文章编号:1007 - 4252(2023)03 - 0003 - 196 DOI:10.20027/j.gncq.2023.0019

可回收玻璃品种对于玻璃陶瓷力学性能影响

程文俊,司 伟*
(大连交通大学 材料科学与工程学院,辽宁 大连 116028)

摘要:本文以白窗玻璃、白瓶玻璃、绿瓶玻璃为原料,通过添加不同含量氟云母,采用低温反应析晶烧结法制备白窗、白瓶及绿瓶玻璃陶瓷。使用 X 射线衍射分析仪、扫描电镜、抗折仪对其进行表征,考察不同玻璃种类对玻璃陶瓷力学性能的影响。结果表明:添加 10 %氟云母时,玻璃陶瓷发生明显的收缩变形,当添加量高于 20 %时,制得的玻璃陶瓷表面较为平整。三种玻璃陶瓷主晶相均为氟闪石,次晶相为透辉石。随着氟云母含量的增加,析出晶体的衍射峰数量和强度随之增加。析出的晶体为杆状,当氟云母含量较高时,析出的晶体会超过玻璃基质平面,甚至会引起玻璃基质产生孔洞。制得的白窗玻璃陶瓷最大断裂模数为 22.31 MPa,白瓶玻璃陶瓷最大断裂模数为 32.92 MPa,绿瓶玻璃陶瓷最大断裂模数为 52.80 MPa,其中绿瓶玻璃陶瓷力学性能最佳。

关键词:可回收玻璃;氟闪石玻璃陶瓷;白窗玻璃;白瓶玻璃;绿瓶玻璃
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A

Effect of Recyclable Glass Varieties on the Mechanical Properties of Glass-Ceramics

CHENG Wen jun, SI Wei*
(School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China)

Abstract: This article uses white window glass, white bottle glass and green bottle glass as raw materials, and uses low-temperature reaction crystallization sintering method to prepare white window, white bottle and green bottle glass-ceramics by adding different contents of fluoromica. Characterize it using X-ray diffraction analyzer, scanning electron microscope and bending tester to investigate the influence of different glass types on the mechanical properties of glass-ceramics. The results show that when 10% fluoromica is added, significant shrinkage deformation occurs in the glass-ceramics. When the addition amount is higher than 20%, the surface of the glass-ceramics produced is relatively flat. The main crystal phase of the three kinds of glass-ceramics is fluoramphibole and the secondary crystal phase is diopside. As the content of fluoromica increases, the number and intensity of diffraction peaks in the precipitated crystals also increase. The precipitated crystals are rod-shaped, and when the content of fluoromica is high, the

收稿日期:2023-04-18; **修订日期**:2023-05-18
基金项目:国家自然科学基金资助项目 (51308086).
作者简介:程文俊(2001-), 女, 大连交通大学材料科学与工程学院, 研究方向为玻璃陶瓷制备与性能 (E-mail:cwj1184@163.com).
通信作者:司 伟(1980-), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为玻璃陶瓷、纳米材料制备与性能 (E-mail:siwei@djtu.edu.cn).

中国知网 https://www.cnki.net

precipitated crystals will exceed the plane of the glass matrix, and even cause pores to form in the glass matrix. The maximum fracture modulus of the produced white window glass-ceramics is 22.31 MPa, the maximum fracture modulus of the white bottle glas-ceramics is 32.92 MPa and the maximum fracture modulus of the green bottle glass-ceramics is 52.80 MPa. Among them, the mechanical properties of the green bottle glass-ceramics are the best.

Key words: Recyclable Glass; Fluorine Amphibole Glass-Ceramics; White Window Glass; White Bottle Glass; Green Bottle Glass

0　引言

据统计,我国废玻璃每年产出 2 千万吨,大量的废玻璃如能充分进行回收利用,对于资源利用、垃圾减量化具有重要的意义[1-3]。2022 年我国发展和改革委员会等各部门制订了《关于加快废旧物资循环利用体系建设的指导意见》,鼓励玻璃的回收利用。

目前,部分玻璃由于成分的原因,被列为不可回收玻璃,例如:含硼量高的仪器玻璃、装过农药的玻璃瓶、青霉素瓶等等[4]。在可回收玻璃中,包括平板玻璃、瓶罐玻璃、绿色啤酒瓶等,这些玻璃经过分类处理后,除了可作为生产玻璃的原料外,还能够生产泡沫玻璃、玻璃微珠、玻璃陶瓷等,从而能够充分拓展废玻璃的应用领域[5]。

玻璃陶瓷(微晶玻璃),是通过处理后,使玻璃基质和玻璃晶相结合的具有一定功能的材料[6-8],其中包括硅酸盐微晶玻璃、氮氧微晶玻璃、氟闪石玻璃陶瓷等等。其具有机械强度高、热稳定性好、耐腐蚀、耐磨性好等优异性能,已被广泛应用于微电子、建筑材料、国防、生物医学等领域[9-10]。

吴倩等[11]使用废玻璃为原料,采用了熔盐法,以 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 作为铝源,制备出莫来石晶须,该晶须纯度高且长径比大,合适的热处理温度下能制备出最佳晶须材料;王锐等[12]充分利用废玻璃作为反应原料,添加了萤石尾矿,通过引入磷元素,制备出氟磷灰石微晶玻璃,该微晶玻璃强度高,耐酸碱性好,为探索废玻璃的回收利用提供了新的思路。

本课题组分别以顽辉石、钙长石、氟云母等作为析晶促进剂,制备了透辉石、硅灰石、氟闪石为主晶相的玻璃陶瓷,并对其性能进行了深入的研究。研究发现采用废弃窗玻璃粉为原料制备的玻璃陶瓷材料,其性能可达到建筑材料的力学性能要求,具有广阔的应用前景[13-14]。

本文以氟云母作为反应析晶促进剂,进一步以白窗玻璃、白瓶玻璃及绿瓶玻璃等可回收玻璃作为原料,使用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)等对制得的玻璃陶瓷物相及形貌进行表征,并测试其断裂模数,考察可回收玻璃品种对于玻璃陶瓷力学性能的影响。

1　实验方法

1.1　玻璃陶瓷的制备

分别将废弃白色窗玻璃、白色玻璃瓶和绿色啤酒瓶洗净晾干,用铁棒捣碎后,研磨后过 120 目筛,获得白窗、白瓶和绿瓶玻璃粉。以白窗玻璃粉为原料,总重 30 g,分别按 10 %、20 %、30 %、40 %、50 %(质量比,下同)添加氟云母粉,余为白窗玻璃粉。将二者混匀,向其中加入数滴 6 %聚乙烯醇水溶液,研磨 5 min 后转移至边长为 60 mm×60 mm 的正方形模具中,在 5 MPa 压力下成型 3 min。将样品在 80 ℃干燥 4 h,900℃保温 2 h,冷却至室温取出,得到白窗玻璃陶瓷。分别以白瓶玻璃粉、绿瓶玻璃粉为原料,重复上述步骤,制备白瓶玻璃陶瓷和绿瓶玻璃陶瓷。

1.2　玻璃陶瓷的表征

使用 Empyrean-DY 1086 型 X 射线衍射仪测定白窗、白瓶与绿瓶玻璃陶瓷的物相结构,电压 40.0 kV,电流 30.0 mA;使用 JSM-6360LV 型扫描电镜观察白窗、白瓶与绿瓶玻璃陶瓷的形貌。使用 DPK-500 抗折仪测定断裂模数,每个样品测量 3 次后取其平均值。

断裂模数的计算公式为:

$$R = \frac{3}{2} \times \frac{F \cdot L}{B \cdot h^2} \tag{1}$$

式中,R 为断裂模数(MPa),F 为最大破坏载荷(N),L 为支点间距离(mm),B 为玻璃陶瓷宽度(mm),h 为玻璃陶瓷断裂时最小厚度(mm)。

中国知网　https://www.cnki.net

2 结果与讨论

2.1 玻璃陶瓷外观

添加不同含量氟云母制备的三种玻璃陶瓷的照片分别见图 1、图 2、图 3。各玻璃陶瓷的边长列于图片的右下角。

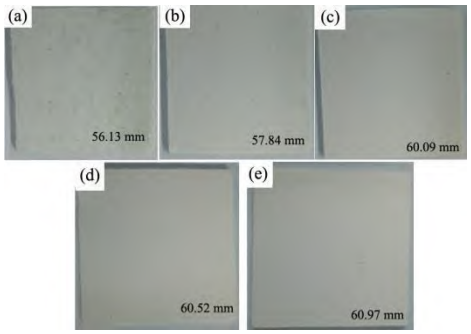


图 1 白窗玻璃陶瓷照片

(a)10%氟云母;(b)20%氟云母;(c)30%氟云母;(d)40%氟云母;(e)50%氟云母

Fig. 1 Photo of white window glass-ceramics: (a) with 10% fluoromica; (b) with 20% fluoromica; (c) with 30% fluoromica; (d) with 40% fluoromica; (e) with 50% fluoromica

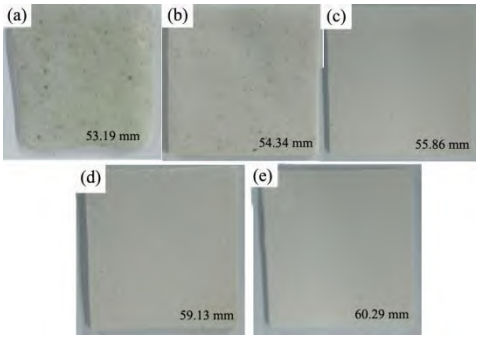


图 2 白瓶玻璃陶瓷照片

(a)10%氟云母;(b)20%氟云母;(c)30%氟云母;(d)40%氟云母;(e)50%氟云母

Fig. 2 Photo of white bottle glass-ceramics: (a) with 10% fluoromica; (b) with 20% fluoromica; (c) with 30% fluoromica; (d) with 40% fluoromica; (e) with 50% fluoromica

由图 1-图 3 可知,随着氟云母含量增加,三种玻璃陶瓷的体积变化和变形程度均减小,表面逐渐平整,颜色逐渐变浅。三种玻璃陶瓷的收缩率大小为绿瓶玻璃陶瓷>白瓶玻璃陶瓷>白窗玻璃陶瓷,这是由于三种玻璃组分的差异所致。三种玻璃基础玻璃系统均为 $Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$,其中 CaO

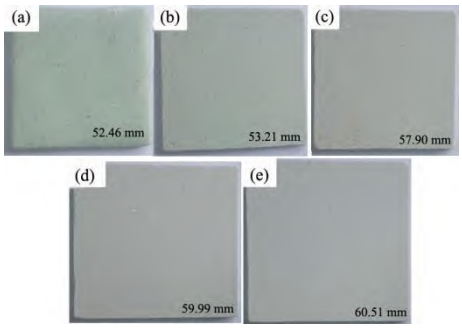


图 3 绿瓶玻璃陶瓷照片

(a)10%氟云母;(b)20%氟云母;(c)30%氟云母;(d)40%氟云母;(e)50%氟云母

Fig. 3 Photo of green bottle glass-ceramics: (a) with 10% fluoromica; (b) with 20% fluoromica; (c) with 30% fluoromica; (d) with 40% fluoromica; (e) with 50% fluoromica

含量为绿瓶玻璃陶瓷(8.4 %)>白瓶玻璃陶瓷(8.2 %)>白窗玻璃陶瓷(7.5 %)。研究表明,烧结收缩量通常会随着 CaO 含量的增加而增加[15]。当组分中 CaO 含量较高时,会利于玻璃颗粒中产生液相,使质点加速迁移,因此绿瓶玻璃陶瓷收缩率最大,白瓶玻璃陶瓷次之,白窗玻璃陶瓷收缩率相对最小。

2.2 玻璃陶瓷物相结构

图 4 为添加不同含量氟云母后三种玻璃陶瓷的 XRD 图。由图 4a 白窗玻璃陶瓷的 XRD 图中可以看出:添加 10 %氟云母,析出的晶体量较少。添加氟云母在 20 %及以上时,晶体析出量较多,且随着氟云母含量的增加,衍射峰数量和强度均有所增加。三种玻璃陶瓷样品中析出的主晶相均为氟闪石 $(Na, K)_2Ca_2Mg_4Al(Si_6Al_2)O_{22}F_2$(JCPDS 42-1492),次晶相为透辉石 $Ca(Mg, Al)(Si, Al)_2O_6$(JCPDS 41-1370)。

2.3 玻璃陶瓷形貌分析

白窗、白瓶、绿瓶玻璃陶瓷的 SEM 照片如图 5 图 6、图 7 所示。结合 XRD 可知,三种玻璃陶瓷添加少量氟云母时,仅有少量的氟闪石和透辉石析出,大部分仍为玻璃基质;随着氟云母含量增加,三种玻璃陶瓷中均会逐渐析出大量杆状晶体;含量 20-30%时,析出的晶体能够浸润在玻璃基质中,从而会起到增强基质的作用,但当氟云母含量增加至40 %以上时,大量析出的晶体就会超过玻璃基质平面,伸

中国知网 https://www.cnki.net

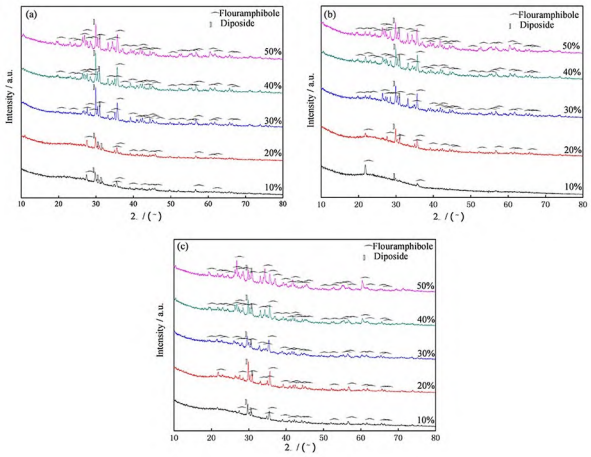


图 4　三种玻璃陶瓷的 XRD 图

(a)白窗玻璃陶瓷;(b)白瓶玻璃陶瓷;(c)绿瓶玻璃陶瓷

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of three types glass-ceramics: (a) white window glass-ceramics; (b) white bottle glass- ceramics; (c) green bottle glass-ceramics

向基质外面,进一步增加至 50 %时,还可以看到玻璃基质上出现大量的孔洞。

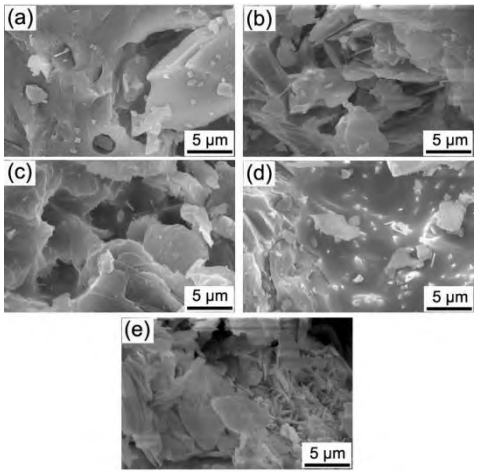


图 5　白窗玻璃陶瓷 SEM 照片

(a)10%氟云母;(b)20%氟云母;(c)30%氟云母;(d)40%氟云母;(e)50%氟云母

Fig. 5 SEM images of white window glass-ceramics: (a) with 10% fluoromica; (b) with 20% fluoromica; (c) with 30% fluoromica; (d) with 40% fluoromica; (e) with 50% fluoromica

2.4　玻璃陶瓷力学性能

添加不同含量氟云母后三种玻璃陶瓷的断裂模数如图 8 所示。由图可知,白窗玻璃陶瓷在添加 30 %氟云母后,断裂模数最高,为 22.31 MPa;白瓶玻璃陶瓷在添加 30 %氟云母后,断裂模数最高,为 32.92 MPa;绿瓶玻璃陶瓷在添加 20 %氟云母后,断裂模数最高,为 52.80 MPa。

三种玻璃陶瓷力学性能相比,绿瓶玻璃陶瓷>白瓶玻璃陶瓷>白窗玻璃陶瓷,这是因为玻璃陶瓷

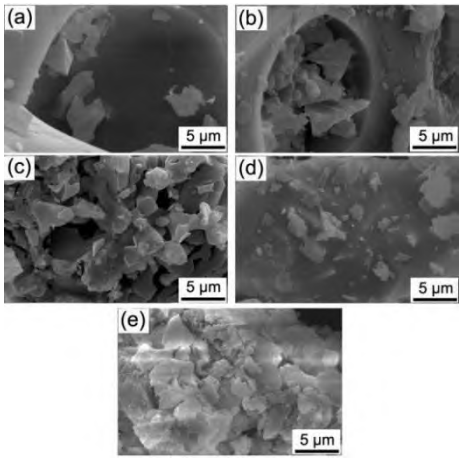


图 6　白瓶玻璃陶瓷 SEM 照片

(a)10%氟云母;(b)20%氟云母;(c)30%氟云母;(d)40%氟云母;(e)50%氟云母

Fig. 6 SEM images of white bottle glass-ceramics: (a) with 10% fluoromica; (b) with 20% fluoromica; (c) with 30% fluoromica; (d) with 40% fluoromica; (e) with 50% fluoromica

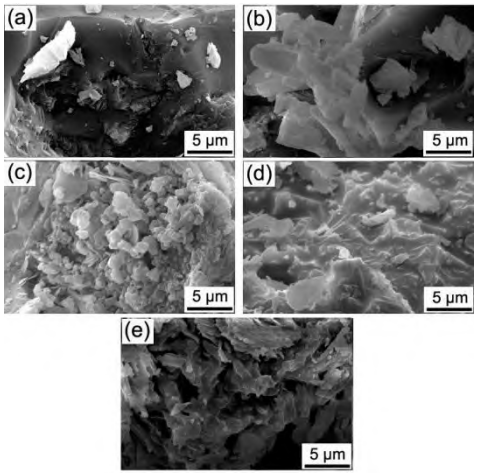


图 7　绿瓶玻璃陶瓷 SEM 照片

(a)10%氟云母;(b)20%氟云母;(c)30%氟云母;(d)40%氟云母;(e)50%氟云母

Fig. 7 SEM images of green bottle glass-ceramics: (a) with 10% fluoromica; (b) with 20% fluoromica; (c) with 30% fluoromica; (d) with 40% fluoromica; (e) with 50% fluoromica

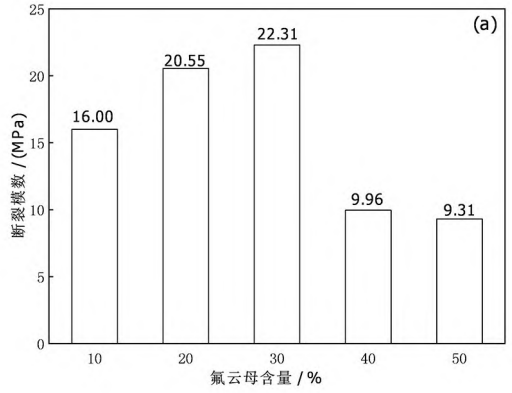
中国知网　https://www.cnki.net

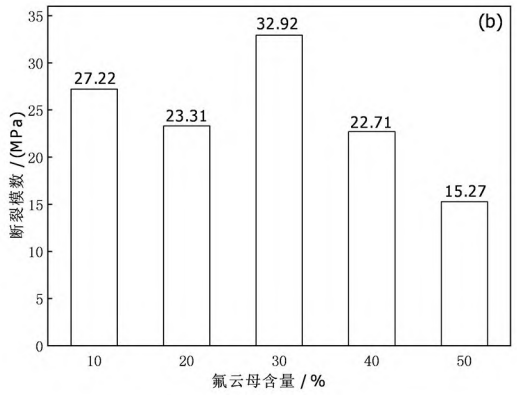
的断裂强度是与晶粒直径的平方根成正比的[16]，绿瓶玻璃陶瓷中 CaO 的含量相对最高，而 Ca^{2+}能够在玻璃相中起到积聚的作用，使玻璃陶瓷内部析晶的完整程度增加；此外绿瓶玻璃中含有微量的 Fe_2O_3，也会进一步促使晶体完整生长（见图 7(b)），从而使绿瓶玻璃陶瓷具有最佳的力学性能。

3 结论

（1）分别以白窗玻璃、白瓶玻璃、绿瓶玻璃为原料，添加氟云母，可在 900 ℃低温烧结制得白窗玻璃陶瓷、白瓶玻璃陶瓷及绿瓶玻璃陶瓷，其主晶相为氟闪石，次晶相为透辉石；

（2）添加 10 %氟云母后，由于析出晶体量较少，玻璃陶瓷体现玻璃的特性较多，会发生明显的收缩变形；随着氟云母含量的增加，制得的玻璃陶瓷表面逐渐平整，但氟云母含量过大时，析出的晶体与玻璃基质结合不紧密，因此氟云母添加量选择 20-30 %较为适宜；





（3）白窗玻璃陶瓷最大断裂模数为 22.31 MPa；白瓶玻璃陶瓷最大断裂模数为 32.92 MPa；绿瓶玻璃陶瓷最大断裂模数为 52.80 MPa。绿瓶玻璃陶瓷力学性能最佳。

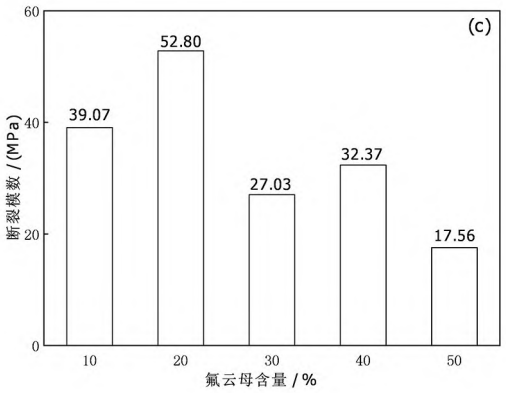


图 8 不同玻璃陶瓷的断裂模数图

(a)白窗玻璃陶瓷；(b) 白瓶玻璃陶瓷；(c) 绿瓶玻璃陶瓷

Fig. 8 Fracture modulus diagram of different glass-ceramics: (a) white window glass-ceramics; (b) white bottle glass- ceramics; (c) green bottle glass-ceramics

参考文献：

[1]狄磊刚. 废玻璃的回收和再利用[J]. 玻璃, 2019, 6: 52-55.

[2]Carsana M, Frassoni M, Bertolini L. Comparison of ground waste glass with other supplementary cementitious materials [J].Cement and Concrete Composites, 2014, 45: 39-45.

[3]才秀芹, 曾雄伟, 冯明良, 等. 废玻璃的回收处理与利用[J]. 玻璃, 2010, 2: 20-24.

[4]刘可欣, 崔燕, 罗岩, 等. 我国废玻璃回收行业发展现状及趋势分析[J]. 中国资源综合利用, 2023, 41(2): 109-112+120.

[5]刘志海.我国废玻璃回收利用综述[J]. 玻璃, 2018, 10: 1-8.

[6]Feng J, Wu D, Long M, et al. Diopside glass- ceramics were fabricated by sintering the powder mixtures of waste glass and kaolin [J]. Ceramics International, 2022, 48 (18): 27088-27096.

[7]Farzana R, Zhang Y, Dayal P, et al. Pyrochlore glass-ceramics for the immobilization of molybdenum-99 production wastes: demonstrating scalability and flexibility to waste stream variance[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(14): 7269-7281.

[8]Wang Y, Huang X, Wang W, et al. The Distribution pattern and leaching toxicity of heavy metals in glass ceramics

中国知网 https://www.cnki.net

from MSWI fly ash and andesite tailings[J]. Toxics, 2022, 10(12): 774.

[9] Zhang Y, Zhang Z, Wei T, et al. Pyrochlore glass-ceramics fabricated via both sintering and hot isostatic pressing for minor actinide immobilization[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(15), 5470-5479.

[10]Xu X, Saini R, Akdoan E K, et al. Corrosion behavior of monofrax K-3 refractory in borosilicate-based model low activity waste glass melts[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2023, 106(6), 3375-3395.

[11]吴倩, 江伟辉, 刘健敏, 等. 以废玻璃为硅源制备莫来石晶须的研究[J]. 中国陶瓷, 2019, 12: 54-59.

[12]王锐, 李洪玮, 赵伟, 等. 基于萤石尾矿和废玻璃烧结制备氟磷灰石微晶玻璃 [J]. 硅酸盐通报, 2022, 11: 3834-3843.

[13]Si W, Xu H, Sun M, et al. Transformation mechanism of fluormica to fluoramphibole in fluoramphibole glass ceramics[J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2016, (7-8): 1-8.

[14]Si W, Ding C. An investigation on crystallization property, thermodynamics and kinetics of wollastonite glass ceramics [J]. Journal of central south university, 2018, 25(8): 1888-1894.

[15]何峰. 微晶玻璃制备与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2017.

[16]史培阳, 姜茂发. 矿渣微晶玻璃的制备工艺与性能控制[M]. 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 2018.

中国知网　https://www.cnki.net