

文章编号 :1000-2278(2011)02-0256-13

# 高膨胀系数、低软化温度、高电阻率无铅微晶封接玻璃的研发

杜振波 郜盛夏 曾人杰

(厦门大学材料学院,福建 厦门 361005)

## 摘要

介绍了高膨胀系数( $\alpha$ )、低软化温度( $T_f$ , 俗称熔点)、高电阻率( $\rho$ )无铅微晶封接玻璃的发展和研究现状。分析了元素周期表中 Pb 对角线及其邻近元素的氧化物在玻璃中替代 PbO 的可能性,探讨了富含常见玻璃生成体氧化物、有条件形成玻璃氧化物的无铅微晶封接玻璃。详细讨论了富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶封接玻璃的成分设计、制备工艺、主要性质和产品开发情况。得到如下结论:富含 PbO 的微晶封接玻璃能获得高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$ ; 但因其对环境有害已逐渐被法律所禁止。富含玻璃生成体  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$  或  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  系统的无铅微晶封接玻璃, 或因其不能同时兼顾高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  (如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  或  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) 或因该氧化物的毒性(如  $\text{As}_2\text{O}_3$ )、成本高(如  $\text{GeO}_2$ ) 或因其制备条件苛刻(如  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 而应用受限。有条件玻璃生成体 Al、V、Te、Mo、Se 和 Ti 的氧化物中, 富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃因  $\alpha$  低和  $T_f$  高而未发现有作为无铅微晶封接玻璃主要成分的相关报道; 其他或者因其毒性(如  $\text{V}_2\text{O}_5$ )、成本高(如 Te、Mo 或 Se 的氧化物)等, 不适合作为家用电器电热管用的金属-金属间封接; 含  $\text{TiO}_2$  的玻璃因极易析晶及  $\alpha$  低而未发现有作为无铅微晶封接玻璃主要成分的相关报道。富含元素周期表中 Pb 对角线及其邻近元素 Sn、In、Tl 或 Bi 氧化物的无铅微晶封接玻璃, 或因制备工艺苛刻(如 SnO) 或因该氧化物的毒性(如  $\text{Tl}_2\text{O}_3$ )、成本高(如  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) 而应用受限。富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的无铅微晶封接玻璃, 无毒且同时兼具高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  的特点, 适用于家用电器中金属-金属间的封接。

关键词 熔点 钎焊料 金属 加热器

中图分类号:TQ 171.73+3 文献标识码:A

## 1 引言

### 1.1 高膨胀系数、低软化温度、高电阻率封接材料

用于电子电气设备(如家用电器)中的金属-金属间封接的材料一般应具有以下性质:

(1) 满足与金属相近的高膨胀系数( $\alpha$ , 单位/ $^{\circ}\text{C}$ )。一般而言, 封接需使两者的  $\alpha$  值尽可能接近, 以使封接后产生尽可能小的应力<sup>[1,2]</sup>; 如果热膨胀系数的差值  $\Delta\alpha > 0.5 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ <sup>[3]</sup>, 则在封接界面产生较大的内应力, 应力一旦超过封接界面的极限将形成裂纹, 使封接件遭到破坏<sup>[3]</sup>。一般要求在玻璃转变温度( $T_g$ )以下, 两者的热膨胀曲线基本接近<sup>[3]</sup>。

(2) 封接温度低。封接温度过高易导致金属管材的损坏及操作不便, 作为封接材料的玻璃, 一般要求其熔点(严格说是软化温度  $T_f$ <sup>[4]</sup>, 单位/ $^{\circ}\text{C}$ )要低。

(3) 高电阻率  $\rho$ 。作为电子电气中金属-金属间

封接材料应具有高  $\rho$  的特性, 以减少漏电损耗、提高承受高电压的能力及提高整体安全系数。一般来说, 电子电气中金属-金属的封接要求封接材料的  $\log(\rho)_{150} > 10$ ,  $\log(\rho)_{20} > 15$ <sup>[5]</sup>。

### 1.2 微晶玻璃作为金属-金属间封接材料

用于电水壶、热水器等家用电器中的电热管, 其端部金属-金属间的低端封接材料常用有机硅橡胶或环氧树脂, 其  $\alpha$  值远低于金属, 且耐热性差、易老化。金属-金属封口处要求高的电绝缘性, 限制了金属焊料的应用。一般玻璃无法同时满足高  $\alpha$  值、低  $T_f$ 、高  $\rho$  的要求。富含 PbO<sup>[6]</sup> 的玻璃, 可达到与金属相匹配的高  $\rho$  值, 也容易获得较低的  $T_f$ , 使封接在较低的温度下进行, 避免封接温度过高对金属管材造成不利影响; 控制玻璃中碱金属氧化物( $\text{R}_2\text{O}$ )和碱土金属氧化物(RO)的含量, 可获高  $\rho$ <sup>[3]</sup>。把玻璃微晶化, 可提高其机械强度和化学稳定性。微晶玻璃(glass ceramics, 又称玻璃陶瓷)中必然存在玻璃相, 其量如能控制得

收稿日期:2011-02-23

通讯联系人:曾人杰, E-mail: rjzeng@xmu.edu.cn

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

表 1 富含 PbO 的微晶封接玻璃基础配方 (wt.%)

Tab.1 The basic compositions of Lead-rich sealing glass ceramics

No.	ZrSiO <sub>4</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	PbO	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
1 <sup>[22]</sup>	-	2.0	10.0	75.0	-	10.0	-	3.0
2 <sup>[22]</sup>	4.8	1.4	11.4	71.3	-	8.4	-	2.6
3 <sup>[13]</sup>	-	3.85~8.93	-	-	56.52~76.92	-	15.38~26.79	3.85~4.76

备注: 作者对文献[13]的数据进行了形式上的转换

当, 封接时玻璃料仍有较好的流动性与金属管材润湿, 提高封接的气密性, 还能增加样品的表面光泽度。

### 1.3 富含 PbO / Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的高膨胀系数、低软化温度、高电阻率微晶封接玻璃及无铅化趋势

#### 1.3.1 该型微晶封接玻璃基础配方及其研发现状

传统上, 高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  微晶封接玻璃的配方中富含 PbO。PbO 是一种典型的中间体<sup>[7]</sup>, 在玻璃中含量可高达 60~80 wt.%。PbO 在玻璃中形成螺旋型链状结构<sup>[8,9]</sup>, 这种结构在受热时会表现出较大的  $\alpha$ <sup>[10,11]</sup>; 较多的 PbO 导致玻璃的  $T_f$  较低<sup>[12]</sup>, 更易于封接。

有些高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  微晶封接玻璃的原料配方富含 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[13]</sup>。Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 由 Pb<sup>4+</sup> 构成 [PbO<sub>6</sub>] 八面体的链组成, 这些链之间是以 Pb<sup>2+</sup> 的 [PbO<sub>3</sub>] 方式连接<sup>[14]</sup>。在玻璃中, “由于 Pb<sup>4+</sup> 的离子半径比 Pb<sup>2+</sup> 小得多, 按照迪采尔场强值划分”, Pb<sup>4+</sup> 应属于中间氧化物(在有游离氧 [O] 的条件下可进入玻璃网络), “而 Pb<sup>2+</sup> 则起到了网络外体的作用”<sup>[7]</sup>; Pb<sup>4+</sup> 在玻璃网络中以 [PbO<sub>4</sub>] 存在, 即使在很高浓度仍能形成玻璃<sup>[7]</sup>。Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 熔入玻璃后, [PbO<sub>4</sub>] 代替 [SiO<sub>4</sub>] 形成网络; 同时, 大量的 Pb<sup>2+</sup> 以网络外体存在<sup>[7]</sup>; 此时, 网络结构变得疏松, 玻璃的  $\alpha$  变大。

此外, 为获高  $\rho$ , 基础配方中不宜含 R<sub>2</sub>O 或 RO<sup>[3]</sup>。

国外对微晶封接玻璃的研究较多<sup>[15-17]</sup>, 富含 PbO 的微晶封接玻璃基本上以 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统玻璃为基础, 如 R<sub>2</sub>O-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Li, Na, K), F-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, ZnO-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, RO-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (R=Ca, Ba, Sr) 等系统<sup>[2,3,18-21]</sup>。常见的 ZnO-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统玻璃<sup>[22,23]</sup>  $\alpha$  值为  $55 \times 10^{-6} \sim 9.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ , 封接温度为 500~650°C。

富含 PbO 的微晶封接玻璃基础配方如表 1 所示。

#### 1.3.2 微晶封接玻璃的无铅化要求

欧盟 2006 年 7 月 1 日开始启动“RoHS(有害物

质限制)”指令, 对电子电气产品(包括大型家用电器、小型家用电器、通讯设备等 8 大类, 但暂不包含大型工业设备)中铅含量做了严格规定, 铅含量必须小于 1000 ppm<sup>[24]</sup>(即 0.1 wt.%) ; 日、美、俄等国也相继出台“电器及电子设备废弃物处理法”, 对电子设备中铅含量做了严格规定<sup>[25]</sup>。更重要的是, 我国自 2007 年 3 月起施行“电子信息产品污染控制管理办法”<sup>[26]</sup>, 全面限制和禁止电子、家电类产品使用含铅的材料。2010 年 1 月 1 日, 美国加利福尼亚州开始实施“无铅法案 (AB1953)”并作为《加州健康与安全法规》的相关条款开始强制实行, 主要涉及与饮用水相关的管道、阀门及加热器具(如电热壶等)<sup>[27]</sup>。世界范围内对铅的含量限制日趋严格, “无铅化”的趋势已十分明朗。微晶封接玻璃的无铅化, 已经成为很多家用电器, 如热水器、电热壶等生产和出口的技术关键和瓶颈。因此, 研制高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$  无铅微晶封接玻璃, 具有重大的知识产权、经济和技术意义。

## 2 高膨胀、低软化温度、高电阻率无铅微晶封接玻璃的配方选择及研究现状

### 2.1 无铅微晶封接玻璃的研究概述

国内已有无铅微晶封接玻璃的综述文章<sup>[5,10,12,28-36]</sup>。文献<sup>[5,32-34]</sup>对富含 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统无铅微晶封接玻璃进行了综述; 文献<sup>[31,37,38]</sup>提到了 ZnO-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统无铅微晶玻璃的研制; 文献<sup>[39-41]</sup>对富含 SiO<sub>2</sub> 系统无铅微晶封接玻璃进行了研究; 但如下文所述, 以上的无铅微晶玻璃系统都不能完全符合同时具有高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  的家用电器金属-金属间封接要求。本文将着重对富含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无铅微晶封接玻璃进行详细论述, 上述文献只有少数提到富含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的微

ⅢA	ⅣA	ⅤA
32 Ga	33 Ge	34 As
50 In	51 Sn	52 Sb
81 Tl	82 Pb	83 Bi

图1 元素周期表里与Pb对角和相邻的元素

Fig.1 The elements in the diagonal and adjacent positions of Pb in the Periodic Table of Elements

晶封接玻璃,且这些文献<sup>[5,32]</sup>的主要作者认为,富含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微晶封接玻璃由于“Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的成本太高、使用量大,而且封接温度偏高、 $\alpha$ 值太大,影响了其在实际中的应用”,此外没有详述具体的制备工艺,也没有涉及到此种玻璃的产业化问题。

## 2.2 无铅高膨胀系数、低软化温度、高电阻率微晶封接玻璃基础配方选择原则

为获高 $\alpha$ 、低 $T_f$ 、高 $\rho$ 无铅微晶封接玻璃,根据元素周期表里元素性质相近的对角线和相邻规则,可代替Pb的元素有锡(Sn)、铟(In)、铊(Tl)和铋(Bi),详见图1;还应该考虑常见的富含玻璃生成体SiO<sub>2</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的系统;此外,一些中间体氧化物(如V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)能够与其他氧化物形成玻璃(即有条件形成玻璃)也应考虑在内。

## 2.3 非富含Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

### 2.3.1 富含玻璃生成体SiO<sub>2</sub>的无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

#### (1)高富含玻璃生成体SiO<sub>2</sub>的无铅微晶封接玻璃

SiO<sub>2</sub>是最常见的网络生成体。基于成分相似有利于润湿进而易于封接的原则,高富含SiO<sub>2</sub>的玻璃常作为玻璃-玻璃间封接<sup>[6]</sup>。Philips公司的专利<sup>[42]</sup>有以SiO<sub>2</sub>系统为主的无铅微晶封接玻璃,其配方见表2。

一般而言,富含SiO<sub>2</sub>的微晶封接玻璃,由于[SiO<sub>4</sub>]形成的三维网络结构紧密, $\alpha$ 值会较小<sup>[6]</sup>,与金属不匹配;同时, $T_f$ 也会较高,常加入R<sub>2</sub>O和RO来降低 $T_f$ 提高 $\alpha$ ,但又因R<sub>2</sub>O和RO在玻璃中作为网络外体存在(以R<sup>1+</sup>或R<sup>2+</sup>形式),结果是导致 $\rho$ 下降<sup>[3,6]</sup>,难于符合金属-金属间封接的要求。Philips专利中<sup>[42]</sup>, $\alpha$ 值虽已达 $9.3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ,但用于金属-金属间封接仍偏低,金属材料的 $\alpha$ 一般在 $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以上;专利中样品 $T_f$ 为650 $^{\circ}\text{C}$ 左右,对金属的封接而言, $T_f$ 偏高,该专利的样品 $\rho$ 偏低,其 $\log(\rho)_{250} = 8.85$ , $\log(\rho)_{350} = 7.00$ ,这是因为配方中含有相当数量的R<sub>2</sub>O和RO会降低 $\rho$ 。

所以,此类无铅微晶封接玻璃不适于高压电器或家用电器中的金属-金属间封接。Philips公司专利<sup>[42]</sup>是用作灯管中玻璃-玻璃或玻璃-金属间的封接。

#### (2)富含玻璃生成体SiO<sub>2</sub>的高 $\alpha$ 无铅微晶封接玻璃

Ghosh等<sup>[43]</sup>制出高 $\alpha$ 的富含SiO<sub>2</sub>无铅微晶封接玻璃,配方及 $\alpha$ 值如表3所示。这些样品的封接温度高达650~700 $^{\circ}\text{C}$ <sup>[43]</sup>。表3的BaO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系统玻璃(简称BCAS系统)样品(BCAS2~BCAS5)中, SiO<sub>2</sub>的含量均小于28.2 wt.%。Ghosh等认为,配方中有较多、原密度为 $5.72 \times 10^3 \text{Kg/m}^3$ (高于SiO<sub>2</sub>)的BaO,会导致玻璃的密度的提高<sup>[43]</sup>。但是,BaO是网络外体<sup>[44]</sup>,经典理论认为它在玻璃中的主要作用是破坏网络(即“断网作用”<sup>[6]</sup>),从而降低玻璃的密度和提高 $\alpha$ 。所以,Ghosh等的解释不很合理;但是,Ghosh等的确指出, SiO<sub>2</sub>较少的BCAS系列玻璃样品密度均在 $3.90 \times 10^3 \text{Kg/m}^3$ 左右;而含SiO<sub>2</sub>较高的BCAS系列玻璃样品密度仅 $3.3 \times 10^3 \text{Kg/m}^3$ 。本文作者认为,重要的原因之一应该是, SiO<sub>2</sub>较少的BCAS系列玻璃样品含有中间体氧化物Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO和CaO等网络外体

表2 高富含SiO<sub>2</sub>的微晶封接玻璃基础配方(wt.%)<sup>[42]</sup>Tab.2 The basic composition of SiO<sub>2</sub>-rich sealing glass ceramics (wt.%)

Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	SrO	BaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 25~300 $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )
1.2	7.4	5.0	1.9	2.9	8.7	1.3	3.4	68	0.1	9.25	675



表 3 富含  $\text{SiO}_2$  的  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统微晶玻璃基础配方(wt.%)和  $\alpha$  [43]Tab.3 The basic composition and  $\alpha$  of  $\text{SiO}_2$ -rich sealing glass ceramics in the  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system (wt.%)

No.	BaO	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	Other ingredients	$\alpha (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C}, \text{RT}^* \sim T_g)$	$\log(\rho)_{750}$	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	Density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
BCAS1	35.0	15.0	0	44.0	6.0	9.2	6.87	665	3.33
BCAS2	50.0	7.8	4.8	28.1	9.3	11.2	6.75	623	3.82
BCAS3	52.9	8.8	5.1	25.3	7.9	11.6	6.45	611	3.86
BCAS4	55.6	9.2	5.5	25.3	4.4	11.9	6.38	609	3.89
BCAS5	57.4	8.8	5.4	22.1	6.3	12.4	5.25	608	3.93

备注: \*RT 为室温( $^\circ\text{C}$ )

表 4 富含  $\text{SiO}_2$  的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  微晶封接玻璃基础配方(wt.%)Tab.4 The basic composition of  $\text{SiO}_2$ -rich sealing glass ceramics in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  system(wt.%)

No.	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MgO}$	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$
1 <sup>[40]</sup>	9	5	3	0.3	24.1	54.2	5	2.4
2 <sup>[41]</sup>	9	5	3	0.4	21	58.2	1	2.4

能提供[O]促使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以 $[\text{AlO}_4]$ 的形式进入玻璃网络中<sup>[44,45]</sup>,导致玻璃的密度提高。一般而言,用 RO 取代  $\text{R}_2\text{O}$  会提高玻璃的  $\rho$  <sup>[6,46]</sup>,但当 BaO 和 CaO 等在玻璃中超过  $\text{R}_2\text{O}$  占主导地位时,则会导致玻璃系统的  $\rho$  降低<sup>[46]</sup>;实际上,Ghosh 等的样品的  $\log(\rho)_{750}$  随 BaO 含量的增大而快速减小。虽然,伴随着 BaO 含量的增大, $T_g$  呈下降趋势(见表 3),但总体上仍然过高( $T_f$  一般比  $T_g$  大几十到几百 $^\circ\text{C}$ <sup>[47]</sup>) $\alpha$  虽可达  $12.4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,但  $\rho$  过低。综合这些因素,不适合用作本文综述的高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  无铅微晶封接玻璃。

此外,袁坚等<sup>[39-41]</sup>研究了富含  $\text{SiO}_2$  无铅微晶封接玻璃,结果表明  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统玻璃的  $\alpha$  低至  $1.8 \times 10^{-6} \sim 3.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ <sup>[39]</sup>, $\text{P}_2\text{O}_5$  为成核剂的  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  系统的  $\alpha$  值可达  $11.8 \times 10^{-6} \sim 16.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ,能与镍、镍合金及 1010 钢等金属的  $\alpha$  值匹配<sup>[40,41]</sup>,配方见表 4,但这些研究中均未提及  $\rho$ 。由表 4 可见,两种玻璃配方均含一定量的  $\text{R}_2\text{O}$  及 RO 样品的  $\rho$  应较低<sup>[3]</sup>,达不到家用电器金属-金属间封接对绝缘性的要求。

### 2.3.2 富含玻璃生成体 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

对于富含玻璃生成体  $\text{P}_2\text{O}_5$  的无铅微晶封接玻璃<sup>[35]</sup>,基本结构单元是 $[\text{PO}_4]$ 磷氧四面体;与硅酸盐和硼酸

盐玻璃结构不同的是,在 $[\text{PO}_4]$ 的 4 个键中有 1 个磷氧双键  $\text{P}=\text{O}$ ,这使得四面体一顶角变形,因此可将玻璃态  $\text{P}_2\text{O}_5$  近似看成是层状结构。由于  $\text{P}=\text{O}$  的存在,每个 $[\text{PO}_4]$ 四面体只和 3 个 $[\text{PO}_4]$ 四面体而不是和 4 个四面体共顶连接,网络的连接程度及完整程度显然低于硅酸盐,导致磷酸盐玻璃化学稳定性较差,软化温度较低<sup>[35]</sup>。富含  $\text{P}_2\text{O}_5$  无铅微晶封接玻璃的  $\alpha$ 、 $T_f$  和化学稳定性之间不能同时兼顾<sup>[12,31]</sup>,通常需在此类微晶封接玻璃中加入其他氧化物来改善化学稳定性、 $\alpha$ 、流动性等<sup>[36]</sup>。但是,这种方法又具局限性,例如,有文献提到加入 SnO 可降低此种玻璃的  $T_f$ <sup>[31,36]</sup>并改善其在封接时的流动性<sup>[5,36]</sup>;但由于  $\text{Sn}^{2+}$  在生产过程中容易氧化,增加了制备工艺复杂度且降低了化学稳定性,详见下文所述;又如加入  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等虽使稳定性提高,但使  $\alpha$  降低, $T_f$  上升<sup>[31]</sup>。在富含  $\text{P}_2\text{O}_5$  的微晶封接玻璃中,目前研究较多的是  $\text{ZnO}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  系统,将在下文介绍。

### 2.3.3 富含玻璃生成体 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

$\text{B}_2\text{O}_3$  是一种常见的玻璃生成体氧化物。含一定量或少量  $\text{B}_2\text{O}_3$  的玻璃已包含在本文综述到的其他系统,如上述的富含  $\text{SiO}_2$  系统或下文的富含  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{SnO}$  的系统中, 详见表 4~6。富含  $\text{B}_2\text{O}_3$  的玻璃对玻璃熔炉耐火材料有腐蚀且成本高<sup>[42]</sup>。富含  $\text{B}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃的性质与富含  $\text{SiO}_2$  的玻璃类似  $\alpha$  较低和  $T_f$  较高<sup>[35,36]</sup>, 需要加入其他氧化物来调整玻璃的性能, 但又有局限性, 例如加入  $\text{RO}$  或  $\text{R}_2\text{O}$ , 可使  $\alpha$  变高、 $T_f$  降低, 但会使  $\rho$  降低<sup>[3]</sup>, 因而难同时满足高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$  的要求, 以至于不能满足家用电器中金属-金属间封接的要求。

### 2.3.4 富含其他玻璃生成体的无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

玻璃生成体的氧化物还有  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sup>[44,48]</sup>。文献未见有富含玻璃生成体  $\text{GeO}_2$  的无铅微晶封接玻璃, 这也可能和原料  $\text{GeO}_2$  较为昂贵<sup>[49]</sup> 有关。富含玻璃生成体  $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  的玻璃, 都要求冷却速度足够地快<sup>[44]</sup>, 并且  $\text{As}_2\text{O}_3$  有剧毒<sup>[50]</sup>, 它们都不适合做成家用电器用的无铅微晶封接玻璃。

### 2.3.5 富含有条件形成玻璃氧化物的无铅微晶封接玻璃基础配方及其研发现状

有条件形成玻璃的有  $\text{Al}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Ti}$ , 等氧化物<sup>[44]</sup>。  $\text{Mo}$ <sup>[51]</sup> 和  $\text{Se}$ <sup>[52]</sup> 的氧化物因成本问题, 不适合作为生活电器用金属-金属间封接。

由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中  $\text{Al}-\text{O}$  键较强, 富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃  $\alpha$  较小且封接温度过高<sup>[46]</sup>, 不宜作为本文所述之高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$  无铅微晶封接玻璃的主要成分。也有文献指出, 金属-玻璃用的封接玻璃应避免富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[46]</sup>; 用于金属-玻璃间封接的封接玻璃对  $\alpha$  要求比金属-金属间的封接玻璃略低, 故金属-金属间封接玻璃也应避免富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

富含  $\text{TiO}_2$  的玻璃一般作为高色散光学玻璃<sup>[7,46]</sup>。  $\text{TiO}_2$  在玻璃中的作用属网络中间体氧化物<sup>[45]</sup>, 在有多余  $[\text{O}]$  存在时,  $\text{Ti}$  能进入玻璃网络<sup>[45,46]</sup>, 从而降低  $\alpha$ , 这种效应在硅酸盐玻璃中尤为明显<sup>[46]</sup>; 由此可推知, 含  $\text{TiO}_2$  的玻璃并不适合作为需要高  $\alpha$  的金属-金

属间的封接材料。富含  $\text{TiO}_2$  的玻璃由于其  $\alpha$  值较低, 最多只能用于玻璃-玻璃间的封接; 可能是由于上述的原因, 作者未能发现  $\text{TiO}_2$  作为本文所述高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$  封接玻璃主要成分的相关报道。

$\text{Te}$  氧化物可作为其他一些玻璃系统, 如  $\text{R}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>[33]</sup> 的重要配方成分之一; 但  $\text{TeO}_2$  价格昂贵<sup>[5]</sup> 且  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  有剧毒<sup>[5,34,53]</sup> (详见下文), 限制了其应用。

$\text{V}_2\text{O}_5$  能与许多氧化物形成玻璃, 而且有较大的玻璃形成区<sup>[33]</sup>。钒离子以  $[\text{VO}_6]$  八面体的形式进入到玻璃网络结构中<sup>[54]</sup>。李长久等综述了富含  $\text{V}_2\text{O}_5$  无铅微晶封接玻璃的基础配方及研发现状<sup>[33,34]</sup>, 提到有些富含  $\text{V}_2\text{O}_5$  无铅微晶封接玻璃含  $\text{Ti}$  和  $\text{Te}$  (如:  $\text{R}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$ <sup>[33,34]</sup>) 此类封接材料由于引入了剧毒的  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和昂贵的  $\text{TeO}_2$  而限制了使用。李长久等还综述了不含  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{TeO}_2$  的  $\text{ZnO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{B}_2\text{O}_3$  系统无铅微晶封接玻璃<sup>[33,34]</sup>, 此系统有较低的  $T_f$ 、较大的介电常数和良好的化学稳定性; 有专利<sup>[55]</sup> 介绍了  $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5-\text{P}_2\text{O}_5$  系统无铅微晶封接玻璃,  $T_f$  在  $362\sim 370^\circ\text{C}$  之间<sup>[55]</sup>; 并且用  $\beta$ -锂霞石 ( $\beta$ -eucryptite) 作为填料对  $\alpha$  进行调整, 使得  $\alpha$  最高仅  $7.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。但  $\text{V}_2\text{O}_5$  在蒸气状态<sup>[33]</sup> 甚至普通状态下<sup>[56]</sup> 都有毒; 熔融的  $\text{V}_2\text{O}_5$  腐蚀性, 能侵蚀熔炉用的主要耐火材料或  $\text{SiO}_2$ 、石墨、甚至铂等坩埚<sup>[56]</sup>,  $\text{V}_2\text{O}_5$  价格也较贵<sup>[33]</sup>, 这都限制了富含  $\text{V}_2\text{O}_5$  的无铅封接微晶玻璃的制备与使用, 它一般不用于家用电器, 主要用在集成电路、等离子显示面板 (PDP)、荧光显示管 (VFD) 等电子产品的封接材料中<sup>[33]</sup>。富含  $\text{V}_2\text{O}_5$  配方例子见表 5。

### 2.3.6 富含 $\text{SnO}$ 无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

$\text{Sn}$  与  $\text{Pb}$  同属第 Ⅳ 主族元素, 根据元素周期表的相邻规则, 两者有着相似的原子结构。  $\text{Sn}^{2+}$  的外电子层结构与  $\text{Pb}^{2+}$  类似, 而且晶态  $\text{SnO}$  中也具有不对称

表 5 富含  $\text{V}_2\text{O}_5$  的微晶封接玻璃基础配方 (wt.%)<sup>[55]</sup>

Tab.5 The basic composition of  $\text{V}_2\text{O}_5$ -rich sealing glass ceramics (wt.%)

No.	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\beta$ -eucryptite	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , RT~350 $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )
1	10.0	-	-	58.0	0.5	31.5	20.0	7.0	362
2	6.0	2.0	1.0	60	1.0	30	28.0	7.2	365

表 6 富含 SnO 的 SnO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 微晶玻璃基础配方 (wt.%)Tab.6 The basic composition of SnO-rich sealing glass ceramics in the SnO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system (wt.%)

No.	SnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , RT~250 $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>f</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )	T <sub>g</sub> ( $^{\circ}\text{C}$ )
1 <sup>[37]</sup>	53	-	5	35	7	12.1	-	287.3
2 <sup>[60]</sup>	48.7	1	18.3	32	-	10.1	339.5	319.0
-	-	-	-	-	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-
3 <sup>[60]</sup>	48.7	1	18.3	29	3	9.54	354.7	329.8
-	SnO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	退火温度( $^{\circ}\text{C}$ ) <sup>*</sup>
4 <sup>[59]</sup>	50.9	-	13.7	35.4	-	10.4	-	278

备注: \* 退火温度大致相当于熔体粘度为 10<sup>12</sup>Pa·s 时的温度<sup>[47]</sup>, 其值略大于 T<sub>g</sub> (相当于熔体粘度为 10<sup>12.4</sup>Pa·s 时的温度<sup>[47]</sup>)

的四方锥体结构, Sn<sup>2+</sup> 也位于四方锥体的顶端, Sn<sup>2+</sup> 的惰性电子也处于远离 4 个阳离子的一面。在富含 SnO 的玻璃中均存在这种四方锥体, 它能形成螺旋型的链状结构, 这种结构使得 SnO 在玻璃中具有高度的助熔性<sup>[10]</sup>, 可以估计出富含 SnO 玻璃的 T<sub>f</sub> 会较低; 并使其受热时表现出较大的  $\alpha$ <sup>[6]</sup>。

在富含 SnO 的玻璃中, 锡的稳定态是 Sn<sup>4+</sup>, 为大量的 Sn<sup>2+</sup> 被氧化成 Sn<sup>4+</sup>, 在玻璃熔制过程中, 需苛刻的还原气氛。有文献提到, 如控制不好熔制气氛, 会有漂浮物在玻璃熔体中, 并认为可能是生成 SnO<sub>2</sub> 的缘故<sup>[57]</sup>。本综述作者认为, 是否生成 SnO<sub>2</sub> 虽然还需要进一步确认, 不过可以肯定是, 由于 Sn<sup>4+</sup> 的生成, 提高了玻璃的成核能力<sup>[37]</sup>, 对形成玻璃不利。

早在上世纪 90 年代初, 美国康宁公司就已开始研究 SnO-ZnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统无铅微晶封接玻璃(简称 SZP 系统), 并申请了专利<sup>[58,59]</sup>, 该系统可用于金属-玻璃、玻璃-玻璃之间的封接<sup>[58,59]</sup>。虽然康宁的专利<sup>[59]</sup>使用 SnO<sub>2</sub> 为原料, 但在制备过程中用蔗糖还原 SnO<sub>2</sub>。

李启甲等之后对 SZP 系统无铅微晶玻璃进行综述<sup>[31]</sup>并继续研究<sup>[37,38,57,60]</sup>, 引入了 SiO<sub>2</sub><sup>[37]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[60]</sup> 以改善系统热稳定性和化学稳定性, 配方见表 6。

表 6 中配方均获得了低 T<sub>f</sub> 和高  $\alpha$ , 但由于 Sn<sup>2+</sup> 易极化导电, 且在该系统中 SnO 的含量高于 50wt.%, 所以该玻璃的  $\rho$  应不高<sup>[5,31]</sup>, 故不宜用作高压电器或家用电器的金属-金属封接。目前富含 SnO 无铅微晶封接玻璃主要用于金属-玻璃或玻璃-玻璃的封接<sup>[58,59]</sup>。

### 2.3.7 富含 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

In 位于元素周期表中 Pb 的对角线位置, 有取代

Pb 的可能性。美国政府工业卫生联合会指出, 空气中 In 浓度应小于 0.1 mg/m<sup>3</sup><sup>[61]</sup>, 大量使用 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能对人体有伤害; 且 In 资源匮乏成本较高<sup>[62]</sup>。由于上述原因, 富含 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的无铅微晶封接玻璃不适合用在家用电器上, 作者也未检索到富含 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无铅微晶封接玻璃产品的文献和产业化报道。

### 2.3.8 富含 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的无铅微晶封接玻璃之基础配方及其研发现状

Ti 位于元素周期表中 Pb 的相邻位置, 有取代 Pb 的可能性, 但 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 有剧毒<sup>[61]</sup>。富含 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 无铅微晶封接玻璃常见的有 R<sub>2</sub>O-TeO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系统<sup>[34]</sup>, 此系统除含剧毒物质 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 外还含有贵重的 TeO<sub>2</sub><sup>[5,34,53]</sup>, 故不适合于家用电器内金属-金属间封接; 它主要用作高性能磁头的封接材料和磁隙充填材料<sup>[33]</sup>。

### 2.4 富含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的无铅高膨胀系数、低软化温度、高电阻率微晶封接玻璃基础配方及其研发现状

#### 2.4.1 该型无铅微晶封接玻璃概述

在元素周期表中, Bi 与 Pb 相邻, 根据相邻规则, 两者性质相似, 例如 Bi<sup>3+</sup> 与 Pb<sup>2+</sup> 都有较大的极化率<sup>[12]</sup>; Bi 在玻璃中有可能替代 Pb。

理论上, Bi<sup>3+</sup> 有与 As<sup>2+</sup> 和 Sb<sup>2+</sup> 都带有惰性电子对的外层电子构型, 易极化变形; 上文已提到 Bi<sup>3+</sup> 有较大的极化率<sup>[12]</sup>。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是有条件生成玻璃生成体氧化物<sup>[44]</sup>, 在一定条件下形成玻璃时, Bi-O 键的共价成分增加, Bi<sup>3+</sup> 的配位数降低, 形成类似于 [AsO<sub>3</sub>] 和 [SbO<sub>3</sub>] 的 [BiO<sub>3</sub>] 玻璃结构基团<sup>[12]</sup>, 有文献指出, 这是三角锥型的结构<sup>[63]</sup>。

富含 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的玻璃具有高  $\alpha$ 、低 T<sub>f</sub> 和高  $\rho$ 。虽 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 低毒<sup>[8]</sup>, 但是, 经典的《无机化学丛书》指出, 未

表 7 富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的无铅微晶封接玻璃基础配方(wt%)  
Tab.7 The basic composition of leadless  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich sealing glass ceramics (wt.%)

No.	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CeO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZnO}$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\alpha$ ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ , RT~250 $^\circ\text{C}$ )	$T_f$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )
1 <sup>[65]</sup>	-	0.4	-	13.9	79.8	5.9	-	7.0	-	350
2 <sup>[70]</sup>	5	4.61	0.4	5.8	83	10.4	8	9.8	400	335
-	$\text{CaO}$	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3 <sup>[69]</sup>	3.5	-	4.0	5.4	73.0	9.5	4.6	9.0	473	432
-	-	$\text{MgO}$	-	-	-	$\text{H}_2\text{BO}_3$	-	-	-	-
4 <sup>[68]</sup>	2	1.5	-	2.5	73	15	7	8.8	485	450

见与  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  相关的职业伤害(铋中毒)报道<sup>[9]</sup>;目前也无研究证明其在玻璃中有毒,这正如可溶的钡盐有毒,但不溶的钡餐( $\text{BaSO}_4$ )无毒、并广泛地用作 X 光胃、肠检查的钡餐,更重要的是,与玻璃结构网络有关的  $\text{BaO}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  与单独的  $\text{BaO}$  或钡盐相比,更不易以(有毒的) $\text{Ba}^{2+}$  溶出;且  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{Bi}^{3+}$  是进入玻璃结构网络中<sup>[38]</sup>,  $\text{BaO}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  是作为“网络外体”处在玻璃结构网络外<sup>[22,38]</sup>,所以  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{Bi}^{3+}$  比  $\text{BaO}$  或  $\text{Ba}^{2+}$  更不容易从玻璃结构中析出,造成毒害。欧盟 RoHS 指令及各国法规对电子电气产品中含 Pb 等有毒有害成分进行了严格限制<sup>[24-26]</sup>,但并未限制使用含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  或  $\text{Bi}^{3+}$  (为封接玻璃)的产品,这也从一个侧面反映了富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶封接玻璃无毒,不会引起环保的问题。事实上,  $\text{BaO}$  已成为许多日用玻璃器皿<sup>[64]</sup>和结构/工程玻璃(如日本 AGC 公司(Asahi Glass Co., Ltd. 译成旭硝子)用于金属-金属、金属-陶瓷封接的 K301~304 和 K807~834 无铅封接玻璃,其中均含  $\text{BaO}$  (见: www.agc.com)的重要成分。可见,富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶封接玻璃可以用于生活器件的封接,而不会引起环保的问题。部分富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅封接玻璃配方如表 3 所示。

#### 2.4.2 富含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的无铅微晶封接玻璃的研发现状

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  在玻璃中的加入量可以很大<sup>[7]</sup>。富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃配方已有专利<sup>[65,66]</sup>、论文<sup>[11,67]</sup>和学位论文<sup>[68,69]</sup>发表,举例见表 7。

本课题组曾用陶瓷坩埚成功制备出富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃,但熔化时坩埚表面釉层被严重腐蚀,  $\text{RO}$  和  $\text{R}_2\text{O}$  进入玻璃,导致玻璃  $\rho$  下降<sup>[67]</sup>,不太适用作高电压条件下使用的金属-金属间封接材料;也曾用过刚玉坩埚、 $\text{SiC}$  坩埚、石墨坩埚制备出富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃<sup>[68,69]</sup>,但坩埚被严重腐蚀,造成

玻璃中“结石”严重,影响到封接的气密性。本文作者还曾用铂坩埚制备富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的超导微晶玻璃<sup>[71]</sup>,也发现玻璃熔化时铂坩埚被腐蚀。富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的玻璃熔化条件苛刻,玻璃液冷却时易结晶,微晶化过程不易控制。上述这些坩埚中,铂坩埚应是最有可能解决富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  玻璃腐蚀问题的。虽然有专利提到可使用铂坩埚熔化富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃<sup>[65,66]</sup>,但是,迄今为止,并无任何文献提出一种行之有效的防止富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  玻璃熔化时对铂坩埚的腐蚀问题。另外,玻璃的配方是一个范围,而不是一个点,而且每一种玻璃生成体、改良体或网络外体的多种不同元素可互换<sup>[44]</sup>,给进一步研发和申请专利留下了空间。

可见,研发富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅玻璃的关键在于:克服熔制过程中对陶瓷坩埚的严重腐蚀,实现富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅玻璃在熔制过程中对铂坩埚的“零腐蚀”。本课题组独创的“陶瓷坩埚基本无腐蚀技术”和“铂坩埚零腐蚀技术”,前者顺利地解决了含铋无铅玻璃的产业化问题,后者成功的制备出了高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$  的富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅微晶封接玻璃。例如,本课题组研究了一种掺  $\text{CuO}$  的  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  系统玻璃,在熔制过程中发现其对刚玉坩埚和陶瓷坩埚腐蚀都较小,且  $\alpha$  高、 $T_f$  低<sup>[72]</sup>。

#### 2.4.3 商品化的富含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 无铅微晶封接玻璃的生产现状

国内外已有一些企业在生产非铋的无铅微晶封接玻璃。如德国肖特公司(Schott AG)有用于金属-金属间封接的硼硅酸盐或铝硅酸盐玻璃,其中用于钢和铁镍合金间封接的牌号为 8350 的微晶封接玻璃  $\alpha$  为  $72 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  (室温~300 $^\circ\text{C}$ )、 $T_f$  为 715 $^\circ\text{C}$ 、 $\log(\rho)_{350} = 5.7$  (见 <http://www.schott.com>);该型玻璃  $\rho$  较低,可用



于对  $\rho$  要求不高的一些器件内金属 - 金属间的封接,对  $\rho$  要求高的器件恐不适合。

国内企业虽有无铅微晶封接玻璃的产品,但大多未公开其玻璃的系统。如北京北旭电子玻璃公司生产的 DM-305 型用于金属 - 金属间封接的玻璃,其  $\alpha$  为  $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (20~300 $^{\circ}\text{C}$ )  $T_f$  为 993 $^{\circ}\text{C}$  (见 <http://baebj.com>) ; 该型玻璃  $\alpha$  过小,仅适用于  $\alpha$  低的合金间封接,且  $T_f$  过大,限制了其应用。

但生产富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的无铅微晶封接玻璃只有少数几家:日本 AGC 公司已有富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的无铅微晶玻璃产品(见 <http://www.agc.com>) ; 在国内,与厦门大学课题组合作、使用“陶瓷坩埚基本无腐蚀技术”和“铂坩埚零腐蚀技术”进行生产、并从事销售的公司,仅有厦门百嘉祥非晶材料科技股份有限公司 (Parkathings Amorphous Material Technology Co., Ltd, Xiamen, 简称 PAM)。

#### 2.4.4 富含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 无铅微晶玻璃的其他应用和稀土尾矿的综合利用

高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  微晶玻璃不仅可用于金属 - 金属间封接,还可用作 ZnO 陶瓷避雷器的釉质材料<sup>[73,74]</sup>、高温油漆、电子元件的封接材料等。

表 7 的富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅微晶封接玻璃,其中的  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  含量高达 81.2~90.5 wt.% ; 但作为结构 / 工程材料的封接玻璃,对  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的纯度要求并不高,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  可提取自某些稀土尾矿,例如,辉铋矿(富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )常与稀土矿中的氟碳铈矿伴生<sup>[75]</sup>,这样不仅大大降低了成本,而且对稀土尾矿的综合利用、环境保护均有裨益。

## 3 富含 PbO 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 无铅微晶封接玻璃的制备

由上文可知,符合电热管封接要求的高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  的玻璃系统主要为富含 PbO 和富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅的微晶封接玻璃。

### 3.1 粉末冶金法制封接件

#### 3.1.1 制备工艺流程

富含 PbO 和富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的无铅微晶封接玻璃制备工艺流程为:

料方计算、配料、混合和筛分→熔化、澄清和淬冷→研磨、造粒→成型→烧结(粉末冶金)

#### 3.1.2 玻璃熔化、澄清与淬冷

作者所在的课题组对富含 PbO 和富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃研究<sup>[11,67]</sup>中,提到要在玻璃熔化温度或以上至少保温 2 h,如果澄清过程没有完成,气泡未完全排除,会导致封接后漏气,影响绝缘性能。将澄清后的玻璃液倒入冷水中淬冷,即得到透明玻璃丝。

#### 3.1.3 造粒

研磨时需尽量防止铁进入原料中,否则会使最终产品发黑,影响外观。造粒提高粉料的流动性,进而改善其在模具中的填充程度,对异形生坯特别有利,而手工造粒的粒度较大,软团聚较多<sup>[69]</sup>。造粒用粘结剂详见 3.2 节。

#### 3.1.4 成型

封接用中空微晶玻璃产品的内外直径尺寸很小,使用中容易出现毁坏磨具和脱模困难的现象。所以,磨具的设计应准确,选材和表面硬化需加注意。

#### 3.1.5 烧结或粉末冶金

富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的微晶封接玻璃容易结晶。作者所在课题组采用制陶瓷(粉末冶金)的工艺,把细小的玻璃颗粒压制成型,细小的颗粒容易造成表面结晶。所以,这两类微晶封接玻璃不需要加入成核剂,微晶化可采用一步法的温度<sup>[74]</sup>。富含 PbO 的微晶封接玻璃在 380 $^{\circ}\text{C}$  保温 2h<sup>[11]</sup>。富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶封接玻璃在 465 $^{\circ}\text{C}$  保温 2h<sup>[67]</sup>。关键在于:(1) 温度选择在靠近  $T_f$  又稍微低于  $T_f$  的地方<sup>[11,69]</sup>,以保证质点运动较充分,少量液相存在又能使样品外观有光泽;(2) 注意炉子的恒温区,小心地控制温度,防止过多液相引起样品变形。最终得到的成品如图 2。

### 3.2 粘结剂的挥发

陶瓷或玻璃粉末造粒最常用的粘结剂是聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol PVA),原因之一是 PVA 易溶于水,而另一种常见的粘结剂聚乙烯醇缩丁醛 (polyvinyl butyral, PVB) 难溶于水,但是,在微晶封接玻璃配方中<sup>[69]</sup>,由于原料中的 ZnO 和  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  会与 PVA 生成一种有弹性的络合物<sup>[31]</sup>,不利于成型。所以,微晶封接玻璃配方中不采用 PVA 而使用 PVB<sup>[69]</sup>。一般可做热重(TG)实验,确定粘结剂较低、最佳的挥发温度,然后在这个温度下对生坯保温约 2h<sup>[67,69]</sup>。

粘结剂的使用应适量,过多粘结剂残余,在烧结阶段,可能分解造成难以消除的气泡,并可能在高温下碳化(charred,也称焦化),即使在更高的温度下烧



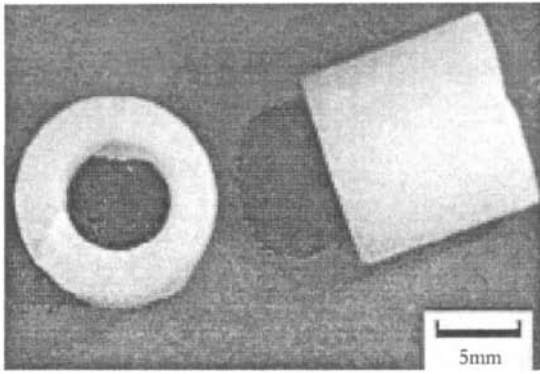


图2 高 $\alpha$ 、低 $T_f$ 、高 $\rho$ 的无铅微晶封接玻璃样品

Fig.2 Lead-free sealing glass ceramic samples with high  $\alpha$ , low  $T_f$  and high  $\rho$ , prepared by the author's research group

结 焦化后的碳亦难以除去<sup>[77]</sup>,在烧结后的圆片或圆环留下外观为黑点的缺陷甚至是裂缝<sup>[69,77]</sup>。

### 3.3 硼挥发

即使是本节提到的低软化温度玻璃,玻璃也需在接近1000℃时熔化2h<sup>[1,67]</sup>,而 $B_2O_3$ 的熔点仅450℃<sup>[46,61]</sup>,所以 $B_2O_3$ 在玻璃熔制过程中十分容易挥发<sup>[46,78]</sup>。在配合料计算时应将 $B_2O_3$ 的挥发量考虑在内。 $B_2O_3$ 的挥发量与玻璃的原料成分(如含 $K_2O$ 和 $PbO$ 的玻璃 $B_2O_3$ 挥发量大<sup>[46]</sup>)、原料含水率<sup>[46,79]</sup>、环境湿度<sup>[80]</sup>、熔制温度制度<sup>[46,79]</sup>、炉内气氛<sup>[46]</sup>等密切相关。熔制含碱硼硅酸盐玻璃时, $B_2O_3$ 的挥发量可按11wt.%( $B_2O_3$ 含量小于7wt.%时)~15wt.%( $B_2O_3$ 含量较高时)计算<sup>[81]</sup>。对于熔制不含 $RO$ 或 $R_2O$ 的玻璃配方, $B_2O_3$ 具体的挥发量还应进行更为深入的研究。

## 4 富含 $B_2O_3$ 无铅微晶封接玻璃性能

### 4.1 玻璃结晶情况

对比热处理前后样品的XRD图(图3),可看出玻璃的微晶化情况。在XRD图上,曲线(a)表现出一定的非晶态特征,但在 $2\theta = 27^\circ$ 附近表现出较大起伏,说明富含 $Bi_2O_3$ 的玻璃容易结晶<sup>[67,69]</sup>。曲线(b)出现明显尖峰,表明玻璃出现明显微晶化现象<sup>[67,69]</sup>。

### 4.2 玻璃的软化温度

图4是作者所在课题组制备的富含 $Bi_2O_3$ 微晶封接玻璃膨胀曲线<sup>[69]</sup>, $T_f$ 低至482℃。较低的封接温度避免了封接时对金属管材的损坏

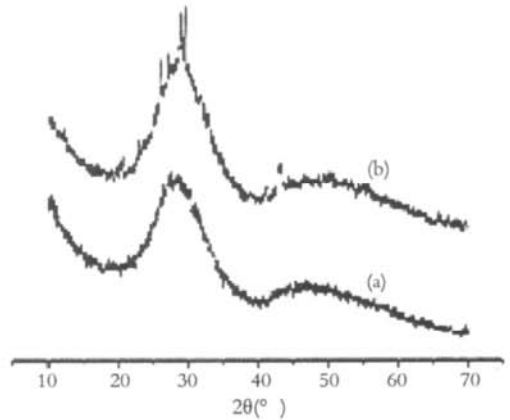


图3 富含 $Bi_2O_3$ 微晶玻璃样品微晶化前、后XRD图<sup>[67,69]</sup>

Fig.3 XRD patterns of  $Bi_2O_3$ -rich glass and glass ceramics prepared by the author's research group

### 4.3 微晶玻璃的热膨胀系数

如1.1节所述,与金属封接的微晶玻璃,其 $\alpha$ 与金属应尽可能接近,以使封接后产生尽可能小的应力<sup>[2,3,20]</sup>。

电热管内管(电阻丝延伸部分)和外管(套管)间填充有 $MgO$ 粉末,在内外套管之间进行封接。按日本AGC公司资料(见上述AGC网址),内管为LX430LX,外管为Incolloy800钢材, $\alpha$ 分别是 $10.7 \times 10^{-6} \sim 12.1 \times 10^{-6}/^\circ C$ 和 $16.2 \times 10^{-6} \sim 18.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。由此可知理想的封接材料 $\alpha$ 应为 $10.7 \times 10^{-6} \sim 18.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。

如上文所述,低 $T_f$ 、高 $\rho$ 的微晶封接玻璃很难达到如此高的 $\alpha$ ,例如SZP系统无铅微晶封接玻璃等;有文献<sup>[30]</sup>提到富含 $Bi_2O_3$ 无铅微晶封接玻璃的 $\alpha$ 一般为 $7 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-6}/^\circ C$ 。作者所在课题组用“陶瓷坩埚基本无腐蚀方案”制备的富含 $Bi_2O_3$ 微晶封接玻璃 $\alpha$ 为 $8.0 \times 10^{-6} \sim 12.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ <sup>[67,69]</sup>;用“铂坩埚零腐蚀方案”制备出富含 $Bi_2O_3$ 微晶封接玻璃,所获的 $\alpha$ 值为 $12.0 \times 10^{-6}/^\circ C$ <sup>[11]</sup>,能与上述的钢材料能匹配;封接后气密性较好,实现了金属-金属间接接的产业化。

### 4.4 富含 $B_2O_3$ 无铅微晶封接玻璃的电绝缘性能

对电器用微晶封接玻璃的 $\rho$ 要求较高。富含 $Bi_2O_3$ 无铅微晶封接玻璃配方中不含 $R_2O$ 和 $RO$ ,使用铂坩埚可制备出高 $\rho$ 且高 $\alpha$ 、低 $T_f$ 的高端微晶封接玻璃,但克服铂坩埚被富含 $Bi_2O_3$ 的配合料熔融时腐蚀<sup>[71]</sup>是关键。

上文提到的另一方案,采用本课题组提出的“陶瓷坩埚基本无腐蚀技术”制备 $\rho$ 稍低的富含 $Bi_2O_3$ 无铅微晶封接玻璃,这是由于在高温熔化玻璃过程中陶

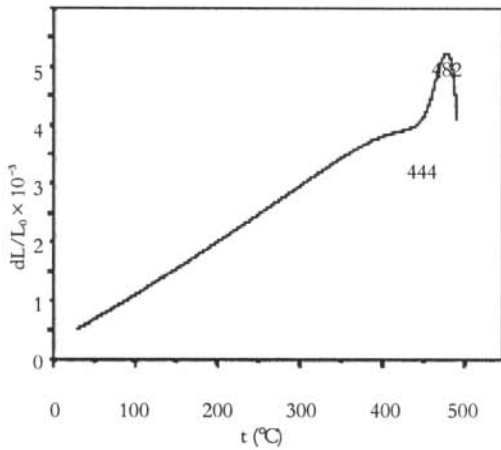
图 4 玻璃样品的  $\alpha$ -温度曲线<sup>[69]</sup>

Fig.5. Variation of  $\alpha$  with temperature for a sample prepared by the author's research group

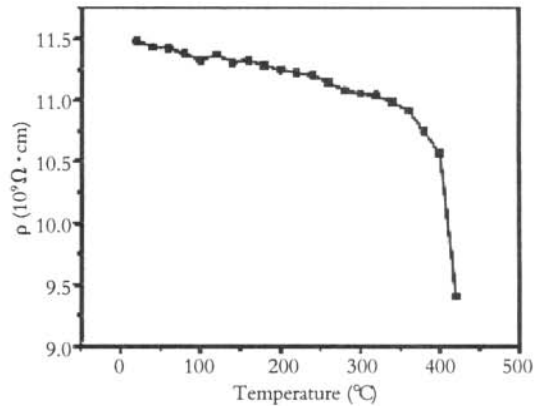
图 5 微晶玻璃样品的  $\rho$  值随温度变化曲线<sup>[69]</sup>

Fig.7 Variation of  $\rho$  with temperature for samples prepared by the author's research group

瓷坩埚釉质表面也会遭轻微腐蚀,  $R^{2+}$  和  $R^{1+}$  混入玻璃料中, 导致  $\rho$  下降。但这类产品同样具有高  $\alpha$ 、低  $T_f$  的特性, 可以应用到对  $\rho$  要求不高的中、低端产品中。图 5 是作者所在课题组用陶瓷坩埚制备的富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶封接玻璃样品的  $\rho$  与温度的关系  $\log(\rho)_{250}$  和  $\log(\rho)_{350}$  均在 10 以上。本课题组使用铂坩埚成功制备了富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  微晶封接玻璃, 其  $\rho$  远大于使用陶瓷坩埚制备的样品<sup>[69]</sup>, 并且, 该富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅微晶封接玻璃已经实现了产业化<sup>[69]</sup>。

## 5 结论

(1) 富含  $\text{PbO}$  的微晶玻璃能获高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$ , 但由于其对环境的污染, 国内外法律均已逐渐禁止其在家用电器上的使用。

(2) 高富含玻璃生成体  $\text{SiO}_2$  的无铅微晶封接玻璃, 如  $\text{SiO}_2$  含量达 60~72 wt.% 的 Philips 专利样品, 含少量  $\text{R}_2\text{O}$  和  $\text{RO}$ , 能稍提高  $\alpha$ , 但  $\rho$  下降, 而且  $T_f$  仍偏高。

(3) 富含  $\text{SiO}_2$  的无铅微晶封接玻璃, 如表 3~4 中  $\text{SiO}_2$  含量 22~58 wt.%、 $\text{BaO}$  (和  $\text{CaO}$ ) 含量较高的 BCAS 系统, 封接温度过高、 $\rho$  过低, 不适合用于家用电器金属-金属之间的封接。

(4) 富含玻璃生成体  $\text{P}_2\text{O}_5$  的无铅微晶封接玻璃, 其  $\alpha$ 、 $T_f$  和化学稳定性不能同时兼顾, 且有些配方含有毒的成分如  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  等。

(5) 富含玻璃生成体  $\text{B}_2\text{O}_3$  的无铅玻璃, 对熔炉耐火材料有腐蚀且性质与富含  $\text{SiO}_2$  的玻璃类似,  $\alpha$  较低和  $T_f$  较高; 需要加入其他氧化物来调整玻璃的性能, 因而不能同时满足高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$  的要求; 而含部分  $\text{B}_2\text{O}_3$  的微晶玻璃已包含在含  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  或  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  的系统中。其他玻璃生成体因成本高 (如  $\text{GeO}_2$ )、毒性大 (如  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) 和制备条件较苛刻 (如  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) 等, 不适合作无铅微晶封接玻璃。

(6) 富含条件生成玻璃氧化物  $\text{V}_2\text{O}_5$  的无铅微晶封接玻璃, 由于含过多的  $\text{V}_2\text{O}_5$  而有毒, 一般不用在家用电器上。富含  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的玻璃因  $\alpha$  过低而不适宜作为高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  无铅微晶封接玻璃; 含  $\text{TiO}_2$  的玻璃因  $\alpha$  过小和极易析晶而不适宜作为高  $\alpha$ 、低  $T_f$ 、高  $\rho$  无铅微晶封接玻璃;  $\text{Te}$  的氧化物价格高昂, 应用受限, 仅有少量用作无铅微晶封接玻璃的成分;  $\text{Mo}$  和  $\text{Se}$  的氧化物因成本问题不适合用于家用电器金属-金属间封接。

(7) 富含元素周期表中铅附近  $\text{SnO}$  的无铅微晶封接玻璃, 需严格控制制备气氛, 以避免  $\text{SnO}$  氧化成  $\text{SnO}_2$ , 该系统玻璃的绝缘性、化学稳定性和热稳定性差, 应用受限, 不宜作电热管金属-金属间的封接。

(8) 富含元素周期表中铅附近  $\text{In}_2\text{O}_3$  和  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  的无铅微晶封接玻璃, 因  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  有毒、 $\text{In}_2\text{O}_3$  成本高昂而无法应用在家用电器中。

(9) 富含元素周期表中铅附近的富含  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  无铅微晶封接玻璃, 具高  $\alpha$ 、低  $T_f$  和高  $\rho$ 。虽然  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  低

毒,但目前尚无研究证明其在玻璃中有毒,它能适用于家用电器中的金属-金属间封接,铂坩埚零腐蚀是技术的关键。

### 参考文献

- 1 ФЕЙНА Ю. Спаи Стекла с Металлом. Москва: Советское радио, 1951. 费恩.玻璃和金属的封接.程文霖,张省德译.北京:国防工业出版社,1961
- 2 马英仁.封接玻璃中的应力.玻璃与搪瓷,1993,21(1):58~62
- 3 马英仁.对玻璃的要求及适于封接的金属.玻璃与搪瓷,1992,20(4):49~54
- 4 DOREMUS R H. Glass Science. New York: Wiley, 1973, 100
- 5 李长久,黄幼榕,崔竹等.环境友好型无铅低温封接玻璃最新进展.玻璃,2007,(6):17~23
- 6 林宗寿,李凝芳,赵修建,刘顺妮.无机非金属材料工学.武汉:武汉工业大学出版社,1999
- 7 VOGEL W. Glaschemie. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979 福格尔.玻璃化学.谢于深,译.北京:轻工业出版社,1988
- 8 BALTA E, NICHITIN T. Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State. New York: Taylor & Francis, 1976. 巴尔特.玻璃物理化学导论.侯立松,译.北京:建筑工业出版社,1983
- 9 干福熹.硅酸盐玻璃物理性质变化规律及其计算方法.北京:科学出版社,1966
- 10 张兵,陈奇,宋鹏等.含铅玻璃及无铅化研究.玻璃与搪瓷,2006,34(1):50~53
- 11 刘洪学,张计华,曾人杰.PbO系玻璃的改进及Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系封接玻璃的研制.厦门大学学报,2006,45(6):812~815
- 12 王伟,田英良,孙诗兵等.无铅玻璃的发展与应用.硅酸盐通报,2006,25(1):53~56
- 13 黄伯程,刘舜龙.一种玻璃封口材料的制造方法.中国发明专利:ZL03145692.8.2003-07-09
- 14 郝润蓉,方锡义,纽少冲.无机化学丛书(第3卷).北京:科学出版社,1998
- 15 PASCUAL M J, DURAN A. Sintering process of glasses in the system Na<sub>2</sub>O- B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub>. Journal of Non- Crystalline Solids, 2002, 306(1): 58~69
- 16 SOHN S B, CHOI S Y, KIM G H, et al. Stable sealing glass for planar solid oxide fuel cell. Journal of Non- Crystalline Solids, 2002, 297(2~3): 103~112
- 17 BROWERK, TALLANTDR. Structural design of sealing glasses. Journal of Non- Crystalline Solids, 1997, 222: 396~406
- 18 马英仁. 应力的测定及热处理的影响. 玻璃与搪瓷,1993,21(2):58~62
- 19 马英仁. 低熔玻璃在电子元器件中的应用. 玻璃与搪瓷,1994,22(1):50~57
- 20 马英仁. 与金属封接的微晶玻璃. 玻璃与搪瓷,1994,22(2):49~54
- 21 马英仁.封接技术及其进展.玻璃与搪瓷,1994,22(3):50~56
- 22 蔡春平.低熔点微晶封接玻璃的研究.应用光学,1995,16(5):33~39
- 23 MORENA R. Phosphate glasses as alternatives to Pb- based sealing frits. Journal of Non- Crystalline Solids, 2000, 263: 382~387
- 24 陈晶晶.欧盟两指令挑战我电子产品环保法规.中国环境报,2006-12-28(3)
- 25 严学军.积极应对国际贸易中的绿色壁垒.光明日报,2006-12-25(3)
- 26 工业和信息化部等部委.电子信息产品污染控制管理办法.中国电子商情,2006,(1):3~5
- 27 夏玉红.无铅焊接质量控制的研究.无锡:江南大学硕士学位论文.2009.1~2
- 28 王凯旋,蔡春平.低熔点微晶封接玻璃的应用研究.应用光学,1995,16(3):39~45
- 29 白进伟.低熔封接玻璃组成及其发展.材料导报,2002,16(12):43~46
- 30 王昱,陈福,金明姬.无铅铋玻璃的制备及性能研究.玻璃,2008,(4):13~16
- 31 李启甲,沈健,殷海荣等.无铅磷酸盐封接玻璃的最新进展.玻璃与搪瓷,2003,31(3):55~58
- 32 李长久,黄幼榕,崔竹等.环境友好型无铅低温封接玻璃最新进展.中国建材科技,2007,(4):33~38
- 33 李长久,黄幼榕,俞林等.钒磷系无铅低温封接玻璃最新进展.玻璃,2007,(4):5~7
- 34 李长久,黄幼榕,俞林等.钒酸盐系统无铅低温封接玻璃最新进展.中国建材科技,2007,(3):31~33
- 35 高金飞,何岗,何明中等.无铅低温封接玻璃研究的进展及其应用前景.国外建材科技,2008,29(5):18~24
- 36 孙丽燕,陆春华,倪亚茹等.无铅低熔玻璃的研究及其进展.材料导报,2007,21(11):331~335
- 37 马占锋,李启甲,赵彦钊等.SnO- ZnO- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 玻璃部分热性质的研究.玻璃与搪瓷,2005,33(5):5~9
- 38 沈健,李启甲,殷海荣等.SnO- ZnO- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 三元系统封接玻璃的研究.陕西科技大学学报,2003,21(6):30~33
- 39 刘浩,张永爱,袁坚.MgO- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- SiO<sub>2</sub> 系统微晶玻璃的析晶



- 行为及热处理工艺研究.玻璃,2004,(2):7~9
- 40 袁坚,张永爱,刘浩. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系高膨胀微晶玻璃的制备和研究.山东陶瓷,2004,(3):13~16
- 41 张永爱,刘浩,袁坚. $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ 系微晶玻璃结构和性能的研究.玻璃,2004,(3):3~5
- 42 默尔菲.适用于电灯的玻璃组合物,由它制成的心柱和有这种玻璃组合物灯泡的荧光灯.中国发明专利:ZL93112860.9.1993-12-11
- 43 GHOSH S, SHARMA D, KUNDU P, et al. Development and characterizations of  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glass-ceramic sealants for intermediate temperature solid oxide fuel cell application. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 4081~4088
- 44 PAUL A. Chemistry of Glass. London: Chapman & Hall, 1982. 唐炳文译.玻璃化学.武汉:武汉工业大学出版社,1993.1~19
- 45 干福熹.无机玻璃物理性质计算和成分设计.北京:上海科学技术出版社,1981
- 46 VOLF M B. Chemical Approach to Glass. New York: Elsevier Science Publisher, 1984: 158~197, 293~295, 457~459
- 47 西北轻工业学院.玻璃工艺学.北京:中国轻工业出版社,1988
- 48 浙江大学,武汉理工大学,华东理工大学等.硅酸盐物理化学.北京:中国建筑工业出版社,1980.附录一,501~502
- 49 刘继翔,赵修建,余波等. $\text{GeO}_2-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{K}_2\text{O}$ 系统玻璃反常色散区的探索研究.武汉工业大学学报,1994,16(2):13~17
- 50 项斯芬,严宣申,曹庭礼等.无机化学丛书(第4卷).北京:科学出版社,1995
- 51 桂林,王淑芳,马成兵.钼酸铵生产中的废水处理.中国铝业,1999,23(5):25~26
- 52 谢放尖,黄炳龙,吴长年等.电解金属锰工艺清洁生产初探.四川环境,2008,27(2):55~59
- 53 陈红兵,高金燕.铊--人体的杀手.化学世界,2005,46(12):763~766
- 54 JANAKIRAMA-RAO BHV. Structure and mechanism of conduction of semiconductor glasses. Journal of the American Ceramic Society, 1965, 48(6): 311~319
- 55 吴春娥,秦国斌.无铅封接玻璃粉及制造方法.中国发明专利:ZL200310103592.1.2003-11-11
- 56 申泮文,车云霞,罗裕基等.无机化学丛书(第8卷).北京:科学出版社,1998
- 57 华有杰,徐时清,赵士龙等. $\text{SnO}-\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系统无铅封接玻璃的结构与性质.中国计量学院学报,2008,19(4):267~371
- 58 FRANCIS G L, MORENA R. Non-lead sealing glasses: US, B5281560. 1993-09-21
- 59 AITKEN B, BOOKBINDER D, GREEN M, et al. Non-lead sealing glasses: US, B5246890. 1993-09-21
- 60 李春丽,田英良,孙诗兵. $\text{R}_2\text{O}_3$ 对 $\text{SnO}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 无铅玻璃性能的影响.玻璃与搪瓷,2007,35(1):11~14
- 61 顾学民,龚毅生,汤卡罗.无机化学丛书(第2卷).北京:科学出版社,1998
- 62 李红霞,刘宏,王继扬等.氧化物透明导电膜的研究进展.功能材料,2004,35(增刊):1091~1093
- 63 刘欣,周荫庄,屠淑洁.无机-有机多金属砷钒氧簇合物合成及研究进展.化学通报,2007,70(5):1~8
- 64 王承遇,陶瑛.玻璃成分设计与调整.北京:化学工业出版社,2006
- 65 臼井宽,真锅恒夫,原田和男等.封着用组成物和低熔点玻璃.日本发明专利:授权号JPB0004557314.2010-07-30
- 66 下冈泰真,早川直也.无铅低熔点玻璃.日本发明专利:公开号JPA201070426.2010-04-02
- 67 张计华,李明利,曾人杰.富含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 封接微晶玻璃的制备和性能分析.材料导报,2008,22(8):375~378
- 68 刘洪学. $\text{PbO}$ 微晶封接玻璃的改进和 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系微晶封接玻璃的研制及性能分析.厦门:厦门大学硕士学位论文.2006.26~30,44~57
- 69 张计华.富含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 微晶封接玻璃的制备及表征.厦门:厦门大学硕士学位论文.2008.44~58
- 70 何峰,程金树,谢俊等.一种稀土无铅低熔点封接玻璃及其制备方法.中国发明专利:CN101456674.2009-06-17
- 71 ZENG R J, CABLE M, HARRIS E A. The glass ceramic route to high- $T_c$  superconductors in the Bi-Ca-Sr-Cu-O system. Superconductor Science and Technology, 1989, 2: 47~51
- 72 周洪萍.掺杂 $\text{CuO}$ 对富含 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 微晶封接玻璃的制备和性质.厦门大学硕士学位论文:2010.8.44~50
- 73 郭宏伟,刘新年,高档妮.金属氧化物避雷针用无铅封接玻璃的制备方法.中国发明专利:ZL200610041626.2.2006-07-26
- 74 王振林,李盛涛.氧化锌压敏电阻制造及应用.北京:科学出版社,2009
- 75 池汝安,王淀左.稀土选矿与提取技术.北京:科学出版社,1996
- 76 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. Introduction to Ceramics. New York: Wiley, 1976. 清华大学新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室译.陶瓷导论.北京:高等教育出版社,2010
- 77 ZENG R J, RAND B. Filter pressing behaviour of alumina dispersions. Journal of Wuhan University of Technology, 1998, 13(2): 1~8
- 78 CABLE M. Kinetics of Volatilization of Sodium Borate Melts. New York: Plenum Press, 1978: 2~15
- 79 钱达兴,周蔡,孙道兵等.玻璃熔制时影响氧化硼挥发的若干

工艺因素. 建筑材料学报, 1998, 1(2): 197~200  
 80 SNYDER M J, MESKO M G, SHELBY J E. Volatilization of boron from E- glass melts. Journal of Non- Crystalline Solids, 2006, 352: 669~673

81 МАТВЕЕВ М А, МАТВЕЕВ Г М, ФРЕКЕДЬ В Н. Расчеты по Химии и Технологии Стекла Москва Издательство литературы по строительству, 1965 李秀中, 张后尘译. 玻璃化学与工艺学计算. 北京: 中国建筑工业出版社, 1978

## Lead-Free Sealing Glass Ceramics with High Thermal Expansion Coefficient, Low Softening Temperature and High Electrical Resistivity: An Overview

DU Zhenbo GAO Shengxia ZENG Renjie

(College of Materials, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

### Abstract

The research and development profiles and prospects of lead-free sealing glass ceramics with a high thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ), low softening temperature ( $T_f$ ) and high electrical resistivity ( $\rho$ ) have been reviewed. The possibility of replacing PbO with some oxides ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , SnO,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  or  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), the metal elements of which are near Pb or in its diagonal positions in the periodic table, or of replacing lead-rich system by either common glass forming oxides (e.g.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  or  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) or conditional glass forming oxides (e.g.  $\text{V}_2\text{O}_5$  or  $\text{TeO}_2$ ), has been intensively discussed, respectively. The ingredients, preparation techniques and properties of the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich system have been fully discussed. It has been concluded that a high  $\alpha$ , low  $T_f$ , and high  $\rho$  could be obtained in a lead-rich system which had been, already, forbidden to be used in domestic appliance by law for its harm to the environment. The lead-free system rich in  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  or  $\text{B}_2\text{O}_3$  could not, unfortunately, obtain the required properties at the same time; rich in other common glass forming oxides may be unsuitable for domestic appliance application due to its high cost (e.g.  $\text{GeO}_2$ ), toxicity (e.g.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ), or being difficult for preparation ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ). The lead-free system rich in conditional glass forming oxides may be not suitable for domestic appliance application due to its toxicity (e.g.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), or high cost (the oxides of Te, Mo or Se); the glass containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  may be unsuitable for preparing a sealing glass ceramic due to its low  $\alpha$  and high  $T_f$ ; and the glass containing  $\text{TiO}_2$  may be unsuitable for preparing a sealing glass ceramic due to its low  $\alpha$  and easy crystallization. The lead-free system rich in  $\text{In}_2\text{O}_3$ , SnO or  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  may be restricted either due to their toxicity (e.g.  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), high cost (e.g.  $\text{In}_2\text{O}_3$ ) or the difficulty in preparation (SnO); whereas  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -rich system could meet all the requirements as mentioned above, and, therefore, have a bright prospect to be used in for domestic appliance.

**Key words** melting point; bismuth trioxide; solder; metal; heater