

文章编号: 1000-324X(2002)01-0045-06

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的 IR、DTA 和 XRD 研究

迟玉山, 沈菊云, 陈学贤

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: 利用红外光谱、差热分析、X 射线粉末衍射、电子显微镜等手段研究了含有 TiO₂ 和 ZrO₂ 的堇青石微晶玻璃的分相、成核与析晶过程. 热处理过程中玻璃首先发生分相, 富含钛离子的一相呈现点滴状, 均匀分散于玻璃基体中. 随后玻璃中析出大量微小的镁铝钛酸盐晶粒, 并保持与玻璃分相类似的显微结构形貌. 在玻璃析晶过程中钛离子逐渐向六配位状态转化, 表明玻璃中钛离子参与形成晶相, 玻璃相中钛离子含量逐渐减少.

关 键 词: TiO₂; ZrO₂; 微晶玻璃; 分相; 成核; 析晶; 红外光谱

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

以堇青石微晶玻璃为代表的 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃具有良好的力学性能、电学性能与热学性能, 在无机非金属材料研究中占有比较重要的地位. 微晶玻璃的性能受到基础玻璃组成与结晶热处理制度两个方面的控制. 而在玻璃组成中, 晶核剂的种类、数量等起到非常重要的作用, 在很大程度上影响玻璃的分相、成核与析晶等过程, 从而影响最终的微晶玻璃制品的性能. 在 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统微晶玻璃中, 最常用的晶核剂是 TiO₂, 有关它对微晶玻璃析晶性能的影响的研究也非常多^[1,2]. 这些研究一般借助于差热分析 (DTA)、X 射线粉末衍射 (XRD)、电子显微镜 (TEM) 等技术, 相比之下, 利用红外光谱 (IR) 技术进行的相关研究不多. 因此本文将 IR 技术应用于某一种含有 TiO₂ 和 ZrO₂ 的富堇青石微晶玻璃, 研究了玻璃内各种基团在结晶化过程中发生的变化, 特别是钛离子的配位状态, 并配合 DTA、XRD、TEM 等技术研究了微晶玻璃的分相、成核与析晶过程.

2 实验

2.1 玻璃制备

经过实验, 选用玻璃的组成位于 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系相图中堇青石区内, 且富含氧化镁组分. TiO₂ 和 ZrO₂ 的添加量分别为 10.5wt% 和 5.4wt%. 玻璃各组分分别以相应的化学纯氧化物原料引入, 按比例配制 1.2kg 玻璃粉料, 然后加入铂金坩埚内, 升温到 1540°C 保温 4h, 然后将玻璃液倒入不锈钢容器内的冷水中, 将冷却后的玻璃料再次加入铂金坩埚中熔制 2h, 使玻璃熔化均匀, 然后浇注成薄板, 在 700°C 下保温 6h. 熔制好的玻璃呈现棕黄色,

收稿日期: 2001-02-14, 收到修改稿日期: 2001-03-23

作者简介: 迟玉山 (1974-), 男, 博士研究生.

对其随机取样进行化学分析, 分析组成与设计组成基本一致.

2.2 差热分析(DTA)和膨胀收缩曲线

DTA 技术是研究玻璃成核与析晶过程的有效方法^[3]. 将少量玻璃放入玛瑙研钵中粉碎、研磨, 然后用 200 目筛子进行筛分, 利用 <200 目的玻璃粉进行 DTA 分析. 仪器采用 Netzsch STA429 型热分析仪, 升温速率采用 10°C/min, 最高实验温度为 1400°C.

DTA 技术可以有效的反映在热处理过程中玻璃的软化、晶体析出、晶型转变等内在的变化, 但当某个相变过程中热量变化很小或变化很慢时, 差热技术就很难反映出此相变过程, 此时借助热膨胀仪测定玻璃在升温过程中的膨胀或收缩变化, 可以推断玻璃的相变过程. 将退火玻璃在 760°C 保温处理 2h, 然后加工成 4mm×4mm×50mm 条状, 在 Netzsch402ES-3 电子膨胀仪上测定膨胀收缩曲线. 顶杆为氧化铝, 升温速率为 5°C/min, 最高试验温度为 1200°C.

2.3 红外透过光谱(IR)

将玻璃在一定温度下处理一定时间, 在玛瑙研钵中研磨成 <200 目的粉末, 然后在 Bio Rad FTS-185 傅立叶红外光谱仪上测定各粉末压片的红外透过光谱, 光谱测定波数范围为 400~1400cm⁻¹.

2.4 X射线粉末衍射分析(XRD)

根据 DTA 曲线和膨胀收缩曲线反映的各转变温度, 将玻璃分别在不同温度下保温处理 2h, 然后将在空气中急冷后的试样研磨成 <300 目的粉末, 在日本理学 RAX-10 全自动 X 射线衍射仪 (CuK α) 上测定粉末衍射图谱, 根据衍射数据分析玻璃中的物相.

2.5 显微结构观察

将在较低温度下热处理后的玻璃研磨成粉末, 在透射电镜下寻找电子能够透过的粉末颗粒斜角进行观察.

3 结果和讨论

3.1 差热分析与热膨胀曲线

图 1 是玻璃的 DTA 曲线与热膨胀曲线. 从玻璃的 DTA 曲线 (曲线 1) 上观察, 玻璃在 735°C 左右开始结构调整, 接着分别在 845、915、1140 和 1195°C 左右出现析晶峰, 在更高温度下微晶玻璃中晶体开始溶解, 最后又完全转变为玻璃相.

在玻璃的膨胀收缩曲线 (曲线 2) 上, 玻璃在 675°C 左右就开始结构调整, 这个温度比 DTA 测的温度要低. 这是因为在测定膨胀收缩曲线过程中, 玻璃始终受到顶杆所施加的力的作用, 测定的玻璃相变温度点会与由 DTA 测得的温度点有所不同. 随着温度进一步升高, 在 800~900°C 之间, 材料收缩非常快, 收缩量非常大, 而在 900°C 以后, 材料收缩变慢. 在 1020°C 左右呈现一膨胀转变, 在 1065°C 左右呈现一收缩转变, 而在 1120°C 左右材料又呈现一膨胀转变, 此膨胀变化一直持续到 1200°C 试验结束. 从 1200°C 开始降温到室温过程中, 未观察到明显的相变.

3.2 玻璃红外透过光谱与 XRD 结果

利用经过不同温度处理的玻璃粉末测得玻璃红外透过曲线 (如图 2), 各曲线上相应的

基团组成情况列于表 1 中^[4]. 表 1 中同时列出了各相应温度下玻璃中的物相组成情况.

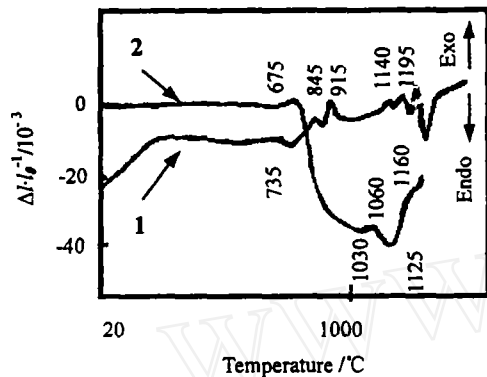


图 1 玻璃的 DTA 曲线 (曲线 1) 与膨胀曲线 (曲线 2)

Fig. 1 DTA curve and expansion curve of the glass

1: DTA curve; 2: Expansion curve



图 2 微晶玻璃的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of the glass-ceramics

比较谱线 1 与谱线 2, 两者非常类似, 在 930~950cm⁻¹ 与 1080cm⁻¹ 附近都各存在一个吸收带, 并且 930~950cm⁻¹ 处吸收带较强, 这表明玻璃结构中存在着 [Si-O] 不饱和键. 在这两种温度下, 都未检测到有关含钛元素的基团对应的吸收带.

观察 900°C 处理 2h 的玻璃粉末的红外透过光谱 (谱线 3), 在 1080cm⁻¹ 附近的吸收变强, 而 930~950cm⁻¹ 处吸收带向高波数方向移动而且吸收减弱, 同时在 885、845、743、690、635、550、458cm⁻¹ 等附近也出现了吸收带, 这表明玻璃中的 [Si-O] 键的不饱和程度进一步增加, 玻璃网络结构断裂程度进一步增大, 出现了多种网络断键. 同时可以检测到玻璃中存在着 [TiO₄]⁴⁻ (对应于 690 和 635cm⁻¹ 吸收带) 和 [TiO₆]⁸⁻ (对应于 550cm⁻¹). 这表明此时玻璃中钛元素以四配位和六配位两种配位状态存在. 在玻璃网络结构中, 钛离子起到网络中间体的作用, 由于钛离子可以与氧形成六配位和四配位两种配位状态, 在高温玻璃熔体及由高温熔体快速冷却得到的玻璃中, 钛离子可能与氧形成四配位, 从而与硅酸盐网络结构相容, 即 TiO₂ 溶于玻璃熔体, 并以相同的状态保持在由玻璃熔体快速冷却得到的玻璃中. 而这种保存下来的状态是不稳定的, 当将玻璃重新加热到一定程度, 钛离子开始趋向达到平衡配位, 即六配位, 此时部分钛离子就不再占据网络形成位置, 而是与其它氧化物发生作用或形成新的相, 而 [TiO₄]⁴⁻ 的存在则说明在玻璃相中仍然存在着钛离子, 即此时并不是所有的钛离子都参与形成含钛晶相. 进一步升温到 950°C 时, 玻璃中 550cm⁻¹ 附近的吸收更强一些.

表 1 微晶玻璃的红外吸收带与其相应的基团
Table 1 Absorbing bands and groups of the glass-ceramics

No.	Heat-treatment temp./°C	Time/h	Absorbing bands/cm ⁻¹	Groups
1	700	2	1080, 935	[SiO ₂] _n , [Si ₂ O ₇] ⁶⁻
2	760	2	1080, 941	[SiO ₂] _n , [Si ₂ O ₇] ⁶⁻
3	900	2	1248, 1080, 950, 885, 845, 743, 690, 635, 550, 458	[SiO ₂] _n , [Si ₂ O ₇] ⁶⁻ , [SiO ₄] ⁴⁻ , [TiO ₄] ⁴⁻ , [TiO ₆] ⁸⁻
4	950	2	1248, 1079, 950, 886, 852, 743, 694, 638, 545, 456	[SiO ₂] _n , [Si ₂ O ₇] ⁶⁻ , [SiO ₄] ⁴⁻ , [TiO ₄] ⁴⁻ , [TiO ₆] ⁸⁻
5	760	2	1182, 1089, 952, 857, 771,	[SiO ₂] _n , [Si ₂ O ₇] ⁶⁻ , [SiO ₄] ⁴⁻ , [TiO ₄] ⁴⁻ ,
	1150	2	677, 617, 547, 467	[TiO ₆] ⁸⁻

将玻璃先后在 760 和 1150°C 各保温处理 2h, 其测定的红外透过谱线是图 2 中的谱线 5. 此时对应 [TiO₄]⁴⁻ 的 600~700cm⁻¹ 范围内的吸收较弱, 而对应于 [TiO₆]⁸⁻ 的 550cm⁻¹ 附近的吸收则增强. 这表明玻璃中的钛离子主要存在于相应的晶相中, 存在于残余玻璃相中的钛离子已经很少了.

表 2 微晶玻璃的相组成
Table 2 Phases composition of the glass-ceramics

Heat-treatment temp./°C	Time/h	Phases
700	2	Glass
760	2	Glass, MAT
900	2	Sapphirine, MAT, Mg-petalite, Glass
950	2	Sapphirine, Mg-petalite, MAT, β -quartz, ZrO ₂ , Glass
760	2	α -Cordierite, Cristobalite, ZrO ₂ , Sapphirine, Magnesium Titanate, Rutile,
1150	2	Spinel

利用 XRD 技术测定了经过 700、760、900、950°C 热处理后的玻璃的 X 射线衍射图谱, 并确定相应的温度下玻璃中所含晶相的类型, 结果如表 2 所示. 比较表 1、2 可以看出, 红外光谱技术可以检测到玻璃内钛离子配位数的变化, 但灵敏度不是很高, 760°C 时玻璃中已经析出镁铝钛酸盐相, 即已经出现了 [TiO₆]⁸⁻, 但在红外光谱上尚不能检测到此变化, 这可能是因为 TiO₂ 在玻璃组成中所占的比重不大, 并且析出的镁铝钛酸盐相与玻璃相比也很少, 这样以 [TiO₆]⁸⁻ 配位方式存在的钛离子在所有钛离子中所占的比例也很小, 因此红外光谱技术还不能很好的反映出其变化. 在 900°C 时, 玻璃中晶相的含量就比较大, 包含钛离子的镁铝钛酸盐相数量也比 760°C 时多, 而玻璃相含量则减少很多, 因此 [TiO₆]⁸⁻ 配位方式在钛离子总量中所占比重增大, 在红外光谱上得到相应的反映. 同样的原因, 950°C 时玻璃的红外光谱在 550cm⁻¹ 附近的吸收更强一些.

3.3 玻璃分相与成核

根据玻璃的 DTA 曲线与热膨胀曲线, 将玻璃样品分别在 740、760 和 800°C 温度下处理 2h, 然后在透射电镜下观察玻璃的分相与成核情况, 结果如图 3 所示. 在 740°C 处理后的玻璃的 TEM 照片上可以观察到在浅色衬度的基体相上分布着衬度较深的点滴状相, 这种相与基体相的衍射花样表明它们都是非晶态相, 证明玻璃在此温度下已经发生分相. 点滴状相尺寸非常小, 较深的衬度表明其组成中富含高原子序数的元素, 即富含钛元素. 玻璃中同时存在少量的颜色非常深的颗粒, 估计是析出的少量微小晶粒, 但在衍射照片上没有观察到明显的多晶衍射环.

经 760 和 800°C 温度下处理 2h 后的玻璃样品在透射电镜下呈现与 740°C 处理 2h 的样品相类似的结构, 即深色的点滴状相分布于浅色基体相中, 但与 740°C 处理样品所不同的是这两种样品中的点滴状相的衍射花样表现出微晶的衍射环特征, 这说明在这些温度下, 玻璃中已经析出大量的微小晶体. 从 XRD 结果知道玻璃中最早析出的晶相是镁铝钛酸盐, 因此可以断定在 TEM 下观察到的微晶就是镁铝钛酸盐晶粒. 这些微晶的尺寸及分布状态都非常类似于低温下玻璃中的分相情况, 说明玻璃的分相对镁铝钛酸盐晶核的析出起到了一定的作用^[5].

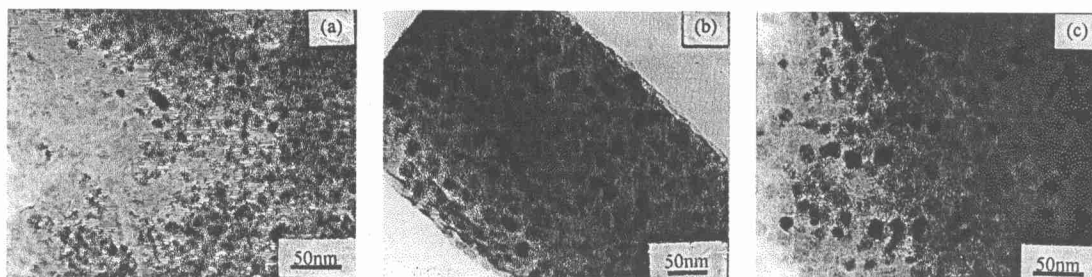


图 3 玻璃分相与成核的显微照片

Fig. 3 Photos of the phase-separation and nucleation of the glass

(a) 740°C; (b) 760°C; (c) 800°C

4 结论

1. 红外光谱技术可以有效地研究钛离子的配位状态在玻璃热处理过程中的变化. 在低温时红外光谱检测到的主要是玻璃中硅氧键的配位状态, 但当玻璃中镁铝钛酸盐相较多时, 可以检测到以 $[\text{TiO}_6]^{8-}$ 状态存在的钛离子. 并且随着温度的升高, 六配位的钛离子所占比重增大.

2. 晶核剂 TiO_2 在玻璃热处理升温过程中发生一系列的变化, 首先促进玻璃分相, 并且钛离子富集于其中一相, 随后钛离子参与形成镁铝钛酸盐相, 为主晶相的析出提供了有利的条件. 镁铝钛酸盐相在玻璃基体中的分布形态与玻璃分相相貌非常类似, 说明玻璃分相对玻璃成核有一定的作用.

3. 红外光谱技术在研究晶核剂 TiO_2 与玻璃成核和析晶过程的关系方面有着重要的作用. 与电子显微镜、XRD 等技术相结合, 可以有效地分析玻璃成核与析晶过程中结构的变化.

参考文献

- [1] 宝志琴, 李家治, 沈崇德 (BAO Zhi-Qin, et al). 硅酸盐学报 (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1981, 9(1): 1-9.
- [2] Amista P, Cesari M, Montenero A, et al. *J. Non-Crystal. Solids*, 1995, **192 & 193**: 529-533.
- [3] 南京玻璃纤维研究设计院. 玻璃测试技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 1987.
- [4] Colthup N B. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. New York: Academic Press, 1964.
- [5] Zou Xuelu, Masayuki Yamane, Li Jiazhi, et al. *J. Non-Crystal. Solids*, 1989, **112**: 268-271.

IR, DTA and XRD Study of MgO-Al₂O₃-SiO₂ Glass-Ceramic

CHI Yu-Shan, SHEN Ju-Yun, CHEN Xue-Xian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: The processes of the phase-separation, nucleation and crystallization of the MgO-Al₂O₃-SiO₂ glass containing TiO₂ and ZrO₂ were studied by the methods of infrared spectra, differential thermal analysis, X-ray powder diffraction, and electric microscopy. Phase-separation was found first during the heat treatment of the glass. The phase like drops contained more Ti element and surrounded by other phases. The analogous structure was remained during the nucleation process. Titanium ions were found to be of six-coordination, which accounted for the crystallization of the crystals containing titanium element.

Key words TiO₂; ZrO₂; glass-ceramic; phase-separation; nucleation; crystallization; IR