

## CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃助烧的零膨胀系数 β-锂霞石陶瓷的制备及性能研究

姚晓刚, 任海深, 姜少虎, 张奕, 顾忠元, 林慧兴

(中国科学院 上海硅酸盐研究所, 无机功能材料与器件重点实验室, 上海 200050)

**摘要:** 采用固相反应法制备 CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃 (简称“CB”玻璃) 助烧的零膨胀系数 β-锂霞石陶瓷。通过差示扫描量热(DSC)、X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)手段分别对 CB 玻璃的热学特性和助烧后的 β-锂霞石陶瓷样品的物相与显微形貌进行表征。结果表明, CB 玻璃具有良好的助烧效果, 可以显著降低 β-锂霞石陶瓷的烧结温度 (从 1300℃ 降至 1150℃), 并大幅提高陶瓷的相对密度 (从 93.3% 提高到 97.4%)。加入 CB 玻璃助烧剂, β-锂霞石陶瓷致密性显著提高, 内部无微裂纹存在。加入 4wt% 和 6wt% CB 玻璃的 β-锂霞石陶瓷在室温~200℃ 范围内具有零膨胀系数, 分别为  $0.02 \times 10^{-6}/K$  和  $0.4 \times 10^{-6}/K$ 。然而, 加入 8wt% CB 玻璃的 β-锂霞石陶瓷样品中产生了具有高正膨胀系数的新物相 LiAlO<sub>2</sub>, 使样品的热膨胀系数提高至  $3.46 \times 10^{-6}/K$ 。

**关键词:** β-锂霞石; CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 玻璃; 微裂纹; 热膨胀系数

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Preparation and Property of β-eucryptite Ceramics Possessing Zero Coefficient of Thermal Expansion with CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glass as Sintering Aid

YAO Xiao-Gang, REN Hai-Shen, JIANG Shao-Hu, ZHANG Yi, GU Zhong-Yuan, LIN Hui-Xing

(Information Materials and Devices Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Science, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** β-eucryptite ceramics with zero coefficient of thermal expansion (CTE) were prepared *via* solid state reaction method, adding CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass (CB glass) as sintering aid. The thermal property of CB glass and the crystalline phase, micro-structure of β-eucryptite ceramic samples were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The results indicate that CB glass is a good sintering aid. It significantly decreased the sintering temperature of β-eucryptite ceramics (from 1300℃ to 1150℃) and increased the relative bulk density (from 93.3% to 97.5%). No micro-cracks were found in β-eucryptite ceramics aided with CB glass. β-eucryptite ceramics added with 4wt%, 6wt% CB glass possessed zero CTE of  $0.02 \times 10^{-6}/K$  and  $0.4 \times 10^{-6}/K$  ranging from room temperature to 200℃, respectively. However, a new phase LiAlO<sub>2</sub> with extremely high positive CTE appears in the β-eucryptite ceramics added with 8wt% CB glass which leads to a positive CTE of  $3.46 \times 10^{-6}/K$ .

**Key words:** β-eucryptite; CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass; micro-crack; coefficient of thermal expansion

零膨胀系数陶瓷具有优异的尺寸稳定性, 在电路板、精密机械加工、激光陀螺仪和天文望远镜

等领域有广泛的应用前景<sup>[1]</sup>。获得零膨胀系数陶瓷的方法通常有两种: 一是复合烧结具有正、负膨胀系

数的两种物相得到复相陶瓷, 如  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}\text{-YSZ}^{[2]}$ 、 $\text{PbTiO}_3\text{-Bi}(\text{CO}_2/3\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3^{[3]}$  和  $\text{Al-ZrW}_2\text{O}_8^{[4]}$  等, 二是选择具有近零膨胀系数的陶瓷体系进行烧结, 如  $\beta\text{-LiAlSiO}_4^{[5]}$ 、 $\text{Al}_2\text{TiO}_5^{[6]}$  和  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}^{[7]}$  等。

$\beta\text{-LiAlSiO}_4$  (简称 LAS) 属于铝硅酸盐系统 ( $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ), 具有与  $\beta\text{-石英}$  相似的六方对称结构:  $\beta\text{-石英}$  结构中的一半  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代, 并引入相同数量  $\text{Li}^+$  平衡电价,  $\text{Li}^+$  填充在  $(\text{Si,Al})\text{O}_4$  网络骨架中, 即构成  $\beta\text{-LiAlSiO}_4$ 。Gillery 等<sup>[8]</sup> 研究发现 LAS 单晶的六方对称结构使它在受热过程中沿三个晶轴的膨胀具有各向异性, 并成功测得 LAS 单晶从室温到  $800^\circ\text{C}$  内沿各晶轴的线膨胀系数分别为  $\alpha_a=\alpha_b=8.21\times 10^{-6}/\text{K}$ ,  $\alpha_c=-17.6\times 10^{-6}/\text{K}$ , 同时还发现膨胀和收缩作用互相抵消使 LAS 单晶的体膨胀系数仅为  $\alpha_v=-0.4\times 10^{-6}/\text{K}$ 。

但是, 陶瓷由众多晶粒组成, 与单晶存在本质的区别。Pelletant 等<sup>[9]</sup> 指出热膨胀系数的各向异性使烧结后的 LAS 陶瓷内部存在残余应力, 并在降温过程中得到释放。当释放的应力大小达到晶粒的屈服强度时, 即在晶粒内部自发形成微裂纹。微裂纹的产生会使 LAS 陶瓷的热膨胀系数从理论值  $-0.4\times 10^{-6}/\text{K}$  降至  $(-4\sim-2)\times 10^{-6}/\text{K}$ 。陶瓷晶粒的屈服强度( $\sigma$ )与晶粒尺寸( $d$ )的关系近似满足 Hall-Petch 公式<sup>[10]</sup>,  $\sigma=\sigma_0+k d^{-1/2}$  (式中:  $\sigma_0$  是与材料本身有关的常数,  $k$  是力学常数)由公式可知, 小晶粒具有更高的屈服强度, 有利于阻止微裂纹的产生。Pelletant 在  $1300^\circ\text{C}$  烧结 0 h 得到的 LAS 陶瓷晶粒平均尺寸约为  $2.8\ \mu\text{m}$ , 仅存在极少量的微裂纹, 热膨胀系数为  $-1.0\times 10^{-6}/\text{K}$ , 接近理论值。Benavente 等<sup>[11]</sup> 和 Moreno 等<sup>[12]</sup> 研究发现, 当 LAS 陶瓷达到高度致密时, 也能抑制微裂纹的形成, 他们通过火花等离子体烧结和微波烧结的方法, 制备了相对密度达到 99.5% 的 LAS 陶瓷, 未发现微裂纹的存在, 并测得 LAS 陶瓷的膨胀系数约为  $-0.8\times 10^{-6}/\text{K}$ 。

尽管如此, 我们认为 LAS 陶瓷内部微裂纹的产生与烧结温度过高有关 ( $>1300^\circ\text{C}$ ), 相关的研究结果却未见公开报道。众所周知, 通过加入低熔点玻璃作为烧结助剂, 产生液相可以加速传质过程, 能够使高温下难以烧结的陶瓷在更低温度下烧结。硼酸盐玻璃具有高温粘度低、表面张力小、对陶瓷粉体润湿性好等优点, 是陶瓷低温烧结常用的助剂, 其中  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CBS)、 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (ZBS) 和  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  (CB) 等玻璃已经得到广泛应用。

本工作拟采用 CB 玻璃作为烧结助剂, 在较低温度下制备具有零膨胀系数的 LAS 陶瓷, 并研究 CB 玻璃掺入量对 LAS 陶瓷的烧结特性、物相演变、显微形貌和热膨胀特性的作用机理。

## 1 实验方法

### 1.1 CB 玻璃的制备

CB 玻璃的组成选自  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  二元相图中的低共熔点:  $33.3\text{mol}\%\text{CaCO}_3$  (国药, 99.0%)、 $66.7\text{mol}\%\text{B}_2\text{O}_3$  (俄罗斯, 99.5%)。将称量好的原料放入研钵中, 加入适量去离子水, 搅拌均匀后放入铂金坩埚, 在  $1200^\circ\text{C}$  熔制 2 h。将玻璃熔体倒入去离子水中淬冷, 得到 CB 玻璃, 烘干后放入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  球磨罐中并加入适量无水乙醇, 行星球磨 2 h 后取出烘干, 得到 CB 玻璃粉。

### 1.2 LAS 合成与低温烧结

按化学计量比 1 : 1 : 2 分别称取  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (国药, 99.9%)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  (宜兴, 99.9%) 和  $\text{SiO}_2$  (湖州, 99.6%), 混合后加入 1.5 倍重量的去离子水, 球磨混合 24 h, 取出烘干。将烘干的粉料放入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚, 在  $1030^\circ\text{C}$  煅烧 6 h 后得到 LAS 粉体。

按质量比  $\text{LAS}\cdot x\text{wt}\%\text{CB}$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ ) 分别称量 LAS 和 CB 粉体, 混合后加入 1.2 倍重量无水乙醇, 行星球磨 2 h, 取出烘干。烘干后的粉料加入  $10\text{wt}\%\text{PVA}$  水溶液造粒, 然后压成  $\phi 15\ \text{mm}\times(8\sim 10)\ \text{mm}$  的圆柱体生坯。将生坯在  $500^\circ\text{C}$  保温排胶 1 h 后, 以  $5^\circ/\text{min}$  速率升到  $1100\sim 1350^\circ\text{C}$ , 在空气气氛下烧结 1 h 后得到 LAS 和 CB 玻璃的复相陶瓷样品, 记为  $\text{LC}_x$  ( $x=0, 2, 4, 6, 8$ )。

### 1.3 样品的表征与测试

用 Netzsch 公司的 DSC404C 差热分析仪表征 CB 玻璃的热学特性。用阿基米德法测定  $\text{LC}_x$  陶瓷样品的密度。用 Rigaku RAX-10 型 X 射线衍射仪分析  $\text{LC}_x$  陶瓷的物相,  $2\theta$  扫描范围为  $10^\circ\sim 70^\circ$ ,  $2^\circ/\text{min}$ 。用 S-4800 场发射扫描电子显微镜观察  $\text{LC}_x$  陶瓷样品的断面形貌。用 Netzsch 公司的 DIL402C 热膨胀仪测定样品的热膨胀系数, 测试温度范围为  $25\sim 200^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{LC}_x$ 样品的烧结特性

图 1 是 CB 玻璃的 DSC 曲线, 从图中可以发现: CB 玻璃的玻璃化转变温度  $T_g\approx 630^\circ\text{C}$ , 高于此温度时, 玻璃逐渐软化并加速 LAS 陶瓷颗粒的传质过程, CB 玻璃在  $770^\circ\text{C}$  左右有一个析晶峰, 对应的晶相为  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , CB 玻璃在  $1020^\circ\text{C}$  左右呈熔融状态。因此, CB 玻璃是一种良好的烧结助剂, 能在较低的温度加速陶瓷粉体的传质过程, 促进烧结。

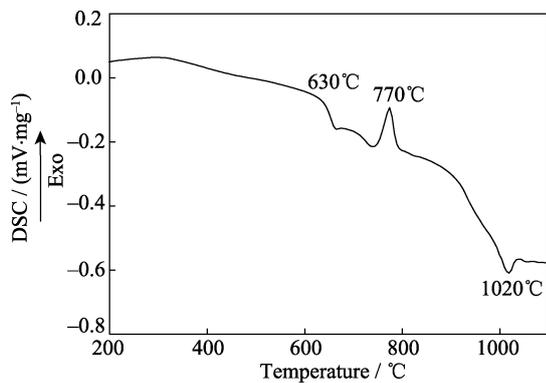


图 1 CB 玻璃的 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curve of CB glass

图 2 是加入不同比例 CB 玻璃的 LAS 陶瓷密度随烧结温度的变化曲线, 从图中可以看到, 未加入 CB 玻璃的 LC<sub>0</sub> 样品密度在 1300°C 达到最大值, 约为 2.23 g/cm<sup>3</sup>, 相对密度仅为 93.3% (LAS 的理论密度为 2.39 g/cm<sup>3</sup>), 且可以看到 LAS 陶瓷的烧结温度范围很窄, 在 1300°C 附近。随着 CB 玻璃加入量的增加, LAS 陶瓷样品的密度显著提高, 其中 LC<sub>6</sub> 和 LC<sub>8</sub> 样品的相对密度均达到 97.5%, LAS 陶瓷的烧结温度 T<sub>s</sub> 从 1300°C (LC<sub>0</sub>) 降低到 1150°C (LC<sub>8</sub>), 见表 1, 密度曲线逐渐变得平坦, 这充分说明加入 CB 玻璃不仅可以有效降低 LAS 陶瓷的烧结温度, 而且可以拓宽 LAS 陶瓷的烧结温度。

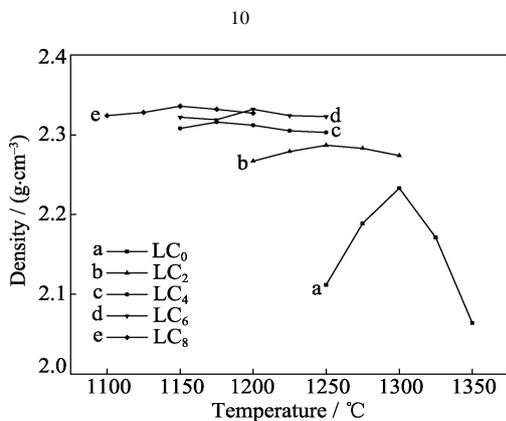


图 2 LC<sub>x</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8) 陶瓷样品密度与烧结温度的关系曲线  
Fig. 2 Relationship between bulk density of LC<sub>x</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8) ceramic samples and sintering temperature

表 1 LC<sub>x</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8) 陶瓷样品的烧结温度、密度与热膨胀系数

Sample	T <sub>s</sub> /°C	Density/(g·cm <sup>-3</sup> )	CTE/(×10 <sup>-6</sup> , K <sup>-1</sup> )
LC <sub>0</sub>	1300	2.233	-4.59
LC <sub>2</sub>	1250	2.287	-2.41
LC <sub>4</sub>	1200	2.316	0.02
LC <sub>6</sub>	1175	2.332	0.48
LC <sub>8</sub>	1150	2.336	3.45

## 2.2 LC<sub>x</sub> 样品的物相和显微结构

图 3 是在 T<sub>s</sub> 温度下烧结 1 h 的 LC<sub>x</sub> 陶瓷样品的粉末 XRD 图谱, 从图中可以看到, LC<sub>0</sub> 样品的衍射谱对应 β-LiAlSiO<sub>4</sub>(PDF26-0840) 的衍射峰。当 CB 玻璃加入量达到 6wt% 时, LC<sub>6</sub> 样品的衍射谱显示仍为单相的 β-LiAlSiO<sub>4</sub>, 这可能是由于 CB 玻璃仍以玻璃态存在, 没有出现晶相对应的衍射峰。当 CB 玻璃量达到 8wt% 时, 衍射谱中出现了第二种晶相的衍射峰, 对应 LiAlO<sub>2</sub>(PDF38-1464)。由此推断, 这是 CB 玻璃与 β-LiAlSiO<sub>4</sub> 发生以下化学反应的产物。

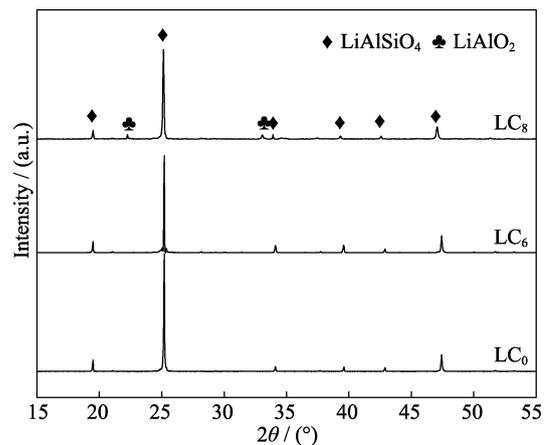
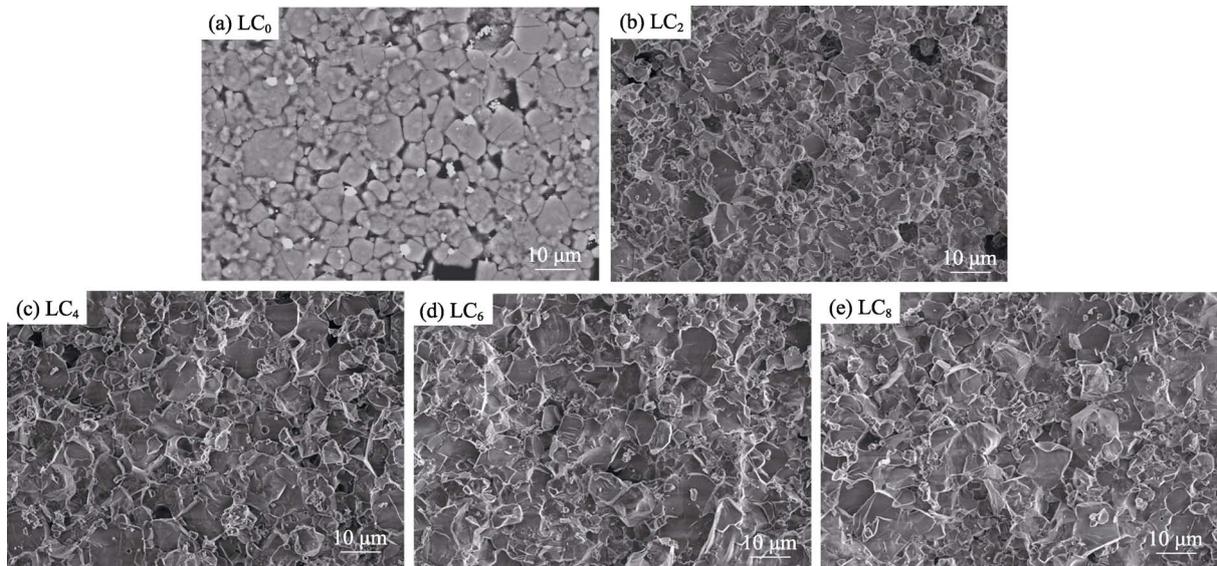


图 3 LC<sub>x</sub>(x=0, 6, 8) 陶瓷样品的粉末 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 Powder X-ray diffraction patterns of LC<sub>x</sub>(x=0, 6, 8) ceramic samples

图 4 是加入不同比例 CB 玻璃的 LAS 陶瓷样品的断面 SEM 照片, 从 LC<sub>0</sub> 样品的照片中可以明显地观察到大量的孔隙和微裂纹, 并且裂纹几乎都在 10 μm 左右的大晶粒上出现, 这与文献[9]研究结果一致。随着 CB 玻璃加入量的增加, 样品的孔隙明显减少, 并且观察不到裂纹的存在, 这是因为玻璃相具有缓冲应力的作用, 在冷却过程中可以吸收因热膨胀系数各向异性而产生的残余应力。当 CB 玻璃量达到 6wt% 时, LC<sub>6</sub> 和 LC<sub>8</sub> 样品均具有致密的显微结构。因此, 加入适量 CB 玻璃助烧不仅能显著提高 LAS 陶瓷的致密度, 而且能够有效地消除裂纹。

## 2.3 LC<sub>x</sub> 样品的热膨胀特性

图 5(a) 是 LC<sub>x</sub>(x=0, 2, 4, 6, 8) 陶瓷样品的热膨胀曲线, 测试温度范围是 25~200°C。从图 5(a) 可以看到, LAS 陶瓷(LC<sub>0</sub>) 样品呈现明显的负膨胀特性, 其热膨胀系数为 -4.59×10<sup>-6</sup>/K (见表 1), 这是由陶瓷内部大量的微裂纹造成的。随着 CB 玻璃加入量的增加, 样品的热膨胀系数单调递增。当 CB 玻璃加入量为 4wt% 和 6wt% 时, 样品的热膨胀系数接近零, 分别

图 4  $LC_x(x=0, 2, 4, 6, 8)$ 陶瓷样品的断面 SEM 照片Fig. 4 Cross section SEM images of  $LC_x(x=0, 2, 4, 6, 8)$  ceramic samples

为  $0.02 \times 10^{-6}/K$  和  $0.48 \times 10^{-6}/K$ , 结构致密且没有微裂纹是  $LC_4$  和  $LC_6$  样品热膨胀系数近零的根本原因。从图 5(b)中可以看到,  $LC_4$  和  $LC_6$  样品的热膨胀曲线呈现类似“抛物线”的形状, Moreno 等<sup>[13-14]</sup>的研究结果中也发现了类似的实验现象, 但他们未对其形成机理进行论述。Pelletant 等<sup>[9]</sup>通过变温 XRD 实验(室温~800°C)证实 $\beta$ -锂霞石陶瓷的本征热膨胀曲线是线性的。因此, 用热膨胀仪测得的 $\beta$ -锂霞石陶瓷的“抛物线”形热膨胀曲线, 可能与气孔、晶界、第二相等外在因素有关, 在后续工作中将进一步研究。此外, 由于玻璃相具有正膨胀特性, 使样品的热膨胀系数大于 LAS 陶瓷的理论值 $-0.4 \times 10^{-6}/K$ 。当 CB 玻璃加入量达到 8wt% 时, 系统中出现了热膨胀系数为  $20 \times 10^{-6}/K$  的  $LiAlO_2$  相<sup>[15]</sup>, 导致样品的热膨胀系数显著增加, 达到  $3.45 \times 10^{-6}/K$ 。

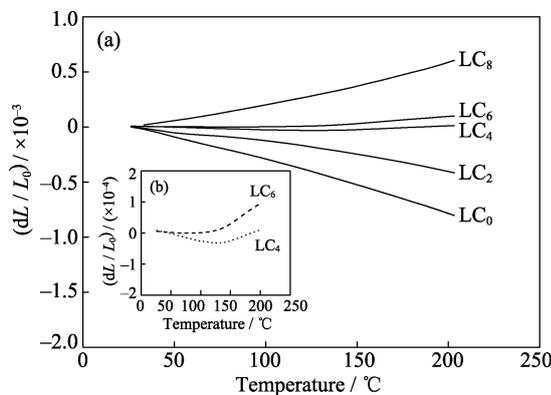
图 5 (a)  $LC_x(x=0, 2, 4, 6, 8)$ 陶瓷样品的热膨胀曲线(25~200°C), (b) 放大的  $LC_4$  和  $LC_6$  陶瓷样品热膨胀曲线

Fig. 5 (a) Thermal expansion curves of  $LC_x(x=0, 2, 4, 6, 8)$  ceramic samples with (b) enlarged thermal expansion curves of  $LC_4$  and  $LC_6$  ceramic samples

### 3 结论

本工作以  $CaO-B_2O_3$  玻璃作为烧结助剂, 通过固相烧结法在较低的温度下烧结, 制备了具有零膨胀系数的 LAS 陶瓷, 并得出以下结论:

- 1) 加入 8wt%  $CaO-B_2O_3$  玻璃助烧剂能将 LAS 陶瓷的烧结温度从 1300°C 显著降至 1150°C;
- 2) 加入玻璃助烧剂所得的  $LC_x$  陶瓷致密性显著提高, 且无微裂纹产生;
- 3) 当 CB 玻璃加入量在 4wt%~6wt% 范围时,  $LC_x$  陶瓷在室温~200°C 范围内具有零膨胀系数;
- 4) 当 CB 玻璃加入量达到 8wt% 时, 系统中会产生具有高正膨胀系数的物相  $LiAlO_2$ , 使陶瓷的热膨胀系数明显增大。

### 参考文献:

- [1] WANG BO, XU SHAO-CHUN, JIN FENG, *et al.* Effect of  $LiAlSiO_4$  particle size on the properties of LAS/SiC porous ceramics with near zero thermal expansion. *Ceramics International*, 2014, **40(2)**: 2853–2856.
- [2] LIU QIN-QIN, FAN CHUN-YA, WU GUO-DONG, *et al.* In-situ synthesis of  $Sc_2W_3O_{12}/YSZ$  ceramic composites with controllable thermal expansion. *Ceramics International*, 2015, **41(6)**: 8267–8271.
- [3] LIU HUI, CHEN JUN, XING XIAN-RAN, *et al.* Controllable negative thermal expansion ferroelectric and semiconducting properties in  $PbTiO_3-Bi(Co_{2/3}Nb_{1/3})O_3$  solid solutions. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, **5**: 931–936.
- [4] WU YI, WANG MING-LIANG, CHEN ZHE, *et al.* The effect of phase transformation on the thermal expansion property in  $Al/ZrW_2O_8$  composites. *Journal of Material Science*, 2013, **48(7)**: 2928–2933.
- [5] PELLETANT A, REVERON H, FALZON F, *et al.* Thermal expansion

- sion of β-eucryptite in oxide-based ceramic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, **33(3)**: 531–538.
- [6] SARKAR NABONNNTA, LEE KEE-SUNG, PARK JUNG-GYU, *et al.* Mechanical and thermal properties of highly porous Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-Mullite ceramics. *Ceramics International*, 2016, **42(2)**: 3548–3555.
- [7] GOKCE HASAN, DUMAN ISMAIL, BOYRAZ TAHSIN, *et al.* Characterization of microstructural and thermal properties of steatite/cordierite ceramics prepared by using natural raw materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(14)**: 2741–2747.
- [8] GILLERY F H, BUSH E A. Thermal contraction of β-eucryptite (Li<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>) by X-ray and dilatometer methods. *Journal of the American Ceramic Society*, 1959, **42(4)**: 175–177.
- [9] PELLETANT A, REVERON H, FALZON F, *et al.* Grain size dependence of pure β-eucryptite thermal expansion coefficient. *Materials Letters*, 2012, **66(1)**: 68–71.
- [10] FENG DONG, LUO XU-DONG, XIE ZHI-PENG, *et al.* Effect of molar ratios of MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the sintering behavior and thermal shock resistance of MgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> composite ceramics. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, **185(1)**: 1–5.
- [11] BENAVENTE RUT, BORRELL AMPARO, SALVADOR MARIA D, *et al.* Fabrication of near-zero thermal expansion of fully dense β-eucryptite ceramics by microwave sintering. *Ceramics International*, 2014, **40(1)**: 935–941.
- [12] MORENO OLGA, BORRELL AMPARO, TORRECILLAS RAMON, *et al.* Alumina reinforced eucryptite ceramics: very low thermal expansion material with improved mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31(9)**: 1641–1648.
- [13] MORENO OLGA, FERNANDEZ ADOLFO, TORRECILLAS RAMON. Solid state sintering of very low and negative thermal expansion ceramics by spark plasma sintering. *Ceramics International*, 2011, **37(3)**: 1079–1083.
- [14] MORENO OLGA, FERNANDEZ ADOLFO, TORRECILLAS RAMON. Conventional sintering of LAS–SiC nanocomposites with very low thermal expansion coefficient. *Journal of the European Ceramic Society*, 2010, **30(15)**: 3219–3225.
- [15] ZOU JUN, ZHOU SHENG-MING, XU JUN, *et al.* Influence of vapor transport equilibration on the crystal quality and thermal-expansion coefficients of γ-LiAlO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 2005, **98(8)**: 084909–1–3.