

CaO 和 SrO 对 BaO–B₂O₃–SiO₂ 玻璃微观结构及性能的影响

杨 溢, 那 华, 郭恩霞, 吕金玉, 朱宝京, 韩 滨, 陈 玮, 王衍行, 徐 博

(中国建筑材料科学研究总院, 北京 100024)

摘 要: 随着三维高密度电子封装技术的发展, 低温共烧陶瓷基板与印制电路板之间的热失配问题日益凸显。开发兼具高热膨胀系数与优异低温烧结性能的微晶玻璃材料是解决该问题的关键。基于此, 本工作通过引入 CaO 和 SrO, 制备了一种可致密烧结、具有高热膨胀系数的 BaO–B₂O₃–SiO₂ 微晶玻璃, 并研究其烧结行为、析晶特性与性能调控机理。结果表明, CaO 和 SrO 的引入均可降低烧结起始温度(T_{is})和最大收缩温度(T_{ms}), 同时促使[BO₃]向[BO₄]转变, 提高微晶玻璃网络结构致密化程度和结晶度, 其中 SrO 对降低 T_{is} 和 T_{ms} 的作用更显著, CaO 对结晶度的提升作用更突出。当引入等摩尔比的 CaO 和 SrO 时, 样品在 800 °C 烧结 20 min 后表现出较优的综合性能: 其热膨胀系数达 $11.94 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (30~300 °C), 介电常数为 8.71 (1 MHz), 烧结密度为 $3.72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 抗折强度为 124.36 MPa。研究表明, CaO 和 SrO 的协同作用可有效调控 BaO–B₂O₃–SiO₂ 微晶玻璃的烧结行为及析晶特性, 使其在 800 °C 实现致密烧结, 同时具备高热膨胀系数, 可用于低温共烧陶瓷领域生瓷带的制备。

关键词: 钡硼硅微晶玻璃; 高热膨胀系数; 低温共烧陶瓷

中图分类号: TQ171 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2026)08-2910-10

网络出版时间: 2026-05-11



低温共烧陶瓷(LTCC)技术可实现高频率、高线路密度和高信号速度, 已广泛应用于无线通信与计算机领域的微电子设备中。然而, 传统 LTCC 基板的热膨胀系数($<7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)与印刷电路板(PCB)的热膨胀系数(12×10^{-6} ~ $16 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)存在显著差异^[1], 焊接热应力易诱发界面剥离, 削弱元器件与 PCB 之间的长期电连接可靠性。因此, 开发具有高热膨胀系数的 LTCC 封装材料具有重要的实际意义。

微晶玻璃兼具优异的力学性能、热稳定性和化学稳定性, 在 LTCC 材料中展现出较大的应用潜力^[2]。通过改变组分及工艺调控析晶行为, 可以精准调节微晶玻璃的热膨胀系数等物理性能, 从而提升材料的加工可控性和应用可靠性。由于 Ba²⁺ 半径大、场强小, BaO 具有较强的游离氧释放能力, 能够起到断网作用, 显著降低微晶玻璃的高温黏度^[3]。同时, 其具备高热膨胀系数计算因子($200 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 20~400 °C)^[4], 可以提高微晶玻璃整体的热膨胀性能。目前, BaO–Al₂O₃–B₂O₃、BaO–B₂O₃–

SiO₂ 和 BaO–Al₂O₃–SiO₂^[5] 等体系因具备高热膨胀系数($>12 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 20~400 °C), 广泛应用于无机高膨胀封装材料。其中, BaO–B₂O₃–SiO₂ 系微晶玻璃不仅具有较高的热膨胀系数, 还具备可调范围广等优点, 已成为多位研究者深入探讨的对象。例如, Chen^[6]通过在 BaO–B₂O₃–SiO₂ 体系中持续加入 SiO₂, 制备了一系列同时析出 β -石英和钡硅酸盐的高热膨胀系数(11×10^{-6} ~ $17 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 25~400 °C)微晶玻璃。然而, β -石英(50×10^{-6} , 20~300 °C)的大量析出导致该体系微晶玻璃的热膨胀系数变化曲线在 150~230 °C 出现突变, 偏离线性趋势。Li^[7]通过在 BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ 系微晶玻璃中引入 CaO, 发现随着 CaO 含量的增加, CaO 与 SiO₂ 反应生成次晶相(如 CaSiO₃, $6.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 20~300 °C), 抑制了 α -石英向 β -石英的转变, 进而抑制了材料整体的非线性膨胀, 减少了体积变化, 满足了 IC 封装对耐热冲击和机械强度的要求。其中, CaO 引入量为 10%(质量分数)的样品在 950 °C 烧结后表现出高密度($2.751 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、低介电常数(6.2)、低介电损

收稿日期: 2025-07-31。 修订日期: 2025-08-28。

第一作者: 杨 溢(2001), 男, 硕士研究生。

通信作者: 徐 博(1982), 男, 博士, 正高级工程师。

Received date: 2025-07-31. Revised date: 2025-08-28.

First author: YANG Yi (2001-), male, Master candidate.

E-mail: 19100193116@163.com

Correspondent author: XU Bo (1982-), male, Ph.D., Senior Engineer.

E-mail: cbmaxubo@163.com

耗(5×10^{-4})、高电阻率($3.8 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$)、高弯曲强度(154.1 MPa)和高热膨胀系数($12.38 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)等优异性能。然而, 950 $^\circ\text{C}$ 的烧结温度无法满足 LTCC 的低温烧结需求。Zhang 等^[8]通过调整 SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃中 SiO₂ 与 BaO 的比例, 发现烧结温度随 SiO₂/BaO 的降低而下降。当 SiO₂/BaO 为 0.69 时, 烧结激活能最低, 样品在 850 $^\circ\text{C}$ 烧结 10 min 后表现出良好的性能: 热膨胀系数为 $10.63 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (25~500 $^\circ\text{C}$), 介电常数为 16.24(1 MHz), 介电损耗为 3.39×10^{-3} (1 MHz), 弯曲强度为 138.80 MPa。上述研究表明, BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃在 LTCC 领域具有较大的应用潜力。然而, 如何在保证热膨胀系数变化曲线呈线性变化的同时, 兼具较高的热膨胀系数($>11 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)和较低的烧结温度($<900 \text{ } ^\circ\text{C}$), 仍是亟待解决的问题^[9]。本工作通过在 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃体系中引入 CaO 和 SrO, 探究 CaO、SrO 组分对微晶玻璃热学和力学性能的影响, 得到可用于高膨胀 LTCC 的微晶玻璃材料。

1 实验

1.1 样品制备

BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的具体化学组分如表 1

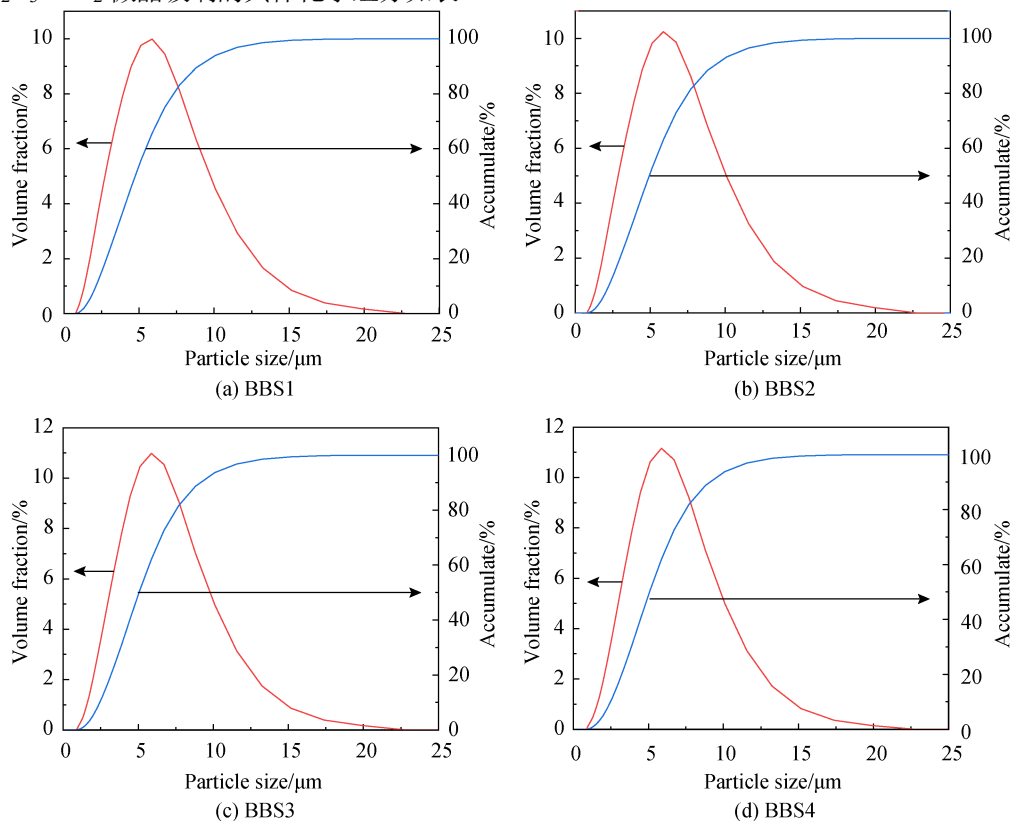


图 1 BaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃粉体烧结前的粒径分布图

Fig. 1 Particle size distribution images of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass powder before sintering

所示。实验所用原材料包括 BaCO₃、SrCO₃、CaCO₃、H₃BO₃ 以及 SiO₂, 均为分析纯试剂。首先, 将原料均匀混合, 在 1400 $^\circ\text{C}$ 下充分熔制 2 h, 确保熔体均化完全。随后, 将熔融混合物经水淬、干燥、研磨, 过筛后得到粒度小于 200 目的粉体。在粉体烧结过程中, 不同的粒径对应着不同的烧结速率^[10], 此外烧结过程中的析晶行为也受粉体粒径的影响^[11]。因此, 在烧结前确定粉体粒径的一致性尤为重要。图 1 为 BaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃粉体烧结前的粒径分布图, 样品 BBS1-BBS4 的粒径分布无显著差异, 中径(D_{50})分别为 4.73、4.91、5.03、5.08 μm , 表明本工作可忽略粒径差异对实验结果的影响。随后将粉体转移至模具, 在 20 MPa 压力下批量压制成直径为 20 mm 的片状样品及 5 mm $\times$ 5 mm $\times$ 50 mm 的条状样品。最后将样品在 800 $^\circ\text{C}$ 的空气中烧结 20 min。

表 1 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃化学组分

Table 1 Chemical composition of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

Number	BaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	SrO
BBS1	30	10	60		
BBS2	30	10	50	10	
BBS3	30	10	50		10
BBS4	30	10	50	5	5

x is mole fraction.

1.2 表征

采用激光粒度仪(Patic LA-960, Horiba)对研磨后的粉体粒径进行测量。采用热膨胀仪(Dilatometer, DIL 402 PC, Netzsch)测量样品的热膨胀系数。采用差示扫描量热仪(DSC, STA 449 F1, Netzsch)测定粉体的玻璃化转变温度(T_g)和析晶温度(T_c)。通过高温显微镜(HM867, TA)观察样品的烧结收缩行为。使用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA 250G, FEI)观察样品的微观形貌及析晶行为。采用拉曼光谱仪(Raman, LabRAM HR Evolution, Horiba)进一步探究样品的结构特征。通过X射线衍射仪(XRD, D8-ADVANCE, Bruker)测定样品中析出晶体种类。采用电子天平(JA5003)基于阿基米德排水法测量样品的密度。使用阻抗分析仪(E4990A, Agilent)测定样品的介

电性能。

2 结果及讨论

2.1 烧结行为

图2和图3分别展示了BaO–B₂O₃–SiO₂微晶玻璃在10 °C/min升温速率下的高温显微镜图像及烧结收缩曲线。根据烧结收缩曲线分析,所有样品在烧结开始前均表现出一定体积膨胀现象。与基础样品BBS1相比,引入CaO、SrO后,样品的烧结起始温度(T_{fs})显著降低至700 °C以下,对应烧结过程的起始,样品BBS2、BBS3的体积收缩分别在780 °C及760 °C前后达到最大,相较于样品BBS1的最大收缩温度(T_{ms})均有所降低,标志着烧结过程的结束。

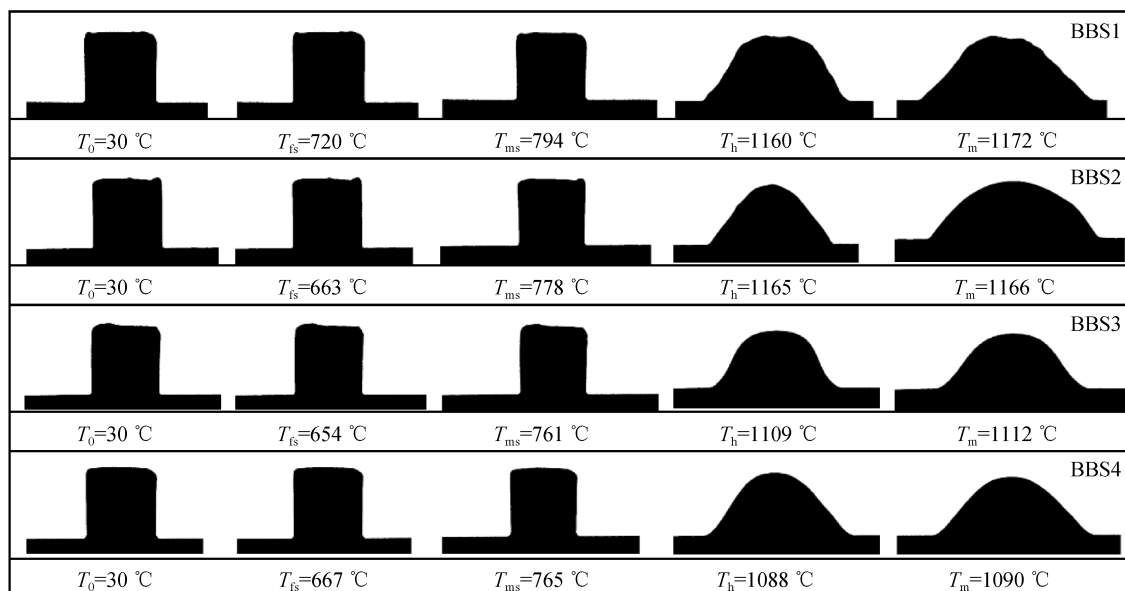


图2 10 °C/min升温条件下BaO–B₂O₃–SiO₂微晶玻璃的高温显微镜图像

Fig. 2 High-temperature microscopy images of BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics at a heating rate of 10 °C/min

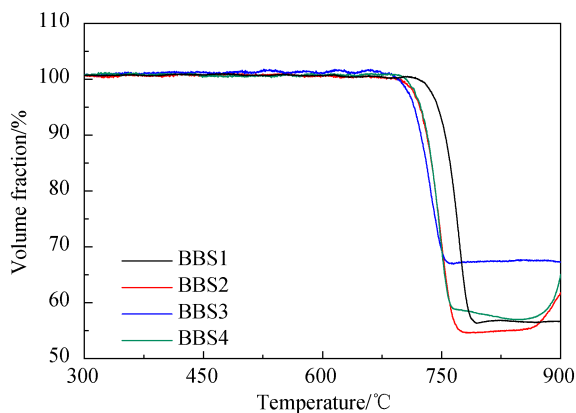


图3 10 °C/min升温条件下BaO–B₂O₃–SiO₂微晶玻璃的烧结收缩曲线

Fig. 3 Sintering shrinkage curves of BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics at a heating rate of 10 °C/min

引入CaO和SrO后,样品可在780~900 °C之间完成烧结,且保持体积稳定的温度范围显著缩小。为确保玻璃与陶瓷填料复合后的烧结温度仍符合应用要求,本工作选择800 °C作为烧结温度,该温度比LTCC基板常用烧结温度(850 °C)低50 °C,既能使玻璃粉体烧结致密,又能兼顾LTCC材料工艺需求。

相较于基础样品BBS1,样品BBS2~BBS4的 T_{fs} 和 T_{ms} 均显著降低。具体而言,样品BBS2的 T_{fs} 从720 °C降至663 °C, T_{ms} 从794 °C降至778 °C;样品BBS3的 T_{fs} 降至654 °C, T_{ms} 降至761 °C;样品BBS4的 T_{fs} 降至667 °C, T_{ms} 降至765 °C。上述结果表明不论是单独引入CaO、SrO,或是同时引入

二者,均有助于降低 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的烧结温度。其中 Sr²⁺ 半径更大,相较于 Ca²⁺ 极化率更强,可显著减少烧结所需的活化能,促进原子迁移,因而 SrO 相较于 CaO 对烧结温度的降低效果更为明显。

2.2 差热分析

图4为 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的 DSC 曲线。样品 BBS1~BBS4 的玻璃化转变温度(T_g)分别为 745、717、617 °C 和 633 °C。 T_c 表示样品烧结过程中吸热峰的起始温度,分别为 786、763、721 °C 和 728 °C,该温度与烧结收缩曲线的温度变化趋势一致,也可定性评估样品烧结温度的变化。4 组样品分别在 798、772、735 °C 和 741 °C 出现析晶峰,结合高温显微镜图像,样品经升温迅速转变为熔融状,其半球温度(T_h)与熔化温度(T_m)非常接近,表明样品在该温度区间存在析晶行为。随着 CaO 和 SrO 的引入,样品的析晶温度(T_c)均有不同程度的降低,其中样品 BBS3 的降幅最大,从 798 °C 降低至 735 °C,显著低于样品 BBS1,表明 SrO 对析晶过程有更大的促进作用。

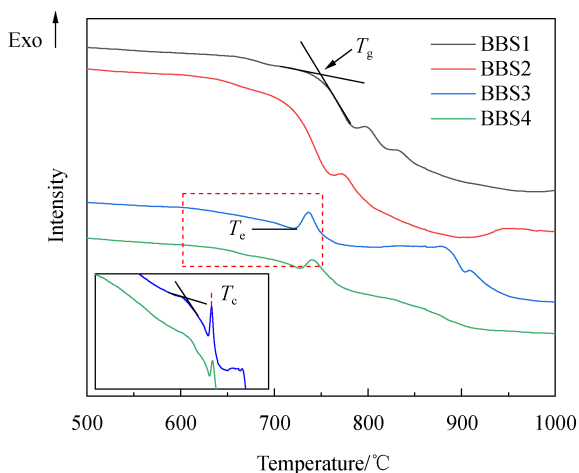


图4 10 °C/min 升温速率下 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics at a heating rate of 10 °C/min

图5展示了各样品的 DSC 特征温度及 T_c 和 T_g 之差(ΔT)。较高的 ΔT 值对应更长的成核时间,为玻璃结构的致密化提供了更宽的形成区间^[12]。引入 de 的 SrO 后,样品 BBS3 和 BBS4 的 ΔT 较 BBS1 显著增大,表明其具有更优的烧结性能;而样品 BBS2 的 ΔT 与样品 BBS1 差异不明显,说明样品 BBS4 中的 SrO 对烧结性能的提升起主要作用,进一步证实了 SrO 对烧结的促进能力显著强于 CaO。

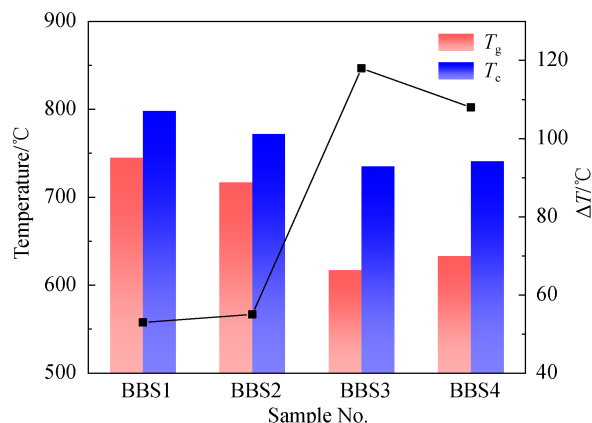


图5 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的热参数及 T_c 和 T_g 之差(ΔT) 变化曲线

Fig. 5 Thermal parameters of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics and variation curve of the difference between T_c and T_g (ΔT)

为了直观展示烧结温度与析晶温度之间的关系,图6为 10 °C/min 升温速率下,样品 BBS3 的烧结收缩曲线和 DSC 曲线。结果表明,样品从室温升温至 617 °C 时发生玻璃化转变,随后在 654 °C 开始烧结收缩,标志着烧结的开始;烧结过程中,样品于 721 °C 开始析出晶体,当温度持续升温至 761 °C 时,样品体积收缩达到最大,烧结过程结束;继续升温至 900 °C,样品内部大量晶体的析出使其保持体积相对稳定。

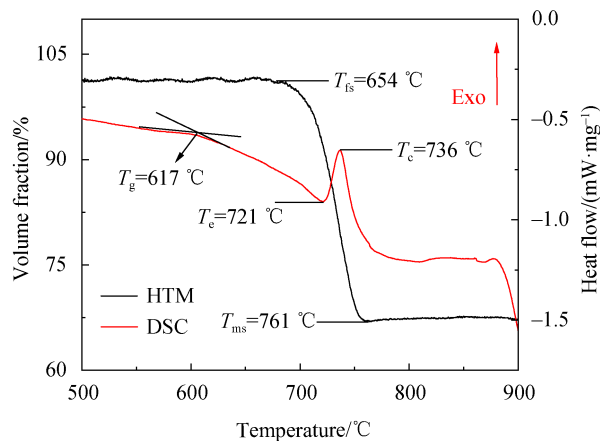


图6 10 °C/min 升温速率下样品 BBS3 的烧结收缩曲线和 DSC 曲线

Fig. 6 Sintering shrinkage and DSC curves of sample BBS3 at a heating rate of 10 °C/min

2.3 微观结构分析

图7为 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃在 800 °C 下烧结 20 min 后的 XRD 谱。结果表明,样品 BBS1 析出的主晶相为 Ba₂Si₄O₁₀,并伴随有次晶相 BaSi₂O₅ 的析出。当引入 CaO 后,样品 BBS2 的晶

相组成发生显著变化, 其次晶相种类保持不变, 主晶相转变为 $\text{Ba}_5(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ 。相比之下, 引入 SrO 的样品 BBS3 析出的主晶相转变为 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, 次晶相则包含 $\text{Ba}_5(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ 及 BaSi_2O_5 2 种晶相。而同时引入 CaO 和 SrO 的样品 BBS4, 主晶相同样为单一的 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, 并伴随有次晶相 BaSi_2O_5 的析出。

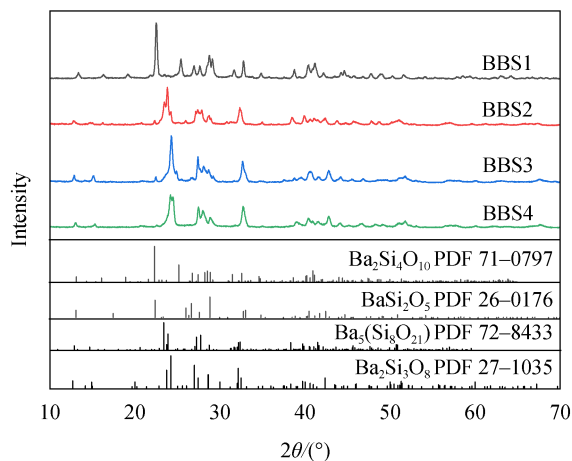


图7 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

采用 Jade9 软件对 XRD 谱进行 Rietveld 精修, 测得了样品 BBS1~BBS4 的结晶度分别为 69.49%、77.76%、72.93% 及 75.91%。随着 CaO 和 SrO 的引入, $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃的析晶程度均有所提高。其中, 样品 BBS2 的结晶度显著高于样品 BBS3, 而样品 BBS4 的结晶度介于两者之间。结果表明, CaO 对 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃析晶的促进作用强于 SrO 。

Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 作为网络修饰体, 其较高的场强显著增强了与氧离子的相互作用, 导致玻璃网络结构的解聚和局部有序化, 从而为晶核的形成提供了更多的驱动力^[13]。此外, 由于 Ca^{2+} 的离子半径较小, 更易嵌入玻璃网络间隙位点, 破坏 Si-O-Si 键并形成非桥氧(NBO), 从而降低玻璃网络的稳定性并促进析晶。同时 Ca^{2+} 的高场强和小离子半径使其更容易在玻璃中形成局部有序区域, 作为晶核形成的先驱体。这些因素共同作用, 使得 CaO 相较于 SrO 在促进 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃析晶方面表现出更强的效果。

图 8 为 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃烧结后的拉曼光谱。光谱中主要存在以下几个特征峰: 290~295、530~535、1060~1075 cm^{-1} 及 1356 cm^{-1} 附近的振动峰。此外, 样品 BBS2 和 BBS3 在 580~980 cm^{-1} 范围内分别出现 3 个较弱的振动峰, 而除样品 BBS3

外的其他样品在 1175 cm^{-1} 附近均出现弱峰。具体分析如下:

- 1) 293 cm^{-1} 附近的谱峰归属于 Ba^{2+} 的振动^[14];
- 2) 533 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} 附近的强峰与 Q^3 基团的对称振动有关^[15];
- 3) 1175 cm^{-1} 附近的弱峰(样品 BBS1、BBS2 和 BBS4)对应于 Q^4 基团的对称振动^[14];
- 4) 618、757 cm^{-1} 和 927 cm^{-1} 处的弱峰(样品 BBS2 和 BBS3)源自 Q^2 基团的对称振动^[16];
- 5) 1350~1380 cm^{-1} 范围内的谱峰对应于 $[\text{BO}_3]$ 的弯曲振动^[17]。

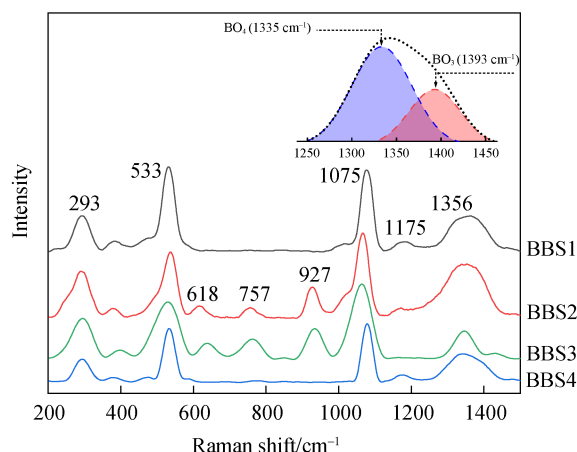


图8 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃 Raman 谱

Fig. 8 Raman spectra of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

结合 XRD 测试结果对拉曼光谱进行分析可知, 样品在 533 cm^{-1} 和 1075 cm^{-1} 处的强峰对应的 Q^3 振动基团均来源于 BaSi_2O_5 晶相^[15]。值得注意的是, 仅 $\text{Ba}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{26}$ 、 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 和 $\text{Ba}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}$ 等富含 Ba 的晶相才含有 Q^2 基团^[18]。因此, 可以推断样品 BBS2 和 BBS3 在 618、757 cm^{-1} 和 927 cm^{-1} 处的弱峰对应的 Q^2 振动基团来源于样品析出的 $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}$ 晶相。此外, Q^4 基团通常对应 SiO_2 晶相。与其他 3 个样品相比, 样品 BBS3 中未检测到 Q^4 基团(或其含量极低, 可能被 1075 cm^{-1} 处的强峰所掩盖)。在含有 Q^4 基团的样品中, 样品 BBS1 在 1175 cm^{-1} 附近的峰强最大, 这与其成分中 SiO_2 含量比其他样品均高出 10% 的结果一致。以样品 BBS1 为例, 1335 cm^{-1} 和 1393 cm^{-1} 处的谱峰分别对应于 $[\text{BO}_4]$ 和 $[\text{BO}_3]$ 的振动峰^[19-20]。与样品 BBS1 相比, 其余 3 个样品的 $[\text{BO}_3]$ 振动峰强明显降低, 而 $[\text{BO}_4]$ 振动峰强有所增加。这表明, SrO 和 CaO 的引入改变了硼的配位环境, 促使部分 $[\text{BO}_3]$ 逐渐向 $[\text{BO}_4]$ 转变^[17]。

图 9 为 $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃烧结后断面的

SEM 照片, 样品经 2%(质量分数) HF 腐蚀 50 s, 从图中可以观察到各样品析出不同种类、形貌和尺寸的晶粒。结合 XRD 结果可知, 样品 BBS1~BBS4 中针条状晶体均为 BaSi₂O₅ 晶相^[15], 对余下 3 种不同

形貌的晶相进行能谱分析, 结果如图 10 所示。经比对 XRD 结果及 3 点呈现出的不同 Ba/Si 元素比, Point 1~3 所代表的晶相分别为 Ba₂Si₄O₁₀、Ba₅(Si₈O₂₁) 以及 Ba₂Si₃O₈。

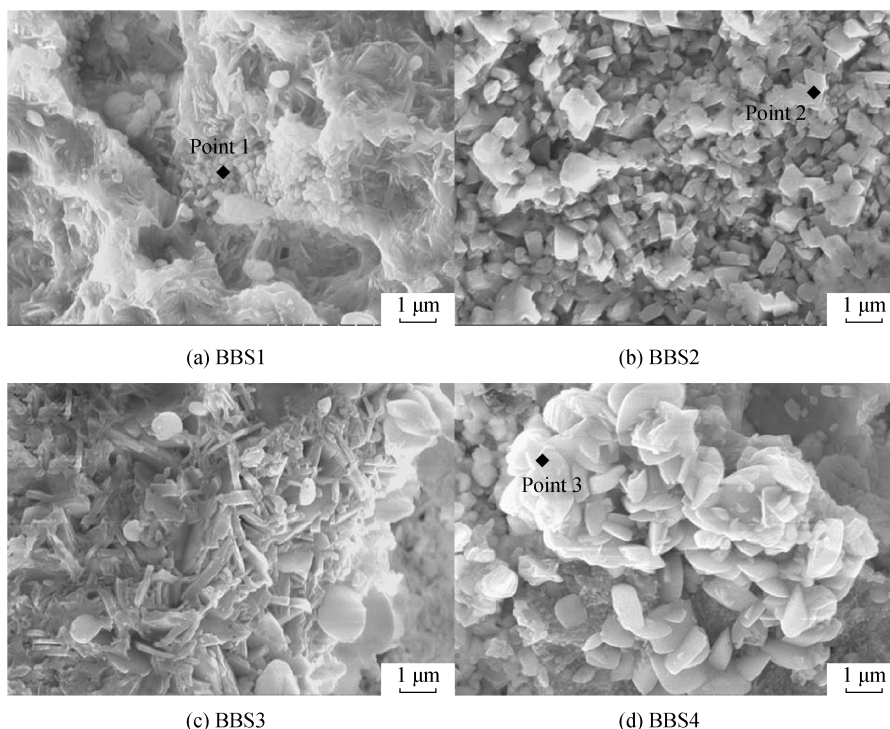


图 9 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

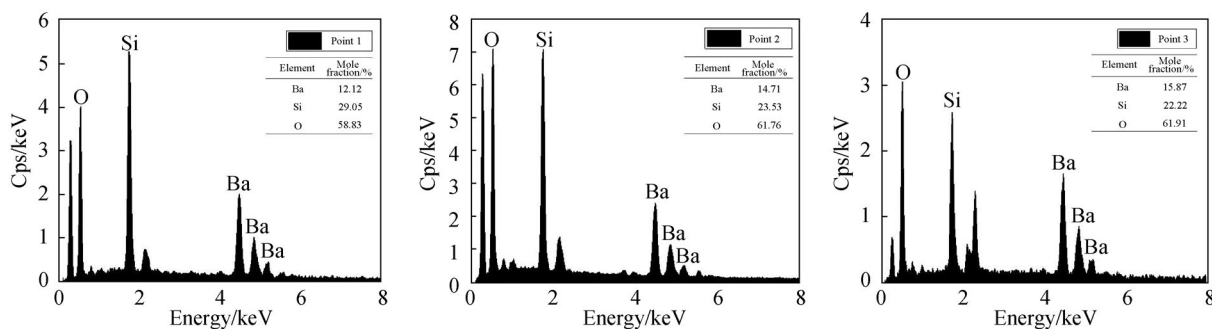


图 10 Points 1~3 的 EDS 分析

Fig. 10 EDS analysis of Points 1-3

在样品 BBS1 的 SEM 照片中, 可以观察到均匀分散的细小球粒状 Ba₂Si₄O₁₀ 晶相。对于引入 CaO 的样品 BBS2, 其主晶相转变为表面轮廓清晰的不规则状 Ba₅(Si₈O₂₁) 晶相。而在引入 SrO 的样品 BBS3 中, 圆片状 Ba₂Si₃O₈ 晶相逐渐析出, 并与针条状 BaSi₂O₅ 晶相及 Ba₅(Si₈O₂₁) 晶相互交错, 整体结构逐渐趋于致密。当同时引入 CaO 和 SrO 时, Ba₅(Si₈O₂₁) 晶相全部转变为圆片状 Ba₂Si₃O₈ 晶相, 使得样品 BBS4 的结构致密化程度进一步提高。从形貌上看, 样品 BBS1 表面存在较大的气孔, 整体

结构疏松孔隙率较高。然而, 随着 CaO 和 SrO 的引入, 样品的微观结构得到显著改善, 结晶度提高的同时, 晶粒排布更加密集紧凑, 样品整体的致密化程度提高。

2.4 热力学性能及电学性能分析

图 11 为 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的热膨胀曲线。样品 BBS1~BBS4 在 30~300 °C 温度范围内的热膨胀系数分别为 12.43×10^{-6} 、 11.52×10^{-6} 、 12.05×10^{-6} 、 $11.94 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。引入 CaO 和 SrO 后, 样品的热膨胀系数较 BBS1 降低 3.2%~7.3%。这一现象

归因于玻璃网络中 $[\text{BO}_3]$ 逐渐向 $[\text{BO}_4]$ 转变, 导致 $[\text{BO}_4]$ 含量增加。 $[\text{BO}_4]$ 作为玻璃网络连接体, 使网络结构更加紧密, 从而导致热膨胀系数降低^[21]。从晶相角度分析, BaSi_2O_5 、 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 和 $\text{Ba}_5(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ 的热膨胀系数分别为 12×10^{-6} 、 15×10^{-6} 、 $8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ^[22]。样品 BBS3 和 BBS4 中析出的 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 晶相使得其整体热膨胀系数高于以 $\text{Ba}_5(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ 为主晶相的样品 BBS2。而样品 BBS2 由于结晶度较高, 其热膨胀系数与样品 BBS3 和 BBS4 接近。此外, 根据阿本-干福熹法, SrO 的热膨胀系数计算因子($16 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 高于 CaO ($13 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), 因此玻璃相中同摩尔比的 SrO 对样品整体热膨胀系数的贡献更大, 使得样品 BBS3 的热膨胀系数略高于样品 BBS2。

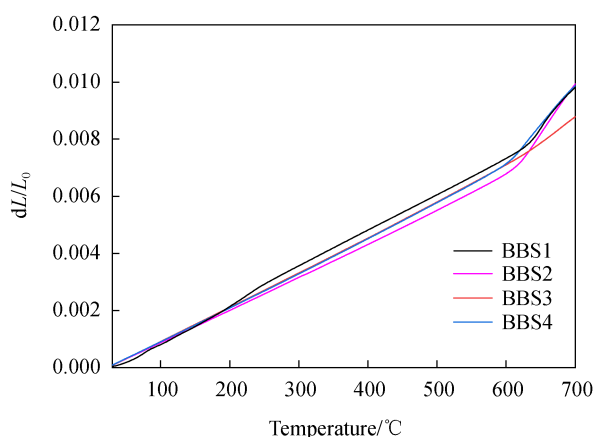


图 11 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的热膨胀曲线

Fig. 11 Thermal expansion curve of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

图 12 展示了 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃在 750 °C 和 800 °C 烧结 20 min 后的密度变化。当烧结温度为 750 °C 时, 由于 CaO (56.08 g/mol) 和 SrO (103.62 g/mol) 的分子量均高于 SiO_2 (60.08 g/mol), 同时 Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 的离子半径较大, 导致单位体积内的质量增加, 样品的整体密度增大。此外, 体系黏度的降低有利于烧结过程中原子的扩散, 促进气孔闭合, 降低孔隙率, 因此, 样品 BBS2、BBS3 和 BBS4 的烧结密度较样品 BBS1 均有不同程度的提高。尽管 CaO 的原子量低于 SrO , 但 Ca^{2+} 的离子半径小于 Sr^{2+} , 能够更紧密地填充玻璃网络间隙, 减少自由体积, 从而提高结构的致密性, 因此, 样品 BBS2 的烧结密度高于样品 BBS3。当烧结温度升至 800 °C 时, 样品 BBS3 及 BBS4 的烧结密度较 750 °C 烧结时均有所增加, 表明烧结温度的升高促使样品 BBS3 及 BBS4 烧结进一步致密化, 与 DSC 曲线分析中 T_c 和 T_g 之差(ΔT)的变化规律相符, 其中样品

BBS4 的烧结密度增至 $3.72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 呈现出更优的烧结性能。

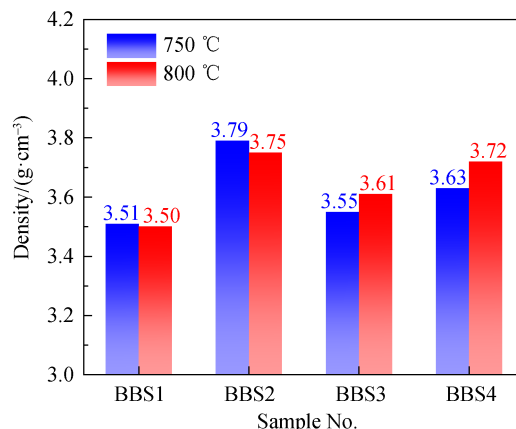


图 12 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃在 750 °C 和 800 °C 烧结的密度

Fig. 12 Densities of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics sintered at 750 °C and 800 °C

图 13 为 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃在 800 °C 烧结 20 min 后的介电常数(1 MHz)及抗折强度。样品 BBS1~BBS4 的介电常数分别为 6.51、6.77、7.82 和 7.24。 CaO 和 SrO 作为碱土金属氧化物, 其阳离子具有较高的极化率。当引入 CaO 或 SrO 时, 高极化率阳离子的比例增加, 导致整体介电常数提高。此外, 微晶玻璃的介电性能还与结晶度及晶相组成密切相关^[23]。 BaSi_2O_5 、 $\text{Ba}_5(\text{Si}_8\text{O}_{21})$ 和 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ 的介电常数分别为 6.7、7.3 和 8.2^[24]。结合 XRD 谱和 SEM 照片分析可知, 引入 CaO 或 SrO 后, 样品 BBS3 的主晶相转变为 $\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_8$, 使其介电常数从 6.77 增至 7.82; 结合样品烧结密度及 SEM 照片分析可知, 同时引入 CaO 和 SrO 后的样品 BBS4 致密化程度最大, 离子迁移极化程度较低, 整体介电常数较样品 BBS3 有所降低。

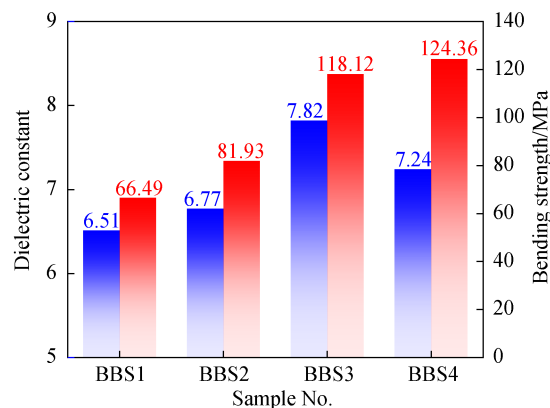


图 13 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的介电常数及抗折强度
Fig. 13 Dielectric constant and bending strength of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics

样品 BBS1~BBS4 的抗折强度分别为 66.49、81.93、118.12 MPa 和 124.36 MPa。微晶玻璃的抗折强度主要取决于其结晶度和孔隙率^[25]。随着组分中 CaO 及 SrO 的引入, 样品 BBS2~BBS4 的稳定性降低、结晶度增大, 内部析出的晶体显著增强了样品的整体强度。然而结合 XRD 谱以及 SEM 照片分析可知, 尽管样品 BBS2 具有高达 77.76% 的结晶度, 但其内部仍残留较多孤立气孔, 导致致密化程度低于样品 BBS3 和 BBS4, 这归因于 Ca²⁺降低黏度的同时, 析晶速率过快, 部分晶粒过早形成骨架, 阻碍了残余玻璃相的黏性流动与烧结致密化^[26]。此外, 样品 BBS3 和 BBS4 中针条状 BaSi₂O₅ 晶相含量明显增多, 与 Ba₂Si₃O₈ 晶相相互交错, 晶粒排布紧密, 孔隙率较样品 BBS2 显著降低, 结构更加致密, 其抗折强度较样品 BBS2 有较大提升。

图 14 展示了 BaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃粉体烧结后的硬度, 以及相同组分玻璃熔融退火后的硬度。对比可知, 样品 BBS1~BBS4 的烧结后的硬度分别为 657.36、836.29、881.51 HV 和 953.88 HV, 相同组分玻璃熔融退火后的硬度分别为 745.91、865.83、954.54 HV 和 972.77 HV, 使用不同方法制备的样品, 其硬度变化趋势一致。经熔融退火的样品在冷却过程中形成无孔隙的均质非晶态结构, 其硬度较内部残留闭口气孔或晶界缺陷的烧结样品更高。

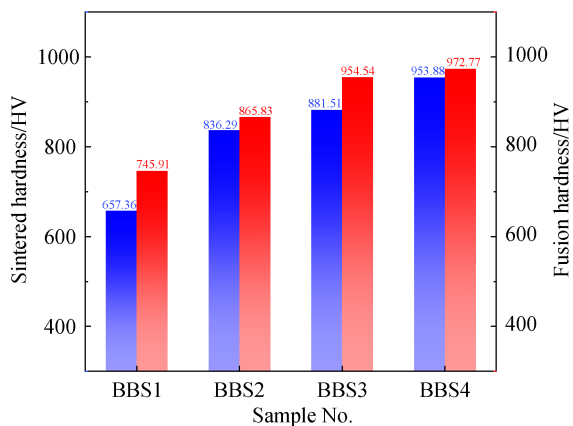


图 14 BaO-B₂O₃-SiO₂ 玻璃粉体烧结后的硬度及相同组分玻璃熔融退火后的硬度

Fig. 14 Sintered hardness of glass with the same composition of BaO-B₂O₃-SiO₂ glass power

微晶玻璃的硬度还取决于玻璃网络的聚合程度^[27]。随着样品整体结晶度的增大, 样品 BBS2~BBS4 的整体硬度较样品 BBS1 有较大提升。结合拉曼光谱分析结果可知, 由于[BO₃]向[BO₄]的转变, 样品 BBS2~BBS4 的玻璃网络结构较样品 BBS1 更

加致密。进一步通过 SEM 照片对比分析可知, 尽管样品 BBS2 具有较高的结晶度, 但其内部孔隙率明显高于样品 BBS3 及 BBS4。样品 BBS4 具有最紧密的网络结构和最少的内部缺陷, 因此其抗折强度为 124.36 MPa, 维氏硬度为 953.88 HV, 均为所有样品中的最高值。

3 结论

成功制备了可以在 800 °C 烧结致密的 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃, 并系统研究了 CaO 和 SrO 对其烧结行为、析晶特性及性能的影响, 主要结论如下:

1) 引入 CaO 和 SrO, BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的烧结起始温度(T_k)和最大收缩温度(T_{ms})显著降低。SrO 相较于 CaO 对烧结性能的促进作用更为显著。

2) CaO 和 SrO 的引入显著改变了 BaO-B₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的微观结构。基础样品 BBS1 的主晶相为 Ba₂Si₄O₁₀, 引入 CaO 后, 样品 BBS2 的主晶相变为 Ba₅(Si₈O₂₁), 而引入 SrO 的样品 BBS3 及同时引入 CaO、SrO 的样品 BBS4 主晶相均为 Ba₂Si₃O₈。此外, CaO 和 SrO 的加入使得玻璃网络结构更加紧密, 引入 CaO 后的样品 BBS2 结晶度最高, 达到 77.76%, 表明 CaO 相较于 SrO 对析晶具有更大的促进作用。

3) 当同时引入 5%(摩尔分数) CaO 和 5% SrO, 并在 800 °C 下烧结 20 min 后, 样品展现出优异的性能: 热膨胀系数为 $11.94 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (30~300 °C), 介电常数为 8.71, 以及最致密的网络结构: 烧结密度为 $3.72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 抗折强度为 124.36 MPa, 维氏硬度为 953.88 HV。本工作证实 CaO 和 SrO 的协同作用能够有效调节微晶玻璃的烧结行为、析晶特性及性能, 适用于 LTCC 生瓷带的制备。

参考文献:

- [1] SON J Y, KANG D, JEONG H, et al. Effect of thickness in the SAC 305 plated layer on the interfacial reaction and mechanical properties of the CCSB joint assembled onto the OSP surface finished FR-4 PCB board[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2024, 35(7): 470.
- [2] HÖLAND W, BEALL G. Glass-ceramic technology[M]. Westerville, OH: American Ceramic Society, 2002: 229-318.
- [3] 周筱丽. 高膨胀封接微晶玻璃的研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2012.
- ZHOU Xiaoli. Study on sealing glass-ceramic of high thermal expansion coefficient[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2012.
- [4] 干福熹. 无机玻璃物理性质计算和成分设计[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1981.
- [5] 夏冬, 王中俭, 孔凡正, 等. BaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃/SiO₂ 高膨胀低温共烧陶瓷研究[J]. 玻璃与搪瓷, 2011, 39(2): 1-6.

- XIA Dong, WANG Zhongjian, KONG Fanzheng, et al. Glass Enamel, 2011, 39(2): 1–6.
- [6] CHEN S, ZHU D G. Phase formation and properties of the BaO–B₂O₃–SiO₂ and–Al₂O₃ ceramics prepared *via* an aqueous suspension route[J]. J Alloys Compd, 2012, 536: 73–79.
- [7] LI B, TANG B, XU M J. Influences of CaO on crystallization, microstructures, and properties of BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass–ceramics[J]. J Electron Mater, 2015, 44(10): 3849–3854.
- [8] ZHANG B, HE F, CAO X H, et al. Effect of SiO₂/BaO ratio on sintering behavior, crystallization behavior, and properties of SrO–BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2021, 47(13): 19043–19051.
- [9] 唐波, 李波. ZrO₂ 掺杂对钡硼硅系微晶玻璃性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(12): 1650–1655.
- TANG Bo, LI Bo. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(12): 1650–1655.
- [10] PASCUAL M J, DURÁN A, PASCUAL L. Sintering process of glasses in the system Na₂O–B₂O₃–SiO₂[J]. J Non Cryst Solids, 2002, 306(1): 58–69.
- [11] FERNANDES R G, REIS R M C V, TOBAR R R, et al. Simulation and experimental study of the particle size distribution and pore effect on the crystallization of glass powders[J]. Acta Mater, 2019, 175: 130–139.
- [12] GOEL A, RAJAGOPAL R R, FERREIRA J M F. Influence of strontium on structure, sintering and biodegradation behaviour of CaO–MgO–SrO–SiO₂–P₂O₅–CaF₂ glasses[J]. Acta Biomater, 2011, 7(11): 4071–4080.
- [13] ZHOU Z W, LIN Y X, GUO J F, et al. Influence of R²⁺ (R = Mg, Ca, Sr) partial substitution for Ba²⁺ on structures and the thermal properties of BaO–Al₂O₃–SiO₂–B₂O₃ LTCC materials[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2022, 33(6): 3198–3207.
- [14] ZAHARESCU M. Vitreous and glass-ceramics materials in the SiO₂–Al₂O₃–MeO–M₂O type system [J]. J Optoelectron Adv M, 2012, 14(7–8): 603–612.
- [15] LI B, LI W, ZHENG J G. Effect of SiO₂ content on the sintering kinetics, microstructures and properties of BaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics for LTCC application[J]. J Alloys Compd, 2017, 725: 1091–1097.
- [16] MOULTON B J A, RODRIGUES A M, SAMPAIO D V, et al. The origin of the unusual DSC peaks of supercooled barium disilicate liquid[J]. Cryst Eng Comm, 2019, 21(17): 2768–2778.
- [17] 操芳芳, 马立云, 曹欣, 等. SiO₂/B₂O₃ 质量比对低介电封装玻璃性能的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 199–201.
- CAO Fangfang, MA Liyun, CAO Xin, et al. Mater Rev, 2019, 33(S1): 199–201.
- [18] MOULTON B J A, SILVA L D, SABINO S R F, et al. Unusual crystallization pathways revealed in six barium disilicate (BaSi₂O₅) glasses[J]. Ceram Int, 2023, 49(7): 10852–10863.
- [19] SUBHADRA M, KISTALAH P. Infrared and Raman spectroscopic studies of alkali bismuth borate glasses: Evidence of mixed alkali effect[J]. Vib Spectrosc, 2012, 62: 23–27.
- [20] ZHANG B, HE F, CAO X H, et al. The effect of TiO₂ and B₂O₃ on sintering behavior and crystallization behavior of SrO–BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics[J]. Ceram Int, 2022, 48(5): 7013–7023.
- [21] QI S S, CHENG H R, YANG K Y, et al. Effects of Bi₂O₃–ZnO–B₂O₃–SiO₂ glass addition on the sintering and microwave dielectric properties of ZnZrNb₂O₈ ceramics for LTCC applications[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2019, 30(7): 6411–6418.
- [22] GORELOVA L A, BUBNOVA R S, KRIVOVICHEV S V, et al. Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with tetrahedrally coordinated Si atoms[J]. J Solid State Chem, 2016, 235: 76–84.
- [23] XIA W S, ZHANG L Y, WANG Y, et al. Extrinsic effects on microwave dielectric properties of high-Q MgZrTa₂O₈ ceramics[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2016, 27(11): 11325–11330.
- [24] WEN T L, LUO Y L, ZENG Z H, et al. Evolution of phase transformation on microwave dielectric properties of BaSi_xO_{1+2x} ceramics and their temperature-stable LTCC materials[J]. Crystals, 2023, 13(6): 870.
- [25] LU J S, LI Y D, ZOU C M, et al. Effect of heating rate on the sinterability, crystallization, and mechanical properties of sintered glass–ceramics from granite waste[J]. J Therm Anal Calorim, 2019, 135(4): 1977–1985.
- [26] WEI M J, HE F, CAO X H, et al. Structure and sintering behavior of BaO–SrO–B₂O₃–SiO₂ sealing glass for Al₂O₃ ceramic substrates[J]. Ceram Int, 2022, 48(19): 27718–27730.
- [27] BAHRAMI S, ZAKERI M, FAEGHINIA A, et al. Spark plasma sintering of silicon nitride/barium aluminum silicate composite[J]. Ceram Int, 2017, 43(12): 9153–9157.

作者贡献声明:

杨 溢: 论文构思、撰写初稿、软件使用
 那 华: 调查研究、设计实验方案
 郭恩霞: 调查研究、绘制图表
 吕金玉: 设计实验方案、验证
 朱宝京: 设计实验方案、验证
 韩 滨: 获取资助、监督指导
 陈 玮: 提供资源、监督指导
 王衍行: 监督指导、审阅与修订
 徐 博: 设计研究方法、监督指导、审阅与修订

Effects of CaO and SrO on Crystallization Behavior, Microstructure and Properties of BaO–B₂O₃–SiO₂ Glass-Ceramics

YANG Yi, NA Hua, GUO Enxia, LV Jinyu, ZHU Baojing, HAN Bin, CHEN Wei, WANG Yanhang, XU Bo
 (China Building Materials Academy, Beijing 100024, China)

Extended Abstract

Introduction Low-temperature co-fired ceramic (LTCC) technology becomes a cornerstone in the fabrication of high-frequency, high-density microelectronic devices. However, a critical challenge lies in a thermal expansion mismatch between conventional

LTCC substrates (typically $<7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) and printed circuit boards (PCBs, $12\text{--}16 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), leading to interfacial delamination and compromised reliability. To address this issue, developing LTCC materials with high and linear thermal expansion coefficients is essential. Among some potential candidates, BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics stand out due to their tunable properties and relatively high thermal expansion. Nevertheless, achieving dense sintering at $<900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, while maintaining a high thermal expansion coefficient ($>11 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), remains a key obstacle. This study was to investigate the synergistic effects of incorporating CaO and SrO into BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics on the sintering behavior, crystallization characteristics, and overall performance for LTCC applications.

Methods Four glass compositions were designed based on the BaO–B₂O₃–SiO₂ system at different additions of CaO and SrO (in mole fraction), *i.e.*, BBS1 (baseline), BBS2 (with 10% CaO), BBS3 (with 10% SrO), and BBS4 (with 5% CaO and 5% SrO). Raw materials including BaCO₃, CaCO₃, SrCO₃, H₃BO₃, and SiO₂ were melted at $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 2 h, quenched, and ground into powders with a consistent particle size ($D_{50} \approx 5 \text{ }\mu\text{m}$). The powders were pressed into pellets and bars, then sintered at $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ for 20 min. The sintering behavior was analyzed by high-temperature microscopy and dilatometry. The glass transition (T_g) and crystallization (T_c) temperatures were determined by differential scanning calorimetry (DSC). The phase identification and crystallinity were evaluated by X-ray diffraction (XRD), and the microstructural features were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The thermal expansion, density, dielectric properties, flexural strength, and hardness were measured to assess the performance of the sintered glass-ceramics.

Results and Discussion The introduction of CaO and SrO significantly lowers the onset (T_b) and maximum shrinkage (T_{ms}) temperatures, with SrO having a more pronounced effect. For instance, T_b decreases from $720 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (BBS1) to $654 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (BBS3), and T_{ms} decreases from $794 \text{ }^{\circ}\text{C}$ to $761 \text{ }^{\circ}\text{C}$. This indicates enhanced sintering kinetics due to the larger ionic radius and higher polarizability of Sr^{2+} , which facilitates atomic mobility and reduces activation energy. The results of DSC reveal that the addition of CaO and SrO also decreases T_g and T_c , with SrO again exhibiting a greater influence. The ΔT ($T_c - T_g$) value, which reflects the processing window for sintering, is increased in SrO-containing samples, indicating an improved sinter-ability.

The XRD patterns show that the baseline sample (BBS1) primarily crystallizes into Ba₂Si₄O₁₀, while CaO addition (BBS2) promotes the formation of Ba₅(Si₈O₂₁), and SrO addition (BBS3) and co-addition (BBS4) favor forming Ba₂Si₃O₈. The crystallinity increases due to CaO and SrO incorporation, reaching a maximum of 77.76% in BBS2, indicating that CaO is more effective in promoting crystallization due to its smaller ionic radius and higher field strength, which enhances network disruption and nucleation. The Raman spectra confirm a structural transformation from [BO₃] to [BO₄] units, indicating a more connected and dense glass network.

The microstructural analysis reveals that the baseline sample has a porous structure with dispersed spherical crystals. In contrast, CaO and SrO additions lead to denser microstructures with interlocked crystal morphologies. Particularly, BBS4 exhibits a uniform distribution of plate-like Ba₂Si₃O₈ crystals and reduced porosity, contributing to its superior mechanical properties.

Thermal expansion coefficients ($30\text{--}300 \text{ }^{\circ}\text{C}$) range from $11.52 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ to $12.43 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, with BBS4 showing a balanced value of $11.94 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. The slight decrease compared to the baseline is attributed to the increased [BO₄] content and denser structure. The dielectric constants at 1 MHz vary between 6.51 and 7.82, with BBS3 showing the maximum value due to its high-polarizability Sr^{2+} and Ba₂Si₃O₈ phase. The flexural strength and hardness are significantly improved in CaO- and SrO-modified samples, with BBS4 achieving the maximum values (*i.e.*, 124.36 MPa and 953.88 HV). These enhancements are attributed to increased crystallinity, reduced porosity, and optimized crystal interlocking.

Conclusions This study demonstrated that the co-incorporation of CaO and SrO into BaO–B₂O₃–SiO₂ glass-ceramics effectively modulated their sintering and crystallization behaviors, enabling dense sintering at $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. SrO played a dominant role in lowering sintering temperatures, while CaO was more effective in promoting crystallization. The synergistic effect of both oxides led to a glass-ceramic with a high thermal expansion coefficient (*i.e.*, $11.94 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), excellent mechanical strength (*i.e.*, 124.36 MPa), and favorable dielectric properties (*i.e.*, 8.71 at 1 MHz), making it highly suitable for LTCC applications. The findings could provide a promising pathway for developing high-performance, low-temperature sintering glass-ceramics with tailored thermal and mechanical properties.

Keywords barium borosilicate glass-ceramics; high thermal expansion; low-temperature co-fired ceramics