

粉体粒度对 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃析晶动力学的影响^{*}

肖汉宁^{1†}, 李格¹

(湖南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘要:采用烧结法制备了 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃. 研究了不同粒度分布的玻璃粉对 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃的析晶及其性能的影响, 进而优化制备 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃的粉体粒度. 结果表明:玻璃粉体的细化有利于析晶, 玻璃粉体平均粒径从 $38.09\ \mu m$ 减小到 $1.80\ \mu m$ 时, 微晶玻璃的析晶温度从 $913.9\ ^\circ C$ 降低至 $869.9\ ^\circ C$. 析晶活化能从 $320.5\ kJ/mol$ 减小至 $234.7\ kJ/mol$. 微晶玻璃的析出晶相均为石榴石, 玻璃粉体平均粒径为 $6.30\ \mu m$ 时, 微晶玻璃的微观结构较为均匀, 密度为 $2.45\ g \cdot cm^{-3}$, 抗弯强度为 $74.93\ MPa$, 热膨胀系数为 $14.32 \times 10^{-6}\ K^{-1}$.

关键词:烧结法;微晶玻璃;析晶动力学;粒度;石榴石

中图分类号: TQ174.1

文献标志码: A

Effect of Particle Size on Crystallization Kinetics of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Glass-ceramics

XIAO Hanning^{1†}, LI Ge¹

(College of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics were prepared by sintering method. The effects of glass powders with different particle size distribution on the crystallization and microstructure of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics were studied, so as to optimize the particle size of $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ glass-ceramics. The results show that the crystallization temperature of glass-ceramics decreases from $913.9\ ^\circ C$ to $869.9\ ^\circ C$ when the median particle size of glass powder decreases from $38.09\ \mu m$ to $1.80\ \mu m$. Crystallization activation energy also decreased from $320.5\ kJ/mol$ to $234.7\ kJ/mol$. The crystallized phase of the glass-ceramics are both leucite. When the median particle size of the glass powder is $6.30\ \mu m$, the microstructure of the glass-ceramics is more uniform. The glass-ceramics has a density of $2.45\ g \cdot cm^{-3}$, a flexural strength of $74.93\ MPa$, and a thermal expansion coefficient of $14.32 \times 10^{-6}\ K^{-1}$.

Key words: sintering method; glass-ceramics; crystallization kinetics; particle size; leucite

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系统是传统陶瓷和微晶玻璃的重要组成体系. 钾长石、石榴石、莫来石等都是该

系统的重要主晶相^[1]. 其中, 以石榴石为主晶相的 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 系微晶玻璃是一种重要的牙科材

^{*} 收稿日期: 2017-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51302076), National Natural Science Foundation of China(51302076)

作者简介: 肖汉宁(1961—), 男, 湖南宁乡人, 湖南大学教授, 博士生导师

† 通讯联系人, E-mail: hnxiao@hnu.edu.cn

料^[2-3],通常附熔在金属基冠上制备金瓷修复体使用. 目前国内最常用的金属基冠为钴铬合金,其热膨胀系数为 $14\sim 15\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ^[4],比一般陶瓷的热膨胀系数高许多. 石榴石是非金属材料中具有高热膨胀系数的晶相,可高达 $30\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ^[5],故石榴石微晶玻璃能与牙科用钴铬基合金的热膨胀系数形成良好的匹配,这是金属瓷牙修复体成功应用的关键^[6].

目前,微晶玻璃的常用制备方法有熔融法^[7]、烧结法^[8]、溶胶凝胶法等. 其中烧结法具有其他方法不具备的热处理温度低、时间短、不需要添加晶核剂、更容易控制晶粒尺寸等优点. 因此,很多研究者选择烧结法制备石榴石微晶玻璃^[9-10],并基于此进行成分和热处理制度优化^[10-11]以及对各种性能^[12]等问题的研究. 然而,烧结法主要是利用玻璃熔体水淬后得到的粉体颗粒的表面能形核析晶. 粉体粒度对最终制备的微晶玻璃的显微结构和热膨胀系数等性能有很大的影响,粉体颗粒粗大,则表面积小,表面能低,析晶动力不足,易导致晶相在最终微晶玻璃中所占的比例小;反之,粉体颗粒越细小,具有的比表面积和表面能就越大,更有利于表面析晶和烧结的进行^[13]. 在有关烧结法制备石榴石微晶玻璃的研究中,玻璃粉体的粒径大小对石榴石微晶玻璃析晶动力学研究较少. 本文将采用烧结法制备石榴石微晶玻璃,通过球磨得到不同粒度分布的粉体,进而研究不同玻璃粉体粒度对石榴石析晶动力学的影响.

1 实 验

1.1 样品制备

按照表 1 中的配方准确称量各种原料(均为分析纯),其中 Al_2O_3 、 SiO_2 均以氧化物形式引入,其他物质均以其碳酸盐引入. 各原料充分混合均匀后,放入 150 mL 刚玉坩埚中,在硅钼棒电阻炉中,空气气氛下加热至 $1\,500\text{ }^\circ\text{C}$,保温 2 h,水淬,分别球磨 20 min、40 min、60 min 及 90 min,得到不同粒度的玻璃粉体,标记为 D1、D2、D3 和 D4. 将不同粒度的玻璃粉体与 5% 的 PVA 溶液混合造粒后,压制为 $6\text{ mm}\times 6\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ 的试条,成型压力为 40 MPa. 将成型的试条干燥后,在电阻炉中按如下热处理制度(根据 DSC 结果确定)进行核化和晶化:核化温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为 30 min,晶化温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$,保温时间 10 min,室温至核化温度的升温速率为 10

$^\circ\text{C}/\text{min}$, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 烧结后的试样随炉冷却,得到所需的微晶玻璃样品.

表 1 玻璃的配方组成(质量分数)

Tab. 1 Glass composition formula						%
K_2O	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	CaO	BaO	MgO
17	19	52	5	2	2	3

1.2 性能检测

用欧美克 LS-POP(6) 激光粒度分析仪测量了玻璃粉体的粒度分布. 用德国 NETZSCH STA 449C 型同步热分析仪测定玻璃粉末样的 DSC 曲线,升温速率分别为 5、10、15、 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. 利用日本 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪分析测定微晶玻璃粉末的物相组成,工作电压为 40 kV,工作电流为 250 mA,Cu $\text{K}\alpha$ 靶,扫描步长为 0.02° . 将抛光后的样品断面在 1% 的 HF 溶液中侵蚀 1~2 min,喷金,采用 JSM-5611 LV 型扫描电子显微镜分析样品的显微结构.

2 结果与讨论

2.1 玻璃粉体的粒度分布

图 1 和图 2 是分别经不同球磨时间的玻璃粉体的粒度分布及显微形貌. 从图 1 中可以看出,球磨后的粉体粒径基本在 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下. 随着球磨时间的增加,粒度分布中大颗粒的数量逐渐减少并向小颗粒方向移动. 同时,细颗粒的数量不断增加但粒径变化不明显. 这说明玻璃粉体在球磨时主要是粗颗粒被磨细,逐渐减少,且粒度分布也逐渐变窄. 不同球磨时间的粉体的中位粒径及比表面积如表 2 所示. 图 2 为不同球磨时间玻璃粉体的 SEM 照片. 从图中可以看出,颗粒的大小与粒度分布结果基本一致. 玻璃粉体颗粒形状差别不大,大多呈不规则状. 另外,球磨 90 min 的玻璃粉体可以观察到有明显的细颗粒团聚现象(图 2, D4). 随着球磨时间的延长,粉体的比表面积增加,表面静电荷增多,其表面吸附能力增强,越易产生粉体的团聚. 因此,仅片面追求颗粒的细度并不可取,除长时间球磨增大能耗外,还会造成细颗粒团聚,影响玻璃粉体的烧结性能.

2.2 粒度对微晶玻璃析晶性能的影响

图 3 为不同粒度玻璃粉体在升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC 曲线. 从图中可以看出, D1 样品的析晶峰曲线比较平缓,且析晶放热峰温度最高,达

913.9 ℃. 随着玻璃粉粒度的减小,析晶峰温度逐渐降低,析晶峰也更为明显. 这说明随玻璃粉体粒度的减小,有利于降低玻璃的析晶温度,并促进白榴石的析晶. 这与 Francis 的研究结果一致^[14]. 随着颗粒粒径的减小,其比表面积增大,表面活化能也随之提高,使析晶动力增大,析晶向较低的温度迁移. 因此,颗粒越小,析晶越容易发生,从而降低析晶温度,促进玻璃析晶.

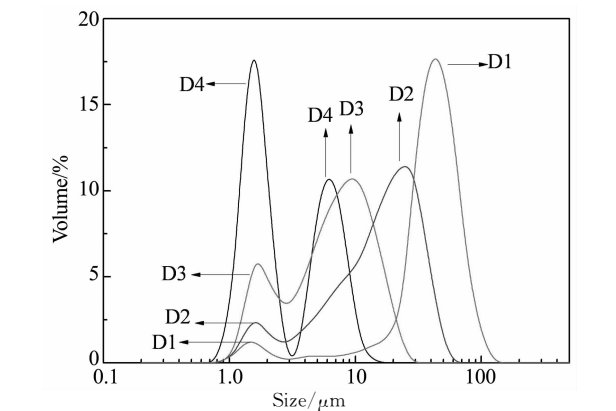


图 1 玻璃粉体的粒度分布
Fig. 1 Distribution of particle size of the glass powder
D1: 20 min; D2: 40 min; D3: 60 min and D4: 90 min.

表 2 玻璃粉体的粒度分布 Tab. 2 Particle size distribution of glass powders			
Sample	Particle size distribution / μm		
	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
D1	17.33	38.09	62.82
D2	3.09	15.24	30.43
D3	1.58	6.30	13.53
D4	1.15	1.80	6.87

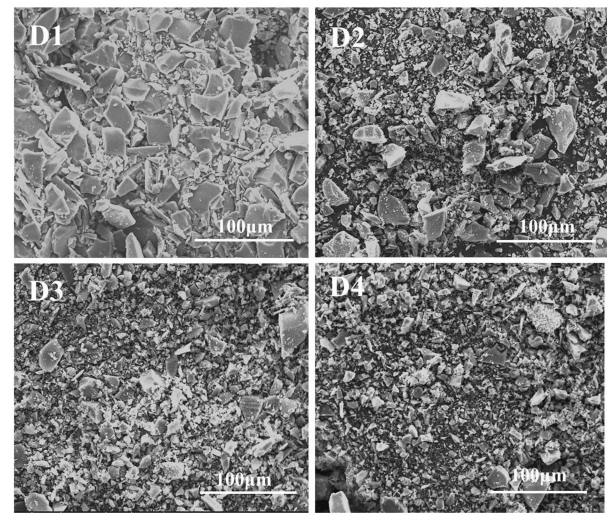


图 2 玻璃粉体的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of glass powders

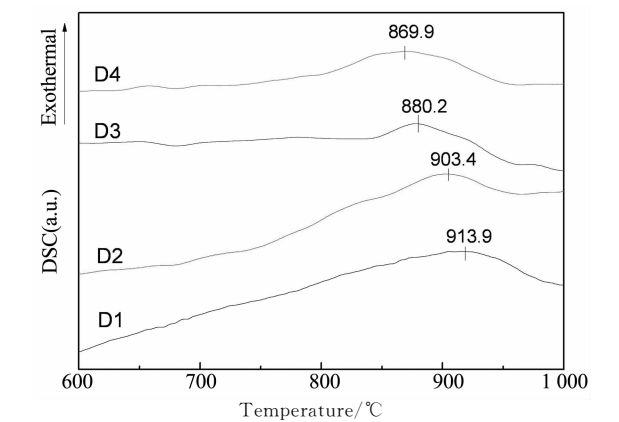


图 3 玻璃粉体的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of glass powders

表 3 为不同粒径玻璃样品在升温速率为 5、10、15、20 ℃/min 条件下的析晶峰温度 T_p 值. 从表 2 可以看出,随升温速率的增大,所有样品的析晶峰温度均升高.

表 3 不同升温速率下的晶化峰值温度 T_p Tab. 3 Values of T_p at different heating rates				
Sample	$\alpha / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$			
	5	10	15	20
D1	890.2	913.9	928.2	938.6
D2	881.4	903.4	919.9	929.6
D3	862.1	880.2	898.6	911.9
D4	851.5	869.9	892.5	909.7

根据 Johnson-Meh-Avram 方程,玻璃的非等温析晶动力学可由式(1)表示^[15-16]:

$$\ln \frac{T_p^2}{\alpha} = \frac{E}{RT_p} + \ln \frac{E}{Rv}$$

(1)

式中: α 为升温速率; T_p 为 DSC 曲线中析晶峰温度; E 为析晶活化能; v 为频率因子; R 为气体常数.

根据表 3 的结果,分别以 $\ln(T_p^2/\alpha)$ 为纵坐标, $1/T_p$ 为横坐标作图,结果如图 4 所示,所得直线的斜率为 E/R , 截距为 $\ln(E/Rv)$, 由此可计算出各玻璃样品的析晶活化能 E , 结果如表 4 所示. 一般认为析晶活化能是玻璃析晶过程中质点重新排列所需要克服的能量势垒,析晶活化能越小,玻璃越容易析晶. 从表 4 中可以看出,玻璃粉体粒度的减小降低了玻璃的析晶活化能. 粉体粒度越小,其表面自由能越大,可增大析晶的驱动力;粉体粒度分布变窄,可以促进颗粒之间的接触,增大有效的接触面积,降低微晶玻璃析晶所需的能量,从而减小了玻璃析晶所要克服的能量势垒.

2.3 粒度对微晶玻璃晶相及显微形貌的影响

图 5 和图 6 分别为 4 种不同粒度的玻璃粉体经

晶化热处理后得到的微晶玻璃的 XRD 物相分析结果和显微结构形貌. 从图 5 中可以看出, 玻璃的析出晶相均为白榴石. 微晶玻璃的晶相一般是由玻璃的化学组成决定的^[1], 故玻璃粉体的粒度对晶相的种类没有影响. 随着玻璃粉体粒度的减小, 粒度分布变窄, 衍射峰的强度不断增加, 说明微晶玻璃中的晶相量有所增加, 这与 2.2 节的分析结果一致. 从图 6 也可观察到, 随着玻璃粉体粒度的减小, 晶体颗粒不断增多. 同时, 从图中可以看出各试样的晶粒尺寸为 1 μm 左右, 多呈近球形颗粒状. 各试样中均含有大小不一的气孔, D3 中气孔最少且相对较均匀.

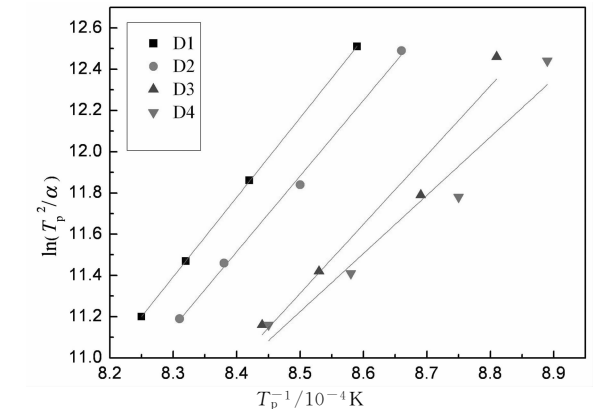


图 4 玻璃样品的 $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$ 关系
Fig. 4 Plots of $\ln(T_p^2/\alpha)$ versus $1/T_p$ of samples

表 4 不同粒度玻璃粉体样品的析晶活化能 E Tab. 4 Values of activation energy E				
Sample	D1	D2	D3	D4
$E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	320.5	305.4	278.8	234.7

随玻璃粉体粒度的减小, 颗粒比表面积增加, 颗粒之间的接触面积增大, 更有利于玻璃的析晶. 烧结法制备微晶玻璃过程中, 晶化与烧结是结合在一起进行的. 玻璃粉末升温至 T_g 温度后, 经过核化、晶化等过程, 逐步得到微晶玻璃, 同时颗粒之间相互聚集, 气孔沿颗粒界面缓慢地排出, 形成致密的微晶玻璃^[1]. 当玻璃粉体颗粒较大又分布不均匀时, 微晶玻璃在热处理过程中, 因析晶活化能差异大, 析出的晶相较少且晶粒大小不均匀. 另外, 大颗粒与小颗粒的析晶活化能不同, 则析晶速率不同, 容易在析晶过程中残留气孔. 玻璃粉末在高温下存在析晶和烧结两种趋势. 烧结温度和析晶温度都随玻璃粉末粒度的减小而降低. 在玻璃粉末的析晶过程中, 细小的颗粒可以促进析晶, 析出的晶体容易合并生长到一起^[17]. 因此, 粉体越细, 越容易析晶, 且细小晶粒容

易合并生长为尺寸较大的晶粒, 使微晶玻璃的微观结构不均匀. 另外, 粉末太细会导致玻璃的析晶温度低于烧结温度, 即析晶在烧结之前发生. 此时, 玻璃粉末表面和内部析出的晶体会使玻璃粘度升高, 原子迁移速率下降, 内部的气体很难排出. 此时, 微晶玻璃的晶相含量虽然增加, 但致密化程度会有所下降.

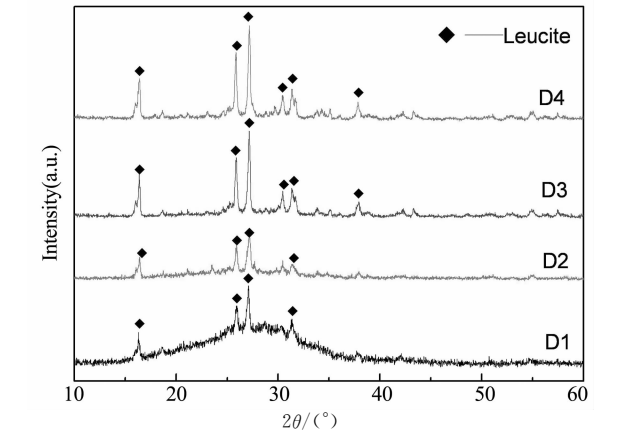


图 5 微晶玻璃样品 XRD 图
Fig. 5 XRD patterns of glass-ceramics

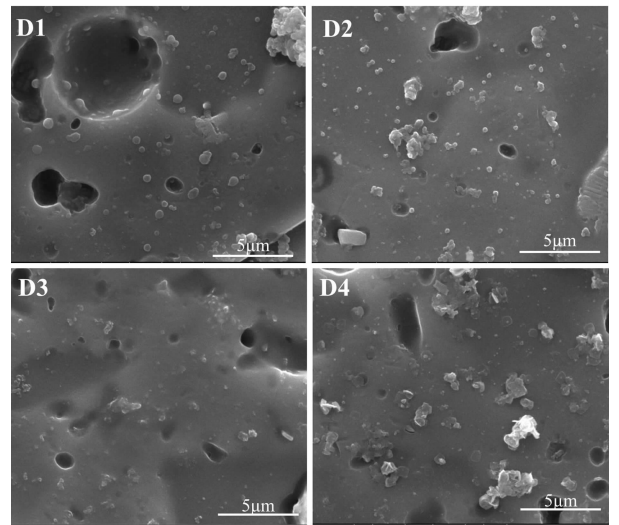


图 6 微晶玻璃样品 SEM 照片
Fig. 6 SEM images of glass-ceramics

2.4 粒度对微晶玻璃性能的影响

表 5 为不同粒度玻璃粉体热处理后得到的微晶玻璃的密度、强度及热膨胀系数. 从表中可以看出, 微晶玻璃的密度随着玻璃粉体粒度的减小先增大后减小. 这与图 6 中显微形貌的结果基本一致. 随粒度减小, 微晶玻璃中的气孔减少, 致密度提高. 但当粉体粒度过小时, 表面晶化产生大量晶粒, 导致夹杂在粉体中的气孔在晶化和烧结过程中难以排出. 因此,

致密度反而有所下降。微晶玻璃的强度随着玻璃粉体粒度的减小而增大,这一方面是微晶玻璃致密度提高有利于强度的提高;另一方面,石榴石晶相的增加也起到增强的作用。石榴石的热膨胀系数(可达 $30\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)与玻璃基体的(一般为 $7\sim 9\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)差别较大,在玻璃中产生的压应力导致强度增大。石榴石晶粒均匀分布于玻璃基体中,当裂纹扩展遇到石榴石晶粒时,石榴石晶粒可阻止裂纹的进一步扩展。另外,D4 样品的强度比 D3 样品的强度只稍有增大,虽然晶粒的增多可提高强度,但其密度的下降会导致强度降低,综合作用后表现为强度提高幅度较小。微晶玻璃样品的热膨胀系数随着玻璃粉体粒度的减小而增大,主要是因为其热膨胀系数与石榴石晶相的含量密切相关。随着玻璃粉体粒度的减小,微晶玻璃中析出的石榴石不断增多,从而提高了微晶玻璃的热膨胀系数。其中 D3 样品的热膨胀系数与钴铬合金基冠的热膨胀系数最相近。有研究表明二者之间的热膨胀系数差别在 $0\sim 0.5\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 时最为理想^[17]。

表 5 微晶玻璃样品的性能
Tab.5 Properties of glass-ceramics

Sample	Density/(g·cm ⁻³)	Strength/MPa	CTE/ $\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$
D1	2.36	54.42	11.10
D2	2.41	65.53	12.14
D3	2.45	74.93	14.32
D4	2.42	76.41	16.03

3 结 论

玻璃粉体粒度的减小能够促进微晶玻璃的析晶。当微晶玻璃的平均粒径从 $38.09\text{ }\mu\text{m}$ 减小至 $1.80\text{ }\mu\text{m}$ 时,玻璃析晶温度从 $913.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 $869.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,析晶活化能也从 320.5 kJ/mol 减小至 234.7 kJ/mol 。当玻璃粉体 D₅₀ 为 $6.30\text{ }\mu\text{m}$ 时,微晶玻璃的微观结构均匀,密度最大,为 $2.45\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,其抗弯强度为 74.93 MPa ,热膨胀系数为 $14.32\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,可与钴铬合金基冠的热膨胀系数形成良好的匹配。

参考文献

[1] 程金树. 微晶玻璃[M]. 北京:化学工业出版社,2006:1—105.
CHENG J S. Glass-ceramics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:1—105. (In Chinese)

[2] KELLY J R, NISHIMURAL I, CAMPBELL S D. Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives [J]. Journal of Pr-osthetic Dentistry, 1996, 75(1):18—32.

[3] RITZBERGER C, SCHWEIGER M, HÖLAND W. Principles of crystal phase formation in Ivoclar Vivadent glass-ceramics for dental restorations [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2016, 432(20): 137—142.

[4] QIAO P L, WU F M. The effects of recasting on the thermal expansion coefficients of ceramic alloys [J]. Stomatology, 2012,32: 97—99.

[5] TAYLOR D, HENDERSON C. The thermal expansion of the leucite group of minerals [J]. American Mineral, 1968, 36 (282):761—769.

[6] MONTAZERIAN M, ZANOTTO E D. Bioactive and inert dental glass-ceramics [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2017, 105(2): 619—639.

[7] 刘小磐, 庞先兵, 万隆, 等. ZrO₂ 含量对 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系封接玻璃结构性能的影响[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2016,43(12):44—49.
LIU X P, PANG X B, WAN L, *et al.* Effect of ZrO₂ content on structure and properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ sealing glass [J]. Journal of Hunan University(Nature Sciences), 2016,43 (12):44—49. (In Chinese)

[8] WU J F, LI Z. Crystallization behavior and properties of K₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics [J]. Ceramics International, 2013, 39(7): 7743—7750.

[9] 姜通. 石榴石增强的牙科玻璃陶瓷的研究[D]. 天津:天津大学,2005:16—17.
JIANG T. Study on the leucite reinforced dental glass-ceramics [D]. Tianjin: Tianjin University, 2005:16—17. (In Chinese)

[10] FREDERICCI C, YOSHIMURA H N. Effect of temperature and heating rate on the sintering of leucite-based dental porcelains [J]. Ceramics International, 2011, 37(3): 1073—1078.

[11] ZHANG B, QIAN F, DUAN X, *et al.* Relationship between eucite content and compressive strength of K₂O-Al₂O₃-SiO₂ system dental glass-ceramics[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Mater and Sci), 2009,24(1):72—74.

[12] HEMANTH P, SINGH V K, SRIVASTAVA A. Mechano-chemically synthesized leucite based bioactive glass ceramic composite for dental veneering [J]. Ceramics International, 2015, 41(9): 11161—11168.

[13] TULYAGANOV D U, RIBEIRO M J, LABRINCHA J A. Development of glass-ceramics by sintering and crystallization of fine powders of calcium magnesium aluminosilicate glass [J]. Ceramics International,2002,28(5):515—520.

[14] FRANCIS A A. Crystallization kinetics of magnetic glass-ceramics prepared by the processing of waste materials[J]. Materials Research Bulletin, 2006,41(6):1146—1154.

[15] JONHSON W A, MEHL R F. Reaction kinetics in processes o nucleation and growth [J]. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1939, 135:416—458.

[16] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29 (11):1702—1706.

[17] WAGNER W, ASGAR K, BIGELOW W, *et al.* Effect of interfacial variables on metal-porcelain bonding [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1993, 27(4): 531—537.