

彩色显像管成型锥显微结构及抗侵蚀性研究

马立建^{1,2}, 刘民生^{1,2}

(1. 西安建筑科技大学材料学院, 陕西 西安 710055; 2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹), 陕西 西安 710055)

摘 要:采用光学显微镜(DM)、x-射线衍射(XRD)及拉曼光谱研究了彩色显像管成型锥的显微结构及其抗玻璃液的侵蚀性. 结果分析表明:该成型锥属多相非均一结构,有利于提高材料的高温力学性能,在高温下成型锥中的莫来石相与显像管玻璃熔体中的 PbO 、 SrO 、 K_2O 、 Na_2O 等组分反应生成物,在成型锥的使用温度下多为高粘度,高温稳定相,同时由于“饱和状态”降低了玻璃熔体对成型锥的进一步侵蚀.

关键词:显微结构;成型锥;彩色显像管;侵蚀;玻璃熔体;莫来石

中图分类号:TQ154.1

文献标识码:A

文章编号:1006-7930(2011)01-0143-04

彩色显像管成型锥是生产彩色显像管的关键性功能材料. 在材质上不仅要适应 $1\ 100^\circ\text{C}$ 左右工作温度及高梯度温度场的作用,同时必须满足显像管成型作业对锥体表面结构和抵抗高铅玻璃熔体化学侵蚀以及具有不污染玻璃熔体的表面化学稳定性要求. 通过对国产显像管成型锥显微结构分析以及抗侵蚀性能的研究,进一步了解其内部结构及抗侵蚀机理.

1 试 验

1.1 试样原料

试验所用试样均由成型锥上按试验要求制取,抗玻璃液侵蚀试样是由制品上钻取直径为 36 mm 高 30 mm 圆柱体试样,玻璃细粉试样选用显像管玻璃,其化学组成为表 1.

表 1 显像管化学成份

Tab. 1 Chemical compositions of color picture tube

Item	PbO	SrO	SiO_2	Al_2O_3	K_2O	Na_2O
Percentage, wt%	32.43	2.14	49.91	3.17	9.78	2.57

1.2 试验过程

抗侵蚀实验尽可能的模拟成型锥各工作部位的实际情况,①按 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 $1\ 200^\circ\text{C}$,②按 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 $1\ 250^\circ\text{C}$,③按 $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温到 $1\ 200^\circ\text{C}$,④按 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 再降温到 $1\ 100^\circ\text{C}$,最后自由冷却到室温. 对侵后的试样用激光波长 514.5 nm;功率 300 MW 激光拉曼光谱仪对侵蚀后成型锥试样的各特定点进行分析,各特定点的位置如图 1 所示,其中 1 号点(显像管玻璃细粉),2 号点(成型锥),3 号、4 号点(玻璃细粉与成型锥界面).

2 结果与讨论

2.1 成型锥显微结构及分析

成型锥表层及内部显微结构如图 2 所示.

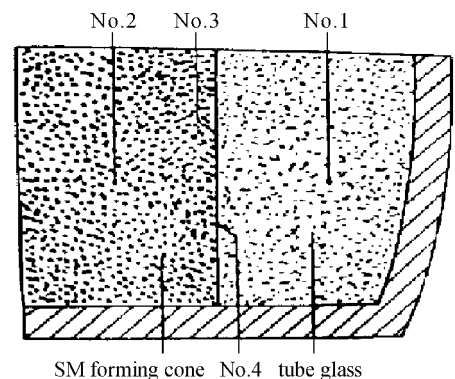


图 1 各特定点位置示意图

Fig. 1 Schematic of point for microstructure

收稿日期:2010-02-03 修改稿日期:2010-12-24

基金项目:陕西省教育厅重点产业化培育资助项目(04JC17)

作者简介:马立建(1973-),男,河南原阳人,博士生,讲师,主要从事无机非金属材料的教学和研究工作.

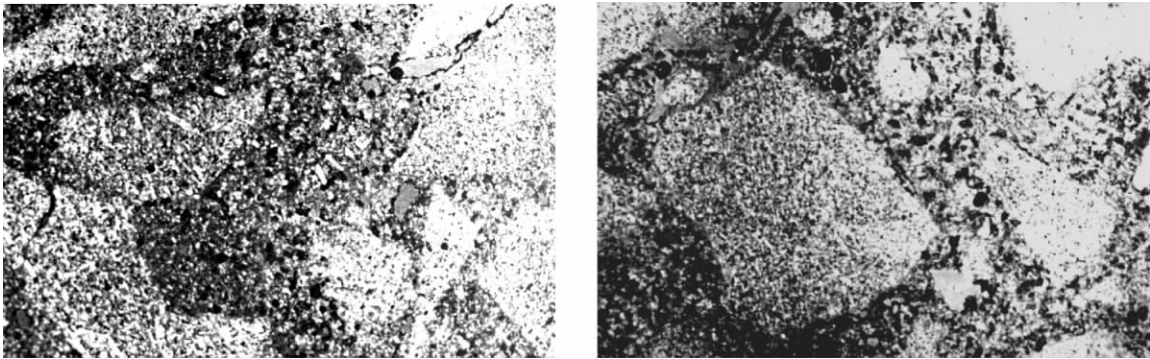


图 2 620×偏光显微结构照片
Fig. 2 Photos of polarized light microscope

从显微结构可以看出成型锥属多相非均一型显微结构. 其第一结构单元为人工合成颗粒料, 尺寸变动于 1 400~2 760 μm . 主晶相为纤柱状自形莫来石, 单晶尺寸变动于 50~120 μm 空间网络结构, 少量玻璃相赋存于主晶间隙之中, 并且有二液分相结构. 烧成过程中相关系无明显变化, 颗粒集合体边缘与基质烧结良好. 其第二结构单元为莫来石化基质, 含少量堇青石及玻璃相. 封闭型气孔较均匀地分布于基质之中.

成型锥反射光线分法相定量分析, 显微结构图片见图 3.

依物相聚集特征, 成型锥属于多晶相非均一型结构, 可划分为第 I 结构单元: 玻璃相填隙型全自形莫来石直接接合结构; 第 II 结构单元: 平行纤晶莫来石结构和玻璃相+气相结构. 第 II 结构单元气相+玻璃相以环绕第 I 单元边界分布为主要存在形式, 少量赋存于莫来石纤晶集合体所构成的第 II 结构单元内部, 呈封闭孤立相存在, 第 I 结构单元与第 II 结构单元之间直接结合率较高.

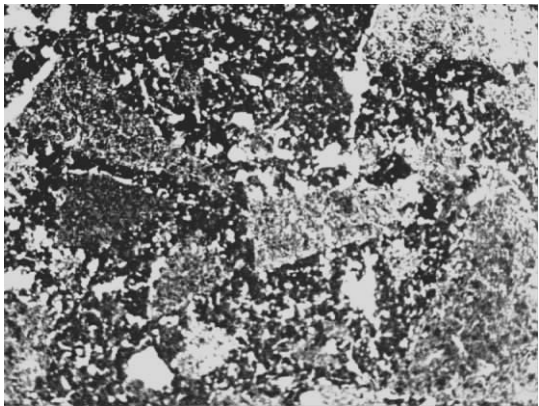


图 3 140 ×成型锥单偏光系统
Fig. 3 Photos of polarized light microscope for forming cone

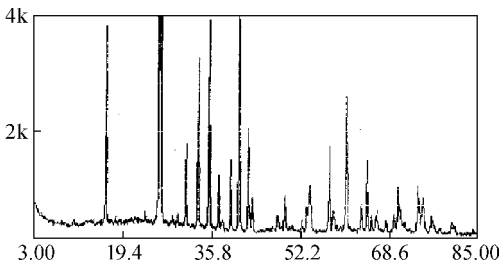


图 4 X-衍射谱图
Fig. 4 X-ray diffraction pattern

2.2 成型锥的相分析

X-衍射谱图见图 4.

主要结构单元体积分数(V_r)定量测定结果见表 2.

表 2 体积分数(V_r)定量测定结果
Tab. 2 Measured volume fraction

Structure I		Structure II	
Glass phase with self-formed mullite	Paralleled mullite whisker aggregate	Gas phase + glass phase	
0.52	0.39	0.09	

从 X-衍射谱图分析其物相及含量为莫来石(88.5%), 刚玉(6.0%), 堇青石(2.5%), 其他(3.0%).

2.3 成型锥常温、高温性能检测及分析

成型锥各项性能指标见表 3.

表 3 成型锥性能指标
Tab. 3 Physical properties of forming cone

Item	Apparent porosity / %	Volume density / g · cm ⁻³	Compressive strength / MPa	Linear expansivity ⁽¹⁾ / %	Linear changeon reheating ⁽²⁾ / %	Refractoriness under load ⁽³⁾ / °C
Test Results	24	2.31	47.6	0.57	0.07	1 560

注: (1)1 200℃ (2)1 200℃×3h (3)变形 2KPa, 变形 0.6%

从以上测试结果可以看出,成型锥具有良好的常温及高温性能,显气孔率为 24%,20~1 200℃线膨胀率 0.57%.线膨胀系数为 $4.82 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 因具有良好的热震稳定性.

2.4 成型锥抗侵蚀分析

各点拉曼谱图如图 5 所示,测试结果 1 号点为 PbO-BaO · SrO · SiO₂ 玻璃相;2 号点主要为莫来石及少量石榴石;3 号点主要为莫来石、少量石榴石、钾长石及 K₂O-(Al, Si) O-SiO₂, (Pb, Ba, Sr) O-SiO₂ 架状网络玻璃相;4 号点主要为莫来石,少量石榴石及二聚体,层状和架状硅酸盐玻璃相.

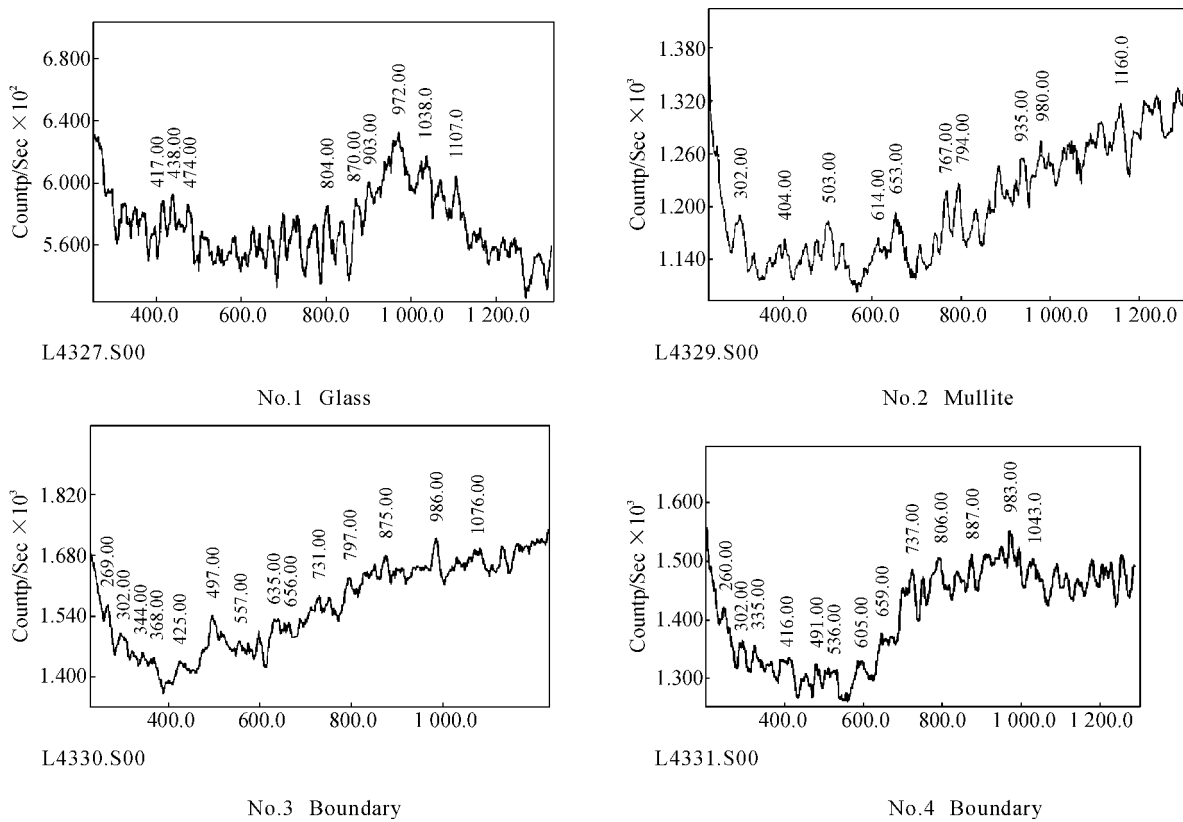


图 5 各测点拉曼谱图

Fig. 5 Raman spectrometer of each point

测试结果表明,反应界面部位残留于界面部位的生成相仅作为成型锥结构的少量晶间相形式存在,未形成与成型锥显微结构不同的反应层.从其相图可知其生成相有较高粘度,抑制了成型锥与显像管玻璃液的继续反应,同时界面新相的“饱和效应”,也可抑制反应的进行.从而保证了成型锥的连续作业对界面性能及形状的要求.

3 结 论

(1) 显像管成型锥属多相非均一型显微结构, 其一结构为主晶相为纤柱状自形莫来石, 少量玻璃相赋存于主晶间隙之中, 颗粒集合边缘与基质部烧结良好. 其二结构为莫来石基质, 含少量堇青石及玻璃相, 封闭型气孔均匀地分布于基质之中. 因而具有良好的常温、高温物理化学性能.

(2) 在高温下, 成型锥与 PbO 、 SrO 、 K_2O 、 Na_2O 等熔体组份发生反应, 但反应生成物为高粘度高温稳定相, 在反应界面形成保护层, 限制了玻璃熔体与成型锥之间反应的继续进行.

参考文献 References

- [1] 吉木文平(日). 非金属矿物工学[M]. 张绥庆, 译. 北京: 科学出版社, 1962.
YOSHIKI, B. Nonmetal Mineral Engineer [M]. ZHANG Sui-qing translated. Beijing: Science Press, 1962.
- [2] 翁润生, 工业岩石学[M]. 北京: 中国地质大学出版社, 1990.
WENG Run-sheng, Industry Geognosy [M]. Beijing: China University of Geosciences Press, 1990.
- [3] LEVIN E M, ROBBINS C. R, MCMURDIE H F. Phase Diagrams for Ceramists[C]// Ohio: American Ceramic Society, 1964.
- [4] HEIJMAN M J G W, BENES N E, TEN E J E. Quantitative analysis of micro-structural homogeneity of zirconia-toughened alumina composite[J]. Materials Research Bulletin, 2002(37):141-149.
- [5] 李余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987.
LI Yu-zeng, Caloric Analyses [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1987.
- [6] 尹洪峰, 高 魁, 任 耘, 等. 莫来石—钛酸铝高温窑具的研制[J]. 硅酸盐通报, 2008, 27(4):808-811.
YIN Hong-feng, GAO Kui, REN Yun, et al., Development of Mullite—Aluminium Titanate High Temperature Kiln Furniture[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2008, 27 (4):808-811.

Study on the microstructure and glass melt corrosion resistance of color picture tube forming cone

MA Li-jian^{1,2}, LIU Min-sheng^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China(XAUAT), Xi'an 710055, China)

Abstract: The microstructure and glass melt corrosion resistance of color picture tube forming cone were investigated by means of optical microscope, x-ray diffraction and Raman spectrometer. The experimental results indicate that this forming cone has multi-phase heterogeneously structure, which helps improve the high temperature mechanical properties, at high temperature, the production of reaction between mullite in forming cone and PbO 、 SrO 、 K_2O 、 Na_2O which came from glass melt are with high viscos, and with high temperature stable phase. Meanwhile the hyper saturated state is of benefit to glass melt corrosion resistance of forming cone.

Key words: microstructure; forming cone; color picture tube; corrosion; glass melt; mullite