

文章编号: 1000-324X(2005)02-0279-06

形核剂对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系微晶玻璃晶化过程的影响

胡安民, 梁开明, 周 锋, 彭 飞, 王国梁

(清华大学材料科学与工程系, 北京 100084)

摘 要: 采用差热分析 (DTA), X 射线衍射分析 (XRD), 扫描电镜 (SEM) 等分析手段研究了 TiO_2 和 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 两种形核剂对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) 系微晶玻璃的形核和晶化的影响。结果发现, 样品经过不同温度的预形核处理后, 采用 TiO_2 单一形核剂, 晶化峰值温度和晶化峰高度的变化较大, 而采用 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂, 晶化峰值温度和晶化峰高度的变化较小。当形核时间为 2h, 两种形核剂样品的最佳形核温度分别为 745 和 760°C。晶化后均可得到纳米结构的 β -石英石固溶体晶相, 其中采用 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂样品的晶粒更细小。研究表明采用复合形核剂的 LAS 微晶玻璃的形核过程对温度的敏感性小, 有利于对形核过程进行控制, 同时形核效率高。

关 键 词: 差热分析; 微晶玻璃; 形核; 晶化

中图分类号: TQ 171 **文献标识码:** A

1 引言

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 体系微晶玻璃热膨胀系数低, 具有尺寸稳定性、耐热冲击性能和优良的化学稳定性, 可广泛用于制造望远镜的反射镜、激光陀螺仪、耐高温炊具、餐具、烧烤炉面板、高温观察窗等^[1~8]。在微晶玻璃的制备过程中形核剂的选择以及形核过程的控制极为重要, 在低膨胀 LAS 微晶玻璃中 TiO_2 和 ZrO_2 以及复合 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 作为晶核剂得到广泛应用^[1~14]。研究表明, 复合 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 晶核剂得到的微晶玻璃的晶粒更细小, 强度更高, 透明度更好。但是到目前为止复合形核剂的形核机理尚不完全清楚。

微晶玻璃晶化过程常分为两个步骤, 即在较低温度的形核过程和在高高温度的晶体长大过程, 形核过程对材料的最终性能尤为重要。传统的微晶玻璃的形核过程的控制主要通过显微分析评定^[6~9]。Ray, C. S 等^[15~17]指出, DTA 晶化峰值温度和晶化峰的高度与样品中的晶核数目有关。当晶核数目增加, 晶化峰值温度降低和晶化峰的高度加大。经过不同温度预先核化热处理后, 样品中的晶核数目首先随晶化温度的升高而增加, 当形核温度进一步升高, 晶核长大, 晶核数目降低。与此相对应, 样品的 DTA 晶化峰值温度会产生偏移, 并有一个最低值, 同时 DTA 晶化峰的相对高度有一个最高值, 最佳的形核温度对应于晶化峰值温度最低值和相对高度最高值的温度, 此晶核数目最多^[18]。

本文主要通过预先核化热处理的方法研究 TiO_2 和复合 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 晶核剂体系的形核过程, 确定两种形核剂最佳的形核参数, 并探讨不同形核剂对形核机理的影响。

收稿日期: 2004-03-22, 收到修改稿日期: 2004-04-26

作者简介: 胡安民 (1969-), 男, 博士研究生。E-mail: huanmin@tsinghua.org.cn

2 实验方法

采用化学纯原料,按组成(表1)配料,其中,试样1采用4wt%的 TiO_2 为单一形核剂,记为No.1;试样2采用的2wt% TiO_2 +2wt% ZrO_2 为复合形核剂,记为No.2.配合料在铂铑坩埚内,在1600°C的硅钼棒电炉内熔融2~4h,将熔融好的玻璃液倒在铁板上,粉碎后,重熔一次,倒在500°C的预热铁板上,在500°C下退火处理.

表1 试样的化学成分(wt%)
Table 1 Chemical composition of the glass (wt%)

Sample	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	MgO	ZnO	P_2O_5	BaO	TiO_2	ZrO_2
No.1	3.9	21.5	65.4	2.0	1.2	1	1.0	4	0
No.2	3.9	21.5	65.4	2.0	1.2	1	1.0	2	2

在600、660、700、740、780°C等不同温度经过2h的热处理,将处理后的玻璃在玛瑙研钵中粉碎到100~200目,各取30mg粉体,进行差热分析,仪器为美国DuPont 2100热分析仪.以 Al_2O_3 粉末为参照物,升温速度为10°C/min.

对No.1, No.2块状玻璃进行热处理,热处理过程分为形核和晶化两步, No.1在725°C, 2h形核后,以10°C/min的速度加热到800°C,保温1h晶化. No.2在760°C, 2h形核后,以10°C/min的速度加热到860°C,保温1h晶化.

将经过热处理的各试样研磨粉碎到200目,作X射线衍射分析.所用的仪器为D/max-RB衍射仪,工作电压为40kV,工作电流为80mA, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 2θ 角范围为10~70°,扫描速度为2°/min.

热处理后的块状微晶玻璃试样经抛光后,在5%的HF酸溶液中侵蚀1min,喷金,采用JSM-6301F型扫描电镜分析样品的微观组织.

3 实验结果与讨论

3.1 确定最佳形核温度

试样1采用4wt%的 TiO_2 为单一形核剂,记为No.1;试样2采用2wt% TiO_2 +2wt% ZrO_2 为复合形核剂,记为No.2.在600、660、700、740、780°C等不同温度经过2h的热处理,进行差热分析.

图1为No.1原始玻璃以及经过600、660、700、740、780°C, 2h的预形核处理后样品的DTA曲线,升温速度 α 为10°C/min.原始玻璃的DTA曲线与600°C、2h的形核处理后样品相同,这是由于玻璃的软化温度 T_f 为638°C,高于600°C,在此温度进行热处理玻璃体中难以形成晶核,因而对DTA峰的影响很小.当预形核温度增加到660°C时,晶化峰值温度 T_g 从原始玻璃的865°C降到854°C, T_g 峰的高度和尖锐度增加.当预形核温度为740°C时,晶化峰温度 T_g 降到最低点831°C, T_g 峰的高度和尖锐度同时达到最高值.当形核温度继续提高到780°C, T_g 反而提高到845°C,而 T_g 峰的高度和尖锐度降低.

采用复合形核剂的No.2试样,经过2h形核处理后的DTA曲线如图2所示.其变化趋势和No.2试样基本一致,原始玻璃以及经过600、660、700、740、780°C, 2h的形核热处理后晶化峰温度 T_g 分别为881、881、877、870、865、867°C.

经过预先形核处理后, 由于样品内部出现分相或者晶核, 在随后的晶化过程中, 为晶体的形核和长大提供了有利位置, 导致晶化峰温度 T_g 的变化. 不同的形核条件产生的有效形核位置数量不同, 导致晶化峰温度 T_g 的变化差异. 首先, 随形核温度升高, 晶核数量增加, 晶化速度加快, 表现为 DTA 峰值温度降低, 峰的高度加大, 尖锐度提高; 随温度进一步升高, 部分晶核集聚长大或者晶相析出和长大, 使有效形核位置减少, 晶化速度降低, 表现为 DTA 峰值温度反而重新升高, 峰的高度降低, 尖锐度下降^[15~18].

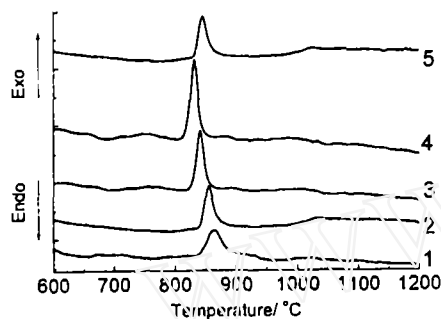


图 1 不同温度 2h 形核处理后的 No.1 样品 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of No.1 glass samples heat treated for 2h at different temperatures, $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$

(1) Parent glass and 600°C ; (2) 660°C ; (3) 700°C ; (4) 740°C ; (5) 780°C

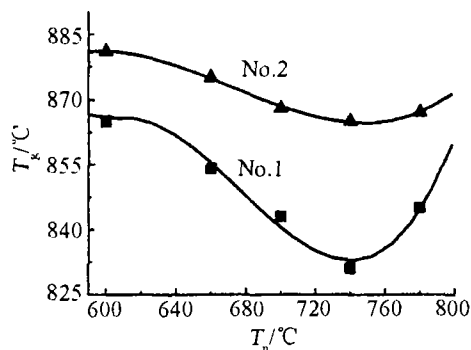


图 3 晶化峰温度的变化 T_g 与形核温度 T_n 的关系曲线

Fig. 3 Plot of crystallization peak temperature (T_g) versus nucleation temperature (T_n)

No.1. 和 No.2 试样的预形核温度 T_n 与晶化峰值温度 T_g 的关系如图 3 所示. 从图 3 可以发现, 随晶化温度的升高, No.1 试样的 T_g 变化较大. No.2 试样的 T_g 变化较小. 一般认为, 有效晶化温度在玻璃软化温度以上 $50\sim 100^\circ\text{C}$, 而 $700\sim 780^\circ\text{C}$ 正是这一温度区间, 当形核温度在此温度区间时, No.1 试样的 T_g 变化幅度明显大于 No.2.

对图 3 的晶化峰温度值进行多项式模拟发现, No.1 试样的 T_g 最小值对应的最佳形核

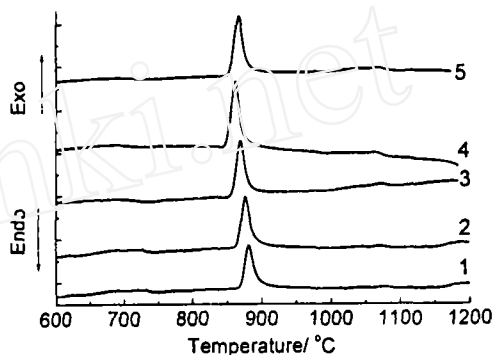


图 2 不同温度 2h 形核处理后的 No.2 样品 DTA 曲线

Fig. 2 DTA curves of No.2 glass samples heat treated for 2h at different temperatures, $\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$

(1) Parent glass and 600°C ; (2) 660°C ; (3) 700°C ; (4) 740°C ; (5) 780°C

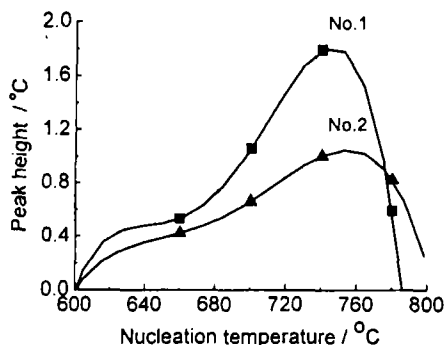


图 4 晶化峰高度的变化与形核温度 T_n 的关系曲线

Fig. 4 Plot of crystallization peak height versus nucleation temperature (T_n)

温度为 745°C. 而采用复合 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 形核剂的 No.2 试样, T_g 最小值对应的最佳形核温度为 760°C.

晶化峰高度与形核温度 T_n 的关系如图 4 所示. 随着形核温度升高, No.1 和 No.2 试样的晶化峰高度首先逐渐升高, 然后降低, 其中, No.1 试样的晶化峰高度变化幅度较大, 而 No.2 试样的晶化峰高度变化幅度较小. 经过多项式模拟发现, No.1 和 No.2 试样的晶化峰高度最高值对应的形核温度分别为 744、761°C, 与图 3 得到的结果基本一致.

从图 3、4 发现, 随预形核温度的变化, 采用单一形核剂 TiO_2 的 No.1 试样, 其晶化峰值温度和晶化峰高度的变化幅度较大, 而采用复合形核剂的 No.2 试样其晶化峰值温度和晶化峰高度的变化幅度较小. 这表明, 采用复合形核剂的 No.2 试样对形核温度变化的敏感性小. 因此, 在较大的形核温度范围内均可得到较理想的形核效果, 换句话说, 形核温度的波动对形核效率的影响较小. 这种差异可能与两种形核剂体系的形核机理不同有关.

在 LAS 玻璃中, TiO_2 、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 是常用的两种形核剂, 但是一般认为这两种形核剂的形核机理是不一样的. Doherty 和 Barry^[2,3] 认为含 TiO_2 的玻璃在玻璃冷却或加热过程中, 产生了分相, 加热时, 形成了大量的尺寸约为 5.0nm 的铝钛颗粒, 从而促进了形核, 随形核温度的升高和形核时间加长, 铝钛颗粒长大. Nordmann^[7] 发现在以 TiO_2 为形核剂的 LAS 玻璃中, 当试样在 725°C 热处理时, 样品中出现含 TiO_2 细小晶核, 随时间的延长和温度的升高, 含 TiO_2 细小晶核不断长大, 同时也析出 β -石英晶体, 随形核时间的延长和温度升高, β -石英晶体也不断长大. 这表明在以 TiO_2 为形核剂的 LAS 玻璃中, 随形核时间的延长和温度升高, 一方面晶核易长大, 另一方面晶相 β -石英的析出和长大与晶核的析出重叠, 这对于玻璃的形核是不利的.

而加入 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂, 得到的先析出相为萤石结构的 ZrTiO_4 ^[9], 当 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 总量为 4wt% 时, ZrTiO_4 的晶核密度可达到 $10^{17}/\text{cm}^3$, 形核密度大于单一 TiO_2 形核剂. Riello^[10] 发现, 在 750°C 热处理 0.5、1.5、3.5h 时, ZrTiO_4 的尺寸为 4.3、4.0、4.8nm, 晶核相当稳定, 同时未发现 β -石英晶体的析出. Arnault^[11] 也发现 ZrTiO_4 晶核稳定性高, 随温度和时间变化, ZrTiO_4 晶核变化很小. Sack 和 Schiffner^[12~14] 认为, 当形核剂的总量为 4wt% 时, 采用复合形核剂 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 的 LAS 微晶玻璃, 在热处理过程中成核和晶体长大的温度范围比较宽, 形核效率更高.

ZrTiO_4 的晶核密度高, 晶核的稳定性高, 这可能就是复合形核剂 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 对形核温度变化的敏感性较低的原因.

3.2 确定晶体生长温度和时间

在最佳的形核温度 745、760°C 分别形核 0.5、1、1.5、2、3、4h, 晶化峰值温度 T_g 与形核时间 t_n 的关系如图 5 所示. 随着形核时间的延长, 晶化峰值温度 T_g 首先快速降低, 但降低的趋势不断减小, 形核 2~2.5h 后 T_g 峰的变化已经比较小, 因此试验时可以确定形核时间为 2h. Parsel. D 和 Xu. X. J^[16,17] 认为最佳的晶化温度应为 DTA 曲线上晶化的开始温度 $T \pm 5^\circ\text{C}$ ($\alpha=10^\circ\text{C}/\text{min}$). 因此, 根据 DTA 曲线可以确定采用 TiO_2 、 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 为形核剂时, 最佳的晶化温度分别为 795~805、835~845°C, 分别选取晶化温度为 800、840°C.

3.3 XRD 和 SEM 分析

当采用 TiO_2 为形核剂时, 原始玻璃为琥珀色, 在 745°C、2h 核化和 800°C、2h 晶化处理后, 样品保持透明, 颜色加深. 当 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 为形核剂的试样时, 原始玻璃无色透明, 采用 760°C、2.5h 核化和 840°C、2h 晶化处理后, 样品保持无色透明. 经过处理后的块状样品的 XRD 衍射结果如图 6 所示, 其主晶相均为 β -石英固溶体.

经过最佳热处理工艺处理后样品的扫描电镜分析如图 7 所示, 当 TiO_2 为形核剂时, 试样的晶粒尺寸约为 $100\sim 150\text{nm}$, 当 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 为形核剂时, 试样的晶粒尺寸约为 $50\sim 100\text{nm}$, 采用 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂晶粒尺寸较小. 这表明复合形核剂 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 有较强的形核效率.

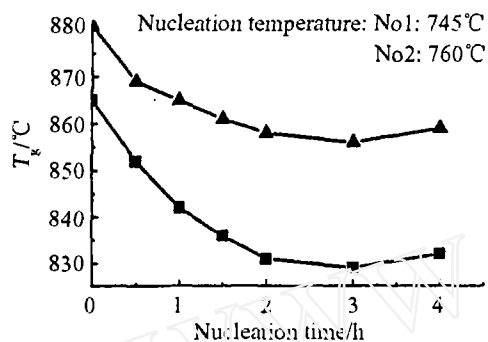


图 5 晶化峰值温度 T_g 与形核时间 t_n 的关系
Fig. 5 Plot of the crystallization peak temperature (T_g) versus the nucleation time (t_n)

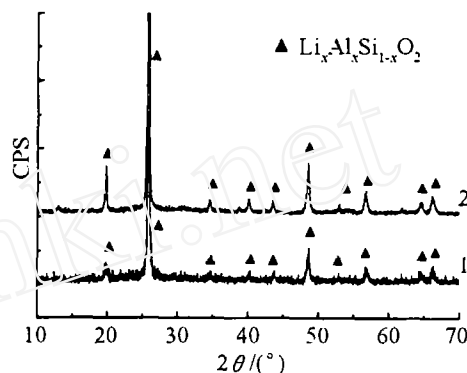


图 6 No.1 和 No.2 样品的 XRD 衍射图谱
Fig. 6 XRD patterns of No.1 and No.2 samples
(1) No.1 heat treated at $745^\circ\text{C}/2\text{h}+800^\circ\text{C}/2\text{h}$; (2) No.2 heat treated at $760^\circ\text{C}/2\text{h}+840^\circ\text{C}/2\text{h}$

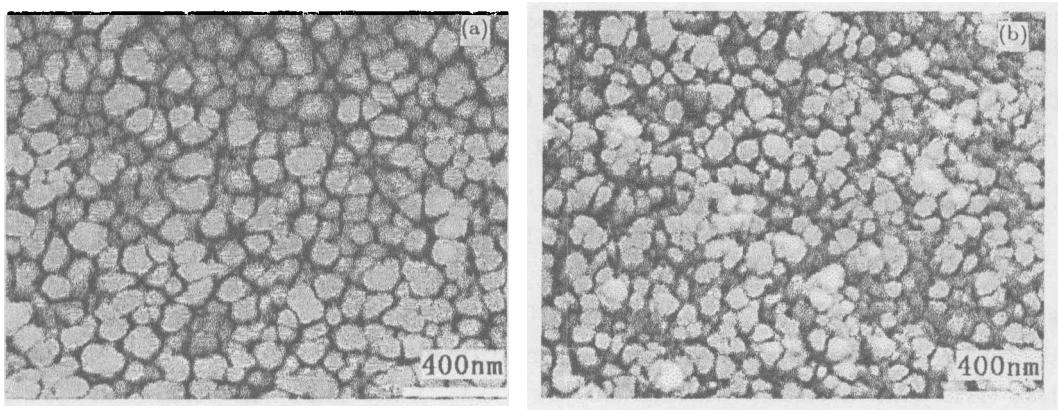


图 7 No.1 和 No.2 样品的扫描电镜照片
Fig. 7 SEM photographs of No.1 and No.2 samples

(1) No.1 heat treated at $745^\circ\text{C}/2.5\text{h}+800^\circ\text{C}/2\text{h}$; (2) No.2 heat treated at $760^\circ\text{C}/2.5\text{h}+840^\circ\text{C}/2\text{h}$

4 结论

1. 经过不同温度的预形核处理后, 形核剂为 TiO_2 样品的晶化峰值温度和晶化峰高度的变化较大, 而采用 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂, 晶化峰值温度和晶化峰高度的变化较小. 这表明采用 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂对热敏感性小.

2. 当形核时间为 2h, 两种形核剂样品的最佳形核温度分别为 745°C 、 760°C .

3. 经过优化热处理后, 两种形核剂样品均可得到纳米结构的 β -石英石固溶体晶相, 其

中采用 $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ 复合形核剂样品的晶粒更细小. 这表明复合形核剂的形核效率更高.

参考文献

- [1] Beall G H and Pinckney L R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82**: 5-16.
- [2] Doherty P E, Lee D W, Davis R S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, **50**: 77-81.
- [3] Barry T I, Lay L A, Miller R P. *Faraday Soc.*, 1970, **50**: 214.
- [4] 逯红霞, 罗 澜, 张千城 (LU Hong-Xia, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (2): 237-242.
- [5] 胡安民, 梁开明, 顾守仁 (HU An-Min, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2003, **18** (6): 1063-1068.
- [6] 张玉峰, 杨涵美, 郭景坤, 等 (ZHANG Yu-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1996, **11** (1): 33-37.
- [7] Nordmann A, Cheng Y B. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32**: 83-89.
- [8] Barbieri L, Leonelli C, Manfredini T, *et al.* *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**: 3077-3083.
- [9] Stewart D R. In: *Advances in Nucleation and Crystallization in glass*. Edited by Hench L L and Freeman. S W. American Ceramic Society, Columbus, OH, 1971. 83-90.
- [10] Riello P, Canto P, Cornetato N, *et al.* *J. Non-Crystal. Solids*, 2001, **288** (1-3): 127-139.
- [11] Arnault L, Gerland M, Riviere A. *J. Mater. Sci.*, 2000, **35** (9): 2331-2345.
- [12] Sack V W and Scheidler H. *Glass Science and Technology*, 1966, **39** (3): 126-130.
- [13] Schiffner U, Pannhorst W. *Glass Science and Technology*, 1987, **60** (6): 211-221.
- [14] Schiffner U, Pannhorst W. *Glass Science and Technology*, 1987, **60** (7): 2239-2247.
- [15] Ray C S, Day D E. *Ceramic Transactions, Am. Ceram. Soc.*, 1993, **30**: 207-224.
- [16] Parsel D. *Ceramic Transactions, Am. Ceram. Soc.*, 1993, **30**: 285-291.
- [17] Xu X J, Ray C S and Day D E. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**: 909-914.
- [18] Rocherulle J. *Mater. Res. Bul.*, 2000, **35**: 2353-2361.

Effect of Nucleation Agent on the Crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ System Glass

HU An-Min, LIANG Kai-Ming, ZHOU Feng, PENG Fei, WANG Guo-Liang

(Department of Materials and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effect of 4wt% TiO_2 and 2wt% $\text{TiO}_2+2\text{wt}\%\text{ZrO}_2$ on the nucleation and crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glass was investigated by the method of differential thermal analysis (DTA), the differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD) and the scanning electron microscopy (SEM). As the glass nucleates with a different thermal schedule, the crystallization peak temperatures all shift to lower temperatures. The changes of nucleation temperature and nucleation peak height of the glass added with single TiO_2 are larger than that of the glass added with $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$. That means when TiO_2 is used as nucleation agent, crystallization is more sensitive as the variation of nucleation temperature than that of the glass added with $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$. As all nucleation time is 2h, when TiO_2 is used as nucleation agent, the most effective nucleation temperature is 745°C, when $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ is used as nucleation agent, the most effective nucleation temperature is 760°C. When heat treated at most effective thermal schedule, the samples have grain sizes of 100~150nm for TiO_2 as nucleation agent, and of 50~80nm for $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2$ as nucleation agent.

Key words differential thermal analysis; glass-ceramics; nucleation; crystallization