



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113929307 A

(43) 申请公布日 2022.01.14

(21) 申请号 202111395414.5

(22) 申请日 2021.11.23

(71) 申请人 海南大学

地址 570228 海南省海口市人民大道58号
海南大学

(72) 发明人 李长久

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 吴晓静

(51) Int. Cl.

C03C 10/04 (2006.01)

C03B 32/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种定向析晶LAS微晶玻璃及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及微晶玻璃技术领域,尤其涉及一种定向析晶LAS微晶玻璃及其制备方法。定向析晶LAS微晶玻璃包括:SiO₂40wt%~60wt%; Al₂O₃6wt%~15wt%;Li₂CO₃6wt%~15wt%; B₂O₃10wt%~25wt%;ZnO 0wt%~6wt%;Na₂O 0wt%~6wt%;TiO₂0.5wt%~4wt%; La₂O₃1.5wt%~6wt%;Y₂O₃2wt%~8wt%。本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃采用特定配比的特定组分,可以明显降低熔炼温度,缩短熔炼时间,同时,配合热-电场耦合处理,显著提高了晶体定向析晶取向和表面硬度。

1. 一种定向析晶LAS微晶玻璃,包括以下组分的制备原料:

SiO ₂	40 wt%~60 wt%;
Al ₂ O ₃	6 wt%~15 wt%;
Li ₂ CO ₃	6 wt%~15 wt%;
B ₂ O ₃	10 wt%~25 wt%;
ZnO	0 wt%~6 wt%;
Na ₂ O	0 wt%~6 wt%;
TiO ₂	0.5 wt%~4 wt%;
La ₂ O ₃	1.5 wt%~6 wt%;
Y ₂ O ₃	2 wt%~8 wt%。

2. 根据权利要求1所述的定向析晶LAS微晶玻璃,其特征在于,所述制备原料中, SiO₂的含量为45wt%~50wt%;

Al₂O₃的含量为15wt%。

3. 根据权利要求1所述的定向析晶LAS微晶玻璃,其特征在于,所述制备原料中, Li₂CO₃的含量为10wt%~15wt%;

B₂O₃的含量为10wt%~20wt%。

4. 根据权利要求1所述的定向析晶LAS微晶玻璃,其特征在于,所述制备原料中, ZnO的含量为0wt%~2wt%;

Na₂O的含量为0wt%~2wt%;

TiO₂的含量为0.5wt%~2wt%。

5. 根据权利要求1所述的定向析晶LAS微晶玻璃,其特征在于, Y₂O₃的含量为2wt%~6wt%。

6. 权利要求1所述的定向析晶LAS微晶玻璃的制备方法,包括以下步骤:

A) 将制备原料混匀后,在1300~1500℃下熔炼;

B) 将所述熔炼后的玻璃液在350~450℃下退火;

C) 将所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶,得到定向析晶LAS微晶玻璃。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤A)中,将制备原料混匀后,还包括:烘干;

所述烘干的温度为100~200℃,时间为1~2h;

所述熔炼的时间为1~2h。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤B)中,所述退火的时间为2~4h。

9. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中,将所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶包括:

a) 将所述退火后的玻璃块升温至500~540℃,在60~200V/mm的直流电场中处理1~4h;

b) 关闭直流电场,继续升温至600~640℃,保温0.5~1h。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤a)中,所述升温的速率为8~12K/min;
步骤b)中,所述升温的速率为8~12K/min;
所述保温后,还包括:冷却至室温。

一种定向析晶LAS微晶玻璃及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及微晶玻璃技术领域,尤其涉及一种定向析晶LAS微晶玻璃及其制备方法。

背景技术

[0002] 锂铝硅系统的微晶玻璃是有很好的化学、热、光学的性能,它是一种广泛使用在各个行业的新型玻璃材料。LAS系统微晶玻璃材料具有热膨胀系数很低的特点,可以得到近零膨胀甚至负膨胀的材料。由于它的特殊性,被广泛使用在尖端的国防技术、工业、机械、医疗、建筑和生活等各个领域。但是LAS微晶玻璃熔化温度高、熔炼时间长、表面硬度较低。

[0003] 目前,提高表面硬度的微晶玻璃的定向结晶技术主要有三种不同的机理或方法:熔体塑性变形方法、定向析晶生长的动力学控制、定向析晶生长的热力学控制。

[0004] 微晶玻璃的定向析晶是指在玻璃结晶过程中,晶粒按一定顺序排列和生长。在传统的玻璃结晶过程中,为了让结晶过程在玻璃内占主导地位,主要是通过晶体成核剂或其他方法使微晶玻璃中的微晶呈现无序生长。晶体生长方向一致的材料在电性能,机械性能和光学性能等方面表现出的性能比普通块状材料更加优异。一般情况下,通过传统方法制备的微晶玻璃没有宏观各向异性,因为其内部晶粒分布是无序的且不对称。要使获得的微晶玻璃具有宏观各向异性,必须控制玻璃结晶过程以实现内部晶粒的定向生长或一致的取向。

[0005] 使用机械变形方法,玻璃熔体机械变形的压制过程是动态过程,这对玻璃生产工艺提出了很高的要求,导致该方法在实际生产中难以推广应用。梯温场定向析晶工艺、恒温场定向析晶生长工艺、超声表面处理诱导核化工艺、电化学诱导核化工艺等制备方法中,晶体本身的生长特性决定了晶粒定向生长的方向,这在理论上难以在特定方向上实现玻璃种的定向析晶。

发明内容

[0006] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种定向析晶LAS微晶玻璃及其制备方法,本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的熔炼温度较低、熔炼时间较短。

[0007] 本发明提供了一种定向析晶LAS微晶玻璃,包括以下组分的制备原料:

	SiO ₂	40 wt%~60 wt%;
	Al ₂ O ₃	6 wt%~15 wt%;
	Li ₂ CO ₃	6 wt%~15 wt%;
	B ₂ O ₃	10 wt%~25 wt%;
[0008]	ZnO	0 wt%~6 wt%;
	Na ₂ O	0 wt%~6 wt%;
	TiO ₂	0.5 wt%~4 wt%;
	La ₂ O ₃	1.5 wt%~6 wt%;
	Y ₂ O ₃	2 wt%~8 wt%。

[0009] 优选的,所述制备原料中, SiO₂的含量为45wt%~50wt%;

[0010] Al₂O₃的含量为15wt%。

[0011] 优选的,所述制备原料中, Li₂CO₃的含量为10wt%~15wt%;

[0012] B₂O₃的含量为10wt%~20wt%。

[0013] 优选的,所述制备原料中, ZnO的含量为0wt%~2wt%;

[0014] Na₂O的含量为0wt%~2wt%;

[0015] TiO₂的含量为0.5wt%~2wt%。

[0016] 优选的, Y₂O₃的含量为2wt%~6wt%。

[0017] 本发明还提供了一种上文所述的定向析晶LAS微晶玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0018] A) 将制备原料混匀后,在1300~1500℃下熔炼;

[0019] B) 将所述熔炼后的玻璃液在350~450℃下退火;

[0020] C) 将所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶,得到定向析晶LAS微晶玻璃。

[0021] 优选的,将制备原料混匀后,还包括:烘干;

[0022] 所述烘干的温度为100~200℃,时间为1~2h;

[0023] 所述熔炼的时间为1~2h。

[0024] 优选的,步骤B)中,所述退火的时间为2~4h。

[0025] 优选的,步骤C)中,将所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶包括:

[0026] a) 将所述退火后的玻璃块升温至500~540℃,在60~200V/mm的直流电场中处理1~4h;

[0027] b) 关闭直流电场,继续升温至600~640℃,保温0.5~1h。

[0028] 优选的,步骤a)中,所述升温的速率为8~12K/min;

[0029] 步骤b)中,所述升温的速率为8~12K/min;

[0030] 所述保温后,还包括:冷却至室温。

[0031] 本发明提供了一种定向析晶LAS微晶玻璃,包括以下组分的制备原料: SiO₂ 40wt%~60wt%; Al₂O₃ 6wt%~15wt%; Li₂CO₃ 6wt%~15wt%; B₂O₃ 10wt%~25wt%; ZnO 0wt%~6wt%; Na₂O 0wt%~6wt%; TiO₂ 0.5wt%~4wt%; La₂O₃ 1.5wt%~6wt%; Y₂O₃

2wt%~8wt%。本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃采用特定配比的特定组分,可以明显降低熔炼的温度,有效缩短熔炼的时间,且热处理时不发生形变。同时,配合热-电场耦合处理,促进了微晶玻璃表面晶体生长所需离子迁移以致促进了晶体生长,或者在晶体生长前端使得 Ti^{4+} 在玻璃网络结构中由钛氧四面体 $[TiO_4]$ 的网络或者游离的钛氧八面体中析出,使得 Ti^{4+} 聚集在晶体生长方向上,促进枝晶生长,显著提高了晶体定向析晶取向和表面硬度。

具体实施方式

[0032] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 本发明提供了一种定向析晶LAS微晶玻璃,包括以下组分的制备原料:

	SiO_2	40 wt%~60 wt%;
	Al_2O_3	6 wt%~15 wt%;
[0034]	Li_2CO_3	6 wt%~15 wt%;
	B_2O_3	10 wt%~25 wt%;
	ZnO	0 wt%~6 wt%;
	Na_2O	0 wt%~6 wt%;
[0035]	TiO_2	0.5 wt%~4 wt%;
	La_2O_3	1.5 wt%~6 wt%;
	Y_2O_3	2 wt%~8 wt%。

[0036] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料包括 SiO_2 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, SiO_2 的含量为45wt%~50wt%。在某些实施例中, SiO_2 的含量为50wt%、49wt%、48.3wt%或47wt%。

[0037] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 Al_2O_3 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, Al_2O_3 的含量为15wt%。

[0038] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 Li_2CO_3 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, Li_2CO_3 的含量为10wt%~15wt%。在某些实施例中, Li_2CO_3 的含量为10wt%或15wt%。

[0039] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 B_2O_3 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, B_2O_3 的含量为10wt%~20wt%。在某些实施例中, B_2O_3 的含量为10wt%、15wt%或20wt%。

[0040] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括ZnO。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中,ZnO的含量为0wt%~2wt%。在某些实施例中,ZnO的含量为0wt%或2wt%。

[0041] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 Na_2O 。在本发明的某些实

施例中,所述制备原料中, Na_2O 的含量为0wt%~2wt%。在本发明的某些实施例中, Na_2O 的含量为0wt%、1wt%或2wt%。

[0042] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 TiO_2 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, TiO_2 的含量为0.5wt%~2wt%。在某些实施例中, TiO_2 的含量为0.5wt%或2wt%。

[0043] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 La_2O_3 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, La_2O_3 的含量为1.5wt%、2wt%、2.5wt%或6wt%。

[0044] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备原料还包括 Y_2O_3 。在本发明的某些实施例中,所述制备原料中, Y_2O_3 的含量为2wt%~6wt%。在某些实施例中, Y_2O_3 的含量为2wt%、2.5wt%、3.2wt%或6wt%。

[0045] 本发明提供的制备原料中采用了特定组分和配比的稀土氧化物,在析晶过程中,可以促进晶体析出,提高晶体含量,进而提高微晶玻璃的力学性能。

[0046] 在本发明的某些实施例中,制备原料均采用分析纯,制备原料均由麦克林试剂提供。

[0047] 本发明还提供了一种上文所述的定向析晶LAS微晶玻璃的制备方法,包括以下步骤:

[0048] A) 将制备原料混匀后,在1300~1500℃下熔炼;

[0049] B) 将所述熔炼后的玻璃液在350~450℃下退火;

[0050] C) 将所述退火后的玻璃块在热电偶条件下析晶,得到定向析晶LAS微晶玻璃。

[0051] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃的制备方法中,采用的原料组分和配比同上,在此不再赘述。

[0052] 本发明先将制备原料混匀后,在1300~1500℃下熔炼。

[0053] 在本发明的某些实施例中,所述混匀在混料机中进行。

[0054] 在本发明的某些实施例中,将制备原料混匀后,还包括:烘干。

[0055] 在本发明的某些实施例中,所述烘干的温度为100~200℃,时间为1~2h。在某些实施例中,所述烘干的温度为150℃,时间为1.5h。

[0056] 在本发明的某些实施例中,所述熔炼的温度为1300℃、1400℃或1450℃。

[0057] 在本发明的某些实施例中,所述熔炼的时间为1~2h。在某些实施例中,所述熔炼的时间为1h、1.5h或2h。

[0058] 在本发明的某些实施例中,所述熔炼在高温硅钼升降炉中进行。

[0059] 本发明中,在熔炼的过程中,原料中的碳酸盐进行分解,其氧化物进入溶液,由于气体的逸出溶液产生剧烈的搅动,这帮助了混合使反应快速进行,最后实现原料的完全熔解和融化,接下来是澄清过程,就是气泡上升排出熔体,澄清后,得到玻璃液。

[0060] 熔炼完成后,将所述熔炼后的玻璃液在350~450℃下退火。

[0061] 在本发明的某些实施例中,所述熔炼后,还包括:冷却成型。在本发明的某些实施例中,所述冷却后的玻璃液的粘度为102~105Pa·s。在某些实施例中,所述冷却后的玻璃液的粘度为105Pa·s。

[0062] 在本发明的某些实施例中,所述退火的温度为400℃。

[0063] 在本发明的某些实施例中,所述退火的时间为2~4h。在某些实施例中,所述退火

的时间为3h。

[0064] 所述退火用于消除内应力。

[0065] 退火完成后,将所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶,得到定向析晶LAS微晶玻璃。

[0066] 在本发明的某些实施例中,所述退火后,还包括:切割。本发明中,可以根据实际需要,将所述退火后的样品切割成所需尺寸的玻璃块。在本发明的某些实施例中,切割后的玻璃块的尺寸为30mm×30mm×3mm。本发明中,切割可以通过切割机进行。

[0067] 在本发明的某些实施例中,将所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶包括:

[0068] a) 将所述退火后的玻璃块升温至500~540℃,在60~200V/mm的直流电场中处理1~4h;

[0069] b) 关闭直流电场,继续升温至600~640℃,保温0.5~1h。

[0070] 步骤a)中:

[0071] 在本发明的某些实施例中,所述升温的速率为8~12K/min。

[0072] 在本发明的某些实施例中,所述升温后的温度为530℃。

[0073] 在本发明的某些实施例中,所述直流电场的电场强度为100V/mm。

[0074] 在本发明的某些实施例中,在60~200V/mm的直流电场中处理1h。

[0075] 步骤b)中:

[0076] 在本发明的某些实施例中,所述升温的速率为8~12K/min。

[0077] 在本发明的某些实施例中,所述升温后的温度为640℃。

[0078] 在本发明的某些实施例中,所述保温的时间为1h。

[0079] 在本发明的某些实施例中,所述保温后,还包括:冷却至室温。可以为随炉冷却至室温。

[0080] 在本发明的某些实施例中,所述退火后的玻璃块在热电耦合条件下析晶是在马弗炉中进行,具体的,可以将所述退火后的玻璃块放入马弗炉中的热-电耦合处理夹具中,在热电耦合条件下析晶。

[0081] 本发明中,通过辅助外加电场,使得晶体在特定方向上生长的自由能可以由生长的热力学能量改变,可以用这些能量替代温度场在特定方向上诱导晶体生长,提高表面硬度;通过热-电耦合热处理得到具有优异性能的LAS纳米晶玻璃材料,为此类制备方法和材料的应用奠定基础。

[0082] 本发明提供的定向析晶LAS微晶玻璃采用特定配比的特定组分,可以明显降低熔炼的温度,有效缩短熔炼的时间,且热处理时不发生形变。同时,配合热-电场耦合处理,促进了微晶玻璃表面晶体生长所需离子迁移以致促进了晶体生长,或者在晶体生长前端使得 Ti^{4+} 在玻璃网络结构中由钛氧四面体 $[TiO_4]$ 的网络或者游离的钛氧八面体中析出,使得 Ti^{4+} 聚集在晶体生长方向上,促进枝晶生长,显著提高了晶体定向析晶取向和表面硬度。

[0083] 本发明制备得到的定向析晶LAS微晶玻璃中,晶体取向为(101),晶体的生长方向为垂直于玻璃表面,晶体生长的长度为50~80 μm ,维氏硬度为670~810HV。在某些实施例中,晶体生长的长度为50~60 μm 或60~80 μm 。在某些实施例中,维氏硬度为670~720HV、690~750HV或760~810HV。

[0084] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种定向析晶LAS微晶

玻璃及其制备方法进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0085] 以下实施例中,制备原料均采用分析纯,制备原料均由麦克林试剂提供。

[0086] 实施例1~4和对比例1~4

[0087] 按照表1所示的组分选取原料(原料总量为300g),将制备原料用混料机混合均匀后,在150℃下烘干1.5h,放入氧化铝坩埚内,将坩埚放入高温硅钼升降炉内,进行熔炼;

[0088] 熔炼完成后,冷却到粘度为105Pa·s后成型,在400℃下退火3h;

[0089] 将所述退火后的样品用切割机分割成30mm×30mm×3mm的玻璃块。将切割完成的玻璃块体放入马弗炉中的热-电耦合处理夹具中,以10K/min的速率升温至成核温度530℃,在成核温度下施加100V/mm的直流电场处理1h。完成后关闭电场,以10K/min的速率升温至析晶温度640℃,保温1h后,随炉冷却至室温,取出玻璃块。

[0090] 表1 实施例1~4和对比例1~4的玻璃块的制备原料、含量、工艺参数及性能数据(原料含量的单位是wt%)

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 4
SiO ₂	60	55	51	50	49	48.3	47	60
Al ₂ O ₃	10	12	15	15	15	15	15	25
Li ₂ CO ₃	6	8	10	10	15	10	10	4
B ₂ O ₃	15	20	20	20	15	15	10	2
Na ₂ O	2	1	0	1	0	2	2	4
ZnO	7	1	1	0	0	2	2	4
TiO ₂	0	1.9	0.5	0.5	0.5	2	2	1
La ₂ O ₃	0	0.5	1	1.5	2	2.5	6	0
Y ₂ O ₃	0	0.6	1.5	2	2.5	3.2	6	0
熔炼温 度(℃)	1500	1450	1300	1300	1400	1400	1450	1700
熔炼时 间(h)	2	2	1	1	1	1.5	2	4
晶体取 向	无固定 取向	无固定 取向	无固定 取向	(101)	(101)	(101)	(101)	无固定 取向
晶体生 长方向	无固定 方向	无固定 方向	无固定 方向	垂直于 玻璃表 面	垂直于 玻璃表 面	垂直于 玻璃表 面	垂直于 玻璃表 面	无固定 方向
晶体生 长长度 (μm)	20-30	20-30	25-40	50-60	60-80	60-80	60-80	20-30
维氏硬 度(HV)	550-600	600-630	600-630	670-720	690-750	760-810	760-810	600-630

[0091] 注:枝晶取向生长的长度越好,微晶玻璃表面硬度越高。

[0092] 从表1可以看出,本发明制备的定向析晶LAS微晶玻璃的晶体取向为(101),晶体的生长方向为垂直于玻璃表面,晶体生长的长度为50~80μm,枝晶取向生长的长度较优,维氏硬度为670~810HV,微晶玻璃表面硬度较高。

[0093] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。