

锂锌铝硅系微晶玻璃的显微结构及性能

隋普辉 陆雷

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

文 摘 采用 DTA、XRD、SEM 等分析了锂锌铝硅 (LZAS) 系微晶玻璃的析晶及热学和力学性能。结果表明: 610 时析出晶体 - LZS, 为 0.2 μm 的树枝状; 650 时出现直径为 0.5 μm 的球状方石英晶粒, 随后晶粒消失; 720 之后开始析出蜂窝状网络结构 - 石英固溶体, 并且 - LZS 逐渐转化为 α -LZS 晶体; 850 时 - 石英固溶体转变为均匀的颗粒状 - 锂辉石固溶体, 直径为 1 μm 。试样的线胀系数随晶化温度先增大再减小后趋于平稳, 而试样的弯曲强度先减小再增大后趋于平稳, 其变化规律依赖于晶化过程中产生的晶相的种类以及含量。

关键词 微晶玻璃, 析晶, 线胀系数, 弯曲强度

Microstructure and Property of $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ System Glass-Ceramics

Sui Puhui Lu Lei

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract The crystallization and property investigation of LZAS system glass-ceramics were studied by DTA, XRD and SEM. The results showed that the massive thin dendritic structure crystallization of - LZS with size of 0.2 μm occurred after the glass is treated at 610 ; minor crystallization phase of spherical cristobalite formed at 650 with the diameter of 0.5 μm , and then it disappeared, - quartz solid solutions with the structure of honeycomb - shaped network occurred at 720 , and - LZS is gradually replaced by α -LZS from this temperature; the even grain of - spodumene solid solutions with the size of crystal particles of about 1 μm replaced - quartz solid solutions when crystallization temperature is 850 . With the increase of crystallization temperature, the samples thermal expansion coefficient is increased first and then decreased, at last abalance is achieved, but the bend strength is decreased first and then increased, at last abalance is achieved, depending on the type and the proportion of the crystalline phases presented

Key words Glass-ceramic, Crystallization, Thermal expansion coefficient, Bend strength

0 引言

微晶玻璃是由特定组成的玻璃通过受控析晶而制得的具有大量微晶体和少量残余玻璃相的复合材料, $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (LZAS) 系微晶玻璃具有可调节的线胀系数、优良的耐酸耐碱性能, 能够与定膨胀合金的封接^[1], 是一种重要的结晶型封接玻璃材料, 并被广泛应用于微电子技术、电子显示、载人航天等领域。

微晶玻璃的性能主要取决于基础玻璃的组成、析出晶体的种类、晶体的大小及晶相与玻璃相的含

量^[2]。在基础玻璃配方一定的前提下, 这些因素又取决于热处理。本文着重研究热处理工艺对 LZAS 微晶玻璃析晶行为和显微结构的影响, 并以此来讨论不同热处理条件下微晶玻璃的热学、力学性能。

1 实验

1.1 微晶玻璃的制备

表 1 为设计的基础玻璃配方。 Li_2O 以碳酸盐引入, 其他直接使用氧化物, 所用原料均为化学纯, 其中 P_2O_5 为晶核剂, Sb_2O_3 为澄清剂。采用熔融法制备, 将铂金坩锅放入硅钼棒电阻炉中随炉升温, 在 1250

收稿日期: 2009 - 02 - 25; 修回日期: 2009 - 04 - 23

作者简介: 隋普辉, 1983 年出生, 硕士研究生, 主要从事光电微晶玻璃材料的研究。E-mail: sphui8317@yahoo.com.cn

http://www.yhclgy.com 宇航材料工艺 2009 年 第 6 期

— 33 —

将 150 g 配合料平均分 3 次加入坩锅中,之后升温至 1450 恒温 3 h。然后把熔制好的玻璃液浇铸于事先预热的不锈钢板上成型,并迅速送入 490 硅碳棒电炉中退火处理 2 h,随炉冷却后取出备用。浇注的玻璃体宏观均匀、透明。

以 Al_2O_3 为参比物,将 200 目过筛的基础玻璃粉末在德国耐驰 STA 449C 型热分析仪上进行 DTA 分析,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。根据 DTA 曲线确定玻璃的热处理制度,采用阶梯温度制度对基础玻璃进行热处理,得到微晶玻璃样品。核化和晶化处理在硅碳棒电炉中进行,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至核化温度,并保温一段时间;再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至晶化温度并保温。

表 1 基础玻璃的化学组成

Tab 1 Chemical composition of base glass

% (质量分数)					
SiO_2	Li_2O	ZrO	Al_2O_3	P_2O_5	Sb_2O_3
51.2	11.4	19.5	15.3	2.6	0.8

1.2 微晶玻璃的表征与性能测试

将微晶玻璃样品磨成 $74\ \mu\text{m}$ 的微粉,用美国热公司 ARLX 'TRA 型 X-射线衍射仪进行 XRD 分析,采用步进扫描方式,步长为 0.02° ;衍射仪的辐射源为 Cu 靶,功率 12~15 kW。

微晶玻璃样品的断面处用 10% 的 HF 侵蚀 30 s,用去离子水冲洗干净、烘干,喷金后用日本 JSM-5900 型扫描电镜观察微晶玻璃样品断面的微观结构。

将微晶玻璃样品切割并研磨成 $4\ \text{mm} \times 4\ \text{mm} \times 50\ \text{mm}$ 的样品条,在 RPZ-03P 型卧式膨胀仪上测定线胀系数,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;使用 CMT5254 型电子万能试验机测试试样的弯曲强度,采用三点弯曲法,测试跨距为 30 mm,加载速率为 $0.5\ \text{mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 DTA 分析与热处理工艺确定

图 1 为基础玻璃 DTA 曲线,可以看出,在 506 有一个吸热峰,它相当于玻璃化转变温度,成核温度一般介于转化温度和比它高 50 的范围之间^[3]。在 657 和 883 有两个明显的放热峰,其中第一个放热峰尖锐,且放热峰面积小,第二个放热峰在 706 和 941 之间,放热面积较大。出现多个放热峰,说明玻璃热处理时有多种晶相出现或者存在着晶型转化^[4]。基于上述分析,选取的核化温度为 $510 \sim 560$,晶化温度为 $625 \sim 900$ 。经过大量试验,确定核化温度为 535 ,核化时间和晶化时间均为 2 h,取 610、650、690、720、750、800、850、900 八个温度点

进行晶化处理。

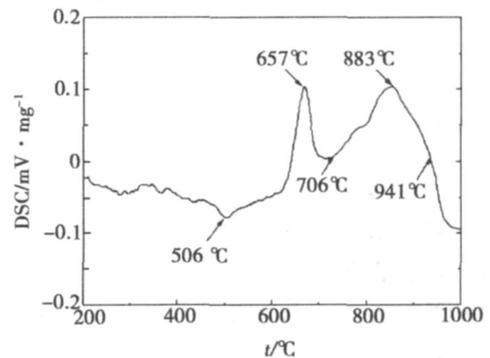
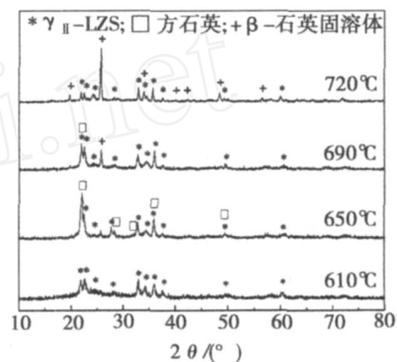


图 1 基础玻璃试样的 DTA 曲线

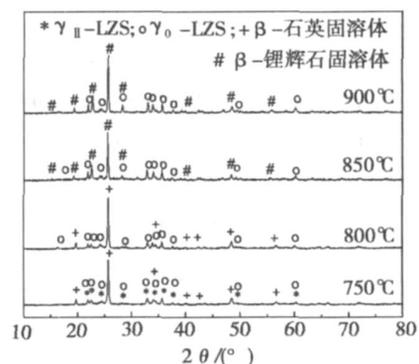
Fig 1 DTA curve of base glass samples

2.2 析晶行为与 XRD 分析

基础玻璃在上述温度制度进行热处理后转变为微晶玻璃试样。将试样作 XRD 分析,得 XRD 图谱,如图 2 所示。



(a) 610~720



(b) 750~900

图 2 不同晶化温度下试样的 X 射线衍射图谱

Fig 2 XRD patterns of samples treated at different crystallization temperature

由图 2 对比 PDF 卡片。可知在 610 晶化时,试样析出 γ -LZS ($\text{Li}_2\text{ZnO}_5\text{SiO}_4$, JCPDS 卡片号 24-685) 晶相; 650 时,出现方石英晶相 (SiO_2 , JCPDS 卡片号 27-605); 690 时,产生了少量新的晶相 β -石英固溶体 (JCPDS 卡片号 25-1183),而方石英晶

相逐渐减少,说明方石英在向 β -石英固溶体转化;随着温度的提高, β -石英固溶体的含量逐渐增多。这是由于 Al^{3+} 取代部分方石英中的 Si^{4+} 而进入四面体网络,为了平衡电荷, Li^+ 也引入网络中,此时 Al^{3+} 填充 Si^{4+} 格点位置,而 Li^+ 填充于 Al^{3+} 附近的网络结构中,从而导致方石英向 β -石英固溶体转化^[5]。在750 $^{\circ}C$ 时,又出现一种新的晶相 α -LZS(Li_2ZnSO_4 , JCPDS卡片号24-677),并逐渐取代 β -LZS晶相。在800 $^{\circ}C$, β -LZS晶相已全部转化为 α -LZS晶相。这是由于在高温下 Zn^{2+} 离子在玻璃液中的活动能力增强,使玻璃液中的 Zn^{2+} 离子扩散到已生成的 β -LZS中,从而形成性能更加稳定的 α -LZS晶相^[2]。同时, β -石英固溶体的衍射线强度在逐渐增大,说明 β -石英固溶体的晶相含量也在逐渐增多。当在850 $^{\circ}C$ 以后晶化时, β -石英固溶体被性能更加稳定的 β -锂辉石固溶体(JCPDS卡片号35-797)取代,晶相含量也基本稳定了,此时试样中主要含有 β -锂辉石固溶体和 α -LZS两种晶相。

2.3 显微结构与 SEM 分析

图3为选取的5幅试样断面SEM照片。可见,610 $^{\circ}C$ 晶化时,出现长度为0.2 μm 的细小树枝状晶体,由XRD分析可知,此树枝状晶体为 β -LZS。650 $^{\circ}C$ 时在树枝状晶体的中间出现些直径为0.5 μm 的球状小晶粒,球状小晶粒为方石英晶体。随后小球逐渐消失,在720 $^{\circ}C$ 时,树枝状晶体变为蜂窝状的网络结构,这是由于 β -石英固溶体的出现的缘故。750 $^{\circ}C$ 后,蜂窝状结构变粗,到800 $^{\circ}C$ 时,约为1.0 μm ,并且结构也变得致密。在850 $^{\circ}C$ 时,可以看到大量均匀的小颗粒,直径为0.5~1.0 μm ,此颗粒为 β -锂辉石固溶体。在图3中没有明显发现由 β -LZS转变为 α -LZS晶体而引起的形貌变化,这可能是由于试样中 β -石英固溶体或 β -锂辉石固溶体为主晶相并且其含量大于 α -LZS的缘故^[1]。可以看出,在温度上升过程中,试样在不同温度下晶体大小和形状都有所不同,这与XRD分析中不同晶化温度下,试样晶相发生的变化是一致的。

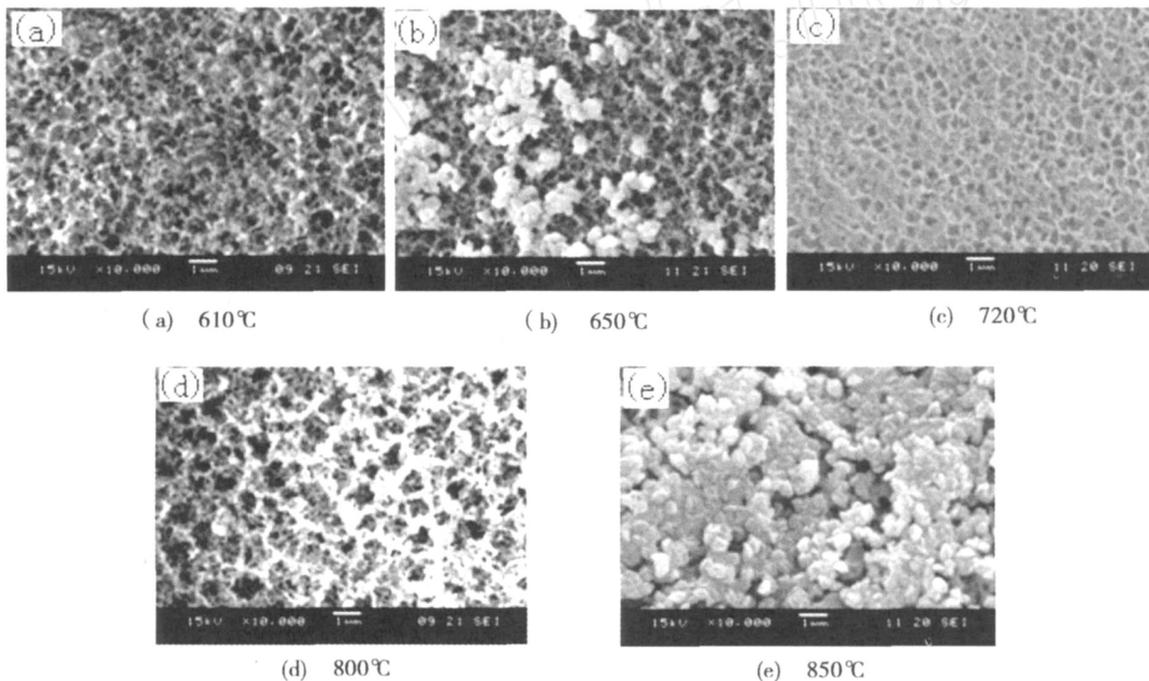


图3 不同晶化温度下试样的SEM图谱

Fig 3 SEM photographs of samples treated at different crystallization temperature

2.4 热膨胀性能分析

本体系玻璃的线胀系数为 $9.4 \times 10^{-6}/K$,测定各晶化温度下试样的线胀系数,并作线胀系数与晶化温度的图像,见图4。610 $^{\circ}C$ 晶化时,线胀系数上升为 $1.03 \times 10^{-5}/K$,这是 β -LZS晶相析出的原因(β -LZS和 α -LZS在20~500 $^{\circ}C$ 的线胀系数^[6]为

$1.10 \times 10^{-5}/K$)。650 $^{\circ}C$ 时,线胀系数上升为 $1.19 \times 10^{-5}/K$,这是方石英($2.70 \times 10^{-5}/K$, 20~500 $^{\circ}C$)晶相的析出造成的。当高于650 $^{\circ}C$ 晶化,线胀系数开始下降。这是由于出现热膨胀性较小的 β -石英固溶体 $[0 \sim 1) \times 10^{-7}/K$, 20~500 $^{\circ}C$]所致,并且当温度从720 $^{\circ}C$ 升高到800 $^{\circ}C$,随着 β -石英固溶体含量的增加,试样的线胀系数一直是缓慢降低的。当在850 $^{\circ}C$

时,线胀系数又有了小幅回升,这是由于温度升高,
- 石英固溶体转变为性能更加稳定的 - 锂辉石固
溶体 [$(3 \sim 9) \times 10^{-7} / \text{K}$, $20 \sim 500$] 所致^[7],当温度
再次升高,线胀系数基本稳定了,说明试样内的晶相
种类和含量也趋于稳定了。

可见,微晶玻璃的晶相含量与晶相种类均能影响
线胀系数,并且晶相种类对线胀系数的影响更为显
著。图 4 是线胀系数与晶化温度变化的关系曲线,与
XRD 分析的不同温度下微晶玻璃析晶的变化规律是
完全一致的。

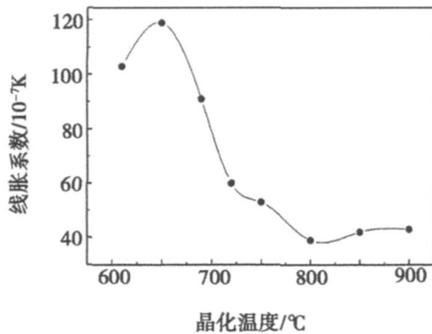


图 4 微晶玻璃晶化温度—线胀系数图

Fig 4 Plot of crystallization temperature-thermal expansion coefficient for glass-ceramics

2.5 力学性能分析

测定各晶化温度下试样的三点弯曲强度,并作
弯曲强度与晶化温度的图像,如图 5 所示。

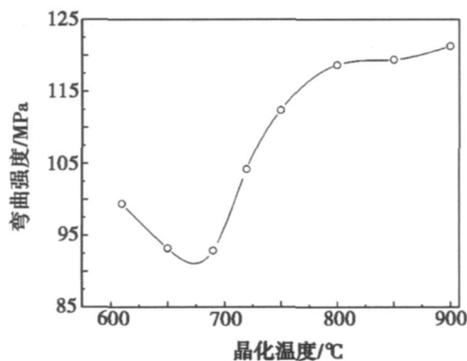


图 5 微晶玻璃晶化温度—三点弯曲强度图

Fig 5 Plot of crystallization temperature-bending strength for glass-ceramics

图 5 可以看出在 690 之前,随晶化温度的升
高,弯曲强度降低。这是由于在这个温度区域内微
晶玻璃的晶相为 - LZS,方石英和 ₀- LZS,这三
个晶相的线胀系数均大于玻璃相的线胀系数,造成结

构应力的增大,导致微晶玻璃的弯曲强度降低。
690 以后,随着较低膨胀系数的 - 石英固溶体和
- 锂辉石固溶体的出现,并且数量增多,使结构应
力减小,同时由于晶粒在微晶玻璃中均匀分布,晶界
变多,断裂表面能增大,导致弯曲强度逐渐增大。
800 以后,随着晶相的稳定,弯曲强度也趋于稳定
了。这与 XRD 分析的试样的析晶行为以及试样线胀
系数变化规律是一致的。

3 结论

(1)通过熔融法可以制备出以 P_2O_5 为晶核剂的
锂铈铝硅系微晶玻璃,其析晶范围较宽。

(2)采用两步法热处理工艺,610 时析出晶体
- LZS,为 $0.2 \mu\text{m}$ 的树枝状;650 时出现直径为
 $0.5 \mu\text{m}$ 的球状方石英晶粒,随后晶粒消失;720 之
后开始析出蜂窝状网络结构 - 石英固溶体,随着温
度升高晶体逐渐长大,并且 - LZS 逐渐转化为 ₀-
LZS 晶体;850 时 - 石英固溶体转变为均匀的
颗粒状 - 锂辉石固溶体,大小为 $1 \mu\text{m}$ 。

(3)随晶化温度上升,试样的线胀系数先增大再
减小后趋于平稳,而试样的弯曲强度先减小再增大后
趋于平稳,其变化规律依赖于晶化过程中产生的晶相
的种类以及含量。可以通过控制晶化温度来获得力
学性能较好、线胀系数符合特定需求的微晶玻璃。

参考文献

- 1 Lu A X, Ke Z B, Xiao Z H et al Effect of heat-treatment condition on crystallization behavior and thermal expansion coefficient of $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ glass-ceramics Journal of Non-Crystalline Solid, 2007; 35 (3): 2 692 ~ 2 697
- 2 卢安贤,黄光锋,刘树江等.晶核剂对 $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO} - \text{SiO}_2$ 系玻璃析晶行为及性能的影响.中南大学学报(自然科学版),2006; 37 (6): 1 031 ~ 1 035
- 3 麦克米伦 P.W. 王仞干译.微晶玻璃.北京:中国建筑工业出版社,1988: 115
- 4 吴刚.材料结构表征及应用.北京:化学工业出版社,2002: 414 ~ 416
- 5 西北轻工业学院.玻璃工艺学.北京:中国轻工业出版社,1982: 51 ~ 52
- 6 王浩,陆雷,武相萍等.烧结法制备锂铈硅微晶玻璃热处理制度的研究.人工晶体学报,2008; 37 (3): 639 ~ 643
- 7 Hu A M, Li M, Mao D L et al Crystallization and properties of a spodumene-willenite glass ceramic Thermochimica Acta, 2005; 437: 110 ~ 113

(编辑 任涛)