

# ZnO 含量对 $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃析晶的影响

李彬<sup>1</sup>, 文丽华<sup>2</sup>, 马臣<sup>2</sup>

(1. 湖州师范学院 生命科学学院, 湖州 313000;

2. 佳木斯大学 生物医学材料省级重点实验室, 佳木斯 154007)

**摘要:** 通过溶胶-凝胶法制备  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系基础玻璃, 采用晶化工艺制得该系抗菌微晶陶瓷, 利用 DSC、SEM 和 XRD 等技术和动力学理论探讨该体系的晶化机理, 计算不同 ZnO 含量的玻璃析晶活化能, 研究 ZnO 含量变化对玻璃晶化的影响。结果表明: ZnO 含量对玻璃析晶影响显著, 随着 ZnO 含量增加, 玻璃析晶温度降低; 当 ZnO 含量为 5% 时, 玻璃的析晶活化能最低 ( $E=324.522 \text{ kJ/mol}$ ); ZnO 的加入未改变玻璃原来的晶相, 主晶相仍是磁铁矿和硅灰石, 但晶体的生长方式略有改变。

**关键词:**  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  玻璃; 微晶陶瓷; 析晶活化能

中图分类号: TQ 171.782

文献标识码: A

## Effect of ZnO content on crystallization of $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses

LI Bin<sup>1</sup>, WEN Li-hua<sup>2</sup>, MA Chen<sup>2</sup>

(1. School of Life Science, Huzhou Teachers College, Huzhou 313000, China;

2. Provincial Key Laboratory of Biomaterials, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

**Abstract:** The  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass ceramics were prepared by sol-gel method and crystallization process. The influence of ZnO content on the crystallization of  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses was investigated by DSC, SEM and XRD. And the value of activation energy was calculated. The result shows that the influence of ZnO content on the crystallization is remarkable. The crystallization temperature of glass decreases with increasing ZnO content. And the activation energy for crystal growth is the lowest ( $E=324.522 \text{ kJ/mol}$ ) when the content of ZnO in glass is 5%. The major crystalline phases of  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  are magnetite and wollastonite. The crystalline phases of  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass ceramics added with ZnO do not altered, while the crystal growing style only alters a little.

**Key words:**  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses; glass ceramic; crystallization activative energy

近几年来, 对于生物微晶陶瓷的研究越来越引起人们的重视<sup>[1-2]</sup>。各种各样的生物活性玻璃材料都是以  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系玻璃为基础, 如  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系微晶玻璃, 其主晶相为硅灰石和磁铁矿。磁铁矿是一种磁性很强的氧化物铁磁材料, 具有良好的磁滞生热效果, 但是它与金属铁磁材料一样, 本身生物活性不足。把

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  与具有潜在生物活性的  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  玻璃相结合, 由  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  三元系统可制得铁磁体微晶玻璃, 可以同时满足强磁性和良好的生物活性要求<sup>[3]</sup>。在所有的金属离子中银离子是最低抑菌浓度最小的品种之一, 而且无毒无色, 十分适合于制备抗菌剂<sup>[4]</sup>。在玻璃组分中结合少量的  $\text{Ag}_2\text{O}$ , 不仅使体系具有磁滞生

基金项目: 湖州市自然科学基金资助项目(2006YZ05); 湖州市功能陶瓷材料实验室资助项目(2005sys04)

收稿日期: 2007-05-17; 修订日期: 2008-01-02

通讯作者: 李彬, 教授, 博士; 电话: 0572-2321078; E-mail: lb3015@hutc.zj.cn

热效应,而且还具有抑菌和杀菌作用。同时,ZnO在玻璃体系中具有提高化学和热稳定性,降低热膨胀系数和改变颜色等作用,在多元玻璃体系中它还有一定的促进晶化作用。溶胶-凝胶法是制备材料的湿化学方法中新兴的方法,具有很多优点,现已成为低温合成玻璃态物质的主要方法<sup>[5-6]</sup>。结合该方法、银锌氧化物的特点和动力学理论研究 Ag<sub>2</sub>O-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 的玻璃析晶对研究该类产品有重要意义。本文作者通过溶胶-凝胶制备 Ag<sub>2</sub>O-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系微晶陶瓷,研究不同含量的 ZnO 对玻璃析晶影响,探讨 ZnO 在该体系的作用机理。

## 1 实验

在 Ag<sub>2</sub>O-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(3Ag<sub>2</sub>O-31.5CaO-37.7Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-27.8SiO<sub>2</sub>)系玻璃中分别加入 0、1%、3%、5%和 7%的 ZnO。配制 8 g 玻璃试样,需要的原料分别为:正硅酸乙酯、去离子水、无水乙醇、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、AgNO<sub>3</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O。pH=2.0。用量筒和天平称量上述配料,分别放入 50 mL 烧杯中,并用玻璃棒搅拌,加速其溶解。再将烧杯放入恒温水浴炉中,在 45 °C 下保温 150 min,使药品充分水解并结合成溶胶,然后在 65 °C 使水和乙醇蒸发。在此过程中,不断用玻璃棒搅拌,直至溶胶流动性消失。将溶胶用塑料膜扎孔封口,在室温条件下陈化 7 d,得到凝胶。在干燥箱中 120 °C 烘干 12 h 得到干凝胶,放入马弗炉中 550 °C 保温 1 h,随炉冷却,得到块状基础凝胶玻璃。玻璃试样采用二步法微晶热处理,即核化和晶化两个阶段。根据 DSC 曲线,确定核化和晶化温度,分别保温 1 h。

用德国 NETZSCH, STA-409PC 型差热扫描分析仪进行 DSC 分析,物相分析在 Y500 型 X 射线衍射仪上进行,采用 JSM-6363LV 扫描电镜观察形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃晶化动力学

在对玻璃进行晶化处理时,玻璃态向晶态的转化需要一定的活化能,以克服结构单元重排时的势垒。势垒越高,所需的析晶活化能也就越大,玻璃析晶能力就小;势垒越低,所需析晶活化能也就越小,即玻璃析晶能力就大。因此,析晶活化能在一定程度上反映玻璃析晶能力的大小<sup>[7-8]</sup>。

用差热分析方法研究玻璃中晶体的成核和生长过程,大多采用 Johnson-Mehl-Avramic(JMA)方程来描述,该方程为

$$-\ln \alpha(1-\varphi) = kt^n \quad (1)$$

式中  $\varphi$  为时刻  $t$  时的析晶体积分数; $\alpha$  为升温速率; $n$  为晶体的生长指数; $k$  为析晶动力学参数,它与绝对温度的关系可表示为 Arrhenius 类型的方程:

$$k = \nu \exp(-E/RT) \quad (2)$$

式中  $E$  为析晶活化能; $R$  为普适气体恒量; $T$  为绝对温度; $\nu$  为频率因子。

另外,在 DSC 实验中,玻璃的析晶放热峰温度  $T_p$  受 DSC 升温速率  $\alpha$  影响。当升温速率较慢时,玻璃向晶相转变孕育时间充分,析晶放热峰温度  $T_p$  较低,瞬时转变速率小,析晶转变峰较平缓;当升温速率较快时,玻璃析晶相变滞后,析晶放热峰温度  $T_p$  提高,瞬时转变速率大,析晶放热峰尖锐。根据这一特性及 JMA 方程,就可以利用 DSC 方法较为方便地研究玻璃析晶动力学及计算出有关的动力学参数。目前,用得较为普遍的是 Kissinger 法。

采用 Kissinger 法得到的玻璃析晶峰温度  $T_p$  与 DTA 升温速率  $\alpha$  的关系式为

$$\ln(T_p^2/\alpha) = E/RT_p + \ln(E/R) - \ln \nu \quad (3)$$

由式(3)可知,  $\ln(T_p^2/\alpha)$  对  $1/T_p$  作图为直线,斜率为  $E/R$ ,  $\ln(T_p^2/\alpha)$  轴截距为  $\ln(E/R) - \ln \nu$ , 由此可得析晶活化能  $E$  和频率因子  $\nu$ , 进而可求得析晶转变速率系数  $k$ 。

升温速率不同时不同 ZnO 含量的玻璃体系的 DSC 曲线如图 1 所示,其析晶放热峰温度值如表 1 所列。由图 1 可知,随着升温速率的提高,析晶峰的温度升高;而随着试样中 ZnO 含量的增加,析晶放热峰的位置向低温方向移动,说明 ZnO 的加入有利于降低玻璃的析晶温度。根据表 1 中数据作  $\ln(T_p^2/\alpha) - 1/T_p$  曲线,结果如图 2 所示。对各直线拟合后,求得各直线的斜率  $E/R$ ,经计算得到各样品的析晶活化能  $E$ (图 3)。

从图 3 可以看出,当 ZnO 的含量比较少时,析晶活化能较高;随着 ZnO 含量的增加,析晶活化能逐渐降低;当 ZnO 的含量增加到 5%时,析晶活化能降到最低点,为 324.522 kJ/mol。这说明 ZnO 含量在 5%时具有较强的促进玻璃析晶能力。ZnO 在玻璃体系中是中间价氧化物,在一定范围内以锌氧八面体[ZnO<sub>6</sub>]作为网络外体氧化物<sup>[9-10]</sup>。而网络外体氧化物含量越低,玻璃结构网络愈稳定,愈不易析晶<sup>[11-13]</sup>,所以在该体

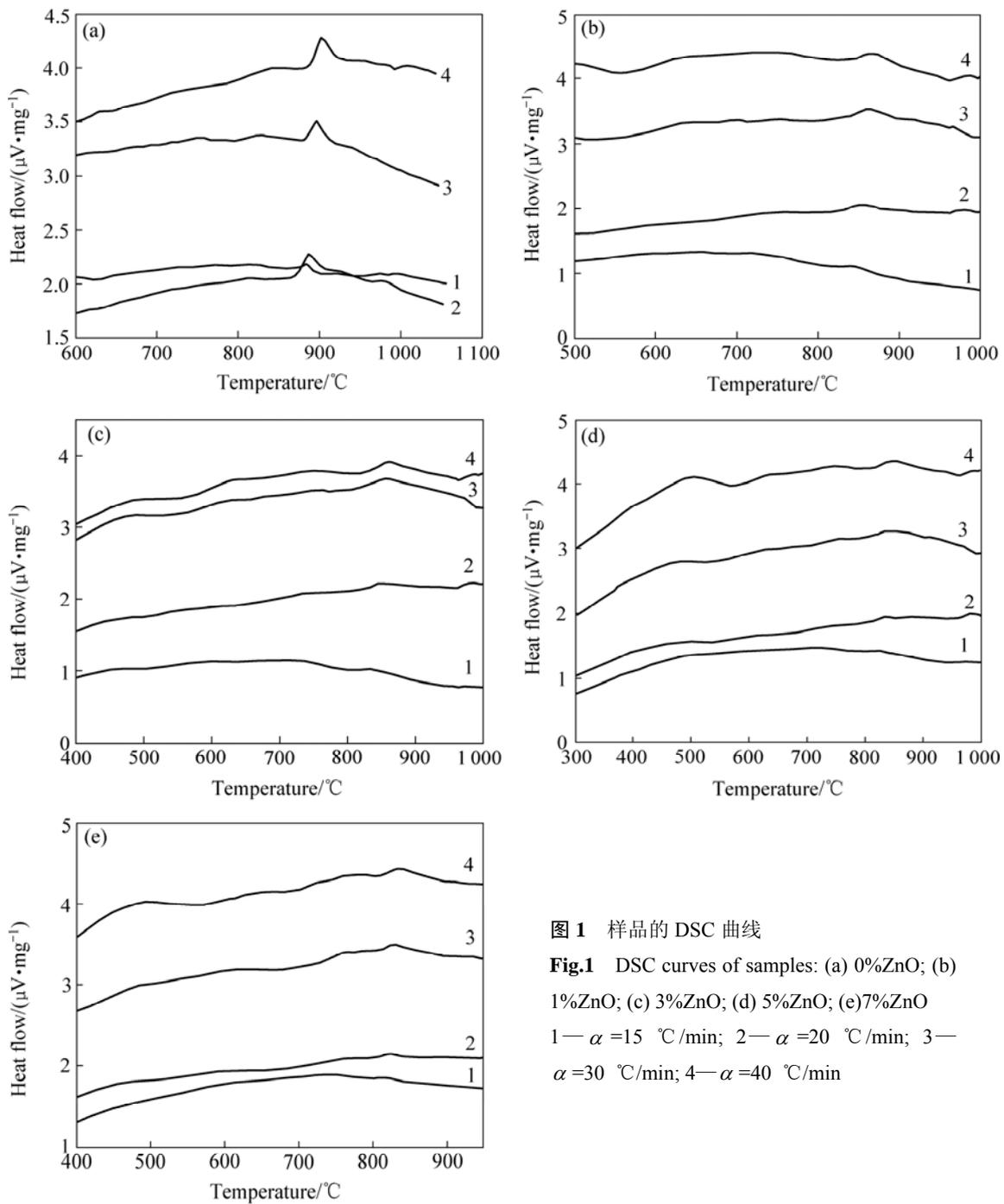


图 1 样品的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of samples: (a) 0%ZnO; (b) 1%ZnO; (c) 3%ZnO; (d) 5%ZnO; (e)7%ZnO  
1— $\alpha=15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 2— $\alpha=20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 3— $\alpha=30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ; 4— $\alpha=40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

表 1 升温速率不同时各样品 DSC 实验的析晶峰温度  $T_p$  值  
Table 1 Values of  $T_p$  at different heating rates by DSC (K)

w(ZnO)/%	15 °C/min	20 °C/min	30 °C/min	40 °C/min
0	1 156.5	1 162.0	1 168.9	1 177.1
1	1 110.9	1 129.3	1 132.6	1 133.3
3	1 107.6	1 119.7	1 127.1	1 132.6
5	1 092.4	1 109.6	1 114.5	1 121.2
7	1 090.2	1 095.2	1 103.8	1 108.0

系中随 ZnO 含量的增加, 网络断裂增多, 使玻璃不稳定易于析晶。但当 ZnO 的含量增加到 7% 时, 析晶活化能却大幅度升高, 为 541.622 kJ/mol, 这主要是由于 ZnO 含量过高, 导致网络断裂严重, 造成玻璃整体结构破裂, 反而使析晶活化能上升。

## 2.2 玻璃的晶化

选择含 ZnO 为 0 和 5% 的 Ag<sub>2</sub>O-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃进行晶化, 晶化温度按 DSC 曲线进行。由 Ag<sub>2</sub>O-CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 微晶陶瓷的 XRD 谱(图 4)可知,

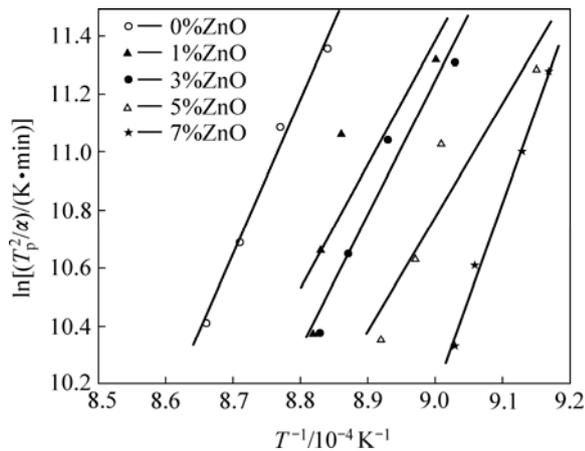


图2 ZnO 含量不同时玻璃体系的  $\ln(T_p^2 / \alpha) - 1/T_p$  的拟合曲线

Fig.2 Plots of  $\ln(T_p^2 / \alpha) - 1/T_p$  for glasses with different ZnO contents

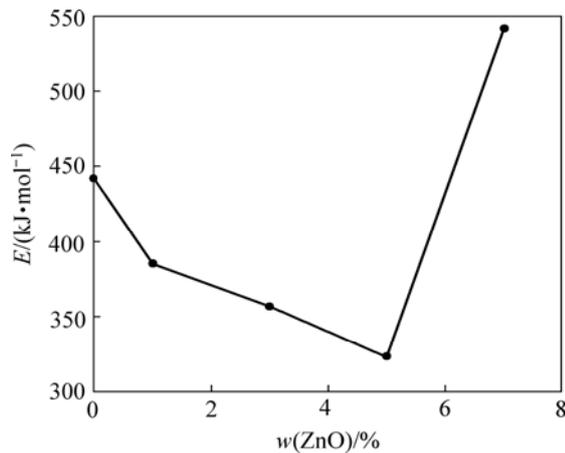


图3 ZnO 含量对微晶陶瓷析晶活化能的影响

Fig.3 Effect of ZnO content on crystallization activative energy for glass-ceramics

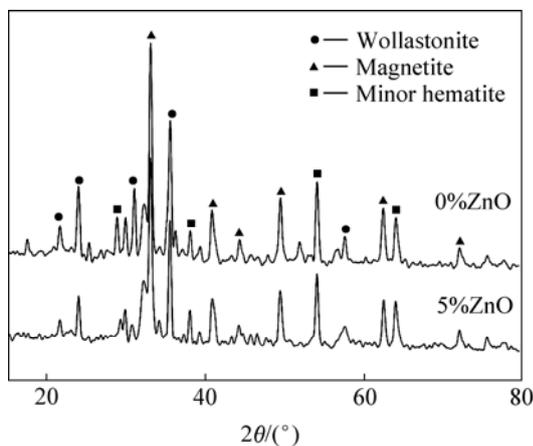


图4  $\text{Ag}_2\text{O-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  微晶陶瓷的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of  $\text{Ag}_2\text{O-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics

ZnO 的加入没有改变原来的晶相, 主晶相仍是磁铁矿和硅灰石, 还有少量的赤铁矿。ZnO 的加入改变微晶玻璃的表观形貌(图 5), 加入 ZnO 后的晶体生长更均匀, 进一步说明 ZnO 的促进晶化作用, 与动力学分析一致。

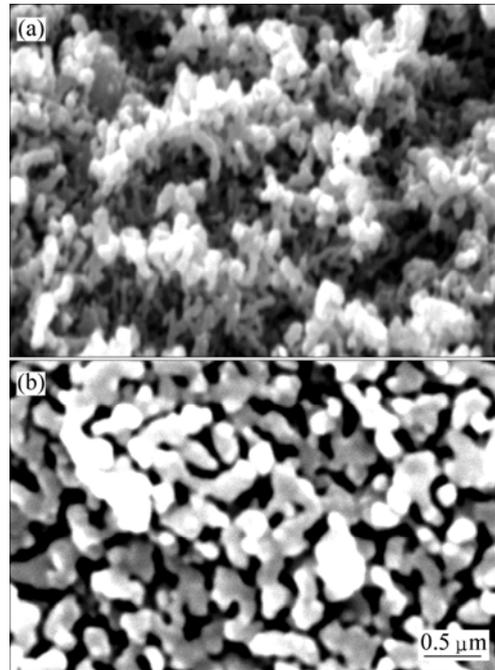


图5  $\text{Ag}_2\text{O-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  微晶陶瓷的表面形貌

Fig.5 SEM of  $\text{Ag}_2\text{O-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-ceramics: (a) 0%ZnO; (b) 5%ZnO

ZnO 以锌氧八面体 $[\text{ZnO}_6]$ 作为网络外体氧化物促进成核<sup>[14-15]</sup>, 在该体系进入玻璃相后, 使玻璃晶化后成网络结构, 对形成稳定陶瓷体系有一定作用。

### 3 结论

- 1) 在相同的玻璃成分中, 随着升温速率的增加, 玻璃析晶峰温度升高。
- 2) 在  $\text{Ag}_2\text{O-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃组分中, 随着晶核剂 ZnO 含量的逐渐增加, 析晶放热峰的位置向低温方向移动。
- 3) ZnO 对  $\text{Ag}_2\text{O-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系生物微晶玻璃的析晶有促进作用, 在一定范围内能降低该玻璃的析晶活化能, 当 ZnO 含量为 5% 时, 析晶活化能最低。ZnO 的加入没有改变微晶玻璃的晶相, 只是改变其表观形貌, 晶体生长更均匀。

## REFERENCES

- [1] ZHANG K, NEWELL R W, CARL G S J. Cytotoxicity of three-dimensionally ordered macroporous sol-gel bioactive glass[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(22): 4532-4539.
- [2] 孟雷, 陈奇. 生物微晶玻璃的最新进展[J]. *硅酸盐通报*, 2004, 18(3): 60-63.  
MENG Lei, CHEN Qi. The state of the art of bioglass ceramics[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2004, 18(3): 60-63.
- [3] 陈建华, 杨南如. 铁钙硅铁磁体微晶玻璃——一种治癌生物材料[J]. *玻璃与搪瓷*, 1999, 27(1): 44-59.  
CHEN Jian-hua, YANG Nan-ru. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> ferromagnetic glass-ceramics a kind of biomaterial for cancer therapy[J]. *Glass and Enamel*, 1999, 27(1): 44-59.
- [4] 季君晖, 史维明. 抗菌材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 31-46.  
JI Jun-hui, SHI Wei-ming. Antibacteria material[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 31-46.
- [5] GRACA J M P F, FERREIRA da SILVA M G, VALENTE M A. Dielectric and structural studies of a SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass-ceramic prepared by the sol-gel method[J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2005, 351(33): 2951-2957.
- [6] NING Q J, SHI Y S, WANG X F, YU C L, SUN X M. Preparation of Machinable Bioactive Glass-ceramics[J]. *Journal of Wuhan university of technology*, 2005, 20(z1): 70-73
- [7] SHAO H, LIANG K, PENG F. Crystallization kinetics of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(6): 927-930.
- [8] AUGIS J A, BENNETT J E. Calculation of the avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1978, 13(2): 283-292.
- [9] GHOSH A, DAS S K, BISWAS J R., TRIPATHI H S, BANERJEE G. The effect of ZnO addition on the densification and properties of magnesium aluminate spinel[J]. *Ceramics International*, 2000, 26(6): 605-608.
- [10] HU A M, LI M, MAO D L, LIANG K M. Crystallization and properties of a spodumene-willenite glass ceramic[J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437(1): 110-113.
- [11] 武冬梅, 李彬, 隋智通. 锌渣作晶核剂的微晶玻璃研究[J]. *房材与应用*, 1999, 6(2): 20-21.  
WU Dong-mei, LI Bin, SUI Zhi-tong. Study on glass-ceramics using zinc slag as nucleation agent [J]. *Housing Materials and Applications*, 1999, 6(2): 20-21.
- [12] LEE S M, KIM S K, YOO J W, KIM H T. Crystallization behavior and mechanical properties of porcelain bodies containing zinc oxide additions[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25(11): 1829-1834.
- [13] RIELLO P, CANTON P, COMELATO N, POLIZZI S, VERITA M, FAGHERAZZI G, HOFMEISTER H, HOPFE S. Nucleation and crystallization behavior of glass-ceramic materials in the Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system of interest for their transparency properties[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2001, 228(1): 127-139.
- [14] DONALD I W, METCALFE B L. Thermal properties and crystallization kinetics of a sodium aluminophosphate based glass[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, 348(15): 118-122.
- [15] TKALCEE E, KURAJICA S, IVANKOVIC H. Isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of zinc-aluminosilicate glasses[J]. *Thermochimica Acta*, 2001, 378(1): 135-144.

(编辑 龙怀中)