

文章编号 :1000-2278(2011)04-0523-06

Ca-Mg 硅酸盐微晶玻璃强化效应的研究

李雪敏 俞平利 吴祖云

(华侨大学材料科学与工程学院,福建 厦门 361021)

摘 要

设计并制备两种析晶性能良好的 R_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系玻璃核前体,将石英粉、窗玻璃粉、石材粉按不同比例混合并分别添加不同比例的玻璃核前体,制成混合粉体。研究纯的玻璃核前体与混合粉体的析晶特性差异,探讨热处理时粉体之间的成分交换对玻璃核前体析晶特性的影响。结果表明,在组分合理的低铝无机粉体中,加入一定量核前玻璃体,经高温处理,核前玻璃体析晶形成新晶相,可以起到强化陶瓷坯的作用。

关键词 微晶玻璃核前;无机粉体;析晶;强化

中图分类号:TQ 171.73 文献标识码:A

0 前言

对传统陶瓷而言^[1,2],长石、粘土在高温下反应生成莫来石晶体,莫来石晶体交错贯穿在瓷胎中起着“骨架”的作用,使瓷坯的强度增大。最终莫来石、残留石英与瓷坯内其它组成部分借助于玻璃状物质而连结在一起,组成了致密的、有较高机械强度的瓷胎。

但千百年来对长石与粘土的消耗,已使长石、粘土资源趋于紧张。参考莫来石纤维晶体对传统陶瓷的强化机理^[3]以及各类材料的纤维增强机理^[4-8],考虑在低铝无机粉体中引入强析晶能力的核前玻璃粉体,弥散核前玻璃体在高温下原位析晶获得的纤维状晶体可能对陶瓷起到强化作用,同时玻璃的软化熔融温度较低,可以起到促进陶瓷烧结,降低烧结温度和能耗的目的。但高温下硅酸盐粉体之间存在不同程度的固相反应和质点表面扩散,从而影响核前玻璃体的析晶能力。因此本论文研究了核前玻璃体与无机粉体的高温反应对玻璃析晶的影响,探讨了玻璃析晶对低铝陶瓷坯体的强化效应。

1 实验

收稿日期:2011-09-08

基金项目:福建省自然科学基金(编号:2006J0137)

通讯联系人:俞平利 E-mail: ypl@hqu.edu.cn

1.1 原料选用

建筑微晶玻璃^[9-11]其原始组成基本上属于 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。鉴于 Ca 、 Mg 天然原料的丰富与廉价,以及硅灰石、辉石族矿物具有很强的析晶能力^[12-15],可以在很宽的温度范围内进行晶化处理,极易析出纤维状晶体,因此玻璃核前体选择了以硅灰石、透辉石为主晶相的 Ca - Mg 硅酸盐微晶玻璃体系。无机粉体选择了石英粉、窗玻璃粉和浅灰色花岗岩锯切粉。选用的原料化学组成如表 1 所示。

1.2 实验设计

1.2.1 玻璃核前体制备与选择

采用 R_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系统成分体系,设计了 $CaO/MgO \approx 1$ 的 A 组玻璃核前体 5 种,预设主晶相为辉石族矿物; $CaO/MgO > 1$ 的 B 组玻璃核前体 4 种,预设主晶相为硅灰石类矿物。依方配料,将配合料在 1450°C 熔融澄清,淬冷后磨细,作 DTA 分析。根据 DTA 分析结果选择了玻璃核前体 A3 和 B4 用于下一步实验。A3、B4 玻璃核前体化学组成如表 2 所示。

1.2.2 玻璃核前体与单一无机粉体的混合配方

往石英粉、玻璃粉和浅灰花岗粉中,分别加入 30%、50% 的 A3、B4 玻璃核前体,配方如表 3 所示。对

表 1 原料的化学组成(wt%)
Tab.1 Chemical composition of raw materials (wt%)

Raw materials	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Ignition loss	TiO ₂
Dolomite	0.69	0.94	26.71	16.20	3.94	0.02	16.06	35.02	-
Feldspar	10.42	3.48	0.24	-	18.57	0.18	66.74	0.37	-
Quartz	-	-	0.01	0.01	0.21	0.07	99.58	-	0.01
KNO ₃	46.53	-	-	-	-	-	-	-	-
NaNO ₃	-	36.47	-	-	-	-	-	-	-
Stone powder	4.09	3.55	0.48	0.21	14.25	1.16	75.86	-	-
Cullet	1.31	9.53	6.58	3.61	2.25	0.50	72.44	0.34	-

表 2 微晶玻璃核前体化学组成(塞格尔式组成/mol)
Tab.2 Chemical composition of glass-core precursor (Seeger formula / mol)

Numbers	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
A3	0.0875	0.0875	0.4465	0.3784	0.1	0.0007	1.5
B4	0.1125	0.1125	0.775	0	0.1	0.0009	1.5

表 3 玻璃核前体与无机粉体的配比(wt%)
Tab.3 Ratio of glass-core precursor and inorganic powder (wt%)

Formula	Glass- core precursor	Quartz	Cullet	Stone powder
A3- 1 ,B4- 1	30%	70%	-	-
A3- 2 ,B4- 2	30%	-	70%	-
A3- 3 ,B4- 3	30%	-	-	70%
A3- 4 ,B4- 4	50%	50%	-	-
A3- 5 ,B4- 5	50%	-	50%	-
A3- 6 ,B4- 6	50%	-	-	50%

表 4 混合无机粉体配方的原料配比(wt%)
Tab.4 Material composition of the mixed inorganic powder (wt%)

Numbers	Quartz	Cullet	Stone powder
J12	30	50	20
J15	-	40	60
J16	10	40	50

各配方做 DTA 分析,研究并确定材料的烧成制度及玻璃的转变与受控结晶等工艺参数。在此基础上进行热处理,再对烧成样品进行 XRD 分析,研究试样的析晶状态及物相组成。

1.2.3 玻璃核前体与混合无机粉体的配比

将石英粉、窗玻璃粉、石材粉按不同比例混合,设计了 26 种无机粉体混合配方,选择烧成试样吸水率低、形变小、表面性状好的 3 组配方,分别为 J12、J15、J16,该 3 组配方原料组成如表 4 所示。3 组混合无机粉体配方中分别加入 30%、40%和 50%的 A3、B4 玻璃核前体。混合后试样编号为“混合无机粉体配方编号+核前玻璃体编号+核前玻璃体含量”,如混合无机粉体配方 J12+30%核前玻璃体 A3 表示为“J12-A3-30”。

2 实验结果与分析

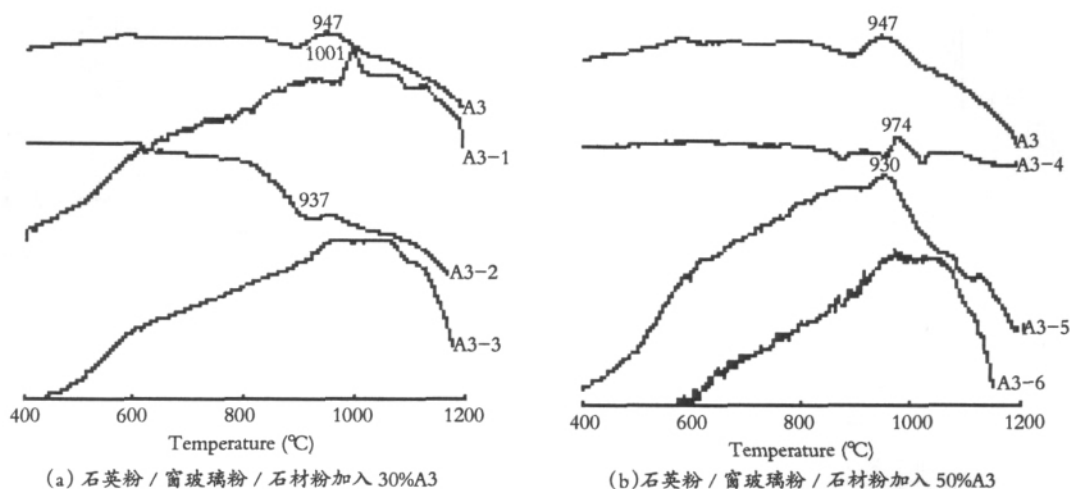


图 1 A3 核前玻璃体及其与石英粉 / 窗玻璃粉 / 石材粉混合后的 DTA 分析谱图

Fig. 1 DTA analysis spectra of the mixture of A3 glass-core precursor, quartz powder, cullet and stone powder

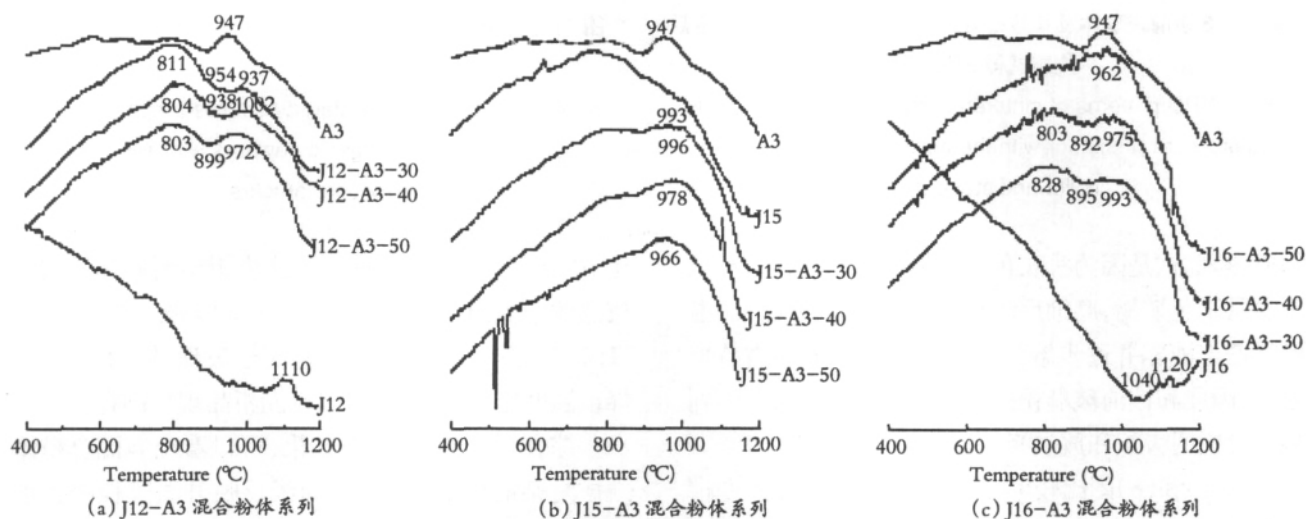


图 2 混合无机粉体加入玻璃核前体(A3)后的 DTA 分析谱图

Fig.2 DTA analysis spectra of the mixed inorganic powders with A3 glass-core precursor

2.1 DTA 数据分析

2.1.1 单一无机粉体加入核前体后的 DTA 分析

在升温速率为 $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 下, 对表 3 中的各配方进行差热分析(DTA), DTA 谱图如图 1 所示。由于 B4 与无机粉体混合的各配方的 DTA 谱图与图 1 中的谱图具有相似规律, 所以在此只以图 1 为例说明。

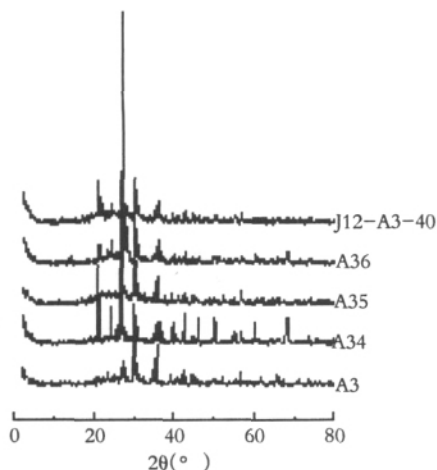
从图 1 可以看出, 分别向石英粉、窗玻璃粉及石材粉中加入核前玻璃粉(A3)30%、50%, 各混合粉体的 DTA 谱图都与纯核前玻璃体 DTA 谱图有差异。

向石英粉中添加核前玻璃粉 (DTA 曲线 A3-1, A3-4), 混合粉体的 DTA 峰顶往温度高的方向移动了。可以认为, 玻璃在其转变温度以上开始软化, 有利

于玻璃粉、石英粉颗粒表面的物质交换, 玻璃表面 SiO_2 含量的提高增加, 使玻璃表面粘度相对提高, 影响了玻璃的析晶温度。

向窗玻璃粉中加入核前玻璃体(DTA 曲线 A3-2, A3-5), 混合粉体 DTA 析晶峰温度与纯核前玻璃体接近且略偏低。可以认为, 两种玻璃体碱性组分、氧化铝和氧化硅含量比较接近, 但窗玻璃粉中析晶组分含量较低, 高温下两种玻璃粉体的表面物质交换也影响原核前玻璃体的析晶参数, 影响程度由两者组分和表面物质交换程度决定。

向浅灰色花岗石粉中加入核前玻璃体 (DTA 曲线 A3-3, A3-6), 混合粉体 DTA 曲线中无尖锐显著



备注: J12-A3-40 主晶相: 二氧化硅; 次晶相: 普通辉石 -Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆; A3-6 主晶相: 二氧化硅; 次晶相: 普通辉石 -Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆; A3-5 主晶相: 普通辉石 -Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆; A3-4 主晶相: 二氧化硅; A3 主晶相: 透辉石 -Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆

图 3 A3 核前玻璃体及其与石英粉 / 窗玻璃粉 / 石材粉混合后烧结试样 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of sintered samples prepared from A3 glass-core precursor with the mixture of quartz powder, cullet and stone powder

的放热峰。这是因为浅灰色花岗粉含有长石和石英以及少量暗色矿物,磨细后的花岗石粉可以在较低的温度下产生液相并逐步熔融(长石在 1000℃ 左右就熔融),因此和核前玻璃粉接触时高温反应复杂得不到显著尖锐的吸热和放热峰。

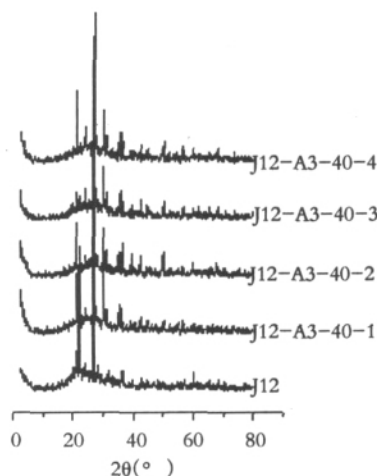
从(a)和(b)图比较可知,同种无机粉体在改变核前体加入量的情况下各 DTA 曲线总体趋势相同,DTA 曲线形态因混合粉体组成不同而不同。

2.1.2 混合无机粉体加入玻璃核前体后的 DTA 分析

图 2 是混合无机粉体中加入不同比例 A3 核前体的三组混合粉体 DTA 图谱。

从图 2 分析混合无机粉体的 DTA 曲线,可以看到加入石英粉的 J12 和 J16 的 DTA 曲线相似,而与仅由窗玻璃粉和石粉组成的混合粉体 J15 的 DTA 曲线有较大区别。可以认为由于固相组成差异及固相间复杂的反应使热效应产生差异进而导致 DTA 曲线形态的差异。

加入玻璃核前体后混合粉体 DTA 曲线也反映了相似情况。向 J12、J16 加入 30%、40%、50% 玻璃核前体 A3(J12-A3 系和 J16-A3 系),DTA 谱图均呈现平缓的双峰曲线,第二峰温度出现在略高于玻璃核前



备注: J12-A3-40-1, J12-A3-40-2, J12-A3-40-3, J12-A3-40-4: 主晶相: 二氧化硅; 次晶相: 普通辉石 -Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)₂O₆; J12 主晶相: 二氧化硅

图 4 混合无机粉体 J12 及其加入玻璃核前体 A3 后烧结试样 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of sintered samples prepared from J12 mixed inorganic powders with A3 glass-core precursor

体 A3 的峰顶温度处,推测可能为析出新晶体导致的放热效应。向 J15 加入 30%、40%、50% 玻璃核前体 A3(J15-A3 系),DTA 曲线在略高于玻璃核前体 A3 的峰顶温度处产生陡变,可以推测析晶现象的存在。

综合以上 DTA 分析结果,可以看出当混合粉体组成复杂的情况下,DTA 曲线反映升温过程中各项反应的综合热效应,可能掩盖了新相形成的放热峰,想明确是否生成新晶相,需要借助其它研究手段。

2.2 XRD 分析

为了确定混合粉体在升温过程中是否析出硅酸盐新晶相,并确定新相矿物种属,我们对热处理后的部分试样进行了 XRD 分析。图 3 中 XRD 分析的试样包括:纯玻璃核前体热处理试样(A3),石英粉、窗玻璃粉、石材粉分别加入 50% 玻璃核前体 A3 后的混合粉体热处理试样(A3-4, A3-5, A3-6),混合无机粉体 J12 加入 40% 玻璃核前体 A3 后的热处理试样(J12-A3-40)。

从图 3 可以看出,玻璃核前体 A3 的主晶相成分为透辉石;石英粉中加入玻璃核前体后热处理,得到以石英晶体为主的烧结试样(A3-4),未析出预设的玻璃核前体 A3 的主晶相成分,但玻璃核前体起到了

表 5 (混合无机粉体 + 玻璃核前体 A3) 烧结试样力学性能比较

Tab.5 Mechanical properties of sintered samples (mixed inorganic powder + A3 glass-core precursor)

Numbers	Shrinkage	Compression strength (MPa)	Largest compression force (N)
J12- A3- 30	20.24%	33.2	332
J12- A3- 40	21.39%	78.31115.8	783.1
J12- A3- 50	27.75%	54.7	1160
J15- A3- 30	28.73%	99.38	547
J15- A3- 40	28.86%	127.9	993.8
J15- A3- 50	29.04%	90.4	1280
J16- A3- 30	25.73%	135.8	904
J16- A3- 40	27.09%	173.7	1360
J16- A3- 50	27.50		1740

胶结作用 ;窗玻璃粉添加玻璃核前体 A3 后(试样 A3- 5) ,形成辉石族晶体 ,但由于两种玻璃的成分交换 ,晶相为普通辉石而非透辉石 ;石材粉添加玻璃核前体 A3 后(试样 A3- 6) ,由于石材粉中包含较多石英矿物 ,烧结试样中以石英晶体为主 ,析出新晶相为普通辉石 ;与 A3- 6 相似 ,混合粉体中含有较多石英 ,引入玻璃核前体 A3 后的烧结试样(J12- A3- 40)中以石英晶体为主 ,析出新晶相为普通辉石。

图 4 中 XRD 试样为混合粉体 J12 烧结试样以及 J12 添加 40%核前玻璃体 A3 后不同温度制度热处理的试样(J12- A3- 40- 1 ,J12- A3- 40- 2 ,J12- A3- 40- 3 ,J12- A3- 40- 4)。

J12 经 1110℃ 恒温 18 分钟 ,XRD 分析显示主晶相为石英 ,不显示新生相辉石族矿物 ;而添加玻璃核前体 A3 后 ,在多种热处理制度下 ,主要晶相仍为石英 ,却出现了普通辉石的衍射峰。因此普通辉石是由于核前玻璃体 A3 与混合粉体 J12 在升温过程中物质交换后形成的新相。

综合以上 XRD 分析结果 ,可以认为 :主晶相为透辉石的核前玻璃体 A3 ,当其弥散在其它硅酸盐无机粉体中后 ,在热处理过程中 ,除了温度因素外 ,能否析晶还受混合粉体组成的影响。在组成适当的情况下 ,可以生成纤维状辉石族矿物 ,但矿物种属可能与原玻璃核前体主晶相不同。另一组关于玻璃核前体 B4 的相关实验结果也显示相似的情况 ,但新生相均为硅灰石。

2.3 力学性能测试与分析

为了了解玻璃核前体弥散于混合粉体中的析晶强化作用 ,我们选择了 3 组试样测定其部分力学性能 ,结果如表 5 所示。可以看出 ,同种混合粉体中随着玻璃核前体添加量的增加 ,压缩强度和最大压缩力都呈上升趋势。可以认为由于新生纤维状晶体(辉石族矿物)的增加 ,使陶瓷的强度得到提高。因此引入玻璃核前体 ,生成纤维状晶体 ,强化低铝陶瓷是可行的。

3 结 论

本课题针对微晶玻璃玻璃核前体弥散到无机粉体中探究其原位析晶能否起到强化基体的作用。无机粉体可以采用石英、玻璃、石材粉等常见矿物原料或无机固体废弃物。通过对本次实验设计的研究表明 :

(1)高温下 ,玻璃核前体与石英、玻璃粉、石粉发生物质交换 ,高温液相的组分随高温反应的程度而异 ,进而影响高温下的析晶状态。

(2)石英、玻璃粉、石粉配合制成的混合粉体 ,对玻璃核前体析晶的影响比较复杂。

(3)XRD 分析可以证实玻璃核前体分散于混合无机粉体后仍可以析出新的晶相 ,但晶相矿物成分与纯玻璃核前体的主晶相有差异。

(4)通过力学性能的测试实验可知 ,微晶玻璃核前体可以起到增强陶瓷坯的作用。

综上 ,我们认为在组分合理的低铝无机粉体中 ,加入一定量核前玻璃体 ,经高温处理 ,核前玻璃体析晶形成新晶相 ,可以起到强化陶瓷坯的作用 ;同时玻

璃、石材粉等固废物的应用于环保有利,玻璃的熔融温度较低,可以达到节能的目的。

参考文献

- 1 戴金辉,葛兆明.无机非金属材料概论.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004
- 2 [日]宗宫重行.近代陶瓷.池文俊译.上海:同济大学出版社,1988
- 3 P.w.麦克米伦编,王仞千译.微晶玻璃.北京:中国建筑工业出版社,1988
- 4 张振东,庞来学.陶瓷基复合材料的强韧性研究进展.江苏陶瓷,2006,39(3):8~12
- 5 何柏林,孙佳.陶瓷基复合材料增韧技术的研究进展.粉末冶金工业,2009,19(4):48~49
- 6 MARRA R A, et al. Fiber reinforced composite having an aluminum phosphate bonded matrix. US, 63099. 2001- 10- 30
- 7 BENDER B A. Processing and properties of nicalon- reinforced zirconium phosphate composites. Advances in Ceramic Matrix Composites IV, 1999
- 8 仵亚红.纤维增强陶瓷基复合材料的强化、韧化机制.北京石油化工学院学报,2003,11(3)
- 9 刘金彩,曾利群.建筑微晶玻璃的应用及发展前景.玻璃,2004,177(6):10~13
- 10 裘慧广,沈强,王传彪,张联盟.微晶玻璃的种类、制备及其应用.建筑玻璃与工业玻璃,15~19
- 11 张培新,文岐业,刘剑洪等.矿渣微晶玻璃研究与进展.材料导报,2003,17(9):45~48
- 12 宁叔帆,何超,林宏飞等.压延法矿渣微晶玻璃成分的研究.玻璃与搪瓷,2000,28(4):9~14
- 13 吴茂,沈卓身.微晶玻璃的特性、种类及其应用.中国陶瓷,2006,42(6):8~11
- 14 陈吉春,陈盛建.低硅铁尾矿微晶玻璃成分的研究.金属矿山,2005(5):60~63
- 15 南雪丽,傅希圣,周.高炉渣微晶玻璃的研制.玻璃,2005(3):15~18

Strengthening Effect of Ca-Mg Silicate Glass-Ceramics

LI Xuemin YU Pingli WU Zuyun

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen Fujian 361021, China)

Abstract

Two kinds of $R_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ system glass-core precursor were prepared, and powders were produced by mixing glass-core precursor, quartz, cullet and stone powder in different proportions. Crystallization properties of the pure glass-core precursor and mixed powders were studied. Surface diffusion of powders would be incurred by heat treatment, and the influence of the component exchange on the crystallization characteristics of glass-core precursor was investigated. The results showed: low aluminum ceramic body could be strengthened by new crystalline phase from heated powders mixed with glass-core precursor and other components.

Key words glass-core precursor; inorganic powder; crystallization; strengthening