Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 高强度半透光微晶玻璃晶化及机械性能研究

周卫卫[1],陈 宝[1],郝振邦[2],何光园[2],朱凯迪[1],刘景仲[1],张福军[1],张继红[2]
(1. 常熟佳合显示科技有限公司,常熟 215500;2. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室,武汉 430070)

摘要:设计玻璃组成及晶化工艺提高 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 微晶玻璃的强度是当前亟需解决的问题。本文通过熔融浇铸法制备了具有特定组成的 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 玻璃,通过两步热处理方法制备了高强度半透光微晶玻璃。差示扫描热分析结果显示玻璃的转变温度为532 ℃,且有多个析晶峰。热处理后,X射线衍射证明了玻璃中析出以$Li_2Si_2O_5$、$LiAlSi_3O_8$、$LiAlSi_4O_{10}$为主晶相的晶体,且随着热处理温度的上升或时间延长,透锂长石逐渐转变为锂辉石晶相,晶粒尺寸也从70 nm(热处理条件为:750 ℃,0.5 h和780 ℃,10 h)生长至340 nm(热处理条件为:820 ℃,0.5 h和850 ℃,4 h),微晶玻璃从半透光转变为完全乳浊。微晶玻璃具有优异的机械性能,维氏硬度最大可达9.15 GPa,环上环的最大负载可达1 335 N,最大整机跌落高度可达162 cm。此微晶玻璃可用于手机等电子器件的背板保护玻璃。

关键词:微晶玻璃;维氏硬度;热分析;机械性能;热处理;熔融浇铸法
中图分类号:TQ171 **文献标志码**:A **文章编号**:1001-1625(2022)11-3813-06

Crystallization and Mechanical Properties of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 Glass Ceramics with High Strength and Semi-Transparency

ZHOU Weiwei[1], *CHEN Bao*[1], *HAO Zhenbang*[2], *HE Guangyuan*[2], *ZHU Kaidi*[1], *LIU Jingzhong*[1], *ZHANG Fujun*[1], *ZHANG Jihong*[2]
(1. Changshu Jiahe Display Technology Co., Ltd., Changshu 215500, China;
2. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: It's an urgent problem to improve the strength of Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass ceramics by glass composition design and crystallization process control. In this paper, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass with specific composition was prepared by melt-quenching method, and high strength semi-translucent glass ceramics were prepared by two-step heat treatment. Differential scanning thermal analysis shows that the glass transition temperature is 532 ℃ and there are multiple crystallization peaks. After heat treatment, X-ray diffraction patterns prove that $Li_2Si_2O_5$, $LiAlSi_3O_8$, $LiAlSi_4O_{10}$ as the main crystal phases are precipitated in the glass, petalite crystals gradually changes into spodumene crystal phases with the increase of heat treatment temperatures or durations, and average crystal sizes grow from 70 nm (heat treatment parameters: 750 ℃, 0.5 h and 780 ℃, 10 h) to 340 nm (heat treatment parameters: 820 ℃, 0.5 h and 850 ℃, 4 h). The glass ceramics change from translucent to opacities. Glass ceramics have excellent mechanical properties, the maximum Vickers hardness is 9.15 GPa, the maximum ring-on-ring load can reach 1 335 N, and the maximum simulated whole machine drop height can reach 162 cm. The glass ceramics can be used as backplane protection glass for mobile phone devices.

Key words: glass ceramics; Vickers hardness; thermal analysis; mechanical property; heat treatment; melt-quenching mehtod

0 引 言

近年来,随着生活水平的提高和科技的进步,5G通信已经成为行业的主流[1-2]。5G通信技术将传输信

收稿日期:2022-05-06;**修订日期**:2022-07-25
作者简介:周卫卫(1988—),男。主要从事高强度微晶玻璃研究。E-mail:zww@jsrfsolar.cn
通信作者:张福军,工程师。E-mail:zfj@jsrfsolar.cn
张继红,博士,副研究员。E-mail:optinfo@whut.edu.cn

号提升至更高的频率,如果采用传统的金属后盖会产生严重的介电损耗,进而影响信号的传输,并且无线充电技术的发展也对移动终端盖板提出了更高的要求[3]。目前的5G手机多采用高铝玻璃材料作为后盖材料[4-5]。自20世纪50年代美国康宁公司实现了对微晶玻璃的可控制备开始,微晶玻璃开始引起相关研究者们的重视[6-7]。微晶玻璃结合了玻璃和陶瓷的特点,玻璃中的晶体能够阻止表面或内部微裂纹的进一步扩展或使微裂纹转向而不易扩散,从而大大提高微晶玻璃的强度和力学性能[8-9]。此外,微晶玻璃也有较好的耐热冲击性和化学稳定性,且热膨胀系数可调。微晶玻璃的玻璃相和晶相共存的结构使其具有比高铝玻璃更优越的机械性能[10-11]。

目前市场上的 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2(LAS)系微晶玻璃普遍为透明微晶玻璃[12-14],而随着晶化温度的升高和晶化时间的延长,玻璃内部的晶粒不断长大,由于晶粒的折射率与玻璃基体折射率不同,当晶粒尺寸大于可见光波段的波长时,将导致微晶玻璃产生米氏散射并呈现乳白色[15-17],微晶玻璃变为半透光或失透。随着乳浊程度的不同,乳浊玻璃可分为:重度乳浊玻璃,700~1 000 nm波长透过率小于10%;中度乳浊玻璃,700~1 000 nm波长透过率为10%~20%;轻度乳浊玻璃,700~1 000 nm波长透过率大于20%[18-19]。众所周知,LAS微晶玻璃最早应用于牙科修复领域[20-21],现阶段对LAS玻璃的研究大部分集中于透明微晶玻璃,例如,Arcaro等[21]研究了β-锂辉石对LAS微晶玻璃热膨胀系数的影响,Chavoutier等[22]探究了 TiO_2 含量对LAS微晶玻璃晶化程度和颜色的作用。而对半透光的LAS微晶玻璃的探讨较少,本文将重点研究半透光LAS微晶玻璃及与其相关性能。

本文在原有LAS玻璃的基础上,通过微调玻璃组分和热处理制度,使微晶玻璃内部晶体过度晶化,得到能够应用于玻璃后盖的高强度半透光微晶玻璃。本试验采用熔融浇铸法制备LAS基础玻璃,采用不同的晶化处理温度对基础玻璃进行热处理,并对微晶玻璃的晶相种类、显微结构和机械性能进行研究,成功制备了性能优异的高强度白色半透光LAS微晶玻璃,对此类玻璃的研发和工业生产具有一定的指导意义。

1 实 验

1.1 微晶玻璃的制备

采用熔融浇铸及后续热处理析晶的方法制备半透光微晶玻璃(下文简称微晶玻璃),其原料 SiO_2、Al_2O_3、Li_2CO_3、ZrO_2、P_2O_5 均为分析纯。玻璃的设计组成为 $70.14SiO_2$-$4.32Al_2O_3$-$21.47Li_2O$-$2.78ZrO_2$-$0.89P_2O_5$(摩尔分数),其中 ZrO_2 为玻璃组成及成核剂,P_2O_5 为成核剂。根据玻璃设计组成计算并称量各原料,均匀混合后置于铂金坩埚内,并将坩埚置于高温炉内,随炉升温至1 600 ℃保温3 h,使原料完全熔化及混合均匀,取出,在不锈钢模具中淬冷成型,然后迅速转移至530 ℃的马弗炉中退火24 h,去除玻璃内应力,随炉冷却至室温,取出。将制备好的玻璃置于马弗炉中,在不同两步热处理制度下(见表1)进行晶化处理,冷却后取出,切割抛光,即制得微晶玻璃样品。

表1 微晶玻璃样品的热处理温度和时间参数

Table 1 Heat treatment temperatures and durations for glass ceramics

Sample No.	Heat treatment temperature and duration
S1	0.5 h/750 ℃, 10 h/780 ℃
S2	1 h/750 ℃, 10 h/790 ℃
S3	1.5 h/750 ℃, 10 h/790 ℃
S4	0.5 h/790 ℃, 4 h/820 ℃
S5	0.5 h/820 ℃, 4 h/850 ℃

1.2 微晶玻璃表征

采用差示扫描量热分析(differential scanning calorimetry, DSC, STA4F3, NETZSCH)法表征玻璃的热学性质,温度范围为室温至1 000 ℃,升温速率为10 ℃/min。微晶玻璃中的晶相组成采用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD, D8 discover, Bruker)仪测试,2θ 范围为10°~90°,扫描速率为3 (°)/min。玻璃中晶相分布及晶体颗粒尺寸分布采用扫描电子显微镜(scanning electron microspore, SEM, S-4800, Hitachi)表征,微晶玻璃在10% HF溶液中腐蚀30 s后置于扫描电子显微镜下观察。微晶玻璃的维氏硬度使用显微维氏硬度

计(HV-1000A,北京沃威)测试,负载为 50 g,时间为 10 s,所得硬度为 5 个采样点测得硬度的平均值。模拟整机跌落测试是将微晶玻璃贴合 180 g 的负载,从 30 cm 高度开始跌落,高度逐渐上升,直至玻璃开始碎裂即为可跌落高度,所得高度数值为 5 个玻璃样品的平均值。环上环(ring-on-ring, ROR)测试为标准环上环测试,上环半径为 8 mm,下环半径为 16 mm,下压速度为 10 mm/min。微晶玻璃的透过率采用紫外可见光谱仪(UV-Vis spectrometer, S3600,岛津)测试,波长为 200 ~ 1 000 nm。

2　结果与讨论

2.1　差示扫描量热分析

玻璃的差示扫描热分析曲线如图 1 所示。玻璃转变温度为 532 ℃,并分别在 705 ℃、720 ℃、780 ℃和 820 ℃有 4 个明显的放热峰,对应于不同晶相的析出。热分析数据为玻璃热处理制度的设计提供参考数据。

2.2　X 射线衍射分析

微晶玻璃的各种理化性质是由内部结晶相的种类和占比决定的,因此对微晶玻璃进行 XRD 分析是很有必要的。图 2 为不同热处理工艺微晶玻璃的 XRD 谱。从图中可以看出,S1 样品的主晶相分别为透锂长石 $LiAlSi_4O_{10}$(PDF#72-0103)、$Li_2Si_2O_5$(PDF#72-0102)、SiO_2(PDF#75-1555)和 ZrO_2(PDF#79-1769),但随着基础玻璃核化时间的延长和晶化温度的升高,玻璃内部的 $LiAlSi_4O_{10}$晶相逐渐转变为锂辉石 $LiAlSi_3O_8$ 晶相,并伴随着 SiO_2 晶相的增加。同时可以看出 S2、S3、S4 和 S5 中 $LiAlSi_3O_8$ 相的衍射峰在逐渐增强,表明随着核化、晶化温度的升高和时间的延长,$LiAlSi_3O_8$ 相的含量也随之增加,进而说明热处理制度的改变使得晶相的种类和含量发生了变化。各微晶玻璃样品的主晶相组成见表 2。除此之外,微晶玻璃中的非晶相峰包不明显,说明微晶玻璃具有较高的结晶度。

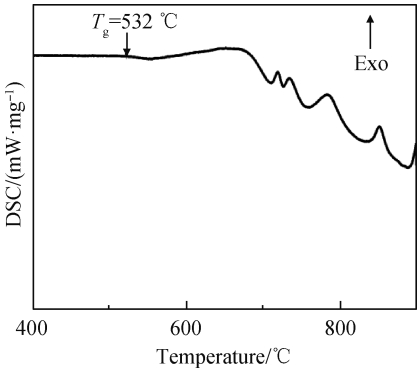


图 1　玻璃的差示扫描热分析曲线

Fig. 1　DSC analysis curve of as-prepared glass

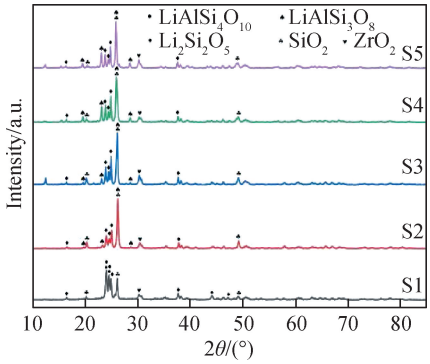


图 2　不同热处理工艺微晶玻璃的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of glass ceramics after different heat treatment processes

表 2　微晶玻璃样品主晶相组成

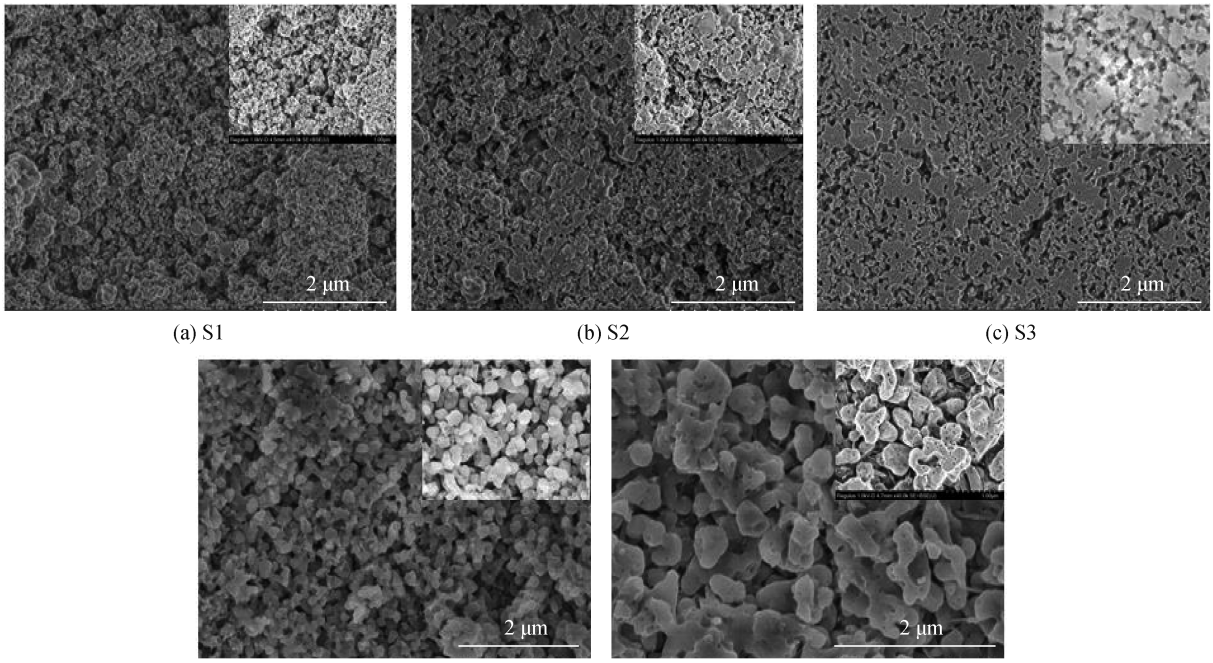
Table 2　Main crystal phase compositions of glass ceramics samples

Sample No.	Main crystal phase
S1	$LiAlSi_4O_{10}$, $Li_2Si_2O_5$, SiO_2, ZrO_2
S2	$LiAlSi_3O_8$, $LiAlSi_4O_{10}$, $Li_2Si_2O_5$, SiO_2, ZrO_2
S3	$LiAlSi_3O_8$, $Li_2Si_2O_5$, SiO_2, ZrO_2
S4	$LiAlSi_3O_8$, $Li_2Si_2O_5$, SiO_2, ZrO_2
S5	$LiAlSi_3O_8$, $Li_2Si_2O_5$, SiO_2, ZrO_2

2.3　玻璃显微结构分析

图 3 为不同热处理制度微晶玻璃的 SEM 照片。玻璃的晶体分布比较均匀,呈不规则的颗粒状,并且具有较高的结晶度,经过足够样本数量的统计得出从 S1 ~ S5 微晶玻璃的平均晶粒尺寸分别为 70 nm、135 nm、150 nm、160 nm 和 340 nm,其热处理温度也逐渐升高,因此随着热处理的升高,微晶玻璃的晶相会发生变化,

其晶粒尺寸也逐渐变大,当晶粒尺寸接近或者到达可见光波段时,由于光的散射,微晶玻璃的乳浊程度会不断加深。



(a) S1　(b) S2　(c) S3

(d) S4　(e) S5

图3　不同热处理制度微晶玻璃的SEM照片

Fig. 3　SEM images of glass ceramics after different heat treatment processes

2.4　玻璃的力学性能分析

不同热处理制度下的微晶玻璃的维氏硬度如图4所示,微晶玻璃的维氏硬度随热处理温度升高或时间延长,先增大后减小。在1 h/750 ℃,10 h/790 ℃热处理下的显微硬度达到最大值9.15 GPa,微晶玻璃的维氏硬度与玻璃中析出的晶体种类、晶粒的尺寸以及结晶度等因素有关,从XRD分析结果(见图2)可以看出,微晶玻璃中同时包含有 $LiAlSi_3O_8$、$LiAlSi_4O_{10}$、$Li_2Si_2O_5$、SiO_2、ZrO_2 晶相,且在此热处理制度下,微晶玻璃中既有透锂长石,也有锂辉石晶体,宏观上显示出高硬度。随着热处理温度升高或时间进一步延长,玻璃中的透锂长石晶体完全转变为锂辉石晶体,同时微晶玻璃中 SiO_2 衍射等增强,含量增加,因此玻璃的维氏硬度下降。

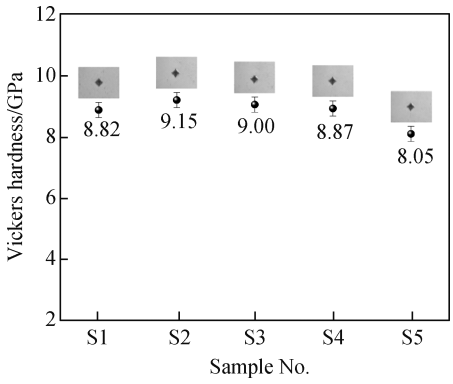


图4　不同热处理制度微晶玻璃的维氏硬度

Fig. 4　Vickers hardness of glass ceramics after different heat treatment processes

本研究的主要目的是能够研发出一款可用于手机背板玻璃的微晶玻璃,因此其性能必须能够满足手机背板玻璃的性能要求,尤其是机械性能的要求,整机跌落高度是手机盖(背)板玻璃非常重要的性能指标,对于本试验样品的模拟整机跌落,其测试参数为:使用的砂纸为80目砂纸,从30 cm开始起落,每次增加10 cm,总重为51.5 g, 结果如图5(a)所示,模拟整机跌落最大值为162 cm,最小值为128 cm,整体性能比较优异,这得益于半透光微晶玻璃的晶粒分布比较均匀并且结晶度较高,加上几种晶相之间的相互作用,裂纹只能沿着晶粒之间的玻璃相扩展,极大程度上阻止裂纹扩展,完全可以满足手机背板对整机跌落高度的要求。为了分析样品抵御外界刮擦的性能,对其做了环上环测试,结果如图5(b)所示。样品S1~S5的环上环所承受的平均负载在925~1 335 N,所使用的环上环测试参数为上环直径为8 mm,下环直径为16 mm,上环

下压的速度为 10 mm/min，从结果来看，样品具有较好的抗刮擦性能，结合整机跌落的测试可以得出样品能够满足消费者对手机的抗跌落以及抗刮擦性能的要求。

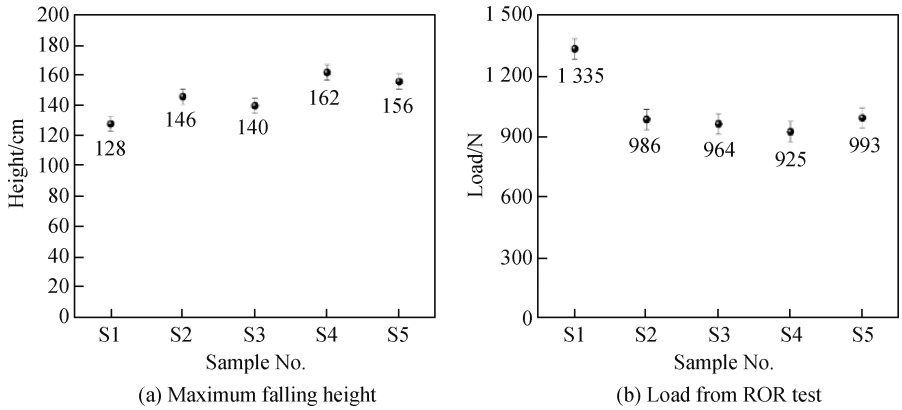


图 5　不同热处理制度微晶玻璃的整机跌落高度及环上环测试最大负载

Fig. 5　Maximum falling height and load from ROR test of glass ceramics after different heat treatment processes

2.5　玻璃的光学性能分析

不同热处理条件下制备的微晶玻璃的透过光谱如图 6 所示。从外观上看，玻璃呈半透光或乳浊状态，且随着热处理温度的升高或热处理时间延长，玻璃逐渐变化为不透明的白色乳浊态。经较低温度热处理制备的微晶玻璃，在可见光区域仍然具有一定的透过率（600 nm 处透过率约 50%），随着温度升高，玻璃的短波截止波长向长波方向移动，可见光波段的透过率降低，直至完全不透过。微晶玻璃在可见波段的透光率与晶体颗粒大小以及晶体相和玻璃相之间的折射率差异有关。透锂长石和锂辉石主晶相的折射率以及玻璃相折射率在晶化过程中无明显变化，因此微晶玻璃的折射率主要由平均晶粒大小决定。当晶体的尺寸从 70 nm，逐渐生长至 340 nm，玻璃由半透明转变为完全乳浊状态。

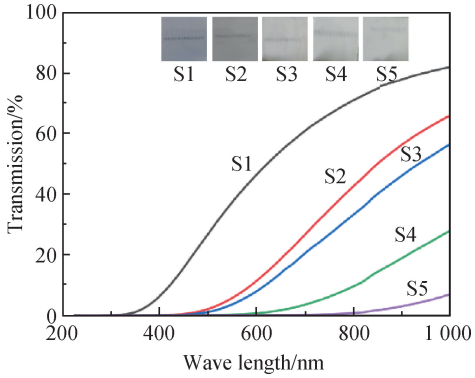


图 6　不同热处理制度微晶玻璃的透过光谱（内图为玻璃照片）

Fig. 6　Transmission spectra of glass ceramics after different heat treatment processes (inset images are glass ceramics)

3　结　论

采用熔融-浇铸法及热处理法制备了具有特定组成的高强度半透光 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 微晶玻璃。玻璃的转变温度为 532 ℃，且具有多个析晶峰，微晶玻璃的主晶相为 $LiAlSi_3O_8$、$LiAlSi_4O_{10}$、$Li_2Si_2O_5$。随着热处理温度升高或热处理时间的长，微晶玻璃中的透锂长石晶相逐渐转变为锂辉石晶相，晶体的平均尺寸从 70 nm 生长至 340 nm，且从半透光转变为完全乳浊。微晶玻璃的维氏硬度最高可达 9.15 GPa，同时微晶玻璃的模拟整机跌落最大高度可达 162 cm，环上环测试的最大负载可达 1 335 N。玻璃的机械性能与乳浊程度，与微晶玻璃中的晶体类型和晶体尺寸相关。本研究制备的高强度半透光微晶微晶玻璃，可以用于手机等电子产品的后盖保护等领域。

参　考　文　献

[1]　ALI M, WATANABE A, KAKUTANI T, et al. Heterogeneous integration of 5G and millimeter-wave diplexers with 3D glass substrates[J]. 2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2020: 1376-1382.

[2]　CHEN D D, TAYLOR K P, HALL Q, et al. The neuropeptides FLP-2 and PDF-1 act in concert to arouse caenorhabditis elegans locomotion[J]. Genetics, 2016, 204(3): 1151-1159.

[3] 王巍巍,杨小菲,曹 欣,等. Al_2O_3 对低介电封接玻璃结构与性能的影响研究[J]. 玻璃搪瓷与眼镜,2020,48(4):1-5.
WANG W W, YANG X F, CAO X, et al. Effects of Al_2O_3 content on structure and properties of low-dielectric sealing glass[J]. Glass Enamel & Ophthalmic Optics, 2020, 48(4): 1-5 (in Chinese).

[4] 樊 晶,仵小曦,刘映宙,等. 5G 时代触摸屏盖板玻璃技术展望[J]. 玻璃,2020,47(9):13-18.
FAN J, WU X X, LIU Y Z, et al. 5G era touch screen cover glass technology outlook[J]. Glass, 2020, 47(9): 13-18 (in Chinese).

[5] 王裕芳,鄢春根,肖卓豪,等. 基于专利分析的微晶玻璃技术发展态势研究[J]. 陶瓷学报,2021,42(3):389-398.
WANG Y F, YAN C G, XIAO Z H, et al. Technological innovation trend of glass-ceramics: a study based on patent information analysis[J]. Journal of Ceramics, 2021, 42(3): 389-398 (in Chinese).

[6] 赵春霞,范仕刚,张丽红,等. 高品质超低膨胀透明微晶玻璃实现批量化生产[J]. 硅酸盐通报,2021,40(9):3185-3187.
ZHAO C X, FAN S G, ZHANG L H, et al. High quality ultra-low expansion transparent glass-ceramics achieve mass production[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2021, 40(9): 3185-3187 (in Chinese).

[7] 徐晓杰,李家治,姚鹿苹. Li-Al-Si-O-N 玻璃晶化成核的研究[J]. 上海建材学院学报,1989(2):104-109.
XU X J, LI J Z, YAO L P. The crystal nucleation of Li-Al-Si-O-N glasses[J]. Journal of Building Materials, 1989(2): 104-109 (in Chinese).

[8] 赵 婷,雷钰洁,秦 毅,等. 棒状二硅酸锂晶体增强铝硅酸锂玻璃陶瓷的制备及性能[J]. 陕西科技大学学报,2020,38(4):101-106.
ZHAO T, LEI Y J, QIN Y, et al. Preparation and properties of lithium aluminosilicate glass-ceramics strengthened by rod-like lithium disilicate crystals[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology, 2020, 38(4): 101-106 (in Chinese).

[9] SOARES V O, RODRIGUES A M. Improvements on sintering and thermal expansion of lithium aluminum silicate glass-ceramics[J]. Ceramics International, 2020, 46(11): 17430-17436.

[10] VENKATESWARAN C, SREEMOOLANADHAN H, PANT B, et al. Processing Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 (LAS) glass-ceramic with and without P_2O_5 through bulk and sintering route[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2020, 550: 120289.

[11] 时海霞,肖汉宁. Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 系低膨胀微晶玻璃的研究[J]. 中国陶瓷,2004,40(2):47-49+52.
SHI H X, XIAO H N. A study on low expansion glass-ceramics of Li_2O_3-Al_2O_3-SiO_2 system[J]. China Ceramics, 2004, 40(2): 47-49+52 (in Chinese).

[12] CHIBANI S, ARBOUCHE O, AMARA K, et al. A computational study of the optoelectronic and thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type structure[J]. Journal of Computational Electronics, 2017, 16(3): 765-775.

[13] LIU L, OBROVAC M N. Structural changes in LiAlSi during electrochemical cycling[J]. ECS Electrochemistry Letters, 2012, 1(1): A10-A12.

[14] BARTH J, FECHER G H, SCHWIND M, et al. Investigation of the thermoelectric properties of LiAlSi and LiAlGe[J]. Journal of Electronic Materials, 2010, 39(9): 1856-1860.

[15] GLATZ P, COMTE M, MONTAGNE L, et al. Structural evolution at short and medium range distances during crystallization of a P_2O_5-Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glass[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2020, 103(9): 4969-4982.

[16] HALLMANN L, ULMER P, KERN M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 82: 355-370.

[17] WEN L E, ROBERTS H W, PLATT J A, et al. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic[J]. Dental Materials, 2015, 31(8): 928-940.

[18] FIORENTINO S, CHINNI T, VANDINI M. Ravenna, its mosaics and the contribution of archaeometry. A systematic reassessment on literature data related to glass tesserae and new considerations[J]. Journal of Cultural Heritage, 2020, 46: 335-349.

[19] CASASOLA R, RINCÓN J M, ROMERO M. Glass-ceramic glazes for ceramic tiles: a review[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(2): 553-582.

[20] MONTAZERIAN M, ZANOTTO E D. Bioactive and inert dental glass-ceramics[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2017, 105(2): 619-639.

[21] ARCARO S, MORENO B, CHINARRO E, et al. Properties of LZS/nanoAl_2O_3 glass-ceramic composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 710: 567-574.

[22] CHAVOUTIER M, CAURANT D, MAJÉRUS O, et al. Effect of TiO_2 content on the crystallization and the color of (ZrO_2, TiO_2)-doped Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 glasses[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 384: 15-24.