

ZnO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃系统微晶玻璃的电性*

張英华 張玉峰 殷之文**

(中国科学院硅酸盐化学与工学研究所)

摘 要

在ZnO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃系统中选取了三个典型的微晶玻璃组成, 制取了不同淬冷条件的玻璃和不同晶化条件的微晶玻璃。在全面测定材料电导率和介电性能的基础上, 推荐了可能作为优良电介质材料的№6307微晶玻璃($\rho_v(180^\circ\text{C})\approx 10^{12}$ 欧姆·厘米, $\text{tg}\delta(f=10^6\text{周/秒})=1.5\times 10^{-3}$, $\epsilon(f=10^6\text{周/秒})=5.4$)。同时, 根据微观结构和析出晶相含量的理论计算, 从二液分相的观点对上述玻璃在淬冷和微晶化过程中电性的变化规律作了说明。

一、引 言

利用液相线下微观分相原理, 秦晨、閔嗣桂^[1]在ZnO-Al₂O₃-SiO₂系统中, 获得了具有良好性能的微晶玻璃材料。这种材料具有低膨胀系数良好的机械强度和介电性能, 有可能作为电绝缘介质材料用于电子工业和其他方面。本文系统地研究了锌系典型微晶玻璃的电性, 并从二液分相的观点对电性机理作了一定的探讨, 为阐明和改进材料的电学性能提供了资料。

二、实 验 方 法

1. 玻璃组成和样品的制备

在ZnO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃系统中选取了析出不同晶相的三个组成, 大致分成两个类型: (1) 高硅含硼玻璃№6300和№6307, 析出的晶相为尖晶石(ZnO·Al₂O₃); (2) 高硼高锌玻璃№6401, 析出的晶相为莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)。它们的组成列于表1。用工业用石英砂、苏州土、碳酸锌和三級化学纯试剂硼酸、碳酸银和紅丹作为原料。由玻璃分析表明玻璃中Na₂O杂质含量为0.2~0.4重量%。

将原料按照玻璃的计算组份配料, 其中, №6401玻璃的氧化硼挥发校正量为10%。粉料混合过筛二次, 以确保粉料组分的均匀。№6300和№6307是用油炉和閉口坩埚进行熔制, 坩埚为BS-74粘土坩埚, 容量为10公斤, 熔制制度分别为1500~1520°C保温15小时和1470~1480°C保温10小时。№6401玻璃是用500克容量的铂铑坩埚在硅炭棒电炉中进行熔制, 熔制温度为1350°C保温6小时。除№6401玻璃在成型时由肉眼发现有分相现象

* 本文于1965年11月8日收到。

** 参加工作有上海科技大学宋循玉、柴进发同志。秦晨同志供给了部份试样。

表 1 玻璃的组成

编 号	氧 化 物 (克 分 子 %)					
	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaO	PbO	B ₂ O ₃ *
№6300	20.00	17.00	63.00	—	—	9.00
№6307	18.00	17.00	63.00	1.00	1.00	9.00
№6401	51.50	22.60	25.90	—	—	34.00

* B₂O₃含量另外加入。

外,其余玻璃都未发现分相现象。全部试样都经过退火,直至用应力仪观察玻璃内应力消失为止。

2. 微晶玻璃的制备

用梯度炉进行样品析晶条件的测定,结果见图1。根据玻璃微晶化的温度区间选择不同的微晶化制度,然后将玻璃试样埋于煅烧过的苏州土中,在温度波动为±2~3°C的馬弗炉中按规定的微晶化热处理制度进行处理,就获得了微晶玻璃试样。



图 1 玻璃的析晶情况

3. 淬冷处理

淬冷处理是将熔体直接淬冷成型。其方法是将不同温度的高温玻璃熔体淬冷至不同温度的铁模中成型和烘炼。根据淬冷速度的不同分快、中、慢三种淬冷情况。快淬冷是将1600°C~1470°C的高温熔体淬冷至室温的铁模中,并不进行任何热处理。中淬冷是将高温熔体淬冷至100°C的铁模中,并在100°C的炉温中缓慢冷却至室温。慢淬冷是将玻璃液浇注在400°C左右的铁模中,并将玻璃埋于加热至100°C左右的草灰中自然冷却。

4. 物性测定

用排水法测定玻璃的密度,测定误差±0.01克/厘米³。直流电导是用德国MG-2型多次反射精密检流计的 direct 偏转法测定,测定误差±5%。试样为二面抛光涂敷石墨作电极的φ50×2毫米的图片。介电系数和介质损耗是用上海无线电仪器厂的615-A型优值计进行测试,测试误差,电容量为±1.5微微法, Q 值为12~20%。试样为φ50×2毫米经二面抛光烧渗银极的圆片。玻璃的低温粘度用拉丝法测定,误差为±10%。电子显微镜相片是用国产01型电子显微镜拍摄的。试样的制备方法是将1%浓度的HF酸溶液使玻璃抛光面腐蚀1~3分钟,清洗干净后,用复膜技术制取的。

三、实验结果

1. 直流电导

全部组成的直流电导测试结果和计算所得的电导激活能列于表2。实验结果指出:

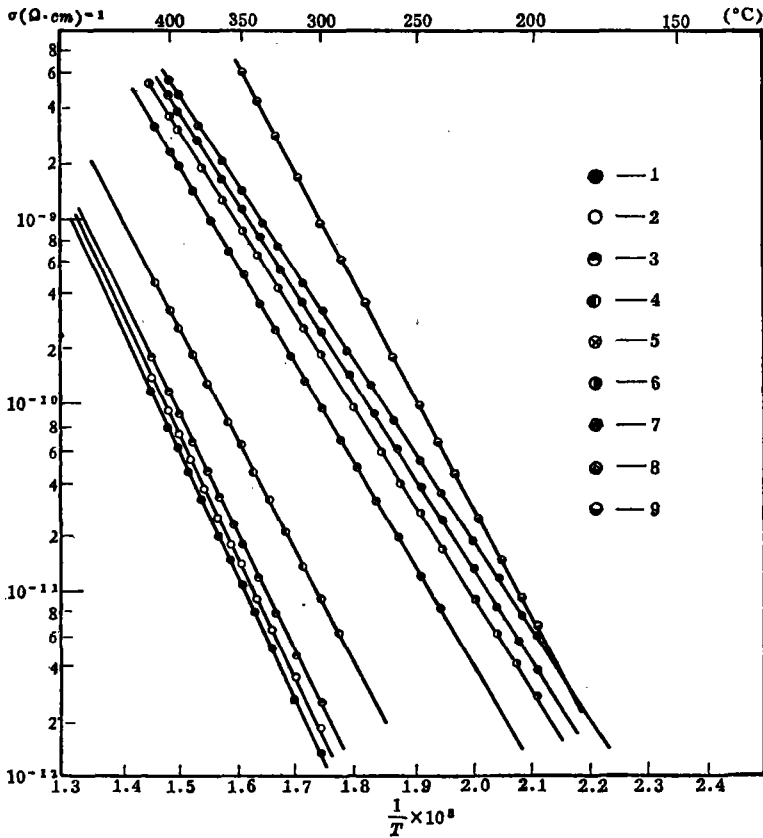


图 2 №6300玻璃在不同淬冷条件下的透明玻璃的电导率

1—1470°C熔制快淬冷; 2—1550°C熔制快淬冷; 3—1600°C熔制快淬冷; 4—1550°C熔制中淬冷; 5—1600°C熔制中淬冷; 6—1550°C熔制慢淬冷; 7—1600°C熔制慢淬冷; 8—1600°C熔制720°C热处理;
9—1550°C熔制720°C热处理

№6300透明玻璃的电导率随着热历史不同有很大的差别(图2)。1600°C、1550°C、1470°C快淬冷的试样具有几乎相同的电导率和电导激活能。随着淬冷速度的减慢,玻璃在分相温度区间停留时间的增长,电导显著增大。慢淬冷的玻璃与在720°C热处理的玻璃具有相近的电导率,它比快淬冷的玻璃的电导率大 10^3 倍。№6307玻璃在720°C热处理过程中电导率随温度的变化异常灵敏,因而不同玻璃试样的电导率出现明显的分散性(图4中的1、2)。№6401玻璃虽然在成形时已由肉眼观察到分相现象,但是玻璃的电导率仍接近于№6300快淬冷试样的电导率,并且各试样之间并不具有电导率的分散性。

№6300和№6307玻璃在微晶化后的电导率比720°C热处理后的透明玻璃只有很小的增加。随着热处理条件的变更,微晶玻璃电导率几乎不变,电导激活能也几乎保持恒定(图3、4,表2)。№6401玻璃晶化后与透明的分相玻璃具有相同的电导率和电导激活能(图5,表2)。

在煤气炉强还原气氛下熔制和在CO还原气氛下热处理的№6300的微晶玻璃与空气

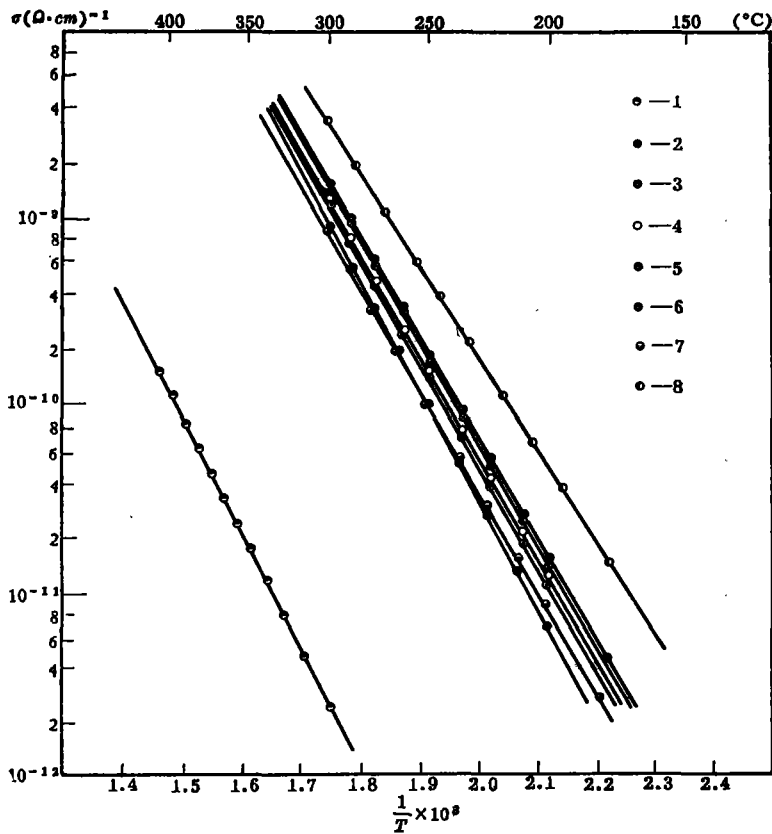


图3 №6300玻璃在不同晶化条件下的电导率

1—1550°C熔制快淬冷透明玻璃；2—1550°C熔制720°C热处理透明玻璃；3—800°C保温15小时微晶玻璃；
4—900°C保温1小时微晶玻璃；5—900°C保温5小时微晶玻璃；6—900°C保温15小时微晶玻璃；7—还原
气氛熔制与处理的微晶玻璃；8—剩余玻璃相

中熔制热处理的试样具有相同的电导率(图3,图中未注明熔制与处理气氛的都是在空气气氛中进行熔制、热处理的试样)。测定了№6300微晶玻璃残余玻璃相(附录I)的电导率,它与№6300微晶玻璃的电导率具有相同的数量级和接近相等的电导激活能。

2. 介电性能

不同晶化条件下的№6300和№6307微晶玻璃在频率 $f=10^6$ 周/秒时的介电系数 $\epsilon' = 5.3 \sim 5.5$, 介质损耗 $\text{tg} \delta = 1.5 \sim 2.0 \times 10^{-3}$ (表2)。玻璃晶化前后的介电性能极少差异。

3. 密度与电子显微镜图片

所有组成的玻璃在微晶化后的密度仅仅只有很小的增加。在不同晶化热处理条件下,№6300和№6307微晶玻璃的密度几乎保持不变(表2)。

由电子显微镜图片(图6~9)观察到微晶玻璃的微观结构。对于№6300玻璃来讲,900°C保温15小时和800°C保温15小时的微晶玻璃的晶相都是孤立地存在于玻璃相中。在

800°C的微晶化条件下,观察到明显的微不均匀区域,小晶粒呈团地分布在大晶粒的包围中。随着温度升高至900°C,这种现象消失了,晶粒尺寸则变得更大。在经过720°C保温1小时热处理的玻璃,已观察到微观分相现象。№6401微晶玻璃的晶相尺寸较大,含量较多,不能明确判断晶相是否是孤立相。

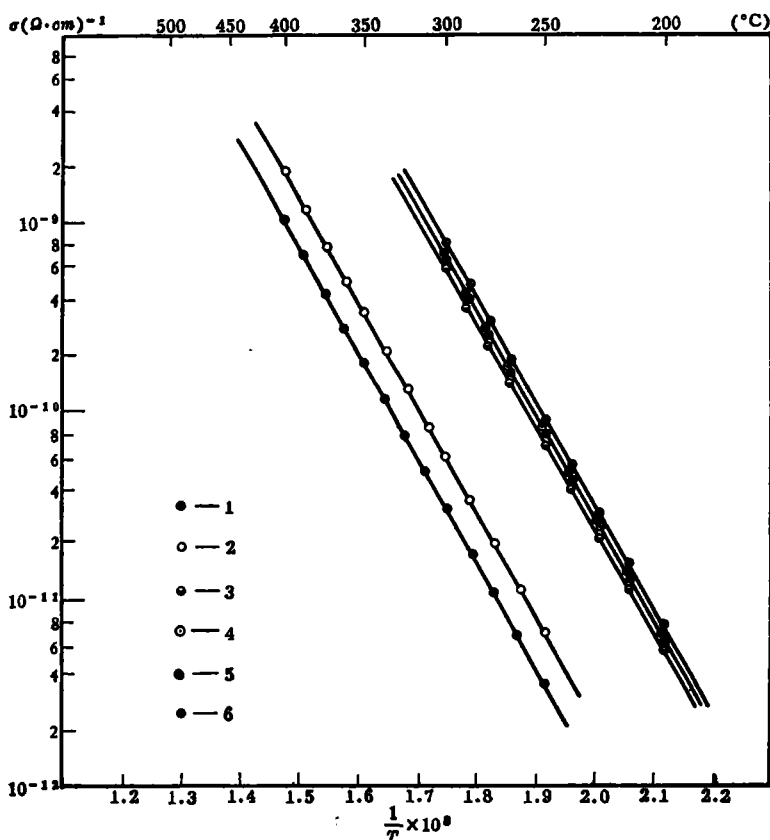


图 4 №6307玻璃不同晶化条件下的电导

1—1480°C熔制720°C热处理透明玻璃(1); 2—1480°C熔制720°C热处理透明玻璃(2); 3—850°C保温15小时微晶玻璃; 4—900°C保温1小时微晶玻璃; 5—900°C保温5小时微晶玻璃; 6—900°C保温15小时微晶玻璃

表 2 玻璃和微晶玻璃的直流电导率、电导激活能、介电性能与密度

编号	样品处理条件	电导率 $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	电导激活能 $\varphi(\text{eV})$	介电系数* ϵ	介质损耗* $\text{tg}\delta \times 10^4$	密度 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$
№6300	1550°C熔制快淬冷至100°C的透明玻璃	(250°C) 2.37×10^{-13}	1.26	—	—	—
	1550°C熔制720°C 1小时退火透明玻璃	1.10×10^{-10}	1.18	5.9	25	2.75
	800°C保温5小时微晶玻璃	1.54×10^{-10}	1.17	5.4	20	2.83
	800°C保温15小时微晶玻璃	2.20×10^{-10}	1.16	5.3	19	2.82
	900°C保温1小时微晶玻璃	1.62×10^{-10}	1.11	5.4	16	2.84
	900°C保温5小时微晶玻璃	1.85×10^{-10}	1.13	5.3	15	2.83
	900°C保温15小时微晶玻璃	1.92×10^{-10}	1.12	5.3	20	2.83

續表

編号	样品处理条件	电导率 $\sigma(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$	电导激活能 $\varphi(\text{eV})$	介电系数* ϵ	介质损耗* $\text{tg}\delta \times 10^4$	密度 $d(\text{g}/\text{cm}^3)$
№6307	1480°C熔制720°C1小时退火透明玻璃(1)	8.20×10^{-12}	1.08	6.0	15	2.80
	1480°C熔制720°C1小时退火透明玻璃(2)	3.71×10^{-12}	1.08	6.0	15	2.80
	850°C保温15小时微晶玻璃	7.30×10^{-11}	1.11	5.3	17	2.87
	900°C保温1小时微晶玻璃	1.01×10^{-11}	1.10	5.4	15	2.85
	900°C保温5小时微晶玻璃	8.50×10^{-11}	1.14	5.5	12	2.86
	900°C保温15小时微晶玻璃	8.20×10^{-11}	1.05	5.4	16	2.85
№6401	1380°C熔制620°C1小时退火透明玻璃	(400°C) 6.06×10^{-12}	1.65	—	—	3.00
	735°C保温5小时微晶玻璃	8.00×10^{-12}	1.65	6.4	37	3.05

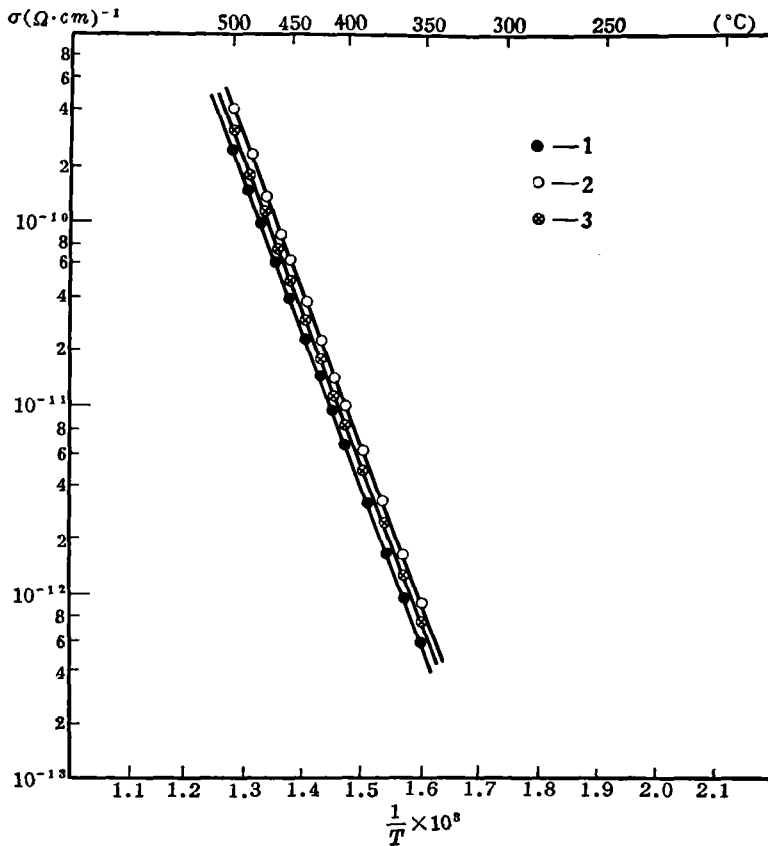
* 在室温和 10^6 周/秒下进行测试。

图5 №6401玻璃的电导率

1—透明玻璃; 2—微晶玻璃; 3—剩余玻璃相

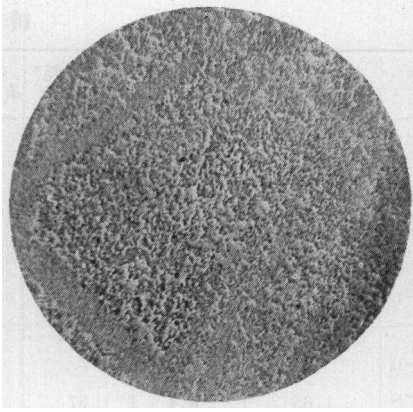


图 6 №6300, 720°C热处理 1 小时
透明玻璃 × 5000

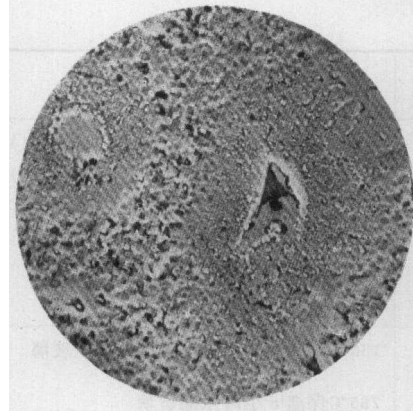


图 7 №6300, 800°C保温 15 小时
微晶玻璃 × 5000

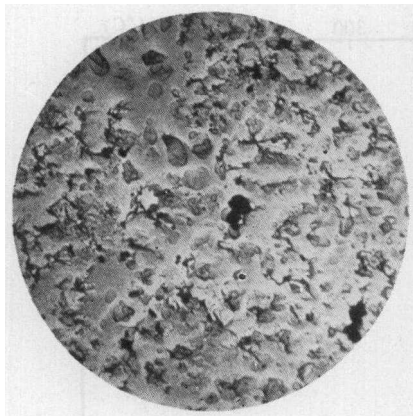


图 8 №6300, 900°C保温 15 小时
微晶玻璃 × 5000



图 9 №6401, 735°C保温 5 小时
微晶玻璃 × 5000

四、討 論

№6300玻璃在肉眼未能察觉微观分相的透明玻璃的情况下, 玻璃的电导率随着淬冷速度的不同有显著的差异。从1600°C至1470°C的温度下快淬冷至室温的透明玻璃具有相近的电导率, 可以设想在1600°C~1470°C的高温下, 玻璃熔体在此温度范围内具有几乎完全相同的积聚状态。随着淬冷速度的减慢, 玻璃熔体在分相区间内停留时间的加长, 电导率迅速增大。将1600°C快淬冷的试样经过720°C的热处理, 电导率急剧增大, 与慢淬冷的试样相当。这种现象不难从锌系微晶玻璃的微晶化机理得到说明。正如秦晨、閔嗣柱^[1]所指出的, 锌系微晶玻璃是不具有晶核剂的, 而是由于锌系微晶玻璃的组份接近二液相区域, 玻璃结构内已存在或可能发展成微观的二液结构, 其中之一是化学组成和晶体接近、几何构形和晶体近似的微相, 由于它的析晶倾向大, 易于析出成晶相而转变成微晶玻璃。对于这种微晶化过程的玻璃, 分相作用应该看作是玻璃微晶化的初级阶

段,对电导的影响应呈现与微晶化过程相似的规律。由720°C保温1小时热处理的№6300透明玻璃的电子显微镜图片清楚地看到在玻璃中存在着分相现象。测定该温度时玻璃的低温粘度为 2.2×10^{11} 泊,650°C时玻璃的粘度为 2.6×10^{12} 泊,而在765°C时玻璃已开始析晶(图1)。由此可知,当玻璃粘度略低于退火点的粘度时,玻璃已有足够明显的分相现象产生。

值得注意的是№6300微晶玻璃随着晶化热处理条件的变更,电导率几乎没有改变。根据№6300玻璃析出晶相含量的计算(附录I)指出:在目前选取的最低热处理温度和最短热处理时间的800°C保温5小时晶化处理的微晶玻璃中,ZnO和Al₂O₃已几乎全部进入析出的ZnO·Al₂O₃尖晶石晶相中,玻璃密度随着热处理条件的变更保持不变,这表明温度增高和时间的延长对晶体析出含量没有多大影响,热处理温度的增高仅仅使玻璃的微观结构有了改变。晶化温度愈高,晶粒尺寸愈大。

№6307微晶玻璃的电性变化情况与№6300微晶玻璃完全一致,只是它组份中的PbO,BaO进入了残余玻璃相,使玻璃的电导载流子遇到了Pb²⁺,Ba²⁺填隙离子的阻挡,使电导略有降低。

№6401玻璃在晶化前后的电导率变化与前二种玻璃有着不同的规律。首先,该种玻璃在肉眼观察到微观分相的情况下玻璃试样的电导率仍旧保持了与№6300快淬冷试样相当的数量级,并且随着微晶化没有出现电导率的急剧下降,相反仍能维持原来的数值。微晶化机理相同而产生的结果不同,应该由晶化后剩余玻璃相组份的不同来加以说明。№6300玻璃的SiO₂含量较高在析出了ZnO·Al₂O₃尖晶石晶体后,剩余玻璃相变成了一个更富硅的硼硅玻璃(附录I),在测定了№6300微晶玻璃剩余玻璃相的电导率后(图3),发现它与№6300微晶玻璃的电导率具有相同的数量级。№6300玻璃析出的尖晶石(ZnO·Al₂O₃)是个半导体。为了了解析出晶相对微晶玻璃电导率的影响,由文献数据计算了ZnO·Al₂O₃尖晶石的电导率 $\sigma_{250^\circ\text{C}} = 1.48 \times 10^{-10}$ (欧姆·厘米)⁻¹(附录II)。由上面的数据可以知道№6300玻璃在微晶化后,不论从析出晶相和剩余玻璃相的角度来看,都可使电导增大。但是根据在还原气氛中熔制和热处理的№6300微晶玻璃与空气中熔制和处理的微晶玻璃具有相当的电导率的实验结果,更由于析出晶体的含量仅为微晶玻璃总体积的24%左右,而且是个孤立相,因此可以认为,№6300、№6307这一类型的玻璃经微晶化后电导率的增大不象是因为析出尖晶石半导体后产生电子电导所引起的,而是由于剩余玻璃相组份的改变增大了离子电导的能力所造成的。在这些玻璃中原存在有少量的Na⁺、K⁺离子,由于晶化后剩余玻璃相中的这类离子载流子浓度相对增高,且二价金属离子Zn²⁺已几乎全部进入晶相,因而显著地增高了电导。根据同样的理由,也就不难解释添加了少量二价离子添加剂的№6307玻璃的电导要比№6300为小的事实。这是由于这些少量添加离子阻碍了电导载流子的跃迁所造成的。

№6401微晶玻璃剩余玻璃相基本上是一个ZnO-B₂O₃玻璃(附录III),它的电导率与№6401原始透明玻璃几乎相等(图5),而析出晶体莫来石(3Al₂O₃·2SiO₂)亦是一个绝缘晶体,具有很小的电导。因此,№6401微晶玻璃与透明玻璃电导接近相等。与№6300一样,由于玻璃相含量较大,因此可以认为剩余玻璃相决定了№6401微晶玻璃的电导率。

五、結 論

1. №6307微晶玻璃較№6300微晶玻璃具有更为良好的电性能。 $\rho_V(180^\circ\text{C}) \approx 10^{12}$ (欧姆·厘米), $\text{tg}\delta_{(f=10^6\text{周/秒})} = 1.5 \times 10^{-3}$, $\varepsilon_{(f=10^6\text{周/秒})} = 5.4$, 不論从工艺上和电性上来讲, 都能够作为具有实用价值的电介质材料。

2. 利用二液相分相成核的鋅系微晶玻璃, 它的电性能随着不同晶化热处理条件的变化极不灵敏, 因此改变热处理条件不能作为改进鋅系微晶玻璃电性能的有效方法。

3. 不同热历史的透明玻璃所以产生不同的电导率是由于产生了二液分相作用的緣故。无碱的鋅系玻璃中典型的微晶玻璃的电导主要取决于剩余玻璃相。

附 录

I. №6300微晶玻璃析出晶相含量和剩余玻璃相組成的計算:

計算方法:

1) 析出 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石15克分子%时, 剩余玻璃相組成(克分子%): SiO_2 81.80; Al_2O_3 0.72; B_2O_3 12.80; ZnO 4.57。

2) 根据干福熹^[2]的密度加和原則, 求得剩余玻璃相的密度为2.28克/厘米³。

3) 根据№6300玻璃800°C保温5小时的热处理所获得的微晶玻璃的密度(2.83克/厘米³)和尖晶石晶体的密度(4.60克/厘米³)用加和法求得析出晶体含量 $X = 24.4$ 体积%。

4) 将假設析出的 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石的重量百分数折算成体积百分数。

$$\text{晶体体积百分数} = \frac{(\text{晶体重量百分数} \times \text{晶体分子量}) / \text{晶体密度}}{\text{微晶玻璃体积}} = 23.8\%$$

5) 假設的析出晶体含量与計算所得析出晶体含量偏差+0.6%。

6) 同理, 假設析出晶体为12.5%(克分子百分数), 求得的晶体含量为18%(体积)与假設的20%(体积)的偏差为+2.0%(体积)。

7) 故得实际晶体的析出含量是介于23.8~20.0%(体积)之間。而其中能以 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石析出的組分已几乎全部进入晶相。

8) 实际测定的剩余玻璃相电导率为析出 $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石为15克分子%时的組成。

II. $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石晶体的电导率^[3]文献数据: $\sigma_{(900^\circ\text{C})} = 5.36 \times 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, $\varphi = 0.86\text{ev}$ 。故得 $\sigma_{(250^\circ\text{C})} = 1.48 \times 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。

III. №6401微晶玻璃剩余玻璃相的电导率:

由于无法計算硼酸盐玻璃的理論密度, 因此无法計算 №6401 玻璃中析出的晶体含量。假設能以 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 莫来石晶体析出的組份几乎已全部析出, 則剩余玻璃相为 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 玻璃。因为 SiO_2 含量极少, 故基本上是一个 $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃。由文献^[4]查得与 №6401 剩余玻璃相組成相近的 ZnO 51.5克分子%, B_2O_3 48.5克分子%玻璃, $\rho_V(450^\circ\text{C}) = 2.51 \times 10^{10} (\Omega \cdot \text{cm})$, $\varphi = 1.59\text{ev}$, 而№6401微晶玻璃的电阻率 $\rho_V(450^\circ\text{C}) = 1.73 \times 10^{10} (\Omega \cdot \text{cm})$, $\varphi = 1.65\text{ev}$, 二者是非常符合的。

参 考 文 献

- [1] 秦晨、閔嗣柱, 硅酸盐学报, 5[1]26(1966)。
- [2] 干福熹, 硅酸盐学报, 1[2]55(1962)。
- [3] T.E. Bradborn and G.R. Righy, *Trans. Brit. Cer. Soc.*, **52**, 417(1953)。
- [4] Chikara Hirayama, *J. Am. Cer. Soc.*, **44**[12]602(1961)。

**ELECTRICAL PROPERTIES OF GLASS-CERAMICS
IN THE SYSTEM ZnO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃**

Chang Ying-hua Chang Yu-fo Ying Chih-wen

(Institute of Chemistry and Technology of Silicates, Academia Sinica)

Abstract

Glasses of three typical Glass-ceramic compositions in the quaternary system ZnO-Al₂O₃-SiO₂-B₂O₃ were selected and prepared under varied quenching and devitrified conditions. On the bases of measurement of electrical conductivity and dielectrical properties, the glass-ceramic composition № 6307 may be recommended as a suitable dielectrical material ($\rho_V(180^\circ\text{C})=10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$, $\text{tg}\delta_{(f=10^6\text{c/s})}=1.5\times 10^{-3}$, $\epsilon_{(f=10^6\text{c/s})}=5.4$). The results of the microscopic investigation and the theoretical calculation of crystalline phase content devitrified indicate that the change of electrical properties of above-mentioned glasses during quenching and devitrified processes can be explained from the view point of liquid immiscibility hypothesis.