文章编号:1007 - 4252(2024)01 - 0001 - 021　　DOI: 10.20027/j.gncq.2024.0002

废玻璃制备蓝色玻璃陶瓷及其力学性能研究

戴予诺[1], 司　伟[1,*], 吴骏涵[2]
(1.大连交通大学, 材料科学与工程学院, 大连 116028; 2. 大连交通大学, 机车车辆工程学院, 大连 116028)

摘要: 使用废弃窗玻璃粉作为原料, 分别加入顽辉石、钙铝黄长石及氟云母三种析晶促进剂, 添加蓝色颜料后采用反应析晶烧结法分别制备蓝色透辉石玻璃陶瓷、蓝色硅灰石玻璃陶瓷与蓝色氟闪石玻璃陶瓷。研究蓝色颜料添加量对玻璃陶瓷的物相、形貌和力学性能的影响。结果表明: 制得的蓝色透辉石玻璃陶瓷的主晶相为透辉石, 次晶相为霞石; 蓝色硅灰石玻璃陶瓷的主晶相为硅灰石; 蓝色氟闪石玻璃陶瓷的主晶相为氟闪石, 次晶相为透辉石。添加适量蓝色颜料时, 析出晶体与玻璃基质结合较为紧密, 过量添加会降低其性能。当添加 1.5 g 蓝色颜料时, 蓝色硅灰石玻璃陶瓷着色性最好, 力学性能最佳, 其断裂模数为 24.48 MPa。

关键词: 反应析晶烧结法; 蓝色; 透辉石; 硅灰石; 氟闪石
中图分类号: TQ174　　**文献标志码:** A

Preparation andMechanical Properties of Blue Glass-Ceramics from Waste Glass

DAI Yunuo[1], SI Wei[1,*], WU Junhan[2]
(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China; 2. College of Rolling stock Engineering, Dalian 116028, China)

Abstract: Using waste window glass powder as raw material, blue diopside glass-ceramics, blue wollastonite glass-ceramics and blue fluoramphibole glass-ceramics were prepared by reaction crystallization sintering method with enstatite, gehlenite and fluomica as crystallization accelerators, respectively. The effects of different amounts of blue pigment on the phase structure, morphology and mechanical properties of glass-ceramics were studied. The results show that the main crystal phase of the prepared blue diopside glass-ceramics was diopside and the secondary crystal phase was gehlenite, the main crystal phase of the prepared blue wollastonite glass-ceramics was wollastonite, the main crystal phase of the prepared blue fluoramphibole glass-ceramics was fluoramphibole and the secondary crystal phase was diopside. When adding an appropriate amount of blue pigment, the precipitated crystals are tightly bound to the glass matrix, and excessive addition will reduce its performance. When 1.5 g of blue pigment is added, the blue

收稿日期: 2023-11-20;　　**修订日期:** 2024-01-22
基金项目: 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51308086).
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).

wollastonite glass-ceramics has the best colorability and mechanical property, which fracture modulus is 24.48 MPa.

Key words: Reaction crystallization sintering; Blue; Diopside; Wollastonite; Fluoramphibole

0 引言

传统熔融烧结法制备玻璃陶瓷是将玻璃各原料组分按特定的比例全部熔融,至少需要 1400 ℃高温。对实验装置及各项原材料要求非常高,处理工序非常繁琐[1-3]。与传统熔融烧结法相比,反应析晶烧结法无需制备特定组成的母相玻璃,其具有广泛的适用范围,烧结温度低,节省能源且降低成本,资源可以循环利用。在反应析晶烧结法制备过程中,操作简单、污染小、能耗低,较传统方法更有利于环境保护[4-6]。

目前彩色玻璃陶瓷的制备往往是通过添加有色颜料,采用一次或二次着色工艺,生产出彩色玻璃陶瓷。其颜色有灰色、红色、绿色、琥珀色等[7-9]。现有彩色玻璃陶瓷的显色性一般来讲重复性不好,在高温熔融制备玻璃陶瓷的过程中,色料颜色容易发生改变,而采用反应析晶烧结法可制得颜色重复性好、着色性佳的彩色玻璃陶瓷[10-12]。

为了获得着色性更佳、力学性能更好的蓝色玻璃陶瓷,本文使用废弃窗玻璃粉为原料[13-15],分别加入顽辉石、钙铝黄长石及氟云母,通过添加不同含量的蓝色颜料,采用反应析晶烧结法制备出蓝色透辉石玻璃陶瓷、蓝色硅灰石玻璃陶瓷及蓝色氟闪石玻璃陶瓷。研究蓝色颜料添加量对玻璃陶瓷的物相、形貌和力学性能的影响。

1 实验方法

1.1 蓝色玻璃陶瓷的制备

将普通废弃窗玻璃清洗、晾干、破碎后,研细过 120 目筛,称取 21 g。另称取 9 g 顽辉石粉,将二者混匀后,分别添加 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g 的蓝色颜料。加入适量粘结剂后,使用 HY-12 型压片机,压力为 5 MPa,压制素坯尺寸大小为 60 mm × 60 mm × 5 mm。60 ℃干燥 4 h 后,置于马弗炉升温至 900 ℃,并保温 2 h。制得蓝色透辉石玻璃陶瓷样品。将顽辉石分别替换为钙铝黄长石、氟云母,步骤同上制得蓝色硅灰石玻璃陶瓷及蓝色氟闪石玻璃陶瓷样品。

1.2 蓝色玻璃陶瓷的表征

使用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜对蓝色玻璃陶瓷进行形貌观察;使用 Empyrean-DY 1086 型 X 射线衍射仪对蓝色玻璃陶瓷进行物相测定,将压碎的试样磨细后过 120 目筛,Cu 靶,电压 40.0 kV,电流 30.0 mA,衍射角 20~70°;使用 DPK-500 抗折仪测定蓝色玻璃陶瓷的断裂模数,记录每 3 个试样数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 蓝色透辉石玻璃陶瓷的物相、形貌及力学性能

使用顽辉石作为析晶促进剂,添加不同质量蓝色颜料制得玻璃陶瓷的 XRD 见图 1。由图 1 可以看出,添加不同质量的蓝色颜料后,所得产物主晶相皆为透辉石(Diopside),与标准卡片 JCPDS 41-1370 一致,分子式为 $Ca(Mg,Al)(Si,Al)_2O_6$;次晶相为霞石(Nepheline),与标准卡片 JCPDS 35-0424 一致,分子式为 $NaAlSiO_4$;还有少量钙铁氧化物(Calcium iron oxide)存在,与标准卡片 35-1277 一致,分子式为 $Ca_2Fe_9O_{13}$。随着蓝色颜料添加量的增多,所有衍射峰的强度都有所增强,说明增加蓝色颜料后,促进了晶体析出。

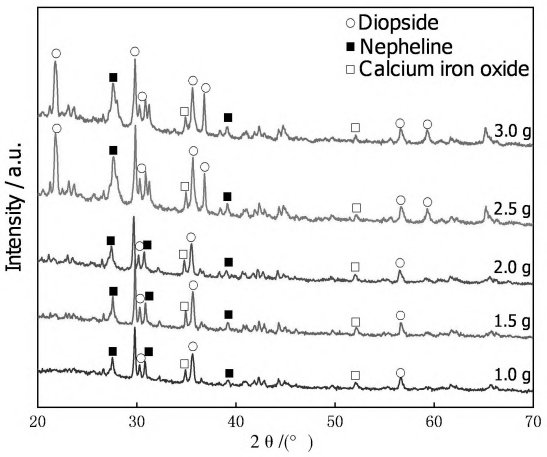

图 1 蓝色透辉石玻璃陶瓷的 XRD 图

Fig. 1 XRD diffraction patterns of blue diopside glass ceramics

对制得的蓝色透辉石玻璃陶瓷进行 SEM 表征,见图 2。由图 2(a-c)可以看出,当添加蓝色颜料少

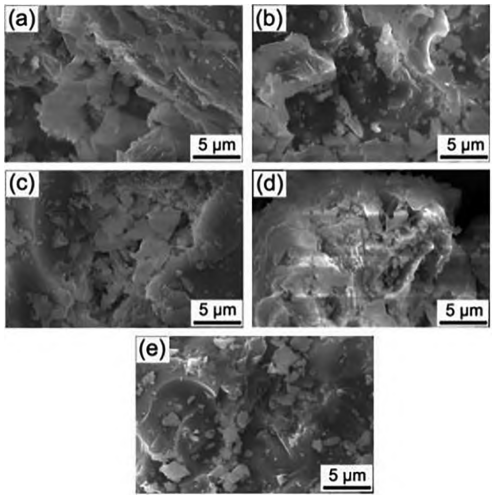

图 2　蓝色透辉石玻璃陶瓷的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of blue diopside glass-ceramics

(a) 1.0 g; (b) 1.5 g; (c) 2.0 g; (d) 2.5 g; (e) 3.0 g

于 2.5 g 时,析出的晶体能够与基质结合在一起,特别是图 2b 中能清楚看到在玻璃基质中有短柱状透辉石晶体析出。由图 2(d-e)可知,当添加蓝色颜料为 2.5 g 及以上时,析出的晶体较多,部分晶体伸出基质之外。

对添加不同蓝色颜料的透辉石玻璃陶瓷进行断裂模数测定,其结果见图 3。可以看出,断裂模数先增大后减小,当添加 1.5 g 蓝色颜料时,具有最高的断裂模数值,为 17.88 MPa。结合 XRD 与 SEM 结果

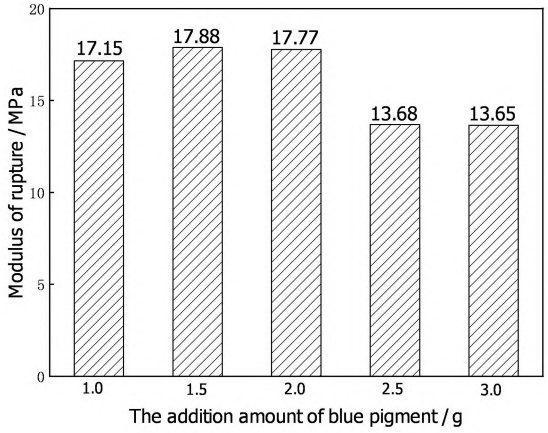

图 3　蓝色透辉石玻璃陶瓷的断裂模数

Fig.3 Modulus of rupture of blue diopside glass-ceramics

可知,当添加 1.5 g 蓝色颜料时,析出的晶体较少并浸润在玻璃基质中,从而具有最佳力学性能,而蓝色颜料加入量增大后,析出晶体较多,伸出基质之外,与基质结合不够紧密,使力学性能降低。

2.2　蓝色硅灰石玻璃陶瓷的物相、形貌及力学性能

使用钙铝黄长石作为析晶促进剂,添加不同质量蓝色颜料制得玻璃陶瓷的 XRD 见图 4。由图 4 可见,添加不同质量的蓝色颜料后,所得产物主晶相皆为硅灰石(Wollastonite),与标准卡片 JCPDS 42-0547 一致,分子式为 $CaSiO_3$;在烧结温度为 900 ℃条件下,钙铝黄长石(Gehlenite)未充分发生反应,作为次晶相存在产物中,与标准卡片 JCPDS 35-0755 一致,分子式为 $Ca_2Al_2SiO_7$;还有少量钙铁氧化物存在。当蓝色颜料添加量增多时,各衍射峰的强度都有所增强,这意味着增加蓝色颜料可促进晶体析出。

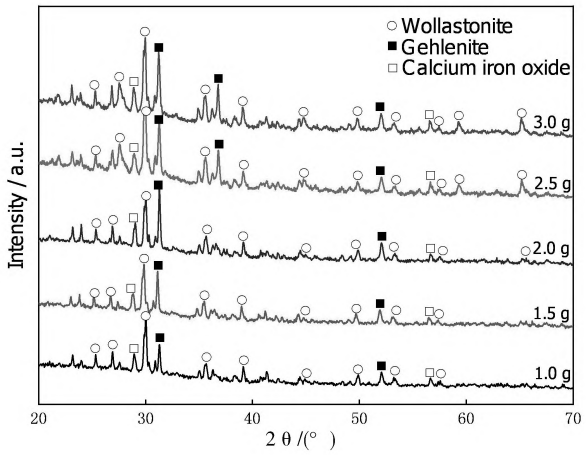

图 4　蓝色硅灰石玻璃陶瓷的 XRD 图

Fig.4 XRD diffraction patterns of blue wollastonite glass ceramics

对制得的蓝色硅灰石玻璃陶瓷进行 SEM 表征,见图 5。由图 5 可以看出,析出的晶体呈片状,当添加少量蓝色颜料时,析出的硅灰石都能够与玻璃骨架成为整体,但添加量较高时(见图 5d、5e),结合 XRD 可知,大量片状晶体散落在基质外面,与基质结合不紧密。

对添加不同蓝色颜料的硅灰石玻璃陶瓷进行断裂模数测定,其结果见图 6。可以看出,断裂模数呈先增大后减小的趋势,当添加 1.5 g 蓝色颜料时,具有最高的断裂模数值,为 24.48 MPa。

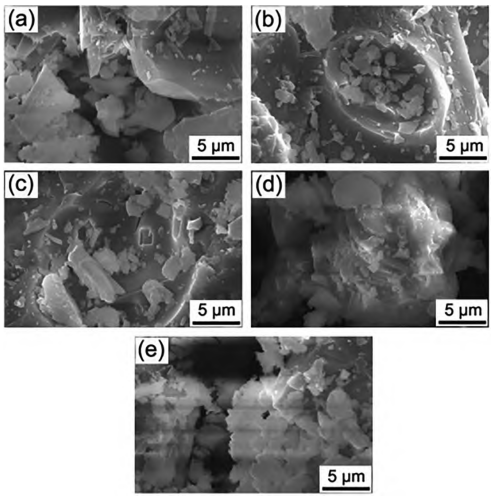

图 5 蓝色硅灰石玻璃陶瓷的 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of blue wollastonite glass-ceramics (a) 1.0 g; (b) 1.5 g; (c) 2.0 g; (d) 2.5 g; (e) 3.0 g

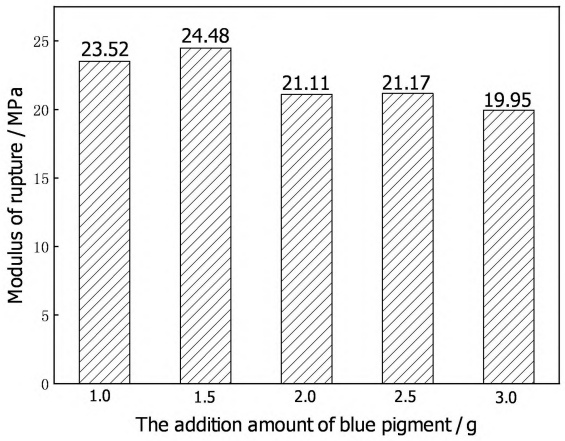

图 6 蓝色硅灰石玻璃陶瓷的断裂模数

Fig.6 Modulus of rupture of blue wollastonite glass-ceramics

2.3 蓝色氟闪石玻璃陶瓷的物相、形貌及力学性能

使用氟云母作为析晶促进剂,添加不同质量蓝色颜料制得玻璃陶瓷的 XRD 见图 7。由图 7 可知,添加不同质量的蓝色颜料后,所得产物主晶相皆为氟闪石(fluoramphibole),与标准卡片 JCPDS 25-0808 一致,分子式为 $Na_2Ca_2Mg_4Al(Si_6Al_2)O_{22}F_2$;次晶相为透辉石,还有少量钙铁氧化物衍射峰。改变蓝色颜料添加量对析出晶体衍射峰强度影响不大。

对制得的蓝色氟闪石玻璃陶瓷进行 SEM 表征,见图 8。由图 8a 可以看出,添加 1.0 g 蓝色颜料后,析出的杆状氟闪石晶体与玻璃基质结合较为紧密,

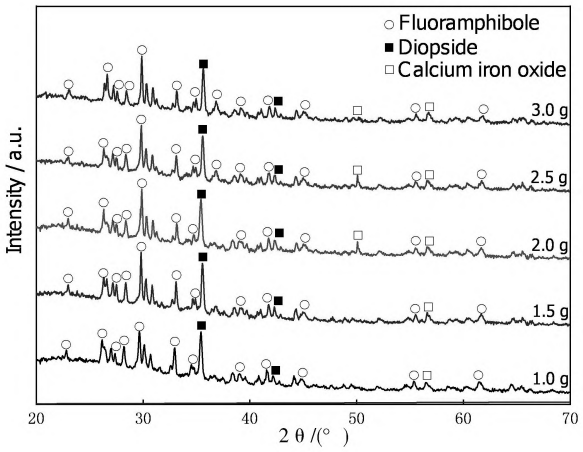

图 7 蓝色氟闪石玻璃陶瓷的 XRD 图

Fig.7 XRD diffraction patterns of blue fluoramphibole glass ceramics

晶体析出量较大;进一步增加蓝色颜料的用量,玻璃陶瓷发生了整体析晶,大大增加了玻璃的粘滞流动,不能充分包裹析出的晶体,以致于当加入 2.0 g 蓝色颜料后,在图 8c 中观察到明显的孔洞。

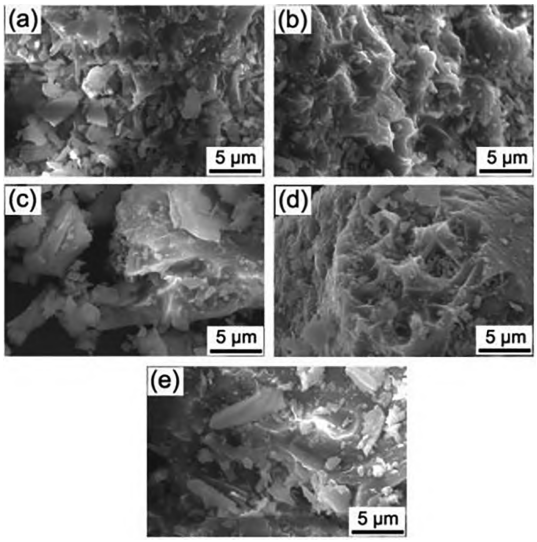

图 8 蓝色氟闪石玻璃陶瓷的 SEM 照片

Fig.8 SEM photographs of blue fluoramphibole glass- ceramics (a) 1.0 g; (b)1.5 g; (c) 2.0 g; (d) 2.5 g; (e) 3.0 g

对添加不同蓝色颜料的氟闪石玻璃陶瓷进行断裂模数测定,其结果见图 9。可以看出,断裂模数先减小后有所增大。当添加 1.0 g 蓝色颜料时,具有最高的断裂模数值,为 22.83 MPa。结合 XRD 与 SEM 可知,当添加 2.0 g 蓝色颜料后,在玻璃陶瓷内部产

生较大孔洞,此时玻璃陶瓷的力学性能也最低,仅为 15.54 MPa。

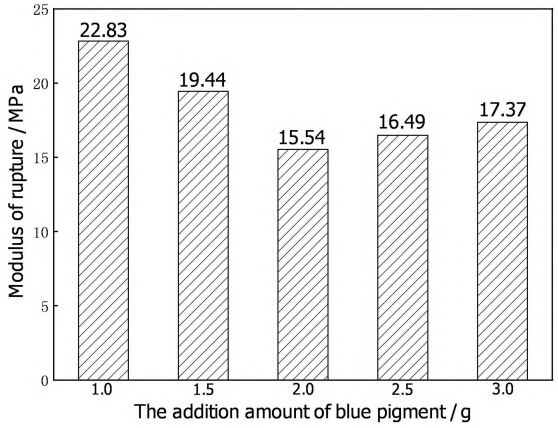

图 9　蓝色氟闪石玻璃陶瓷的断裂模数

Fig.9 Modulus of rupture of blue fluoramphibole glass ceramics

对比三种玻璃陶瓷可知,制得的蓝色硅灰石玻璃陶瓷力学性能最佳,蓝色氟闪石玻璃陶瓷次之,蓝色透辉石玻璃陶瓷最低。三种蓝色玻璃陶瓷力学性能最佳样品的颜色依据 GB/T 18922-2008 国家标准《建筑颜色的表示方法》,可获得其颜色卡片号分别为:6.3PB 4/9.6、6.3PB 5/10.8、4.4PB 7/7.2,其中蓝色硅灰石玻璃陶瓷的颜色最为鲜艳明亮,着色性最佳。

本文采用反应析晶烧结法,烧结温度为 900 ℃,在此温度下,玻璃粘度约为 10^4 Pa · s,一般认为,当玻璃粘度低于 10^{12} Pa · s 时都具有比较好的流动性[16],利于发生反应析晶。当增加蓝色颜料添加量时,结合 XRD、SEM 可知,此时玻璃陶瓷中析出大量晶体,增加了玻璃的粘滞流动,阻碍了玻璃陶瓷致密化的进程,因此蓝色颜料的加入量不宜过多,小于或等于 1.5 g 为宜。由于加入钙铝黄长石后主要析出片状硅灰石晶体,有利于与玻璃基质紧密结合,因此蓝色硅灰石玻璃陶瓷具有最佳的力学性能;而加入氟云母后主要析出杆状氟闪石晶体,加入顽辉石后主要析出短柱状透辉石晶体,大量析出的晶体阻碍了玻璃的流动,玻璃不能充分包裹析出的晶体,甚至有大量孔洞生成,从而导致了蓝色氟闪石玻璃陶瓷及蓝色透辉石玻璃陶瓷力学性能降低。

4　结论

(1)废玻璃粉中添加顽辉石与蓝色颜料后,可制得蓝色透辉石玻璃陶瓷,添加 1.5 g 蓝色颜料时,最大断裂模数为 17.88 MPa;

(2)废玻璃粉中添加钙铝黄长石与蓝色颜料后,可制得蓝色硅灰石玻璃陶瓷,添加 1.5 g 蓝色颜料时,最大断裂模数为 24.48 MPa;

(3)废玻璃粉中添加氟云母与蓝色颜料后,可制得蓝色氟闪石玻璃陶瓷,添加 1.0 g 蓝色颜料时,最大断裂模数为 22.83 MPa;

(4)蓝色颜料的加入量小于或等于 1.5 g 为宜。添加 1.5 g 蓝色颜料的蓝色硅灰石玻璃陶瓷着色性最好,力学性能最佳。

参考文献:

[1] Fan X, Han C, Zhang Y, et al. Multilayer gradient rare earth disilicate coating prepared by in-situ melt infiltration and sintering method with high thermal shock resistance on porous Si_3N_4 ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(13): 5652-5661.

[2] Yang W, Sun Q, Lei Q, et al.Formation of a highly conductive thick film by low-temperature sintering of silver paste containing a Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO glass frit[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2019, 267: 61-67.

[3] 刘　明, 许晓颖. 熔融石英对 Ca-Ba-Al-B-Si-O 玻璃/Al_2O_3材料烧结性能与介电性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2017, 53(5): 21-25.

[4] 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.

[5] 司　伟. 废玻璃反应析晶制备黑色玻璃陶瓷及其性能研究[J]. 材料导报, 2020, 34(16): 16062-16065.

[6] Campos J V, Lavagnini I R, Zallocco V M, et al. Flash sintering with concurrent crystallization of $Li_{1.5}$ $Al_{0.5}$ $Ge_{1.5}$ $(PO_4)_3$ glass[J]. Acta materialia, 2023, 244: 118593 - 118603.

[7] Hujova M, Monich P R, Sedlάček J, et al. Glass-Ceramic Foams from Alkali - Activated Vitrified Bottom Ash and Waste Glasses [J]. Applied Sciences, 2020, 10 (16):5714.

[8] Deshkar A, Ahmadzadeh M, Scrimshire A, et al. Crystallization behavior of iron - and boron - containing nepheline ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) based model high-level nuclear waste glasses[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2019, 102(3): 1101-1121.

[9] Kim H K, Kim Kim S H.Effect of hydrothermal aging on the

optical properties of precolored dental monolithic zirconia ceramics[J]. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2019, 121(4): 676-682.

[10] Polosan S. Crystallization processes in europium-doped $Bi_4Ge_3O_{12}$ glass materials[J]. Journal of Luminescence: An Interdisciplinary Journal of Research on Excited State Processes in Condensed Matter, 2019, 213: 235-240.

[11] Ruthy S, Sophie D, David A, et al. Sol-gel glazes-a safe glass and ceramics coloring approach[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022,102(3): 562-573.

[12] Hirofumi I, Yuki O, Yuya A, et al. Multinuclear core/shell hematite/glass particles for peeling-free red overglaze enamels on porcelain[J].Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(15): 5096-5101.

[13] 司 伟, 张笠楠. 掺氟化钙硅灰石玻璃陶瓷析晶动力学研究[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(4): 1019-1026.

[14] Lin M, Pang C, Qin B. Removing Adhesive Impurities from Waste Glass to Regenerate into Ground Glass by High-Speed Fluid Friction Cleaning Technology[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(38): 14226-14235.

[15] Qian Y, Sheikh M N, Feng H, et al. Use of waste glass as fine aggregate in ambient cured alkali-activated mortars [J]. Structural concrete: Journal of the FIB, 2023, 24(3): 4145-4160.

[16] 戴金辉, 葛兆明. 无机非金属材料概论[M].哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 1999: 15-18.