

学校编码: 10384

分类号__密级__

学 号: 20720091150008

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

添加 CeO_2 对封接用富含 Bi_2O_3 无铅微晶
玻璃的影响

Effects of CeO_2 on Bi_2O_3 -rich Lead-free Sealing
Glass Ceramics

范 尚 青

指导教师姓名: 曾人杰教授

专业名称: 材料加工工程

论文提交日期: 2012 年 8 月

论文答辩时间: 2012 年 9 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012 年 月

厦门大学博硕士学位论文摘要库

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 封接玻璃概述	1
1.1.1 玻璃.....	1
1.1.2 封接玻璃	3
1.2 封接用微晶玻璃	6
1.2.1 微晶玻璃	6
1.2.2 微晶玻璃的制备工艺.....	6
1.2.3 封接用微晶玻璃的优点.....	8
1.3 封接玻璃的发展现状.....	9
1.3.1 封接用含铅低熔点玻璃研究现状.....	10
1.3.2 封接用低熔点玻璃的无铅化研究.....	11
1.4 本研究的意义、内容和创新性.....	17
1.4.1 本研究的意义.....	17
1.4.2 本研究的内容.....	18
1.4.3 本研究的创新性.....	18
参考文献	20
第二章 实验与表征	27
2.1 实验用仪器设备与原料	27
2.1.1 实验用仪器设备.....	27
2.1.2 实验用原料和耗材	28
2.2 表征方法	29
2.2.1 热重差热分析.....	29
2.2.2 X 射线衍射分析.....	29

2.2.3 热膨胀分析	30
2.2.4 流散性分析	31
2.2.5 傅立叶转变红外光谱分析	32
2.2.6 激光拉曼光谱分析	32
2.2.7 体积电阻率分析.....	32
2.2.8 化学稳定性分析.....	33
参考文献	34
第三章 封接用富含 Bi₂O₃ 无铅微晶玻璃的制备	35
3.1 配方选择	35
3.2 原料的用量与选择	35
3.2.1 H ₃ BO ₃ 实际用量的确定	35
3.2.2 含锌原料的选择.....	36
3.3 制备工艺	37
3.3.1 熔制.....	37
3.3.2 成型.....	38
3.2.3 热处理.....	46
参考文献	49
第四章 添加 CeO₂ 对封接用富含 Bi₂O₃ 无铅微晶玻璃结构的影响 ..	50
4.1 引言	50
4.2 红外吸收光谱分析结果与讨论	52
4.3 激光拉曼光谱分析结果与讨论	53
4.4 小结	55
参考文献	55
第五章 添加 CeO₂ 对封接用富含 Bi₂O₃ 无铅微晶玻璃性能的影响	57
5.1 CeO₂ 对玻璃转变温度 (T_g) 对玻璃性能的影响	57
5.2 XRD 分析.....	58
5.3 微晶玻璃的性能分析	60

5.3.1 CeO ₂ 对热处理时样品收缩和流散性的影响.....	60
5.3.2 CeO ₂ 对微晶玻璃体积电阻率的影响	62
5.3.3 CeO ₂ 对微晶玻璃化学稳定性的影响	63
5.3.4 热膨胀分析	65
5.4 小 结	69
参考文献	70
第六章 结论与今后的工作.....	72
6.1 结论	72
6.2 今后的工作	73
硕士期间所获成果	74
致 谢.....	75

Table of Contents

Abstract in Chinese.....	I
Abstract in English	II
Chapter I Introduction	1
1.1 Introduction to sealing glass	1
1.1.1 The glass	1
1.1.2 Sealing glasses	3
1.2 Introduction to sealing glass ceramics.....	6
1.2.1 Glass ceramics	6
1.2.2 Preparation process of glass ceramics	6
1.2.3 The advantages of sealing galss ceramics	8
1.3 Current situation of seaing glass	9
1.3.1 Prensent research situation of PbO-rich, low softening temperature sealing glass	10
1.3.2 The lead-free trend of low soltening temperature sealing glass	11
1.4 The significance, content and Innovative of the study	17
1.4.1 Significance of the study	17
1.4.2 Content of the study.....	18
1.4.3 Innovative of the study	18
References.....	21
Chapter II Experiments and Characterization Methods.....	27
2.1 Raw materials and instruments	27
2.1.1 Instruments used in the experiments	27
2.1.2 Raw materials and consumables in the experiments	28
2.2 Characterisation methods.....	29
2.2.1 DSC analysis.....	29
2.2.2 XRD analysisi.....	29

2.2.3 DIL analysis.....	29
2.2.4 Fluxion property analysis	31
2.2.5 FT-IR analysis	31
2.2.6 Raman Spectroscopy analysis	31
2.2.7 Volme resistivity analysis.....	32
2.2.8 Chemical staility test	32
References.....	34
Chapter III The Preparation of Bi₂O₃-rich Lead-free Sealing Glass	
Ceramics	35
3.1 Selection of formula.....	35
3.2 Raw materials.....	35
3.2.1 The determination of actual dosage of H ₃ BO ₃	35
3.2.2 Seletection of zincic raw materials	36
3.3 Preparation process.....	37
3.3.1 Melting technology of glass	37
3.3.2 Molding	38
3.2.3 Heat treatment.....	44
References.....	47
Chapter IV Effects of CeO₂ on the Structure of Bi₂O₃-rich Lead-free Sealing Glass Ceramics.....	
4.1 Introduction.....	48
4.2 FT-IR spectra analysis	50
4.3 Raman spectra analysis.....	52
4.4 Summary	54
References.....	55
Chapter V Effects of CeO₂ on Property of Bi₂O₃-rich Lead-free Sealing Glass Ceramics	
5.1 Effects of CeO₂ on T_g of basic glasses	56
5.2 XRD analysis	57

5.3 Property of glass ceramics	60
5.3.1 Effects of CeO ₂ on sinterability and flowability	60
5.3.2 Effects of CeO ₂ on volume resistivity	62
5.3.3 Effects of CeO ₂ on chemical stability.....	63
5.3.4 DIL analysis.....	65
5.4 Summary	69
References.....	70
Chapter VI Results and Further work	72
6.1 Results	72
6.2 Further work.....	73
Achievement	74
Acknowledgements	75

摘要

传统上，国内外电子与电器设备上的电热管常用的封接材料是含Pb微晶玻璃；但是，由于含Pb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Pb量作了严格法律的限制。因此，研制无Pb封接微晶玻璃具有十分重要的意义。本研究作为制备结构材料，对于 Bi_2O_3 原料的纯度要求不高，可提取自某些稀土尾矿， CeO_2 如能应用于封接用无Pb封接微晶玻璃，则对尾矿处理、稀土综合利用和轻稀土大量堆积等问题的解决有积极的作用，且加入少量 CeO_2 可以有效提高封接玻璃与添加铈的合金的结合能力。

本研究在全面深入的调研的基础上，研制了添加 CeO_2 的 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃，采用氧化铝坩埚熔制，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，通过热处理制备微晶玻璃；在此基础上，用X射线衍射仪、示差扫描量热分析仪、傅立叶转变红外分析测试仪、激光拉曼光谱分析、激光粒度仪、超高阻计、热膨胀系数仪以及测量收缩率等测试分析手段研究了玻璃粉体，微晶玻璃的性能。得到结论如下：

一、 ZnO 在本系统玻璃作为玻璃网络中间体中形成了 $[\text{ZnO}_4]$ 进入了玻璃网络结构； Bi_2O_3 在本系统玻璃中作为网络生成体，在玻璃结构中形成了 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 。

二、 CeO_2 的添加促进了 $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 转变，同时促进 Bi^{3+} 离子更多地进入玻璃结构，可以判断，在本系统玻璃中，本文的添加量下， CeO_2 在玻璃结构中提供 $[\text{O}]$ ，表现出玻璃网络外体的行为。

三、基础玻璃的 T_g 为 $439.61\text{ }^\circ\text{C}$ ；在基础玻璃配方中加入 CeO_2 ， T_g 呈现先降低后升高的趋势，最低点出现 CeO_2 含量为 $0.5\text{ wt. }%$ ，其 T_g 为 $432.35\text{ }^\circ\text{C}$ ；玻璃在 $440\text{ }^\circ\text{C}$ 开始析晶，添加 CeO_2 会抑制玻璃析晶；添加 CeO_2 可以降低其热处理收缩的温度，提高收缩率，使样品更加致密，并能改善该微晶玻璃的流散性；

四、添加 CeO_2 会降低封接玻璃的 ρ ，但幅度很小，在本文添加量范围内，其数值仍达到电子电器领域内的绝缘材料标准；添加 CeO_2 能大幅度改善玻璃的耐碱性能； $420\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 基础玻璃的 α 为 $9.87\times 10^{-6}/\text{ }^\circ\text{C}$ ，添加 CeO_2 后玻璃的

α 降低了, 在 CeO_2 含量为 0.5 wt. % 时最低, 其 α 为 $9.25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$, 而随着 CeO_2 含量增加, α 又增大。

关键词: 低软化温度; 低熔点; 高膨胀系数; 铈; 铋

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

Traditionally, lead glass ceramics have been used widely in electron device field as sealing materials. However, as lead glasses are toxic, many countries have implemented relevant measures that banning using lead sealing glass ceramics in life electron equipment field, so that the lead-free sealing glass ceramics will play an important role in the near.

Having sufficiently investigated the development and application demanding of glass ceramics, glass-to-metal sealing and low-melting glasses, this investigation design the formula of CeO_2 doping $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses. The glasses were prepared by a melt-quenching route, and then ball-milled as powders. After manual granulation and tablet pressing, this work employed heat treatment to prepare the glass ceramics. Effects of CeO_2 on the preparation, crystallizing, expansion coefficient, resistance, sintering ability and flowability of the basic glasses were studied by employing FT-IR, XRD, Raman, DSC, DIL, and resistance measuring device.

FT-IR and Raman analysis suggest the conversion of the $[\text{BO}_3]$ into $[\text{BO}_4]$ units with the increasing of CeO_2 content, and also show that adding CeO_2 into the basic glasses will increase the number of $[\text{BiO}_3]$ and $[\text{BiO}_6]$.

The analysis indicates that T_g of the basic glass is $439.61\text{ }^\circ\text{C}$ and T_g decreased when adding a small amount of CeO_2 . Whereas with increasing CeO_2 content T_g increase, and their minimums is $432.35\text{ }^\circ\text{C}$ in the adding amount of 0.5 wt.%. And adding CeO_2 into the basic glasses will inhibit crystallization of glass and improve the fluidity.

Adding CeO_2 will reduce ρ of sealing glass-ceramics, but only slightly, within the addition amount of this paper, its value is still within the field of electrical and electronic insulation material standards. The alkali resistance of sealing glass-ceramics will be greatly improved by adding CeO_2 .

DIL show that α of basic glass is $9.87 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ when it was be heat treatment in 420°C , and α decreased with adding a small amount of CeO_2 . Whereas with increasing CeO_2 content, α increase, their minimums in the adding amount of 0.5 wt.%, the value is $9.25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Key words: low soften temperature; low melting point; high expansion coefficient; cerium; bismuth

厦门大学博硕士学位论文摘要库

第一章 绪论

1.1 封接玻璃概述

1.1.1 玻璃

1.1.1.1 玻璃的定义

一般来说，玻璃定义有以下三种提法。一种定义着重在制备方法上，认为玻璃是从液态迅速冷却，由于来不及发生结晶作用而形成的过冷液体，过冷液体由于粘度增大而后变成坚实的固体。另一种定义侧重在玻璃的结构上，认为玻璃是原子排列上近程有序、远程无序的无定形固体。上述两种定义皆不理想，例如，玻璃可通过化学气相沉积（CVD）法或溶胶—凝胶（sol-gel）法制得；有人把玻璃和其他无定形物质(如碳黑和凝胶等)作为非晶态物质的两类。近年倾向于使用无所不包的“非晶态固体”（non-crystalline solid）一词，而把玻璃作为其中一类。扎齐斯基进一步把玻璃的定义表述为呈现玻璃转变现象（glass transition）的非晶态固体，除此之外的其他非晶态固体称为无定形材料^[1,2]。

图 1.1 表示晶体、液体和玻璃体的比体积—温度关系。ab 和 cd 线在斜率上的差异表明，液体的热膨胀系数往往大于固体的热膨胀系数^[2]。在熔点 T_m 可能发生结晶。大部分液体由于结晶而体积收缩。如果液体在 T_m 时不结晶，继续降温，就会变成过冷液体。在图 1.1 中的温度 T_g ，介稳的过冷液体发生了玻璃态的转变，形成了玻璃。由此也可理解，把过冷液体作为玻璃的定义并不合适。玻璃态转变的现象是玻璃态物质的特征，而不是所有无定形物质的特征。West 等认为，发生玻璃态转变有一个理论最低温度，称为理想玻璃态转变温度，在实际工作中，一般约为 $0.67T_m$ ^[2]。

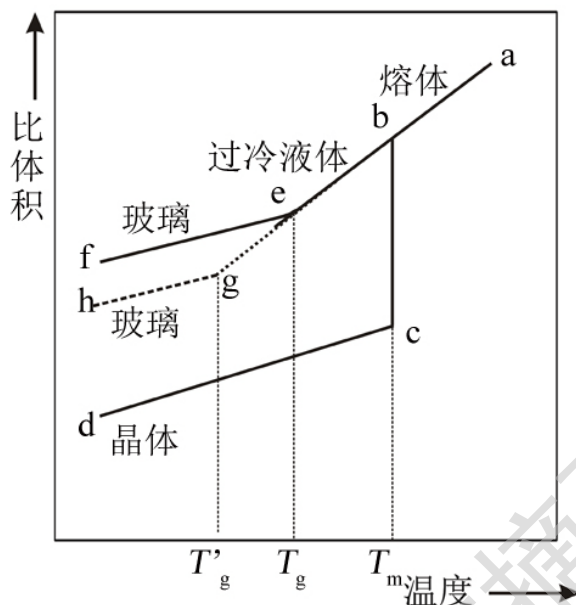


图 1.1 晶体、液体和玻璃的比体积-温度曲线

从上述关于玻璃转变热力学的叙述可以理解到，玻璃态是物质的一种重要的存在状态。在常温下，它几乎和固态、液态和气态一样重要和普遍存在。早在 1933 年，泰曼（Tamman）就提出了玻璃态的概念^[3]。前苏联著名的玻璃化学专家阿本就曾引证过玻璃是物质第四态的说法^[4]，虽然当时他也认识到人们已普遍把等离子体当作物质的第四态。

1.1.1.2 玻璃结构

玻璃结构是指玻璃中质点在空间的几何配置、有序程度及彼此间的结合状态。门捷列夫最早提出玻璃结构理论，他认为玻璃是无定性物质，无固定化学组成。目前最主要有无规则网络学说和微晶学说^[5,6]

1921 年，前苏联学者列别捷夫（英文译成 Lebedev）提出微晶模型^[7]，1930 年 Randell 进一步完善了该学说。这种学说认为在大部分玻璃中，都含有尺度为 $10^{-8} \sim 10^{-9}$ m 数量级的微晶区，即所谓的晶子，它们无规则地分布在整个无序的玻璃当中，其含量约占玻璃体积分数 80% 以上。从晶子到无序区的过渡是逐步完成的。微晶模型揭示了玻璃的某些结构特征，即玻璃中存在着不均匀物和一定的有序区，这是它的成功之处，对于理解玻璃的分相、核化等过程有重要的价值。但至今该模型尚有许多重要的原则问题未得到解决。微晶模

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.