

学校编码: 10384
学 号: 20720091150021

分类号 _____ 密级 _____
UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

富含氧化铋无铅微晶封接玻璃的 制备、性能与应用

Preparation, Properties and Applications of Bi₂O₃-Rich Lead-Free Sealing Glass Ceramics

杜振波

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: 2012 年 月

论文答辩时间: 2012 年 月

学位授予日期: 2012 年 月

2012 年 8 月

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(曾人杰 教授)课题(组)的研究成果,获得(曾人杰 教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(曾人杰 教授)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

目 录

摘要.....	i
Abstract.....	iii
第一章 绪论	1
1.1 概述	1
1.1.1 高 α 、低 T_f 和高 ρ 封接材料的性质	1
1.1.2 微晶玻璃作为金属—金属间封接材料.....	1
1.1.3 富含 PbO 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.....	2
1.2 高 α 、低 T_f 和高 ρ 无铅微晶封接玻璃的配方选择及其研究现状.....	3
1.2.1 无铅微晶封接玻璃的研究概述.....	3
1.2.2 无铅高 α 、低 T_f 和高 ρ 微晶封接玻璃基础配方选择.....	3
1.2.3 非富含 Bi_2O_3 无铅微晶封接玻璃配方及其研发现状.....	4
1.2.4 富含 Bi_2O_3 的无铅高 α 、低 T_f 、高 ρ 微晶封接玻璃基础配方及其研发现状.....	10
1.2.5 小结.....	13
1.3 富含 Bi_2O_3 无铅微晶封接玻璃产品的制备	13
1.3.1 玻璃的制备.....	13
1.3.2 模压成型与热处理.....	13
1.3.3 制备过程中需要注意的几个问题.....	14
1.4 富含 Bi_2O_3 无铅微晶玻璃封接的应用	15
1.4.1 封接材料.....	15
1.4.2 功能涂料.....	18
1.5 研究方案及其创新性	21
1.5.1 研究内容.....	21
1.5.2 创新性.....	23
参考文献	23

第二章 实验与表征	28
2.1 实验原料与耗材	28
2.2 试样制备	28
2.2.1 熔制.....	28
2.2.2 粉碎与造粒.....	28
2.2.3 热处理.....	29
2.2.4 配方.....	29
2.3 表征方法	30
2.3.1 示差量热分析.....	30
2.3.2 X-射线衍射分析.....	30
2.3.3 热膨胀分析.....	30
2.3.4 收缩曲线的测定（纽扣实验）	30
2.3.5 玻璃中硼含量分析.....	31
2.3.6 红外光谱分析与拉曼光谱分析.....	31
2.3.7 体积电阻率测试.....	31
2.3.8 激光粒度测试.....	32
2.3.9 耐水性.....	32
2.3.10 润湿角的测定.....	32
参考文献	32
第三章 结果与讨论	34
3.1 ZBB 系统玻璃中硼的挥发	34
3.1.1 概述.....	34
3.1.2 使用 ZnO 对 B ₂ O ₃ 挥发行为的影响	34
3.1.3 使用 ZnSO ₄ ·7H ₂ O 引入 ZnO 对 B ₂ O ₃ 挥发的影响	36
3.1.4 澄清与均化过程中温度和保温时间对 B ₂ O ₃ 挥发的影响.....	37
3.1.5 投料温度对 B ₂ O ₃ 挥发的影响.....	38
3.1.6 小结.....	38
3.2 ZBB 系统玻璃的基本性能	39
3.2.1 概述.....	39
3.2.2 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 对 ZBB 系统玻璃析晶性能的影响	39
3.2.3 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 对 ZBB 系统玻璃 T_g 的影响.....	40

3.2.4 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 对 ZBB 系统玻璃热处理收缩的影响	41
3.2.5 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 对 ZBB 系统玻璃 T_g 、 T_f 和 α 的影响.....	42
3.2.6 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 对 ZBB 系统玻璃耐水性的影响	48
3.2.7 小结.....	49
3.3 添加 Y_2O_3 对 ZBB 系统玻璃性能的影响	50
3.3.1 概述.....	50
3.3.2 结构分析.....	50
3.3.3 添加 Y_2O_3 对转变温度的影响	52
3.3.4 添加 Y_2O_3 对析晶的影响	53
3.3.5 热膨胀仪分析.....	55
3.3.6 Y_2O_3 对电阻率的影响.....	57
3.3.7 小结.....	58
参考文献	59
第四章 富含 Bi_2O_3 无铅微晶玻璃的产业化与应用	62
4.1 富含 Bi_2O_3 无铅微晶玻璃的产业化	62
4.1.1 玻璃粉末的制备.....	62
4.1.2 刚玉坩埚的腐蚀.....	63
4.1.3 产品.....	64
4.2 预制件的制备与应用	64
4.2.1 金属—金属间的封接用无铅微晶封接玻璃.....	64
4.2.2 被封接的金属材料.....	65
4.2.3 造粒与成型.....	66
4.2.4 热处理制度的确定.....	67
4.2.5 不同热处理制度对润湿角的影响.....	69
4.2.6 预制件的使用方法.....	70
4.2.7 电热管封口实例.....	71
4.3 玻璃浆料的制备与应用	71
4.3.1 玻璃浆料用封接玻璃粉末的要求.....	71
4.3.2 玻璃浆料的制备.....	72
4.3.3 玻璃浆料的涂覆实验.....	72
参考文献	73

第五章 结论与展望	75
5.1 结论	75
5.1.1 ZBB 系统玻璃中 B_2O_3 的挥发.....	75
5.1.2 ZBB 系统玻璃成分与性能的关系.....	75
5.1.3 添加 Y_2O_3 对 ZBB 系统玻璃性能的影响.....	75
5.2 展望	76
附件.....	77
硕士期间所获成果	80
致谢.....	81

Contents

Abstract in Chinese	i
Abstract in English	iii
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction to sealing glass ceramics	1
1.1.1 High α , low T_f and high ρ sealing materials.....	1
1.1.2 Glass ceramics used as a metal-to-metal sealing material	1
1.1.3 PbO-rich high α , low T_f and high ρ sealing glass ceramics and lead-free trend	2
1.2 Research situation and formulation selection of high α, low T_f and high ρ lead-free sealing glass ceramics	3
1.2.1 Introduction to lead-free sealing glass ceramics.....	3
1.2.2 Formulation selection principle of lead-free high α , low T_f and high ρ sealing glass ceramics	3
1.2.3 Base formulation of non-Bi ₂ O ₃ -rich lead-free sealing glass ceramics and its research situation.....	4
1.2.4 Base formulation of Bi ₂ O ₃ -rich lead-free high α , low T_f and high ρ sealing glass ceramics and its research situation	10
1.2.5 Summary	13
1.3 Preparation of Bi₂O₃-rich lead-free sealing glass ceramics	13
1.3.1 Preparation of glass.....	13
1.3.2 Molding and heat treatment	13
1.3.3 Several key issues in preparation process.....	14
1.4 Application of Bi₂O₃-rich lead-free sealing glass ceramics	15
1.4.1 Sealing materials.....	15
1.4.2 Functional coatings	18
1.5 Study programs and its innovative	21
1.5.1 Content of the study.....	21
1.5.2 Innovative of the study.....	23
References	23

Chapter II Experiments and Characterization Methods.....28

2.1 Raw materials and supplies.....28

2.2 Preparation of samples28

2.2.1 Melting.....28

2.2.2 Crushing and granulation.....28

2.2.3 Heat treatment.....29

2.2.4 Formulation.....29

2.3 Characterization methods30

2.3.1 DSC analysis.....30

2.3.2 XRD analysis.....30

2.3.3 DIL analysis.....30

2.3.4 Fluxion property analysis.....30

2.3.5 Boron content in glass.....31

2.3.6 FTIR analysis and Raman spectroscopy analysis.....31

2.3.7 Volume resistivity analysis.....31

2.3.8 Laser particle size analyzer.....32

2.3.9 Water durability analysis.....32

2.3.10 Wetting angle analysis.....32

References.....32

Chapter III Results and Discussion.....34

3.1 Volatilization of boron in ZBB glasses34

3.1.1 Introduction.....34

3.1.2 Effects of ZnO on boron volatilization.....34

3.1.3 Effects of ZnSO₄·7H₂O on boron volatilization.....36

3.1.4 Effects of melting temperature and time on boron volatilization.....37

3.1.5 Effects of feeding temperature on boron volatilization.....38

3.1.6 Summary.....38

3.2 Property of ZBB glasses39

3.2.1 Introduction.....39

3.2.2 Effects of $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ on crystallization.....39

3.2.3 Effects of $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ on T_g40

3.2.4 Effects of $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ on sintering shrinkage.....	41
3.2.5 Effects of $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ on T_g , T_f and α	42
3.2.6 Effects of $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ on water durability.....	48
3.2.7 Summary.....	49
3.3 Property of Y_2O_3 add in ZBB glasses.....	50
3.3.1 Introduction.....	50
3.3.2 Structural analysis.....	50
3.3.3 Effects of Y_2O_3 on T_g	52
3.3.4 Effects of Y_2O_3 on crystallization.....	53
3.3.5 DIL analysis.....	55
3.3.6 Effects of Y_2O_3 on volume resistivity.....	57
3.3.7 Summary.....	58
References.....	59

Chapter IV Industrialization and Application of Bi_2O_3 -Rich

Lead-Free Sealing Glass Ceramics.....62

4.1 Industrialization of Bi_2O_3-rich lead-free sealing glass ceramics.....	62
4.1.1 Preparation of glass powder.....	62
4.1.2 Corrosion of corundum crucible.....	63
4.1.3 Production.....	64
4.2 Preparation and application of sintering preform.....	64
4.2.1 Lead-free sealing glass ceramics used in metal-to-metal seal.....	64
4.2.2 Metal material.....	65
4.2.3 Granulation and molding.....	66
4.2.4 Heat treatment.....	67
4.2.5 Effects of heat treatment systems on wetting angle.....	69
4.2.6 Application of sintering preform.....	70
4.2.7 Sealing instance.....	71
4.3 Preparation and application of glass paste.....	71
4.3.1 Requirements of glass powder used in glass paste.....	71
4.3.2 Preparation of glass paste.....	72
4.3.3 Coating experiments.....	72

References.....	73
Chapter V Results and Prospect.....	75
5.1 Results	75
5.1.1 Boron volatilization in ZBB glasses	75
5.1.2 Relationship between composition and property of ZBB glasses	75
5.1.3 Effects of Y ₂ O ₃ add in ZBB glasses.....	75
5.2 Prospect.....	76
Appendix.....	77
Achievement	80
Acknowledgements	81

摘要

本研究对富含 Bi_2O_3 无铅微晶封接玻璃的制备、性能和应用进行了研究；分别利用傅立叶转变红外分析测试仪 (FTIR)、拉曼光谱分析仪、X-射线衍射分析仪 (XRD)、示差扫描量热分析仪 (DSC)、热膨胀系数仪 (DIL) 和超高电阻测试仪等分别对该封接玻璃的结构、析晶、玻璃化转变温度 (T_g)、玻璃软化温度 (T_f)、热膨胀系数 (α) 和电阻率 (ρ) 等进行研究。

本文理论研究方面, 包含下述 3 项内容。其中, 在第 (二) 项和第 (三) 项中特别研究了采用“模压成型—热处理方法”制备的样品过程中, 热处理温度对其 T_g 、 T_f 、 α 和 ρ 等的影响。

(一) 研究了 B_2O_3 在 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系统无铅微晶封接玻璃 (ZBB 系统玻璃) 熔制过程中的挥发行为。结论如下: (1) 使用 ZnO 作为原料比使用 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 可降低 60 % 左右 B_2O_3 的挥发; (2) 将投料温度提高至 400 ~ 500 °C, 比从室温投料的挥发率可降低约 10 %; (3) B_2O_3 的挥发随着澄清均化时间和时间的增加而增加。

(二) 研究了未添加其他网络外体氧化物和网络生成体氧化物的 ZBB 系统玻璃中 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 对其结构、析晶、 T_g 、 T_f 、 α 和 ρ 等的影响, 结论如下:

(1) 随 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3)$ 的增加, T_g 降低, 玻璃更易析晶; (2) 提高热处理温度将提高 T_g 和 T_f ; (3) 当 $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3) \leq 6.5$ 时, 提高热处理温度将使样品的 α 下降, $m(\text{Bi}_2\text{O}_3)/m(\text{B}_2\text{O}_3) \geq 6.5$ 提高热处理温度将使样品的 α 上升。

(三) 研究了作为玻璃网络外体氧化物的 Y_2O_3 对 ZBB 系统玻璃的结构、析晶、 T_g 、 T_f 、 α 和 ρ 等的影响, 结论如下: (1) $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1.0 \text{ wt.}\%$ 时, 玻璃中 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 结构减少, $\text{Y}_2\text{O}_3 \geq 1.0 \text{ wt.}\%$ 时, $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 结构增多; (2) 在 ZBB 系统中随着 Y_2O_3 含量的增加, 其作用逐渐以积聚为主, $\text{Y}_2\text{O}_3 \leq 1.5 \text{ wt.}\%$ 能降低系统的 T_g ; (3) 在 ZBB 系统中添加 Y_2O_3 以积聚作用为主, 延缓玻璃的析晶; (4) 添加 Y_2O_3 的 ZBB 系统玻璃的 α 呈现先降低后升高, $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1.0 \text{ wt.}\%$ 时出现极小值。(5) 添加 Y_2O_3 的 ZBB 系统玻璃将使玻璃的 ρ 降低, 微晶化将提高玻璃 ρ 。

本研究对富含 Bi_2O_3 无铅微晶封接玻璃, 适用于产业化生产的工艺进行了初步研究, 且对该系统玻璃作为封接材料、玻璃浆料进行了初步研究。

关键词：低熔点；高电阻率；稀土；钇

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

The preparation, properties and applications of Bi₂O₃-rich lead-free sealing glass-ceramics has been deeply discussed in this investigation. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), dilatometer (DIL) and resistance measuring devices are used to study the performance of the sealing glass. The performance include soften temperature (T_f), glass translation temperature (T_g), expansion coefficient (α), resistance (ρ), and so on.

There are 3 research topics in this investigation; and in section 2 and 3, the influence of heat treatment temperature on the performance of the glass which product by molding and heat treatment have been focuses on.

1. Volatilization of B₂O₃ in ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ system lead-free sealing glass ceramics (ZBB glasses) has been studied, the result shows: (1) ZnO replace ZnSO₄·7H₂O as raw material can reduce 60 % volatilization of B₂O₃; (2) increase the feeding temperature to 400 ~ 500 °C, compare with feeding at room temperature, can reduce 10 % volatilization of B₂O₃; (3) volatilization increase by melting temperature and holding time increase.

2. Effects of m(Bi₂O₃)/ m(B₂O₃) on crystallization, T_g , T_f , α and ρ in ZBB glasses without other glass modifier oxides and glass former oxides has been studied, the result shows: (1) by the increase of m(Bi₂O₃)/ m(B₂O₃), T_g of the glass become lower and easier to crystallize; (2) T_g and T_f obtain by DIL increase by the heat treatment temperature increase; (3) When m(Bi₂O₃)/ m(B₂O₃) < 6.5, within the scope of this test, the heat treatment temperature would make α of the samples decline, and vice versa will allow α to rise.

3. Effects of Y₂O₃ as glass modifiers oxides, on glass structure, crystallization, T_g , T_f , α and ρ in ZBB glasses have been studied, the result shows: (1) the accumulation of Y³⁺ become dominant on T_g with the increase of the content, Y₂O₃ ≤ 1.5 wt.% on the glass can decrease T_g ; (2) Y₂O₃ addition on the glass can inhibition of

crystallization led to the accumulation of Y^{3+} ; (3) α of ZBB glasses decreased to a minimum when content of Y_2O_3 is 1.0 wt.% and then increase with Y_2O_3 increase; (4) ρ of ZBB glasses decreased with the increase of Y_2O_3 in glass, and crystalline can improve the insulating properties.

In addition, Bi_2O_3 -rich lead-free sealing glass ceramics used as sealing materials, glass paste and heat resistant coatings has been carry out a preliminary study.

Key words: low melting temperature; high resistivity; rare earth; yttrium

第一章 绪论

1.1 概述

1.1.1 高 α 、低 T_f 和高 ρ 封接材料的性质

用于电子电气设备（如家用电器）中的金属—金属间封接（即金属和金属之间采用微晶玻璃进行封接）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（ α ，单位 $1/^\circ\text{C}$ ），如 Cu 的 $\alpha=18.6\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ （ $20\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ ）^[1]；一般而言，封接需使两者的 α 尽可能接近，以使封接后产生尽可能小的应力^[2,3]；如果 α 的差值 $\Delta\alpha > 0.5\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ^[4]，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^[4]。一般要求在封接时，玻璃转变温度（ T_g ）以下，两者的热膨胀曲线基本接近^[4]。

（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，如 Al 的熔点为 $660\text{ }^\circ\text{C}$ ^[5]，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 ^[6]，单位 $^\circ\text{C}$ ）要低。

（3）高电阻率（ ρ ，单位 $\Omega\cdot\text{cm}$ ）；作为电子电气中金属—金属间封接材料应具有高 ρ 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 $\lg(\rho)_{150}>10$ ， $\lg(\rho)_{20}>15$ ^[7]（下标 150 和 20 指对应温度，单位 $^\circ\text{C}$ ）。

1.1.2 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 α 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 α 值、低 T_f 和高 ρ 的要求。富含 PbO ^[8] 的玻璃，可达到与金属相匹配的高 ρ 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 IA 族碱金属氧化物（ R_2O ）和 II A 族碱土金属氧化物（ RO ）的含量，可获高 ρ ^[4]。把玻璃微晶化，可提高其机械强度

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts 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.