

ZnO 含量对 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 玻璃析晶及性能的影响

陈立宗¹, 吴守平², 田清波²

(1. 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014; 2. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101)

摘要:应用差示扫描量热仪(DSC)、x-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等分析研究了 ZnO 含量对 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 系玻璃析晶及性能的影响。结果表明,在所研究的微晶玻璃体系中,析出晶相为方石英、磷石英、 $\text{Li}_2\text{SiZnO}_4$ 和 SiO_2 相。随着 ZnO 添加量的不断增加,析出方石英相相对含量呈现出先增加后减少的趋势。其热膨胀系数 α 值受析出方石英相相对含量的影响,也呈现出先增加后降低的趋势。当 ZnO 的质量分数增加到 21.1% 时,该体系玻璃中析出的方石英相相对含量达到最高;当 ZnO 的质量分数为 26.7% 时,其热膨胀系数 α 值达到最大为 $19.13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词:微晶玻璃;晶核剂;ZnO; $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 体系

中图分类号:TQ171 文献标识码:A

Effects of ZnO content on the crystallization and property of $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass

CHEN Li-zong¹, WU Shou-ping², TIAN Qing-bo²

(1. Shandong Analysis and Test Center, Jinan 250014, China;

2. School of Material Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: We addressed the effects of different ZnO content on the crystallization behavior and property of the $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass system with differential scanning calorimeters (DSC), x-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscope (SEM). Experimental results show that its precipitated phases are cristobalite, tridymite, $\text{Li}_2\text{SiZnO}_4$ and SiO_2 . The relative cristobalite content initially increases and then decreases with the increase of ZnO content. The cristobalite phase influenced thermal expansion coefficient α also initially increases and then decreases. The relative cristobalite content reaches the highest value when the ZnO content arrives at 21.1%. Its thermal expansion coefficient α reaches the maximum value of $19.13 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ when the ZnO content arrives at 26.7%.

Key words: glass-ceramic; nucleating agent; ZnO; $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ glass system

微晶玻璃是将特定组成的基础玻璃,在加热过程中通过控制晶化制得的一类含有大量微晶相及玻璃相的多晶固体材料^[1]。微晶玻璃的性能主要取决于原始玻璃的组成及热处理制度,基础玻璃不同的微晶玻璃其性能也大不相同。 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 系微晶玻璃具有软化点低、膨胀系数较高且膨胀系数可控、机械强度高、化学稳定性及热稳定性好等优点,在与铜、不锈钢等金属或合金进行封接方面得到了广泛的应用^[2-3]。王浩等人^[4-5]认为通过调节 $\text{Li}_2\text{O-ZnO-SiO}_2$ 系玻璃中析出方石英的含量,可以调节微晶玻璃的热膨胀系数。但是

在Li₂O-ZnO-SiO₂系微晶玻璃中,析出晶体的种类和特征对材料的封接及密闭性有较大的影响^[6],研究表明ZnO的添加不仅能够降低微晶玻璃的熔融温度,还在很大程度上影响微晶玻璃的析晶特性^[7-11]。本文通过添加不同含量的ZnO制备Li₂O-ZnO-SiO₂系微晶玻璃,研究不同含量的氧化锌对该系玻璃析晶及性能的影响。

1 实验过程

1.1 玻璃制备

实验以Li₂O-ZnO-SiO₂系统为基础玻璃,设计了基础玻璃的化学组成(质量比)。其中保持玻璃组成中氧化物的比例不变,分别添加不同含量的ZnO,如表1所示。SiO₂, ZnO, MgO, B₂O₃均以氧化物引入, Li₂O, Na₂O以碳酸盐引入, P₂O₅以(NH₄)₂HPO₄引入。按照表1所示组成称取原料,混合均匀后装入氧化铝坩埚。在1300℃保温3h,然后将熔化好的玻璃液浇注到事先预热的钢板上,得到基础玻璃。

根据DSC的结果,采用核化和晶化两步法对基础玻璃进行热处理。将玻璃试样以5℃/min的升温速度,从室温升至490℃核化2h,然后分别升至710℃保温1.5h晶化处理,最后随炉冷却到室温,制得微晶玻璃。

1.2 性能测试

DSC分析:将制备好的基础玻璃研磨成200目的细玻璃粉,采用差示扫描量热仪(Differential scanning calorimeters, DSC, Netzsch DSC404C, Germany)在Ar气的氛围中测定玻璃试样的DSC曲线,测试以α-Al₂O₃为参比样品,升温速率为5.0 K/min。

XRD分析:将制备好的微晶玻璃试样研磨成200目的粉末,对微晶玻璃样品进行x射线衍射(x-ray diffraction, XRD, D/max-B, Japan)分析。实验条件为Cu靶K_α射线,扫描电压为40kV,电流为100mA,扫描范围为3°~70°,扫描速度为4°/min。

SEM观察:将制备好的微晶玻璃试样抛光好后,经过5%氢氟酸溶液侵蚀3min,然后表面喷金,用扫描电子显微镜(Scanning electronic microscope, SEM, JSM-6380LA, JEOL, Japan)观察样品的显微组织形貌。

热膨胀系数测试:将制备好的微晶玻璃试样切割成5mm×5mm×50mm的长方体,在PCY-III型热膨胀系数测试仪上测试试样的热膨胀系数α值,升温速率为5℃/min,测试温度范围是由室温至软化温度以上30℃~50℃,最后计算出平均热膨胀系数α值。

2 结果与讨论

2.1 DSC分析

图1所示为不同ZnO含量样品的DSC结果。从图中可以看出,添加不同ZnO含量后,试样的玻璃转变温度基本保持不变,都在440℃附近。从图中还可以看出,在不添加ZnO时,试样在607℃和666℃处各出现一个放热峰(图1曲线1)。当ZnO质量分数为16.9%时,试样在535℃和690℃处各出现一放热峰(图1曲线2)。可见ZnO的添加降低了微晶玻璃的析晶温度。

表1 基础玻璃的化学组成(质量比)

Table 1 Composition of basic glass

	SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	MgO	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	ZnO	Total
1	68.7	11.4	6.3	3.8	6.3	3.4	0	100.0
2	57.1	9.5	5.3	3.2	5.3	2.8	16.9	100.0
3	54.2	9.0	5.0	3.0	5.0	2.7	21.1	100.0
4	51.6	8.6	4.8	2.9	4.8	2.6	24.9	100.0
5	49.3	8.2	4.5	2.7	4.5	2.5	28.3	100.0

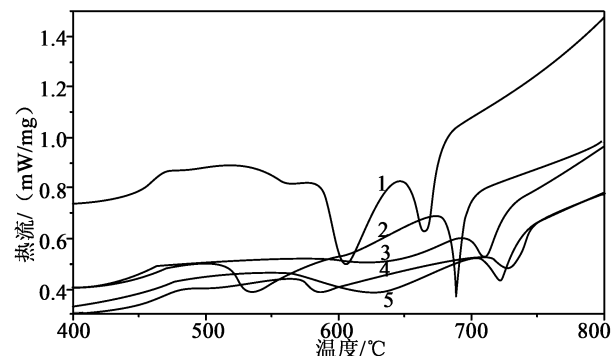


图1 玻璃试样的DSC曲线图

Fig.1 DSC diagram of a glass model with different ZnO contents

提高玻璃中 ZnO 质量分数为 21.1%、24.9% 和 28.3% 时,三条曲线都在 710 °C ~ 730 °C 区间出现一明显的放热峰(图 1 曲线 3、4 和 5),其中 ZnO 质量分数为 33.1% 时在较低温 590 °C 附近也出现一放热峰(图 1 曲线 4)。

2.2 XRD 结果

为了研究 ZnO 含量对微晶玻璃析晶的影响,将晶化温度为 710 °C 的微晶玻璃试样进行了 X 射线衍射分析,结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,在玻璃中析出晶相为方石英、磷石英以及 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 和 SiO_2 相。图 2 中 1# 试样 ZnO 质量分数为 0%,仅有 SiO_2 相的析出。随着 ZnO 含量的增加,方石英衍射峰的特征强度逐渐增强。磷石英和 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 的衍射特征峰强度有所增加,但是变化不大(图 2 曲线 2 和 3)。当 ZnO 质量分数增加到 21.1% 时, SiO_2 的衍射峰强度最弱。这表明 ZnO 含量的提高对方石英在该系玻璃中的析出有促进作用。当进一步提高 ZnO 的质量分数到 24.9% 和 28.3% 时(图 2 曲线 4 和 5),方石英晶相的衍射特征峰强度减弱,而磷石英相、 SiO_2 相和 $\text{Li}_2\text{SiZnO}_4$ 相的衍射峰强度增加,表明方石英晶相的析出减少,而磷石英相、 SiO_2 相和 $\text{Li}_2\text{SiZnO}_4$ 相析出的相对含量增加。

2.3 SEM 观察

图 3 是 ZnO 含量不同的玻璃试样在 450 °C 核化 2 h,在 710 °C 晶化 1.5 h 后 SEM 照片。图 3(a) 中可见有少量晶粒析出。在图 3(b) 中析出的晶粒呈细小的球状,分布较均匀。随着 ZnO 含量的提高,在图 3(c) 试样中析出的晶粒大小不太均匀,有团聚成网状的趋势。图 3(d) 中析出晶粒大小各异,并呈现放射状,有中间向外晶粒逐渐变大。图 3(e) 中晶体的析出状况与图 3(d) 一样,都呈放射状,晶粒尺寸有长大的趋势。

结合图 2 分析可见,在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系玻璃中析出晶相有方石英相、磷石英相、 SiO_2 相和 $\text{Li}_2\text{SiZnO}_4$ 相,在图 3(a) 中仅析出少量的晶相为 SiO_2 相。随着 ZnO 含量的增多,在 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系玻璃中析出方石英晶相的相对含量增多,其它晶相析出减少,当 ZnO 质量分数提高到 21.1% 时,析出晶相中方石英晶相相对含量最多,其它晶相相对含量最少。继续提高 ZnO 含量后,在该系玻璃中,方石英晶相相对含量开始减少,而其它晶相析出含量逐渐增多。

2.4 ZnO 含量对热膨胀系数的影响

为了确定微晶玻璃中 ZnO 含量与其热膨胀系数之间的关系,实验测试了 ZnO 不同含量的 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系微晶玻璃试样(核化 450 °C × 2h,晶化 710 °C × 1.5 h),结果如图 4 所示。

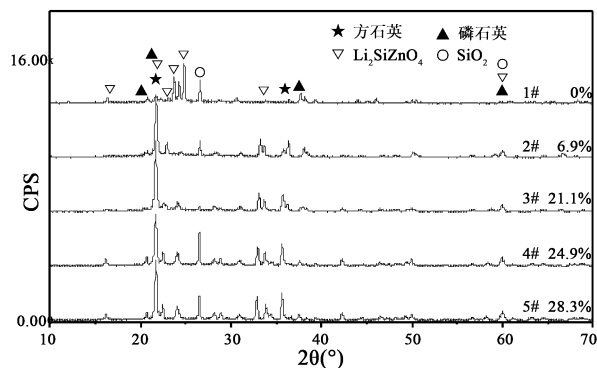


图 2 微晶玻璃试样在 710°C 下晶化处理后的 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD patterns of the glass-ceramics after crystallization at 710°C

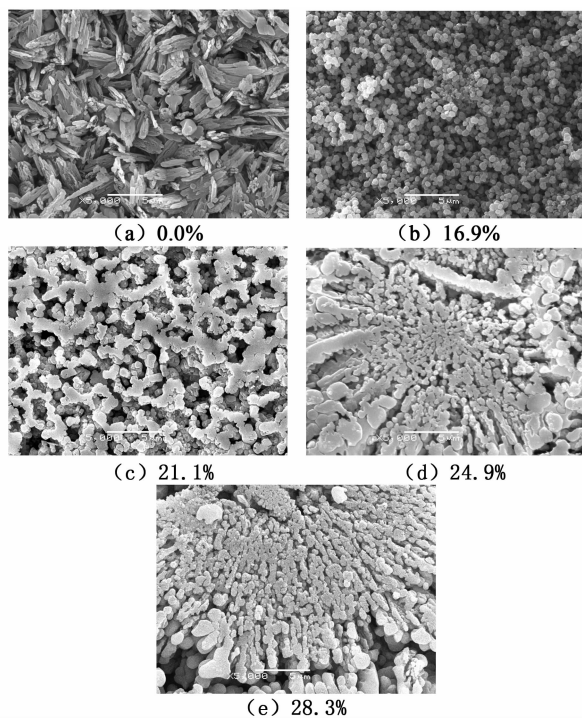


图 3 不同 ZnO 含量样品在 710 °C 下晶化后的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of glass-ceramic samples with different ZnO contents after crystallization at 710°C

从图4中可以看出,该系微晶玻璃的热膨胀系数 α 值先是随着ZnO含量的增加而增大,当ZnO质量分数增加到26.7%时,热膨胀系数 α 值达到最大为 $19.13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$,然后随着ZnO含量的增加而减小。

结合图2分析,析出的晶体主要有方石英晶相、磷石英晶相、SiO₂晶相和Li₂SiZnO₄相。当ZnO质量分数为0%时,析出晶体主要为热膨胀系数较低的SiO₂相,以至其微晶玻璃的热膨胀系数 α 值较小。随着ZnO含量的增加,方石英晶相的析出逐渐增多,当ZnO质量分数为21.1%时,析出的方石英晶相的相对含量达到最多,继续增加ZnO含量,析出方石英晶相的相对含量降低。在该系玻璃中析出的晶体中,方石英晶相的热膨胀系数最大,其它晶相的热膨胀系数较低,所以,受析出方石英晶相相对含量的影响,其热膨胀系数 α 值呈现出先增加后减少的趋势。

3 结论

ZnO含量对Li₂O-ZnO-SiO₂系微晶玻璃析晶及性能的影响较为明显。通过实验研究分析,得出以下结论:

- (1) XRD研究表明,ZnO不同含量的Li₂O-ZnO-SiO₂系玻璃,在450℃下晶化2h,在710℃下核化1.5h后,析出的晶相有方石英相、磷石英相以及少量SiO₂和Li₂O·ZnO·SiO₂相。
- (2) ZnO含量的提高,促进方石英晶相的析出,当质量分数为21.1%时,微晶玻璃中析出方石英晶体相对含量最高。进一步提高ZnO含量,微晶玻璃中方石英晶体析出减少,相对含量降低。
- (3) 当ZnO质量分数达到26.7%时,Li₂O-ZnO-SiO₂系微晶玻璃热膨胀系数 α 值达到最高为 $19.13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1]程金树,李宏,汤李纓,等.微晶玻璃[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2]SHARMA B I, GOSWAMI M, SENGUPTA P, et al. Study on some thermo-physical properties in Li₂O-ZnO-SiO₂ glass-ceramics [J]. Mater Lett, 2004, 58(19): 2423-2428.
- [3]张永爱. Li₂O-ZnO-SiO₂系微晶玻璃结构和性能的研究[J]. 玻璃, 2004, 31(3): 3-5.
- [4]王浩,陆雷,隋普辉,等.热处理参数对锂锌硅系微晶玻璃中方石英相含量的影响[J]. 机械工程材料, 2009, 33(1): 10-13.
- [5]王浩,陆雷,武相萍,等.烧制法制备锂锌硅微晶玻璃热处理制度的研究[J]. 人工晶体学报. 2008, 37(3): 639-643.
- [6]王守平,孙俊才,白晶,等. Li₂O-ZnO-SiO₂系微晶玻璃的结晶及其封接特性[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(2): 261-265.
- [7]胡安民,李明,毛大立,等. ZnO取代部分Al₂O₃的Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系微晶玻璃的相变和性能[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(8): 990-995.
- [8]李坦平,曾利群. ZnO对Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系统低膨胀微晶玻璃性能的影响[J]. 玻璃, 2005, 32(6): 14-17.
- [9]何峰,邓志国. ZnO对烧制法微晶玻璃装饰板材烧制、析晶性能的影响研究[J]. 现代技术陶瓷, 2002, 23(2): 16-19.
- [10]蒲永平,杨文虎,黄建兵. 玻璃组成对Li₂O-Al₂O₃-SiO₂系统微晶玻璃膨胀系数的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(1): 150-154.
- [11]McMILLAN P W. Crystallization behaviour of a high-zinc-content Li₂O-ZnO-SiO₂ glass-ceramics and the effete of K₂O additions [J]. J Am Ceram Soc, 1985, 68(4): 220-224.

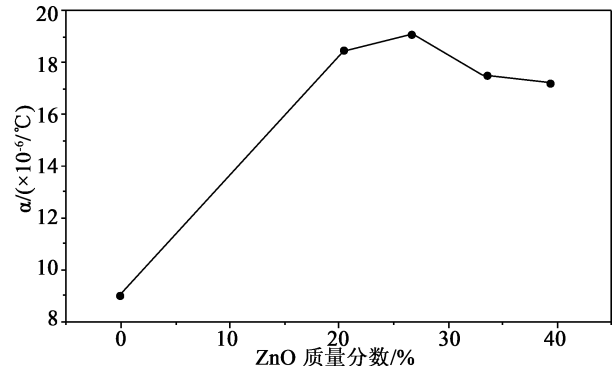


图4 ZnO含量对热膨胀系数的影响

Fig. 4 Influence of ZnO contents on the thermal expanding coefficients