

晶种对低温烧结BaO–Al₂O₃–SiO₂系 微晶玻璃析晶的影响*

芦玉峰 堵永国 肖加余 张为军 郑晓慧 郭良

(国防科技大学航天与材料工程学院 长沙 410073)

摘 要 用烧结法制备了化学计量比和高 Ba 含量的两组 BaO–Al₂O₃–SiO₂(BAS) 系微晶玻璃, 研究了晶种对低温烧结 BaO–Al₂O₃–SiO₂ 系微晶玻璃析晶的影响. 结果表明, 玻璃的软化温度随着晶种含量的增加而提高. 在两组玻璃粉中添加晶种有助于降低析晶活化能, 促进六方钡长石和单斜钡长石的析出; 晶种含量为 1% 时活化能最小, 成分为化学计量比的玻璃析晶峰值温度也最低. 在 850 °C 保温时间 2 h, 添加 1% 晶种的 BAS 系微晶玻璃全部转变为单斜钡长石. 在两组成分的 BAS 系微晶玻璃中, 六方钡长石的析出表现为整体析晶. 不加晶种时, 单斜钡长石通过六方钡长石 → 单斜钡长石的晶型转变析出, 表现为整体析晶; 添加晶种后, 单斜钡长石主要因“同构”效应直接从基础玻璃中析出, 表现为表面析晶.

关键词 无机非金属材料, 微晶玻璃, 钡长石, 晶种, 析晶, 晶型转变

分类号 TG171

文章编号 1005-3093(2008)02-0175-07

Effects of celsian seeds on crystallization and phase transformation in low-temperature processed BaO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics

LU Yufeng DU Yongguo** XIAO Jiayu ZHANG Weijun ZHENG Xiaohui GUO Liang
(College of Aerospace and Materials Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073)

* Supported by the National High Technology Research and Development Program of China, No.2004AA32G090.

Manuscript received September 10, 2007; in revised form October 29, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0731)4574791, E-mail: nudtdyg@126.com

ABSTRACT BaO–Al₂O₃–SiO₂(BAS) glass-ceramics with stoichiometric and off-stoichiometric celsian composition were fabricated, doped with B₂O₃ for melting and sintering. The crystallization and phase transformation characteristics of two groups of BAS glass-ceramics with and without celsian seeds were investigated. The results show that the soften temperature of BAS glass-ceramics increases with increasing the content of celsian seeds. The crystallization characteristic of hexacelsian in every sample is bulk nucleation when the Avrami exponent is 2.94–3.48. The characteristic of monocelsian doped with seeds is surface nucleation when Avrami exponent is 0.63–1.30, while it is bulk nucleation when Avrami exponent is about 3.3 in the sample without nucleation agent. The crystallization and phase transformation among two groups of BAS glass-ceramics doped with seeds can be accelerated greatly. Both the activation energy in two groups of BAS glass-ceramics and the crystallization peak temperature in stoichiometric BAS glass-ceramics get lower. Stoichiometric BAS glass-ceramics doped with 1% seeds sintered at 850 °C for 2 h is completely transformed into monocelsian.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, glass-ceramics, celsian, seeds, crystallization, phase transformation

以钡长石 (BaAl₂Si₂O₈) 为主晶相的 BaO–Al₂O₃–SiO₂(BAS) 系微晶玻璃的综合性能 (特别是高

温性能) 优良, 有广阔的应用前景^[1–8]. 但是, 熔制化学计量比的 BAS 系玻璃一般在 1800 °C, 甚至 2000 °C 以上的高温, 因此能耗大, 易挥发组分和坩埚的污染导致玻璃组分的改变和环境的污染. BAS 系三元玻璃的烧结温度大都在 1200 °C 以上^[9–13], 使电子封装材料和低温共烧陶瓷的制备遇到困难^[2,5–7].

* 中国高技术研究发展计划 2004AA32G090 资助项目.

2007 年 9 月 10 日收到初稿; 2007 年 10 月 29 日收到修改稿.

本文联系人: 堵永国, 教授

钡长石有单斜钡长石、六方钡长石和正交钡长石三种晶型^[9]。单斜钡长石和六方钡长石的热膨胀系数分别为 $2.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ，六方钡长石的膨胀系数比大多数陶瓷增强相的膨胀系数大。六方钡长石在 $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ 附近发生与正交钡长石的可逆转变，伴随着 3%–4% 的体积变化。因此，希望制备以单斜钡长石为主晶相的低膨胀系数 BAS 系微晶玻璃作为结构材料。亚稳的六方钡长石先从 BAS 系玻璃中析出，单斜钡长石在高温从介稳的六方钡长石中缓慢析出^[7,9]。在基础玻璃中添加单斜晶种是促进六方钡长石 \rightarrow 单斜钡长石晶型转变最有效的方式之一^[9–22]。Bansal^[9] 采用烧结法，叶峰和杨觉明等^[10–14,23] 采用溶胶–凝胶法制备 BAS 系微晶玻璃时，在钡长石计量比成分的玻璃中添加 5% (质量分数，下同) 以上的单斜钡长石作为晶种，对促进六方钡长石 \rightarrow 单斜钡长石的晶型转变有明显的效果。Bansal^[9] 将 BAS 系玻璃在 $1250 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 3 d 得到需要的晶种，制备周期较长。叶峰和杨觉明等^[10–14,23] 将添加适量 Li_2O 的 BAS 系凝胶玻璃晶化得到需要的晶种，但是 Li 对 BAS 系微晶玻璃的高温力学性能有害^[17]。本文用烧结法制备化学计量比和高 Ba 含量两组 BAS 系微晶玻璃，研究晶种对 BAS 系微晶玻璃析晶和晶型转变的影响。

1 实验方法

实验用原料均为分析纯。其中 BaO 、 Co_2O_3 和 B_2O_3 分别以 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Co_3O_4 和 H_3BO_3 引入。按表 1 给出的配比称取实验用氧化物。将添加 2% ZrO_2 的 S0 玻璃粉在 $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 24 h，用玛瑙研钵磨出小于 $5 \mu\text{m}$ 的粉体，得到单斜晶种。熔炼玻璃的峰值温度为 $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，添加适量 B_2O_3 以降低玻璃的熔炼温度。因玻璃的熔炼温度低于 $1500 \text{ } ^\circ\text{C}$ 和澄清温度低于 $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ ，使用文献 24 中的数据计算出化学计量比 BAS 系玻璃 (41% BaO 、27% Al_2O_3 和 32% SiO_2) 中 B_2O_3 的最低含量为 6.5%，各成分归一化数值列于表 1。

表 1 玻璃的成分

Table 1 Compositions of the glasses investigated

Sample	Composition/%					
	BaO	Al_2O_3	SiO_2	Co_2O_3	B_2O_3	Seed
S0	37	24	29	2	6	0
S1	37	24	29	2	6	1
S2	37	24	29	2	6	2
OS0	59	9	22	2	6	0
OS1	59	9	22	2	6	1
OS2	59	9	22	2	6	2

将称取的各种氧化物用三维混料机混合均匀，装入铂金坩埚，用硅钼棒箱式电炉熔制。在 $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 2 h 后将玻璃液快速倒入冷水中，水淬得玻璃渣。将玻璃渣装入玛瑙球磨罐，用行星球磨机以 450 r/min 的转速球磨 2 h 后固液分离并过 $150 \mu\text{m}$ 筛，将得到的玻璃粉末放入烘箱干燥后待用。

用 STA 449C 型同步热分析仪测定玻璃粉的 DSC 曲线。升温速率分别为 5、10、20 和 $30 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ ，温度范围为室温 $\sim 1300 \text{ } ^\circ\text{C}$ 。称取适量玻璃粉造粒，然后压制尺寸为 $25 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的条状生坯。用 DIL 402EP 型热膨胀仪测定生坯样品的热膨胀系数，升温速率 $5 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ 。

将玻璃粉置于 20 mL 的 Al_2O_3 坩埚内，从室温以 $10 \text{ } ^\circ\text{C/min}$ 的速率升温到 $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ 或 DSC 曲线峰值温度保温一定时间随炉冷却，然后研磨成粒度小于 $5 \mu\text{m}$ 的粉体。用 D8 Advance 型 XRD 衍射仪测定 XRD 图谱，采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$)，工作电压 40 kV，管流 40 mA，连续扫描采样，扫描速率 $1^\circ/\text{min}$ 。

将 S1 和 S0 玻璃粉在 $850 \text{ } ^\circ\text{C}$ 保温 24 h，将得到的烧结样品分别作为单斜钡长石和六方钡长石的标样，配制单斜钡长石含量分别为 20%、40%、50%、60% 和 80% 的一系列混合样品。用系统自带的 TOPAS 软件进行全谱分峰处理，计算混合样品中单斜钡长石 $M(020)$ 晶面和六方钡长石 $H(001)$ 晶面的积分强度比 $I_{M(020)}/I_{H(001)}$ ，用最小二乘法建立单斜钡长石含量 x_M 的倒数对 $I_{M(020)}/I_{H(001)}$ 的定标直线

$$1/x_M = 1 + K^* I_{M(020)}/I_{H(001)} \quad (1)$$

求得参比强度 $K=0.9293$ ，代入 (2) 计算烧结样品中单斜钡长石相对于 (六方钡长石 + 单斜钡长石) 的相对含量 x 。

$$x = 1/(1 + K^* I_{M(020)}/I_{H(001)}) \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 BAS 系玻璃的组成

由图 1 可知，除了 S1 和 S2 玻璃粉的 XRD 谱中有微弱的单斜钡长石衍射峰以外，谱图中没有其它晶体相的衍射峰存在。这表明各成分的原料在 $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ 熔炼 2 h 后，均制得了所需的玻璃粉；也表明，在 $1550 \text{ } ^\circ\text{C}$ 熔炼 2 h 后，在高 Ba 含量的 OS 组玻璃粉中添加的单斜晶种大多熔化进入了基础玻璃。 BaO 是玻璃网络外体氧化物，起断网作用。提高 Ba 的含量会削弱 BAS 系玻璃的网络强度，降低 BAS 系玻璃的粘度，具有助熔作用^[25]，可促进单斜晶种的溶解。

2.2 单斜晶种对 BAS 系玻璃粘度的影响

S0 生坯样品的热膨胀曲线如图 2 所示, 各成分玻璃的软化温度如图 3 所示. 结果表明, 各成分玻璃均在 650 °C 以下开始软化, 玻璃的软化温度随单斜晶种含量的增加而提高. 玻璃的软化温度对应于特定的粘度, 这表明弥散分布于其中的单斜晶种能够提高

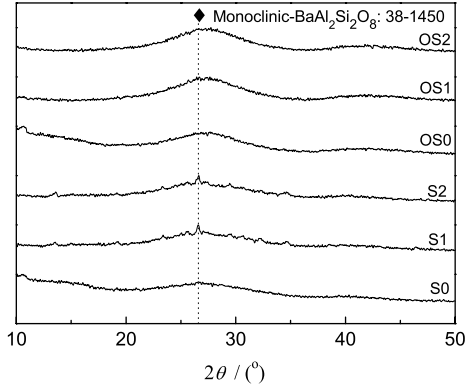


图 1 各玻璃粉的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of glass powders

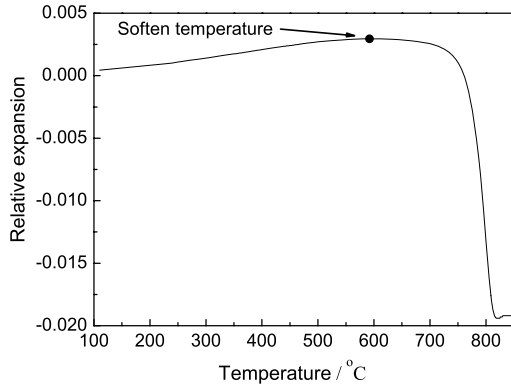


图 2 S0 生坯样品的热膨胀曲线

Fig.2 Thermal expansion graph of S0 Sample

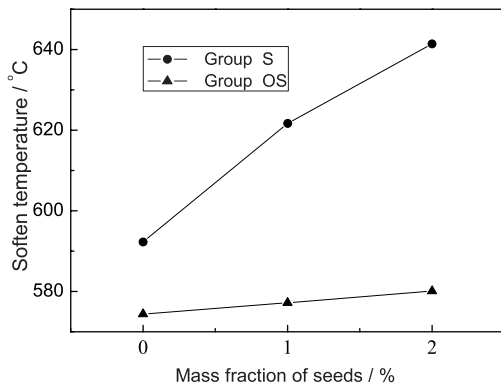


图 3 各玻璃粉的软化温度

Fig.3 Soften temperatures of glass powders

基础玻璃的粘度. 本文以添加 ZrO₂ 的化学计量比 BAS 系玻璃制备单斜钡长石晶种. ZrO₂ 在玻璃中的溶解度小, 能显著增大玻璃的粘度^[25]. 因此添加晶种导致基础玻璃的粘度明显增加.

与化学计量比的 S 组 (S0、S1 和 S2) 样品比较, 高 Ba 含量的 OS 组 (OS0、OS1 和 OS2) 玻璃的软化温度随单斜晶种含量增加而提高的幅度较小. 因为在 OS 组玻璃中, 高含量的 BaO 具有助熔作用^[25], 部分单斜晶种溶解于基础玻璃, 弥散分布的晶种含量减小的缘故.

2.3 单斜晶种对 BAS 系微晶玻璃析晶的影响

图 4 中各配方玻璃粉末 DSC 曲线放热峰的峰值温度列于表 2. 所有样品只有一个放热峰可见, 峰值温度都在 900 °C 以下. 由对比可知, 在设计 S 组玻璃中添加晶种使析晶峰值温度明显降低, 并且在晶种含量为 1% 时达到极小值; 设计的 OS 组玻璃的析晶峰值温度比较接近.

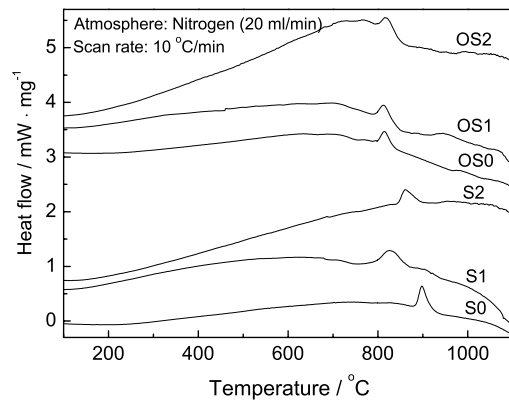


图 4 玻璃粉末样品的 DSC 曲线 (升温速率 10 °C/min)

Fig.4 Typical DSC graphs of glass powders using heating rate of 10 °C/min

表 2 各玻璃粉的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of glass powders

Sample	$T_p/^\circ\text{C}$	α	r_H/nm
S0	898.2	26.7	58.9
S1	826.9	88.7	20.3
S2	861.5	91.8	19.8
OS0	815.0	65.8	18.9
OS1	814.4	62.2	23.5
OS2	819.6	64.2	19.3

Note: T_p , crystallization peak temperature of glass powders; α , crystallinity of glass-ceramics sintered 10 minutes at T_p ; r_H , grain size of H-BaAl₂Si₂O₈ in glass-ceramics sintered 10 min at T_p

图 5 表明, S0 玻璃粉析出单一的六方钡长石相, 表明其 DSC 曲线上的放热峰是六方钡长石的析晶峰. S1 和 S2 玻璃粉析出的晶相为六方钡长石和单斜钡长石, 表明其 DSC 曲线上的放热峰是六方钡长石和单斜钡长石析晶峰的叠加. 高钡含量的 OS 组玻璃粉析出的晶相均为六方钡长石和正交 BaSiO_3 , 表明其放热峰是六方钡长石和正交 BaSiO_3 析晶峰的叠加. 使用文献 [26] 中的方法计算各玻璃粉烧结样品的结晶度, 使用 Scherrer 公式和最强峰的半高宽计算出六方钡长石的晶粒尺寸 (表 2). 结果表明: 在 S 组玻璃粉中添加单斜晶种有助于六方钡长石的析出和晶粒细化. 此外, S1 和 S2 玻璃粉的烧结样品的结晶度和晶粒尺寸接近, OS 组 (OS0、OS1 和 OS2) 各玻璃粉烧结样品的结晶度和晶粒尺寸接近. 因为设计的 BAS 系微晶玻璃析晶较快, 5 个玻璃粉在析晶峰值温度保温 10 min 已充分析晶.

Ozawa 法 [27] 避开反应机理函数的选择而直接求出整个相变过程中任意转变量时的表观活化能 E , 避免了因机理函数的假设不同而带来的误差. 因此, 利用抛物线插值的方法计算不同速率 β 升温过程中达到特定析晶量 x 的温度 T , 然后采用等转化率法根据 Ozawa 方程 [27]

$$\ln\beta = \ln\left(\frac{AE}{RG(x)}\right) - 5.3308 - 1.0516\frac{E}{RT} \quad (3)$$

计算出各玻璃粉析晶过程中的活化能 (图 6), 其中 β 为恒定加热速率, A 为表观指前因子, R 为普适气体常量, x 为 t 时刻反应物已转变的分数, $G(x)$ 为积分形式的动力学机理函数. 结果表明, 在整个析晶过程中, 在 S 组或 OS 组玻璃粉中添加晶种均有助于降低析晶活化能, 并且都在晶种含量为 1% 时出现最小值.

使用玻璃粉不同升温速率时的不同析晶峰值温度, 由 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图采用最小二乘法线性拟合得到直线 (图 7). 由直线的斜率计算出各玻璃粉的析晶活化能 E , 然后代入 Augis 公式

$$n = \frac{2.5}{\Delta T} \times \frac{RT_p^2}{E} \quad (4)$$

计算出 Avrami 指数 n (表 3), 其中 ΔT 为 DSC 曲线放热峰半高宽. 结果表明, 除 S1 玻璃粉外, 各玻璃粉的 Avrami 指数为 2.94–3.48, 表现出整体析晶特性. 这是水淬/球磨制得的 BAS 系玻璃粉末中缺陷较多, 粉末较细 ($D_{50} \approx 3 \mu\text{m}$) 的结果. 由图 5 可见, S1 玻璃粉在 DSC 析晶峰值温度保温 10 min 即有明显的单斜钡长石析出. 因此, S1 玻璃粉的 Avrami 指数为 2.03, 可能是同时析出的六方钡长石整体析晶,

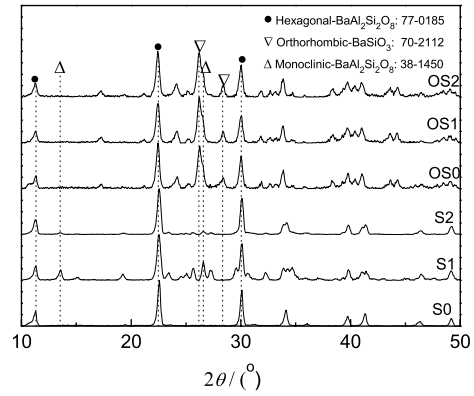


图 5 各玻璃粉在 DSC 析晶峰值温度保温 10 min 的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of glass powders sintered 10 min at the crystallization peak temperatures of DSC graphs

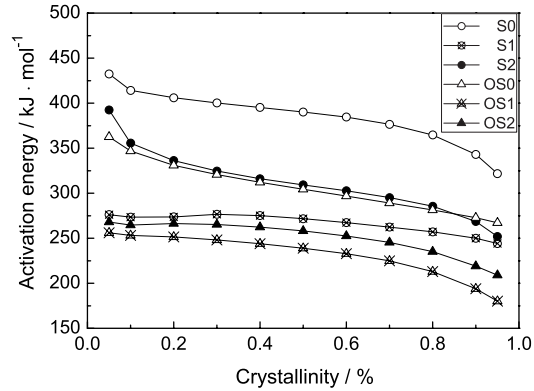


图 6 各玻璃粉的析晶活化能

Fig.6 Activation energy as the function of crystallinity

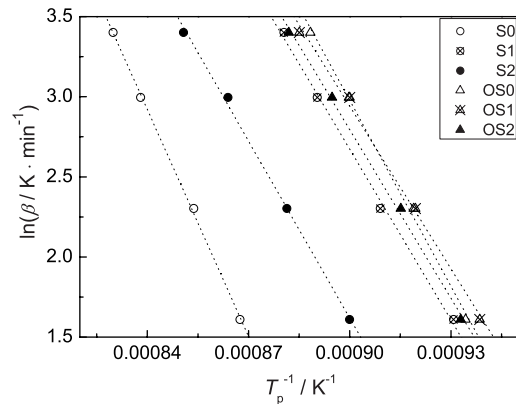


图 7 各玻璃粉的 $\ln(\beta)$ 随 T_p^{-1} 的变化关系

Fig.7 Plot of $\ln(\beta)$ versus T_p^{-1} of glass powders

表 3 升温速率为 10 °C/min 时各玻璃粉的析晶动力学特征

Table 3 Crystallization characters of glass powders using heating rate of 10 °C/min

Sample	T_p/K	T_o/K	T_e/K	$\Delta T/K$	$E/(kJ/mol)$	n	E/RT_e	E/RT_o
S0	1171.3	1157.7	1192.2	19.3	373.01	3.39	37.6	38.8
S1	1100	1064.4	1137.2	44.2	280.88	2.03	29.7	31.7
S2	1134.6	1119.2	1165.1	28.3	291.29	3.25	30.1	31.3
OS0	1088.2	1070.7	1109.7	21.4	305.61	2.94	33.1	34.3
OS1	1087.6	1068.6	1114.3	26.4	267.54	3.48	28.9	30.1
OS2	1092.7	1074.5	1119.2	28.1	277.21	3.19	29.8	31.0

Note: T_o : crystallization onset temperature of glass powders; T_e : crystallization end temperature of glass powders; E/RT_e , E/RT_o : minimum, maximum value of E/RT in the experimental range.

Avrami 指数大致为 3, 单斜钡长石表面析晶, Avrami 指数为 0.63(见下文表 4) 共同作用的结果. 因为 $20 < 28.9 \leq E/RT \leq 38.8 < 60$, 使用 Ozawa 公式计算出的 E 和 n 有实际意义 [27].

单斜钡长石晶种对六方钡长石的析出有两方面的作用. 一方面, 晶种作为六方钡长石非均匀形核的核心, 两者之间的界面降低了成核时的界面能, 从而降低了成核过程中的析晶活化能, 有利于促进六方钡长石的形核和析出. 而且在二次析晶之前, 促进作用越强, 晶核数目越多, 越有助于晶粒细化. 另一方面, 六方钡长石中固溶 4%SiO₂, 为了从 BAS 系玻璃中析出六方钡长石, 必须发生 SiO₂ 的扩散并造成聚集 [28]. 由此可见, 晶种的添加提高基础玻璃的粘度, 对 SiO₂ 的扩散起到阻碍作用, 抑制六方钡长石的形核和析出, 因此在 S 组玻璃粉中添加单斜晶种有助于六方钡长石的析出和晶粒细化; 晶种含量为 1% 时, 2 组玻璃的析晶活化能均最低, 在 S 组玻璃中的析晶峰值温度也最低. 在高 Ba 含量的 OS 组玻璃中, 部分单斜晶种溶解于基础玻璃, 弥散分布的晶种含量减小, 上述两方面的作用均受到削弱, 因此表现为 OS 组各成分玻璃的析晶峰值温度相当, 析晶活化能的差值也较小.

2.4 单斜晶种对 BAS 系微晶玻璃晶型转变的影响

利用自建的定标曲线计算出各配方玻璃粉末 850 °C 保温不同时间的烧结样品中单斜钡长石相对于 (六方钡长石 + 单斜钡长石) 的相对含量 x (图 8), 代入对数 JMA 方程

$$\ln(-\ln(1-x)) = n \ln(k) + n \ln(t) \quad (5)$$

计算出各配方 BAS 系微晶玻璃中析出单斜钡长石的 Avrami 指数 (表 4), 其中 x 为 t 时刻单斜钡长石相对于 (六方钡长石 + 单斜钡长石) 的相对含量, k 为反应速率常数. 对数 JMA 方程的线性拟合直线如图 9 所示.

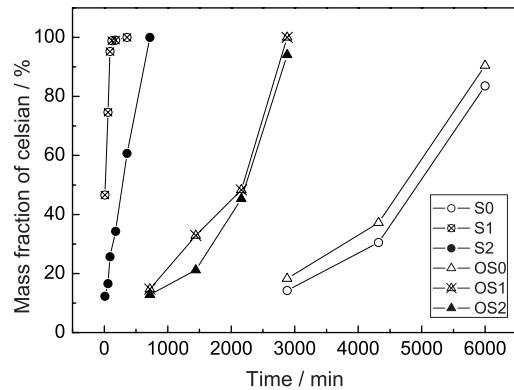


图 8 各玻璃粉 850 °C 烧结样品中单斜钡长石的相对含量

Fig.8 Mass fraction of M-BaAl₂Si₂O₈ in sintering sample at 850 °C for different time

表 4 六方 BaAl₂Si₂O₈ → 单斜 BaAl₂Si₂O₈ 晶型转变的 Avrami 指数

Table 4 Avrami exponent of phase transformation in BaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

Mass fraction of seeds	0	1	2	
Avrami exponent	Group S	3.31	0.63	0.86
	Group OS	3.30	1.30	1.29

将 S0 玻璃粉在 850 °C 保温 24 h, 在得到的微晶玻璃样品中探测到微量单斜钡长石, 在保温 100 h 的微晶玻璃样品中, 83.6% 的六方钡长石转变为单斜钡长石, 析出单斜钡长石的 Avrami 指数为 3.31, 表现为整体析晶. 不加形核剂时从 BAS 系玻璃中首先析出的是亚稳的六方钡长石. 单斜钡长石不能直接从玻璃中析出, 而是在高温时通过六方钡长石 → 单斜钡长石的晶型转变得得到 [7,9]. 因此, 根据 S0 样品的计算结果, 通过六方钡长石 → 单斜钡长石的晶型转变析出的单斜钡长石表现为整体析晶特性.

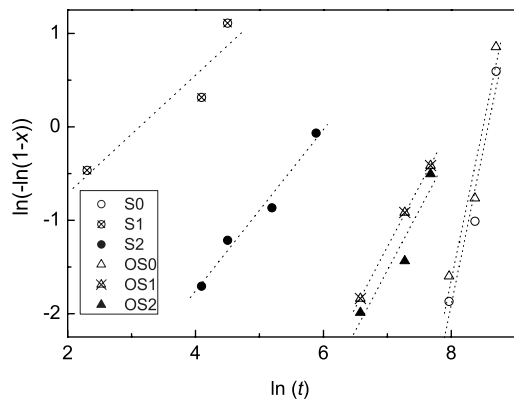


图9 各玻璃粉的 $\ln(-\ln(1-x))$ 随 $\ln(t)$ 的变化关系

Fig.9 Plot of $\ln(-\ln(1-x))$ versus $\ln(t)$ of glass powders

添加 1% 单斜晶种的 S1 玻璃粉和添加 2% 单斜晶种的 S2 玻璃粉在 850 °C 保温 10 min, 分别有 46.6% 和 12.3% 的单斜钡长石存在; 将 S1 玻璃粉 850 °C 保温 2 h, 在烧结出的样品中探测不到六方钡长石的存在, 这个结果明显优于文献 [9-14, 23]. 在 S1 和 S2 微晶玻璃中析出单斜钡长石的 Avrami 指数分别为 0.63 和 0.86, 表现为表面析晶.

在 BAS 系玻璃中添加单斜钡长石作为晶种, 一方面通过非均匀形核诱导晶种附近的六方钡长石加速转变为单斜钡长石 (机理 1), 另一方面利用“同构”效应作为单斜钡长石外延生长的基体, 直接促进单斜钡长石从基础玻璃中析出 (机理 2). 显然, 通过机理 2 析出的单斜钡长石表现为表面析晶特性; 根据 S0 样品的计算结果, 通过机理 1 析出的单斜钡长石为整体析晶特性. S1 和 S2 微晶玻璃中析出的单斜钡长石整体表现为表面析晶, 表明机理 2 的效果远比机理 1 的强.

Corral 等 [28] 研究了 SiO_2 在钡长石中的固溶现象, 发现六方钡长石中固溶 4% 的 SiO_2 , 而单斜钡长石只能固溶 2% 的 SiO_2 . 无论是按机理 1 发生六方钡长石 \rightarrow 单斜钡长石的晶型转变, 还是按机理 2 从基础玻璃中直接析出单斜钡长石, 都必须实现 SiO_2 的析出和扩散. 由此可知, 在化学计量比的 S 组 BAS 系微晶玻璃中添加单斜晶种明显提高了玻璃的粘度, 抑制了 SiO_2 的扩散和六方钡长石 \rightarrow 单斜钡长石的转变. 因此在研究的 BAS 系微晶玻璃中, 晶种含量过高不利于单斜钡长石的析出, 1% 是晶种的最佳添加量.

将高 Ba 含量的 OS0 玻璃粉在 850 °C 保温 24 h, 在得到的微晶玻璃试样中没有探测到单斜钡长

石的存在, 在保温 100 h 的微晶玻璃试样中, 90.5% 的六方钡长石转变为单斜钡长石, 析出单斜钡长石的 Avrami 指数为 3.3, 表现为整体析晶.

添加 1% 单斜晶种的 OS1 玻璃粉和添加 2% 单斜晶种的 OS2 玻璃粉在 850 °C 保温 24 h, 单斜钡长石的相对含量分别为 32.9% 和 21.2%; 在 850 °C 保温 48 h, 单斜钡长石的相对含量分别为 100% 和 94.1%; 单斜晶种含量 1% 时促进效果较好. OS1 和 OS2 微晶玻璃中析出单斜钡长石的 Avrami 指数分别为 1.30 和 1.29, 主要表现为表面析晶. 此外, 在 OS 组 BAS 系微晶玻璃中添加单斜晶种明显促进了单斜钡长石的析出, 表明 OS 组玻璃中添加的单斜晶种只是部分溶解于基础玻璃中. 正因为部分晶种溶解于基础玻璃中, 在添加晶种的 OS 组微晶玻璃 (OS1 和 OS2) 中单斜钡长石的析出速度低于对应的 S 组微晶玻璃 (S1 和 S2).

3 结 论

1. 添加适量 B_2O_3 的两组设计成分的 BAS 系玻璃均在 650 °C 以下开始软化, 晶化温度低于 900 °C. 玻璃的软化温度随着单斜晶种含量的增加而提高.

2. 在 S 组或 OS 组玻璃粉中添加晶种均有助于降低析晶活化能, 促进六方钡长石和单斜钡长石的析出; 晶种含量 1% 时, 活化能最小, OS 组玻璃中的析晶峰值温度也最低. 添加 1% 晶种的 BAS 系微晶玻璃在 850 °C 保温 2 h, 全部转变为单斜钡长石.

3. 在 BAS 系微晶玻璃中六方钡长石的析出表现为整体析晶. 不加形核剂时单斜钡长石通过六方钡长石 \rightarrow 单斜钡长石的晶型转变析出, 表现为整体析晶; 添加晶种后单斜钡长石主要利用“同构”效应直接从基础玻璃中析出, 表现为表面析晶.

参 考 文 献

- 1 N.J.Clayden, S.Esposito, C.Ferone, M.Pansini, Substitution clustering in a non-stoichiometric celsian synthesized by the thermal transformation of barium exchanged zeolite X, *J. Solid State Chem.*, **179**(7), 1957(2006)
- 2 N.P.Bansal, E.A.Gamble, Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis, *J. Power Sources*, **147**(1-2), 107(2005)
- 3 K.N.Lee, D.S.Fox, N.P.Bansal, Rare earth silicate environmental barrier coatings for SiC/SiC composites and Si_3N_4 ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**(10), 1705(2005)
- 4 F.Ye, L.M.Liu, J.X.Zhang, M.Iwasa, C.L.Su, Synthesis of silicon nitride-barium aluminosilicate self-reinforced ceramic composite by a two-step pressureless sintering, *Compos. Sci. Technol.*, **65**(14), 2233(2005)
- 5 S.B.Sohn, S.Y.Choi, G.H.Kim, H.S.Song, G.D.Kim, Suitable glass-ceramic sealant for planar solid-oxide fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**(2), 254(2004)

- 6 I.Yoshihiko, *Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics(LTCC) Technology*, Boston, Springer, 2005, p.13
- 7 H.L.Lin, R.K.Chiang, W.T.Li, Low-temperature synthesis of pure BaAl₂Si₂O₈ glass-ceramic powder by citrate process, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**(37-39), 3044(2005)
- 8 LU Yufeng, DU Yongguo, XIAO Jiayu, ZHNAG Weijun, HU Junsui, TANG Zhenlan, WU Jianfeng, WANG Yueran, Research progress and applications of BaO-Al₂O₃-SiO₂ glass-ceramics, *J. Mat. Sci. Eng. (in Chinese)*, **25**(4), 634(2007)
(芦玉峰, 堵永国, 肖加余, 张为军, 胡君遂, 唐珍兰, 吴剑锋, 王跃然, BaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃的研究进展和应用, *材料科学与工程学报*, **25**(4), 634(2007))
- 9 N.P.Bansal, Celsian formation in fiber-reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites, *Mater. Sci. Eng., A*, **342**(1-2), 23(2003)
- 10 F.Ye, Y.Zhou, T.C.Lei, J.M.Yang, L.T.Zhang, Microstructure and mechanical properties of barium aluminosilicate glass-ceramic matrix composites reinforced with SiC whiskers, *J. Mater. Sci.*, **36**(10), 2575(2001)
- 11 YANG Jueming, ZHOU Wancheng, ZHANG Litong, Effect of celsian seeds on the phase transformation of BAS glass-ceramic, *J. Xi'an Inst. Techno. (in Chinese)*, **18**(1), 40(1998)
(杨觉明, 周万城, 张立同, 单斜锆长石作为晶种对 BAS 玻璃陶瓷的影响, *西安工业学院学报*, **18**(1), 40(1998))
- 12 YANG Jueming, ZHANG Litong, ZHOU Wancheng, Crystallization and properties of BAS glass-ceramics, *Chin. J. Mater. Research (in Chinese)*, **12**(6), 580(1998)
(杨觉明, 张立同, 周万城, BAS 玻璃陶瓷的晶化行为与性能, *材料研究学报*, **12**(6), 580(1998))
- 13 S.Chen, F.Ye, Y.Zhou, Low temperature hot-pressed BAS matrix composites reinforced with in situ grown Si₃N₄ whiskers, *Ceram. Int.*, **28**(1), 51(2002)
- 14 F.Ye, J.C.Gu, Y.Zhou, M.Iwasa, Synthesis of BaAl₂Si₂O₈ glass-ceramic by a sol-gel method and the fabrication of SiC_{p1}/BaAl₂Si₂O₈ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23**(13), 2203(2003)
- 15 C.Liu, S.Komarneni, R.Roy, Crystallization and seeding effect in BaAl₂Si₂O₈ gels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(9), 2521(1995)
- 16 W.E.Lee, M.Chen, P.F.James, Crystallization of celsian (BaAl₂Si₂O₈) glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(8), 2180(1995)
- 17 J.C.Debsikdar, O.S.Sowemimo, Effect of zirconia addition on crystallinity, hardness, and microstructure of gel-derived barium aluminosilicate, BaAl₂Si₂O₈, *J. Mater. Sci.*, **27**(19), 5320(1992)
- 18 K.T.Lee, P.B.Aswath, Role of mineralizers on the hexacelsian to celsian transformation in the barium aluminosilicate (BAS) system, *Mater. Sci. Eng., A*, **352**(1-2), 1(2003)
- 19 YANG Jueming, ZHANG Litong, ZHOU Wancheng, Effect of Li₂O on phase transition and properties of BAS (BaO-Al₂O₃-SiO₂ system) glass-ceramics, *J. Northwestern Polytech. Univ.*, **14**(2), 194(1996)
(杨觉明, 张立同, 周万城, 添加 LiO₂ 对 BAS 玻璃陶瓷相变和性能的影响, *西北工业大学学报*, **14**(2), 194(1996))
- 20 C.Ferone, S.Esposito, G.Dell'agli, M.Pansini, Role of Li in the low temperature synthesis of monoclinic celsian from (Ba, Li)-exchanged zeolite-A precursor, *Solid State Sci.*, **7**(11), 1406(2005)
- 21 J.A.Griggs, K.J.Anusavice, J.J.Mecholsky, Jr., Devitrification and microstructural coarsening of a fluoride-containing barium aluminosilicate glass, *J. Mater. Sci.*, **37**(10), 2017(2002)
- 22 K.T.Lee, *Studies of Hexacelsian and Celsian Barium Aluminosilicates*, Arlington, The University of Texas(1998)
- 23 J.C.Gu, F.Ye, Y.Zhou, T.C.Lei, Microstructure and mechanical properties of SiC platelet reinforced BaO-Al₂O₃-2SiO₂ (BAS) composites, *Ceram. Int.*, **26**(8), 855(2000)
- 24 WANG Chengyu, TAO Ying, *Design and Adjustment for Glass Composition*, (Beijing, Chemical Industry Press, 2006) (in Chinese) p.127-136
(王承遇, 陶 瑛, *玻璃成分设计与调整*, (北京, 化学工业出版社, 2006) p.127-136)
- 25 ZHAO Yanzhao, YIN Hairong, *Glass Technology*, (Beijing, Chemical Industry Press, 2006) (in Chinese) p.24
(赵彦钊, 殷海荣, *玻璃工艺学*, (北京, 化学工业出版社, 2006) p.24)
- 26 LU Yufeng, DU Yongguo, XIAO Jiayu, ZHANG Chuanyu, ZHNAG Weijun, YIN Ruiming, Quantitative analysis of crystal-phases in glass-ceramics by X-ray diffraction, *J. Chin. Ceram. Soc. (in Chinese)*, **33**(12), 1488(2005)
(芦玉峰, 堵永国, 肖加余, 张传禹, 张为军, 银锐明, XRD 法测定微晶玻璃晶相含量, *硅酸盐学报*, **33**(12), 1488(2005))
- 27 HU Rongzu, SHI Qizhen, *Thermal Analysis Kinetics*, (Beijing, Science Press, 2001) (in Chinese) p. 65
(胡荣祖, 史启祯, *热分析动力学*, (北京, 科学出版社, 2001) p.65)
- 28 J.S.M.Corrall, A.G.Verduch, The solid solution of silica in celsian and its polymorphic transition kinetics, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **77**(2), 40(1978)