

含锌钇铝硅酸盐玻璃的晶化特征和力学性能

郑庆双¹, 陈胜林¹, 乔 昂¹, 王觅堂², 陶海征¹

(1. 武汉理工大学, 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093)

摘 要: 因具有与碳化硅陶瓷相匹配的膨胀系数和良好的物化性能, 钇铝硅酸盐(YAS)玻璃和玻璃陶瓷广受关注。为进一步提升 YAS 玻璃陶瓷的力学性能, 以 $22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃为基础, 基于 $n(\text{ZnO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2:1$ 摩尔比, 利用 ZnO 逐步替换 Al_2O_3 , 探索了系列含锌 YAS 玻璃的晶化特征和力学性能。通过选择合适的热处理工艺, 制备了系列玻璃陶瓷。结果发现: ZnO 的引入具有晶粒细化作用, 随着 ZnO 含量的增加, 析出晶粒的尺寸逐渐减小; 通过合适的热处理, 获得了最大断裂韧性为 $1.92 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 的含锌 YAS 玻璃陶瓷; 与原始无锌 YAS 玻璃陶瓷($1.16 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$)相比, 提升了 65%。上述工作为高性能玻璃陶瓷的研制提供了一种新的思路。

关键词: 钇铝硅酸盐; 玻璃陶瓷; 断裂韧性; 硬度

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2495-07

网络出版时间: 2024-04-25



钇铝硅酸盐(YAS)玻璃拥有相当高的玻璃化转变温度^[1-3]、合适的热膨胀系数^[1, 4]、较好的抗热震性^[5]、较高的硬度^[4]、优异的耐辐射能力^[6]、良好的化学稳定性^[7]和润湿性^[8], 是一种适合用于碳化硅陶瓷封接或防护的涂层材料^[1-8]。通过对 YAS 玻璃进行热处理, 特别是析出 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶相, 可进一步提高封接位置的耐高温、硬度和机械强度等性能^[4, 9-11]。考虑到 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 SiC 具有相匹配的膨胀系数, $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 经常用于 SiC 的烧结助剂或抗氧化涂层^[12]。Herrmann 等^[11]在研究钇铝硅酸盐玻璃陶瓷用于 SiC 的连接材料时发现, 钇铝硅酸盐玻璃中析出 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 对 SiC 连接强度的提升是非常有利的。

根据已报道钇铝硅酸盐玻璃的析晶行为, 组成为 $22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 的玻璃通过工艺设计可以仅析出 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 一种晶相^[3], 并且软化温度可以达到 1400°C 以上^[4]。但是由于该组成玻璃先通过液滴型分相, 进而在富集 Y_2O_3 和 SiO_2 的区域析出 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶相^[3], 2 个分相区之间间隔较大, $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶粒主要分布在富集 Y_2O_3 和 SiO_2 的分相区内, 晶粒尺寸分布不均匀。截面方向为纤维状形

貌结构, 这可能会影响玻璃陶瓷的力学性能。相比于纤维状形貌结构, 球形晶粒具有更高的应力分布, 使玻璃陶瓷具有更高的强度^[13-14]。所以若能改变 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的析晶方式, 并析出均匀细小的球形晶粒, 对提升材料的力学性能是有利的。根据 Zhu 等^[10]的研究表明, TiO_2 和 CaF_2 不适合作为晶核剂用于 YAS 玻璃析出均匀细小晶粒。加入 TiO_2 的 YAS 玻璃晶粒尺寸不但没有明显变化, 而且会造成玻璃体内和表面不同的析晶行为, 在体内的析晶层没有 $\text{y-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 的析出; CaF_2 加入 YAS 玻璃后会发生晶粒异常长大的现象。研究表明, 在 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系玻璃中, 加入 ZnO 可以使析出的晶粒尺寸变小^[15-16]。基于该现象, 需探究在 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 体系玻璃中加入 ZnO 是否能起到抑制分相析晶方式并且使晶粒细化; 如果可以细化晶粒, 是否能够提高玻璃陶瓷的断裂韧性。

本工作以 $22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ (摩尔分数)玻璃为基础玻璃, 加入的 ZnO 抑制了 YAS 玻璃大尺寸的分相析晶, 析出的晶粒尺寸明显发生了细化现象; 获得玻璃陶瓷的断裂韧性大幅提升; 通过观察裂纹在玻璃陶瓷中的扩展模式, 对增韧机理进行了阐述。

收稿日期: 2023-11-22。 修订日期: 2023-12-24。

基金项目: 国家自然科学基金(52172007, 51974168, 51662033); 江苏省碳达峰碳中和科技创新专项(BE2022035)。

第一作者: 郑庆双(1994—), 男, 博士研究生。

通信作者: 陶海征(1973—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-22. Revised date: 2023-12-24.

First author: ZHENG Qingshuang (1994—), male, Doctoral candidate.

E-mail: qingshuangzheng@163.com

Correspondent author: TAO Haizheng (1973—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: thz@whut.edu.cn

1 实验

1.1 玻璃及玻璃陶瓷制备

在组成为 $22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ [3] 玻璃的基础上, 按照 $n(\text{ZnO}):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=2:1$ 的摩尔比用 ZnO 逐步替换 Al_2O_3 , 获得系列组成为 $2x\text{ZnO} \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ ($2x=0, 3, 6, 12, 18$, 摩尔分数) 的玻璃。测试获得的实际化学组成见表 1。由表 1 可知, 测试组成和设计组成差异在 1% 以内, 因此后续将以设计组成命名玻璃组成。考虑到基础玻璃仅析出 $y\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, Al_2O_3 没有参与析晶, 所以使用 ZnO 替换 Al_2O_3 , 不会改变析出的 $y\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶相。按照表 1 设计组成, 将 100 g 的配合料研磨混合均匀, 所使用化学试剂纯度分别为 $\text{Y}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(99.9\%)$ 、 $\text{SiO}_2(99.0\%)$ 和 $\text{ZnO}(99.9\%)$ 。将混合均匀的配合料在铂铑坩埚中加热到 $1560\text{ }^\circ\text{C}$ 并保温 3 h; 将熔融的玻璃液浇注到预热的石墨模具中成形, 并迅速放入退火炉; 在玻璃化转变温度以下 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 2 h, 关闭电炉电源随炉冷却到室温, 以消除玻璃内部的残余应力; 最后, 将制备好的玻璃切割成合适的尺寸并抛光, 用于后续测试。

表 1 $2x\text{ZnO} \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃的设计组成和测试化学组成

Table 1 Nominal and actual chemical compositions of $2x\text{ZnO} \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glasses

				x/%	
Nominal	Measured ^a				
	2x	ZnO	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0	0	22.1	18.7	59.2	
3	2.9	22.2	17.3	59.1	
6	5.9	22.2	15.6	59.3	
12	11.8	22.3	12.6	59.2	
18	18.0	22.2	9.7	59.2	

^a Actual chemical compositions were obtained by X-ray fluorescence ($\pm 0.1\%$). x is mole fraction.

根据热分析得到的玻璃化转变温度(T_g)和析晶峰温度(T_c), 制定微晶玻璃的热处理制度。将玻璃在成核温度($T_g+30\text{ }^\circ\text{C}$)保温 3 h, 然后升温到析晶峰温度(T_c)并保温 2 h, 得到用于测试的玻璃陶瓷样品。

1.2 样品表征

将 15 mg 玻璃粉末放于铂金坩埚内, 在氩气气氛下使用差示扫描量热仪(DSC, STA 449 F1, NETZSCH)测试玻璃样品的玻璃化转变温度(T_g)和析晶峰温度(T_c), 升温速率为 10 K/min 。

使用 X 射线衍射仪(XRD, RU 200B, Rigaku)测试玻璃陶瓷析出的晶体种类, 测试条件为 $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$), 2θ 范围为 $10^\circ\sim 60^\circ$, 扫描速率为 $5\text{ (}^\circ\text{)/min}$ 。

将精细抛光的玻璃陶瓷经 4%HF 溶液(体积分数)腐蚀 60 s, 使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM 7610F Plus, JEOL)在 5 kV 电压下观察玻璃陶瓷的晶粒形貌。

利用显微 Vickers 硬度计(Q10A+, QNESS), 测试精细抛光玻璃和玻璃陶瓷样品的 Vickers 硬度(H_V)。每个样品使用 2.94 N 的载荷持续 10 s, 测试 10 次取平均值作为硬度值。用 Archimedes 排水法对玻璃和玻璃陶瓷的密度(ρ)进行测试, 每个样品测试 5 次取平均值作为密度值。

玻璃和玻璃陶瓷的断裂韧性采用单边切口梁法(SENB, ASTM C-1421-01b 标准)进行测试, 测试采用三点弯曲法进行, 每个样品测试 5 次取平均值; 样品宽度 $B=3\text{ mm}$, 高度 $W=4\text{ mm}$, 切口的深度 a 与试样高度的标准比例(a/W)为 $0.35\sim 0.60$; 为了控制测试误差将比例控制在 $0.45\sim 0.55$ 。 K_{Ic} 值计算公式如下^[17]:

$$K_{Ic} = g \left[\frac{P_{\max} S_0 10^{-6}}{BW^{\frac{3}{2}}} \right] \left[\frac{3[a/W]^{1/2}}{2[1-a/W]^{3/2}} \right] \quad (1)$$

其中:

$$g = \frac{1.99 - [a/W][1-a/w] \times \left(\frac{a}{W} \right)}{1 + 2[a/W]} = \frac{[2.15 - 3.93[a/W] + 2.7[a/W]^2]}{1 + 2[a/W]} \quad (2)$$

其中: S_0 为跨距(m); $P_{\max}$ 为最大载荷(N)。

2 结果和讨论

2.1 差示扫描量热分析和物相分析

图 1 为玻璃的差示扫描量热(DSC)曲线, 图上标注了样品的 T_g 和 T_c 。由图 1 可见, 从 $2x=0$ 到 $2x=18$, 随着 ZnO 取代 Al_2O_3 的量逐渐增加, 玻璃的 T_g 逐渐降低, T_c 也逐渐降低。ZnO 的引入降低了 YAS 玻璃的 T_g 和 T_c , 这有利于降低 YAS 玻璃用于 SiC 陶瓷封接时的封接温度。根据得到的玻璃特征温度, 将各组份玻璃按两步热处理法进行析晶热处理, 得到所需的玻璃陶瓷。为了研究加入氧化锌后对玻璃晶化行为的影响, 对玻璃陶瓷进行物相分析。图 2 为玻璃陶瓷的 XRD 谱。由图 2 可见: 未添加 ZnO 的 YAS 玻璃仅析出 $y\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 当加入 ZnO 后, 玻璃经过热处理后析出 $y\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 和 ZnAl_2O_4 2 种晶

相。随着 ZnO 含量的增加, ZnAl_2O_4 的 XRD 衍射峰逐渐增强, 说明该种晶相含量逐渐增加。

利用 FE-SEM 对玻璃陶瓷的晶粒形貌进行观察, 分析 ZnO 加入 YAS 玻璃对其析晶行为的影响。

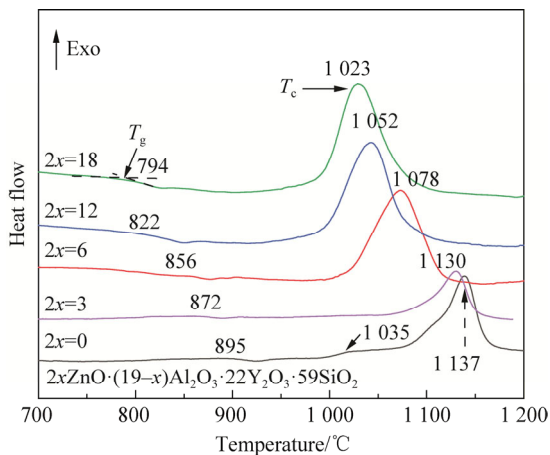


图 1 $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃的 DSC 曲线 (升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Fig. 1 DSC curves of $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glasses obtained at $10^\circ\text{C}/\text{min}$

图 3a~图 3b 为不含 ZnO($22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$) 样品经热处理(920°C 3 h+ 1035°C 2 h)后的 XRD 谱和 SEM 照片。由图 3a 可见, 其 XRD 谱中含有 2 个明显的弥散峰, 证实热处理工艺后的样品仍未

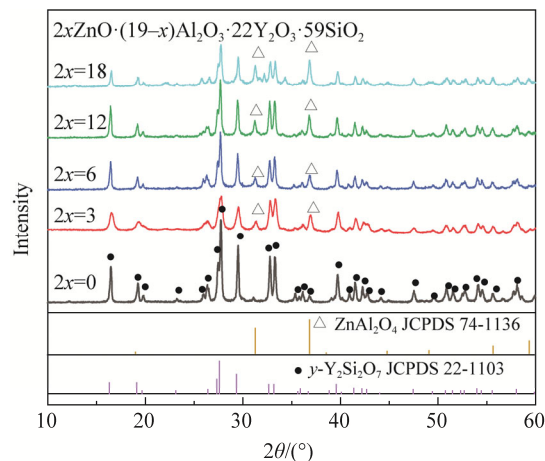
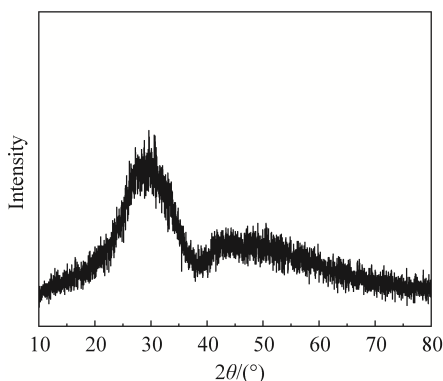
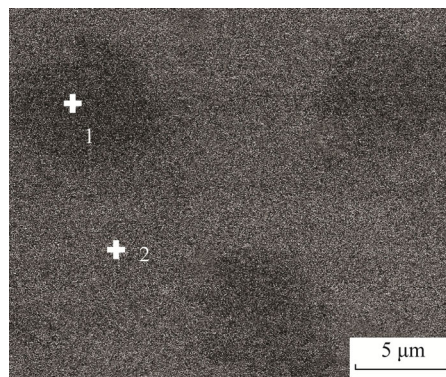


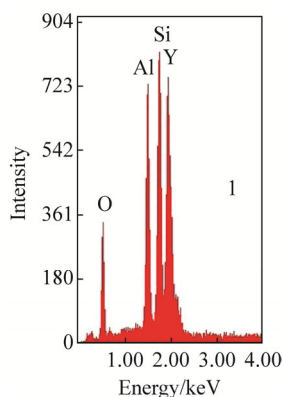
图 2 $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷的 XRD 谱
Fig. 2 X-ray diffraction (XRD) patterns of $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glass-ceramic



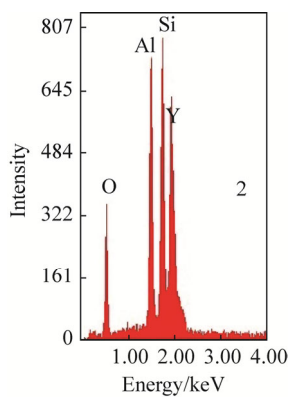
(a) XRD pattern



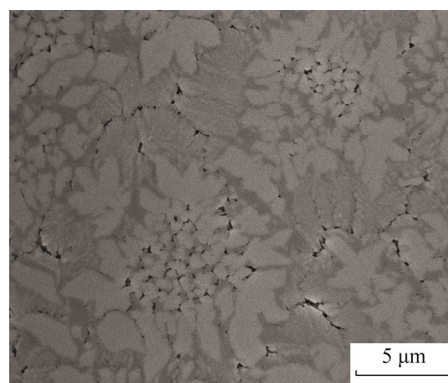
(b) SEM image



(c) EDS pattern of point 1 in Fig. 3(b)



(d) EDS pattern of point 2 in Fig. 3(b)



(e) SEM image

(a-d): The sample is obtained through the process (920°C 3 h+ 1035°C 2 h). (e): The sample is obtained through the process (920°C 3 h+ 1137°C 2 h).

图 3 $19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃经不同热处理工艺获得样品的 XRD 谱、SEM 照片、及微区 X 射线能谱

Fig. 3 XRD pattern, SEM images, and EDS spectra of the samples obtained through various heat treated processes for the $19\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glass

非晶相。由图 3b 可见, 热处理后的样品发生了大尺寸液滴型分相现象。图 3c~图 3d 为 $24.2\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 16.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 59.3\text{SiO}_2$ 和 $19.3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 22.9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 57.8\text{SiO}_2$ 的能谱。由图 3c~图 3d 可见, Y_2O_3 和 SiO_2 在分相区富集^[3]。图 3e 为不含 ZnO 玻璃通过提高晶化温度 ($920\text{ }^\circ\text{C}$ 3 h+ $1137\text{ }^\circ\text{C}$ 2 h) 获得样品的形貌, 发现析出的晶粒团聚在与图 3b 分相区相近大小的区域内, 说明不含 ZnO 基础玻璃析出 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶相的过程属于分相析晶机理, 这一点已经被我们之前的工作所证实^[3]。

图 4a~图 4f 为玻璃陶瓷的 SEM 照片。由图 4a~图 4f 可见, 随着 ZnO 加入到 YAS 玻璃中, 基础玻璃的分相晶化方式改变, 晶粒均匀且细小。在相同的热处理工艺 ($T_g+30\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 3 h, 然后在 T_c 保温 2 h), 随着 ZnO 含量的增加, 玻璃陶瓷的晶粒尺寸也逐渐减小。图 5 为不同 ZnO 含量玻璃陶瓷晶粒尺寸分布曲线。由图 5 可见, 不含 ZnO 玻璃陶瓷的粒径较大, 且粒径分布比较分散; 含氧化锌的 YAS 玻璃陶瓷的粒径明显比不含 ZnO 玻璃陶瓷的粒径小, 且粒径分布比较集中; 随着氧化锌含量的增加, 获

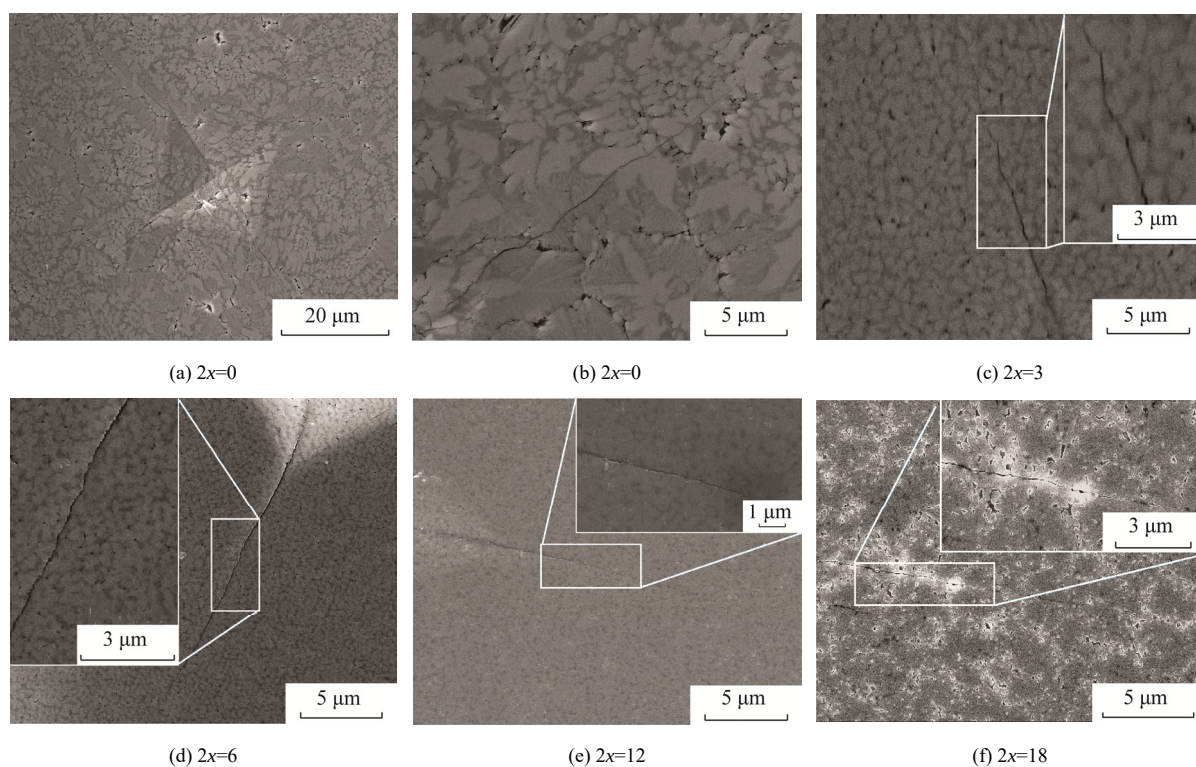


图 4 4.9 N 载荷下 $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷 Vickers 压痕的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of Vickers indentation under 4.9 N load in $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glass-ceramics

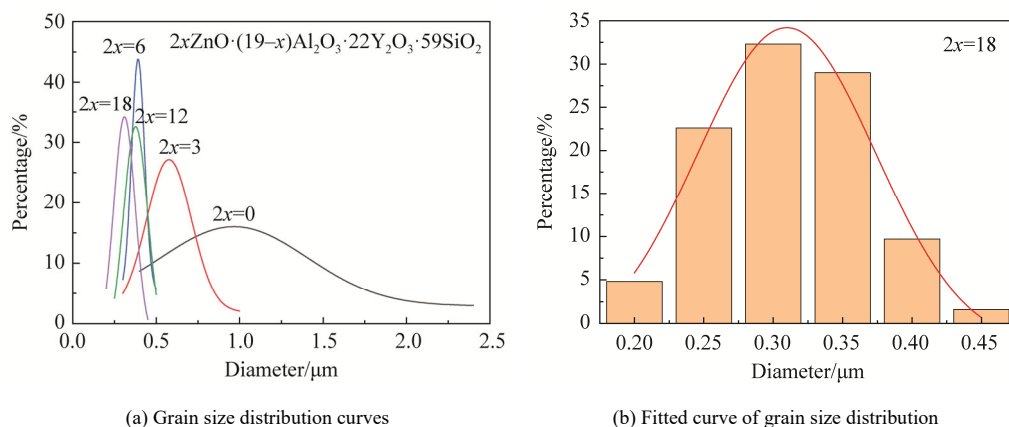


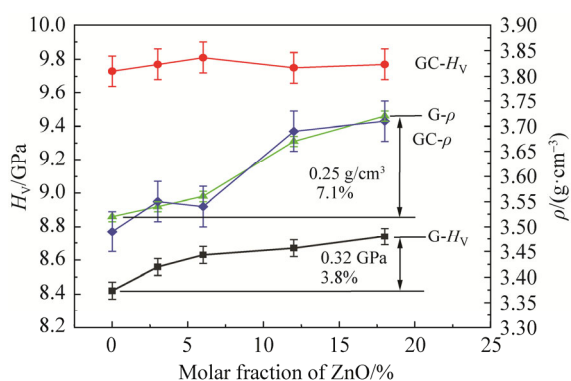
图 5 $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃陶瓷的晶粒尺寸分布曲线

Fig. 5 Grain size distribution curves of $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glass-ceramic

得玻璃陶瓷的晶粒尺寸逐渐减小。ZnO 在铝硅酸盐玻璃和镁铝硅酸盐玻璃体系^[15-16]中都起到了细化晶粒的作用,其原因可能是 ZnO 和 Al_2O_3 结合析出的 ZnAl_2O_4 起到了成核剂的作用。T. Alizadeh 等^[18]在研究铝硅酸盐玻璃时也发现,在不添加成核剂的情况下,通过成核和生长两步热处理可以制备析出 ZnAl_2O_4 纳米晶的透明微晶玻璃。

2.2 ZnO 含量对铝硅酸盐玻璃及微晶玻璃硬度和断裂韧性的影响

图 6 为玻璃和玻璃陶瓷的硬度和密度随 ZnO 含量变化趋势图。不含 ZnO 玻璃的硬度为 8.42 GPa; 用 ZnO 取代 Al_2O_3 时,玻璃的硬度逐渐增加,18%ZnO(摩尔分数)玻璃的硬度为 8.74 GPa。然而,玻璃硬度增加幅度并不明显,仅增加了 0.32 GPa (3.8%)。此时,玻璃所对应的密度也呈逐渐增大趋势,从 3.52 g/cm^3 增加到 3.72 g/cm^3 。当玻璃进行热处理制备成玻璃陶瓷后,玻璃的硬度提升到 9.73 GPa (不含 ZnO 玻璃陶瓷)。不同 ZnO 含量玻璃陶瓷的硬度没有明显差异。



G denotes glass. GC denotes glass-ceramic.

图 6 $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃和玻璃陶瓷的硬度(H_v)和密度(ρ)随 ZnO 含量变化图

Fig. 6 Dependence of hardness (H_v) and density (ρ) on ZnO content for $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glass and glass-ceramic

通过 SENB 断裂韧性(K_{Ic})测试方法,对 YAS 玻璃和玻璃陶瓷的断裂韧性进行了表征,测试结果如图 7 所示。对于 YAS 玻璃来说,随着 ZnO 的加入,玻璃的 K_{Ic} 逐渐降低; ZnO 的含量从 0 提升至 18%,玻璃的 K_{Ic} 从 $0.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 下降到 $0.71 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 。玻璃进行析晶热处理后,无 ZnO 样品的 K_{Ic} 从 $0.82 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 提升到 $1.16 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$,明显高于玻璃的断裂韧性。加入 ZnO 后,含 3%ZnO 玻璃陶瓷的 K_{Ic} ($1.42 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$) 相比于无 ZnO 玻璃陶瓷有了明显的提升(22%)。此外,随着 ZnO 含量的增加,玻璃

陶瓷的 K_{Ic} 逐渐增强;相比于无 ZnO 玻璃陶瓷,最大值达到 $1.92 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$,增幅 65%。

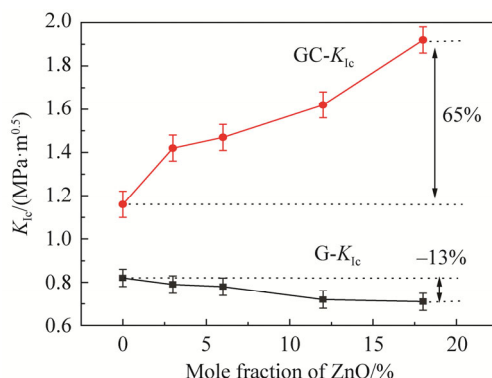


图 7 $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ 玻璃及玻璃陶瓷的断裂韧性(K_{Ic})随 ZnO 含量变化图

Fig. 7 Dependence of fracture toughness (K_{Ic}) on ZnO content for $2x\text{ZnO} \cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 59\text{SiO}_2$ glass and glass-ceramic

为了阐明玻璃陶瓷 K_{Ic} 提升的原因,对裂纹在玻璃陶瓷中的扩展方式进行了表征。通过 Vickers 硬度仪用 4.9 N 载荷的力在玻璃陶瓷中制造出裂纹,观察裂纹在玻璃陶瓷中的扩展方式。图 4a 为无 ZnO 玻璃陶瓷的典型 Vickers 压痕形貌。图 4b~图 4f 中的裂纹为各样品 Vickers 压痕中一条裂纹的扩展模式。由图 4 可见,无 ZnO 玻璃陶瓷形成的裂纹主要为穿晶裂纹,而含 3%、6%、12%和 18%ZnO 玻璃陶瓷形成的裂纹除了穿晶裂纹外,还存在大量绕晶裂纹。图 8 为根据上述结果绘制的裂纹在玻璃陶瓷中的扩展模式示意图。由图 8 可见,通过分相和晶粒生长形成的玻璃陶瓷,其晶粒大小和位置分布都不均匀,裂纹呈直线方式扩展,在相同的载荷下会形成较长的裂纹;裂纹在晶粒大小相近且位置分布均匀的玻璃陶瓷中传播时,会形成许多绕晶裂纹,从而增加了裂纹扩展过程中能量的消耗,形成的裂纹扩展距离相对较短;当晶粒变的更小时,绕晶裂纹变的更多,裂纹扩展距离最短。在玻璃陶瓷中,由于晶粒和周围残余玻璃相膨胀系数的差异会导致晶粒边界周围形成应力集中区域,特别是球形晶粒应力分布会使得应力集中更加显著,使裂纹更容易产生绕晶传输^[13-14]。随着晶粒尺寸的减小,小晶粒会产生更高的晶界面积以及与周围残余玻璃相的热膨胀不匹配,从而形成更多应力集中区域;此外,晶粒的尺寸减小,裂纹不容易从晶粒中间穿过。这些因素共同作用,导致小晶粒的玻璃陶瓷中绕晶裂纹更为普遍。

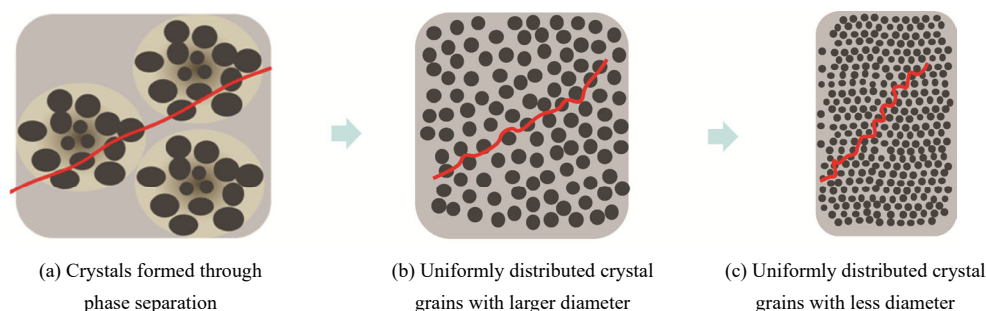


图 8 裂纹在玻璃陶瓷中的传播示意图

Fig. 8 Schematic diagram of crack propagation in glass-ceramics

3 结论

以 $22\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}19\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}59\text{SiO}_2$ (摩尔分数) 玻璃为基础玻璃, 用 ZnO 替换 Al_2O_3 制备了一系列组成为 $2x\text{ZnO}\cdot(19-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot22\text{Y}_2\text{O}_3\cdot59\text{SiO}_2$ ($2x=0, 3, 6, 12$ 和 18) 的玻璃; 通过核化和晶粒生长两步热处理工艺制备了一系列玻璃陶瓷。通过在 YAS 玻璃中引入 ZnO , 探索了 ZnO 对 YAS 玻璃晶化行为的影响, 以期提高玻璃陶瓷的断裂韧性。根据本工作的研究结果, 可以得出以下结论:

1) 随着 ZnO 逐渐取代 Al_2O_3 , YAS 玻璃的 T_g 和 T_c 都逐渐降低。加入 ZnO 后, YAS 玻璃从仅析出 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 晶相转变为析出 ZnAl_2O_4 和 $\gamma\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 2 种晶相, 析出的 ZnAl_2O_4 含量随着 ZnO 引入量的增加而增加。

2) 随着 $0\sim 18\%\text{ZnO}$ (摩尔分数) 的加入, YAS 玻璃的硬度从 8.42 GPa 提升到 8.74 GPa , 仅增加了 3.8% , 没有明显变化; 但是析晶后的玻璃陶瓷硬度提升较大, 为 9.73 GPa 。虽然随着 ZnO 的添加 YAS 玻璃的 K_{Ic} 从 $0.82\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 下降到 $0.71\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$; 但制备的含 ZnO 玻璃陶瓷的 K_{Ic} 具有明显提升, 最大值为 $1.92\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ 。

3) 通过玻璃陶瓷的 SEM 照片发现, 随着 ZnO 含量的增加, 析出的晶粒尺寸逐渐减小; 并且制备的玻璃陶瓷的晶粒越小, K_{Ic} 值越高。

参考文献:

- [1] HYATT M J, DAY D E. Glass properties in the yttria-alumina-silica system[J]. J Am Ceram Soc, 1987, 70(10): 283–287.
- [2] ARITA I H, WILKINSON D S, PURDY G R. Crystallization of yttria-alumina-silica glasses[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(12): 3315–3320.
- [3] ZHENG Q S, LIU Y C, LI M, et al. Crystallization behavior and IR structure of yttrium aluminosilicate glasses[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(2): 463–471.
- [4] WANG M T, ZHENG Q S, CHEN A Y, et al. Crystallization, thermal expansion and hardness of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses[J]. Ceram Int, 2021, 47(17): 25059–25066.

- [5] SUN L B, SHI X S, LIU X Y, et al. Joining of Cf/SiC composites and Si_3N_4 ceramic with $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass filler for high-temperature applications[J]. Ceram Int, 2021, 47(11): 15622–15630.
- [6] GOZZELINO L, CASALEGNO V, GHIGO G, et al. He-irradiation effects on glass-ceramics for joining of SiC-based materials[J]. J Nucl Mater, 2016, 472: 28–34.
- [7] MA Y J, YANG S B, MENG X Y, et al. Corrosion behavior and mechanism of the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system during long-term corrosion in water-oxygen environment at 1350°C [J]. Ceram Int, 2023, 49(17): 28344–28353.
- [8] FAN S W, LIU J L, MA X, et al. Microstructure and properties of SiCf/SiC joint brazed by Y-Al-Si-O glass[J]. Ceram Int, 2018, 44(7): 8656–8663.
- [9] WANG L, FAN S W, SUN H D, et al. Pressure-less joining of SiCf/SiC composites by $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass: Microstructure and properties[J]. Ceram Int, 2020, 46(17): 27046–27056.
- [10] ZHU W W, JIANG H F, ZHANG H, et al. Effect of TiO_2 and CaF_2 on the crystallization behavior of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramics[J]. Ceram Int, 2018, 44(6): 6653–6658.
- [11] HERRMANN M, LIPPMANN W, HURTADO A. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -based glass-ceramic fillers for the laser-supported joining of SiC[J]. J Eur Ceram Soc, 2014, 34(8): 1935–1948.
- [12] ZHANG J M, CHEN X W, YANG J S, et al. Enhanced wet-oxidation resistance of Y_2O_3 modified SiC ceramics by the formation of $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ protective layer[J]. J Eur Ceram Soc, 2023, 43(11): 4616–4626.
- [13] ESHELBY J D. The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion, and related problems[J]. Proc R Soc Lond A, 1957, 241(1226): 376–396.
- [14] SERBENA F C, ZANOTTO E D. Internal residual stresses in glass-ceramics: A review[J]. J Non Cryst Solids, 2012, 358(6/7): 975–984.
- [15] 汤李纓, 王静, 程金树, 等. ZnO 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃结构与透光性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(1): 147–151. TANG Liying, WANG Jing, CHENG Jinshu, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(1): 147–151.
- [16] GUI H, LI C, LIN C W, et al. Glass forming, crystallization, and physical properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glass-ceramics modified by ZnO replacing MgO [J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1397–1410.
- [17] American Society for Testing and Materials. ASTM C142—18 Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature[S]. America: ASTM International, 2018.
- [18] ALIZADEH T, SOLEIMANI F. Preparation of nano-glass ceramic in ZAS system without added nucleating agents[J]. J Non Cryst Solids, 2019, 520: 119465.

Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Zinc-Containing Yttrium Aluminosilicate Glasses

ZHENG Qingshuang¹, CHEN Shenglin¹, QIAO Ang¹, WANG Mitang², TAO Haizheng¹

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Extended Abstract

Introduction Yttrium aluminum silicate (YAS) glass ceramics, known for their high-temperature resistance, excellent hardness, and mechanical strength, attract wide attention as coating materials for bonding or protecting silicon carbide ceramics. The precipitation of the γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ crystalline phase in YAS glass, particularly in comparison with SiC, is advantageous due to the matched coefficients of thermal expansion between γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and SiC. This often leads to its use as a sintering aid or in anti-oxidation coatings for SiC. A glass composition with reported proportions of $22\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59\text{SiO}_2$ (in mole) has been designed to selectively precipitate only the γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ crystalline phase through process engineering, achieving a softening temperature exceeding $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$. However, this glass composition initially undergoes a droplet-type phase separation, resulting in the precipitation of γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ crystals in regions enriched with Y_2O_3 and SiO_2 . The large gap between these two phase-separated regions leads to non-uniform distribution of γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ grain sizes. The cross-sectional morphology exhibits a fibrous structure, which may affect the mechanical properties of the glass ceramics. Compared to fibrous structures, spherical grains have a higher stress distribution, providing the glass ceramics with greater strength. Previous studies have shown that TiO_2 and CaF_2 are unsuitable as nucleating agents for achieving uniform and fine grains in YAS glass. In this study, a base glass has a composition of $22\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59\text{SiO}_2$. The addition of ZnO into the base glass was found to inhibit large-sized phase separation in YAS glass, resulting in a significant refinement of precipitated grain sizes. This led to a substantial improvement in the fracture toughness of the glass ceramics. By observing the crack propagation patterns in the glass ceramics, the toughening mechanism has been elucidated.

Methods On the basis of the glass composition $22\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59\text{SiO}_2$, a series of glasses with varying compositions, $2x\text{ZnO}\cdot 22\text{Y}_2\text{O}_3\cdot (19-x)\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59\text{SiO}_2$ ($2x=0, 3, 6, 12, 18$, in mole), were obtained by gradually replacing Al_2O_3 with ZnO at a ZnO: Al_2O_3 ratio of 2:1. The glasses were subjected to a nucleation temperature ($T_g+30\text{ }^\circ\text{C}$) heat treatment for 3 h, followed by ramping to the crystallization peak temperature (T_c) and holding for 2 h to obtain glass ceramics for testing. Characteristic temperatures of the glasses were determined using DSC at a heating rate of 10 K/min . The glass ceramics, after fine polishing, were etched for 60 s in a 4% HF solution (volume fraction) and then subjected to SEM testing. Vickers hardness of the samples was measured under a 2.94 N load. Fracture toughness (K_{Ic}) of the samples was determined under the ASTM C-1421-01b standard.

Results and discussion As the amount of ZnO gradually increases, the glass transition temperature (T_g) and T_c of the glass decrease progressively. The addition of ZnO reduces both T_g and T_c of the YAS glasses, which is advantageous for lowering the sealing temperature when used in conjunction with SiC ceramics. XRD patterns, SEM images, and EDS patterns confirm that the mechanism for the precipitation of γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ in $22\text{Y}_2\text{O}_3\cdot 19\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 59\text{SiO}_2$ glass belongs to crystallization through phase separation. After the addition of ZnO to YAS glass, nearly spherical grains are precipitated, and the distribution of grains becomes more uniform. With increasing ZnO content, the grain size gradually decreases. The addition of ZnO has a minor impact on the hardness and density of both YAS glass and glass-ceramics. However, a significant improvement is observed in the fracture toughness of the glass ceramics, showing a 65% increase for the glass ceramic containing 18% ZnO compared to the YAS glass ceramic. In glass ceramics formed through phase separation and grain growth, both the size and distribution of grains are uneven. Cracks propagate in a straight-line manner, resulting in longer crack lengths under the same load. In contrast, when cracks propagate in glass ceramics with similar and evenly distributed grain sizes, numerous circumferential cracks around grains occur, leading to increased energy consumption during the crack propagation process and resulting in relatively shorter crack propagation distances.

Conclusions As ZnO gradually replaces Al_2O_3 , both the T_g and T_c of YAS glasses decrease. This leads to reduce the sealing temperature when used as sealing materials. With the addition of ZnO, the crystal phases deposited from the YAS glasses transitions from only the γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ grains to two phases, i.e., ZnAl_2O_4 and γ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. The content of precipitated ZnAl_2O_4 phase increases with the gradual introduction of ZnO. Although no significant increase in hardness was observed following the compositional change from 0 to 18% of ZnO (in mole), a distinct enhancement of about 1 GPa in hardness after crystallization occurs for the glass with ZnO. Despite a decrease in K_{Ic} of YAS glass from $0.82\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ to $0.71\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ with the addition of ZnO, the prepared glass ceramics with 18% ZnO (in mole) shows a significant enhancement of K_{Ic} , reaching a maximum value of $1.92\text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$. The microscopic mechanisms of this enhancement was then revealed by further investigation using SEM.

Keywords yttrium aluminosilicate; glass-ceramic; fracture toughness; hardness