



溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃粉体的热性能

乐迎锋, 袁鸽成, 李倩, 邱声夫, 胡永俊

(广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006)

摘要: 为获得热性能优异的无铅玻璃粉体, 采用溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃粉体, 通过扫描电镜 (SEM)、差示量热扫描仪 (DSC)、X 射线衍射仪 (XRD)、热膨胀仪、“纽扣”实验等测试分析手段测定玻璃粉形貌、特征温度、晶化特性、热膨胀性及流动性, 分析各性能之间的联系。结果表明: 溶胶凝胶法制备的玻璃料疏松多孔, 球磨后粒径主要分布于 $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$, 玻璃化温度为 $485\ ^\circ\text{C}$ 、软化温度为 $541\ ^\circ\text{C}$, 在 $25\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 范围内玻璃粉体为非晶态, 热膨胀系数 $\alpha(25\sim 300\ ^\circ\text{C})$ 为 $6.57\times 10^{-6}\ ^\circ\text{C}^{-1}$, 在 $700\sim 725\ ^\circ\text{C}$ 烧结具有良好的流动性。

关键词: 溶胶凝胶法; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃粉体; 热性能

中图分类号: TQ171

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2017)01-0084-04

Thermal properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ glass powders prepared by sol-gel method

LE Yingfeng, YUAN Gecheng, LI Qian,

QIU Shengfu, HU Yongjun

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: To obtain lead-free glass frits with excellent thermal properties, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ glass powders were prepared by sol-gel method. Morphologies, characteristic temperature, crystallization characteristics, thermal expansion and flexibility of glass were investigated by scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction test analysis (XRD), thermal expansion instrument and “button” experiments. The connection between

these properties was analyzed. The results show that sol-gel glass powders are porous. The ball milled particle size is mainly in $0.1\sim 1\ \mu\text{m}$ and glass transition temperature is $485\ ^\circ\text{C}$, the softening temperature is $541\ ^\circ\text{C}$. The glass powder is amorphous in the range of $25\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$. The thermal expansion coefficient is $6.57\times 10^{-6}\ ^\circ\text{C}^{-1}$ ranging from 25 to $300\ ^\circ\text{C}$, it presents a good flexibility when firing at $700\sim 725\ ^\circ\text{C}$.

Keywords: sol-gel method; $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ glass powders; thermal properties

近年来, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃粉体已成为无铅玻璃体系的研究热点, 在电子封装、厚膜粘结、电子浆料的助熔等方面具有广阔的应用前景^[1-2], 然而, 该体系玻璃粉体在铋含量较高时热膨胀系数 (CTE) 较大, 热稳定性较差, 在烧结过程中易出现析晶现象^[3]。析晶使得烧结时玻璃黏度增大而降低其流动性, 影响烧结效果^[4]。在基础玻璃体系中引入其他氧化物是改善玻璃粉体热性能的重要手段^[5-7], 其中添加适量的 ZnO 可降低玻璃粉体的软化温度, 提高烧结强度, 但玻璃的热膨胀性增大; 添加适量的 Al_2O_3 可降低玻璃的热膨胀系数, 减小析晶倾向, 但玻璃粉体的软化温度升高。在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 基础体系中添加适量的 ZnO 及 Al_2O_3 将有望调节玻璃的热膨胀系数, 减小析晶倾向, 并保持较低的软化温度。此外, 传统的熔融-淬火法在制备玻璃粉体, 具有高耗能、组分不均匀等缺点, 新型低耗能、改善玻璃粉体性能的制备方法如液相共沉淀法、溶胶凝胶法等受到广泛关注与研究^[8-10]。本文中采用溶胶凝胶法制备 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系玻璃粉体, 以期获得具有优异热性能的玻璃粉体。

1 实验

1.1 试样制备与分析

溶胶凝胶法玻璃是采用分析纯硝酸铋 ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸乙酯 (TEOS)、硼酸 (H_3BO_3)、硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硝酸 (HNO_3)、无水乙醇等作为前驱物, 按一定顺序混合经

收稿日期 2015-12-07, 修回日期 2016-07-03。

基金项目 广东省科技计划项目 编号 2006B14701003 广州市科技计划项目 编号 201510010034。

第一作者简介 乐迎锋 (1990—) 男, 硕士研究生, 研究方向为超细粉体的制备。E-mail 245248443@qq.com。

通信作者简介 袁鸽成 (1963—) 男, 教授, 研究方向为超细粉体材料及先进轻金属。E-mail ygchuan@gdut.edu.cn。

水浴搅拌,制得湿凝胶,进一步热处理获得玻璃料,经球磨过筛后获得玻璃粉体。采用 WAW-300 型伺服万能试验机及特定模具对玻璃粉体进行压缩,制备直径为 $\Phi 8\text{ mm}$ 、高 H 为 12 mm 的圆柱体试样,参数控制方式为位移控制,速率大小 2.00 mm/min ,负荷 15 kN ,保压时间 1 min 。粉体试样用于形貌、粒径、特征温度、晶化特性分析,圆柱形试样用于纽扣实验, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后用于热膨胀性分析。

1.2 玻璃的结构与性能测试

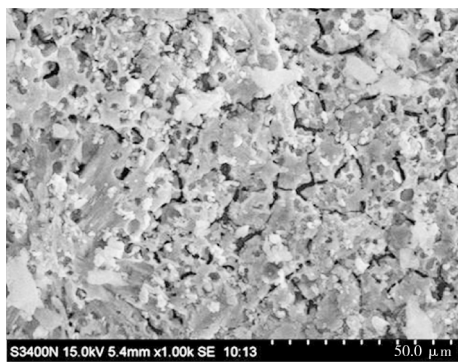
玻璃粉体的形貌分析采用日立 S-4300N 型扫描电子显微镜(SEM),粒度分析采用 BT-1500 型离心沉降式粒度分析仪;物相分析采用 Y-2000 全自动型 X 射线衍射仪(XRD),管电压 36 kV ,电流 20 mA ,步长为 $0.02\text{ }^\circ/\text{s}$, 2θ 测试范围为 $10\sim 60^\circ$;差热分析选用 SDT-2960 热分析仪(DSC), Al_2O_3 为参比物,升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C/min}$,测试温度范围为室温至 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 。热膨胀分析是将圆柱形玻璃试样在耐驰 DIL402PC 热膨胀仪上进行测试,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。测试温

度范围:从室温到膨胀软化温度点以上 $30\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。烧结实验测试玻璃粉体的流动性及与石英玻璃基体的润湿性,润湿角 θ 根据座滴法原理测得,即 $\theta=2\text{tg}^{-1}(2h/d)$,其中 h 为玻璃烧结试样的高度, d 为试样的直径。

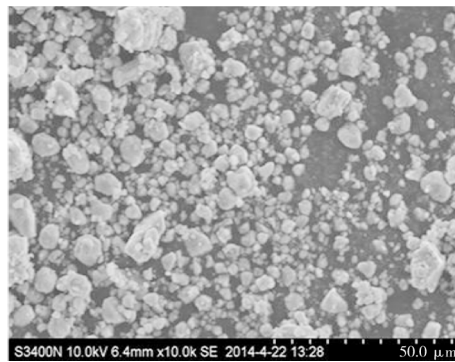
2 结果与讨论

2.1 形貌

图 1 为玻璃料球磨前后形貌图。从图 1a 中可以看出溶胶凝胶玻璃料呈现多孔的特质,并有很多的微小裂纹。凝胶在陈化及干燥阶段溶剂挥发是孔洞及裂纹形成的原因,这些细小的孔洞及微裂纹使得玻璃料容易破碎,在后续的球磨制备玻璃粉体过程中能有效缩短球磨时间,从而降低对球磨机的损耗,并降低能耗;从图 1b 中可以看出,球磨后玻璃粉体分散性良好,无团聚现象,粉体粒径主要分布于 $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$,其中 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下的玻璃粉体呈现类球形, $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上玻璃粉体呈现不规则多面体特征。



a 球磨前



b 球磨后

图 1 溶胶-凝胶法玻璃粉体 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of sol-gel glass powders

图 2 为球磨后溶胶凝胶法玻璃粉体粒径分布图。

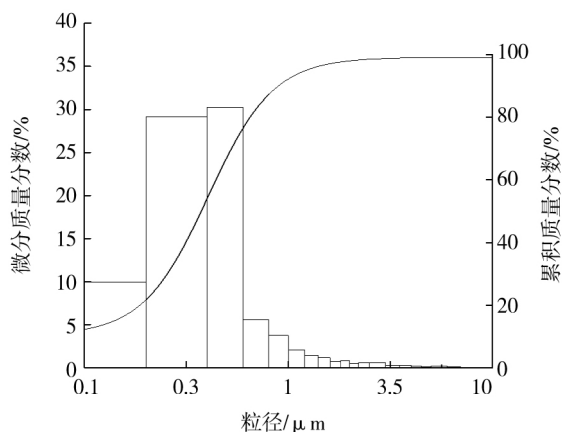


图 2 球磨后玻璃粉体粒度分布图

Fig.2 Distribution of particle size of ball milled glass powder

从图中可以看出,粒径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下的玻璃粉体占其总量的 94% ,与图 1b 结果吻合,说明溶胶凝胶法玻璃粉体球磨后易获得粒径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的玻璃粉体。Shim 等^[11]研究发现, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-Al}_2\text{O}_3$ 系纳米级玻璃粉体烧结时因为热分解产生了晶体铋和氧气而产生膨胀现象,而微米级、微纳米级玻璃粉体烧结过程中没有出现此类状况,因此,本方法中制备的玻璃粉体由于粒径主要分布于 $0.1\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 相较于熔融淬火法玻璃粉体粒径更小,活性更大,有助于烧结,且烧结时不会因粒径过小产生析晶膨胀现象。

2.2 特征温度及晶化特性

图 3 是玻璃粉体样品室温至 $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ 区间的 DSC 曲线。从图中可以看出,在 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现一个吸热

峰,玻璃粉体的玻璃转化温度为 486 °C 附近,玻璃软化温度为 547 °C 附近,743 °C 处有一较大的熔融吸热峰,670 °C 为其起始温度;该 DSC 图谱升温过程中无析晶放热峰出现。

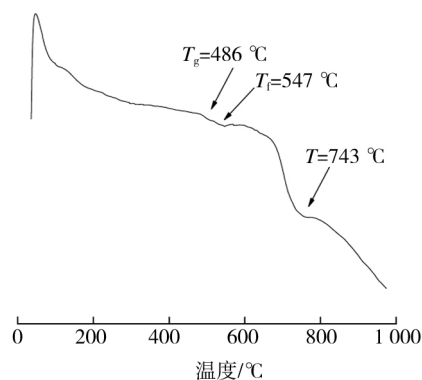


图 3 玻璃粉体的 DSC 图谱

Fig. 3 DSC curves of glass powders

图 4 是在不同热处理温度下溶胶凝胶法玻璃粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出,胶体法玻璃粉体在 400~1 000 °C 进行热处理,随着温度的升高,衍射峰整体表现为在 28 °附近出现宽化的馒头峰,可见该体系粉体即使在 1 000 °C 高温热处理后仍为典型的非晶态。前述 DSC 测试结果显示从室温至 1 000 °C 亦未出现析晶放热峰,说明该体系溶胶凝胶法玻璃粉体在热处理过程中不易发生析晶转变,析晶倾向小。

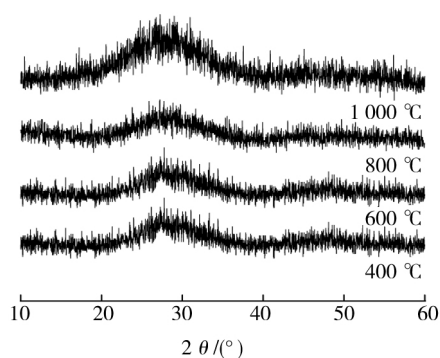


图 4 不同温度热处理后玻璃粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of glass powders treated at different temperature

2.3 热膨胀特性

图 5 为溶胶凝胶法玻璃试样的热膨胀系数曲线,图中 dL 为玻璃试样长度变化量, L_0 为初始长度, $d\frac{L}{L_0}$ 为单位长度变化量。计算得出热膨胀系数 α_1 (25~300 °C) 为 $6.57 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$; 曲线在 485 °C 附近出现一个向上的急剧转折,与玻璃转变温度相对应;曲线 541 °C 附近

出现一个峰值,该温度与玻璃软化温度相对应。通过比较 CTE 及 DSC 两者的测试结果发现,DSC 得出的玻璃化温度及玻璃软化温度较高,可能是因为 DSC 测试时的升温速率比 CTE 测试时要高,导致特征温度往后推移,因此,将本实验中的玻璃粉体玻璃转化温度确定为 485 °C,玻璃软化温度确定为 541 °C。

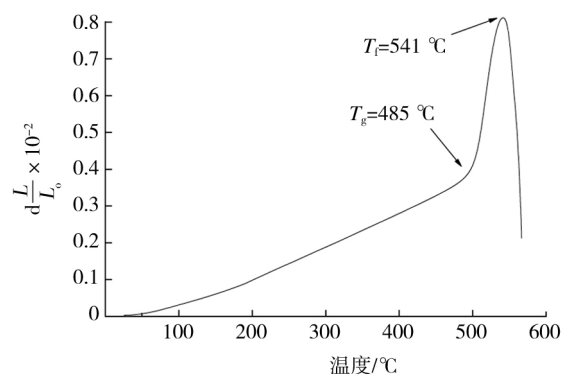


图 5 溶胶凝胶法玻璃热膨胀曲线图

Fig. 5 CTE curves of sol-gel glass

2.4 玻璃粉体的烧结特性

图 6 为溶胶凝胶法玻璃试样在各温度点下的烧结形貌。图中圆柱试样在 675 °C 时棱角变圆滑,试样内部出现少量液相,体积出现收缩,整体变得致密。继续升温至 700 °C,试样由圆柱形向半球形转变,内部固体颗粒大量转变为液相,高度下降,接触面直径变大。725 °C 时液相继续增多导致流动性增大,其表面轮廓半球形向流散状态变化,试样高度进一步下降,接触面直径变大。由前述 DSC 测试结果可知 670 °C 为玻璃粉体的熔融吸热峰起始温度,743 °C 为吸热峰的峰值温度,因此在 675~725 °C 温度区间,随着温度的增加液相逐渐增多,从而导致“纽扣”试样高度下降,体积收缩,接触面变大。

表 2 是溶胶凝胶玻璃试样在各温度点下的特征值。从表中可以看出在 675~725 °C 烧结变化过程中,随着温度的升高,溶胶凝胶玻璃粉圆柱试样高度 h 不断降低、与石英玻璃的接触面直径 d 不断增加。在 700 °C 时玻璃试样与石英玻璃基体接触面积变为原始接触面积的 2.25 倍,润湿角 θ 为 61.9 °。温度上升至 725 °C,接触面积变为原始接触面积的 3.06 倍,润湿角 θ 进一步减小为 37.8 °。以上结果表明玻璃粉体烧结时具有良好的流动性,与石英玻璃基体润湿性良好。

上述溶胶凝胶法 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 玻璃粉体粒度适宜,有助于烧结;且具有较低的软化温度及流动性、在封接烧结过程中玻璃不易析晶、热稳定性良好等特性,可适用于基体材料熔封温度在 700~725 °C 之间,热膨胀系数在 $6.57 \times (1 \pm 5\%) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 之间的助熔与烧结。

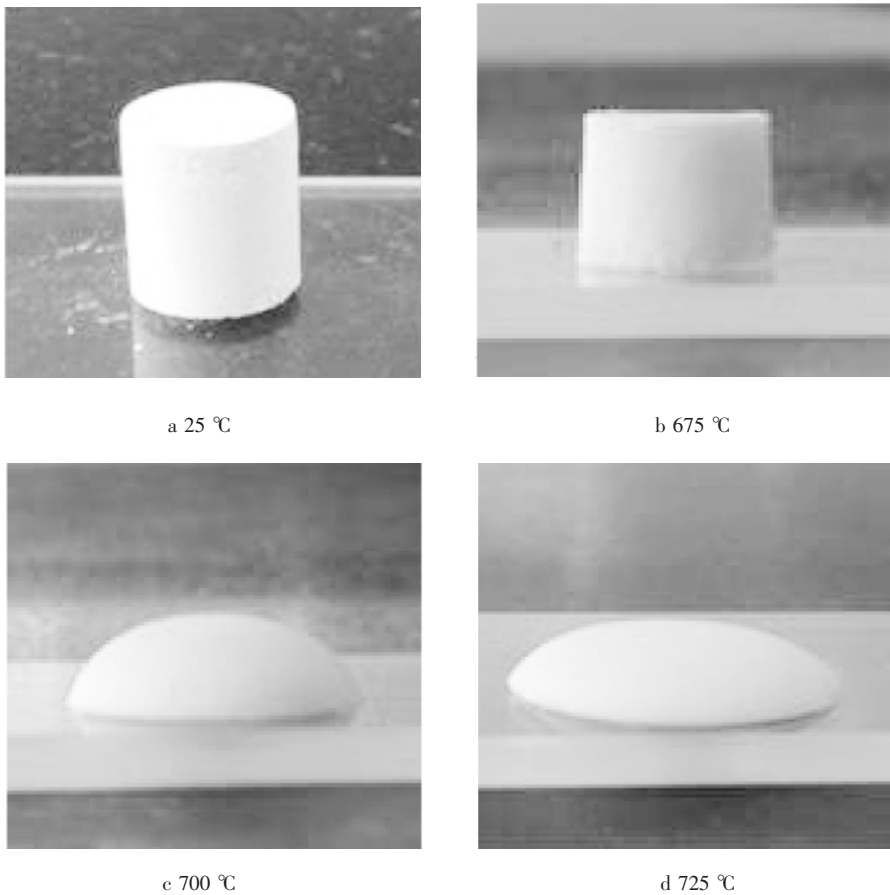


图 6 玻璃试样在各温度下的烧结形貌

Fig. 6 Sintering pictures of glass samples under different temperature

表 2 玻璃试样在各温度点下的特征值

Tab. 2 Eigenvalues of glass samples under different temperature points

温度/℃	高度 <i>h</i> /mm	直径 <i>d</i> /mm	润湿角 <i>θ</i> (°)
25	12.0	8.0	—
675	6.0	9.2	—
700	3.6	12.0	61.9
725	2.4	14.0	37.8

3 结论

1)溶胶凝胶玻璃料疏松多孔,球磨后粒径主要分布于 0.1~1 μm,其中玻璃粉体在 0.5 μm 以下时呈现类球形,0.5 μm 以上时呈现不规则多面体特征。

2)溶胶凝胶玻璃粉体的玻璃化温度为 485 °C,软化温度为 541 °C,在 25~1 000 °C 范围内玻璃粉体为非晶态。

3)室温至 300 °C 的温度范围内,玻璃粉体平均热膨胀系数 α_t (25~300 °C) 为 6.57×10⁻⁶ °C⁻¹;玻璃粉体烧结流动性好,在 725 °C 与石英玻璃基体的润湿角 θ 为 37.8°,具有良好的润湿性。

参考文献(References):

[1] 赵玲,田相亮,熊庆丰,等. 银电子浆料用无铅玻璃的研制[J]. 贵金属, 2012, 33(1): 1-4.

[2] 于小军,朱丽慧,黄清伟,等. Bi₂O₃ 对 Al₂O₃-ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ 低熔玻璃结构和性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2013, 32(9): 12-14.

[3] 赵彦钊,马占锋,李启甲,等. Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃的热性质[J]. 陶瓷, 2005(4): 17-19.

[4] 何峰,王俊,邓大伟. ZnO 对铋锌硼系电子封接玻璃烧结性能的影响研究[J]. 陶瓷学报, 2009(1):90-95.

[5] 侯乐锋,冯如信,曾凯. 氧化物对 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO 低熔点封接玻璃热性能的影响[J]. 电工材料, 2015(2):20-23.

[6] 刘敏,余华,张盼,等. Al₂O₃ 对氟氧化物玻璃微结构和析晶的影响[J]. 物理学报, 2012, 61(11):497-502.

[7] CHENG Y, XIAO H, GUO W. Influence of rare-earth oxides on structure and crystallization properties of Bi₂O₃-B₂O₃ glass [J]. Materials Science & Engineering A, 2008, 480(1/2):56-61.

[8] 倪学明,袁鸽成,谢毅.液相沉淀 Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-CaF₂ 系玻璃粉体的性能表征[J]. 玻璃与搪瓷, 2009 (3):10-13.

[9] CHE Q D, YANG H X, LU L, et al. Preparation of lead-free nanoglass frit powder for crystalline silicon solar cells[J]. Applied Energy, 2013, 112(4): 657-662.

[10] 刘华,袁鸽成,骆志捷,等. 热处理对 Bi-Si-B-Zn-Al-O 溶胶-凝胶玻璃粉结构的影响[J]. 材料研究与应用, 2013(2): 108-111.

[11] SHIM H, CHO S W, YIE H Y, et al. Crystallization behavior of bismuth oxide nano-glass studied via in situ transmission electron microscopy[J]. Ceramics International, 2015, 41(2):2196-2201.