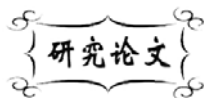


中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 05-0349-08
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.07.003



透辉石玻璃陶瓷的制备及其析晶特性研究

司伟¹, 丁超², 孙明¹

¹ 大连交通大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028

² 大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116023

摘要: 以废玻璃粉为原料, 采用反应析晶烧结法制备了透辉石玻璃陶瓷。采用差热分析、X 射线衍射分析、扫描电镜、能谱、高分辨透射电镜等方法研究了顽辉石-堇青石粉和废玻璃粉混合样品等温烧结过程中顽辉石-堇青石向透辉石转变的演变过程。结果表明: 顽辉石-堇青石与玻璃粉在 815°C 下即可发生反应析晶; 900°C 保温 2 h 可获得透辉石为主晶相的玻璃陶瓷。在保温过程中, 顽辉石的 Mg^{2+} 和 O^{2-} 向玻璃中扩散, 玻璃中的 Si^{4+} 和 Ca^{2+} 向顽辉石中移动, 使顽辉石晶体在 b 轴方向交替排列的两条链沿 c 轴方向断开, 转变成单链, 由 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 连接生成透辉石。保温 0 h 时, 由于堇青石 $[MgO_6]$ 八面体膨胀较小, 玻璃中的 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 向堇青石中移动, 反应析晶生成钠长石与透辉石; 当保温时间延长至 2 h 时, 堇青石 $[MgO_6]$ 八面体骨架进一步扭曲, 生成主晶相为透辉石的玻璃陶瓷。

关键词: 透辉石; 玻璃陶瓷; 析晶

透辉石玻璃陶瓷强度高, 具有良好的机械性能和化学稳定性, 已经广泛应用于建筑陶瓷工业^[1]、固体氧化物燃料电池密封材料^[2]、生物活性材料^[3]等领域。

目前广泛使用熔融法制备玻璃陶瓷, 即先按晶体的化学组成配制母相玻璃, 再通过控制温度进行析晶^[4-6]。如 Jang 等^[7]将母料在 1590°C 熔融, 而在不同温度下保温, 制备了 $0.9Ca_{0.9}Mg_{0.1}SiO_3-0.1CaMgSi_2O_6$ 玻璃陶瓷; Salman 等^[8]以 $Na_2O-K_2O-CaO-SiO_2-F$ 系玻璃为母相, 在 1400°C ~ 1450°C 熔融后, 在 500°C 退火保温 1 h, 获得了主晶相为硅灰石的具有生物活性的玻璃陶瓷。

国内外对废玻璃的研究主要集中在制造建筑材料玻璃马赛克、人造大理石、泡沫玻璃、墙面地面砖或用废玻璃替代某些陶瓷原料如长石、粘土以节约矿产资源等方面^[9,10]。采用固相烧结法以废玻璃、粉煤灰、火山灰等制备玻璃陶瓷的研究也日益增多^[11,12], 如 Mishra 等^[13]以钠钙硅废玻璃为原料, 通过固相反应制备出了具有生物活性的玻璃陶瓷等。

姚玉树等^[14]采用烧结法和熔融法制备单一晶相为透辉石的粉煤灰微晶玻璃, 其维氏显微硬度为

收稿日期: 2016-07-18

收到修改稿日期: 2016-08-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51308086); 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划 (LJQ2015020)。

通讯作者: 司伟 (1980-), 女, 内蒙古呼伦贝尔人, 副教授。E-mail: siwei@djtu.edu.cn。

1.18 GPa, 能满足建筑材料、功能材料的要求。高杰等^[15]以铁尾矿为主要原料, 采用粉末烧结法制备了主晶相为透辉石的多孔玻璃陶瓷。研究表明, 当组成为 SiO_2 60 wt%、 CaO 13 wt%、 MgO 3 wt%、 Al_2O_3 7.5 wt% 时, 多孔玻璃陶瓷的物理性能较优, 其表观密度较小, 孔隙率较大, 导热系数较低, 晶相也较多。Feng 等^[16]采用微波辐射的方式, 以氧化锆作为成核剂, 研究透辉石玻璃陶瓷的微观结构和电性能变化, 发现加入氧化锆可促进析晶。

作者前期以废玻璃为原料, 采用反应析晶烧结法制备了硅灰石^[17,18]、透辉石^[19,20]、氟闪石^[21]等一系列玻璃陶瓷材料。该方法不必熔制特定组分的玻璃, 对于节能减排、发展循环经济、建立环境友好型社会具有重要意义, 但其反应析晶机理有待于进一步研究。

本文使用反应析晶烧结法制备了透辉石玻璃陶瓷, 研究了等温烧结过程中透辉石玻璃陶瓷的析晶特性。

1 实 验

1.1 样品制备

以废弃窗玻璃及自制析晶促进剂为实验原料。

将废玻璃洗净粉碎研磨, 过 100 目筛制成玻璃粉。经测试, 玻璃粉的化学成分为: SiO_2 71.8 wt%, CaO 9.5 wt%, Na_2O 12.9 wt%, Al_2O_3 0.9 wt%, MgO 4.6 wt%, K_2O 0.3 wt%。

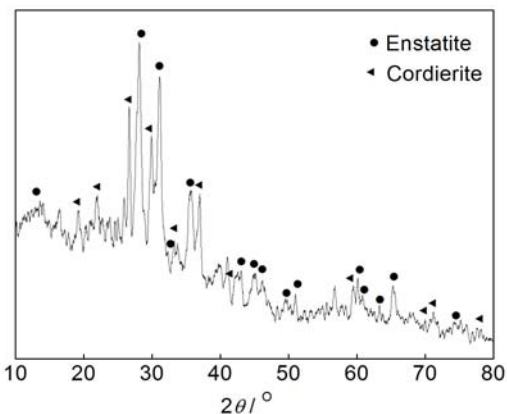


图 1 析晶促进剂的 XRD 图谱

Figure 1 XRD pattern of the crystallization promoter

将 44 wt% 高岭土, 36 wt% 滑石, 10 wt% ZnO 和 10 wt% BaCO_3 均匀混合后在球磨机中球磨 10 h; 而后加水调成泥坯, 阴干后在 1100°C 煅烧 2 h, 冷却后再粉碎, 过 120 目筛制成析晶促进剂。图 1 所示为自制析晶促进剂的 XRD 图谱。可以看出, 该析晶促进剂由顽辉石 (MgSiO_3 , JCPDS 19-768) 和堇青石 ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$, JCPDS 02-0646) 组成。

在玻璃粉中均匀混入 20 wt% 自制析晶促进剂、以适量聚乙烯醇水溶液 (浓度为 6 wt%) 做粘结剂, 压制成圆片 ($\Phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$), 将其在不同温度及保温时间下进行烧结, 制备透辉石玻璃陶瓷。

为研究析晶特性, 在两层玻璃粉中夹一层析晶促进剂粉, 压制成“三明治”圆片试片 ($\Phi 15\text{ mm} \times 5\text{ mm}$) 后, 在 900°C 分别保温 0 h 及 2 h。

1.2 分析表征

使用 Rigaku 公司的 Dmax-12 型 X 射线衍射仪 (XRD, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0.15406\text{ nm}$) 测定晶相结构, 测试采用的电压为 40 kV, 管流为 10 mA。使用德国 Netzsch 公司的 STA449F3 型同步热分析仪测定样品的差热 (DSC) 曲线, 测试采用的升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。使用日本电子株式会社的 JSM-6360LV 型扫描电镜 (SEM) 观察样品形貌, 扫描电压为 20 kV, 电流为 20 mA。使用日本电子株式会社的 JEM-2100F 型高分辨透射电镜 (HRTEM) 观察样品的形貌。使用英国 Oxford 公司的 INCA 型能谱分析仪 (EDS) 对“三明治”试样中析晶促进剂与玻璃界面处元素含量变化进行分析。

2 结果与讨论

2.1 反应析晶温度

图 2 是析晶促进剂与废玻璃混合粉体的 DSC 曲线。图中 290°C 处明显的吸热峰对应于玻璃的核化过程；815°C 处出现一个明显的放热峰，说明在 815°C 下顽辉石-堇青石与玻璃粉之间发生反应析晶。

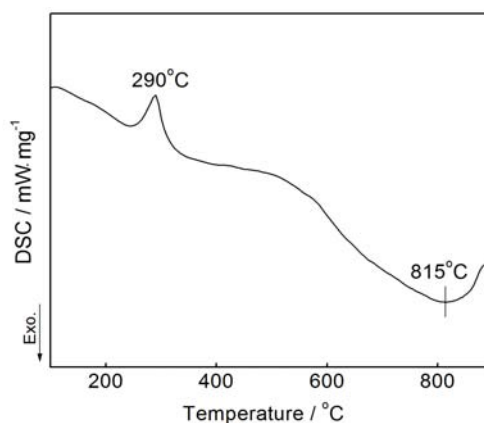


图 2 析晶促进剂与废玻璃混合粉体的 DSC 曲线
Figure 2 DSC curve of the mixed powders of crystallization promoter and waste glass

2.2 煅烧温度对透辉石玻璃陶瓷的影响

对不同温度 (850°C、900°C、1000°C) 下烧结 2 h 后得到的样品进行 XRD 分析, 结果见图 3。可以看出, 850°C 烧结的样品主晶相为钠长石 (NaAlSi₃O₈, JCPDS 19-1184) 和透辉石 [Ca(Mg,Al)(Si,Al)₂O₆, JCPDS 41-1370]。900°C 烧结的样品中钠长石衍射峰强度大大降低, 此时主晶相为透辉石, 样品中仅含有少量的钠长石。1000°C 烧结的样品主晶相也为透辉石。结合差热分析结果 (图 2) 可知, 混合粉体在 815°C 即发生了反应析晶, 由于玻璃粉本身的析晶能力很弱, 透辉石和钠长石不可能直接从玻璃中析出, 而是通过顽辉石-堇青石与玻璃间的反应析出。这就使得当烧结温度达到 900°C 时方可获得以透辉石为主晶相的玻璃陶瓷。因此, 可以选择 900°C 作为制备透辉石玻璃陶瓷的最佳条件。

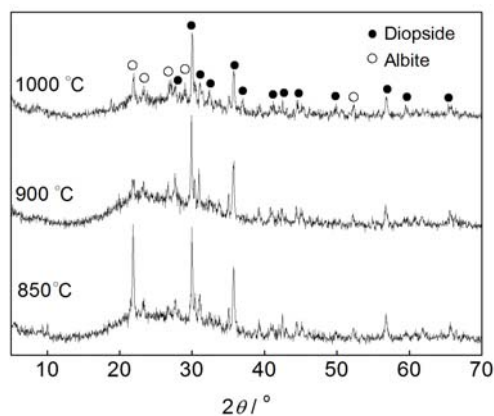


图 3 不同温度烧结 2 h 的玻璃陶瓷的 XRD 图谱
Figure 3 XRD patterns of glass-ceramics sintered at different temperatures for 2 h

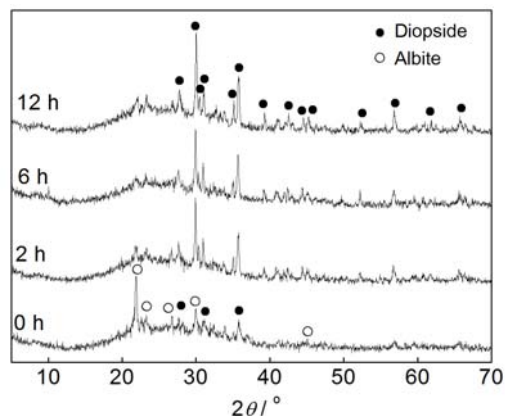


图 4 900°C 保温不同时间的玻璃陶瓷的 XRD 图谱
Figure 4 XRD patterns of glass-ceramics sintered at 900°C for different holding time

2.3 保温时间对透辉石玻璃陶瓷的影响

对 900°C 保温不同时间烧结得到的透辉石玻璃陶瓷进行的 XRD 分析结果见图 4。可以看到, 保温 0 h (即温度升高到 900°C 后就开始降温) 获得的样品主晶相为钠长石, 仅有少量的透辉石衍射峰存在, 表明此时仅析出少量的透辉石。当保温时间增加到 2 h 时, 主晶相为透辉石, 而钠长石的衍射峰强度很低。保温时间增加到 6 h 时, 衍射峰强度、位置与保温 2 h 时的情况几乎一致, 表明此时主晶相同样为透辉石。保温时间进一步增加到 12 h 时, 主晶相为透辉石, 但钠长石的衍射峰强度又有所增加。因此, 选择保温时间 2 h 可获得透辉石为主晶相的玻璃陶瓷。

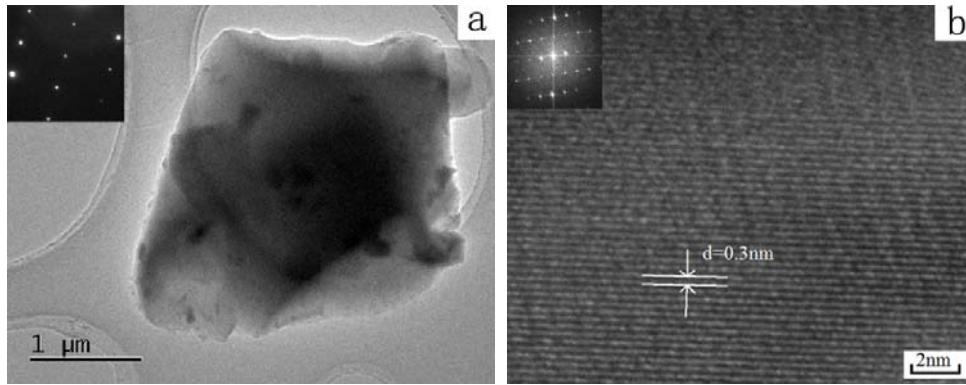


图 5 透辉石玻璃陶瓷的(a) TEM 及 (b) HRTEM 照片。

(a) 中插图选区电子衍射花样, (b) 中插图 FFT 图

Figure 5 (a) TEM micrograph and embedded SAED pattern and (b) HRTEM micrograph and embedded FFT pattern of diopside glass-ceramics

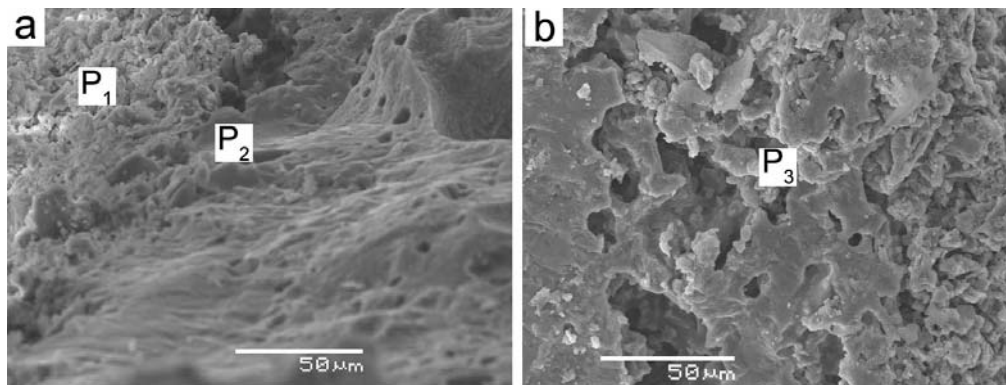


图 6 不同保温时间下玻璃陶瓷 SEM 照片: (a) 0 h; (b) 2 h

Figure 6 SEM images of glass-ceramics sintered for different holding time: (a) 0 h; (b) 2 h

2.4 透辉石玻璃陶瓷的形貌表征

对 900℃ 烧结 2 h 制备的玻璃陶瓷进行 TEM 和 HRTEM 分析, 结果如图 5 所示。图 5 (a) 所示的 TEM 照片表明从玻璃基质中析出的透辉石晶体呈短柱状, 其电子衍射花样证明所析出的晶体为单晶。图 5 (b) 显示出玻璃基质中析出透辉石清晰的 ($\bar{2}21$) 晶面条纹, FFT 图表明其结晶性良好。

2.5 透辉石-堇青石/玻璃界面处元素含量变化

图 6 所示为不同保温时间下“三明治”结构试样的透辉石-堇青石/玻璃界面处的 SEM 照片。可以看出, 刚加热至 900℃ 时, 样品中透辉石与玻璃间有较为明显的界面 [图 6 (a)]。在保温 2 h 后, 玻璃通过粘性流动向透辉石-堇青石一侧移动, 此时界面已不明显, 而是形成了具有一定厚度的过渡层 [图 6 (b)]。

对保温 0 h 样品中过渡层靠近透辉石-堇青石一侧的区域 P₁、靠近玻璃一侧的区域 P₂, 以及保温 2 h 样品中过渡层靠近玻璃一侧的区域 P₃ 进行能谱分析, 结果列于表 1。可以看出, 保温 0 h 时, 玻璃中的部分 Ca²⁺、Na⁺ 已扩散至透辉石-堇青石中。保温 2 h 后 P₃ 中 Mg、O 元素含量相对于 P₁ 区域明显降低, 相对于 P₂ 区域有所升高, 而 Si、Ca、Na 元素含量相对于 P₁ 区域增大, 相对于 P₂ 区域显著降低。这说明在保温过程中透辉石-堇青石的 Mg²⁺ 和 O²⁻ 向玻璃中扩散, 而玻璃中 Si⁴⁺、Ca²⁺、Na⁺ 则向透辉石-堇青石中扩散。

表 1 900°C 保温过程中界面处元素含量 (wt%)

Table 1 Element contents at the interface between enstatite-cordierite and glass during holding at 900°C (wt%)

Element contents / wt %	Holding Time / h		
	0		2
	P ₁	P ₂	P ₃
O	55.24	42.53	49.81
Na	3.51	7.31	4.10
Mg	4.63	1.36	2.29
Al	16.00	1.74	17.81
Si	19.02	37.36	21.65
K	1.04	1.02	2.79
Ca	0.56	8.68	1.55
Total	100.00	100.00	100.00

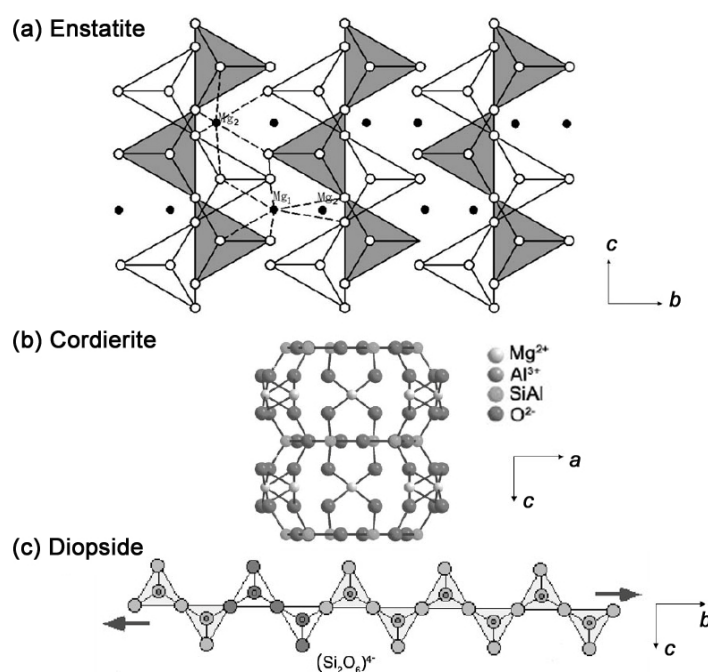


图 7 顽辉石、堇青石、透辉石的晶体结构图

Figure 7 Graphics of crystal structures of enstatite, cordierite and diopside

2.6 顽辉石玻璃陶瓷的反应析晶机理

图 7 给出了顽辉石、堇青石与透辉石的晶体结构图。

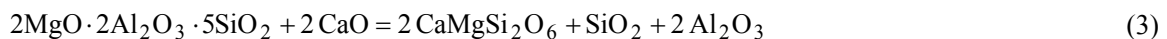
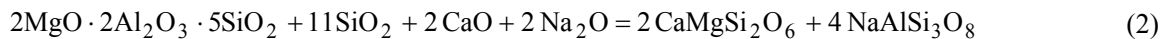
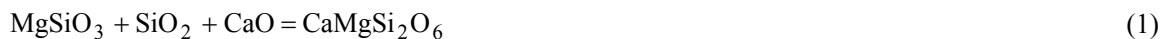
顽辉石的晶格常数为 $a_c = 1.823 \text{ \AA}$, $b_c = 0.882 \text{ \AA}$, $c_c = 0.517 \text{ \AA}$ 。顽辉石中两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过共用两个桥氧键连接成一条平行于 c 轴方向的链, 两条链在 b 轴方向上以相反取向交替排列, 两条双链间的空隙全部被 Mg^{2+} 占据, 并与 O 原子连接形成 $[\text{MgO}_6]$ 八面体结构。由于 $\text{Mg}-\text{O}$ 键长的差别, $[\text{Mg}_1\text{O}_6]$ 结构极不稳定, $[\text{Mg}_2\text{O}_6]$ 则较稳定。

堇青石的晶格常数为 $a_c = 9.770 \text{ \AA}$, $c_c = 9.352 \text{ \AA}$ 。堇青石由四个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和两个 $[\text{AlO}_4]$ 四面体组成的六元环状结构, 六元环间靠两个 $[\text{AlO}_4]$ 四面体、一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体和两个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体相互连接, 形成三维骨架结构。

透辉石的晶格常数为 $a_d = 0.975 \text{ \AA}$, $b_d = 0.893 \text{ \AA}$, $c_d = 0.525 \text{ \AA}$ 。透辉石晶体中 $[\text{SiO}_4]$ 四面体通过两角顶相连成为一条沿晶体 c 轴方向无限延伸的长链, 链与链之间通过 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 相互连接。

结合上述 XRD、EDS 及 HRTEM 结果可知, 在等温过程中, 顽辉石中键能较弱的 $\text{Mg}_1\text{-O}$ 键遭到破坏, Mg^{2+} 和 O^{2-} 向玻璃中扩散, 使玻璃粘度减小, 玻璃组分更易扩散, 致使其析晶倾向增大; 玻璃中 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 向顽辉石中移动, 使顽辉石晶体在 b 轴方向交替排列的两条链沿 c 轴方向断开, 转变成单链, 由 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 连接, 从而生成透辉石。保温 0 h 时, 由于堇青石中只有 Mg-O 键的长度随温度而变化, $[\text{MgO}_6]$ 八面体膨胀较小, 此时玻璃中 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 向堇青石中移动, 从而生成钠长石与透辉石; 当保温时间延长至 2 h 时, $[\text{MgO}_6]$ 八面体骨架进一步扭曲, 从而生成主晶相为透辉石的玻璃陶瓷。

推测反应析晶过程可能发生如下反应:



3 结 论

以废玻璃粉为原料, 以顽辉石-堇青石为析晶促进剂, 使用反应析晶烧结法在 900°C 保温 2 h 制备了透辉石玻璃陶瓷。玻璃陶瓷中析出的透辉石晶体呈短柱状, 为结晶性良好的单晶。在 815°C 下顽辉石-堇青石与玻璃粉即可发生反应析晶。在 900°C 保温过程中, 顽辉石的 Mg^{2+} 和 O^{2-} 向玻璃中扩散, 玻璃中 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 向顽辉石中移动, 使顽辉石晶体在 b 轴方向交替排列的两条链沿 c 轴方向断开转变成单链, 由 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 连接生成透辉石。保温 0 h 时, 由于堇青石 $[\text{MgO}_6]$ 八面体膨胀较小, 玻璃中 Si^{4+} 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 向堇青石中移动, 反应析晶生成钠长石与透辉石; 当保温时间延长至 2 h 时, 堇青石 $[\text{MgO}_6]$ 八面体骨架进一步扭曲, 生成主晶相为透辉石的玻璃陶瓷。

参考文献

- [1] MARQUES VMF, TULYAGANOV DU, KOTHIYAL GP, et al. The effect of TiO_2 and P_2O_5 on densification behavior and properties of anortite-diopside glass-ceramic substrates [J]. Journal of Electroceramics, 2010, 25 (1): 38–44.
- [2] REDDY AA, TULYAGANOV DU, PASCUAL MJ, et al. SrO-containing diopside glass-ceramic sealants for solid oxide fuel cells: mechanical reliability and thermal shock resistance [J]. Fuel Cells, 2013, 13 (5): 689–694.
- [3] GONG Y, DONGOL R, YATONGCHAI C, et al. Recycling of waste amber glass and porcine bone into fast sintered and high strength glass foams [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 112 (5): 4534–4539.
- [4] MOHAMMADI M, ALIZADEH P, ATLASBAF Z. Effect of frit size on sintering, crystallization and electrical properties of wollastonite glass-ceramics [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357 (1): 150–156.
- [5] PARK J, YOU SH, SHIN DW, et al. Tribological behavior of alumina-added apatite-wollastonite glass-ceramics in simulated body fluid [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 124 (1): 113–119.
- [6] KANSAL I, TULYAGANOV DU, GOEL A, et al. Structural analysis and thermal behavior of diopside-fluorapatite-wollastonite-based glasses and glass-ceramics [J]. Acta Biomaterialia, 2010, 6(11): 4380–4388.
- [7] JANG SW, KIM ES. Enhanced quality factor of wollastonite ($0.9\text{Ca}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{SiO}_3\text{-}0.1\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$)

- glass-ceramics by heat-treatment method [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 67: 239–244.
- [8] SALMAN SM, SALAMA SN, ABO-MOSALLAM HA. The crystallization behavior and bioactivity of wollastonite glass-ceramic based on $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-F}$ glass system [J]. Journal of Asian Ceramic Societies, 2015, 48 (3): 255–261.
- [9] ZHU M, JI R, LI Z, et al. Preparation of glass ceramic foams for thermal insulation applications from coal fly ash and waste glass [J]. Construction & Building Materials, 2016, 112: 398–405.
- [10] PAGLIOLICO SL, LO VERSO VRM, TORTA A, et al. A preliminary study on light transmittance properties of translucent concrete panels with coarse waste glass inclusions [J]. Energy procedia, 2015, 78: 1811–1816.
- [11] PONSOT I, FALCONE R, BERNARDO E. Stabilization of fluorine-containing industrial waste by production of sintered glass-ceramics [J]. Ceramics International, 2013, 39(6): 6907–6915.
- [12] BINHUSSAIN MA, MARANGONI M, BERNARDO E, et al. Sintered and glazed glass-ceramics from natural and waste rawmaterials [J]. Ceramics International, 2014, 40 (2): 3543–3551.
- [13] MISHRA A, KAUSHIK NK, VERMA AK, et al. Fabrication and characterization of bioactive glass-ceramic using soda-lime-silica waste glass [J]. Materials Science & Engineering C Materials for Biological Applications, 2014, 37 (4): 399–404.
- [14] 姚树玉, 韩野, 张伟伟, 等. 粉煤灰制备辉石微晶玻璃及电子探针分析[J]. 材料热处理学报, 2012, 33 (5): 10–14.
- [15] 高杰, 徐长伟, 张阳, 等. 组成对尾矿多孔玻璃陶瓷物理性能的影响研究[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31 (6): 1417–1420, 1431.
- [16] FENG KC, CHOU CC, CHU LW, et al. Zirconia nucleating agent on microstructural and electrical properties of a $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ diopside glass-ceramic for microwave dielectrics [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47 (47): 2851–2855.
- [17] 司伟, 丁超, 章为夷, 等. 氟化钙对钠钙玻璃反应析晶制备玻璃陶瓷性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40 (12): 1703–1707.
- [18] ZHANG WY, LIU H. A low cost route for fabrication of wollastonite glass-ceramics directly using soda-lime waste glass by reactive crystallization-sintering [J]. Ceramics International, 2013, 39 (2): 1943–1949.
- [19] 章为夷. 反应析晶烧结法制备透辉石-钠长石玻璃陶瓷[J]. 中国陶瓷, 2011, 47 (6): 58–61.
- [20] ZHANG WY, GAO H, XU Y. Sintering and reactive crystal growth of diopside-albite glass-ceramics from waste glass [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2011, 31 (9): 1669–1675.
- [21] ZHANG WY, GAO H, LI BY, et al. A novel route for fabrication of machinable fluoramphibole glass-ceramics [J]. Scripta Materialia, 2006, 55 (3): 275–278.

※ ※

Preparation and Characterization of Crystallization of Diopside Glass-Ceramics

SI Wei¹, DING Chao², SUN Ming¹

¹School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China

²Dalian Environmental monitoring Center, Dalian 116023, China

Abstract: Diopside glass-ceramics were fabricated by reactive crystallization sintering the powder mixtures of crystallization promoters and waste glass. During isothermal sintering, the transformation mechanism of enstatite-cordierite to diopside in powder compacts of enstatite-cordierite and soda-lime glass was investigated by means of DSC, XRD, SEM, EDS, HRTEM etc methods. The results showed that the exothermic peak was observed at 815°C, which is

attributed to the reaction crystallization between the enstatite-cordierite and glass. The main crystal phase of the glass-ceramic was diopside when being sintered at 900°C for 2 h. During isothermal sintering at 900°C, Mg^{2+} and O^{2-} ions were diffused from enstatite to glass, Si^{4+} and Ca^{2+} ions were diffused from glass to enstatite. This diffusion facilitates the transformation of the alternated two chains in the *b*-axis direction to single strand structures by the breakage along the *c*-axis direction of the enstatite crystal and they were linked by Mg^{2+} and Ca^{2+} ions to form diopside. The albite and diopside were obtained by reactive crystallization when only heated at 900°C because Si^{4+} , Ca^{2+} , Na^+ ions were diffused from glass to cordierite and $[MgO_6]$ octahedral has small dilation. After being isothermally heated at 900°C for 2 h, the skeleton of $[MgO_6]$ octahedral was gradually distorted, the main crystal phase of the glass-ceramic was diopside.

Key words: Diopside; Glass-ceramics; Crystallization