



## 独创性声明

本人声明，所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得武汉理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名：李淑晶 日期：2011.5.31

## 学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定，即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文，并向社会公众提供信息服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名)：李淑晶 导师(签名)：李金和 日期 2011.5.31

## 中文摘要

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) 系统微晶玻璃具有耐热冲击性和优良的化学稳定性等性能, 最主要的特性是热膨胀系数在很大温度范围内可调, 在很大的温度范围内热膨胀系数可以很高、很低甚至为零膨胀或负膨胀。可广泛应用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。目前  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) 微晶玻璃主要采用压制法生产。熔制温度过高是生产工艺中的一个难题, 也是浮法生产 LAS 玻璃的一个重要难题。降低 LAS 微晶玻璃的熔制温度具有十分重要的现实意义。

本文主要研究了 LAS 玻璃高温粘度和 LAS 微晶玻璃热膨胀性能, 探讨各组分对 LAS 玻璃熔制温度和热膨胀性能的影响。

本文主要通过调整 LAS 系统玻璃组分, 制备 LAS 玻璃和 LAS 微晶玻璃, 测试 LAS 玻璃高温粘度、LAS 微晶玻璃热膨胀系数, 结合 DTA、XRD、SEM、Raman 等测试手段分析 LAS 系统玻璃玻璃组分与高温粘度及组分与微晶玻璃热膨胀系数之间的关系。

保持  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  总含量 85% 不变,  $\text{Na}_2\text{O}$  成比例取代  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 随着取代量的增大, LAS 微晶玻璃的核化温度和晶化温度均降低; 微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -石英固溶体逐渐转变为  $\beta$ -锂辉石固溶体, 晶粒尺寸变大, 并且透明性变差。热膨胀系数由  $-2.3970 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  增大到  $5.3000 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。当  $\text{Na}_2\text{O}$  4% 时, 玻璃的熔制温度在  $1555^\circ\text{C}$  左右。当  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 2% 时, LAS 玻璃熔化温度在  $1570^\circ\text{C}$  左右, 热膨胀系数为  $0.701 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。

在 LAS 系统玻璃中,  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  相互作用会产生混合碱效应, 进而影响 LAS 玻璃高温粘度和 LAS 微晶玻璃的热膨胀性能。保持  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Li}_2\text{O}$  总含量 7% 不变, 随着  $\text{K}_2\text{O}$  逐步取代  $\text{Li}_2\text{O}$ , LAS 系玻璃高温粘度先降低后升高。当  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  含量分别 4%, 3% 时, 玻璃的熔融温度最低在  $1500^\circ\text{C}$  左右。随着  $\text{K}_2\text{O}$  取代量的增加, 抑制  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相的析出, 促进锐钛矿及  $\beta$ -石英固溶体的析出。 $\text{K}_2\text{O}$  3%、 $\text{Li}_2\text{O}$  4% 和  $\text{K}_2\text{O}$  4%、 $\text{Li}_2\text{O}$  3% 时由于晶核较少,  $\beta$ -石英固溶体不稳定存在, 热膨胀系数较大。

保持  $\text{ZnO}$  和  $\text{Na}_2\text{O}$  总含量 4.5% 不变, 随着  $\text{ZnO}$  逐步取代  $\text{Na}_2\text{O}$ , LAS 玻璃的高温粘度升高。当  $\text{ZnO}$  含量为 0.5% 时, 玻璃的熔融温度最低在  $1550^\circ\text{C}$  左右。微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体逐渐转变为  $\beta$ -石英固溶体, 析晶性能增

强。LAS 玻璃的热膨胀系数与软化点温度逐渐降低，而微晶玻璃的热膨胀系数明显降低，由正膨胀变为负膨胀。当  $ZnO3.5\%$ 、 $Na_2O1\%$  时，LAS 玻璃熔化温度在  $1600^\circ\text{C}$  左右，LAS 微晶玻璃热膨胀系数为  $-0.536 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。

保持  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  总含量  $3\%$  不变，随着晶核剂  $P_2O_5$  逐步替换晶核剂  $ZrO_2$ ，LAS 玻璃的高温粘度先降低后增加，当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  含量分别为  $2\%$ 、 $1\%$  时，玻璃的熔融温度最低在  $1550^\circ\text{C}$  左右。LAS 微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石英固溶体，但是成核效果不好。当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  含量分别为  $1.5\%$ 、 $1.5\%$  时，此时  $P_2O_5$  促进了  $ZrO_2$  在玻璃中的溶解，成核效率较高，同时由于  $ZrO_2$  含量的降低，LAS 玻璃的高温粘度降低。LAS 微晶玻璃热膨胀系数先增大后减小，当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  含量分别为  $2.5\%$ 、 $0.5\%$  时，热膨胀系数是  $5.840 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。

关键词： $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  玻璃，微晶玻璃，高温粘度，热膨胀，析晶性能

## Abstract

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS) glass-ceramics containing  $\beta$  - spodumene and / or  $\beta$  -quartz solid solution, own low thermal expansion coefficient, good thermal and chemical stability, and so have been applied in many fields.  $\beta$  - spodumene containing glass-ceramics also have the potential to meet the dielectric constant and thermal expansion requirements for integrated circuit substrates.

However, due to their high melting temperatures and viscosity in LAS glasses, it makes them difficulty to be prepared, so additions of fluxes such as  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  have been used in LAS glass-ceramics to decrease the viscosity and melting temperature. But it would induce some problems like high thermal expansion coefficient and/or loss of transparency, and/or low mechanical properties at the same time. The low thermal expansion was  $0.701 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  and the temperature was  $1570^\circ\text{C}$  when  $\text{Na}_2\text{O}$  contents 2%.

In the present research the effects of basic composition on the microstructure and properties of LAS glass-ceramics without dopants were investigated by XRD, SEM, DTA, and Raman. Do some research on high temperature viscosity and the thermal expansion.

The results show that respectively. The time of crystallization was more important in heat-treatment than other factors.

The viscosity and melting temperature of LAS glass-ceramics decrease with the increase of  $\text{Na}_2\text{O}$  addition. The viscosity temperature between  $1555^\circ\text{C}$  and  $1600^\circ\text{C}$  and the crystallization temperature and crystallizing activation energy of the resulting glass decreased. And the kinetic and phase structure analysis indicated that the main phase was  $\beta$  - spodumene and / or  $\beta$  -quartz solid solution. the crystalline and the radius of crystal grain if specimens were decreased. the expansion of glass-ceramics was increased, and between  $-2.3970 \times 10^{-7}$  and  $5.3000 \times 10^{-7}$ .

Mixed alkali effect was used in LAS glass and LAS glass-ceramics. The viscosity, melting temperature the expansion of LAS glass-ceramics decrease at first and then increase with the increase of  $\text{K}_2\text{O}$  addition. the melting temperature was  $1500^\circ\text{C}$  when  $(\text{Li}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})\text{wt}\%$  were (5,2)wt% and (4,3)wt%.

The viscosity and melting temperature of LAS glass-ceramics increase with the increase of Na<sub>2</sub>O decrease and the ZnO increase. The melting temperature could decrease to 1550°C. The thermal expansion of LAS glass-ceramics was decreased and the crystalline and the radius of crystal grain if specimens were increased. 当 ZnO 3.5%、Na<sub>2</sub>O 1% 时, The low thermal expansion was  $-0.536 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  and the temperature was about 1600°C when (ZnO, Na<sub>2</sub>O) content (3.5%, 1%)。

The viscosity, melting temperature the expansion of LAS glass-ceramics decrease at first and then increase with the increase of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> addition. the temperature between 1550°C and 1600°C. The main phase of glass-ceramics changed β-spodumene to β-quartz solid solution, but the processing was not good. the low thermal expansion was  $5.840 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  when (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>)wt% were (2.5, 0.5)wt%.

**Keyword:** Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass, glass-ceramics, high temperature viscosity, thermal expansion, crystallization

## 目 录

中文摘要.....	I
Abstract .....	III
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 研究的背景与意义.....	1
1.2 国内外研究现状及存在的问题.....	2
1.2.1 LAS 微晶玻璃研究现状.....	2
1.2.2 浮法工艺研究现状.....	4
1.2.3 结构与组分研究分析.....	5
1.2.4 均匀成核与非均匀成核.....	7
1.3 存在的问题.....	8
1.4 研究目标与内容.....	8
第 2 章 实验与测试.....	10
2.1 试验流程图.....	10
2.1 微晶玻璃玻璃组成的选择.....	11
2.2 实验仪器与设备.....	14
2.3 基础玻璃的制备.....	14
2.4 性能与结构测试.....	14
2.4.1 高温粘度测试.....	14
2.4.2 热膨胀测定.....	15
2.4.3 差热 (DTA) 分析.....	15
2.4.4 X 射线衍射 (XRD) 定性分析.....	16
2.4.5 扫描电镜 (SEM) 分析.....	16
2.4.6 Raman 测试.....	17
第 3 章 碱金属氧化物对 LAS 微晶玻璃粘度及结构性能的影响.....	18
3.1 引言.....	18
3.2.1 Na <sub>2</sub> O 对 LAS 玻璃高温粘度的影响.....	21
3.2.2 Na <sub>2</sub> O 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响.....	23
3.2.2 小结.....	29

3.3 Li <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O 对 LAS 玻璃高温粘度及结构性能的影响.....	29
3.3.1 Li <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O 对 LAS 玻璃高温粘度的影响.....	29
3.3.2 Li <sub>2</sub> O、K <sub>2</sub> O 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响.....	31
3.3.3 小结.....	36
3.4 本章小结.....	37
第 4 章 Na <sub>2</sub> O、ZnO 对 LAS 微晶玻璃粘度及结构性能的影响.....	38
4.1 引言.....	38
4.2 Na <sub>2</sub> O、ZnO 对 LAS 系统玻璃高温粘度的影响.....	38
4.2 Na <sub>2</sub> O、ZnO 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响.....	40
4.3 本章小结.....	46
第 5 章 晶核剂对 LAS 微晶玻璃粘度及性能的影响.....	47
5.1 引言.....	47
5.2 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 对 LAS 玻璃高温粘度的影响.....	48
5.3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响.....	49
5.5 本章小结.....	54
第 6 章 结 论.....	55
参考文献.....	57
致 谢.....	57
攻读硕士学位期间发表的论文.....	61

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 研究的背景与意义

通常所说的低膨胀微晶玻璃,一般是指  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS)系微晶玻璃<sup>[1]</sup>。 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (LAS)系统微晶玻璃最主要的特性是热膨胀系数在很大的温度范围内可调,也就是说,在很大的温度范围内热膨胀系数可以很高、很低甚至为零膨胀系数或负膨胀系数<sup>[2]</sup>。LAS 微晶玻璃晶化程度高,质地均匀,除了有良好的热学性能,力学性能良好,被广泛应用于制造望远镜的反射镜、耐高温炊具等等<sup>[3,4,5]</sup>。

由于微晶玻璃制品需要有很高的熔制温度,对成型工艺的要求更高,所以降低 LAS 微晶玻璃高温粘度是实现 LAS 微晶玻璃产业化中的一个重要问题。在降低 LAS 微晶玻璃高温粘度的同时保证浮法低膨胀透明微晶玻璃产品在热学性能、力学性能、光学性能及化学稳定性方面更具优势<sup>[6]</sup>。

过去平板玻璃制造的方法基本有两种,即窗玻璃法和压延、磨光玻璃法。虽然生产的玻璃具有自然光泽的表面,但由于其成型方法固有的原因,使制的玻璃很难避免波筋和条纹缺陷。浮法玻璃是使玻璃液漂浮在熔融金属表面获得抛光成型。制的的玻璃表面平整无波筋。浮法玻璃工艺是目前最先进和应用最多的平板玻璃生产工艺,与其他方法生产的平板玻璃相比,具有建设快、投资省、质量好、产量高、成本低、种类多等优点<sup>[7]</sup>。虽然我国浮法玻璃和微晶玻璃产量位居世界前列,但是产品品种过于单一,大部分为建筑窗用玻璃和装饰用微晶玻璃。浮法玻璃在品种、规格和表面功能等方面都有了很大发展,应用范围也越来越广泛,人们对平板玻璃的要求已经由过去但村的采光和阻挡风雨发展到控光、调温、节能、隔声、安全、舒适等多功能,比如生产利用太阳能发电的平板玻璃,镀膜玻璃、自洁净玻璃、信息产业玻璃、计算机硬盘用玻璃基板、防盗玻璃等等<sup>[8]</sup>。而我国对这些特殊性能的玻璃和微晶玻璃仍缺乏自主研发的能力,很大程度上还依赖进口。所以在大力发展浮法玻璃的同时,越来越多的玻璃工作者将考虑将浮法成形工艺引入到 LAS 微晶玻璃板材的生产中。采用浮法工艺生产建筑装饰微晶玻璃板材,能够形成规模生产,这将极大地促进行业的技术进步并带动相关产业的发展,具有很高的经济价值和社会价值,存



在巨大的潜在市场,其应用前景极为广阔<sup>[9]</sup>。如果能用浮法工艺生产低膨胀 LAS 微晶玻璃,那将是玻璃生产的一个重大突破,也是众多玻璃工作者研究的目标。

对于 LAS 微晶玻璃的浮法生产还有一个很重要的阻碍, LAS 玻璃具有的熔化温度高、粘度大等特点导致其难以满足浮法成型工艺。熔化温度高,粘度大对耐火材料的要求更高,必然会增加企业的投资成本。同时也不利于玻璃液在锡槽上面的成型。采用浮法成型工艺生产 LAS 微晶玻璃还面临诸多难题,目前还处于研究试验阶段。

所以本课题就有关 LAS 微晶玻璃组分与高温粘度、热膨胀系数的关系进行研究,通过改变组分中碱金属氧化物的含量,引入助熔剂、改变晶核剂用  $P_2O_5$  取代  $ZrO_2$  来制得 LAS 玻璃和 LAS 微晶玻璃。通过 DTA、XRD、SEM、Raman 等测试手段,分析讨论碱金属氧化物、助熔剂、晶核剂  $P_2O_5$  对 LAS 微晶玻璃高温粘度、析晶性能及热膨胀性能的影响。探讨混合碱效应对 LAS 微晶玻璃粘度及性能的影响。同时比较碱金属氧化物、助熔剂、晶核剂  $P_2O_5$ 、对 LAS 微晶玻璃高温粘度及热膨胀性能等的影响的程度。为尽早实现浮法工艺生产 LAS 系平板微晶玻璃提供理论指导。

## 1.2 国内外研究现状及存在的问题

### 1.2.1 LAS 微晶玻璃研究现状

在早期的微晶玻璃材料研究中,人们发现这种从玻璃到陶瓷形态转变中,材料中微小的金属晶体成为玻璃中主晶相析晶的晶核剂,大量分布均匀的晶核的存在,保证了晶体的均匀成长及晶体骨架的形成。使得玻璃制品在温度升高时能保持一定的强度。此后,众多研究者对微晶玻璃的组成、晶核剂、析晶理论以及成型工艺等方面进行了广泛、深入的研究。

自微晶玻璃出现以来,在性能、制造工艺等方面都有了较大的突破。其中人们对  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系统微晶玻璃研究的最为透彻。该系统微晶玻璃无论在研制、开发、工业化生产方面,还是在理论研究等方面都取得了很大的成就。 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  系统微晶玻璃的主晶相多为  $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -石英固溶体与  $\beta$ -锂辉石固溶体等,具有良好的化学稳定性、较高的强度和较低的热膨胀系数,因此引起玻璃研究者的广泛关注。

1967年 Beall 等研究出一个有效控制析晶的方法,采用这方法可在  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-MgO-ZnO}$  系统中析出极小的  $\beta$ -石英固溶体晶体。并且研究了  $\text{ZrO}_2$  固溶体在  $\beta$ -石英固溶体析晶过程中的作用。Tashiro 和 Wada 深入研究了  $\text{ZrO}_2$  作为晶核剂对微晶玻璃的影响。在 20 世纪 60 年代起,一些研究者分别对  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  两种晶核剂结合进行了深入的研究。在 1992 年获得了一组有效的晶核剂配比,  $\text{TiO}_2$  和  $\text{ZrO}_2$  均为 2% 在  $780^\circ\text{C}$  时高分散的  $\text{ZrTiO}_4$  晶体能够成核。在随后的  $980^\circ\text{C}$  热处理时,  $\beta$ -石英固溶体的尺寸小于  $0.1\ \mu\text{m}$ 。Beall 和 Yun-Mo Sung 等人对 LAS 微晶玻璃研究做出了重要贡献。

目前已经商业化生产并用于高科技领域的  $\beta$ -石英固溶体微晶玻璃和  $\beta$ -锂辉石固溶体型 LAS 微晶玻璃的生产机构有美国 Corning 玻璃公司、德国 Schott 公司、日本 Nippon Electric Glass 公司<sup>[10, 11, 12]</sup>。下面简要介绍下已商业化的  $\beta$ -石英固溶体和  $\beta$ -锂辉石固溶体型 LAS 微晶玻璃在各领域的应用。

利用  $\beta$ -石英为主晶相 LAS 微晶玻璃的低膨胀甚至负膨胀性以及低热传导系数可以将微晶玻璃应用到防火建筑上面,能抵抗  $800^\circ\text{C}$  的高温而不软化。以  $\beta$ -石英为主晶相的 LAS 微晶玻璃的应用之一是制造大型天文望远镜的反射镜。已经制的直径 12m, 重大几千吨的巨型镜坯<sup>[13]</sup>。Shcott Glasswerke 公司制备大型天文望远镜的反射镜片 Zerodur, Zerodur 可以大批生产并具备可再制造的高品质,易于进行加工工序,抛光和镀膜。肖特生产的轻质、蜂巢机构的新镜坯经 CNC 加工处理后重量要减轻 80% 之多。全球关注的欧洲南方天文台,它的 4 个直径超过 8 米的主镜镜坯也是由肖特制造提供。

激光陀螺的需求使得超低膨胀微晶玻璃需求日益增高。由于激光陀螺具有机电陀螺无法比拟的优良特性,使得激光陀螺得到了蓬勃发展,正是激光陀螺仪的需求与日益重要的作用使得对低膨胀微晶玻璃的需求日益增多。因此超低膨胀微晶玻璃在激光陀螺方面的应用市场非常大。

近几年国内外有关 LAS 系玻璃的研究主要集中在核化与晶化方面。Kanguo Cheng、J.ROCHERULLE、HAROLD HELIES 等人采用 DTA、XRD 测试方法,研究了 LAS 系玻璃的晶化机理与动力学参数。在国内方面,胡安民、郭兴忠等人研究了晶核剂、热处理制度对 LAS 系玻璃晶化与性能的影响。而有关 LAS 系微晶玻璃生产工艺的研究报道还是很少。LAS 系玻璃具有的熔化温高粘度大等特点导致其难以满足浮法成型工艺,有关浮法工艺的研究报道很少,只是在少量专利中有所介绍。

## 1.2.2 浮法工艺研究现状

英国 Pilkington (皮尔金顿) 兄弟在 20 世纪 50 年代对浮法玻璃生产技术的发明未知付出了坚持不懈的努力。从 1953 年到 1959 年取得成功, 共耗时 7 年。自此浮法玻璃技术得到迅速推广。

自 1959 年英国皮尔金顿成功的研制出新的浮法成形工艺以来, 浮法工艺在不断地得以改进与完善。在当今国际市场上, 玻璃与玻璃加工业主要由 5 家玻璃公司垄断, 其总生产能力占世界玻璃生产能力的 70% 以上。仅日本旭硝子一家公司的市场占有率就达到 21%, 皮尔金顿公司为 12%、美国 PPG 公司为 11%、法国圣戈班公司为 11%、美国加迪安公司为 9%。世界最大的玻璃企业旭硝子公司有 37 条生产线, 资产 157.8 亿美元, 年销售额 67 亿美元。

我国浮法生产工艺从 1965 年开始实验室试验, 用了将近 7 年时间也就是 1971 年生产性试验线建成投产并取得成功, 1981 年试验线采用的生产技术通过国家级技术鉴定, 并命名为洛阳浮法<sup>[14]</sup>。

由于浮法技术的发展以及特点, 将浮法玻璃生产工艺应用于特种玻璃等领域的石头变得越来越强劲, 特种浮法玻璃生产工艺的研究以及应用成为热点话题。产品的功能化和工艺的特殊化成为浮法玻璃技术发展的重要趋势。在产品功能化方面, 浮法玻璃向信息玻璃、光学玻璃等领域延伸。目前此类产品有: TFT、液晶显示玻璃基板、防火玻璃等。在工艺特殊化方面, 特种玻璃生产线朝着小型化甚至微型化方向发展, 改线主要是为了结合不同种类玻璃的特性, 充分考虑温度场和流体场的变化规律进行设计。而且这些小型或者微型的复发技术生产线在玻璃生产领域会得到越来越多的应用。

目前, 钠钙硅玻璃浮法成形的机理研究以及工艺参数已较为成熟。但这种机理和工艺参数的研究主要针对普通的钠钙硅玻璃, 由于 LAS 玻璃组分与钠钙硅玻璃差异很大, 其粘度、密度和表面张力在各个温度下有着很大的不同, 导致整个成形工艺也有很大程度的不同。

LAS 玻璃因为其高铝特点使其具有很高的熔化温度、从而高温粘度大导致其难以满足浮法成形工艺, 国内外有关 LAS 玻璃浮法工艺的研究报道很少, 只是在少量专利中有所涉及。

专利 US2005/0250639A1<sup>[15]</sup>提到 LAS 浮法平板玻璃的生产专利, 并给出了玻璃主要成分:  $\text{Li}_2\text{O}$  ~2.5-2.6 wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ~15-30 wt%,  $\text{SiO}_2$  ~55-75 wt%,  $\text{TiO}_2+\text{ZrO}_2 < 2$  wt%,  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O} < 4$  wt%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  ~0-4 wt%。因为为玻璃液在锡液上

漂浮成型,澄清剂为 0.1-2.0 wt%的  $\text{SnO}_2$ 。玻璃液在还原气氛的锡液上成型。此外,在其他的专利如 CN 1326903A、CN 1876585A、CN 1896020A 也涉及浮法平板玻璃、特种浮法玻璃的制备过程及制备方法。

### 1.2.3 结构与组分研究分析

在低膨胀锂铝硅系统中,存在两个重要的晶相, $\beta$ -石英固溶体和 $\beta$ -锂辉石固溶体,两者都是由 $\beta$ -石英衍生出来的。 $\beta$ -石英晶体是由大量的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体连接成的比较开放的六方螺旋结构。当 $\beta$ -石英中的 $\text{Si}^{4+}$ 被 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 离子取代,便生成不同成分和性质的 $\beta$ -石英固溶体。锂铝硅微晶玻璃为架状硅酸盐结构, $\beta$ -石英固溶体和 $\beta$ -锂辉石固溶体填充在架状结构中,其结构相对致密。 $\beta$ -石英固溶体是亚稳相。在较高温度, $\beta$ -石英将转变成更稳定的 $\beta$ -锂辉石晶相,因此,在很大的组成范围内,锂铝硅微晶玻璃结构中均存在 $\beta$ -石英、 $\beta$ -锂辉石两种固溶体结构。

玻璃成分对玻璃材料或制品的性质、功能和成本均产生重大影响:耐热玻璃餐具和炊具要求耐急冷急热温度 $150^\circ\text{C}$ 以上,线膨胀系数小于 $40 \times 10^{-7}^\circ\text{C}^{-1}$ ,必须采用鹏硅酸盐玻璃( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ )成分,对超耐热玻璃炊具要求耐急冷急热温度 $400^\circ\text{C}$ 以上,线膨胀系数在 $10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ 以下,此时鹏硅酸盐玻璃已经不能满足要求,只有以 $\beta$ -石英固溶体为主晶相的锂硅酸盐微晶玻璃( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$ )成分,能达到制品性质和功能的要求。本实验主要是研究低膨胀 LAS 微晶玻璃,在组分上参照美国 Corning 玻璃公司的低膨胀 LAS 微晶玻璃的组分范围:60~75  $\text{SiO}_2$ ,18~25  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,3~6  $\text{Li}_2\text{O}$ ,0~2  $\text{Na}_2\text{O}$ ,0~2  $\text{K}_2\text{O}$ ,0~2  $\text{MgO}$ ,0~2  $\text{CaO}$ ,0~2  $\text{SrO}$ ,0~3  $\text{BaO}$ ,0~2  $\text{ZnO}$ ,1~6  $\text{TiO}_2$ ,0~4  $\text{ZrO}_2$ ,0~2  $\text{SnO}$ ,0~5  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,0~2  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,0~2  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 。和参照专利 259727 的组分范围:55~69  $\text{SiO}_2$ ,19~25  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,3.2~5  $\text{Li}_2\text{O}$ ,0~1.5  $\text{Na}_2\text{O}$ ,0~1.5  $\text{K}_2\text{O}$ ,0~2.2  $\text{MgO}$ ,0~2  $\text{CaO}$ ,0~2  $\text{SrO}$ ,0~2.5  $\text{BaO}$ ,0~<1.5  $\text{ZnO}$ ,1~3  $\text{TiO}_2$ ,0~2.5  $\text{ZrO}_2$ ,0.1~<1  $\text{SnO}$ ,0~3  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,0.01~0.6  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,0~0.005  $\text{CoO}$ ,0~1  $\text{F}$ ,0~2  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,2.5~5  $\text{TiO}_2\text{+ZrO}_2\text{+SnO}$ 。

玻璃成分设计总原则是根据科学发展观要求:以条质量效益为中心,节约能源保护环境为目标,加大实施可持续发展的粒度,大力发展循环经济,进行绿色设计,将生态环境标准与玻璃性质、功能和成本等指标放在同等地位来考虑,设计的成分达到效益优先、节约能源、能耗降低、环境友好的现代化发展模式。在设计开始要将环境性能和保护生态环境作为成分设计目标和出发点,

将环境指标结合产品功能、质量和成本作为成分设计的主导思想,在构思和具体设计阶段必须将绿色设计贯穿始终<sup>[16]</sup>。

首先玻璃成分必须在玻璃形成区,形成玻璃,在没有热处理之前不能析晶。玻璃的性质要达到要求的目标也就是将热膨胀系数控制在  $40 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  之内。在此基础上调整组分得到组分-高温粘度-热膨胀性能的关系。组分设计要符合绿色设计、了出色制造和绿色产品的要求,保护环境和环境协调。瑞典学者根据环境要求,提出禁用和限制使用元素如下:禁止使用的元素有 Pb 和 Hg、明显减少使用的元素为 Cd、严格控制使用的元素为 As、限制沉积物最大含量的元素有 Cr、Ni、Cu、Zn。此外 F 的使用也越来越受限制。在设计成分时必须考虑到引入成分所用的原料质量的稳定性和大量供应的问题。在微晶玻璃中,稀土元素的引入会大大提高微晶玻璃的性能,但是地球上稀有元素的含量是有限的,而且极其昂贵,对于工厂生产的大众产品而言,不能总依赖于稀有元素。所以越来越多的学者专注于稀有元素取代品的研究。

关于降低 LAS 低膨胀微晶玻璃的高温粘度,我国学者以及研究人员做了大量的工作,如下所示,对研究 LAS 微晶玻璃的成核机理等起着重要的影响。

浙江大学郭兴中等人研究分析随着  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的增加,玻璃的熔化温度降低,熔化质量提高,析晶峰温度降低。热处理后的玻璃试样,随着  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的增加,主晶相由石英固溶体逐渐转变为锂辉石固溶体,颗粒尺寸变大,热膨胀系数变大,化学稳定性提高,透明性变差。随着  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的降低, LAS 系玻璃的相转变温度、析晶峰温度逐步增大,最佳核化温度逐渐升高,最佳核化时间没有明显的变化。从而确定  $\text{Li}_2\text{O}$  成分是锂铝硅玻璃中一种重要元素,能降低玻璃粘度、提高熔制率。

清华大学胡安民等人研究分析引入 F 离子使得玻璃的析晶峰值温度降低。引入 F 离子后,一方面促进了玻璃析晶和晶化石英固溶体析出以及石英固溶体向  $\beta$  锂辉石固溶体转变加快,晶化后的晶粒尺寸加大,析晶活化能 E 降低。表明 F 离子促进了玻璃晶化和离子扩散。

武汉理工大学何峰等研究分析随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加,玻璃的熔化温度降低,熔化质量提高。经处理后的微晶玻璃样品,随  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量的增加,透明性变差。当  $\text{B}_2\text{O}_3$  的含量超过 3% 时,出现比较严重的分相现象。

武汉理工大学万军鹏等在混合碱土金属氧化物对硼硅酸盐玻璃热膨胀系数的影响中指出:碱金属与碱土金属氧化物形成的“混合碱-碱土效应”使得玻璃的膨胀软化温度显著提高;三元混合碱土的性能比二元混合碱土的性能好;通过

阿本法计算的热膨胀系数值,含有 2 种碱土的玻璃的计算值小于实测值,而含有 3 种碱土的玻璃的计算值明显大于实测值。

### 1.2.4 均匀成核与非均匀成核

在玻璃或熔体中析出晶体,一般要经过两个过程:先形成晶核,然后是晶体长大。晶核的形成是表征新相已经产生,而晶体长大是新晶相的进一步扩展。

根据成核的机理的不同,成核过程可分为均匀成核和非均匀成核。均匀成核是在比较理想的装态下,在宏观均匀的玻璃中没有外来物的参与,而且与结构内部的晶相,缺陷无关的成核过程。非均匀成核是指依靠境界。相界或基质的结构缺陷等不均匀部位而成核的过程,这里所说的相界是指容器壁、气泡、杂质或者添加物与基质之间的界面,或者由于分相而产生的相界面。在实际生产中常见的是非均匀成核。

均匀成核的核的形成及其存在决定于过程中物质自由能的变化 $\Delta G$ 。假设晶核为球形,它的半径为 $r$ ,有式(1-1)

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (1-1)$$

式中 $\Delta G_v$ —相变过程中单位体积的自由能变量

$\gamma$ —新相与熔体之间的界面自由能

当晶核很小时,界面自由能 $\gamma$ 占优势,但是随着晶粒半径的增加,界面能就成为总能量的变化的一个较小的部分,当晶核超过某个临界半径,体系自由能 $\Delta G_v$ 就占优势,它的继续增加导致自由能的降低,从而形成一个较稳定的系统[17]。

非均匀成核中因为存在晶界相界等界面,降低了界面能 $\gamma$ 。使晶核形成速率加快,从未降低了整个过程的自由能 $\Delta G$ , $\Delta G$ 与熔体对晶核的润湿角 $\theta$ 有关系,可以得到如下关系式(1-2):

$$\Delta G_h^* = \Delta G_h^* f(\theta) \quad (1-2)$$

式中 $\Delta G_h^*$ —非均匀核化势垒

$\Delta G_h^*$ —均匀成核势垒

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4}$$

在数值上,  $f(\theta) \leq 1$ , 也就是说只与晶核的形状有关。因此,  $f(\theta)$  被称为形状因子, 催化表面的作用大小取决于“杂质—熔体—析出物”之间的接触角  $\theta$ 。由于非均匀成所需克服的自由能  $\Delta G_h^* \leq \Delta G_h^*$  故非均匀成核优先发生<sup>[18]</sup>。

### 1.3 存在的问题

LAS 微晶玻璃主晶相为  $\beta$ -石英固溶体、 $\beta$ -锂辉石固溶体, 具有低膨胀、耐热冲击性和优良的化学稳定性, 广泛应用于许多领域, 但因为 LAS 系统玻璃组成具有高铝硅低碱的特点, 致使其熔制温度高、粘度大, 现有的浮法玻璃生产工艺难以满足其生产, 同时因为熔融温度高和高温粘度大不利于玻璃成型, 同时也必然增加玻璃生产的成本。浮法生产 LAS 系平板玻璃不能单纯的单纯地照搬钠钙硅浮法玻璃的成形工艺制度, 而是要根据 LAS 玻璃高温粘度等特点来制定相应的工艺参数。

目前浮法 LAS 系平板玻璃的生产和研究方面还处于初级阶段, 要转化为实际生产还面临很多问题, 确定玻璃组分同高温粘度以及热膨胀系数关系曲线。为浮法玻璃生产工艺生产 LAS 微晶玻璃做好准备

在 LAS 浮法玻璃生产过程中, 主要存在以下的问题: 熔化温度极高、高温粘度大、锡槽工艺参数不明确。有关 LAS 玻璃的组分、高温粘度、热膨胀系数之间关系的系统的研究报道很少。

在本实验中, 拟对以下几个关键问题进行研究与探索:

- 1) 助熔剂的选择, 碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$  会使 LAS 微晶玻璃的析晶性能变差, 热膨胀系数增大, 所以要选择有积聚作用, 同时能降低微晶玻璃的热膨胀系数的氧化物; 选择能降低 LAS 玻璃熔融温度的晶核剂;
- 2) 得到基础玻璃之后, 如何确定适当的热处理制度;
- 3) 如何定量表征玻璃的熔融温度降低;
- 4) 从结构方面解释高温粘度及热膨胀系数变化的原因。

### 1.4 研究目标与内容

目前关于 LAS 系玻璃浮法成型方面的研究报道甚少, 国外仅提出少量发明专利。LAS 微晶玻璃熔化温度高为生产工艺带来很大困难, 熔化温度高对耐火材料的要求高, 同时能耗大。所以本课题主要是通过调整组份降低 LAS 系微

晶玻璃的熔融温度，得到低膨胀 LAS 微晶玻璃。明确 LAS 系统微晶玻璃组分-高温粘度-性能之间的关系，从而达到降低 LAS 高温粘度和保证良好性能如热膨胀性等目的。为实现 LAS 微晶玻璃的浮法工艺生产提供准备。

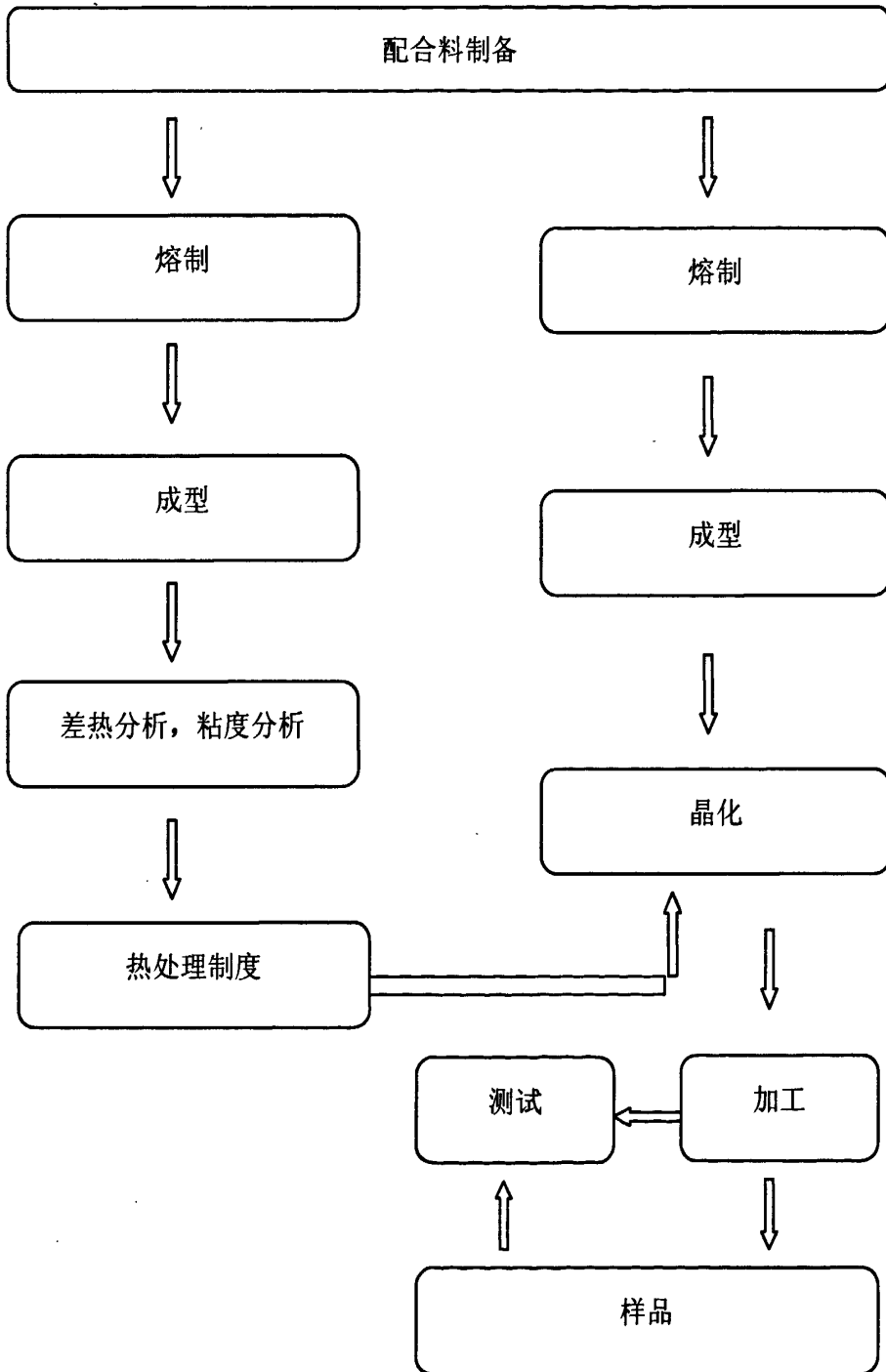
主要研究内容如下：

1. 本文通过改变组分中碱金属氧化物的含量，引入助熔剂、改变晶核剂用  $P_2O_5$  取代  $ZrO_2$  制得 LAS 玻璃和 LAS 微晶玻璃。
2. 通过 DTA、XRD、SEM、Raman 等测试手段，分析讨论碱金属氧化物、助熔剂、晶核剂  $P_2O_5$  对 LAS 微晶玻璃高温粘度、析晶性能及热膨胀性能的影响。
3. 探讨混合碱效应对 LAS 微晶玻璃粘度及性能的影响。



## 第 2 章 实验与测试

### 2.1 试验流程图



## 2.1 微晶玻璃玻璃组成的选择

本课题主要探讨的是不同组分下 LAS 微晶玻璃高温粘度与热膨胀系数的相互关系。一般玻璃组成设计主要是依据相图或是玻璃形成区来确定。根据锂铝硅系统的三元相图 2-1<sup>[19]</sup>对基础玻璃进行热处理,可以生成主晶相为  $\beta$ -石英固溶体和  $\beta$ -锂辉石固溶体的微晶玻璃,结合低膨胀 LAS 微晶玻璃组分范围确定基础玻璃的组分范围是:  $\text{Li}_2\text{O}$  3~6wt%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  18~25wt%,  $\text{SiO}_2$  60~75wt%<sup>[20]</sup>此基础上需另引入一定量的其它氧化物。本实验分为三个部分,第一部分是改变碱金属氧化物的含量,研究混合碱效应对 LAS 系统微晶玻璃高温粘度及热膨胀性能的影响,第二部分是在第一部分最佳组分的基础上改变  $\text{ZnO}$  的含量研究,研究  $\text{ZnO}$  对 LAS 系统微晶玻璃高温粘度及热膨胀性能的影响。第三部分用  $\text{P}_2\text{O}_5$  作为晶核剂,改变晶核剂  $\text{ZrO}_2$  的含量。研究  $\text{P}_2\text{O}_5$  作为晶核剂对 LAS 系统微晶玻璃高温粘度及热膨胀性能的影响。

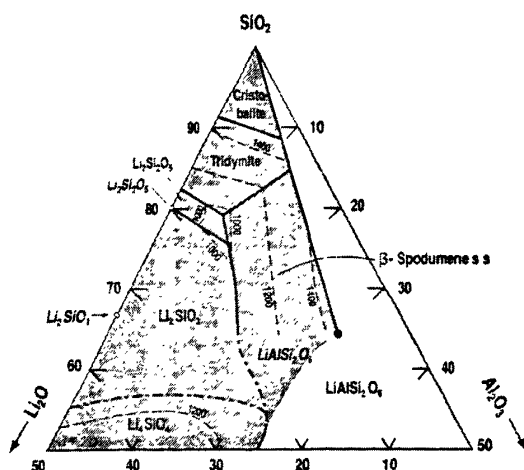


图 2-1  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的三元相图

LAS 玻璃具有的熔制温度极高、高温粘度大等特点导致其难以适应浮法成形的工艺,有关其浮法成形工艺的研究报道也很少,只是在少量专利有所报道,主要是给出了适合浮法成形特点的 LAS 基础玻璃组分。

$\beta$ -石英固溶体晶相成亚稳态并具有很低的热膨胀系数,基本的化学分子式是:  $(\text{Li}_2, \text{R})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ , 式中的 R 代表  $\text{Mg}^{2+}$  或者  $\text{Zn}^{2+}$  离子, n 介于 2~10。在 LAS 微晶玻璃中会形成  $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石、 $\beta$ -石英固溶体。其中  $\beta$ -锂霞石 ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) 的热膨胀系数是  $-64 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (20~1000)、 $\beta$ -锂辉石 ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ) 的热膨胀系数是  $9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (20~1000)。一种晶相和

另外一种晶相形成固溶体, 微晶玻璃的热膨胀系数也会发生变化。β-锂霞石和β-锂辉石可以形成一系列固溶体, 当β-锂辉石中的Li<sub>2</sub>O、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>的摩尔比例为1:1:4时, 也能和SiO<sub>2</sub>形成石英固溶体。为了保证微晶玻璃组分为β-石英固溶体或β-锂辉石固溶体, n值为4, 即Li<sub>2</sub>O:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>(mol)=1:1:4

根据LAS系统的三元相图和查阅到的有关低膨胀LAS玻璃资料, 并结合我所研究人员关于LAS微晶玻璃的前期研究, 综合考虑降低高温粘度和保证低膨胀性能的要求, 结合查阅资料和玻璃成分设计原则, 确定玻璃组分的范围为: 60~65 SiO<sub>2</sub>, 20~22 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0~7 Li<sub>2</sub>O, 0~4 Na<sub>2</sub>O, 0~4 K<sub>2</sub>O, 1~2 MgO, 0~2 ZnO, 2~3 TiO<sub>2</sub>, 2~3 ZrO<sub>2</sub>, 0~1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0~1 SnO<sub>2</sub>。本实验LAS基础玻璃组分如表2-1是Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O含量的改变, 表2-2是ZnO含量的改变, 表2-3是晶核剂P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的改变。配合料在制备过程中所用的原料及有效含量如表2-4所示。

表 2-1 LAS 基础玻璃的组成 Na<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O (wt%)

编号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
A1	60.3	20.7	6	4	1	1.5	0.5	2	2	1	1
A2	61	21	6	3	1	1.5	0.5	2	2	1	1
A3	61.7	21.3	6	2	1	1.5	0.5	2	2	1	1
A4	62.4	21.6	6	1	1	1.5	0.5	2	2	1	1
B1	60.3	20.7	6	1	1	1.5	0.5	2	2	1	1
B2	60.3	60.7	5	1	2	1.5	0.5	2	2	1	1
B3	60.3	60.7	4	1	3	1.5	0.5	2	2	1	1
B4	60.3	60.7	3	1	4	1.5	0.5	2	2	1	1

注: A1、A2、A3、A4 为 Na<sub>2</sub>O 成比例取代 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系列; B1、B2、B3、B4、B5 为 Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 组分改变系列。在制备过程中所用的原料及有效含量如表 2-4 所示。

表 2-2 LAS 微晶玻璃 ZnO 含量的改变 (wt%)

编号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
Z1	60.3	20.7	6	4	1	1.5	0.5	2	2	1	1
Z2	60.3	20.7	6	3	1	1.5	1.5	2	2	1	1
Z3	60.3	20.7	6	2	1	1.5	2.5	2	2	1	1
Z4	60.3	20.7	6	1	1	1.5	3.5	2	2	1	1

注：Z1、Z2、Z3、Z4 为 ZnO 成比例取代 Na<sub>2</sub>O 系列；在制备过程中所用的原料及有效含量如表 2-4 所示。

表 2-3 LAS 微晶玻璃 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 含量的改变 (wt%)

编号	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	ZnO	TiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SnO <sub>2</sub>
P1	60.3	20.7	5	1	2	1.5	3.5	2	2	1	1
P2	60.3	20.7	5	1	2	1.5	3.5	2	1.5	1.5	1
P3	60.3	20.7	5	1	2	1.5	3.5	2	1	2	1
P4	60.3	20.7	5	1	2	1.5	3.5	2	0.5	2.5	1

注：P1、P2、P3、P4 为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 成比例取代 ZrO<sub>2</sub> 系列；在制备过程中所用的原料及有效含量如表 2-4 所示。

LAS 基础玻璃组成上具有高铝硅低碱的特点，LAS 系微晶玻璃热膨胀系数可以达到零膨胀，甚至负膨胀，具有尺寸稳定性，耐热冲击性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、烧烤炉面板、高温观察窗等。但同时也正是因为组成上的这个高铝低碱的特点，使其熔制温度和高温粘度偏高，从而导致浮法成形工艺较钠钙硅玻璃困难许多。使得浮法成型困难，同时消耗大量能量耗费大量成本。

表 2-4 实验中所用的各种原料

玻璃组成	引入物	分子量	有效含量
氧化锂	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	73.9	99.8%
二氧化硅	SiO <sub>2</sub>	60.1	99.5%
三氧化二铝	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	101.9	95.0%
氧化钠	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106.0	58.4%
氧化钾	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	138.2	66.8%
氧化镁	MgO	40.3	98.5%
氧化锌	ZnO	81.4	99.5%
二氧化钛	TiO <sub>2</sub>	79.9	98.0%
二氧化锆	ZrO <sub>2</sub>	123.2	99.0%
五氧化二磷	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	115.0	61.6%
氧化锡	SnO <sub>2</sub>	150.7	99.5%

## 2.2 实验仪器与设备

本次实验所用到的主要仪器和设备如下：

- |          |              |                        |
|----------|--------------|------------------------|
| 1. 熔化炉：  | 型号           | 德国 Nabertherm HT 16/17 |
|          | 额度功率         | 12KW                   |
|          | 额定电压         | 400V                   |
|          | 最高温度         | 1750℃                  |
|          | 炉膛尺寸 (L×W×H) | 400×200×400mm          |
| 2. 退火炉：  | 型号           | 德国 Nabertherm LH 15/14 |
|          | 额度功率         | 8KW                    |
|          | 额定电压         | 400V                   |
|          | 最高温度         | 1400℃                  |
|          | 炉膛尺寸 (L×W×H) | 250×250×250mm          |
| 3. 电子天平： | 型号           | JA2003N                |
|          | 量程           | 200g                   |
|          | 精度           | 1mg                    |

此外，在样品的制备过程中还用到 J5075/2F 内径切割机，XPM  $\phi$  12×3 三头研磨机等。

## 2.3 基础玻璃的制备

按照实验思路玻璃组成计算称量，考虑到熔制过程中  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  的挥发，在配料过程中补偿量分为 6%、12%，然后将配合料混合均匀，按照一定的升温速率在硅钼炉中进行熔制。将熔制均匀的玻璃液浇铸在预热的石墨模具上成形，随后将成形后的玻璃试样放入 500℃ 的退火炉中保温 30min，然后关闭电源随炉冷却至室温，以消除因温度差在玻璃内部产生的热应力。

## 2.4 性能与结构测试

### 2.4.1 高温粘度测试

本实验所用仪器是美国 Theta 公司生产的 VAD-H 型旋转高温粘度计。取 LAS 玻璃试样约 100g，放置于 100ml 的铂金坩埚中采用旋转法测量 LAS 玻璃的高

温粘度，测量的粘度范围在  $10^1$  dPa·s~ $10^5$  dPa·s。根据斯托克斯定律，即球在一个无边界的广阔液体中等速运动时，液体的粘度按式 (2-1) 表示：

$$\eta = \frac{2}{9}gr^2 \frac{(D_k - D_l)}{V} \quad (2-1)$$

式中： $\eta$ ——粘度 (Pas)；  
 $g$ ——重力加速度 ( $m/s^2$ )；  
 $r$ ——球半径 (m)；  
 $V$ ——球运动速度 (m/s)；  
 $D_l$ ——液体的密度 ( $kg/m^3$ )；  
 $D_k$ ——球的密度 ( $kg/m^3$ )。

### 2.4.2 热膨胀测定

将样品加工成  $5mm \times 5mm \times 35mm$  的玻璃条和微晶玻璃条，在 PEY 超高温卧式膨胀仪上测量样品的线膨胀系数，膨胀系数的计算公式 (2-2) 如下：

$$a = \frac{L_2 - L_1}{L_0(T_2 - T_1)} + a_0 \quad (2-2)$$

式中： $a$ ——试样在  $T_1$ - $T_2$  范围内平均线膨胀系数；  
 $L_0$ ——试样的初始长度；  
 $L_2$ - $L_1$ ——温度  $T_2$  和  $T_1$  的长度差；  
 $a_0$ ——石英玻璃的线膨胀系数；  
 $a$  石英玻璃 =  $5.98 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ( $0 \square 400^\circ\text{C}$ )

### 2.4.3 差热 (DTA) 分析

由于微晶玻璃是通过控制晶化而得到多晶材料，再结晶过程中放出大量热量，产生明显的热效应。所以可以通过 DTA 曲线来确定析晶开始温度和晶体长大的最高温度<sup>[21]</sup>。

因为本实验设计到 4 组实验，所以各组分都需做差热分析。将 LAS 玻璃试样用 XPM- $\phi 120 \times 3$  三头研磨机进行研磨半个小时，取出试样进行测试。选用的仪器为日本 RIGAKU 的 NETZSCHSTA 449C 型差热分析仪，由室温升温至  $1000^\circ\text{C}$ ，升温速率为  $10^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ，气氛为空气，参考物为高纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末。

## 2.4.4 X 射线衍射 (XRD) 定性分析

X 射线衍射线的位置决定于晶胞的形状和大小, 也即决定于各晶面的面间距, 而衍射线的相对强度则决定于晶胞内原子的种类、数目及排列方式。每种静态物质都有其特有的结构, 不是前者有异, 就是后者有别, 因而也就有其独特的衍射花样。分析试样的衍射花样, 可以判定试样中包含着哪些结晶物质, 还能通过衍射线的强度分析所含晶体物质的相对含量<sup>[22]</sup>。

X 射线衍射分析的基本原理是依据布拉格公式 (2-3)。要产生衍射, 则入射线和晶面的交角需满足以下公式:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2-3)$$

每种晶体物质产生固有的衍射花样, 因此对任何一种结晶物质, 都可以根据 X 射线衍射线中的  $d$  和  $I/I_0$  数据进行定性分析。

本实验采用日本 RIGAKU 的 D/max-RB 型 X 射线衍射仪, 将 LAS 玻璃试样研磨成过 300 目筛的粉末, 测定 LAS 系玻璃试样的衍射图谱。实验参数: Cu 靶,  $K\alpha$  线辐射, 扫描速度  $15^\circ/\text{min}$ , 步长 0.02, 管电压 40KV, 管电流 30mA。扫描完成后, 记录仪上得到各试样的 X 射线衍射图谱, 在衍射图谱上选择数个较强的  $d$  值, 在 Jade 软件中对比 JCPDS 卡片, 查找与其相吻合的物相, 便可得出 X 射线定性分析的结果。

## 2.4.5 扫描电镜 (SEM) 分析

扫描电镜是继透射电镜之后发展起来的一种电镜。其基本工作原理是将阳极加压加速而具有很高动能的电子聚焦成微细电子束, 在扫描线圈驱动下, 对试样表面按一定时间、空间顺序作栅网式扫描。聚焦成的微细电子束与试样产生相互作用, 产生二次电子、被散射电子和吸收电子, 其发射量随试样表面形貌变化。探测器将收集到的电子信号转化为电讯号, 经视频放大后输入到显像管屏面而获取图像, 调制与入社电子束同步扫描的现象管亮度, 从而得到反映试样表面形貌的图像<sup>[23]</sup>。

将热处理后的 LAS 玻璃试样断面在浓度为 4%(v%) 的 HF 酸溶液中浸泡 3min, 然后用蒸馏水冲洗并放入超声波清洗器进行清洗, 烘干后备用。试样在测试前用真空镀膜法在其表面蒸镀一层金属膜, 用日本 RIGAKU 的 JSM-5610LV 型扫描电镜对处理好的试样进行测试, 得到试样表面形貌的照片。

## 2.4.6 Raman 测试

玻璃试样和微晶玻璃试样的室温拉曼谱用英国 Renishaw 公司生产的 RM-1000 型拉曼光谱仪测出。激光为 He-Ne 激光器的 632.8nm 辐射线。所测频率范围为  $50\text{-}1500\text{cm}^{-1}$  数据分辨率为  $1\text{cm}^{-1}$ 。激光谱线没有做任何平滑和背景扣除处理。



## 第3章 碱金属氧化物对LAS微晶玻璃

### 粘度及结构性能的影响

#### 3.1 引言

影响玻璃黏度的主要因素是化学组成和温度，在转变区范围内还与时间有关。不同玻璃对应某一定黏度值的温度不同。在玻璃生产中许多工序都可以用黏度作为控制和衡量的标志。

由于液体间的内摩擦，将带动下层液体以速度梯度  $\frac{dv}{dx}$  向前移动。此时上下液层间的内摩擦阻力  $f$  为

$$f = \eta S \frac{dv}{dx} \quad (3-1)$$

式中：  $\eta$ —黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；

$S$ —上下平衡液体间的接触面积；

$\frac{dv}{dx}$ —沿方向（垂直于液流方向）液层间的速度梯度

由式(3-1)可见，黏度实际上是表示液体的内摩擦力，是由液体的结构本质所决定的，因而是液体内部结构的外在表现。一般来说聚合程度高的流体往往有较高的黏度。显然，液体的黏度越大，其流动性越差。

黏度是玻璃的重要物理性质之一。贯穿于玻璃生产的各个阶段，从熔制、澄清、均化、成型、加工、直到退火都与黏度密切相关。在生产中，有时应用少量的助熔剂，降低熔融玻璃的黏度，以达到澄清和均化的目的。

从液体的结构可知，液体中个质点之间的距离和相互作用力的大小均与晶体接近，每个质点都处于周围其他质点键力作用下。也就是说每个质点均落在一定大小的势垒（ $\Delta \mu$ ），要使这些质点流动，就要使他们克服该势垒的能量。克服该势垒的质点数目越多，流动度越大；反之越小，按照波尔兹曼分布定律，活化质点数目是与  $e^{\frac{\Delta \mu}{KT}}$  成比例的<sup>[25]</sup>，故有：

$$\varphi = A e^{\frac{\Delta \mu}{KT}} \quad (3-2)$$

由于  $\eta = \frac{1}{\varphi}$ ，所以有：

$$\eta = Ae^{\frac{\Delta\mu}{KT}} \quad (3-3)$$

式中： $\Delta\mu$ —质点黏滞活化能；

A—与组成有关的常数

K—波尔兹曼常数；

T—绝对温度

表明液体粘度主要决定于温度和黏程活化能。随着温度升高，液体粘度按指数关系递减。对于多数硅酸盐液体而言，在高温时熔体基本上未发生聚合，低温时聚合趋于完成， $\Delta\mu$ 都为常数。挡玻璃从高温冷却时，对粘度起主要作用的阴离子团不断发生聚合，成为巨大复杂的阴离子团（ $Si_xO_y^{2-}$ ）。伴随而来的是黏程活化能也随之增加<sup>[26]</sup>。有研究指出： $\Delta\mu = \frac{b}{T}$ ，说明粘程活化能是温度的函数， $\Delta\mu$ 与键强  $b$  成正比，与绝对温度  $T$  成反比。也就是说粘度与熔体结构有很大的关系。

就硅酸盐熔体来说，熔体中存在大小不同的硅氧四面体群和络合阴离子，如 $[SiO_4]^{4-}$ 、 $[(Si_2O_5)^{2-}]_x$ 、 $[SiO_2]_x$ ，随温度高低变化不定。四面体群的种类有岛状、链状、环状、层状和架状，主要由熔融物的氧硅比（O/Si）决定。熔体中的四面体群有较大的间隙，可容纳小型的群穿插移动。在高温时由于空隙较多较大，有利于小型四面体群的穿插移动，表现为粘度下降，当温度下降时，自由体积变小，四面体群的移动受阻，而且小型四面体群合聚为大型四面体群，网络键结合程度表达，表现为粘度上升。

在熔体中碱金属以离子状态  $R^+$  存在， $Li_2O$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$  是玻璃中常用的碱金属氧化物，在结构中  $K^+$ 、 $Na^+$  主要起断网的作用。而  $Li^+$  主要起积聚的作用。主要表现在（当取代  $K^+$  或者  $Na^+$  时）能提高玻璃的化学稳定性、表面张力和析晶能力，而且具有高温助熔、加速玻璃融化的作用。

碱土金属氧化物是以  $R^{2+}$  离子在玻璃中存在，包括两类，第一类碱土金属氧化物其离子具有 8 个电子外层，属于惰性气体型结构；第二类氧化物  $ZnO$ 、 $CdO$ 、 $PbO$ ，其属于非惰性气体型阳离子，电子云容易变形，极化率较大，配位状态不稳定，在还原条件下易还原成金属。根据以往的研究二价金属氧化物的阳离子半径大小与一些物理性质之间存在一定的相关性，如玻璃的折射率、相对密度、热膨胀系数会随着  $R^{2+}$  离子半径的增大而增大。硬度随着离子半径的增大而减小。 $R^{2+}$  还有将小四面体群结合成大四面体群的作用，因此在一定程度有提高粘度的作用。具体来说是碱金属氧化物具有降低低温粘度，会提高高温粘度的作用。

玻璃的热膨胀系数是玻璃一个重要的热学性质，它对玻璃的成型、退火、钢化、玻璃与玻璃、玻璃与金属、玻璃与陶瓷的封接，以及玻璃的热稳定性等都有重要的意义。

依据组分的不同，玻璃的热膨胀系数可在  $5.8 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \sim 150 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  范围变化，而微晶玻璃作为一种复合材料，其热膨胀系数是各项共同作用的结果，它可以达到零膨胀甚至负膨胀。

对于玻璃工业，一般可按式 (3-4) 计算玻璃的线膨胀系数：

$$\alpha = \frac{1}{L} \cdot \frac{\Delta L}{\Delta t} \quad (3-4)$$

式中 L—式样的长度；

$\Delta L$ —式样加热后的伸长；

$\Delta t$ —加热前后的温度差。

玻璃的热膨胀是离子做非线性运动的结果，也就是说玻璃的热膨胀决定于各种阳离子和氧离子之间的吸引力

$$f = \frac{2z}{a^2} \quad (3-5)$$

式中 z—阳离子电价；

a—正负离子的中心间距

由 (3-5) 可以看到 f 越大，膨胀越小；反之，则越大。 $R^+-O$  和  $R^{2+}-O$  键力弱小，随着碱金属氧化物和碱土金属氧化物的引入，因为碱金属离子的半径增大，f 不断减小，以致热膨胀系数不断增大。碱金属氧化物和碱土金属氧化物的作用类似，但是碱金属氧化物对热膨胀系数的影响较碱土金属氧化物要小。

在比较各成分对玻璃热膨胀系数的作用时首先要区别他们在玻璃中的作用。即网络形成物，中间物和网络调整物。能形成网络的氧化物使玻璃的热膨胀系数降低，中间体氧化物有足够游离氧的条件下，形成四面体参加网络，使玻璃的热膨胀系数降低；能增强网络的成分使玻璃的热膨胀系数降低，使网络断裂的成分使玻璃的热膨胀系数上升；碱金属氧化物和碱土金属氧化物主要使网络断裂，积聚作用时次要的；在玻璃中碱土金属氧化物含量不变得情况下，引入两种不同的碱金属离子产生混合碱效应，同样也可以使玻璃的热膨胀系数降低，出现极小值<sup>[27]</sup>。

### 3.2 $\text{Na}_2\text{O}$ 对 LAS 玻璃高温粘度和结构性能的影响

### 3.2.1 Na<sub>2</sub>O 对 LAS 玻璃高温粘度的影响

将配合料放入硅钼棒电炉内在1580-1620℃的熔融3-5h,将熔融好的玻璃液倒在预热的石墨模具上,并在480℃左右进行退火处理。得到 玻璃试样。

将玻璃研磨成小于0.075mm的微粉,在日本RIGAKU的NETZSCH STA 499C型热分析仪上进行差热分析,升温速率为10℃/min,加热到1000℃。得到玻璃DTA曲线: Na<sub>2</sub>O取代量为1wt%、2wt%、3wt%、4wt%的玻璃的DTA曲线如图3-1所示, DTA曲线上只有1个明显的晶化放热峰,该晶化放热峰对应着β-石英固溶体的析出,而β-石英固溶体向β-锂辉石固溶体转变一般没有放热峰<sup>[28]</sup>。根据图1可以发现,随着Na<sub>2</sub>O取代量减少,玻璃的玻璃转变温度和玻璃析晶放热峰温度逐渐升高,同时晶化峰的高度和尖锐程度不断增加,这表明Na<sub>2</sub>O含量的增加降低了LAS玻璃高温粘度的同时,促进了微晶玻璃的晶化。这是因为Na-O键的离子性强,其中的O<sup>2-</sup>易于摆脱阳离子的束缚,是“游离氧”的提供者,起断网作用,但是Na<sup>+</sup>是断键的积聚者,所以对玻璃的析晶有一定的作用<sup>[2]</sup>。

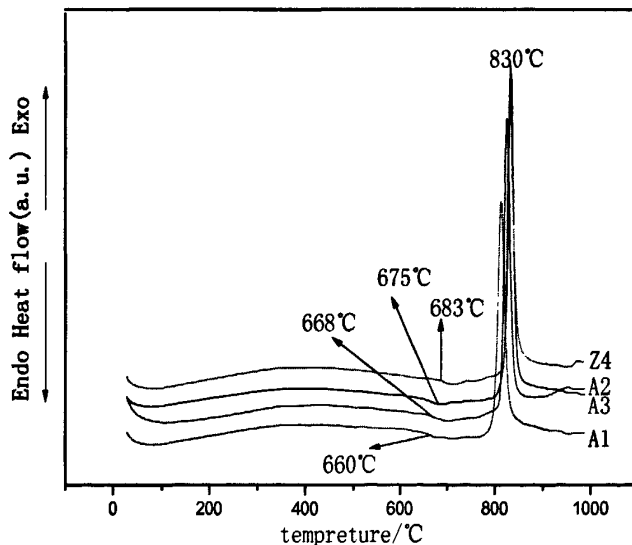


图3-1 Na<sub>2</sub>O取代量玻璃样品的DTA曲线

粘度是玻璃的一个重要的物理性质,它贯穿于玻璃生产的全过程。影响粘度的主要因素是化学组成和温度。图3-2是不同Na<sub>2</sub>O含量时,玻璃的温度-粘度曲线。从图中可以看出,随着Na<sub>2</sub>O含量的增加,玻璃的高温粘度不断降低,对玻璃的熔制工艺较为有利。如图3-2所示在低于1550℃时,随着温度升高,粘度降低速度较快,并且随着Na<sub>2</sub>O含量的依次增多,黏度降低的速度越来越快。此时玻璃组分中Na<sub>2</sub>O的含量对粘度的影响起主要作用。Na<sup>+</sup>提供“游离氧”打断

硅氧网络，除此之外，在网络中还对 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 键起反极化作用，减弱键力。 $\text{Na}_2\text{O}$  是良好的助熔剂，当  $\text{Na}_2\text{O}$  在玻璃熔化过程中，促使硅氧四面体间的连接断裂，增加非桥氧使玻璃结构疏松，导致粘度降低。在高于  $1550^\circ\text{C}$  时，粘度变化趋于平缓，此时温度成为影响玻璃粘度的主要因素， $\text{Na}_2\text{O}$  含量对玻璃粘度的影响相对较小。

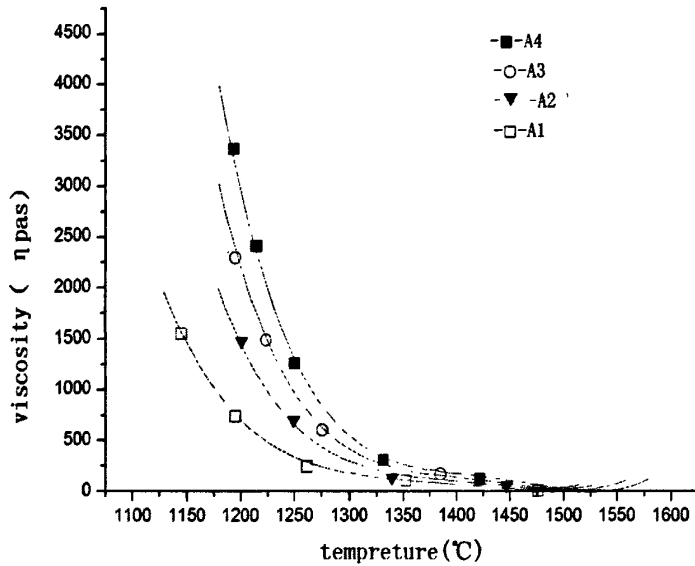


图 3-2 A 系列 LAS 玻璃温度-粘度测试曲线

玻璃的粘度主要取决于温度和粘程活化能，随着温度的升高，液体粘度按指数关系递减。当粘程活化能 ( $\Delta u$ ) 为常数时，有式 (3-1)

$$\lg \eta = \alpha + \frac{\beta}{T} \quad (3-1)$$

式中  $\beta = \frac{\Delta \mu}{K} \lg e$  为常数；

$\alpha = \lg A$  为常数

对熔融玻璃而言，高温时熔体基本上不发生聚合，所以  $\lg \eta = 1/T$  呈简单的线性关系。LAS 系统玻璃由于其高铝低碱的特点使得高温粘度很大，不利于成型。对于玻璃的熔制温度而言，传统玻璃工艺将高温粘度为  $10\text{Pa} \cdot \text{s}$  (即  $\lg \eta$  为 1) 所对应的温度确定为玻璃的熔制温度。从图 3-3 中可以清晰的看出，试样  $\text{Na}_2\text{O}4\text{wt}\%$  的熔制温度为  $1555^\circ\text{C}$ ，试样  $\text{Na}_2\text{O}1\text{wt}\%$  的熔制温度在  $1600^\circ\text{C}$  左右。

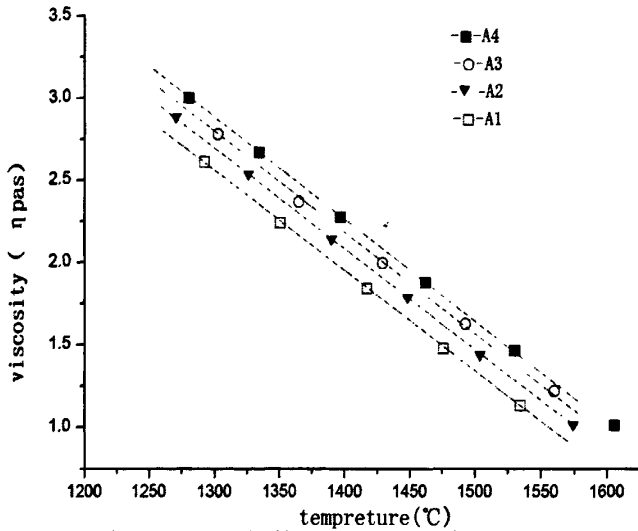


图 3-3 A 系列 LAS 玻璃温度-粘度拟合曲线

### 3.2.2 Na<sub>2</sub>O 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响

微晶玻璃是玻璃通过一定的热处理制度经过加热过程控制而制的一种含有大量晶相和玻璃相的多相固体材料。玻璃相与晶相种类、他们之间的比例以及结构之间的相互关系决定着材料的很多性能。玻璃的晶化是决定微晶玻璃材料物理机械性能的关键

将玻璃研磨成小于 0.075mm 的微粉, 在日本 RIGAKU 的 NETZSCH STA 499C 型热分析仪上进行差热分析, 升温速率为 10°C/min, 加热到 1000°C。得到玻璃 DTA 曲线

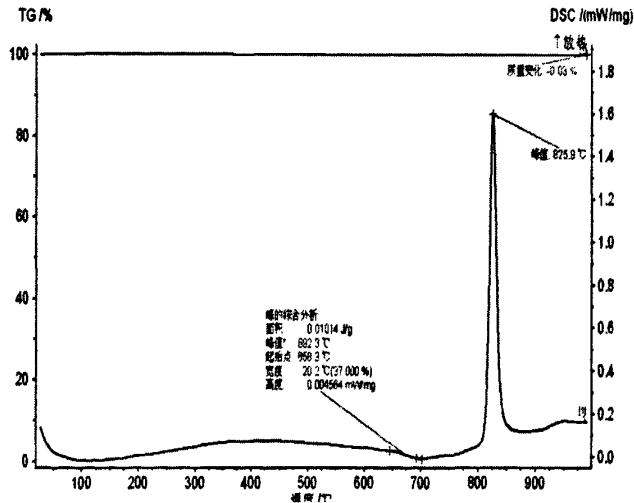


图 3-4 LAS 玻璃 A2 试样 DTA 曲线

从图 3-4 可以看到差热曲线在 640°C 处有一个吸热峰，此峰是 LAS 玻璃 A2 试样的  $T_g$  点，查阅资料得知最佳的核化温度位于  $T_g$  点以上 30°C~50°C。本实验确定核化温度为 670°C。差热曲线在 825°C 有一个放热峰，此温度对应的是 LAS 玻璃 A2 试样的析晶温度，所以确定晶化温度为 820°C，即  $T_p$  点，对应晶相的析出或者新晶相的生成。因此确定 LAS 玻璃 A 系列的热处理制度是：核化温度 670°C，2H，晶化温度 820°C，2H。

根据 DTA 分析确定的热处理制度，对 A1、A2、A3、A4 LAS 玻璃试样晶化。得到微晶玻璃对微晶玻璃进行 XRD 测试，得到如 3-5 所示的 X 射线衍射图谱。从图中可以看出：晶化后的样品具有明显的衍射峰，说明试样经热处理后析出大量晶相<sup>[29]</sup>。将四个样品的衍射峰分别与 JCPDS 卡片相对照，可以看出， $Na_2O$  含量为 4wt%、3wt% 的样品主晶相为  $\beta$ -锂辉石， $Na_2O$  含量为 2wt%、1wt% 的样品主晶相为  $\beta$ -石英。从 X 射线衍射峰的强度和宽度来看，随着  $Na_2O$  含量的增加，衍射峰强度增大，析晶不断增强。这是因为随着  $Na_2O$  含量的增加，LAS 系玻璃的粘度不断降低，而粘度的降低促进了晶化时离子的扩散，提高了析晶速率<sup>[30]</sup>。

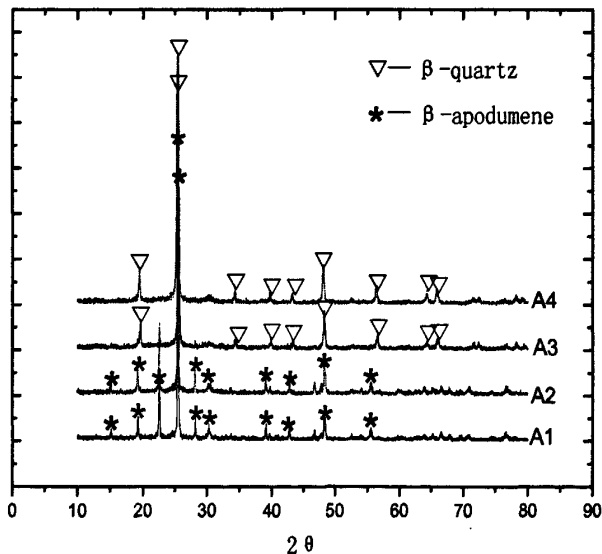


图 3-5 A系列LSA微晶玻璃的XRD衍射图谱

将样品用 HF 溶液浸泡，对浸泡试样的断面进行扫描分析，得到如图 3-6 所示的显微结构图。从图中观察到 A1 $Na_2O$ 4wt% 样品的颗粒较大，A2 $Na_2O$ 3wt% 微晶玻璃样品颗粒粒度在 300~400nm 之间，分布不是很均匀，颗粒大多呈球形。而 A3 $Na_2O$ 2wt% 微晶玻璃样品颗粒分布均匀，颗粒更小，A4 $Na_2O$ 1wt% 样品的分

布是也很均匀，颗粒最小。从图中可以看出：随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多，微晶玻璃的析晶能力增强，晶粒尺寸变大。

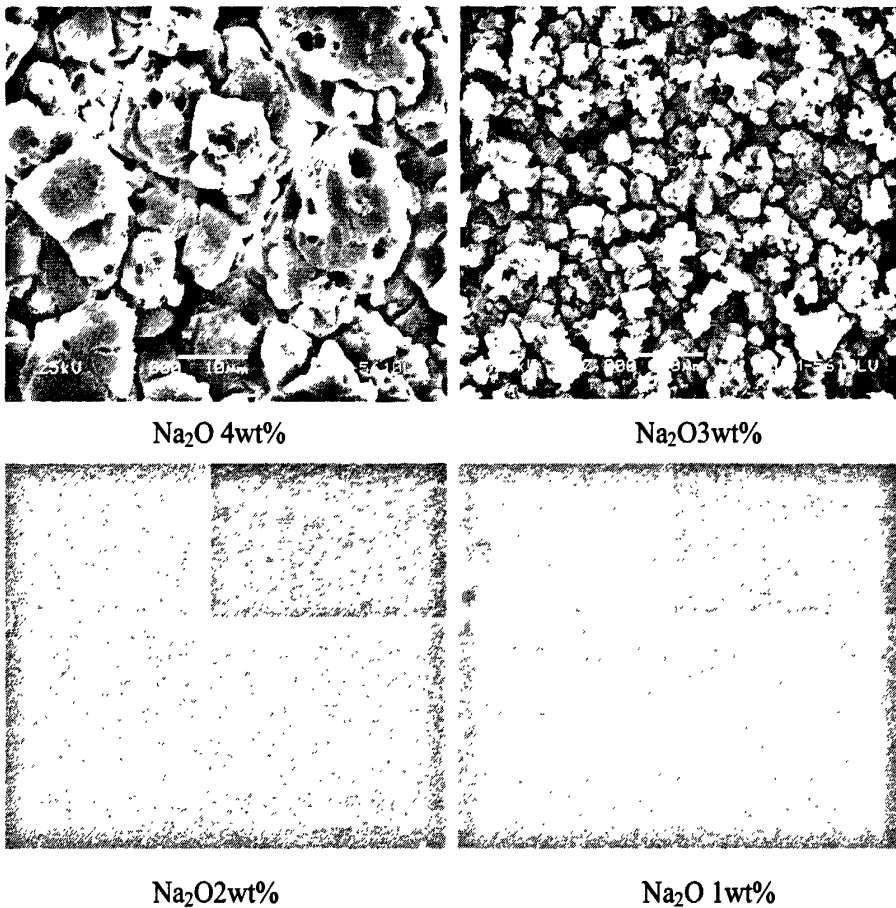


图 3-6 A 系列 LAS 微晶玻璃 SEM 图片

从 XRD 和 SEM 测试结果可以看出，随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增加，微晶玻璃的晶相含量不断增加，晶粒尺寸不断增大。本实验中，随着  $\text{Na}_2\text{O}$  的引入，微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -石英固溶体逐渐转变为  $\beta$ -锂辉石固溶体。 $\text{Na}_2\text{O}$  含量增多导致粘度降低，会导致成核速率提高，晶粒尺寸增大。肉眼观察本实验样品，样品  $\text{Na}_2\text{O}4\text{wt}\%$ 和样品  $\text{Na}_2\text{O}3\text{wt}\%$ 样品颜色灰白，不透光。样品  $\text{Na}_2\text{O}2\text{wt}\%$ 和样品  $\text{Na}_2\text{O}1\text{wt}\%$ 颜色发黄，但是透光性良好。这是因为当 LAS 微晶玻璃主晶相  $\beta$ -石英固溶体的晶粒尺寸一般为  $50\sim 100\text{nm}$ ，是可见光波长的  $1/10$  左右，散射系数很小，因而在可见光和红外光的范围内透光性能良好<sup>[31]</sup>。

锐钛矿的标准拉曼光谱有 5 个较强的散射峰，他们分别位于  $\sim 142\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 195\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 394\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 514\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 635\text{cm}^{-1}$ 。



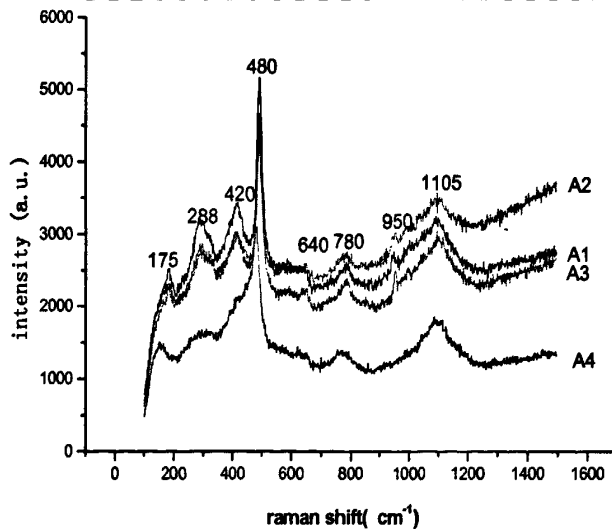


图 3-7 A 系列 LAS 微晶玻璃 raman 图谱

图 3-7 是 A 系列 LAS 微晶玻璃的拉曼光谱图。从图中可以看出：A 系列中 A4 也就是  $\text{Na}_2\text{O}$  的取代量为 1%、的拉曼光谱主要峰的位置在  $\sim 142\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 390\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 633\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 760\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1105\text{ cm}^{-1}$ 。A2、A3、A4 的拉曼光谱峰的位置并没有大的变化, 分别位于:  $\sim 175\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 288\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 420\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1105\text{ cm}^{-1}$ 。将 A 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱同锐钛矿的标准拉曼光谱进行对比。可以发现: A1 试样的拉曼光谱在  $\sim 142\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 390\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 633\text{ cm}^{-1}$  处得拉曼峰能与锐钛矿的拉曼峰很好的吻合。说明在 A1 试样中存在锐钛矿。

$\sim 460\text{ cm}^{-1}$  和  $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  的拉曼峰对应网络结构中  $\text{Q}[i]$ 四面体 ( $i$  为非桥氧数) 中“Si-O”键的振动。其中  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  的振动频率和强度取决于 Si-O-Si 键的键角和非桥氧数。 $\sim 800\text{ cm}^{-1}$  处得拉曼峰对应于玻璃网络结构中硅氧四面体的不均匀振动。该峰的振动频率和强度对应于玻璃网络结构的链接程度。也就是取决于非桥氧数。

可以看出 A2、A3、A4 和 A1 相比在  $\sim 142\text{ cm}^{-1}$  左右峰的位置右移至  $\sim 175\text{ cm}^{-1}$  的位置。在  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  的位置右移至  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ 。峰型普遍变得尖锐。也就是表明随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多导致微晶玻璃网络结构中的非桥氧数目的增多。因为  $\text{Na}^+$  离子半径较小, 场强小, 与氧得得结合力较弱, 给出游离氧的能力较大。从未促使硅氧四面体链接断裂, 出现非桥氧。因为减弱玻璃网络的链接程度, 从而使玻璃粘度降低。同时随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多, 抑制了锐钛矿的形成。也就是晶核减少。

$\sim 950\text{cm}^{-1}$  的拉曼峰是对应的是 $[\text{TiO}_4]$ 进入玻璃结构引起的振动, 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的降低, 该峰逐渐向 $\sim 940\text{cm}^{-1}$ 移动, 也就是向低频方向移动, 并且峰型变宽, 强度降低。表明随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的降低  $\text{TiO}_2$  在 LAS 微晶玻璃中的溶解度逐渐降低。

热膨胀系数表征的是材料随温度变化所产生的尺寸的变化。微晶玻璃和复合材料一样, 微晶玻璃的热膨胀系数依赖于体系中所存在的玻璃相和晶相的组分和相对含量。简单来说微晶玻璃的热膨胀系数就是微晶相与玻璃相性质的加和。如果知道晶相的体积分数和组分以及物理性质, 再根据电子显微镜确定玻璃相的体积分数就可以计算用加和法计算出微晶玻璃的热膨胀系数。也正因为如此可以通过调整微晶玻璃中微晶相和玻璃相的种类和体积分数控制所需的热膨胀系数。另外热处理制度的改变也可以达到改变晶相种类和含量的目的, 也会影响到微晶玻璃的热膨胀系数。LAS 微晶玻璃在晶化的过程中, 随着晶化温度的升高, 玻璃中先后析出的晶相为:  $\beta$ -石英、 $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石晶体。其中  $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石可以生成一系列的连续固溶体, 即  $\beta$ -石英固溶体。 $\beta$ -石英在晶粒尺寸很小时, 其热膨胀系数是负值, 当与残余玻璃相想结合就可以得到膨胀系数为负值或者接近于零的微晶玻璃。图 (3-8) 图 (3-9) 是 A 系列 LAS 微晶玻璃晶化前后的平均热膨胀系数。

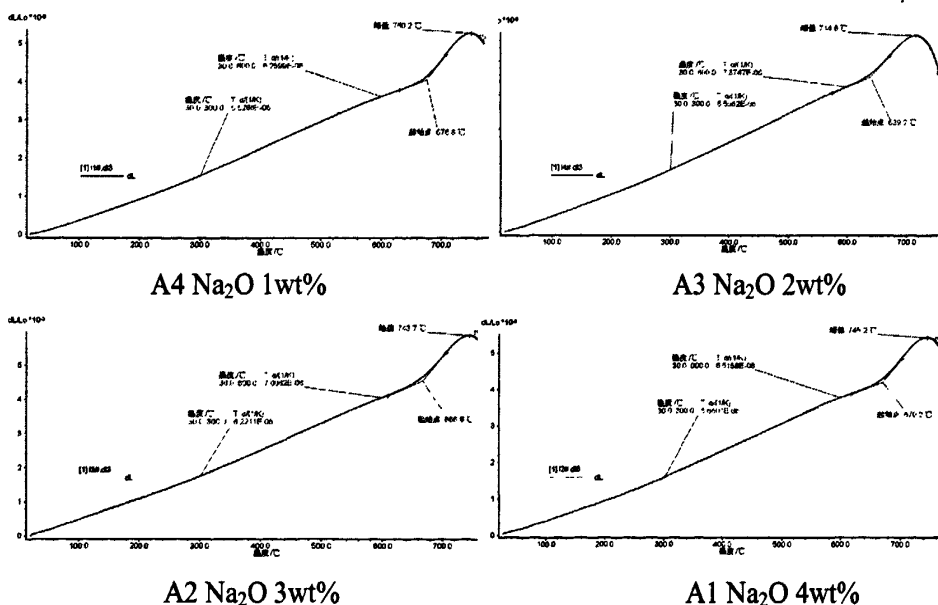


图 3-8 A 系列 LAS 玻璃晶化前热膨胀系数

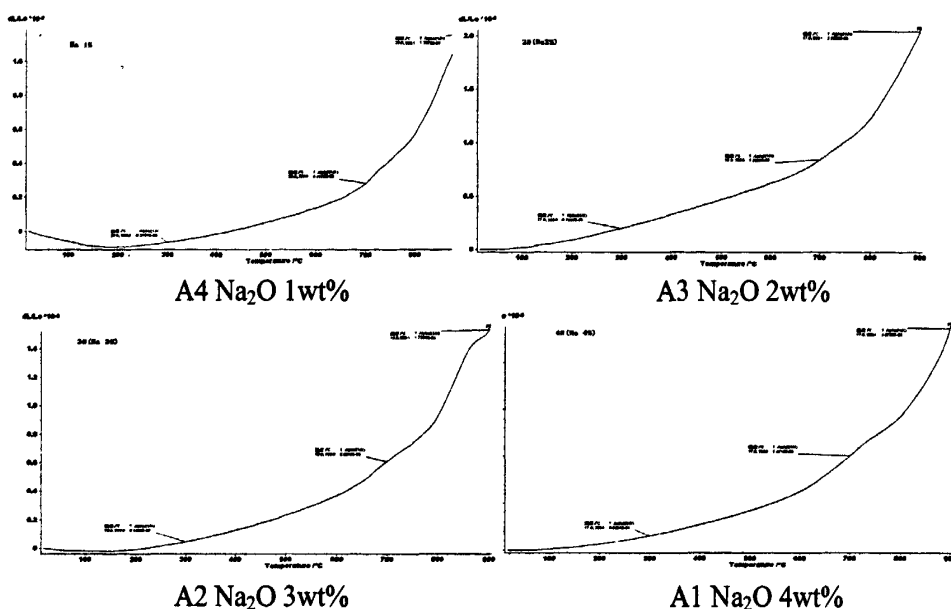


图 3-9 A 系列 LAS 玻璃晶化后热膨胀系数

将图 3-8 和图 3-9 中的 A 系列 LAS 微晶玻璃晶化前后的热膨胀系数进行数据整理, 得到表 3-1、表 3-2。表 3-1 是样品在室温到 300°C 的热膨胀数据。表 3-2 是样品在室温到 700°C 的热膨胀数据。

表 3-1 A 系列 LAS 玻璃晶化后热膨胀系数 (25°C~300°C)

	A4	A3	A2	A1
晶化前热膨胀系数	$5.5286 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.660 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$6.2211 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$6.5062 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
晶化后热膨胀系数	$-2.397 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$0.701 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$1.609 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$5.3000 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$

表 3-2 A 系列 LAS 玻璃晶化后热膨胀系数 (25°C~700°C)

	A4	A3	A2	A1
晶化前热膨胀系数	$6.260 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$6.516 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7.006 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7.374 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
晶化后热膨胀系数	$4.165 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$2.290 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$8.918 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$14.713 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$

在这个表中可以明显看出晶化后的微晶玻璃试样的热膨胀系数明显小于晶化前的玻璃试样。比较表 3-1 和表 3-2 可以发现晶化后的微晶玻璃的热膨胀系数并没有太大的变化, 说明 A 系列 LAS 微晶玻璃能在较高的温度下保持不变形。热稳定性良好。从 XRD 和 SEM 测试结果可以看出, 随着 Na<sub>2</sub>O 含量的增加, 微晶玻璃的晶相含量不断增加, 晶粒尺寸不断增大。随着 Na<sub>2</sub>O 的引入, 微晶玻璃的主晶相由 β-石英固溶体逐渐转变为 β-锂辉石固溶体。Na<sub>2</sub>O 含量增多使得微

晶玻璃结构中桥氧的降低, 导致粘度降低, 会导致结晶倾向增大, 成核速率提高, 晶粒尺寸增大。从而导致试样的热膨胀系数变大。

### 3.2.2 小结

在保持  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  总含量 85% 不变情况下, 通过将  $\text{Na}_2\text{O}$  成比例取代  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  进行一系列的实验, 研究分析  $\text{Na}_2\text{O}$  对低膨胀 LAS 系统玻璃高温粘度和 LAS 微晶玻璃结构性能的影响, 得出以下几个结论:

1. 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  取代量的增大微晶玻璃的核化温度和晶化温度均降低;  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1wt% 时, 玻璃的熔制温度为  $1600^\circ\text{C}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 4wt% 时, 玻璃的熔制温度为  $1555^\circ\text{C}$ ;  $\text{Na}_2\text{O}$  取代量为 2% 和 3% 时, 玻璃的熔制温度在  $1555^\circ\text{C}$  到  $1600^\circ\text{C}$  之间。
2. 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  取代量的增大微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -石英固溶体逐渐转变为  $\beta$ -锂辉石固溶体, 晶粒尺寸变大, 并且透明性变差。
3. 在  $\sim 460\text{ cm}^{-1}$  的位置右移至  $\sim 480\text{ cm}^{-1}$ 。拉曼峰型普遍变得尖锐。随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多导致微晶玻璃网络结构中的非桥氧数目的增多。玻璃网络的链接程度减弱, 从而使玻璃粘度降低。
4.  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 1% 时 LAS 微晶玻璃的热膨胀系数为  $-2.3970 \times 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ , 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多, 热膨胀系数不断增大, 当  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 4% 时, 热膨胀系数为  $5.3000 \times 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ 。当  $\text{Na}_2\text{O}$  含量为 2% 时, 热膨胀系数为  $0.701 \times 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ 。

## 3.3 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 对 LAS 玻璃高温粘度及结构性能的影响

### 3.3.1 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 对 LAS 玻璃高温粘度的影响

在上一节中讨论了  $\text{Na}_2\text{O}$  含量对 LAS 系玻璃高温粘度和微晶玻璃结构性质的影响,  $\text{Na}_2\text{O}$  在降低高温粘度上效果明显但是对 LAS 微晶玻璃的结构性能特别是热膨胀性能的影响上是比较大的。本节主要研究的是  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  含量对 LAS 玻璃高温粘度和微晶玻璃结构性能的研究。

按照表 2-1 所示的组分制备配合料, 采用化学纯原料, 按组成配料。将经过准确称量、均匀混合的配合料放入刚玉坩埚内, 在  $1580\text{-}1620^\circ\text{C}$  的硅钼棒电炉内熔融 3-5h, 将熔融好的玻璃液倒在预热的石墨模具上, 并在  $480^\circ\text{C}$  左右进行退火处理, 得到玻璃试样。

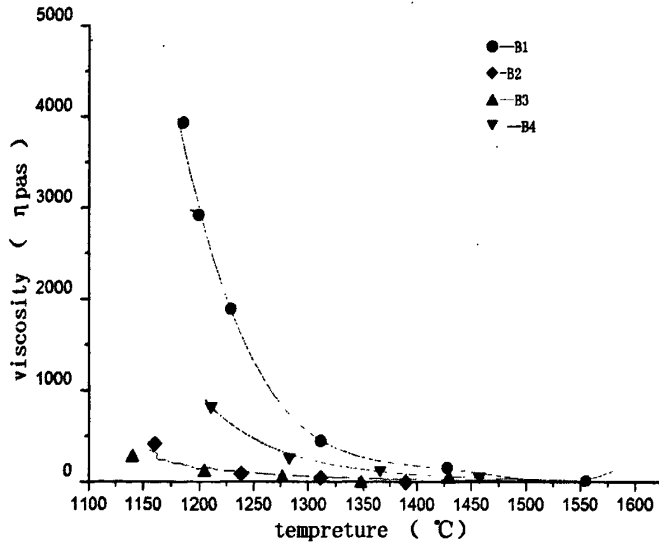


图 3-10 B 系列 LAS 试样高温粘度曲线

由图 3-10 可以看出,随着  $K_2O$  逐步取代  $Li_2O$ , LAS 玻璃的高温粘度减小后变大。当  $Li_2O$  含量为 5%,  $K_2O$  含量为 2% 的时候高温粘度是最小的,对玻璃熔制的制造工艺是有利的,在 LAS 玻璃系统中,  $Li_2O$  含量过多或者  $K_2O$  含量过多都会导致高温粘度的增大。在图 3-4 中也可以发现当  $Li_2O$  和  $K_2O$  总量不变的情况下,  $Li_2O$  取代  $K_2O$ , LAS 玻璃的高温粘度并不是呈直线变化的,而是在  $Li_2O$  含量为 5%,  $K_2O$  含量为 2% 的时候出现一个极值,说明混合碱效应也存在于 LAS 系统玻璃之中,在降低 LAS 系统玻璃的高温粘度是可以参考。

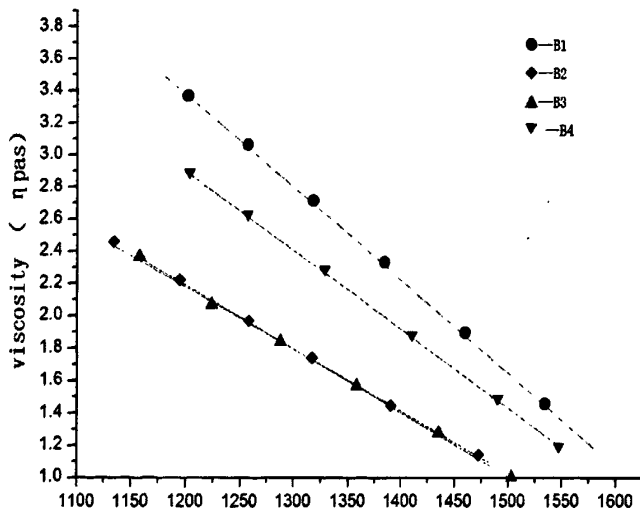


图 3-11 B 系列 LAS 试样高温粘度拟合曲线



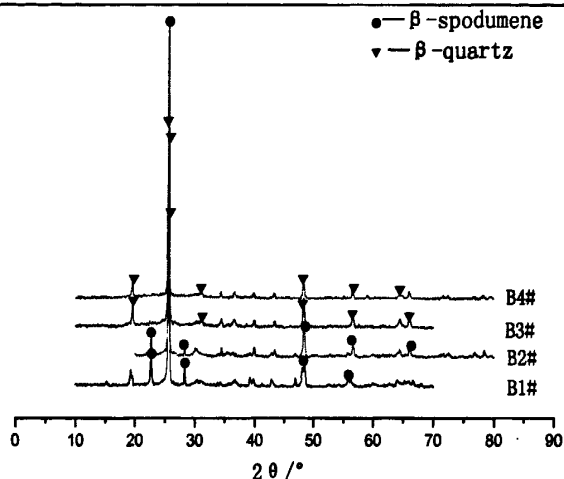


图 3-13 B 系列 LAS 微晶玻璃的 XRD 衍射图谱

上图 3-13 是 B 系列 LAS 微晶玻璃 X 射线衍射图谱。从图中可以看出：将 B1、B2、B3、B4 试样的各衍射峰和 JCPDS 卡片相对照，发现 B1、B2 微晶玻璃试样主晶相的衍射峰为  $\beta$ -锂辉石固溶体；B3、B4 微晶玻璃试样主晶相的衍射峰为  $\beta$ -石应固溶体。随着  $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  减小，微晶玻璃主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石应固溶体。B2 比 B1 衍射峰强度先变小后变大。说明析晶能力先减小后增大。晶体含量先减小后增大。

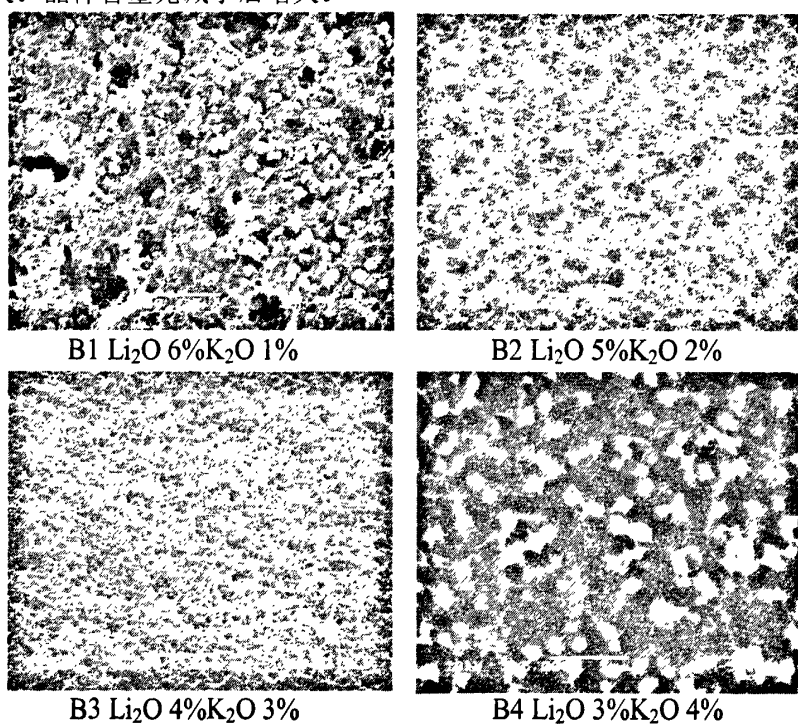


图 3-14 B 系列 LAS 微晶玻璃 SEM 图片

图 3-14 是 B 系列 LAS 微晶玻璃放大 5000 倍的 SEM 图片,可以很直观的看到 B1、B2、B3、B4 的晶相含量依次是先减小后增大。从 XRD 和 SEM 测试结果可以看出, B1 和 B2 试样,随着  $\text{Li}_2\text{O}$  含量的降低,析出晶相为  $\beta$ -锂辉石,微晶玻璃的晶相含量不断降低,晶粒尺寸不断减小。随着  $\text{K}_2\text{O}$  含量的增多,随着微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体逐渐转变为  $\beta$ -石英固溶体。并且晶粒尺寸变大。这是因为  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  相互作用,有混合碱效应存在。当  $\text{Li}_2\text{O}$  较多时,降低了玻璃的粘度,促进了网络结构中离子的扩散速度,加快了析晶速度。此时因为  $\text{Li}^+$  的大量存在,所以形成的主晶相是  $\beta$ -锂辉石固溶体。当  $\text{K}_2\text{O}$  含量多时,也起到断网作用,降低溶液的粘度促进离子在网络结构中的移动,加快析晶速率。此时因为  $\text{Li}^+$  比较少,所以形成的主晶相为  $\beta$ -石英固溶体。

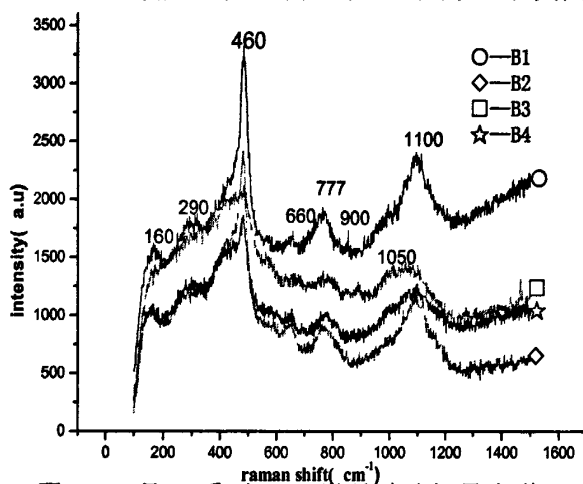


图 3-15 是 B 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱

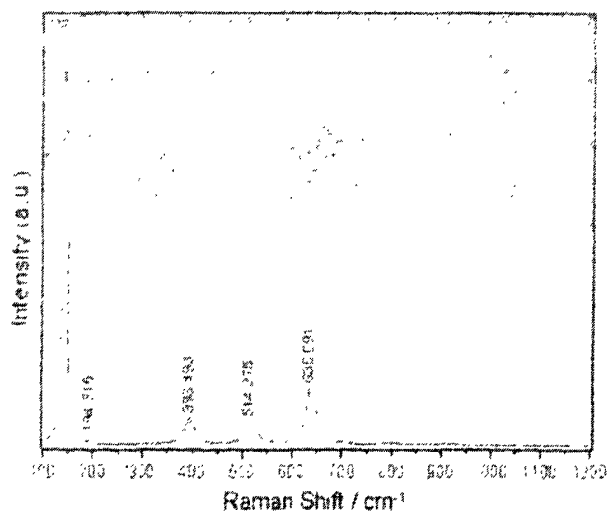


图 3-16 锐钛矿的标准拉曼光谱



图 3-15 是 B 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱, 从图中可以看到 B1、B2、B3、B4 试样几个主要谱峰的位置分别在:  $\sim 150\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 280\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 470\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 640\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 780\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 1051\text{cm}^{-1}$ , 图 3-16 是锐钛矿的标准拉曼光谱, 谱图上可以看到有 5 个较强的散射峰, 他们分别位于  $\sim 142\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 195\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 394\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 514\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 635\text{cm}^{-1}$ 。可以发现  $\sim 640\text{cm}^{-1}$  可以很好的与锐钛矿的谱图吻合, 说明在玻璃试样中存在微量的锐钛矿。

变化比较大的几个谱峰的位置在:  $\sim 470\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 800\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 1051\text{cm}^{-1}$ 。 $\sim 470\text{cm}^{-1}$  随着  $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  的减小峰型由尖锐变到宽大再到尖锐, 强度也是先减弱后变强。在  $\sim 800\text{cm}^{-1}$  的峰型也是由尖锐变到宽大再到尖锐, 强度也是由强变弱然后再变强。并且谱峰的位置先右移后左移再右移。 $\sim 1051\text{cm}^{-1}$  处得峰型也是由尖锐变宽广然后再尖锐, 强度也是由强变弱然后再变强。

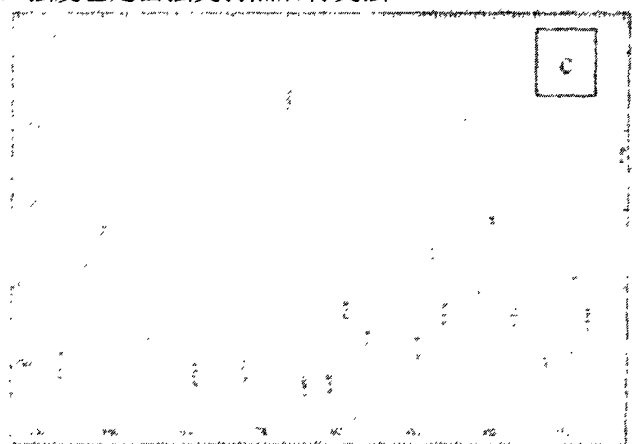


图 (3-17) 锂辉石的标准拉曼图谱

B1、B2、B3、B4 试样原先  $\sim 460\text{cm}^{-1}$  处的谱峰, 峰型明显变宽, 强度明显降低。而且在  $\sim 292\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 777\text{cm}^{-1}$  和  $\sim 1051\text{cm}^{-1}$  处的峰型也有同样的变化。对比图 3-17 锂辉石的拉曼谱图, 在这几个位置可以很好的吻合, 说明在这几个位置析出的是锂辉石, 并且随着  $\text{K}_2\text{O}$  逐步取代  $\text{Li}_2\text{O}$ , 析出锂辉石越来越少。

$\sim 800\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰需要特别关注。在玻璃中, 这个峰是由玻璃网络结构中是由硅氧四面体振动引起的。在这个谱段附近也存在钛酸铝非晶相中  $[\text{TiO}_6]$  八面体的 Ti-O 键振动。在 LAS 微晶玻璃的核化保温阶段, 通常会发生液-液分相, 将生成两个相, 即  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相和残余玻璃相。由图 3-15 可以看到随着  $\text{K}_2\text{O}$  逐步取代  $\text{Li}_2\text{O}$  峰型由尖锐变到宽大再到尖锐, 强度也是先减弱后变强。可见当  $\text{Li}_2\text{O}$  或者  $\text{K}_2\text{O}$  含量较少时, 会抑制  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相的析出。在 X 射线衍射图谱中没有体现可能是由于  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相量比较少的缘故。

$\sim 1051\text{cm}^{-1}$  处的拉曼峰对应于玻璃网络结构中硅氧四面体中“Si-O”键的振动。这种结构和二硅酸盐的结构很相似。该峰的出现表明玻璃网络结构中非桥氧数增大，玻璃的网络连接程度降低。

随着  $\text{Li}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  的减小微晶玻璃结构中首先析出锂辉石固溶体，抑制  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相的析出，促进锐钛矿的析出。当  $\text{K}_2\text{O}5\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}2\%$  时，锐钛矿和不稳定的  $\beta$ -石英固溶体同时存在。

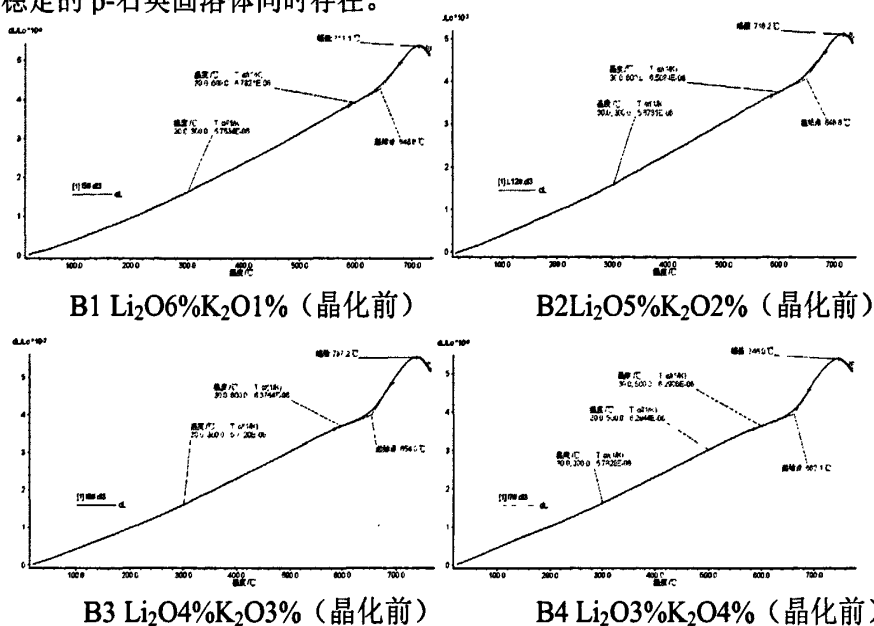


图 3-18 B 系列 LAS 玻璃晶化前热膨胀系数

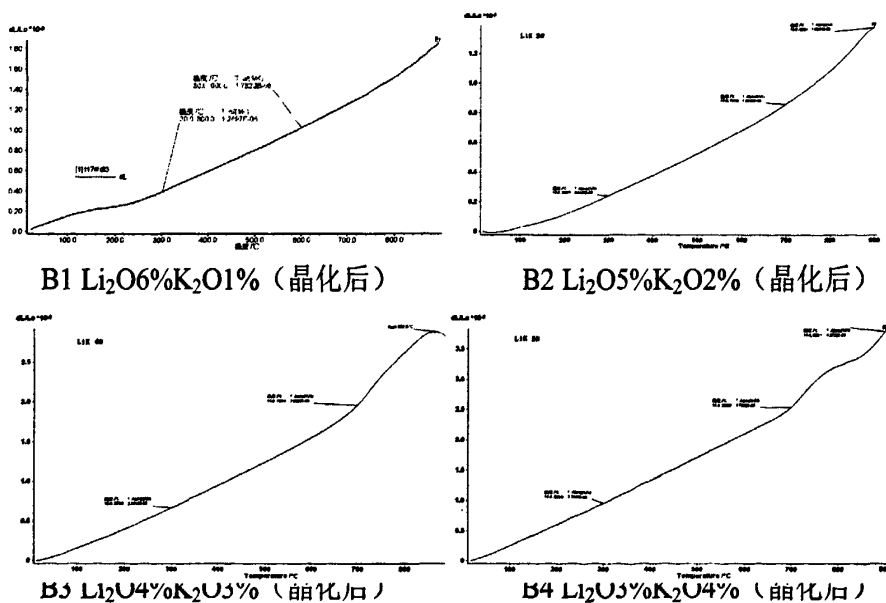


图 3-19 B 系列 LAS 玻璃晶化后热膨胀系数

热膨胀系数表征的是材料随温度变化所产生的尺寸的变化。微晶玻璃和复合材料一样，微晶玻璃的热膨胀系数依赖于体系中所存在的玻璃相和晶相的组分和相对含量。简单来说微晶玻璃的热膨胀系数就是微晶相与玻璃相性质的加和。如果知道晶相的体积分数和组分以及物理性质，再根据电子显微镜确定玻璃相的体积分数就可以计算用加和法计算出微晶玻璃的热膨胀系数。也正因为如此可以通过调整微晶玻璃中微晶相和玻璃相的种类和体积分数控制所需的热膨胀系数。另外热处理制度的改变也可以达到改变晶相种类和含量的目的，也会影响到微晶玻璃的热膨胀系数。LAS 微晶玻璃在晶化的过程中，随着晶化温度的升高，玻璃中先后析出的晶相为： $\beta$ -石英、 $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石晶体。其中 $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石可以生成一系列连续固溶体，即 $\beta$ -石英固溶体。 $\beta$ -石英在晶粒尺寸很小时，其热膨胀系数是负值，当与残余玻璃相结合就可以得到膨胀系数为负值或者接近于零的微晶玻璃。图 3-18 和图 3-19 是 B 系列 LAS 玻璃晶化前后的热膨胀系数，将以上热膨胀系数整理成为表 3-2。可以看出晶化后的数据是先减小后增大的，在上面的 SEM 分析中可以看出 B1、B2 主晶相都是 $\beta$ -锂辉石固溶体，B2 的晶粒更小一些，结构更加致密，所以热膨胀系数更小一些。当  $\text{Li}_2\text{O}$  含量更小的时候，析出的主晶相为锐钛矿和 $\beta$ -石英固溶体的混合物，且含量是比较少的，此时晶核较少，而且 $\beta$ -石英固溶体不稳定存在，热膨胀系数逐渐变大。

表 3-2 B 系列 LAS 玻璃晶化前热膨胀系数 (25°C~300°C)

	B1	B2	B3	B4
晶化前热膨胀系数	$5.6731 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.7634 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.7020 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.7828 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
晶化后热膨胀系数	$12.897 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$8.401 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$23.412 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$33.443 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$

### 3.3.3 小结

在保持  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  总含量 7% 不变情况下，通过将  $\text{K}_2\text{O}$  逐步取代  $\text{Li}_2\text{O}$  进行一系列的实验，研究分析  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  相互作用对低膨胀 LAS 系统玻璃高温粘度和 LAS 微晶玻璃结构性能的影响，得出以下几个结论：

1. LAS 系统玻璃中， $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  相互作用会产生混合碱效应。
2.  $\text{Li}_2\text{O}5\%\text{K}_2\text{O}2\%$  和  $\text{Li}_2\text{O}4\%\text{K}_2\text{O}3\%$  的样品熔化温度是 1500 °C 左右。

$\text{Li}_2\text{O}6\%\text{K}_2\text{O}1\%$  的熔化温度在 1600 °C 左右， $\text{Li}_2\text{O}3\%\text{K}_2\text{O}4\%$  的熔化温度在 1575

℃左右。当  $\text{Li}_2\text{O}5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}2\%$ 同  $\text{Li}_2\text{O}4\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}3\%$ 样品高温粘度相近在 1500℃左右。只是 B1  $\text{Li}_2\text{O}5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}2\%$ 随温度升高粘度的下降速率更大一些。

3. 随着  $\text{K}_2\text{O}$  取代量得增加, 微晶玻璃主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石英固溶体。衍射峰强度先变小后变大。说明析晶能力先减小后增大。晶体含量先减小后增大。
4. 随着  $\text{K}_2\text{O}$  取代量得增加, 微晶玻璃结构中首先析出锂辉石固溶体, 抑制  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相的析出, 促进锐钛矿的析出。当  $\text{K}_2\text{O}3\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}4\%$ 和 $\text{K}_2\text{O}4\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}3\%$ 时, 锐钛矿和不稳定的  $\beta$ -石英固溶体同时存在。
5. 当  $\text{K}_2\text{O}3\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}4\%$ 和 $\text{K}_2\text{O}4\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}3\%$ 时, 析出的主晶相为锐钛矿和  $\beta$ -石英固溶体的混合物, 且含量是比较少的, 此时晶核较少, 而且  $\beta$ -石英固溶体不稳定存在, 热膨胀系数逐渐变大。

### 3.4 本章小结

本章研究在保持碱金属氧化物  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  相互作用对 LAS 玻璃高温粘度和对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响。得到以下主要结论:

(1) 在 LAS 系统玻璃中,  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{K}_2\text{O}$  相互作用会产生混合碱效应。

(2) 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  取代量的增大微晶玻璃的核化温度和晶化温度均降低; 玻璃的熔制温度在 1555℃到 1600℃之间。  $\text{Li}_2\text{O}5\%\text{K}_2\text{O}2\%$ 和  $\text{Li}_2\text{O}4\%\text{K}_2\text{O}3\%$ 的样品熔化温度是 1500℃。  $\text{Li}_2\text{O}6\%\text{K}_2\text{O}1\%$ 的熔化温度是 1600℃,  $\text{Li}_2\text{O}3\%\text{K}_2\text{O}4\%$ 的熔化温度是 1575℃。当  $\text{Li}_2\text{O}5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}2\%$ 同  $\text{Li}_2\text{O}4\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}3\%$ 样品高温粘度相近。只是  $\text{Li}_2\text{O}5\%\text{K}_2\text{O}2\%$ 随温度升高粘度的下降速率更大一些。

(3) 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  取代量的增大微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -石英固溶体逐渐转变为  $\beta$ -锂辉石固溶体, 晶粒尺寸变大, 并且透明性变差。随着  $\text{K}_2\text{O}$  逐步取代  $\text{Li}_2\text{O}$ , 微晶玻璃主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石英固溶体。衍射峰强度先变小后变大。说明析晶能力先减小后增大。晶体含量先减小后增大。

(4) 随着  $\text{K}_2\text{O}$  取代量得增加微晶玻璃结构中首先析出锂辉石固溶体, 抑制  $\text{Al}_2\text{TiO}_4$  非晶相的析出, 促进锐钛矿的析出。当  $\text{K}_2\text{O}4\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O}3\%$ 时, 锐钛矿和不稳定的  $\beta$ -石英固溶体同时存在。

(5) 随着  $\text{Na}_2\text{O}$  含量的增多, 热膨胀系数不断增大, 在  $-2.3970 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  和  $5.3000 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$  之间。随着  $\text{K}_2\text{O}$  取代量得增加, 试样的热膨胀系数先减小后增大的。当  $\text{Li}_2\text{O}5\%$ ,  $\text{K}_2\text{O}2\%$ 时, 微晶玻璃的热膨胀系数最小为  $8.401 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。

## 第4章 Na<sub>2</sub>O、ZnO 对 LAS 微晶玻璃粘度及结构性能的影响

### 4.1 引言

在硅酸盐矿物中, Zn<sup>2+</sup>多处于[ZnO<sub>6</sub>]八面体配位中,而在有些矿物如铍榴石为[ZnO<sub>4</sub>]四面体配位。[ZnO<sub>4</sub>]结构比较疏松,而[ZnO<sub>6</sub>]结构比较致密。Zn<sup>2+</sup>离子的极化力大,共价键成分增加,对硅氧键的氧离子极化,减弱了硅氧键的作用。从而使硅氧四面体解聚,使粘度降低。同时因为 Zn<sup>2+</sup>离子电价比较高,离子半径不大,场强较强。和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一样是网络中间体,能以四面体形式进入玻璃的网络结构中<sup>[33,34,35]</sup>,有可能夺取四面体群的氧离子在自己的周围,参与网络结构,使粘度增大。所以 ZnO 有降低高温粘度和增加低温粘度的作用。在降低玻璃融化温度的同时,还可以调节微晶玻璃的热膨胀系数<sup>[36,37]</sup>

本实验保持 Na<sub>2</sub>O 和 ZnO 总含量的不变,用 ZnO 成比例取代 Na<sub>2</sub>O,同时因为 Na<sub>2</sub>O 是成比例的取代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub> 的含量,也可以理解为 ZnO 成比例的取代 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 SiO<sub>2</sub>,分析试样的高温粘度和结构性能,探讨 ZnO 对 LAS 微晶玻璃高温粘度和结构性能的影响。

### 4.2 Na<sub>2</sub>O、ZnO 对 LAS 系统玻璃高温粘度的影响

按照表2-2所示的组分制备配合料,采用化学纯原料,按组成配料。将经过准确称量、均匀混合的配合料放入刚玉坩埚内,在1580-1620℃的硅钼棒电炉内熔融3-5h,将熔融好的玻璃液倒在预热的石墨模具上,并在480℃左右进行退火处理。得到玻璃试样。

取 LAS 玻璃试样约 100g,放置于 100ml 的铂金坩埚中采用旋转法测量 LAS 玻璃的高温粘度,测量的粘度范围在 10<sup>1</sup> dPa·s~10<sup>5</sup> dPa·s。得到如图 4-1Z 系列 LAS 玻璃高温粘度曲线。

由图 4-1 可以看出,随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 含量的增加,玻璃的高温粘度又升高趋势。在 1450℃之前,随着温度升高,粘度快速降低,并且 Na<sub>2</sub>O 含量高时降低的更快。在 1450℃之后,粘度变化趋于平缓,Na<sub>2</sub>O、ZnO 的含量变化对玻璃粘度的影响减小。同时,玻璃粘度的降低速率变慢,即玻璃的“料性”变长。

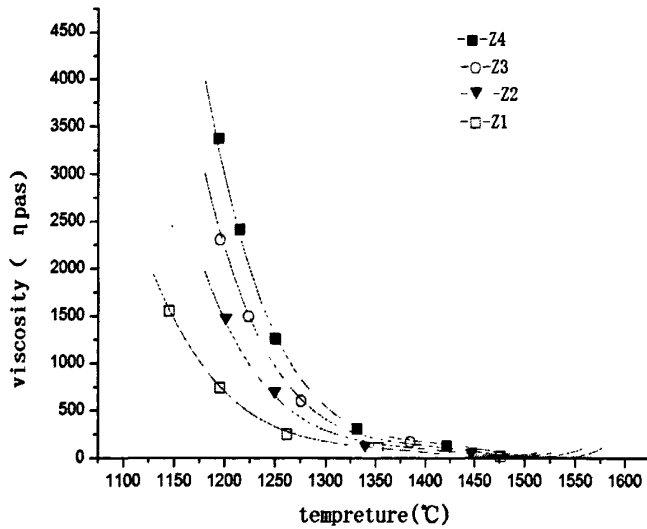


图 4-1 Z 系列 LAS 玻璃高温粘度曲线

玻璃熔体的粘度变化与组成有很大的关系。 $\text{Na}_2\text{O}$  具有降低粘度的作用，因为  $\text{Na}^+$  半径小、电荷少，能提供游离氧，断开  $\text{Si-O}$  键，使网络连接程度降低，使  $\text{Si/O}$  比增加，导致原来硅氧负离子团解聚成较简单的结构单位，因而使活化能减低，粘度变小。 $\text{ZnO}$  对粘度的作用比较复杂，低温时增加粘度，高温时降低粘度。离子间的相互极化对粘度也有着显著的影响，阳离子极化力大，是硅氧键的氧离子极化、变形大，它们之间的共价成分增加而减弱了硅氧键，能使大型的硅氧四面体解聚，引起熔体粘度降低。一般来说非惰性气体型氧离子（如  $\text{Zn}^{2+}$ ）的极化力大于惰性气体型氧离子（如  $\text{Na}^+$ ），故前者减弱硅氧键的作用大，使玻璃具有较低的粘度，因为熔体的粘度与质点粘滞活化能  $\Delta u$  呈指数关系，所以开始时随温度升高，粘度快速降低，但到  $1450^\circ\text{C}$  以后粘度变化趋于平缓。由于  $\text{Na}_2\text{O}$  含量增大时，质点粘滞活化能  $\Delta u$  降低，所以  $\text{Na}_2\text{O}$  含量较高的 Z1 样品的粘度降低速率更快。

液体的粘度主要取决于温度和粘滞活化能，随温度的升高，液体粘度按指数关系递减。当粘滞活化能为常数时，玻璃的粘度和温度之间的关系如下式<sup>[9]</sup>：

$$\lg \eta = a + \frac{\beta}{T} \quad (4-1)$$

其中， $\beta = \Delta u \cdot \lg e / K$  为常数

$$a = \lg A$$

式 (4-1) 表明, 对熔融玻璃而言, 高温时熔体基本上未发生聚合, 此时  $\lg \eta$  与  $1/T$  呈简单的线性关系。随着温度升高, 质点的动能增大, 使更多的质点成为“活化”质点。

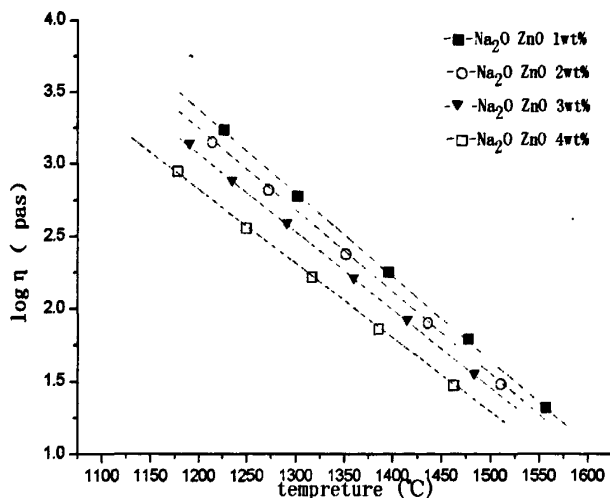


图 (4-2 Z 系列 LAS 玻璃高温粘度拟合曲线

根据式 4-1 得到图 4-2: Z 系列 LAS 玻璃高温粘度拟合曲线。在工艺上熔制温度是指玻璃粘度为  $10\text{Pa}\cdot\text{s}$  时所对应的温度。可以看到当  $\text{Na}_2\text{O}1\%$ ,  $\text{ZnO}3.5\%$  时熔融温度是最高的为  $1600^\circ\text{C}$ , 然后依次减小, 当  $\text{Na}_2\text{O}4\%$ ,  $\text{ZnO}0.5\%$  时, 熔融温度最低为  $1550^\circ\text{C}$ 。

#### 4.2 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响

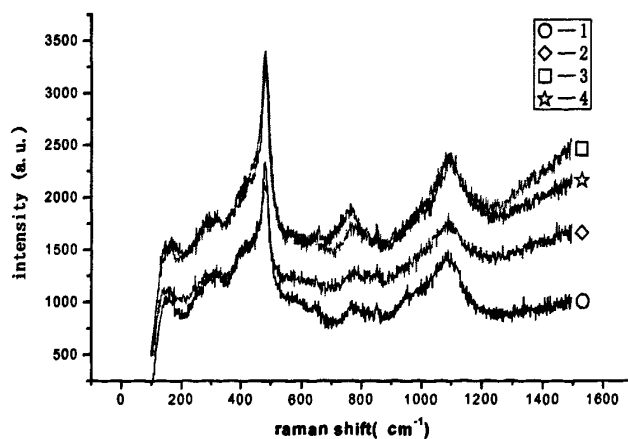


图 4-3 Z2LAS 系玻璃的差热曲线

图 4-3 是 Z2LAS 系玻璃的 DTA 曲线图。由图中可以看到差热曲线在 620℃ 处有一个吸热峰,此峰是 LAS 玻璃 Z2 试样的 T<sub>g</sub> 点确定最佳的核化温度 660℃。差热曲线在 804℃ 有一个放热峰,此温度对应的是 LAS 玻璃 B2 试样的析晶温度,对应晶相的析出或者新晶相的生成。所以确定晶化温度为 810℃,即 T<sub>p</sub> 点。因此确定 LAS 玻璃 A 系列的热处理制度是:核化温度 660℃, 2H, 晶化温度 810℃, 2H。

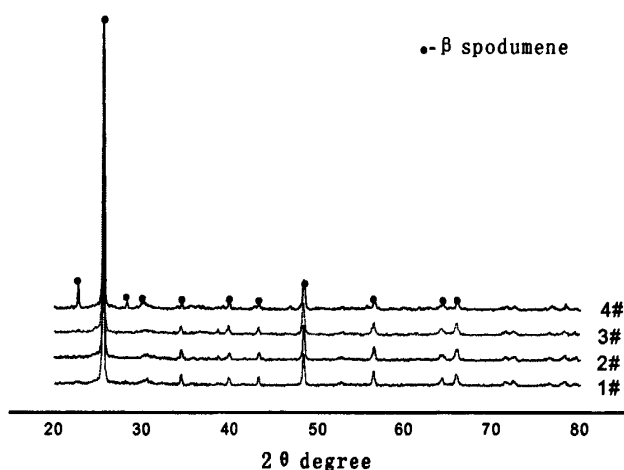


图 4-4 Z 系列 LAS 微晶玻璃的 X 射线衍射曲线

分别对 Z1、Z2、Z3 和 Z4 样品进行晶化,取晶化后部分微晶玻璃试样,研磨后进行 XRD 测试,得到如图 4-4 所示的 XRD 图。从图中可以看出,晶化后的微晶玻璃具有明显的衍射峰,说明发生了析晶,试样中存在大量晶相。将 Z1、Z2、Z3 和 Z4 样品的衍射峰分别与 JCPDS 卡片相对照,可以看出, Z1 样品主晶相是  $\beta$ -锂辉石固溶体, Z2 样品在主晶相为  $\beta$ -锂辉石,但含有少量  $\beta$ -石英,而 Z3 和 Z4 样品主晶相则是  $\beta$ -石英固溶体,表明随着 ZnO 取代  $\text{Na}_2\text{O}$  的增大,主晶相从  $\beta$ -锂辉石固溶体逐渐转变为  $\beta$ -石英固溶体。从样品的衍射峰强度来看,衍射峰强度增强,样品析晶性能增强。这是因为随着 ZnO 取代  $\text{Na}_2\text{O}$  的增大, LAS 系微晶玻璃的粘度降低,而粘度的降低促进了晶化时离子的扩散,提高了析晶速率<sup>[38]</sup>。

用 HF 溶液浸泡微晶玻璃试样的断面,清洗后进行扫描分析,得到如图 4-5 所示的微晶玻璃显微结构图。其中, Z1、Z2、Z3 和 Z4 样品中  $\text{Na}_2\text{O}$ 、ZnO 含量分别为: 4%、0.5%; 3%、1.5%; 2%、2.5%; 1%、3.5%。



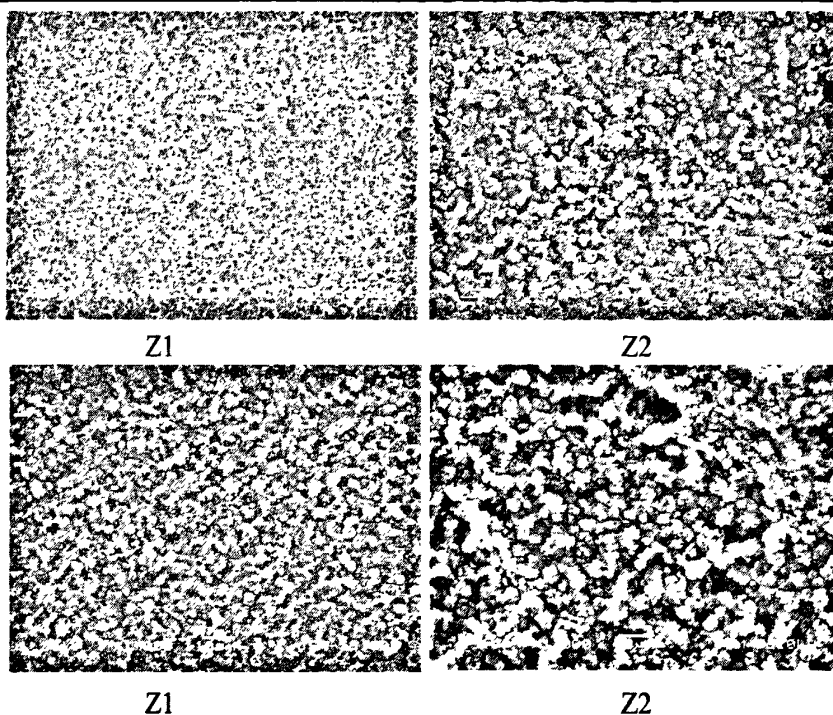


图 4-5 Z 系列 LAS 微晶玻璃 SEM 图片

从 XRD 和 SEM 测试结果可以看出, 随着 ZnO 逐步取代 Na<sub>2</sub>O, 微晶玻璃的晶相含量不断增加, 晶粒尺寸不断减小, 如图 4-5 所示。随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大, 微晶玻璃的主晶相由 β-锂辉石固溶体逐渐转变为 β-石英固溶体。

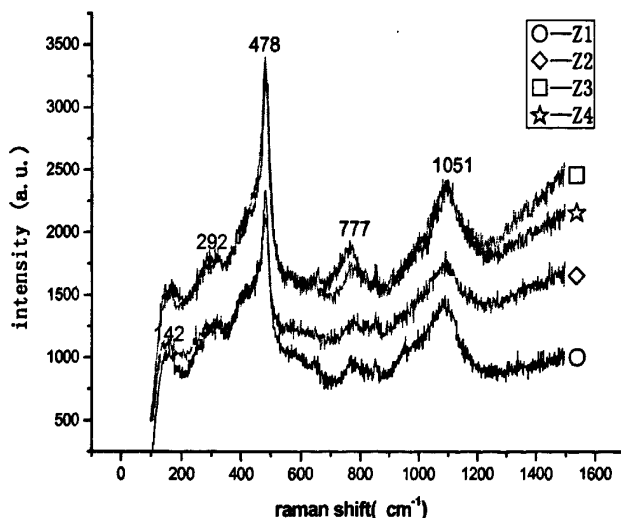


图 4-6 是 Z 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱

图 4-6 为 Z 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱谱图。从试样的拉曼光谱可以看出, 原先~460cm<sup>-1</sup> 处的强峰向~478cm<sup>-1</sup> 处移动, 并且强度有所增加。在~292cm<sup>-1</sup>, ~777cm<sup>-1</sup> 和~1105cm<sup>-1</sup> 处新形成了几个较强的拉曼峰。将这些峰同锂辉石的标准

拉曼光谱进行对比,可以发现它们能很好地吻合。这几个峰对应于锂辉石的结构振动。

几个试样的拉曼光谱并未发生改变,仅仅某些拉曼峰变得尖锐,峰的强度增强,表明试样的主晶相并未发生改变,仍以锂辉石为主,并且晶体含量有所增加。可以发现:于 $\sim 162\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 292\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 330\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 478\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 630\text{cm}^{-1}$ 、 $\sim 777\text{cm}^{-1}$ 和 $\sim 105\text{cm}^{-1}$ 处形成几个强度较大、峰形尖锐且狭窄的拉曼峰,对应于试样析出的锐钛矿和锂辉石晶体引起的振动。 $\sim 162\text{cm}^{-1}$ 为锐钛矿的振动峰。

McMclan.P.W 研究指出<sup>[39]</sup>,在重新加热过程中,能非常容易结晶的玻璃将是那些含有相当高比例的调整氧化物玻璃,这是因为这种氧化物在玻璃网络结构中引入非桥氧离子,以代替和 $\text{SiO}_2$ 相邻四面体连接的桥氧离子,从而削弱了玻璃网络结构。随着非桥氧离子比例的增加,网络不断被削弱,以致结晶所需的离子重排变得更加容易。由于 $\text{Zn}^{2+}$ 的场强相当高,以致于可以对周围的氧离子给予显著的有序效用,影响玻璃结构,这将增大含有大量 $\text{ZnO}$ 的玻璃整体析晶的可能性。而 $\text{Na}^+$ 半径大,场强小,对周围氧离子给予有序效用的能力小,而且 $\text{Na}_2\text{O}$ 含量增大时具有加大微晶玻璃中残余玻璃相的比例的作用。所以在促进析晶方面, $\text{ZnO}$ 的作用是主要的。在本实验中,由于 $\text{ZnO}$ 含量逐渐增加, $\text{Na}_2\text{O}$ 含量逐渐减少,即 $\text{ZnO}$ 逐步取代 $\text{Na}_2\text{O}$ ,导致析晶越来越容易,晶相含量不断增加,晶粒尺寸不断减小,结构更加致密,使 $\beta$ -石英固溶体结构的稳定范围加大,从而延缓 $\beta$ -石英向 $\beta$ -锂辉石的转变,致使主晶相由 $\beta$ -锂辉石固溶体逐渐转变为 $\beta$ -石英固溶体。

热膨胀系数是LAS系微晶玻璃一个重要的性质,热膨胀系数表征的是材料随温度变化所产生的尺寸的变化。微晶玻璃和复合材料一样,微晶玻璃的热膨胀系数依赖于体系中所存在的玻璃相和晶相的成分和相对含量。简单来说微晶玻璃的热膨胀系数就是微晶相与玻璃相性质热膨胀系数的加和。如果知道晶相的体积分数和组分以及物理性质,再确定玻璃相的体积分数就可以计算用加和法计算出微晶玻璃的热膨胀系数。也正因为如此可以通过调整微晶玻璃中微晶相和玻璃相的种类和体积分数控制所需的热膨胀系数。另外热处理制度的改变也可以达到改变晶相种类和含量的目的,也会影响到微晶玻璃的热膨胀系数。LAS微晶玻璃在晶化的过程中,随着晶化温度的升高,玻璃中先后析出的晶相为: $\beta$ -石英、 $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石晶体。其中 $\beta$ -锂霞石、 $\beta$ -锂辉石可以生成一系列的连续固溶体,即 $\beta$ -石英固溶体。 $\beta$ -石英在晶粒尺寸很小时,其热膨胀

系数是负值，当与残余玻璃相结合就可以得到膨胀系数为负值或者接近于零的微晶玻璃。微晶玻璃的热膨胀系数与原始玻璃的显著不同。图 4-7 图 4-8 是 Z 系列 LAS 系统玻璃试样晶化前后的热膨胀系数。从图中可以看出，Z2 玻璃的热膨胀系数为  $6.5836 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，软化点为  $695.1^\circ\text{C}$ ，而 Z2 微晶玻璃的热膨胀系数为  $8.802 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ，软化点为  $893.6^\circ\text{C}$ ，Z4 玻璃的热膨胀系数为  $6.1877 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ，软化点为  $688.4^\circ\text{C}$ ，Z4#微晶玻璃的热膨胀系数为  $-0.536 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ ，而软化点在  $900^\circ\text{C}$  以上。 玻璃的热膨胀系数接近于零。

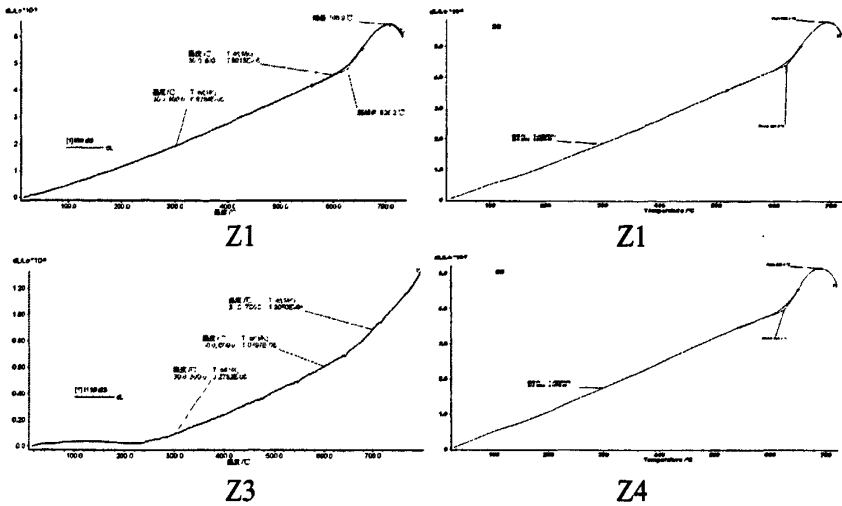


图 4-7 Z 系列 LAS 玻璃热膨胀系数

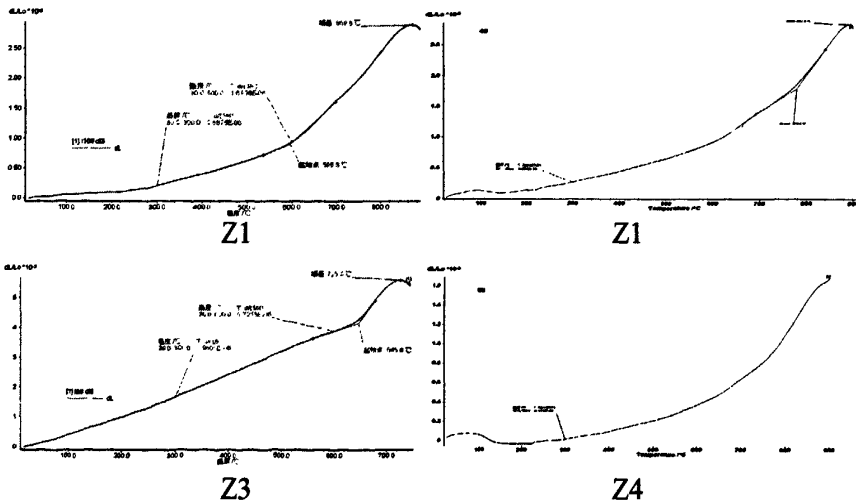


图 4-8 Z 系列 LAS 微晶玻璃热膨胀系数

将图 4-7 图 4-8 中的样品的热膨胀数据整理成表 4-1 可以直观的看到：从图中可以看出，玻璃与微晶玻璃的热膨胀系数差别很大，玻璃晶化后，热膨胀系数明显降低。这是因为晶化后硅氧网络大量断裂，玻璃相含量大幅度减少，晶

相含量占据主要地位，所以热膨胀系数大幅度下降。而对于玻璃，随着 ZnO 逐步取代 Na<sub>2</sub>O，玻璃的热膨胀系数与软化点温度逐渐降低，这是因为使热膨胀系数增大的 Na<sub>2</sub>O 含量减少，使热膨胀系数减小的 ZnO 含量增加，使热膨胀系数降低。而微晶玻璃的热膨胀系数明显降低，由正膨胀变为负膨胀。ZnO 含量的增加可以降低玻璃的热膨胀系数，Na<sub>2</sub>O 含量的增加会使玻璃热膨胀系数增大。从热膨胀系数的变化趋势中可以看出，随着 ZnO 逐步取代 Na<sub>2</sub>O，ZnO 对热膨胀系数的影响慢慢占据主导地位，玻璃的热膨胀系数降低。

表 4-1 Z 系列 LAS 玻璃晶化前热膨胀系数 (25℃~300℃)

样品	热膨胀系数 (20~300℃)
Z1 晶化前玻璃	$6.8784 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Z1 微晶玻璃	$6.8750 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$
Z2 晶化前玻璃	$6.5836 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Z2 微晶玻璃	$8.802 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$
Z3 晶化前玻璃	$5.9601 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Z3 微晶玻璃	$2.7820 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$
Z4 晶化前玻璃	$6.1877 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Z4 微晶玻璃	$-0.536 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$

在制备 LAS 系统微晶玻璃的过程中，随着晶化温度的升高，玻璃中先后析出 β-石英、β-锂霞石和 β-锂辉石晶体，其中 β-石英和 β-锂霞石之间也可生成一系列连续固溶体，即 β-石英固溶体。β-石英晶体是由大量[SiO<sub>4</sub>]四面体连接而成的比较开放的六角螺旋结构，其热膨胀系数为  $-5 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ 。在该系统微晶玻璃中 β-石英固溶体的负膨胀与残余玻璃相的正膨胀相抵消后，使获得的微晶玻璃具有较低的热膨胀系数。再本实验中，Z4 微晶玻璃样品结晶程度高，晶粒尺寸很小时，β-石英固溶体，因而其膨胀系数为负值。同 β-石英相比，由于 β-锂辉石晶粒较大，且自身热膨胀系数相对较大，故 β-锂辉石型微晶玻璃具有相对较高的热膨胀系数<sup>[40,41,42]</sup>。故 Z2 微晶玻璃样品的热膨胀系数相对较高。

Na<sub>2</sub>O 会增大残余玻璃相的比例，使热膨胀系数增大，而 ZnO 会使热膨胀系数降低，随着 Na<sub>2</sub>O 含量的减少，ZnO 含量的增加，即随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大，玻璃热膨胀系数减小。并且随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大，微晶玻璃结晶程度增加，晶粒尺寸减小，主晶相由 β-锂辉石变为 β-石英固溶体，在这几个因素的综合作用下，微晶玻璃的热膨胀系数降低，甚至达到负值。

### 4.3 本章小结

本文以 LAS 微晶玻璃为研究对象, 在保持 ZnO 与 Na<sub>2</sub>O 总含量 4.5% 不变的情况下, 研究不同含量 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 对 LAS 系微晶玻璃的高温粘度和结构性能的影响, 着重研究 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大对玻璃热膨胀系数的影响, 得到了以下结论:

1. 本实验制备出了晶粒尺寸小, 分布均匀致密, 热膨胀系数接近于零, 粘度较低微晶玻璃。

2. 随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大, 玻璃的粘度升高, 熔融温度升高。当 Na<sub>2</sub>O 1%, ZnO 3.5% 玻璃的熔化温度大概在 1600℃ 左右, 当 Na<sub>2</sub>O 4% ZnO 0.5% 玻璃的熔化温度大概在 1550℃ 左右。在降低 LAS 高温粘度的作用上 Na<sub>2</sub>O 的作用大于 ZnO 的作用。

3. 随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大, 微晶玻璃的晶相含量不断增加, 晶粒尺寸不断减小, 微晶玻璃的主晶相由 β-锂辉石固溶体逐渐转变为 β-石英固溶体, 析晶性能增强。

4. 随着 ZnO 取代 Na<sub>2</sub>O 的增大, 玻璃的热膨胀系数与软化点温度逐渐降低, 而微晶玻璃的热膨胀系数明显降低, 由正膨胀变为负膨胀。

## 第5章 晶核剂对 LAS 微晶玻璃粘度及性能的影响

### 5.1 引言

$\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  是微晶玻璃生产中常用的晶核剂，他们的共同特点是电荷高、场强大，对玻璃结构具有较大的集聚作用。但是他们的成核机理是不一样的。

$\text{TiO}_2$  成核机理比较复杂，目前还不十分明确。有些学者<sup>[43]</sup>认为它能促进玻璃的晶化，是良好的晶核剂。另外一些学者<sup>[44]</sup>确认为  $\text{TiO}_2$  不会明显的促进玻璃的晶化，甚至还会起到抑制的作用。在研究  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$  系玻璃时有些学者<sup>[45,46]</sup>提出  $\text{TiO}_2$  含量越高，相应于成核速率最高和晶体生长速度的相对温度就会越低，同时形核和生长的温度范围也越宽，也就是说  $\text{TiO}_2$  能明显的影响此玻璃系统的成核速度。但对晶体的生长速率没有很大的影响。在此系统之  $\text{TiO}_2$  作为晶核剂有一个临界值，当  $\text{TiO}_2$  含量很小， $\text{TiO}_2$  作为晶核剂的效果不显著，随着  $\text{TiO}_2$  含量的增多，晶核剂效果越来越明显，但是当达到一个临界值时，晶核剂效果不再增加。一般认为， $\text{Ti}^{4+}$  在玻璃结构中属于中间体阳离子，在不同的条件下可能以六配位 $[\text{TiO}_6]$ 或者四配位 $[\text{TiO}_4]$ 状态存在。高温时由于其配位数降低， $\text{Ti}^{4+}$  可能以四配位参加硅氧网络而与熔体很好的混溶。当温度降低时，会由钛氧四面体向更稳定的钛氧六面体结构转换。由于两者结构不同， $\text{TiO}_2$  可能会和其他的 RO 类型的氧化物从硅氧网络中分离出来形成晶核，促进玻璃微晶化。以  $\text{TiO}_2$  为晶核剂的微晶玻璃最先析出的并不是金红石和锐钛矿。而是一些含钛化合物，如镁铝钛酸盐、钛酸铝、钛酸镁等等。这些化合物为随后的平衡晶相的析出提供衬底，促进成核。

一般认为  $\text{ZrO}_2$  的核化机理是因为在结构中析出富含锆氧的结晶，进而诱导玻璃成核。也有些学者认为在 LAS 微晶玻璃中， $\text{ZrO}_2$  主要是诱导形成主晶相为  $\beta$ -石英固溶体，次晶相为细颗粒的立方形  $\text{ZrO}_2$  固溶体。 $\text{ZrO}_2$  在硅酸盐熔体中的溶解度小于 3%，而且本身熔点非常高。如果玻璃组成中含有  $\text{P}_2\text{O}_5$ ， $\text{ZrO}_2$  的溶解度会显著增加。同时降低熔体的熔化温度，促进  $\text{ZrO}_2$  成核的作用<sup>[47]</sup>。

$\text{P}_2\text{O}_5$  能形成玻璃网络的氧化物，对硅酸盐玻璃具有良好的成核能力。一般认为它的成核机理是因为它能促进玻璃分相，降低界面能，是成核活化能降低。

P.W.McMILAN 等将 0.5%~6%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 0.2%~0.9%TiO<sub>2</sub> 相混合做为晶核剂的使用。可以改进玻璃的成核作用，提高成核速率，从而得到晶粒更细的微晶玻璃<sup>[48]</sup>。

所以本章实验内容：将 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 逐步替换 ZrO<sub>2</sub> 研究其对 LAS 微晶玻璃高温粘度及结构性能的影响。

## 5.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 对 LAS 玻璃高温粘度的影响

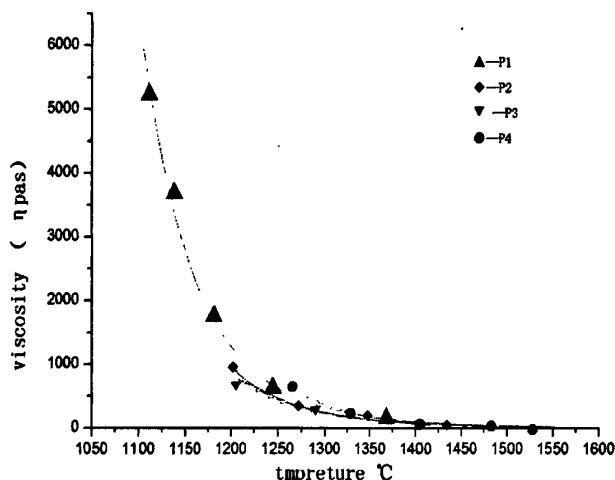


图 5-1 P 系列 LAS 玻璃高温粘度曲线

图 5-1 是 P 系列 LAS 玻璃高温粘度曲线。其中 P1、P2、P3 和 P4 中 ZrO<sub>2</sub> 和 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量依次为：2%，1%；1.5%，1.5%；1%，2%；0.5%，2.5%。由图 5-1 可以看出，随着 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 取代量的增加，玻璃的高温粘度先降低后增大。并且 P2 和 P3 的高温粘度曲线比较相近，只是在 1230℃之前 P2 的高温粘度要比 P3 的高温粘度更小，说明 P2 在 1200℃之前粘度的下降速度更快一些，对玻璃制作工艺较更为有利。在 1450℃之后，粘度变化趋于平缓，温度成为影响玻璃粘度的主要因素。

对熔融玻璃而言，高温时熔体基本上不发生聚合，所以  $\lg \eta = 1/T$  呈简单的线性关系。LAS 系统玻璃由于其高铝低碱的特点使得高温粘度很大，不利于成型。对于玻璃的熔制温度而言，传统玻璃工艺将高温粘度为 10Pa·s(即  $\lg \eta$  为 1)所对应的温度确定为玻璃的熔制温度。图 5-2: Z 系列 LAS 玻璃高温粘度拟合曲线。可以看到当 P2、P3 熔融温度约为 1550℃，P1、P4 熔融温度约为 1600℃。说明 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的增多加快了 ZrO<sub>2</sub> 在玻璃结构的溶解。同时因为难熔物质 ZrO<sub>2</sub> 的减少，体系的熔化温度也降低。当 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 量比较多时，它的积聚作用开始起比较明显的作用。因为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 在硅氧网络中易形成不对称的磷酸多面体，且 P<sup>5+</sup>场强比

$\text{Si}^{4+}$ 大，因此易于同  $\text{R}^+$  或  $\text{R}^{2+}$  一起从硅氧四面体中分离出来。这样使硅氧四面体更加紧凑。同时粘度增加。

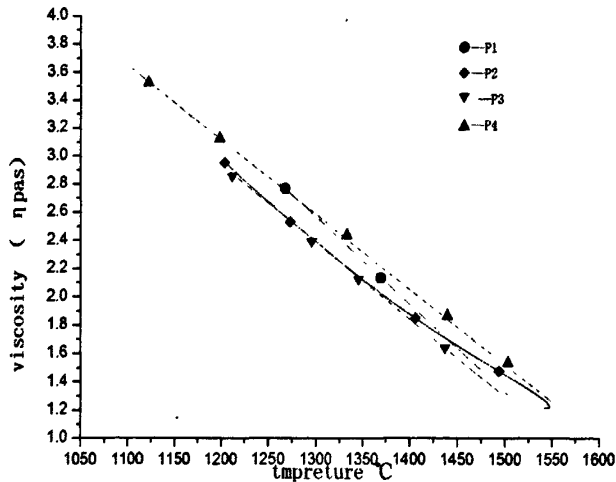


图 5-2 P 系列 LAS 玻璃高温粘度拟合曲线

### 5.3 $\text{P}_2\text{O}_5$ 对 LAS 微晶玻璃结构性能的影响

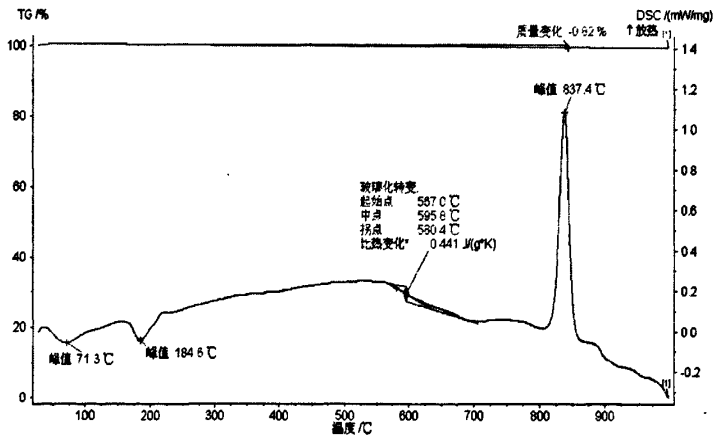


图 5-3 P2 LAS 系玻璃的 DTA 曲线图

图 5-3 是 P2LAS 系玻璃的 DTA 曲线图。由图中可以看到差热曲线在 567°C 处有一个吸热峰，此峰是 LAS 玻璃 P2 试样的  $T_g$  点确定最佳的核化温度 620°C。差热曲线在 837°C 有一个放热峰，此温度对应的是 LAS 玻璃 P2 试样的析晶温度，对应晶相的析出或者新晶相的生成。所以确定晶化温度为 840°C，即  $T_p$  点。因此确定 LAS 玻璃 P 系列的热处理制度是：核化温度 620°C，2H，晶化温度 840°C，2H。



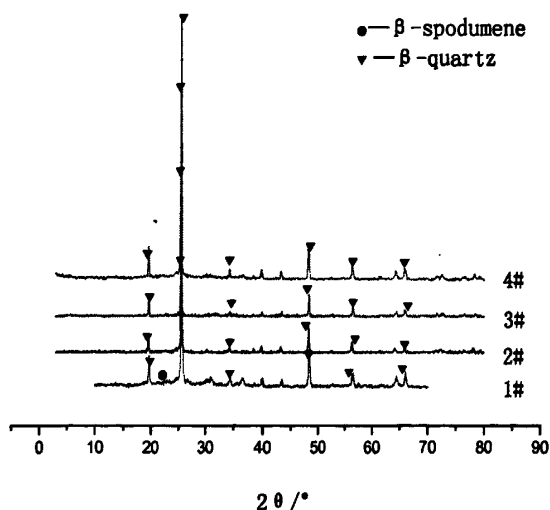


图 5-4 P 系列 LAS 系微晶玻璃的 X 射线衍射曲线

分别对 P1、P2、P3 和 P4 样品进行晶化，取晶化后部分微晶玻璃试样，研磨后进行 XRD 测试，得到如图 5-4 所示的 XRD 图。从图中可以看出，晶化后的微晶玻璃具有明显的衍射峰，说明发生了析晶，试样中存在大量晶相。将 P1、P2、P3 和 P4 样品的衍射峰分别与 JCPDS 卡片相对照，可以看出，P1 样品主晶相是  $\beta$ -锂辉石固溶体，P2 样品在主晶相为  $\beta$ -石英固溶体，但含有少量  $\beta$ -锂辉石，而 P3 和 P4 样品主晶相则是  $\beta$ -石英固溶体，表明随着  $P_2O_5$  的增多，LAS 微晶玻璃主晶相从  $\beta$ -锂辉石固溶体逐渐转变为  $\beta$ -石英固溶体。从样品的衍射峰强度来看，衍射峰强度先降低后升高，样品析晶性能先降低后增强。这是因为随着  $P_2O_5$  取代  $ZrO_2$  的增多，析出  $\beta$ -锂辉石的能力下降。析晶能力下降。随着  $P_2O_5$  的增多，渐渐析出  $\beta$ -石英固溶体。

用 HF 溶液浸泡微晶玻璃试样的断面，清洗后进行扫描分析，得到如图 5-5 所示的微晶玻璃显微结构图。其中，P1、P2、P3 和 P4 样品中  $ZrO_2$ 、 $P_2O_5$  含量分别为：2%，1%；1.5%，1.5%；1%，2%；0.5%，2.5%。由图（5-5）可以看出，P1 试样晶粒细小、分布均匀。P2 比 P1 试样晶粒更加细小，分布均匀晶粒为球形。P3 试样中  $\beta$ -石英固溶体镶嵌在玻璃集体中，P4 试样晶粒分布不均匀。晶粒大小大于 P3 试样。说明 P4 试样在核化温度生成的有效晶核较少，随着热处理温度的升高，晶核迅速成长，在短时间内生成晶粒尺寸较大的  $\beta$ -石英固溶体。

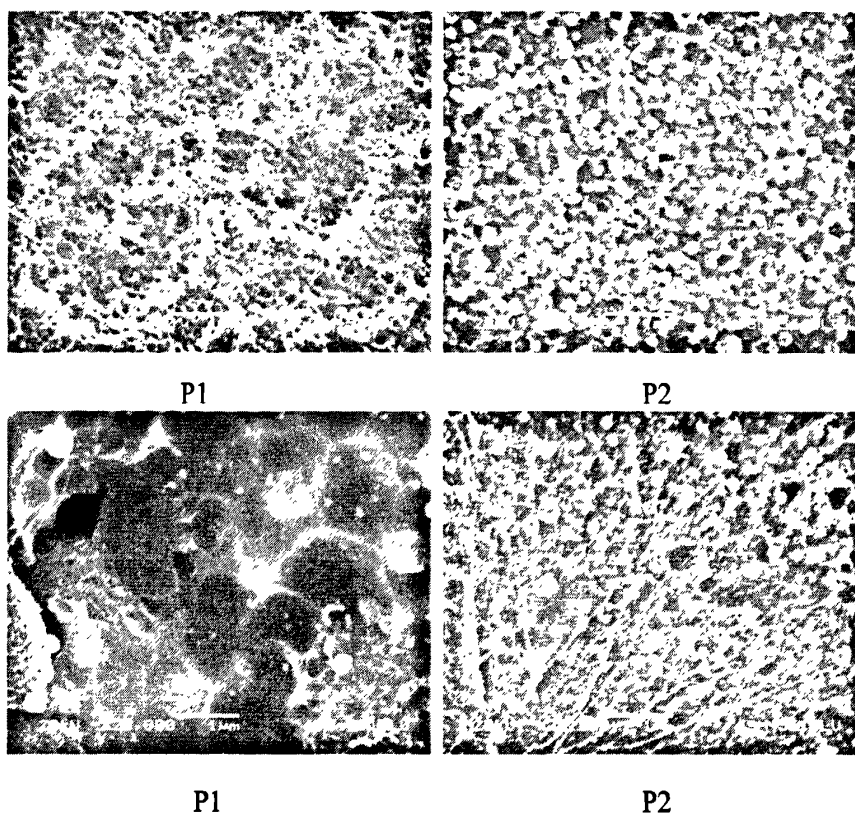


图 5-5 P 系列 LAS 微晶玻璃 SEM 图片

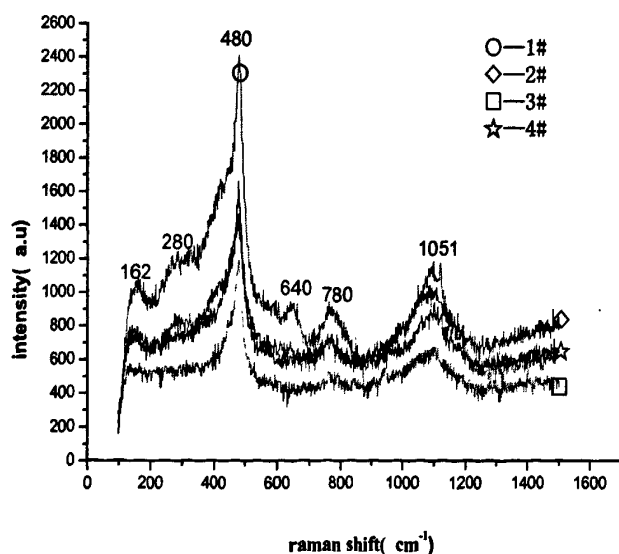


图 5-6 P 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱

图 5-6 为 P 系列 LAS 微晶玻璃拉曼光谱谱图。从 P1、P2、P3、P4 试样几个主要谱峰的位置分别在： $\sim 160\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 280\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 480\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 640\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 780\text{cm}^{-1}$ ， $\sim 1051\text{cm}^{-1}$ 。锐钛矿的标准拉曼光谱上有 5 个较强的散射峰，他们分别位于

$\sim 142\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 195\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 394\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 514\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 635\text{cm}^{-1}$ 。可以发现 $\sim 162\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 640\text{cm}^{-1}$ 可以很好的与锐钛矿的谱图吻合,说明在玻璃试样中存在微量的锐钛矿。

其中 $\sim 460\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰的频率和强度取决于 Si-O-Si 键的键角和非桥氧数。如果键角增大,该峰将向低频方向移动,其强度取决于网络结构中的非桥氧数。原先 $\sim 460\text{cm}^{-1}$ 处的强峰先向高频方向移动,后向低频方向移动,强度也是先减小后增强。这说明玻璃网络结构连接程度先减弱后增强。 $\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰对应于玻璃网络结构中硅氧四面体的不均匀振动,该峰的强度和频率对应于玻璃网络结构的连接程度,其频率和强度取决于非桥氧数。如果玻璃网络连接程度降低, $\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰将向低频的方向移动,并且强度增加<sup>[49]</sup>。图 5-6 中 $\sim 800\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰先向低频方向移动后向高频方向移动,强度现在增强后减弱,说明玻璃网络结构中非桥氧键先增多后减少。说明玻璃网络结构由紧密到疏松再到紧密。这与粘度的分析结果是一致的。

将在 $\sim 292\text{cm}^{-1}$ ,  $\sim 780\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰同锂辉石的标准拉曼光谱进行对比,可以发现它们能很好地吻合。并且 P1、P2、P3、P4 试样这几个位置的拉曼峰强度逐渐变低,说明 P1、P2、P3、P4 中锂辉石的含量依次减少。这个与 XRD 和 SEM 测试的结果是一致的。

$\sim 1051\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼峰对应于玻璃网络结构中硅氧四面体中“Si-O”键的振动。这种结构和二硅酸盐的结构很相似。该峰的出现表明玻璃网络结构中非桥氧数增大,玻璃的网络连接程度降低。

由拉曼光谱分析可知,  $\text{P}_2\text{O}_5$  的增多会抑制  $\beta$ -锂辉石固溶体的析出,并且玻璃网络结构会变得疏松,随着  $\text{P}_2\text{O}_5$  增大到一定含量,玻璃网络结构又会变得致密。并且拉曼分析的结果也印证了 XRD 分析和粘度分析。

图 5-7 和图 5-8 是 P 系列 LAS 微晶玻璃晶化前后的热膨胀系数。将图 5-7 和图 5-8 中的数据整理成表 5-1。可以直观的看出: P1、P2、P3、P4 试样  $25^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  热膨胀系数是先增大后减小,这和 SEM 和 XRD 分析结果也是一致的。因为 P1 试样的晶粒比较细小,晶相为  $\beta$ -锂辉石固溶体, P2 试样的晶粒较 P1 粗大一些,热膨胀系数要大于 P1。P3 试样的主晶相为  $\beta$ -石英固溶体,但是分布很不均匀,成核效果不好,所以热膨胀系数也要大于 P4 试样。

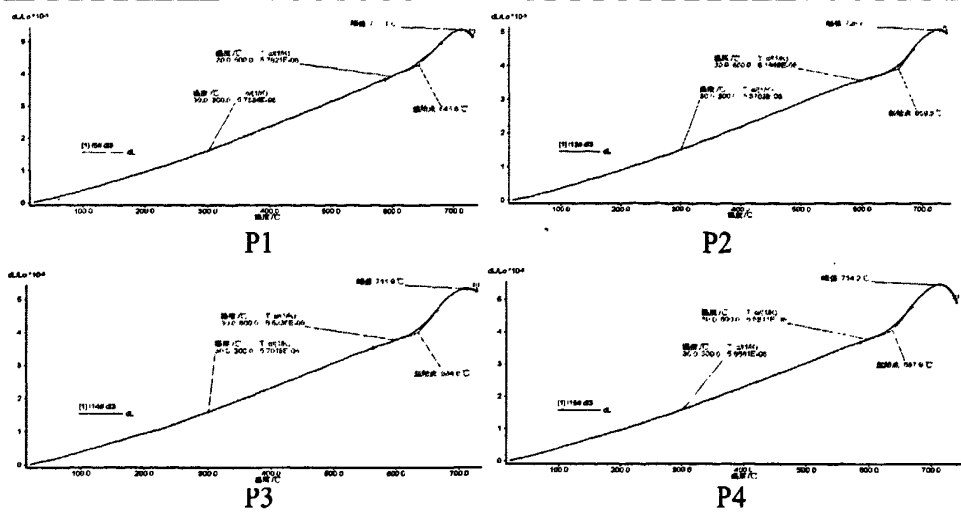


图 5-7 P 系列 LAS 微晶玻璃晶化前热膨胀系数

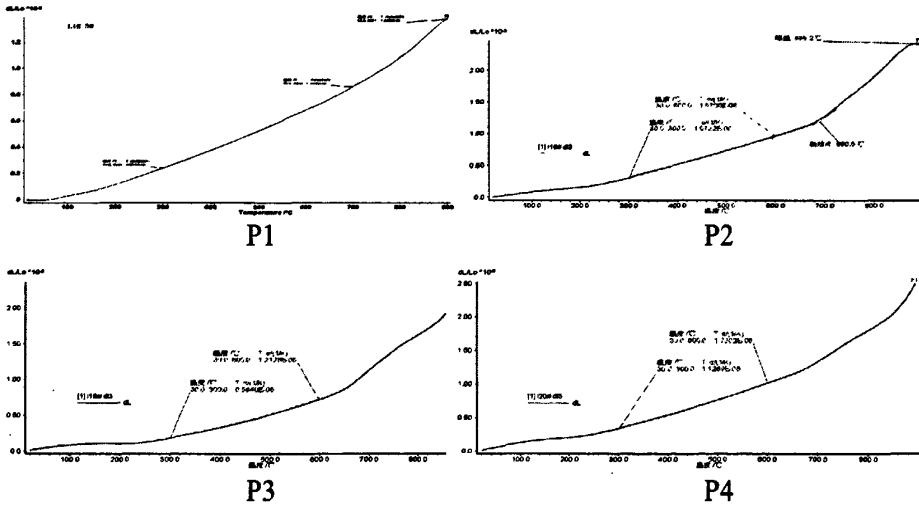


图 5-8 P 系列 LAS 微晶玻璃晶化后热膨胀系数

表 5-1 P 系列 LAS 玻璃晶化前热膨胀系数 (25°C~300°C)

	P1	P2	P3	P4
晶化前热膨胀系数	$5.7634 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.8977 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.7018 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$5.6581 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
晶化后热膨胀系数	$8.401 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$10.722 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$11.269 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$	$5.840 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$

## 5.5 本章小结

保持  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  总含量 3% 不变的情况下, 本章通过将  $P_2O_5$  逐步替换晶核剂  $ZrO_2$ , 实验分析  $P_2O_5$  作为晶核剂对 LAS 微晶玻璃高温粘度及结构性能的影响, 得出以下几个结论:

(1) 随着  $P_2O_5$  替换量的增加, LAS 玻璃的高温粘度先降低后增加, 当  $P_2O_5$ ,  $ZrO_2$  的含量分别为 2%, 1% 时熔融温度最低可达到  $1550^\circ\text{C}$ ;

(2) 随着  $P_2O_5$  替换量的增加, LAS 微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石英固溶体, 但是成核效果并不好;

(3) 当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  含量分别为 1.5%, 1.5%, 2%, 1% 时, 此时  $P_2O_5$  促进了  $ZrO_2$  在玻璃中的溶解, 成核效率比较高, 同时由于  $ZrO_2$  含量的降低, LAS 玻璃的高温粘度降低。当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  含量分别为 2.5%, 0.5% 时, 热膨胀系数是  $5.840 \times 10^{-7}$ 。

## 第6章 结 论

本文主要研究了碱金属氧化物、ZnO、晶核剂  $P_2O_5$  对 LAS 玻璃高温粘度和 LAS 微晶玻璃结构性能的影响, 得出 LAS 系统玻璃组分与高温粘度、玻璃组分与 LAS 微晶玻璃热膨胀性能的关系, 通过实验和理论分析得出以下几个结论:

1.  $Na_2O$  的影响: 在  $Na_2O$ 、 $Al_2O_3$  和  $SiO_2$  总含量 85% 不变的情况下, 随着  $Na_2O$  逐步成比例取代  $SiO_2$  和  $Al_2O_3$ , LAS 微晶玻璃的核化温度和晶化温度均降低; 玻璃的熔制温度在  $1555^{\circ}C$  到  $1600^{\circ}C$  之间。微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -石英固溶体逐渐转变为  $\beta$ -锂辉石固溶体, 晶粒尺寸变大, 并且透明性变差。热膨胀系数由  $-2.3970 \times 10^{-7} K^{-1}$  到为  $5.3000 \times 10^{-7} K^{-1}$ 。当  $Na_2O$  含量为 2% 时, 热膨胀系数为  $0.701 \times 10^{-7} K^{-1}$ , LAS 玻璃熔化温度在  $1570^{\circ}C$  左右。

2. 混合碱效应的影响: 在 LAS 系统玻璃中, 保持  $Li_2O$  和  $K_2O$  总含量 7% 不变,  $K_2O$  逐步取代  $Li_2O$  会产生混合碱效应, 随着  $K_2O$  逐步取代  $Li_2O$ , LAS 玻璃的高温粘度和热膨胀性能并不成直线变化。高温粘度先降低后增加,  $Li_2O5\%$ ,  $K_2O2\%$  和  $Li_2O4\%$ ,  $K_2O3\%$  的玻璃样品熔化温度在  $1500^{\circ}C$  左右。 $Li_2O6\%$ ,  $K_2O1\%$  的玻璃熔化温度在  $1600^{\circ}C$  左右。随着  $K_2O$  的增加微晶玻璃主晶相由锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石英固溶体, 抑制  $Al_2TiO_4$  非晶相的析出, 促进锐钛矿的析出。当  $Li_2O4\%$ ,  $K_2O3\%$  和  $Li_2O3\%$ ,  $K_2O4\%$  时, 析出的主晶相为锐钛矿和  $\beta$ -石英固溶体的混合物, 且含量较少的导致晶核较少, 而且  $\beta$ -石英固溶体不稳定存在, 热膨胀系数较大。

3. ZnO 取代  $Na_2O$  的影响: 保持 ZnO 和  $Na_2O$  总含量 4.5% 不变的情况下, 随着 ZnO 逐步取代  $Na_2O$ , LAS 玻璃的粘度升高, 熔融温度升高。当 ZnO 含量为 0.5% 时, 玻璃的熔融温度最低在  $1500^{\circ}C$  左右。随着 ZnO 取代量的增加, 微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体逐渐转变为  $\beta$ -石英固溶体, 析晶性能增强。LAS 玻璃的热膨胀系数与软化点温度逐渐降低, 而微晶玻璃的热膨胀系数明显降低, 由正膨胀变为负膨胀。当 ZnO3.5%,  $Na_2O1\%$  时, LAS 玻璃熔化温度在  $1600^{\circ}C$  左右, LAS 微晶玻璃热膨胀系数为  $-0.536 \times 10^{-7} K^{-1}$ 。

4.  $P_2O_5$  做为晶核剂的影响: 保持  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  总含量 3% 不变的情况下, 随着晶核剂  $P_2O_5$  逐步替换晶核剂  $ZrO_2$ , LAS 玻璃的高温粘度先降低后增加, 当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  的含量分别为 2%, 1% 时  $P_2O_5$  促进了  $ZrO_2$  在玻璃中的溶解, 成核效率较高, 同时由于  $ZrO_2$  含量的降低, LAS 玻璃的高温粘度降低, 玻璃的熔融温

度最低，在 1550°C 左右。LAS 微晶玻璃的主晶相由  $\beta$ -锂辉石固溶体转变为  $\beta$ -石英固溶体，但是成核效果不好。LAS 微晶玻璃热膨胀系数先增大后减小，当  $P_2O_5$  和  $ZrO_2$  含量分别为 2.5%，0.5% 时，热膨胀系数是  $5.840 \times 10^{-7} K^{-1}$ 。

## 参考文献

- [1] Wolfram Holand, George Beall. Glass-Ceramic Technology[M]. Westerville: The American Ceramic Society, 2002
- [2] Wolfram Holand, George Beall. Glass-Ceramic Technology[M]. Westerville: The American Ceramic Society, 2002
- [3] George H. Beall, Linda R. Pinckney. Nanophase Glass-ceramics Journal of the American ceramic Society. 1999, Vol.82(1)5-15
- [4] Sehidler H and Rodek E.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass ceramics. Ceram. Bull. 1989, 28: 1926-1930
- [5] H. Bach. Low Thermal Expansion Glass-Ceramics [M]. Springer, Berlin, 1995.
- [6] 程金树等编著. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 350-351.
- [7] 陈正树等编著. 浮法玻璃. 武汉: 武汉理工大学出版社. 1997. 1-2.
- [8] 张站营, 刘缙, 谢军编著. 浮法玻璃生产技术与设备. 北京: 化学工业出版社. 2001. 5-6.
- [9] 刘江华.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系平板玻璃浮抛机理的研究[D]. 武汉: 武汉理工学, 2010.
- [10] George H. Beall, Duke D A. Transparent glass-ceramics [J]. Mater. Sci. 1969, 4: 340-52.
- [11] H. Bach. Low Thermal Expansion Glass-Ceramics [M]. Springer, 1995.
- [12] McMillan P W. Glass-ceramics [M], 2<sup>nd</sup> Edition, Academic press, London, New York, San Francisco, 1982: 12-39
- [13] McMillan P W. Glass-ceramics [M], 2<sup>nd</sup> Edition, Academic press, London, New York, San Francisco, 1982, 12-39
- [14] 陈正树. 浮法玻璃. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997: 4-5.
- [15] Friedrich Sibebbers. Lithium-aluminosilicate flat float glass. USA. US2005/0250639A1. Nov. 10, 2005.
- [16] 王承遇, 陈敏, 陈建华主编. 玻璃制造工艺. 北京: 化学工业出版社, 2006: 71-81
- [17] Wolfram Holand, George Beall. Glass-ceramic Technology[M]. Westerville: The American Ceramic Society, 2002
- [18] am Holand, George Beall. Glass-ceramic Technology[M]. Westerville: The American Ceramic Society, 2002
- [19] Wolfram HÖland, George Beall. Glass-Ceramic Technology [M]. Westerville: The American Ceramic Society, 2002.
- [20] H. Bach. Low Thermal Expansion Glass-Ceramics [M]. Springer, Berlin, 1995.



- [21] 常鹰, 李溪滨.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  微晶玻璃的 IR、DTA、XRD 和 SEM 研究. 硅酸盐通报, 2006;25.3: 146-150
- [22] 杨南如主编. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 63-88.
- [23] 杨南如主编. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 145-157.
- [24] 杨南如主编. 无机非金属材料测试方法. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004: 223-248.
- [25] 王承遇, 陈敏, 陈建华主编. 玻璃制造工艺. 北京: 化学工业出版社, 2006:30-36
- [26] 西北轻工业学院主编. 玻璃工艺学. 中国轻工业出版社, 1982: 66-73.
- [27] 王承遇, 陈敏, 陈建华主编. 玻璃制造工艺. 北京: 化学工业出版社, 2006:51-53
- [28] RIELLO P, CANTO P, COMELATO N, et al. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system of interest for their transparency properties[J]. J Non-Cryst Solids, 2001, 288 (1-3):127-133
- [29] RIELLO P, CANTO P, COMELATO N, et al. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system of interest for their transparency properties[J]. J Non-Cryst Solids, 2001, 288 (1-3):127-133.
- [30] 郑伟宏. 掺杂对  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统微晶玻璃结构和性能的影响. 武汉理工大学博士学位论文. 2007
- [31] L. Amualt, A Riviere, B. Lucas Relaxations in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  type glass and glass-ceramics studied by isothermal mechanical spectroscopy Journal of Non-Crystalline Solids 1997(210):87-94
- [32] 西北轻工业学院编. 玻璃工艺学[M]. 北京: 轻工业出版社, 1987
- [33] MULLER G. Structure, composition, stability and thermal expansion of high-quartz and keatite type aluminosilicates [A]. In: BACH H, ed.
- [34] Low Thermal Expansion Glass Ceramics[M]. Berlin: Springer-verlag, 1995. 13~25
- [35] MCMILLAN P W. Glass-Ceramics[M]. London: Academic Press, 1979. 29~32
- [36] BEALL G H, DUKE D A. transparent glass-ceramics[J]. J Mater Sci, 1969, 4:340~352.
- [37] WANG C W, XU W T. Study of crystallization of the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system glasses[J]. J Non-Cryst Solid, 1986, 80:237-42
- [38] Scheidler H and Rodek E.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass ceramics. Ceram. Bull. 1989, 2, 8: 1926-1930
- [39] [英]. P. W. 麦克米伦著. 微晶玻璃. 王初千译, 北京: 中国建筑工业出版社, 1988.
- [40] George H. Beall, Linda R. Pinckney. Nanophase Glass-ceramics Journal of the American ceramic Society. 1999, Vol. 82(1) 5-15

- [41] Riello, P. Cunton, N. Comelato, S. Polizzi, M. Verita, G. Fagherazzi, H. Hofmeister, S. Hopfe. nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system of interest for their transparency properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* 288(2001)127-139.
- [42] Tashiro T. Wada M. Glass-ceramics Crystallized with Zirconia. *Advances in Glass Technology*, 1967:18-19
- [43] P.W. Mcmillan. *Glass-ceramics*. Second edition. Academic Press. London, 1979:74
- [44] J.D. Isard, P.F. James, A.H. Ramsden
- [45] *Phys. Chem. Glasses*, 1978, 19:99.
- [46] R.G. Duan, K.M. Liang, S.R. Gu, *Mater. Sci. Engin. A*, 1998, 249:217.
- [47] El-Shennawi A W A, Omar A A. Crystallization of some aluminosilicate glasses. *Ceram. Inter.* 2001, 27:725~730
- [48] H. Bach. *Low Thermal Expansion Glass-Ceramics* [M]. Springer, 1995.
- [49] S.J. Bae, Uk Kang, O. Dymshits et al. Raman spectroscopy study of Phase transformations in titania-containing lithium aluminosilicate glasses doped with CoO. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 351(2005)2969-2978.

## 致 谢

时光荏苒，有如白驹过隙。三年的研究生生涯即将画上句点，此刻有太多的感慨与不舍。临别之际，向各位指导、关心和帮助过我的老师及同学致以诚挚的谢意。

衷心感谢我的导师程金树教授对本论文精心的指导。程老师渊博的学识、严谨的治学态度和高尚的人格品质令人敬佩，让学生获益良多。程老师对我的聆听教诲、言传身教，使我在学业与为人处世方面长进不少，令我受益终生。在此感谢程老师三年来对我的悉心栽培。

衷心感谢玻璃所刘继翔老师对本论文精心的指导，刘老师严谨的治学态度和对玻璃所同学的关心帮助，让学生获益良多，感谢刘继翔老师的悉心指导。

感谢玻璃所全健、何峰、李宏、汤李纓、郑伟宏、谢俊、陆平等老师的悉心指导和热心帮助。

在论文的撰写过程中还得到了田培静、熊德华、王觅堂、肖子凡、林墨州、等同学的热心帮助，在此也一并表示感谢。

最后，深深感谢我的家人给予的关怀与支持。那宽厚、深沉的亲情总能让我在逆境中感觉到力量。

李淑晶

2011年5月 于马房山

## 攻读硕士学位期间发表的论文

1. 程金树; 李淑晶; 杨飞;.  $\text{Na}_2\text{O}$  对 LAS 微晶玻璃高温粘度及析晶的影响. 武汉理工大学学报, 2010, Vol.32, n 22, p 44-47
2. 谢军; 谢俊; 李淑晶;. 氧化铈对锂铝硅微晶玻璃粘度和结构的影响, 武汉理工大学学报 2009, Vol.31, n 22, p 30-32