

学校编码: 10384
学 号: 20720071150036

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

添加 CuO 富含 Bi₂O₃ 封接微晶玻璃的
制备及表征

Preparation and Characterization of CuO-added
Bi₂O₃-rich Sealing Glass Ceramics

周洪萍

指导教师姓名: 曾人杰教授

专业名称: 材料物理与化学

论文提交日期: 2010 年 月

论文答辩时间: 2010 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2010 年 月

**Preparation and Characterization of CuO-added
Bi₂O₃-rich Sealing Glass Ceramics**

A Thesis Submitted for the Degree of Master of
Engineering at Xiamen University

By

Hongping Zhou

Supervised by Prof. Renjie Zeng

College of Materials
Xiamen University

August 2010

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

传统上,国内外电热管等电器设备上常用的封接材料是含 PbO 微晶玻璃;但是,含 PbO 玻璃有毒,美日欧及我国等先后采取了相关措施,对封接材料的含铅量作了严格的限制。因此,研制无铅封接微晶玻璃具有十分重要的意义。

本研究在全面深入调研的基础上,研制了添加 CuO 的 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系统玻璃 (Bi₂O₃ 含量大于 65 wt.%),采用粘土坩埚熔制,用冷水淬冷制得玻璃体,球磨后得到玻璃粉;手工造粒并压片后,通过烧结法制备微晶玻璃块体;用 XRD、TG-DTA、SEM、FT-IR、激光粒度仪、膨胀系数仪以及收缩率测量等分析测试手段研究了玻璃粉体和微晶玻璃的性能。得到结论如下:

一、在 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系统玻璃 (ZnO、Bi₂O₃ 和 B₂O₃ 含量分别为 10 wt.%、72 wt.% 和 18 wt.%) 中,采用 ZnSO₄·7H₂O 为原料,比直接用 ZnO 为原料,玻璃完全熔化的时间从 1000 °C 下 2 h 缩短到 1.5 h。

二、在上述系统玻璃中,添加 CuO 不仅有利于第一结晶温度 (T_{c1}) 降低,还可以提高玻璃的烧结收缩率、使玻璃产生流散的温度降低。

三、上述系统玻璃,微晶化后,未添加 CuO 玻璃的玻璃化转变温度 (T_g) 为 494 °C、软化温度 (T_f) 为 520 °C,在 50 °C~350 °C 下膨胀系数 (α) 值为 $7.99 \times 10^{-6}/\text{°C}$;添加 0.1 wt.% CuO 玻璃的 T_g 不变、 T_f 为 527 °C,在 50 °C~350 °C 下 α 值为 $8.06 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

四、上述 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系统玻璃 (ZnO 含量保持为 10 wt.%, Bi₂O₃ 和 B₂O₃ 含量分别变为 75 wt.% 和 15 wt.%) 微晶化后, T_f 为 520 °C,在 50 °C~350 °C 下 α 值为 $8.30 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系统玻璃 (ZnO 含量保持为 10 wt.%, Bi₂O₃ 和 B₂O₃ 含量分别改为 78.75 wt.% 和 11.25 wt.%) 微晶化后, T_f 为 510 °C,在 50 °C~350 °C 下 α 值为 $9.00 \times 10^{-6}/\text{°C}$ 。

关键词: 无铅; ZnO; 膨胀系数; 软化温度; 金属间封接

Abstract

Traditionally, glass ceramics containing PbO have been widely used as sealing materials in electron device field. However, as PbO is toxic, many countries have implemented relevant measures that ban using sealing glasses containing PbO in life electron device field. Therefore the lead-free sealing glass ceramics will play an important role in the future.

On the basis of overall through the subject research, the ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ glasses with CuO-adding and having more than 65 wt.% of Bi₂O₃ were developed. Having been melted in a clay crucible, the glasses were quenched by cold water. The glasses were ball milled, manual granulated and then molded by die-press. The glass ceramics were prepared by sintering. The performance of glass powders and glass ceramics were studied by employing XRD, TG-DTA, SEM, FT-IR, laser particle size analyzer, DIL(dilatometer) and by shrinkage ratio measurement, respectively. Results show that:

(1) In ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ glass system (the content of ZnO, Bi₂O₃ and B₂O₃ are 10 wt.%, 72 wt.% and 18 wt.%, respectively), the melting time at 1000 °C for glasses using ZnSO₄·7H₂O as raw materials was 1.5 h, which was shorter than that for using ZnO as a raw materials.

(2) Having been added CuO into the above glass system, the first crystallization temperature (T_{c1}) decreased; the sintering shrinkage is improved, whereas the temperature of its fluidity was decreased.

(3) Without adding CuO into the above glass ceramics system, T_g was 494 °C, T_f was 520 °C, its thermal expansion coefficient (α) which was from 50 °C to 350 °C was $7.99 \times 10^{-6}/\text{°C}$. Having been added 0.1 wt.% CuO into the above glass ceramics system, T_g kept constant, whereas its T_f was 527 °C and its α from 50 °C to 350 °C was $8.06 \times 10^{-6}/\text{°C}$.

(4) In the above ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ glass ceramics system (the content of ZnO remains 10 wt.%, whereas the content of Bi₂O₃ and B₂O₃ was changed to 75 wt.% and

15 wt.%, respectively), T_f was 520 °C and its α which was from 50 °C to 350 °C was $8.30 \times 10^{-6}/\text{°C}$.

In the above ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ glass ceramics system (the content of ZnO remains 10 wt.%, whereas the content of Bi₂O₃ and B₂O₃ was changed to 78.75 wt.% and 11.25 wt.%, respectively), T_f was 510 °C and its α which was from 50 °C to 350 °C was $9.00 \times 10^{-6}/\text{°C}$.

Key words: lead-free; ZnO; thermal expansion coefficient; softening temperature; metal to metal sealing

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪 论	1
1.1 微晶玻璃概况	1
1.1.1 微晶玻璃的定义和特点.....	1
1.1.2 微晶玻璃的发展历史.....	2
1.1.3 微晶玻璃的制备工艺.....	3
1.2 封接玻璃的概况	4
1.2.1 封接玻璃的要求.....	5
1.2.2 封接玻璃的种类.....	6
1.2.3 封接用微晶玻璃的优点.....	8
1.3 高膨胀、低熔点封接玻璃的应用和发展趋势	9
1.3.1 富含铅系统低熔封接玻璃的应用.....	9
1.3.2 低熔点封接玻璃的无铅化.....	10
1.3.3 含铋玻璃的提出和应用.....	11
1.4 本研究的背景和内容及创新性.....	13
1.4.1 本研究的背景.....	13
1.4.2 本研究的内容.....	15
1.4.3 本研究的创新性.....	15
参考文献	17
第二章 实验原料与仪器及表征方法	23
2.1 实验用原料与仪器设备	23
2.1.1 实验用仪器设备.....	23
2.1.2 实验用原料.....	24
2.2 表征方法	24

2.2.1 激光粒度分析.....	24
2.2.2 扫描电子显微镜分析.....	25
2.2.3 粉体的物相分析.....	25
2.2.4 傅立叶红外光谱分析.....	26
2.2.5 热重—差热分析.....	26
2.2.6 试样膨胀系数分析.....	27
2.2.7 流散性分析.....	28
2.2.8 耐水性分析.....	29
参考文献	30
第三章 封接微晶玻璃制备工艺	31
3.1 玻璃配方的设计.....	31
3.2 玻璃的熔制工艺.....	32
3.2.1 关于原料.....	33
3.2.2 保温时间的确定.....	36
3.3 成型.....	37
3.3.1 球磨对玻璃粉体的影响.....	37
3.3.2 造粒.....	39
3.4 玻璃的微晶化热处理.....	39
3.4.1 DTA 分析.....	40
3.4.2 PVB 的 TG 分析	42
3.4.3 热处理制度.....	43
3.5 本章小结.....	44
参考文献	45
第四章 结果与讨论（一）	48
4.1 玻璃熔制后的 XRD 分析.....	48
4.2 FT-IR 分析	49
4.3 玻璃的微晶化处理.....	51
4.4 微晶玻璃的性能分析.....	54
4.4.1 CuO 对玻璃烧结和流散性能的影响.....	54

4.4.2 玻璃的微晶化后的膨胀系数.....	55
4.4.3 玻璃的耐水性能.....	56
4.5 本章小结	57
参考文献	59
第五章 结果与讨论（二）	61
5.1 不同 Bi ₂ O ₃ / B ₂ O ₃ 重量比玻璃熔制情况	61
5.1.1 玻璃熔制后坩埚内情况.....	61
5.1.2 玻璃的制备情况.....	63
5.2 结果与分析	64
5.2.1 玻璃熔制后 XRD 分析	64
5.2.2 玻璃的 FT-IR 分析	65
5.2.3 烧结和流散性实验.....	67
5.2.4 微晶化及热膨胀分析.....	69
5.3 本章小结	71
参考文献	73
第六章 结论与展望	74
6.1 结论	74
6.2 对未来工作的建议	75
致 谢.....	76

Table of Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction.....	1
1.1 Introduction to glass ceramics	1
1.1.1 Definition and characteristics of glass ceramics.....	1
1.1.2 Progress of glass ceramics	2
1.1.3 Preparation of glass ceramics	3
1.2 Application of sealing glass.....	4
1.2.1 Demand to sealing glasses	5
1.2.2 Sorts of sealing glasses	6
1.2.3 Advantages of sealing glass ceramics.....	8
1.3 Application and progress of high thermal expansion coefficient and low-melting point sealing glasses	9
1.3.1 Application of low-melting point lead-rich sealing glasses.....	9
1.3.2 Trend of low-melting point lead-free sealing glasses	10
1.3.3 Advance and application of glasses containing Bismuth.....	11
1.4 Background, content and Innovative of the study	13
1.4.1 Background of the study.....	13
1.4.2 Content of the study.....	15
1.4.2 Innovative of the study	15
References.....	17
Chapter II Raw Materials and Characterization Methods.....	23
2.1 Raw materials and instruments	23
2.1.1 Instruments used in the experiments.....	23
2.1.2 Raw materials used in the experiments	24

2.2 Characterization	24
2.2.1 Laser partical size analysis	24
2.2.2 SEM analysis	25
2.2.3 XRD analysis	25
2.2.4 FT-IR analysis.....	26
2.2.5 TG-DTA analysis	26
2.2.6 DIL analysis	27
2.2.7 Fluxion property analysis	28
2.2.8 Water durability analysis	29
References	30
Chapter III Preparation of Sealing Glass Ceramics	31
3.1 Composition design of the glasses	31
3.2 Melting technology of the glasses	32
3.2.1 Selection of the raw materials.....	33
3.2.2 Melt holding time	36
3.3 Molding	37
3.3.1 Effects of ball milling on the glass powder	37
3.3.2 Felting powder	39
3.4 Crystallization of glasses	39
3.4.1 DTA analysis.....	40
3.4.2 TG analysis of the PVB	42
3.4.3 Heat-treatment	43
3.5 Summary	44
References	45
Chapter IV Results and discussion (first)	48
4.1 XRD analysis of the melted glasses	48
4.2 FT-IR analysis of the melted glasses	49
4.3 Crystallization of the glasses	51
4.4 Characterization of the glass ceramics	54

4.4.1 Effects of CuO on sinterability and flowability of glasses.....	54
4.4.2 DIL analysis of glass ceramics	55
4.4.3 Water durability analysis	56
4.5 Summary.....	57
References.....	59
Chapter V Results and discussion (second)	61
5.1 Melting of different Bi₂O₃/ B₂O₃ weight ratio.....	61
5.1.1 Situation of crucible after glass melting	61
5.1.2 Preparation of the glass.....	63
5.2 Results and analysis	64
5.2.1 XRD analysis after glass melting	6
5.2.2 FT-IR analysis.....	68
5.2.3 Fluxion property of the glass ceramics.....	70
5.2.4 DIL analysis of glass ceramics	72
5.3 Summary.....	71
References.....	73
Chapter VI Results and Prospction.....	74
6.1 Results	74
6.2 Suggestion of the future work	75
Acknowledgements	76

第一章 绪论

1.1 微晶玻璃概况

1.1.1 微晶玻璃的定义和特点

微晶玻璃 (glass ceramics) 又称玻璃陶瓷, 是将特定组成的基础玻璃, 在加热过程中通过控制结晶而制得的一类含有大量微晶相和玻璃相的多晶固体材料。微晶玻璃的结构和性能与陶瓷、玻璃均不同, 其性质是由晶相的矿物组成和玻璃相的化学组成及它们的数量决定的, 因而集中了陶瓷和玻璃的特点, 是一类特殊的材料^[1]。

微晶玻璃既不同于陶瓷, 也不同于玻璃。微晶玻璃与陶瓷的不同之处是: 玻璃微晶化过程中的晶相是从单一均匀玻璃相或已产生相分离的区域, 通过成核和晶体生长而产生的致密材料; 而陶瓷材料中的晶相, 除了通过固相反应出现的重结晶或新晶相以外, 大部分是在制备陶瓷时通过组分直接引入的。微晶玻璃与玻璃的不同之处在于微晶玻璃是微晶体 (尺寸为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$) 和残余玻璃组成的复相材料; 而玻璃则是非晶态或无定形体^[1]。另外, 微晶玻璃可以是透明的或呈现各种花纹和颜色的非透明体, 而玻璃一般是各种颜色、透过率各异的透明体^[2]。

微晶玻璃与其它无机非金属材料相比, 具有以下几个特点^[3]:

一、性能优良。熔融玻璃可以得到均匀的状态, 而且大部分材料析晶过程能够严格控制, 因而可获得具有极细晶粒、无孔隙的均匀结构, 这种结构使得微晶玻璃比一般陶瓷、玻璃具有更好的强度、耐磨性、电绝缘性和硬度等。

二、尺寸稳定。通常的陶瓷在干燥和烧成过程中发生较大的体积收缩, 这种尺寸的变化容易产生变形; 而由玻璃转变到微晶玻璃时, 发生的尺寸变化小且可控制。

三、制备工艺简单。微晶玻璃可利用整个玻璃制造工艺, 形成各种形状复杂的制品。

四、性能可设计。微晶玻璃具有较为宽广的组成范围, 大部分材料热处理过程可控制, 因此各种类型的晶体都可按控制的比例产生出来, 从而使微晶玻璃的

性能可以通过组成和结构的控制来设计；如微晶玻璃的膨胀系数可以从负值变到正值。

五、可与金属焊接。由于微晶玻璃中必然含有玻璃体，其中的玻璃体在熔融状态下能够“润湿”别的材料，因此可用较简单的方法把它和金属结合在一起。

六、制造成本低。制造微晶玻璃的原料非常广泛，特别是生产矿渣微晶玻璃时可利用工业废料，有利于环境保护和可持续发展。

1.1.2 微晶玻璃的发展历史

早在 18 世纪，法国化学家 Reamur 就提出了用玻璃制备多晶材料的设想，并通过实验将玻璃转化成多晶陶瓷；但他没有对制备微晶玻璃所必要的结晶过程进行控制，因而没有在真正意义上发现形成微晶玻璃的过程。直到 20 世纪 50 年代末，美国康宁公司著名的玻璃化学家 Stookey 首先研制成功了商品光敏微晶玻璃^[4]，此次发现对以后的研究具有非常重要的意义；在此基础上，康宁公司于 1957 年发表了热敏微晶玻璃，获得了许多优于一般玻璃的性质，如机械强度以及电绝缘性等^[5]。

微晶玻璃自 1957 年作为商品问世以来，到现在已有 50 多年的历史。微晶玻璃的发展历史大概可以分为三个阶段：（1）20 世纪 50 年代末至 70 年代中期，主要是研究低膨胀系数的微晶玻璃，并获得了透明材料，最为典型的是 Li_2O_3 — Al_2O_3 — SiO_2 系统微晶玻璃；（2）20 世纪 70 年代中期到 80 年代中期，开发了具有与金属类似的可加工性好、强度高与韧性好的可切削微晶玻璃，如片状氟金云母型微晶玻璃；（3）20 世纪 80 年代中期到至今，在这一阶段，更为复杂结构与多相的微晶玻璃得到了广泛的研究，特别是在生物材料、超导材料、核废物处理等方面，极大扩展了微晶玻璃应用领域。

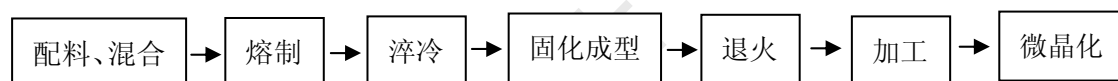
我国对于微晶玻璃的研究起步较晚，但在较短的时间内取得了很大的进展。尤其是烧结法制备 CaO — Al_2O_3 — SiO_2 系统微晶玻璃的研究较为深入且应用较广。以此系统微晶玻璃的研究和工业化进程来看，大致可以分为三个阶段^[1]，分别为：1981~1992 年，主要处于实验室研究阶段；1992~1997 年，通过前一阶段的研究，已具备工业化生产所需的技术条件；1997~至今，处于工业发展阶段。

1.1.3 微晶玻璃的制备工艺

微晶玻璃制备方法，根据其所用的原材料种类、特性，对材料的性能要求的变化而变化。常用的制备工艺主要为整体析晶法、烧结法和溶胶—凝胶法^[1-3, 6-8]。

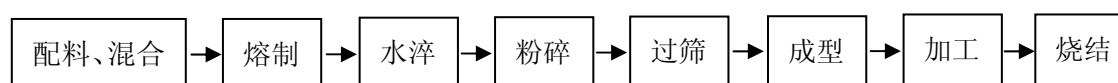
一、整体析晶法

整体析晶法（又称为熔融法），是微晶玻璃的最早制备方法，现仍被广泛地使用^[9-11]。其工艺过程是：在原料中加入一定量的晶核剂并混合均匀（比较容易析晶的系统除外），高温下熔制，均化后将玻璃熔体成型，经退火后在一定温度下进行核化和晶化，以获得晶粒细小且结构均匀的微晶玻璃制品。整体析晶法的最大特点是可沿用任何一种玻璃的成型方法，如压延、压制、吹制拉制、浇注等；适合自动化操作和制备形状复杂、尺寸精确的制品；制品致密度高，组成均匀，无气孔。但是，该法的熔制温度较高，而且获得的微晶玻璃的晶相数量取决于基质玻璃的整体析晶能力和热处理过程；其工艺流程如下：



二、烧结法（粉末冶金法）

传统的整体析晶法在制备微晶玻璃时有一定的局限性，如玻璃熔制温度偏高，热处理时间稍长；而烧结法则能克服这些问题。所谓烧结法是使玻璃粉末产生颗粒粘结，然后经过物质迁移使粉末产生强度并导致致密化；并在这个热处理过程中，顺带完成了结晶过程^[9]。这个过程与粉末冶金法相同。当关于陶瓷的科学和关于金属材料的研究在上个世纪慢慢融合成材料科学时，本来用于描述“陶瓷”的“烧结”和本来用于金属的粉末冶金法就慢慢互用。烧结法工艺由于粉末表面容易结晶（异相成核等），所以主要适用于不含晶核剂的系统，烧结的推动力是粉状物料的表面能大于多晶烧结体的晶界能。烧结法制备微晶玻璃的工艺流程如下：



烧结法制备微晶玻璃的优点有：（1）基础玻璃的熔制温度与整体析晶法比，

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫