

热处理制度对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃析晶及热膨胀系数的影响

刘树江, 卢安贤

(中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 采用传统熔融冷却法获得了以 P_2O_5 为成核剂的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统基础玻璃, 通过差热分析确定了使该玻璃微晶化的热处理条件, 并获得了不同热处理温度下 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统低膨胀微晶玻璃; 利用 X 射线衍射分析和扫描电子显微镜对晶化试样的物相和微观结构进行了研究; 讨论了热处理制度对玻璃的析晶及热膨胀系数的影响. 研究表明: 以 P_2O_5 为成核剂, 采用不同热处理制度能获得 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统低膨胀微晶玻璃; 在析晶初始温度下进行热处理, 析出 β -石英晶体, 但晶体生长缓慢, 结晶程度低; 提高晶化温度, 析出 β -锂霞石和 β -锂辉石晶体且晶体生长迅速.

关键词: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; 微晶玻璃; 热处理制度; 低热膨胀系数

中图分类号: TQ171.171

文献标识码: A

文章编号: 1005-9792(2002)05-0513-04

微晶玻璃自问世以来, 由于其具有优良的理化性能, 因而引起了人们广泛的关注^[1-3]. 其中, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统微晶玻璃因其具有极低的热膨胀系数而广泛应用于微电子、光学仪器、现代科技及国防军工等尖端技术领域^[4], 成为使用范围最广的新型材料之一. 但由于制备这种微晶玻璃的基础玻璃通常主要含有 SiO_2 与 Al_2O_3 , 而 Li_2O 等助熔剂的含量极低, 熔化温度极高, 在很大程度上限制了其实际应用.

微晶玻璃的性质除了与基础玻璃的组成有关外, 还与析出晶体的种类、晶粒大小、晶相及残余玻璃相的含量有关^[5,6], 而热处理制度又对这些因素起着决定性作用. 为此, 作者研究了热处理制度对 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统微晶玻璃的析晶及热膨胀系数的影响.

1 实验过程

1.1 玻璃的制备

按一定配比设计 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统基础玻璃配方, 制备配合料. 配合料中主要含有分析纯 SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2CO_3 3 种化合物, 加入少量改性用碱土金属氧化物、澄清剂及成核剂. 将混合均匀的配合料放入

刚玉坩埚内, 用硅碳棒电炉加热熔化, 熔化温度为 $1\ 200\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$, 熔制时间为 1 h, 将熔体浇注到石墨模中成型, 然后, 放入马弗炉中于 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 退火, 退火时间为 30 min, 制得透明玻璃.

1.2 差热分析

为确定核化晶化温度, 采用 TAS-100 型差热分析仪测定玻璃试样的 DTA 曲线, 测试时以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比样, 升温速度为 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.3 微晶玻璃的制备

根据差热分析结果制定微晶玻璃的热处理制度, 各试样编号为 LGC-1~ LGC-5. 在热处理过程中, 升温速率控制在 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 以内, 以防止玻璃变形或开裂. 表 1 为在不同热处理条件下所得试样的外观形貌.

表 1 玻璃试样在不同热处理条件下的外观形貌

样品	热处理条件	外观
LGC-1	10 min/580 $^\circ\text{C}$	呈半透明
LGC-2	15 min/580 $^\circ\text{C}$	稍有乳浊
LGC-3	20 min/580 $^\circ\text{C}$	不透明
LGC-4	1 h/580 $^\circ\text{C}$, 1 h/720 $^\circ\text{C}$	白色晶体, 不透明
LGC-5	1 h/580 $^\circ\text{C}$, 2 h/720 $^\circ\text{C}$	白色晶体, 不透明

1.4 X 射线衍射分析

采用日本理学公司生产的 3014 型 X 射线分析

收稿日期: 2002-01-10

作者简介: 刘树江(1976-), 男, 辽宁朝阳人, 中南大学研究生, 从事无机非金属材料研究.

仪测定晶化试样粉末的 X 射线衍射谱.

1.5 扫描电子显微镜观察

试样 LGC-2 和 LGC-4 经 2.0% HF 溶液浸泡 30 s, 表面喷金后, 采用 X-650 型扫描电子显微镜观察样品的显微结构.

1.6 性能测试

1.6.1 膨胀系数测定

将试样磨制成直径为 5 mm, 长度为 20 mm 左右、两端平行的小圆棒, 在卧式膨胀仪上测定其膨胀系数. 测试条件: 升温速率为 3 °C/min, 膨胀系数计算范围为室温至 400 °C.

1.6.2 密度

采用阿基米德法测试各样品的密度.

2 结果与讨论

2.1 玻璃热处理制度的确定

玻璃态物质处于热力学不稳定状态, 与相应的结晶态相比, 具有较高的内能. 当玻璃析晶时, 将放出过剩的内能, 在差热曲线上反映出放热效应^[7]. 原始玻璃差热分析曲线如图 1 所示. 可见, 原始玻璃试样的 DTA 谱上出现明显的放热峰, 表明有晶体析出. 开始析晶温度约为 580 °C, 最大析晶峰值温度约为 640 °C. 由于在 540 °C 时进行了退火处理, 而这个温度高于转变温度, 且与核化温度相差不大, 可以认为核化过程在退火阶段已经完成, 因此, 可直接对试样进行不同温度时的晶化处理. 试验中取最低晶化温度为 580 °C, 最高晶化温度为 720 °C.

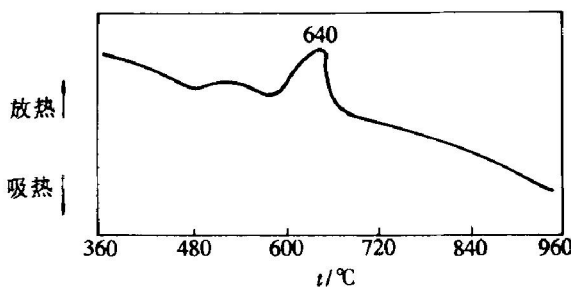


图 1 原始玻璃差热分析曲线

2.2 热处理条件对析晶的影响

从表 1 可以看出, 当在 580 °C 晶化温度下保温

10 min 时, 试样 LGC-1 是半透明的, 表明晶粒尺寸比可见光波长短^[8], 晶体与残存玻璃相的折射率相近; 随着保温时间的增加, 试样 LGC-2 的透明度下降, 表明有部分晶粒尺寸小于可见光波长, 但也有部分晶粒尺寸大于可见光波长; 当保温时间增加到 20 min 时, 试样中的晶粒进一步长大, 其透明性完全消失. 晶化温度愈高, 晶粒增长愈大, 结晶程度愈高, 透明性愈差, 此分析结果与试样 LGC-4 与 LGC-5 的外观情况相符.

图 2 为各试样的 X 射线衍射图谱. 可以看出, 试样 LGC-1, LGC-2, LGC-3 的非晶体散射特征明显, 谱线上只有微弱的衍射峰, 表明在此温度下进行热处理时, 其结晶程度很低, 试样中晶相所占比例很小. 通过对照 JCPDS 卡片, 发现主晶相为 β -石英及少量未知晶相. 而试样 LGC-4 和 LGC-5 却明显表现出晶体的衍射特征. 通过对比各试样的 X 射线谱可知, 随着保温时间的延长和处理温度的升高, 试样中又有新的晶相出现, 即出现 β -锂辉石和 β -锂霞石固溶体. 图 3 为试样 LGC-2 和 LGC-4 的 SEM 照片. 由图 3 可知, 试样 LGC-2 中只有极少量的晶粒, 而 LGC-4 却呈现出明显的蜂窝状晶粒, 且晶体细小, 微观结构致密.

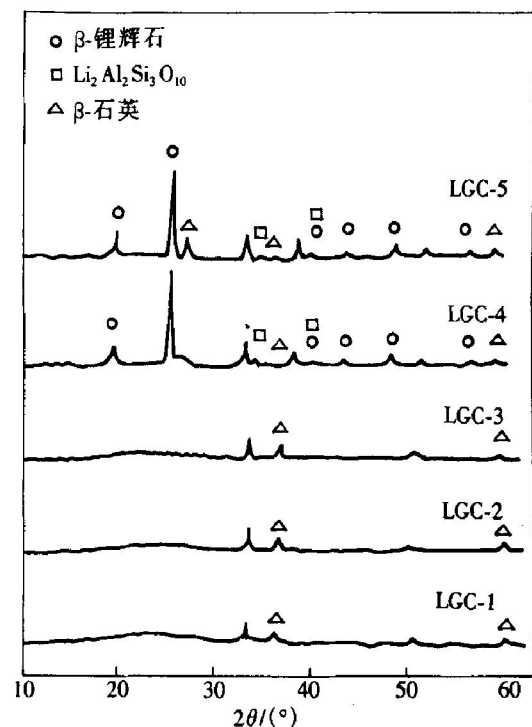
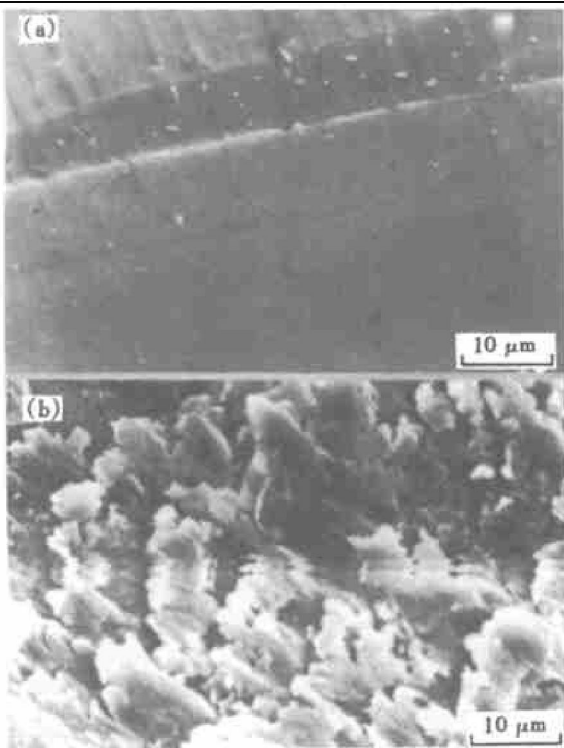


图 2 微晶玻璃试样的 X 射线衍射谱图



(a) —LGC-2; (b) —LGC-4

图3 微晶玻璃试样的扫描电镜照片

2.3 热处理条件对性能的影响

表2为几种微晶玻璃的热膨胀系数和密度值。大多数固体材料在常温下具有正的膨胀系数,只有个别矿物晶体如 β -石英和 β -锂霞石 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 在某特定方向上当温度升高时呈收缩现象。锂霞石 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ 具有类似于高温型石英的结构,晶胞参数为 $a=5.27\times 10^{-10}\text{ m}$ 和 $c=11.25\times 10^{-10}\text{ m}$ 。石英呈螺旋状结构,沿 c 轴方向的键较强,在热膨胀、热导等物性上反映出各向异性,而垂直 c 轴的热导值仅为平行 c 轴热导值的53%。 β -石英和 β -锂霞石可从含有 Li_2O 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的玻璃中以微晶态析出。这样得到的微晶玻璃中含有 β -石英固溶体和残余玻璃相,前者的负膨胀与后者的正膨胀相抵消可制成低膨胀微晶玻璃。

从表2可以看出,在 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 保温较短时间,试样的热膨胀系数并无明显变化,甚至稍微变大,这可能是由于未知晶体的正膨胀引起的,此时,试样中 β -石英含量较少,还不足以抵消玻璃相的正膨胀。而充分晶化的微晶玻璃与原始玻璃相比,密度有所增大,热膨胀系数大大降低。这是由于随着热处理温度的升高,保温时间的延长,试样中的 β -锂辉石和 β -锂霞石固溶体含量逐渐增多。此外,本实验中在较低温度($580\text{ }^\circ\text{C}$)保温不同的时间,对试样的热膨胀系数及密

度值的影响并不明显,这说明低温时,晶体生长缓慢;而在较高温度($720\text{ }^\circ\text{C}$)下 β -锂霞石和 β -锂辉石生长十分迅速,只需保温1 h,晶体就已生长得比较充分。

表2 玻璃试样在不同热处理条件下的膨胀系数及密度

样品	原始玻璃	LGC-1	LGC-2	LGC-3	LGC-4	LGC-5
$\alpha/10^{-7}\text{ K}^{-1}$	31.35	32.94	34.21	32.68	9.43	9.41
$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	2.423	2.445	2.451	2.467	2.472	2.479

3 结论

a. 通过调整基础玻璃组成可在较低的温度下获得 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统玻璃,采用合适的热处理制度调节晶相与玻璃相的相对含量,可制得膨胀系数很低的微晶玻璃。

b. 热处理温度和保温时间对晶粒大小及晶体含量有重要影响。但在析晶开始温度下进行晶化处理时,保温时间的长短对晶体的生长影响不大,晶体生长缓慢,获得的材料热膨胀系数也较大;要获得该系统低热膨胀微晶玻璃,则须采用较高的晶化温度,在 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 进行热处理时,因析出 β -锂霞石和 β -锂辉石晶体而使材料的热膨胀系数很低。

参考文献:

- [1] Pannhorst W. Glass ceramics: State of the art. *J Non-Cryst Solids*[J]. 1997, 219: 198-204.
- [2] Tummala R R. Ceramic and glass ceramic packaging in the 1990s[J]. *J Am Ceram Soc*, 1991, 74(5): 895-908.
- [3] Knickerbocker J U. Overview of the glass ceramic/copper substrate —A high performance multilayer package for the 1990s[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1992, 71(9): 1393-1401.
- [4] Scheidler H, Rodek E. $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass-Ceramics[J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1989, 68(11): 1926-1930.
- [5] Shelby J E, Nichols M C. Effect of thermal history on the properties of a willemite glass ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 1983, 66(3): 200-204.
- [6] Shelby J E. The effect of crystal content on the properties of willemite glass ceramics[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1981, 43(2): 255-265.
- [7] 作花济夫. 玻璃非晶态科学[M]. 蒋幼梅, 钱钧, 武忠仁, 等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1986: 274.
- [8] 作花济夫. 玻璃手册[M]. 蒋国栋, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1985: 168.

Effects of heat-treatment on the crystallization and thermal expansion coefficient of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system glass

LIU Shur-jiang, LU An-xian

(College of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Basic glasses of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system with P_2O_5 as nucleation agent were prepared by means of conventional melt quenching technology, and the heat-treatment conditions were determined by using DTA. The glass-ceramics with very low thermal expansion coefficient were obtained at different heat-treatment temperatures. The crystalline phases, the microstructure of the glass-ceramics and the influence of heat-treatment on the structure and the thermal properties of the glass-ceramics were investigated according to the X-ray diffraction analysis and the SEM. The results show that the basic glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system may be prepared at lower melt temperature and the low expansion glass-ceramics of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system can also be obtained at different heat-treatment temperatures. The main crystal phase is β -quartz but this crystal grows slowly at the initial crystallization temperature, while β -eucryptite and β -spodumene grow rapidly at higher heat treatment temperature.

Key words: $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; glass-ceramics; heat-treatment; low thermal expansion coefficient