

文章编号: 1000-5013(2011)01-0053-05

微粉微晶玻璃的致密烧结与析晶

俞平利, 陈文水, 刘培德

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统, 制备微粉微晶玻璃. 研究合理的烧结、析晶温度制度, 以及升温速率、粉体粒度对玻璃析晶、显微结构的影响, 探讨提高微晶玻璃的晶体质量分数和致密度、优化微晶玻璃显微结构的途径. 结果表明, 采用微粉制备辉石族矿物为主晶相微晶玻璃时, 粉体的巨大表面积使微晶化进程变得更加容易, 晶化处理时间大大缩短. 此外, 粉体颗粒度的减小, 有利于微晶化的充分进行和微晶玻璃显微结构的致密化.

关键词: 微粉微晶玻璃; 致密烧结; 析晶; 升温速率; 粉体粒度

中图分类号: TQ 171.73⁺3

文献标识码: A

烧结微晶玻璃板和陶瓷-微晶玻璃复合板的表面花纹清晰、光泽度高, 装饰效果比市售玻化抛光砖好, 且生产成本比熔融微晶玻璃装饰板材降低 50% 以上. 然而, 微晶玻璃中微晶质量分数较低 (40% 左右) 时, 表面容易出现划痕, 而且很快就会失去原有的高光泽度. 此外, 3~8 mm 厚的微晶玻璃中易出现气泡等缺陷, 成型的玻璃颗粒较粗 (0.5~6.0 mm), 需要采用高温摊平. 在微晶玻璃的化学组成与析晶方面, 国内已有了相关的研究^[1-4]. 目前, 建筑微晶玻璃的原始玻璃组成基本上属于 $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统, 主晶相一般有硅灰石、钙长石、钙黄长石、透辉石等. 从硬度考虑, 选择辉石族矿物为主晶相, 有利于提高微晶玻璃的耐磨性能和抗刻划能力. 何峰等^[5]研究了粒度对玻璃颗粒高温摊平的影响, 认为玻璃颗粒度的增加提高了高温摊平温度. 冯翠兰^[6]采用添加特殊成分玻璃粒料的方式提高微晶玻璃的致密性. 本文研究了微粉烧结微晶玻璃的制备, 以及影响析晶与烧结的若干因素.

1 配方设计

采用 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统成分体系, 设计以辉石族矿物为主晶相. 由于辉石族矿物具有很强的析晶能力, 可以在很宽的温度范围内进行晶化处理. 因此, 可以在起始析晶温度和结晶峰温度之间的某一点进行恒温晶化处理. 此外, 采用微粉制备微晶玻璃时, 粉体的巨大表面积使微晶化进程变得更加容易, 晶化处理时间极大缩短, 通常在 10~30 min 内就可以完成.

采用的天然原料组成 (质量分数, w), 如表 1 所示. 同时, 引入了化学纯 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 , 设计一组碱性组成相同, Al_2O_3 和 SiO_2 的量 (n) 不同的玻璃配方, 如表 2 所示.

表 1 原料化学组成

Tab. 1 Chemical compositions of raw material

原料	$w(K_2O)$	$w(Na_2O)$	$w(CaO)$	$w(MgO)$	$w(Al_2O_3)$	$w(Fe_2O_3)$	$w(SiO_2)$	%
白云石	—	—	28.53	21.07	2.27	0.31	7.12	
石灰石	0.06	0.30	55.28	0.08	1.12	0.10	1.02	
湖南长石	10.42	3.48	0.24	微量	18.57	0.18	66.74	
石英	—	—	0.31	0.08	—	0.05	99.50	

收稿日期: 2009-11-02

通信作者: 俞平利 (1969-), 女, 副研究员, 主要从事硅酸盐材料的研究. E-mail: ypl@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (D0610014); 华侨大学科研基金资助项目 (08HZR02)

表 2 微晶玻璃釉式组成

Tab. 2 Glaze formulas of glass-ceramics

mol

配方	$n(\text{K}_2\text{O})$	$n(\text{Na}_2\text{O})$	$n(\text{CaO})$	$n(\text{MgO})$	$n(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$n(\text{Fe}_2\text{O}_3)$	$n(\text{SiO}_2)$
A	0.100 0	0.100 0	0.400 0	0.400 0	0.0900	0.002 1	1.500 0
B	0.100 0	0.100 0	0.400 0	0.400 0	0.1100	0.002 2	1.400 0
C	0.100 0	0.100 0	0.400 0	0.400 0	0.1100	0.002 2	1.700 0

每一配方的核前玻璃体经研磨,过筛后,分为若干粒度(d)级,如表 3 所示.

表 3 不同粒度样品的编号

Tab. 3 Serial number of glass samples of different particle size

配方	$d/\mu\text{m}$						
	<16	$16\sim40$	$40\sim160$	<160	$160\sim280$	$280\sim350$	>350
A	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
B	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
C	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7

2 粉晶 X 射线衍射分析

参照差热分析(DTA)参数,对玻璃粉体进行微晶化处理.微晶玻璃主晶相的粉晶 X 射线衍射(XRD)分析结果,如图 1 所示.图 1 的烧成制度:谷底温度值 $\theta_g-30\text{ }^\circ\text{C}$,保温 90 min;峰顶温度值 $\theta_p-10\text{ }^\circ\text{C}$,保温 30 min.从图 1 可知,样品组编号 A-7,B-7 和 C-7 烧成的试样晶化峰显著,主晶相均为普通辉石,可能含有少量透辉石.

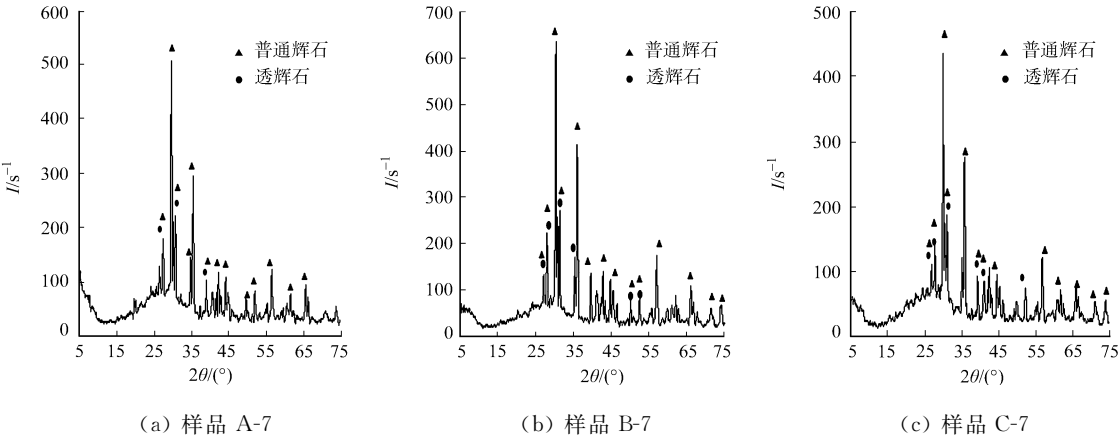


图 1 微晶玻璃主晶相的粉晶 X 射线衍射分析

Fig. 1 Principal crystalline phase of glass-ceramics

3 差热分析

3.1 粒度对硅酸盐玻璃析晶的影响

在升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下,选择粒度(d)较小的玻璃粉体进行差热分析(DTA),结果如图 2 所示.从图 2 可以看出,随着粒度的减小,曲线的谷底与峰顶温度值(θ_g, θ_p)逐渐减小,峰形变得窄而尖锐.可以认为,玻璃体粒度越小,表面积越大,表面能越高,质点活动能力越强,就能为析晶提供额外的驱动力,使析晶提早发生.另一方面,样品粒度降低可能导致玻璃析晶机理发生变化,由大颗粒的扩散控制析晶转化为小颗粒(或粉体)的界面控制析晶.玻璃颗粒越大,由于扩散过程较慢使析晶时间增长,放热分散使析晶放热峰强度降低;而小颗粒或粉体样品则受界面析晶过程控制,使得析晶速度加快、时间变短,放热更为集中.因此,粒度减小,会促进玻璃体加速成核与晶体生长.

3.2 升温速率对硅酸盐玻璃析晶的影响

升温速率也会影响玻璃粉体的析晶参数,主要表现在对 θ_g, θ_p 及 DTA 曲线的影响上.对粒度小于 350 目的样品 A-7,B-7,C-7,以不同升温速率,进行 DTA 分析,结果如图 3 所示.从图 3 可以看出,随着

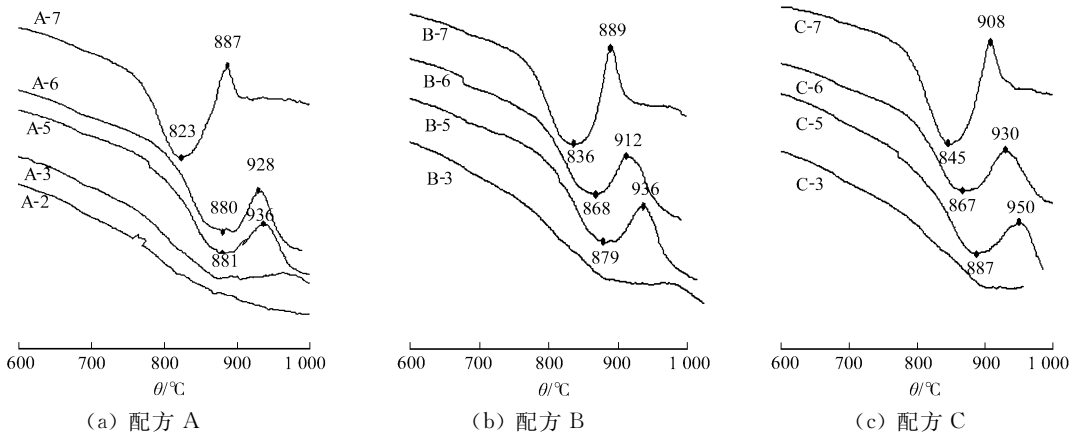


图 2 相同配方不同粒度玻璃粉体的 DTA 谱图对比

Fig. 2 DTA diagram of same glass in different particle size

升温速率的升高, DTA 曲线中峰谷指示温度(θ_g)和峰顶的指示温度(θ_p)升高, 峰形变得窄而尖锐.

可以认为, 当升温速率较小时, 玻璃成核与向晶体转变的时间较充分; 当升温速率较大时, 玻璃成核与晶体生长出现滞后现象, 使 DTA 曲线的峰谷和峰顶的指示温度都相应提高, 析晶放热峰尖锐. 因此, 最适宜于微晶化处理的升温速率为 $2\sim5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 最好不要超过 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

对整体析晶和粒状玻璃颗粒的析晶, 升温速率的影响将更加明显. 因此, 需要提高晶化处理温度或延长晶化处理时间, 来提高晶相数量. 核前玻璃体的微粉化, 可以将快速升温导致的成核与晶体生长滞后效应降到最低.

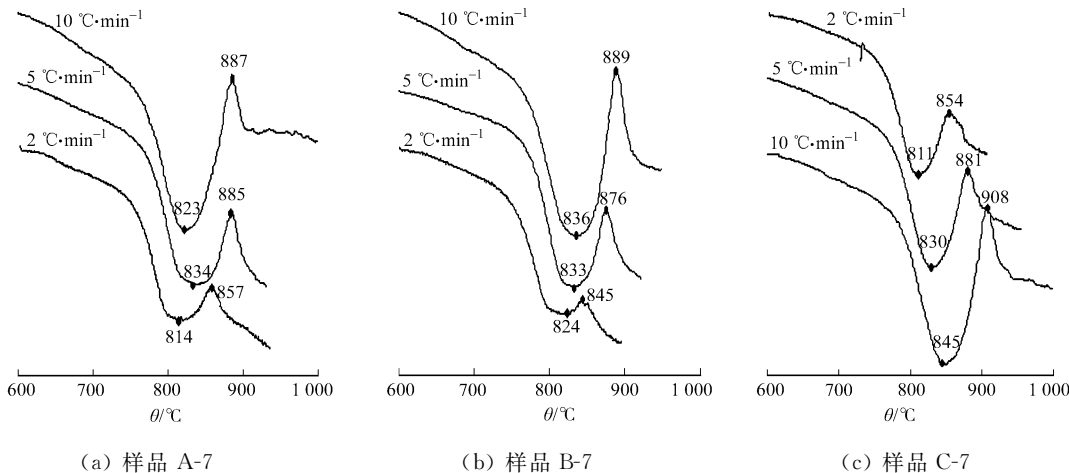


图 3 不同升温速率的玻璃粉体 DTA 谱图对比

Fig. 3 DTA diagram of same glass heated up by different rate

4 玻璃压实体的致密烧结

粒度变小, 会使玻璃粉体的表面积大幅增加, 烧结活性也相应增大, 导致烧结温度降低. 如果晶化处理温度高于烧结温度且差异较大时, 已经烧结的玻璃体可能产生过烧膨胀, 致使制品致密度降低. 究其原因, 可以通过玻璃体的 DTA 温度参数, 以及影像烧结试验中粉体的高温收缩状态来说明问题. 不同粒度玻璃粉体的 DTA 分析参数(升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)和影像烧结实验的温度数据(粒度大于 280 目), 如表 4 所示.

从表 4 可知, 各配方的析晶温度范围高于收缩温度范围, 析晶峰温度(θ_p)和最大收缩温度差距较大. 如果玻璃粉压实体未在析晶前致密化, 就会由于玻璃晶化后熔点升高, 而造成烧结困难、气体难以排除等问题. 最好的办法是在收缩温度区间缓慢升温, 或在最高收缩温度附近恒温处理, 达到玻璃体烧结的目的, 然后在析晶温度区间进行晶化处理.

此外, 从表 4 还可知, 随着核前玻璃体的粒度减小, 起始析晶温度(θ_g)趋近于最高收缩温度. 这一

点有利于简化微晶玻璃的温度制度,可以使烧结与核化同步进行.

表 4 玻璃粉体的 DTA 分析及影像烧结参数

Tab. 4 Temperature parameter of DAT and image sinter analysis

参数	样品								
	A-5	A-6	A-7	B-5	B-6	B-7	C-5	C-6	C-7
$\theta_g/^\circ\text{C}$	881	880	823	879	868	836	887	867	845
$\theta_p/^\circ\text{C}$	936	928	887	936	912	889	950	930	908
收缩温度范围/ $^\circ\text{C}$	720~800			715~840			702~814		
边角变圆~呈半球状/ $^\circ\text{C}$	1 029~1 151			876~892			996~1 102		

将不同粒级的核前玻璃粉体压片成型,进行烧结和晶化试验,结果表明,3 组配方 A,B,C 的结果相似. 因此,以配方 A 为例,其试验结果如表 5 所示.

表 5 配方 A 玻璃粉压实体烧结与晶化实验结果

Tab. 5 Result of sinter and crystallization of sample A glass

序号	温度制度 ^①	样品						
		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7
1	793 $^\circ\text{C}$ /90 min, 877 $^\circ\text{C}$ /30 min	粘结	粘结	粘结	窝头状	烧结	烧结	烧结
2	793 $^\circ\text{C}$ /90 min, 877 $^\circ\text{C}$ /10 min	粘结	粘结	粘结	窝头状	烧结	烧结	烧结
3	753 $^\circ\text{C}$ /120 min, 877 $^\circ\text{C}$ /90 min	—	—	—	—	—	—	未烧结
4	713 $^\circ\text{C}$ /120 min, 877 $^\circ\text{C}$ /90 min	—	—	—	—	—	—	未烧结

① 温度制度如 793 $^\circ\text{C}$ /90 min, 877 $^\circ\text{C}$ /30 min 表示:在 793 $^\circ\text{C}$ 保温 90 min,随后加热到 877 $^\circ\text{C}$ 并保温 30 min

从表 5 可知,序号 1,2 的温度制度是采取在最大收缩的温度点附近恒温处理. 当粒度较大时,由于颗粒间隙较大,不利于致密烧结,但气体可以从颗粒间隙顺利排除. 因此,玻璃颗粒之间粘结而未能致密化. 当粒度减小到接近 160 目(A-4)时,玻璃表层熔融之前,颗粒间隙无法消除,表层颗粒间的粘结导致玻璃压实体中气体无法顺利排除,气体的热膨胀导致压实体的整体膨胀和变形. 随着粒度的进一步减小,玻璃粉体在加热过程中随着气体的逐步排出而重排,在最大收缩温度附近恒温处理有利于压实体的致密化,故能够达到烧结.

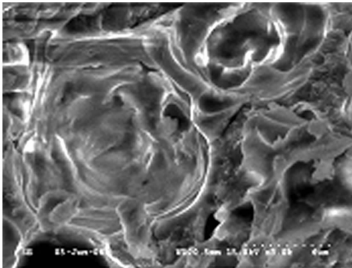
从表 5 可知,序号 3,4 的温度制度是未在最大收缩的温度点恒温处理,便快速进入更高温度的晶化处理阶段,导致粉体间微小间隙中的气体在高温下膨胀. 并且,由于高温下玻璃粉体迅速熔融形成液态而无法顺利排除. 因此,即使是粒度小的试样也无法达到致密烧结.

5 玻璃烧结体的显微结构

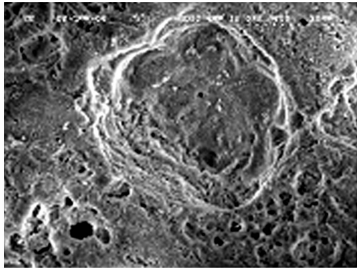
微晶化处理后的试样经过抛光,氢氟酸溶液浸泡后,以扫描电子显微镜考察玻璃烧结体的显微结构和玻璃的微晶化状态. 由于配方 A,B,C 显示了相似的结果,故以配方 A 说明.

当温度制度为 $(\theta_g - 30)^\circ\text{C}/90\text{ min}$, $(\theta_p - 10)^\circ\text{C}/30\text{ min}$ 时,配方 A 的试样显微形貌特征如图 4 所示. 从图 4 可知,试样 A-1 由粒度大于 16 目的粉体组成,未晶化的玻璃体中心经氢氟酸腐蚀下凹,边缘部分则因微晶化未被腐蚀而突起. 试样 A-3 中直径约 80 μm 的玻璃颗粒中心与边缘的析晶存在显著差异,中心玻璃体因氢氟酸腐蚀而下凹,边缘微晶体生长良好,并沿玻璃体外轮廓定向排列.

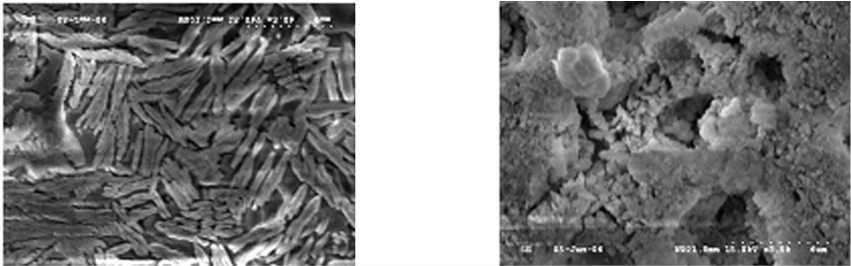
从图 4(c),(d)微晶试样的显微结构中,可以发现存在小尺度的气孔与空隙,微晶体纤细、均匀而密



(a) 样品 A-1



(b) 样品 A-3



(c) 样品 A-5 (d) 样品 A-7

图 4 配方 A 微晶玻璃显微结构

Fig. 4 Microstructure of glass-ceramics made of different particle size powder 集. 扫描电子显微镜下的显微形貌显示, 粉体颗粒度的减小, 有利于微晶化的充分进行, 同时有利于微晶玻璃显微结构致密化. 微晶体质量分数的增加和显微结构致密化, 有利于提高微晶玻璃的机械强度和耐磨性能, 这对微晶板的减薄使用极其有利.

6 结论

- (1) 采用微粉制备辉石族矿物为主晶相的微晶玻璃时, 粉体的巨大表面积使微晶化进程变得更加容易, 晶化处理时间大大缩短.
- (2) 可以通过 DTA 分析和影像烧结试验, 寻找合理的烧结温度和晶化处理温度.
- (3) 显微结构研究表明, 粉体颗粒度的减小, 有利于微晶化的充分进行和微晶玻璃显微结构的致密化. 同时, 也有利于提高微晶玻璃的机械强度和耐磨性能, 对微晶玻璃板的减薄使用很有价值.

参考文献:

[1] 吴丹丹, 俞平利. 铁对 $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系玻璃微晶化的影响[J]. 陶瓷学报, 2006, 27(4): 387-392.
[2] 贝丽娜. 铬渣微晶玻璃析晶行为的研究[J]. 金属材料与冶金工程, 2008(2): 19-21.
[3] 卢安贤, 王宇, 肖卓豪. 碱金属氧化物对 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统微晶玻璃析晶和性能的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2008, 39(1): 42-47.
[4] 俞平利, 马栓锁. 山西翼城高炉渣在微晶玻璃中的应用[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2008, 29(1): 17-21.
[5] 何峰, 李钱陶, 程金树, 等. $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系统烧结建筑微晶玻璃颗粒高温摊平影响因素研究[J]. 硅酸盐通报, 2004, 23(2): 93-95.
[6] 冯翠兰. 高致密性微晶玻璃的生产研究[J]. 佛山陶瓷, 2004, 14(12): 16-18.

Studying about Densification by Sintered and Crystallization
of Tiny Powder Glass-Ceramics

YU Ping-li, CHEN Wen-shui, LIU Pei-de

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

Abstract: Glass ceramics have been made from tiny glass powders of $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Temperature-time schedule for sinter and crystallization was studied. Influence of heating-up rate and particle size on the crystallization and microstructure of glass were investigated. Methods of increasing degree of densification and crystallization volume, and ways of improving microstructure of glass-ceramics were discussed. The results showed that during the process of making tiny glass powder into pyroxene glass-ceramics, huge surface area of powder brought about crystallization easily, which shorted the shorten crystallization time, and improved the microstructures of the glass-ceramics.

Keywords: tiny powder glass-ceramics; density sinter; crystallization; heating-up rate; particle size