

超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃热处理制度的研究

陈建华

(盐城工专建筑材料工程系,盐城,224003)

摘要 通过差热分析和测定晶化热处理过程中密度变化的方法来研究超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的晶化热处理制度,并用传统的正交试验方法进行验证。研究结果表明,这种方法能准确、方便地确定锂铝硅透明微晶玻璃的晶化热处理制度。本微晶玻璃的最佳热处理条件为:700℃核化3小时,780℃晶化2小时。所得透明微晶玻璃的热膨胀系数为 $0.9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,抗热震性为762℃。

关键词 微晶玻璃 铝硅酸盐 热处理制度

分类号 TQ171

引言

超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃是以 β -石英固溶体为主晶相、具有超细晶粒结构的多晶材料,具有超低膨胀和透明两大主要特性,在工农业生产、人民群众生活和尖端技术领域有广泛的应用^[1]。

微晶玻璃是由适当组成的玻璃经过控制晶化而制得的。适当的玻璃组成是制造微晶玻璃的关键,两者缺一不可。所谓适宜的晶化热处理制度是指通过晶化热处理,微晶玻璃能获得预定的微观结构和宏观性质,并且热处理周期应尽可能短一些,以提高生产效率。

锂铝硅透明微晶玻璃的晶化热处理制度大多采用两段式,即先在较低的温度下核化,以形成足够数量的晶核,然后升温至较高的温度下晶化,使晶体生长,达到一定的晶体体积分数。晶化热处理制度的主要参数是核化温度、核化时间、晶化温度和晶化时间。在理论上,晶化热处理制度的确定应根据晶核形成速度和晶体生长速度曲线才能准确地确定。但是由于影响因素的复杂性和测试手段的限制,目前无论是理论计算还是实验测定都不能准确地得到这两条曲线,所以一般都根据能反映内部结构变化的宏观性质来确定核化温度。例如,根据玻璃转变点确定核化温度,根据差热曲线放热峰温度确定晶化温度^[2],根据晶化热处理过程中一些反映内部结构变化的性质如热膨胀系数、密度、折射率的变化确定热处理制度^[3]。另外,未预核化处理样品的差热曲线放热峰温度 T_p' 与预核化处理样品的差热曲线放热峰温度 T_p 之差 $(T_p' - T_p)$ 与形成的晶核数成正比,因此可以改变预核化处理条件,准确地确定核化温度和核化时间^[4]。本文介绍笔者用几种方法相结合来确定锂铝硅透明微晶玻璃晶化热处理制度的情况。

1 实验

1.1 差热分析(DTA) 实验中使用上海天平仪器厂生产的CRY-2型差热分析仪,用 α -

Al_2O_3 作参比物。确定最佳核化温度和最佳核化时间时,加热速度为 $20^\circ C/min$,样品预核化处理条件分别为 $630^\circ C$ 、 $650^\circ C$ 、 $670^\circ C$ 、 $690^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $710^\circ C$ 、 $730^\circ C$ 、 $740^\circ C$ 核化 2 小时和 $700^\circ C$ 核化 0.5、1、2、3、4 小时。确定最佳晶化温度时的加热速度为 $10^\circ C/min$,预核化处理条件为 $700^\circ C$ 核化 3 小时。

1.2 密度测定 测定晶化热处理过程中微晶玻璃的密度变化采用沉浮比较法,重液用 α -溴代萘和四溴乙烷配制。微晶玻璃标准样品的密度测定采用比重瓶法。

1.3 热膨胀系数测定 热膨胀系数测定使用卧式石英玻璃膨胀仪,测定温度范围为室温至 $300^\circ C$,测定前用 Schott Zerodur 零膨胀透明玻璃进行校准,所得数据用最小二乘法处理。

1.4 抗热震性测定 在特制的抗热震性测定仪上进行。测试方法为取 15 根 $\varnothing 4 \times 30mm$ 的圆棒试样放在镍铬丝吊篮中,悬挂于已经恒温的电炉中恒温 15 分钟后,使之突然落到水中急冷,挑出带有裂纹的试样,剩下的试样把炉温提高 $10^\circ C$ 重复以上操作,直至试样全部破坏。根据急冷的温度和破坏的试样根数加权平均求出试样的抗热震性。

2 结果和讨论

用差热分析测得的 C2(具体化学组成请参见文献 1 中表 1)的 $(T_p' - T_p)$ 与预核化温度 T_N 的关系见图 1。从图 1 可见,该曲线形状与晶核形成速度曲线的形状非常相似,因而可以反映核化效果的好坏。对于 C2,核化温度范围为 $620^\circ C \sim 750^\circ C$,其中 $670^\circ C \sim 710^\circ C$ 以内 $(T_p' - T_p)$ 均在 $40^\circ C$ 以上,为有效核化温度范围,最佳核化温度为 $700^\circ C$ 。

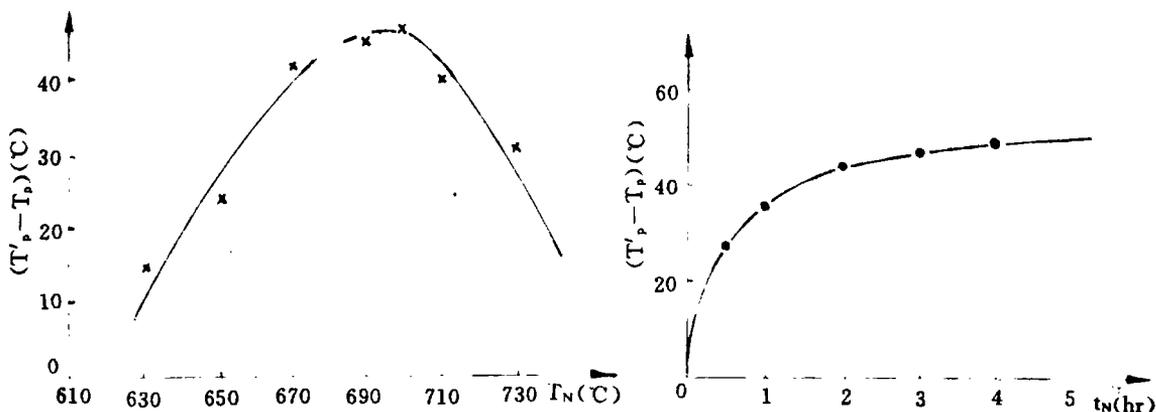


图 1 C2 的 $(T_p' - T_p)$ 与预核化温度 T_N 的关系

图 2 C2 的 $(T_p' - T_p)$ 与预核化时间 t_N 的关系

图 2 所示为差热分析测定的 C2 的 $(T_p' - T_p)$ 与预核化时间 t_N 之间的关系。从图 2 可见,开始的 $(T_p' - T_p)$ 增加速度很快;随着预核化时间的延长,因晶核剂的消耗, $(T_p' - T_p)$ 的增加速度逐渐减小;到了一定的时间以后, $(T_p' - T_p)$ 达到饱和值,不再随时间的延长而增大。从图 2 可直观地看到 C2 在 $700^\circ C$ 核化 3 小时以后 $(T_p' - T_p)$ 已经接近饱和值,因而 3 小时为最佳核化时间。

C2 经过最佳预核处理($700^\circ C$ 核化 3 小时)的差热分析曲线(见图 3)可以帮助确定适宜的晶化温度 T_c 。由于加热速度较快,热效应滞后,取热峰开始温度 T_c 作为晶化温度较为适宜。C2 的适宜的晶化温度为 $780^\circ C$ 。

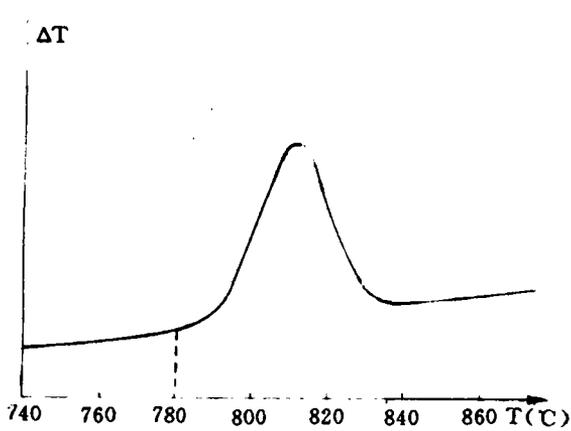


图3 C2 经过最佳预核化样品的差热分析曲线

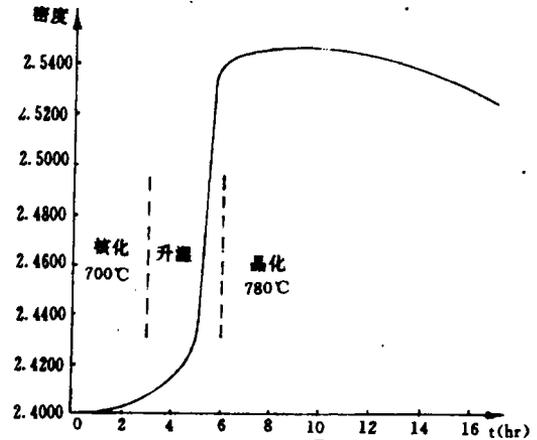


图4 C2 在晶化热处理过程中密度变化曲线

C2 在晶化热处理过程中密度变化曲线见图4,从图4可见,经过最佳核化处理以后,在780℃晶化2~4小时,微晶玻璃的密度达到最大值,说明这时候微晶玻璃中 β -石英固溶体含量最高,相应地制品的热膨胀系数最小,此后继续延长晶化时间,介稳的 β -石英固溶体会逐渐转变为稳定的 β -锂辉石固溶体,而后的密度小于前者,热膨胀系数大于前者,因而微晶玻璃的密度逐渐下降,热膨胀系数逐渐增大。所以,C2在780℃的最佳晶化时间为2小时。

表1 C2 热处理制度正交试验结果

序号	核化温度(°C)	核化时间(h)	晶化温度(°C)	晶化时间(h)	热膨胀系数($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)
1	690	2	770	1	3.2
2	690	3	780	2	0.9
3	690	4	790	3	2.0
4	700	2	780	3	0.9
5	700	3	790	1	1.6
6	700	4	770	2	1.4
7	710	2	790	2	1.8
8	710	3	770	3	1.2
9	710	4	780	1	1.0
k_1	2.03	1.97	1.93	1.93	
k_2	1.30	1.23	0.93	1.37	
k_3	1.33	1.47	1.80	1.37	
R	0.73	0.50	1.00	0.56	

为了验证用上述方法确定的晶化热处理制度是否适宜,对C2按照L₉(3⁴)表进行正交试验,以制品的主要性能热膨胀系数作为评定指标,试验结果见表1。从表1可见,最佳热处理制度是700℃核化3小时、780℃晶化2小时,与前面得出的结论一致。并且,在试验范围内按照极差R大小可以知道各个热处理参数对热膨胀系数的影响次序是: $T_c > T_N > t_c > t_N$ 。按照上面所得的最佳热处理制度晶化热处理的C2的热膨胀系数为 $0.9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,抗热震性为762℃,3mm样品在550nm波长的透光率为80%,达到了超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的性能要求,

也证明这个热处理制度是合理的。

用差热分析和密度测定相结合来研究晶化热处理制度的方法与正交试验的方法得出的结论一致,但各有其特点。前者研究范围广,得出的结果比较准确,系统性、规律性比较好;后者虽然具有实验次数少的优点,但各个因素水平的选取主要根据经验,如果选取不当就不能得到正确结论。本研究由于进行正交试验以前对于各个因素的适宜水平已经心中有数,所以选取得恰当,所得结论正确。因此,前一种方法研究新的、不太熟悉的微晶玻璃系统组成比较有利,后一种方法用于熟悉的系统或组成比较方便。

3 结 论

(1)采用差热分析法和密度测定相结合的方法可以准确、方便地确定锂铝硅透明玻璃的晶化热处理制度,所得结果与传统的正交试验方法一致。

(2)本微晶玻璃的最佳热处理条件为:核化温度 700℃,核化时间 3 小时,晶化温度 780℃,晶化时间 2 小时。

(3)按最佳热处理条件进行热处理所得透明微晶玻璃的热膨胀系数为 $0.9 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$,抗热震性为 762℃。

参考文献

- 1 陈建华. 超低膨胀锂铝硅透明微晶玻璃的组成研究. 盐城工业专科学校学报. 1995, 2
- 2 南京玻璃纤维研究设计院《玻璃测试技术》编写组. 玻璃测试技术. 中国建筑工业出版社:北京, 1987
- 3 G. Partridge, Nucleation and Crystallization Phenomena in low expansion $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass-ceramics, Glass Tech., 182, 23(3)
- 4 A. Marotta et al, Nucleation in glass and differential thermal analysis, J. Mater. Sci., 1981, 16



根据工作需要,学校决定调整《盐城工业专科学校学报》编委会及编辑部组成人员。具体调整情况如下:

学报编委会

主任:常柏林 副主任:杨春生 陶保成
委员:刘必清 刘训良 孙昌甫 李玉寿 陈荣 陈宏春 吴祥 陆为林
杨春生 杨载朴 胡维定 陶保成 常柏林 管淮 程启明

学报编辑部:

主编:杨春生 副主编:陶保成