

氟化物对氟闪石玻璃陶瓷反应析晶的影响

司 伟^{1,2}, 丁 超³, 王 瑞¹, 潘 伟²

(1. 大连交通大学, 辽宁 大连 116028)

(2. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(3. 大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 以废玻璃粉为主要原料, 加入氟云母作为析晶促进剂, 分别加入氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙、氟化钡作为添加剂, 利用反应析晶烧制法制备氟闪石玻璃陶瓷。使用 XRD、SEM 和硬度测试等手段分析其物相组成、组织结构形貌和力学性能。结果表明, 加入氟化钙可使析出的氟闪石晶体与玻璃基体结合致密, 从而提高氟闪石玻璃陶瓷的硬度; 添加单一氟化物的氟闪石玻璃陶瓷力学性能优于添加复合氟化物的样品。

关键词: 废玻璃; 氟闪石; 玻璃陶瓷; 氟化物

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-259-05

氟闪石玻璃陶瓷自 20 世纪 90 年代问世^[1], 凭借其具有高机械强度、高介电常数、低电导率、良好的机械加工性能, 热稳定性好、耐化学腐蚀性优越, 在建材领域具有广阔的应用前景^[2]。利用废玻璃生产玻璃陶瓷具有节约环保, 降低成本的优势^[3,4]。因此, 应用废玻璃粉制备氟闪石玻璃陶瓷具有重要的研究意义与应用价值^[5]。反应析晶烧制法是将合成的析晶促进剂直接加入到玻璃粉中烧结, 从而获得玻璃陶瓷。该工艺不需要熔制特定组成的母相玻璃, 适用范围广, 烧结温度较低, 在资源循环利用等方面具有显著优势。

本课题组系统地研究了工艺参数对氟闪石玻璃陶瓷的烧结、机械性能和可加工性的影响, 制备出的氟闪石玻璃陶瓷表面光洁, 可用高速钢刀具进行钻孔、车削加工, 显示出良好的可加工性能^[6,7]。在研究氟化钙对钠钙玻璃反应析晶制备玻璃陶瓷的性能影响时, 发现氟化钙中的 F⁻很容易取代 O²⁻的位置, 促使硅氧键断裂, 加快玻璃中硅氧负离子团网络结构向单链结构转变, 从而促进晶体的析出与生长^[8]。本工作在前期研究的基础上, 以废玻璃粉为主要原料, 加入氟云母作为析晶促进剂, 分别使用氟化锂、氟化钠、氟化镁、氟化钙、氟化钡作为添加剂, 利用反应析晶烧制法制备氟闪石玻璃陶瓷, 对其物相组成、组织结构形貌和力学性能进行研究。

1 实 验

分别将 6% (质量分数, 下同) 的 LiF、NaF、MgF₂、CaF₂、BaF₂ 添加到氟云母及钠钙玻璃混合粉中, 使每个样品保持总重 2 g, 且氟云母含量为 20% 不变。将样品在 7.5 MPa 压力下压制成圆片 ($\Phi 15 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$) 后, 放入箱式电阻炉中在 900 °C 下烧结并保温 2 h, 制成添加单一氟化物玻璃陶瓷样品; 分别将 5% LiF (或 NaF、MgF₂、CaF₂ 其中一种) 与 5% BaF₂、氟云母及玻璃粉混合, 使每个样品保持总重 2 g, 且氟云母含量为 20% 不变。同上述步骤制成添加复合氟化物玻璃陶瓷样品。

采用 X 射线衍射仪 (XRD, Empyrean) 对样品物相组成进行表征 (Cu K α 辐射, $\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$); 采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV) 观察样品形貌; 采用维氏硬度测试仪 (HV-50A) 测量样品硬度。

2 结果与讨论

2.1 添加单一氟化物

2.1.1 XRD 分析

图 1 为添加单一氟化物玻璃陶瓷样品的 XRD 图谱。可以看出, 由于每个样品中都添加了 20% 的氟云母。因此不论是否添加其他氟化物, 所有样品主晶相

收稿日期: 2017-07-15

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); 大连市高层次人才创新支持计划 (2016RQ051)

作者简介: 司 伟, 女, 1980 年生, 博士, 副教授, 大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116028, 电话: 0411-84107583, E-mail: siwei@djtu.edu.cn

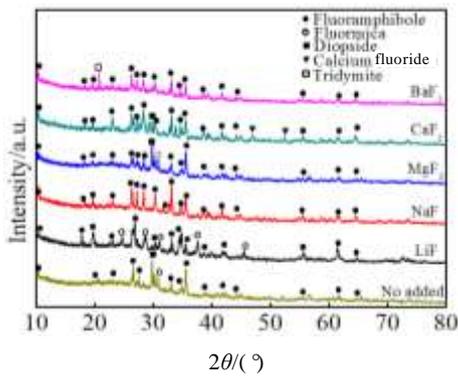


图 1 添加单一氟化物玻璃陶瓷的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the glass-ceramics with single addition of fluoride

均为氟闪石 (JCPDS 41-1429)。未添加氟化物与添加 MgF_2 样品均含有少量透辉石 (JCPDS 41-1370) 和未反应完全的氟云母 (JCPDS 16-0344); 添加 LiF 后, 样品中还有较多未反应完全的氟云母; 添加 NaF 后, 获得纯相氟闪石; 添加 CaF_2 后, 样品含有少量透辉石 (JCPDS 41-1370) 和未反应完全的 CaF_2 (JCPDS 87-0971); 添加 BaF_2 后, 样品中含有少量的磷石英 (JCPDS 71-0261)。

2.1.2 形貌分析

SEM 分析表明, 制备的玻璃陶瓷由连续的玻璃基体组成, 存在少量不规则微孔。孔洞内有细长杆状氟闪石晶体存在, 这些杆状晶体通过玻璃相连接在一起,

可以看出它们是从微孔内部向外生长的(图 2a、2c、2d)。添加 LiF 后(图 2b), 样品中可观察到大量片层状晶体; 添加 CaF_2 后(图 2e), 析出大量杆状晶体, 呈密集分布, 深埋在玻璃基体中; 添加 BaF_2 后(图 2f), 玻璃相与析出的杆状晶体结合并不紧密, 甚至在玻璃相中出现了较多明显的裂痕。

添加单一氟化物玻璃陶瓷的照片见图 3。可以看出, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后, 添加 NaF 、 MgF_2 、 CaF_2 (图 3c、3d、3e) 的玻璃陶瓷与未添加氟化物(图 3a) 的外观相比变化不大, 样品表面平整致密。但添加 LiF 后(图 3b), 样品表面凹凸不平。这是由于 LiF 的熔点仅为 $848\text{ }^\circ\text{C}$, 熔化的 LiF 将未完全反应的氟云母包裹起来, 导致有较多氟云母未能与玻璃相及时反应析出氟闪石晶体, 结合前面 XRD 及 SEM 照片, 可证实这一点。添加 BaF_2 后(图 3f), 可明显看出样品膨胀、疏松, 致密性很差。

2.1.3 硬度分析

对添加单一氟化物玻璃陶瓷进行硬度测试, 见图 4。添加 BaF_2 的样品由于较为疏松, 无法获得其硬度值。其他样品的硬度测试结果表明, 添加 LiF 、 NaF 、 MgF_2 后, 硬度值均低于未添加氟化物的氟闪石玻璃陶瓷, 而添加 CaF_2 后, 硬度值由 3.56 GPa 升高至 3.81 GPa , 表明加入氟化钙可提高氟闪石玻璃陶瓷的硬度。

2.2 添加复合氟化物

2.2.1 XRD 分析

由于单一添加 BaF_2 后, 样品致密性很差, 因此采用添加复合氟化物 $LiF+BaF_2$ 、 $NaF+BaF_2$ 、 MgF_2+BaF_2

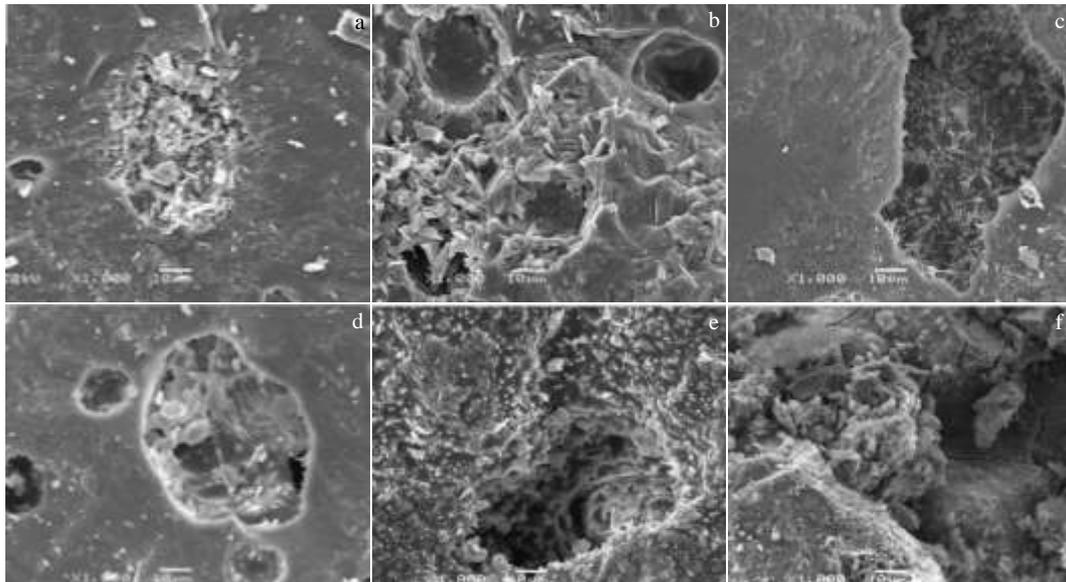


图 2 添加单一氟化物玻璃陶瓷的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the glass-ceramics with single addition of fluoride: (a) no addition, (b) LiF, (c) NaF, (d) MgF₂, (e) CaF₂, and (f) BaF₂



图 3 添加单一氟化物玻璃陶瓷的照片

Fig.3 Photographs of the glass-ceramics with single addition of fluoride: (a) no addition, (b) LiF, (c) NaF, (d) MgF₂, (e) CaF₂, and (f) BaF₂

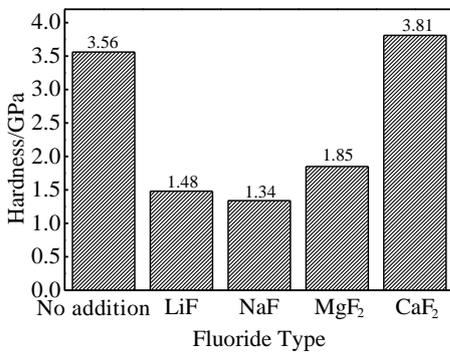


图 4 添加单一氟化物玻璃陶瓷的硬度

Fig.4 Hardness of the glass-ceramics with single addition of fluoride

及 CaF₂+BaF₂ 的方式制备玻璃陶瓷, 对其进行 XRD 分析, 见图 5。由图 5 可知, 添加复合氟化物均可获得氟闪石为主晶相的玻璃陶瓷。添加 LiF+BaF₂ 后, 样品中还有较多未反应完全的氟云母; 添加 NaF+BaF₂、MgF₂+BaF₂ 后, 样品均为纯相氟闪石; 添加 CaF₂+BaF₂ 后, 样品含有少量未反应完全的 CaF₂。

2.2.2 形貌分析

添加复合氟化物玻璃陶瓷的 SEM 照片见图 6。可

以看出, 添加 LiF+BaF₂ 后(图 6a), 样品中观察到大量片层状晶体; 添加 NaF+BaF₂ 后(图 6b), 玻璃基体中析出杆状氟闪石晶体; 添加 MgF₂+BaF₂ 后(图 6c), 微孔

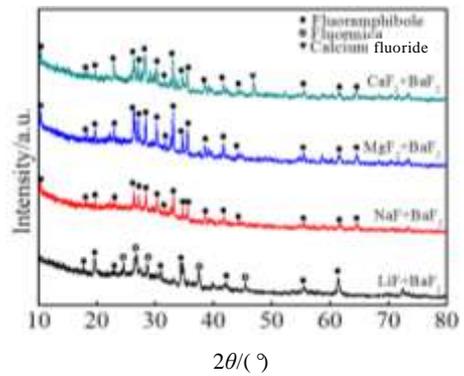


图 5 添加复合氟化物玻璃陶瓷的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the glass-ceramics with combined addition of fluoride

中存在空洞, 玻璃相未实现孔洞的完全封闭, 添加 CaF₂+BaF₂ 后(图 6d), 氟闪石析晶量过大, 从而影响玻璃相骨架的致密性。

添加复合氟化物玻璃陶瓷的照片见图 7。可以看出, 添加 LiF+BaF₂ (图 7a)后, 样品表面凹凸不平。结合前面分析可知, 这是由熔化的 LiF 包裹未反应氟云

母导致的。添加 NaF+BaF₂(图 7b)后, 其外观与添加单一 BaF₂类似, 样品膨胀疏松、致密性差; 添加 MgF₂+BaF₂(图 7c)、CaF₂+BaF₂(图 7d)后, 样品表面较为平整。

2.2.3 硬度分析

对添加复合氟化物玻璃陶瓷进行硬度测试, 见表 1。

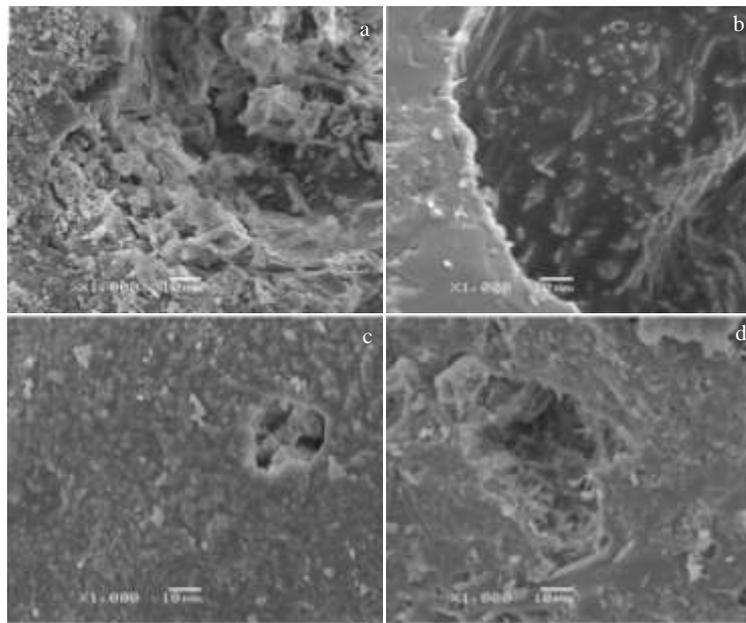


图 6 添加复合氟化物玻璃陶瓷的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the glass-ceramics with combined addition of fluoride: (a) LiF+BaF₂, (b) NaF+BaF₂, (c) MgF₂+BaF₂, and (d) CaF₂+BaF₂



图 7 添加复合氟化物玻璃陶瓷的照片

Fig.7 Photographs of the glass-ceramics with combined addition of fluoride: (a) LiF+BaF₂, (b) NaF+BaF₂, (c) MgF₂+BaF₂, and (d) CaF₂+BaF₂

结果表明, 复合添加样品的硬度均低于未添加氟化物的氟闪石玻璃陶瓷。

氟闪石玻璃陶瓷的致密化是通过玻璃相粘性流动实现的。玻璃粘度 η_c 与晶体的加入量有如下关系:

$\eta_c = \eta_g(1+mf)^n$, 其中 η_g 代表纯玻璃粘度, m 、 n 代表实验常数。实验中加入的 BaF_2 本身对玻璃的粘性流动具有阻碍作用, 减小了烧结驱动力, 降低玻璃粉末的烧结性。不论是单一添加还是与其它氟化物复合添加, 都不利于高硬度氟闪石玻璃陶瓷的制备。

表 1 添加复合氟化物玻璃陶瓷的硬度

Table 1 Hardness of the glass-ceramics with combined addition of fluoride

Material type	No addition	LiF+ BaF ₂	NaF+ BaF ₂	MgF ₂ + BaF ₂	CaF ₂ + BaF ₂
Hardness/ GPa	3.56	1.17	0.68	1.43	0.63

3 结 论

1) 加入氟化锂、氟化钠、氟化镁及氟化钡会降低氟闪石玻璃陶瓷的硬度, 其中添加氟化钡后会使制品组织膨胀, 硬度大大降低。

2) 加入氟化钙可提高氟闪石玻璃陶瓷的硬度。

3) 添加单一氟化物的氟闪石玻璃陶瓷力学性能优于添加复合氟化物 LiF+BaF₂、NaF+BaF₂、MgF₂+BaF₂ 及 CaF₂+BaF₂ 的样品。

BaF₂ 及 CaF₂+BaF₂ 的样品。

参考文献 References

- [1] Mirsaneh M, Reaney I M, James P F *et al.* *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2006, 89(2): 587
- [2] Zhang W Y, Gao H, Li B Y *et al.* *Scripta Materialia*[J], 2006, 55(3): 275
- [3] Kang J, Wang J, Cheng J *et al.* *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2017, 457(1): 111
- [4] Wu J P, Rawlings R D, Boccaccini A R *et al.* *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2006, 89(8): 2426
- [5] Khater G A. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2010, 356(52- 54): 3066
- [6] Zhang W Y, Gao H. *International Journal of Applied Ceramic Technology*[J], 2008, 5(4): 412
- [7] Zhang W Y, Gao H, Xu Y. *Journal of The European Ceramic Society*[J], 2011, 31(9): 1669
- [8] Si Wei(司 伟), Ding Chao(丁 超), Zhang Weiyi(章为夷) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2012, 40(12): 1703

Effect of Fluoride on the Reactive Crystallization of Fluoramphibole Glass-Ceramics

Si Wei^{1,2}, Ding Chao³, Wang Rui¹, Pan Wei²

(1. Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

(2. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(3. Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian 116023, China)

Abstract: Fluoramphibole glass-ceramics were prepared by reactive crystallization sintering the powder mixtures of crystallization promoters (fluormica) and waste glass with added LiF, NaF, MgF₂, CaF₂, BaF₂. The phase composition, microstructure and mechanical properties were investigated by XRD, SEM, hardness tests, etc. The results show that the excellent bonding between the fluoramphibole crystal and the glass matrix is obtained when CaF₂ is added, and it can improve the hardness of fluoramphibole glass-ceramics. The mechanical properties of fluoramphibole glass-ceramics with single addition of fluoride are better than that of combined addition.

Key words: waste glass; fluoramphibole; glass-ceramics; fluoride

Corresponding author: Si Wei, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, P. R. China, Tel: 0086-411-84107583, E-mail: siwei@djtu.edu.cn