

阳离子场强对 BaO-SiO₂-Ln₂O₃ 微晶玻璃 结构及高温性能影响

杨艳国^{1,2}, 任海深¹, 何代华², 林慧兴^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093)

摘要: SiO₂-BaO 基微晶玻璃以其膨胀系数高、耐高温性能优异而成为耐高密封领域研究的热点, 但稀土氧化物对该类封接玻璃改性的影响研究尚不多见。本工作研究不同高阳离子场强(Cation field strength, CFS)的稀土氧化物取代传统碱土氧化物 BaO 对新型富稀土—SiO₂-BaO-Ln₂O₃(SBLn, Ln=La、Sm、Er、Yb)系列玻璃的网络结构、结晶行为、微观结构和高温性能的影响。随着稀土阳离子场强由 2.82(La³⁺)增大到 3.98(Yb³⁺), SBLn 玻璃的玻璃转变温度(T_g)、析晶起始温度(T_x)、析晶峰值温度(T_p)均逐渐增加, 说明高稀土阳离子场强有利于提高 SBLn 玻璃的热稳定性。四类富稀土 SBLn 玻璃的结晶相均由 BaSiO₃ 和 BaSi₂O₅ 相组成, 随稀土阳离子场强增大, BaSiO₃ 相减少、BaSi₂O₅ 相增多, 稀土元素只存在于玻璃相中, 不参与晶相析出。随着稀土阳离子场强增加, SBLn 微晶玻璃的热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE)由 $12.52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 增大到 $13.13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (30~800 $^{\circ}\text{C}$), 但析晶量下降导致软化温度从 1313.5 $^{\circ}\text{C}$ 降至 1174.1 $^{\circ}\text{C}$ 。总之, 富稀土微晶玻璃材料高热膨胀系数大于 $12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、软化温度均高于 1150 $^{\circ}\text{C}$, 且在 700 $^{\circ}\text{C}$ 高温下的直流电阻率大于 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, 说明富稀土微晶玻璃密封材料具有在固体氧化物燃料电池、氧传感器、铂薄膜热敏电阻器等高温场景下的应用前景。

关键词: 耐高温密封材料; 富稀土微晶玻璃; 阳离子场强; 高温电阻率

中图分类号: TQ174 文献标志码: A

Effect of Cation Field Strength on Structure and High-temperature Properties of BaO-SiO₂-Ln₂O₃ Glass-ceramic

YANG Yanguo^{1,2}, REN Haishen¹, HE Daihua², LIN Huixing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Inorganic Functional Material and Device, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: The SiO₂-BaO-based glass-ceramics have become the focus of research in the field of high sealing resistance due to their high expansion coefficient and excellent high resistance, but the effect of rare earth oxide on modification of this kind of sealing glass-ceramics is rarely reported. Here, the effects of rare earth elements with different cation field strength (CFS) replacing traditional alkaline-earth oxide BaO on the network structure, crystallization properties, microstructures, and high-temperature resistivity of a new type of rare-earth

收稿日期: 2023-01-29; 收到修改稿日期: 2023-02-15; 网络出版日期: 2023-04-03

基金项目: 国家自然科学基金(52002387) National Natural Science Foundation of China (52002387)

作者简介: 杨艳国(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: 203613015@st.usst.edu.cn

YANG Yanguo (1998-), male, Master candidate. E-mail: 203613015@st.usst.edu.cn

通信作者: 林慧兴, 研究员. E-mail: huixinglin@mail.sic.ac.cn; 任海深, 副研究员. E-mail: renhaishen@mail.sic.ac.cn

LIN Huixing, professor. E-mail: huixinglin@mail.sic.ac.cn;

REN Haishen, associate professor. E-mail: renhaishen@mail.sic.ac.cn

rich-SiO₂-BaO-Ln₂O₃ (SBLn, Ln=La, Sm, Er, Yb) series glass were studied. With the increase of rare earth cation field from 2.82 in La³⁺ to 3.98 in Yb³⁺, the glass transition temperature (T_g), crystallization initiation temperature (T_x) and crystallization peak temperature (T_p) of SBLn glass are increased, implying that the SBLn glass with higher rare earth cation field strength is more stable. Crystalline phases of the four SBLn glasses are composed of BaSiO₃ and BaSi₂O₅ phases. When rare-earth cation field strength increases, the BaSiO₃ phase decreases while the BaSi₂O₅ phase increases. Rare-earth elements only exist in the glass phase and do not participate the crystal phase precipitation. The crystallization amount decreases with the increase of rare earth cation field, coefficient of thermal expansion (CTE) of SBLn glass-ceramic increases from $12.52 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ to $13.13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (30–800 $^\circ\text{C}$), but softening temperature decreases from 1313.5 $^\circ\text{C}$ to 1174.1 $^\circ\text{C}$. In short, the CTE, softening temperature and DC resistivity at 700 $^\circ\text{C}$ of the SiO₂-BaO-Ln₂O₃ glass-ceramics are greater than $12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 1150 $^\circ\text{C}$ and $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$, respectively, indicating that the rare-earth-rich glass-ceramic sealant has a promising application prospect in the field of high sealing resistance, such as solid oxide fuel cell, oxygen sensors, platinum thin-film thermistor under elevated temperature.

Key words: high-temperature resistant sealant; rich rare-earth glass-ceramics; cation field strength; high temperature resistivity

封接玻璃以其优异的电绝缘性、物理化学稳定性以及成分-性能可调控等优点,成为能够实现金属、陶瓷、复合材料之间可靠连接的中间过渡材料,是最先进的密封材料,并广泛应用于电子封装和集成电路、OLED 显示、航空航天、汽车、固体氧化物燃料电池、氧/氮氧传感器等领域^[1-2]。研究发现,持久稳定的封接界面要求材料间的热膨胀系数(Coefficient of thermal expansion, CTE)匹配。目前,有两种典型的商用密封玻璃体系,包括热膨胀系数为 $3 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 的 SiO₂-B₂O₃ 玻璃体系(康宁 7070 和 Elan 28#)和热膨胀系数为 $8.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 的 Na₂O-BaO-SiO₂ 玻璃体系(Elan 13#和 NEG ST)。当使用温度从 25 $^\circ\text{C}$ 升高到 350 $^\circ\text{C}$ 时,这两种体系密封玻璃的体积电阻率从 $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 降至 $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 导致其最高使用温度限制在 350 $^\circ\text{C}$ 以内。更糟糕的是,当操作温度高于玻璃转变温度 T_g 时,由于碱或碱土金属离子在玻璃网络结构中迁移,使玻璃转变为导体。因此,随着温度升高,优异的高温电阻率以及匹配的热膨胀系数已成为高温封接玻璃应用的关键因素。

密封玻璃的部分微晶化可提高其高温黏度、力学性能及高温电阻率,是实现传感器在高温、高振动、高辐射、高温冲击等恶劣环境下使用的唯一途径^[3],如与不锈钢、高温合金、ZrO₂ 陶瓷配套的 $8.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 12 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 富碱土硅酸盐微晶玻璃和富碱土铝硅酸盐微晶玻璃,与铜合金、钢匹配的 $11 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C} \sim 22 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ Li₂O-ZnO-SiO₂ 微晶玻璃体系。在微晶玻璃密封材料中, SiO₂-BaO 基微晶玻璃体系可以析出热膨胀系数较高($10 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

$\sim 14 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$)的相,包括 BaSiO₃、BaSi₂O₅、Ba₂Si₃O₈、Ba₅Si₈O₂₁、Ba₄Si₆O₁₆ 等,常用作不锈钢、高温合金钢和 Y₂O₃ 稳定 ZrO₂ 陶瓷(YSZ)高膨胀密封材料^[4]。然而玻璃形成体氧化硼不利于高温性能,氧化铝会形成低膨胀钽长石相,导致与基材膨胀系数不匹配,产生裂纹,这些都不利于微晶玻璃与基材的高温封接。近年来的研究发现,稀土氧化物具有高于碱金属和碱土金属氧化物的阳离子场强(Cation field strength, CFS),既具有对[SiO₄]四面体结构的断网作用,又可对玻璃结构产生集聚效应,形成 Si-O-Ln 或 Ln-O-Ln 单元^[5],从而提高玻璃的高温性能及化学稳定性。此外由于稀土离子本身具有较高的离子场强度和较大的离子半径以及电负性,又可作为玻璃结构中的改性剂对玻璃结构进行改性,从而有利于提高玻璃的热膨胀系数。Ghosh 等^[6]报道在 BCABS 玻璃中添加 La₂O₃ 可以增加玻璃的黏度,进而抑制玻璃在较高温度下结晶。Lofaj 等^[7]研究了不同 CFS 稀土离子对 Re-Si-Mg-O-N 玻璃流变性能的影响,发现玻璃的显微硬度与玻璃转变温度 T_g 随着 CFS 增加而增大。Ramesh 等^[8]研究了不同 CFS 稀土对 Ln-Si-Al-O-N 玻璃结构性能影响,结果表明随着阳离子场强增大,玻璃的密度、硬度、 T_g 、黏度均增大。Iftekhar 等^[9]研究了稀土 CFS 对稀土铝硅酸盐 RE₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 结构性能影响,同样发现高 CFS 会使玻璃 T_g 和维氏硬度增大,同时还使 ²⁹Si 的半峰宽增加。这些结果都可以归因于游离氧增加引起了非桥接氧(NBO)增加。

本课题组前期研究了不同 Si/Ba 比对 La₂O₃-BaO-SiO₂(LBS)微晶玻璃结构性能的影响^[10]。

场强由 $CFS=\nu/r^2$ 给出, 其中 ν 和 r 分别代表离子价数和半径^[7-9], 稀土离子的阳离子场强(CFS)(表 1)会显著影响硅酸盐玻璃的析晶行为、热膨胀系数、力学性能、电性能等性能^[9,11]。本研究采用高温熔融-快速淬冷法制备 SiO₂-BaO-Ln₂O₃(SBLn)玻璃, 系统研究了稀土离子 La³⁺、Sm³⁺、Er³⁺、Yb³⁺对 SBLn 微晶玻璃的结构、致密化、膨胀系数、析出相和高温电阻率的影响。

1 实验方法

1.1 样品制备

不同稀土氧化物的摩尔比为 50SiO₂-45BaO-5Ln₂O₃(SBLn, Ln=La、Sm、Er、Yb)玻璃组分分别记为 SBLa, SBSm, SBEr, SBYb, 如表 2 所示。采用高温熔融-淬冷法, 按照摩尔比将纯度>99%的二氧化硅、碳酸钡、氧化镧/氧化钐/氧化铒/氧化镱原料换算为质量比后精确称量 1 kg 均匀混合后, 置于高温升降炉中加热至 1600 °C 保温 2 h 后冷轧得到均匀澄清的玻璃碎渣。将玻璃碎渣与酒精按照 1 : 1.2 的质量比一同置于行星球磨机中球磨 3 h 后烘干得到玻璃粉。将玻璃粉加入质量分数 6%的 PVB 酒精溶液(质量分数 10%)均匀混合, 过 60 目(ϕ 0.25 mm)筛得到造粒粉, 将玻璃粉倒入特制钢模具中使用液压机压制成所需形状, 再置于马弗炉中在 450 °C 排胶 2 h 后加热至 750~1200 °C 保温 2 h 得到微晶玻璃样品。

1.2 分析表征

使用 FT-IR-8000 型傅里叶红外光谱仪测试样品 400~2000 cm⁻¹ 波段的红外吸收峰。采用德国 NERZSCH 公司生产的 DSC404C 型差示扫描量热分析仪分析材料的热性能, 升温速率为 10 °C/min。根据阿基米德排水法原理测定微晶玻璃的体积密度。使用德国布鲁克公司制造的 D8 ADVANCE 高分辨

表 1 稀土阳离子场强

Table 1 Cation field strength of rare earth	
Rare earth ions	Cation field strength, CFS
Ba ²⁺	1.41
La ³⁺	2.82
Sm ³⁺	3.23
Er ³⁺	3.87
Yb ³⁺	3.98

表 2 BaO-SiO₂-Ln₂O₃ 的组分表(%, 摩尔分数)

Table 2 Composition of BaO-SiO ₂ -Ln ₂ O ₃ (%, in mol)						
Sample	SiO ₂	BaO	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Er ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃
SBLa	50	45	5			
SBSm	50	45		5		
SBEr	50	45			5	
SBYb	50	45				5

率粉末 X 射线衍射仪测试样品物相, 采用 Cu K α 射线。利用 FEI 公司的 Magellan 400 FESEM 电子扫描显微镜观察样品的表面形貌, 并辅以能谱仪 EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)对样品中晶相的组成做定性和定量分析。采用德国 NETZSCH 公司 DIL402C 型热膨胀仪测定试样的热膨胀系数, 升温速率为 5 °C/min。采用高阻测量系统(HRMS-1000I 型, Partulab, 武汉)测量直流电阻率。

2 结果与讨论

2.1 成玻区间

将原料混合均匀置于 5 mL 的氧化铝坩埚在 1600 °C 下保温 2 h 后淬冷得到不同组分的 BaO-SiO₂-Ln₂O₃ 材料, 通过直接观察法(图 1(a))结合 XRD 方法确定 SBLn 成玻区间。烧结后还完全是粉体状态的为不可成玻组分, 呈现出均匀澄清、透明态的组

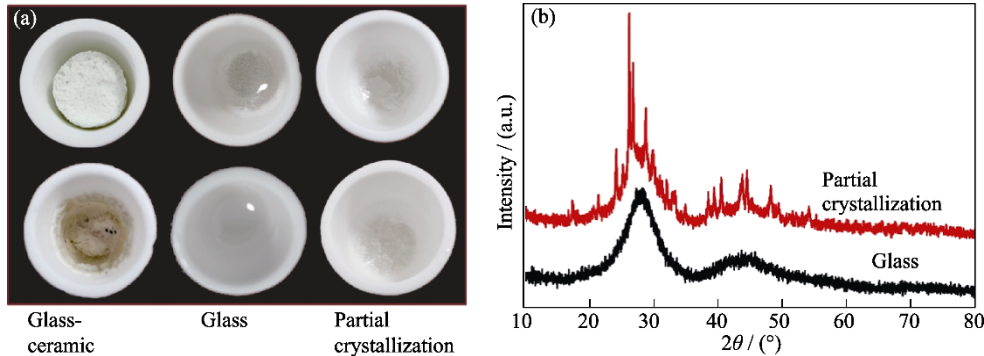


图 1 在 1600 °C 下保温 2 h 熔制的 SBLn 玻璃实物图(a)和 SBLn 玻璃与部分微晶化玻璃的 XRD 图谱(b)
Fig. 1 Photos of SBLn glasses melted at 1600 °C for 2 h (a) and XRD patterns of glass and partial crystallization SBLn glass (b)

分为可成玻组分, 介于两者之间的为微晶状玻璃。当肉眼无法判断是否成玻时, 借助 XRD 辨别: 整个 XRD 图谱都为宽而弥散的峰, 属于玻璃态, 而出现窄而尖的衍射峰, 则属于半玻状态, 如图 1(b)所示。

根据以上方法得到的 SBLn 的成玻区间如图 2 所示, 从图中可发现, 四种玻璃的成玻区位置大致相同, 都在富 Si 区, 均匀澄清玻璃的 SiO_2 的含量占比均大于摩尔分数 40%, 而稀土氧化物的含量最多不超过摩尔分数 20%。对比四类玻璃的成玻区间发现, 玻璃成玻区间随着稀土阳离子场强的增大而缩小, 并且重心逐渐靠近(50% SiO_2 , 40% BaO , 10% Ln_2O_3 , 摩尔分数)。这主要因为 SiO_2 是该玻璃体系中唯一的网络形成体, 其含量如果太少就不足以构成整个网络结构, 即不可成玻璃。稀土离子在网络结构中的改性剂作用, 可破坏网络形成体 $[\text{SiO}_4]$ 结构, 提供非桥氧。稀土氧化物相比 SiO_2 具有很高的物质的量, 添加过多会导致所有 $[\text{SiO}_4]$ 被破坏, 也就无法形成玻璃结构。而稀土离子场强越强, 它对

玻璃网络结构的破坏力越强^[12], 所以高场强的稀土离子成玻区间更小。

2.2 网络结构

图 3 为不同稀土阳离子场强的 SBLn 玻璃在 400~1400 cm^{-1} 波段的傅里叶红外光谱图, 在 460、720、860、904 和 1050 cm^{-1} 处观察到红外振动峰, 表 3 给出了各振动峰对应的振动模式。在 SBLn 玻璃体系中, 只有 SiO_2 可以 $[\text{SiO}_4]$ 形式构成玻璃网络结构。460 cm^{-1} 处的振动峰对应 Si-O-Si 键的弯曲振动; 720 cm^{-1} 处的微小振动峰由 O-Si-O 键的伸缩振动引起, 随着稀土阳离子场强增大, 该峰值强度增强; 在 860 和 904 cm^{-1} 处出现的振动峰是由具有两个非桥氧的 Si-O^- 伸缩振动引起, 其峰强度随着稀土 CFS 的增大而变弱; 1050 cm^{-1} 处的振动峰是由 Si-O-Si 反对称伸缩振动引起, 并且随着稀土阳离子场强增大而增强, 这是因为高场强的稀土离子对玻璃网络结构中离子的聚集作用更明显。根据上述讨论, SBLn 玻璃体系的网络结构由 Si-O-Si 、 Si-O^- 和 O-Si-O 桥带组成。

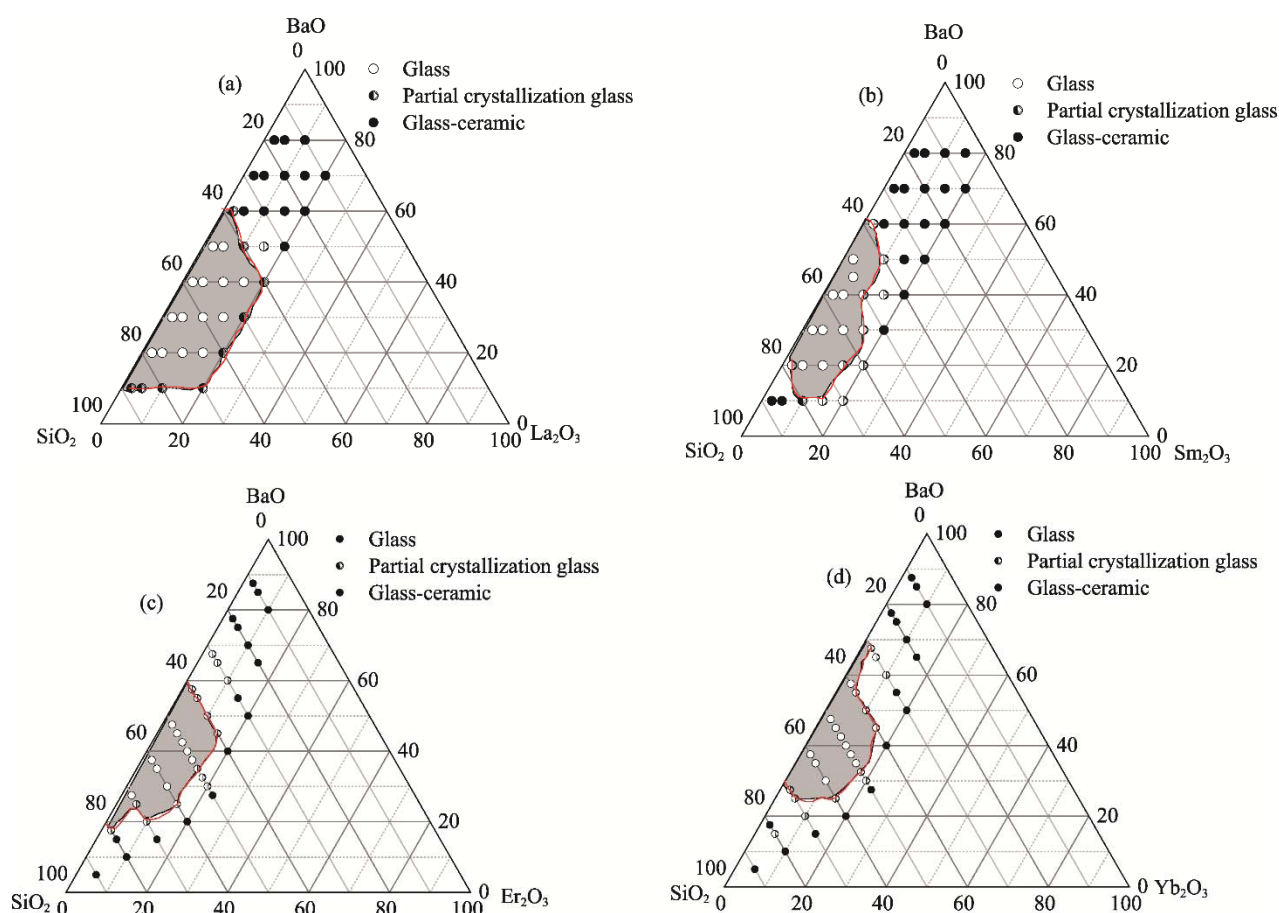


图 2 SBLn 玻璃的玻璃形成区
Fig. 2 Glass forming areas of SBLn glass system
(a) SBLa; (b) SBSm; (c) SBEr; (d) SBYb

表 3 红外光谱振动峰对应振动模式及化学键类型
Table 3 Corresponding vibration mode and chemical bond type of FT-IR spectra for SBLn

Peak position/ cm ⁻¹	Chemical bond type	Ref.
460–510	Si–O–Si and O–Si–O bending vibration modes	[13–15]
720–820	Si–O–Si symmetric stretching of bridging oxygen	[13–15]
830–940	Si–O ⁻ stretching with two non-bridging oxygens	[13–15]
1050–1100	Si–O–Si anti-symmetric stretching of bridging oxygen within the tetrahedra	[13–15]

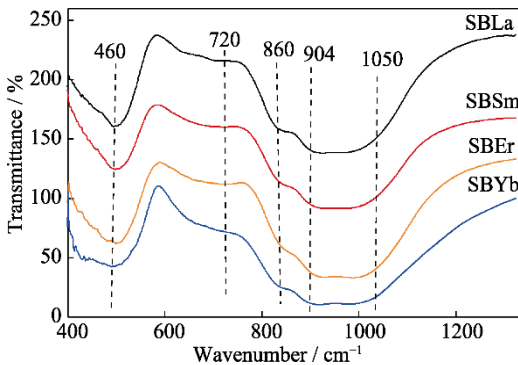


图 3 SBLn 玻璃在 400~1400 cm⁻¹ 波段红外光谱图
Fig. 3 Infrared spectra of SBLn glass in the wavelength range of 400–1400 cm⁻¹

2.3 结晶行为

2.3.1 差热行为分析

图 4 和表 4 分别是 SBLn 玻璃从室温到 1200 °C 的差热分析图和差热分析数据。从差热分析图中, 可发现四种玻璃的玻璃转变温度(T_g)、析晶起始温度(T_x)、析晶峰值温度(T_p)。随着稀土 CFS 增大, SBLn 的玻璃转变温度从 755 °C 逐渐升高至 814.8 °C。这是由于高配位数和电负性的稀土离子会升高 T_g , 而稀土离子场强越大, 这种效果越明显^[16]。SBLn 的析晶起始温度随着稀土离子场强的增大由 850.3 °C 升高至 920.6 °C, 稀土离子场强大的稀土氧化物会推迟玻璃析晶, 并且随着稀土离子场强的增大, 析晶峰 T_p^1/T_p^2 峰面积比越来越小, 相差的温度也越来越大。这两个析晶峰分别对应两种晶相的析出, 随着稀土 CFS 增加, T_p^2 对应的晶相占比越来越大。析晶起始温度和玻璃转变温度的差值 ΔT 可以用来表征玻璃的稳定程度, ΔT 越大意味着该玻璃越稳定, 越不易析晶^[17]。从表中计算结果得知, 稀土场强越大, 其对应的玻璃越稳定。最主要的原因是稀土离子对玻璃网络结构中氧离子的聚集作用随着场强的增加被放大, 作用力超过了它作为改性剂的破坏作用。

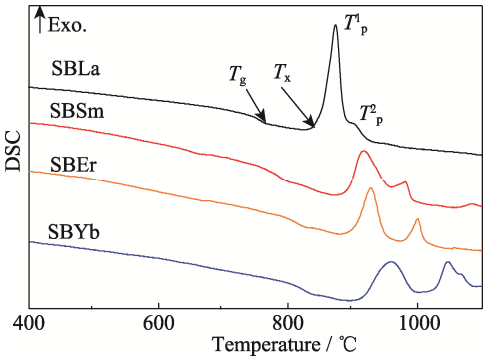


图 4 SBLn 玻璃差热分析图
Fig. 4 Differential thermal analysis of SBLn glass

表 4 SBLn 玻璃差热分析数据

Table 4 Differential thermal analysis data of SBLn glass

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_p^1/^\circ\text{C}$	$T_p^2/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
SBLa	755.0	850.3	873.4	900.1	95.3
SBSm	784.0	891.7	918.0	968.2	97.7
SBEr	794.8	894.8	923.4	982.5	100.0
SBYb	814.8	920.6	959.3	1046.6	105.6

2.3.2 X 射线衍射(XRD)分析

图 5 为 SBLn 玻璃在 750~1150 °C 保温 2 h 的 XRD 图谱。从图中可发现, SBLa 和 SBSm 玻璃在 800 °C 开始析出初始析晶相 BaSiO₃ (PDF26-1402), 并且随着温度升高出现 BaSi₂O₅ 相 (PDF 70-0176), 晶相逐渐增多, 峰强度增大, 直到 1150 °C。SBEr 和 SBYb 玻璃在 850 °C 才开始析出晶相, 初始相也同样为 BaSiO₃ 相, 晶相随温度升高不断生长直到 1150 °C。初始析出的 BaSiO₃ 相对应 850~950 °C 处的 T_p^1 析晶峰, 而后析出的 BaSi₂O₅ 则对应 900~1050 °C 处的 T_p^2 析晶峰。对比 1150 °C 下烧结的四种微晶玻璃的 XRD 图谱(图 6)发现, 虽然它们的主晶相都是 BaSiO₃ 与 BaSi₂O₅ 相, 并且随着稀土 CFS 的增加, BaSiO₃ 相逐渐减少, BaSi₂O₅ 相增多, 整体峰强度呈减小趋势, 说明它们的析晶能力不同, 稀土阳离子场强小的微晶玻璃更容易析出晶相, 且稳定后的晶相峰强度更高。这是由于稀土离子对玻璃网络结构中的聚集作用明显大于其改性作用, 导致玻璃网络结构致密, 也就不容易析出晶相, 该结果与差热分析数据相一致。

2.4 烧结特性及形貌分析

2.4.1 烧结密度分析

实验采用粉末烧结制备玻璃, 不同烧结温度下的烧结收缩曲线和体积密度对样品的性能影响很大。图 7(a)为 SBLn 玻璃的线性烧结曲线, 升温速率为 10 °C/min。从图中得知, 随着稀土 CFS 增加, SBLn

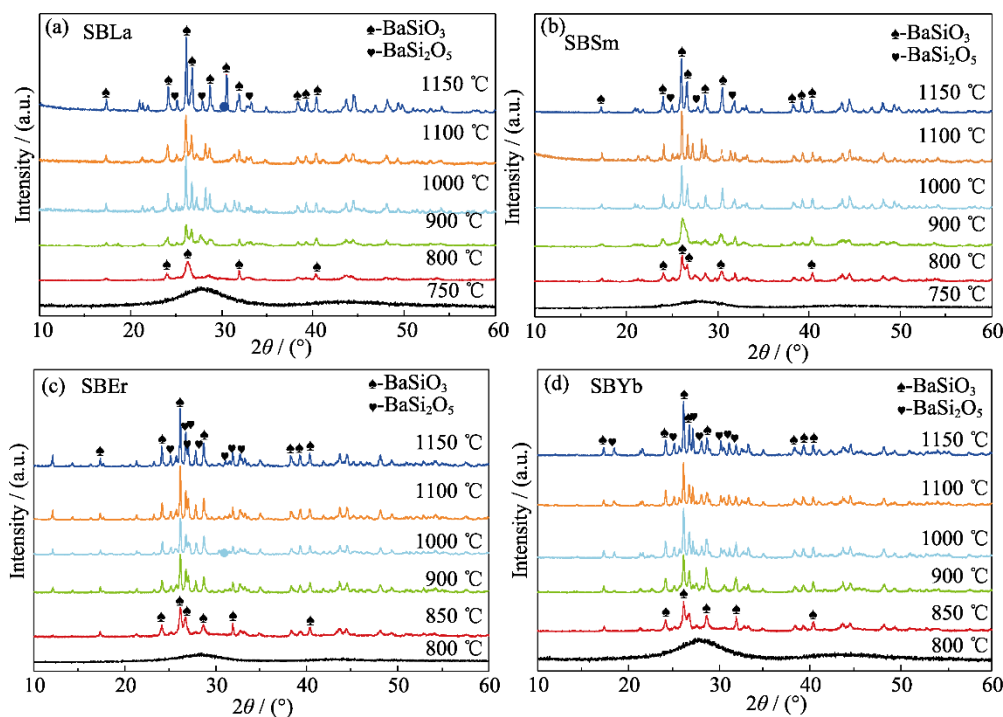


图 5 SBLn 玻璃在 750~1200 °C 保温 2 h 的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of SBLn glass heated at 750–1200 °C for 2 h

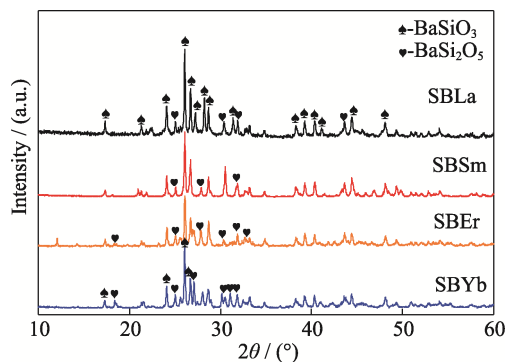


图 6 SBLn 玻璃在 1150 °C 下保温 2 h 的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of SBLn glass sintered at 1150 °C for 2 h

玻璃的收缩起始温度从 810 °C 升高到 885 °C, 且均为两步收缩过程完成, 且第一步收缩率整体呈现减

少的趋势。这说明玻璃微晶化过程与玻璃致密化过程有重叠, 且随着稀土离子场强增大, 重叠程度逐渐增加, 进而导致第一步收缩率降低。SBLn 系列玻璃样品的收缩率均在 20%。图 7(b)为 SBLn 玻璃经 800~1200 °C 烧结 2 h 的体积密度曲线。随着烧结温度升高, 玻璃转变为黏性流体(Viscous fluid)使样品的孔隙减少, 在玻璃出现析晶过程中, 致密化速率下降, 随后晶粒长大, 体积密度一直增加直到 1150 °C。当烧结温度继续升高时, 微晶玻璃过烧, 导致密度降低。在 1150 °C 下烧结, 四种微晶玻璃都达到最致密化, 体积密度分别为 (4.37 ± 0.01) 、 (4.32 ± 0.01) 、 (4.27 ± 0.01) 和 (4.19 ± 0.01) g/cm³, 密度为三组样品的平均值。随着稀土 CFS 的增加, SBLn 微晶玻璃的体积密度逐渐降低微晶玻璃最大体积密度变化来自于

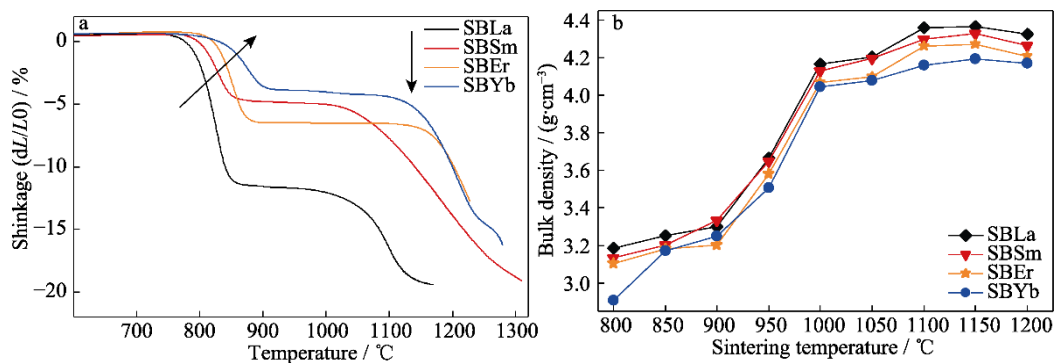


图 7 SBLn 玻璃烧结曲线(a)和 SBLn 玻璃经 800~1200 °C 烧结 2 h 的密度曲线(b)

Fig. 7 Sintering curves (a) and density curves (b) of SBLn glass (b) sintered at 800–1200 °C for 2 h

晶相转变, 四种玻璃的主晶相为 BaSiO₃(4.42 g/cm³) 相和 BaSi₂O₅(3.70 g/cm³) 相, 随着 BaSiO₃ 相减少以及 BaSi₂O₅ 相增多, 导致微晶玻璃的体积密度降低。

2.4.2 扫描电子显微镜(SEM)及能谱(EDS)分析

图 8 为 SBLn 玻璃在 1150 °C 保温 2 h 后表面抛光再用 10% HF 酸腐蚀 30 s 得到的扫描电子显微镜图。微晶玻璃中主晶相为 BaSiO₃ 相与 BaSi₂O₅ 相, 都属于硅酸钡相, 且 BaSi₂O₅ 相含量较少, 故显微形貌不易区分。从图中可以发现 SBLa 和 SBSm 微晶玻璃的晶相要比 SBEr 和 SBYb 微晶玻璃的更加密集, 而且棒状晶相明显要比后两者的晶粒大一些, 这也验证了稀土高 CFS 抑制晶粒析出及生长的结果。图 9 为 SBEr 玻璃在 1150 °C 保温 2 h 的 EDS 元素分布图, 从图中可以发现, Si、Ba 元素主要分布在晶相上, 而 Er 元素基本全部分布在玻璃相上, 这说明 Er 元素不参与晶相生成, 只是作为玻璃网络的改性剂。

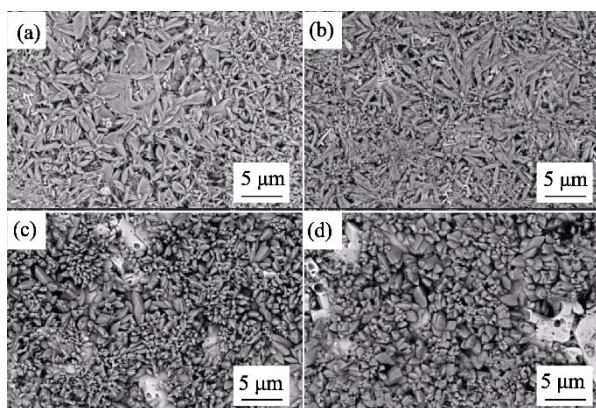


图 8 SBLn 玻璃经 1150 °C 烧结 2 h 的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of SBLn glass sintered at 1150 °C for 2 h (a) SBLa; (b) SBSm; (c) SBEr; (d) SBYb

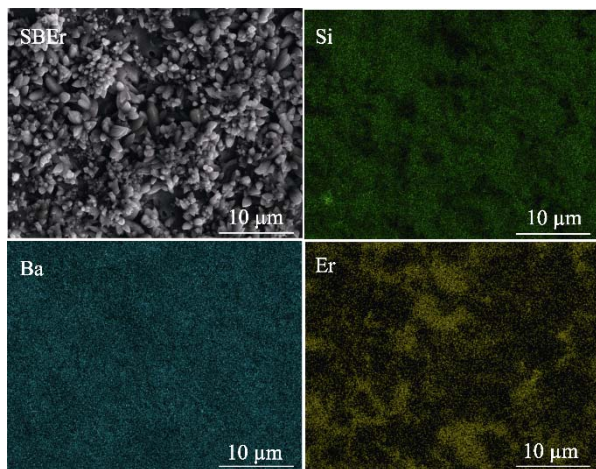


图 9 SBEr 微晶玻璃经 1150 °C 烧结 2 h 的元素分布图

Fig. 9 Elemental distributions of SBEr glass-ceramic sintered at 1150 °C for 2 h

2.5 高温性能

2.5.1 热膨胀系数(CTE)及软化点(T_g)分析

图 10(a)为经 1150 °C 烧结 2 h 的 SBLn 微晶玻璃的热膨胀曲线, 热膨胀系数计算温度范围为 30~800 °C。微晶玻璃的 CTE 由晶相和残余玻璃相的比例决定^[18]。从热膨胀曲线图中, 可发现其热膨胀系数及软化点, 如图 10(b)。材料发生热膨胀是物体随温度改变而出现的胀缩现象, 其变化能力以等压条件下, 单位温度变化所导致的长度量值的变化来衡量。热膨胀系数相近的两种材料才能够完成匹配共烧或者封接。随着稀土 CFS 从 2.82 增大到 3.98, 改变了 SBLn 微晶玻璃的晶相与玻璃相占比, 导致其热膨胀系数从 $12.52 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 增大到 $13.13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (30~800 °C)。通过查阅文献可以得到, 该微晶玻璃体系中析出晶相的 CTE: BaSi₂O₅ 为 $14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, BaSiO₃ 为 $9 \times 10^{-6} \sim 13 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ^[19]。随着 BaSiO₃ 相向 BaSi₂O₅ 相转变, 微晶玻璃的膨胀系数升高。另一个重要信息就是软化点, 从图中可以看出四种 SBLn 微晶玻璃的软化温度在 1174.1~1313.5 °C 之间。随着稀土 CFS 的增大, SBLn 微晶玻璃的软化温度逐渐降低, 这可归因于主晶相转变和残余玻璃相的增加。从前文可知, SBLn 微晶玻璃的玻璃相含量随着稀土 CFS 增加而增大, 故软化点随之降低。

2.5.2 高温电阻率分析

图 11 为经 1150 °C 烧结 2 h 的 SBLn 微晶玻璃的直流电阻率。首先, 四种微晶玻璃的直流电阻率都是大致随着温度呈线性变化, 即使在 700 °C 的高温下电阻率依然可以达到 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上, 远高于目前主流 SOFC 用高温微晶封接玻璃材料 ($\sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$)^[1,19]。随着稀土 CFS 增加, 微晶玻璃的直流电阻率 ρ_{dc} 显著减小, 700 °C 下 SBLa 微晶玻璃的 ρ_{dc} 比 SBYb 微晶玻璃高出 1~2 个数量级, 这主要还是晶相与玻璃相含量变化所致, BaSiO₃ 晶相的电阻率高于玻璃相的电阻率, 而且高温下更稳定, 不易失效。SBLn 微晶玻璃的玻璃相含量随着稀土 CFS 增加而增多, 最终导致其直流电阻率降低。

总之, 富稀土 BaO-SiO₂-Ln₂O₃ 微晶玻璃具有高膨胀系数, 可与氧化锆、不锈钢、高温合金等材料匹配封接, 其高软化温度和高温电阻率可在 700~1000 °C 高温间保持稳定的结构稳定性和电绝缘性, 因此具备在固体氧化物燃料电池、氧传感器、铂薄膜热敏电阻器等^[20-22]高温场景下应用的前景。

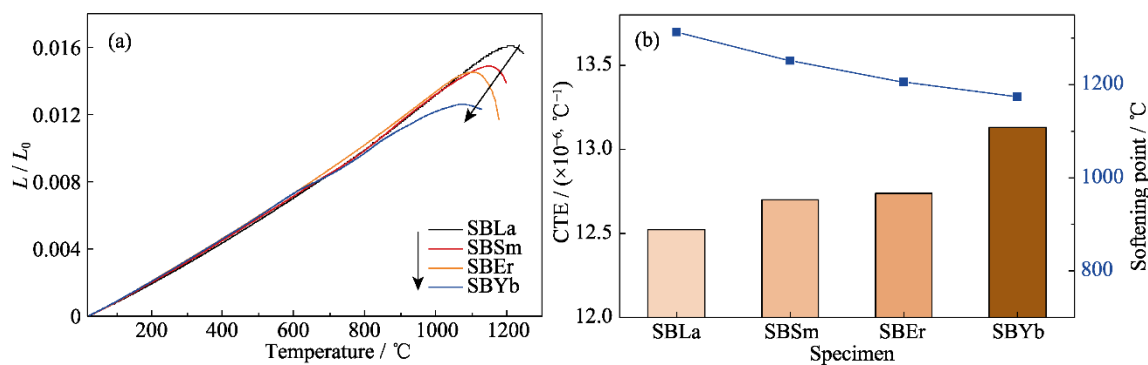


图 10 经 1150 °C 烧结 2 h 的 SBLn 微晶玻璃的热膨胀曲线(a)和 SBLn 热膨胀系数及软化点直方图(b)

Fig. 10 Thermal expansion curves of SBLn glass-ceramics sintered at 1150 °C for 2 h (a) and histogram of SBLn thermal expansion coefficients and softening points (b)

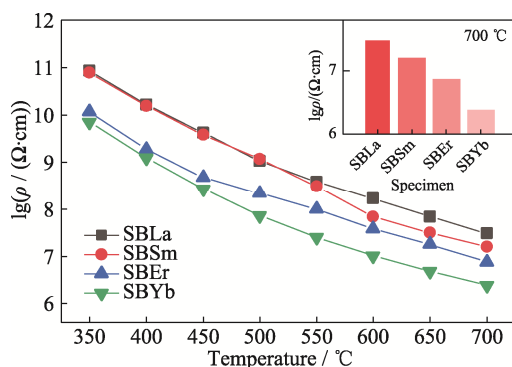


图 11 经 1150 °C 烧结 2 h 的 SBLn 微晶玻璃的直流电阻率随温度的变化曲线

Fig. 11 DC resistivity varied with temperature of SBLn glass-ceramics sintered at 1150 °C for 2 h

Inset shows the DC resistivity of SBLn glass-ceramics tested at 700 °C

3 结论

本研究重点研究了不同阳离子场强的稀土氧化物对 BaO-SiO₂-Ln₂O₃ 玻璃成玻区间、网络结构、析晶特性、显微结构、膨胀系数、高温电阻率的影响。实验结果表明:

1) 随着稀土 CFS 增加, SBLn 玻璃的成玻区间逐渐向富 Si 区缩小, 玻璃特征温度 T_g 、 T_x 、 T_p 增大, 玻璃更加稳定;

2) SBLn 析出主晶相由 BaSiO₃ 和 BaSi₂O₅ 相组成, 随着稀土 CFS 增大, BaSiO₃ 相减少, BaSi₂O₅ 相增多, 玻璃相增多。

3) 随着稀土 CFS 从 2.82 的增大到 3.98, SBLn 热膨胀系数从 $12.52 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 增大到 $13.13 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (30~800 °C), 软化温度从 1131.5 °C 降低到 1174.1 °C;

4) SBLn 微晶玻璃的直流电阻率随着稀土 CFS 增大而降低。

参考文献:

- [1] LUO L H, YU H, HUANG Z Z. Research progress of the sealing glass for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30**(2): 113.
- [2] DHONDE M, SAHU K, DAS M, *et al.* Review-recent advancements in dye-sensitized solar cells; from photoelectrode to counter electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, **169**(6): 255.
- [3] CHEN YJ, ZENG HD, LI A, *et al.* Recent development on mechanism and application of sealing glasses. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, **49**(8): 1577.
- [4] LIU W, LUO Z, HU X, *et al.* Effect of MgO addition on crystallization and properties of Li₂O-ZnO-SiO₂ glass-ceramics seals for copper. *Thermochimica Acta*, 2014, **584**: 45.
- [5] ZHANG B, HE F, CAO X, *et al.* Effect of SiO₂/BaO ratio on sintering behavior, crystallization behavior, and properties of SrO-BaO-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramics. *Ceramics International*, 2021, **47**(13): 19043.
- [6] GHOSH S, SHARMA A D, MUKHOPADHYAY A K, *et al.* Effect of BaO addition on magnesium lanthanum aluminoborosilicate-based glass-ceramic sealant for anode-supported solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(1): 272.
- [7] LOFAJ F, SATET R, HOFFMANN M, *et al.* Rheological properties of the rare-earth doped glasses. *Key Engineering Materials*, 2004, **264-268**(1/2/3): 1867.
- [8] RAMESH R, NESTOR E, POMEROY M J, *et al.* Formation of Ln-Si-Al-O-N glasses and their properties. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, **17**(15/16): 1933.
- [9] IFTEKHAR S, GRINS J, GUNAWIDJAJA P N, *et al.* Glass formation and structure-property-composition relations of the RE₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (RE = La, Y, Lu, Sc) systems. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, **94**(8): 2429.
- [10] YANG YG, REN HS, PENG HY, *et al.* Crystallization behavior and properties of a novel rare-earth rich BaO-SiO₂-La₂O₃ glass-ceramic for millimeter-wave technology. *Ceramics International*, 2022, **48**(19): 27913.
- [11] LOFAJ F, SATET R, HOFFMANN M J, *et al.* Thermal expansion and glass transition temperature of the rare-earth doped oxynitride glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**(12): 3377.
- [12] QUINTAS A, MAJERUS O, LENOIR M, *et al.* Effect of alkali and alkaline-earth cations on the neodymium environment in a rare-earth rich aluminoborosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline*

- Solids*, 2008, **354**(2-9): 98.
- [13] ZU Q, HUANG S, ZHANG Y, *et al.* Compositional effects on mechanical properties, viscosity, and crystallization of (Li₂O, B₂O₃, MgO)-Al₂O₃-SiO₂ glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, **728**: 552.
- [14] GADDAM A, ALLU A R, FERNANDES H R, *et al.* Role of vanadium oxide on the lithium silicate glass structure and properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 2021, **104**(6): 2495.
- [15] SHIMIZU F, TOKUNAGA H, SAITO N, *et al.* Saito viscosity and surface tension measurements of RE₂O₃-MgO-SiO₂ (RE=Y, Gd, Nd and La) melts. *ISIJ International*, 2006, **46**: 388.
- [16] YU J, HU L, REN J. Clarifying the different roles of rare earth ions in the crystallization of upconversion oxyfluoride glass ceramics by solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, 2021, **60**(5): 3401.
- [17] DONALD I W. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004, **345**: 120.
- [18] XIANG L, ZHONG C, QIN T, *et al.* Densification, flexural strength and dielectric properties of CaO-MgO-ZnO-SiO₂/Al₂O₃ glass ceramics for LTCC applications. *Ceramics International*, 2021, **47**(20): 28904.
- [19] MAHATO N, BANERJEE A, GUPTA A, *et al.* Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: a review. *Progress in Materials Science*, 2015, **72**: 141.
- [20] CUI B, LI ZY, HAO Q, *et al.* Research progress of joining technology of ZrO₂ ceramic for oxygen sensor in nuclear reactors. *Electric Welding Machine*, 2019, **49**(4): 191.
- [21] SHAO YM, ZHENG YG, ZOU J, *et al.* Study of limiting current oxygen sensor by casting and co-firing method. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2017, **36**(4): 46.
- [22] WANG DX, JIANG XL, YANG YC, *et al.* Development of high precision wide temperature range platinum thin-film thermistor. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2022, **41**(7): 81.