

文章编号:1000-2278(2010)04-0568-08

CuO 对 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系玻璃结构及热处理结果影响

周洪萍 曾人杰

(厦门大学材料学院, 福建 厦门 361005)

摘 要

本研究以 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系为基础,采用熔融—淬冷法制备玻璃,用 FT-IR、DTA、DIL(膨胀仪)和 XRD 以及测量样品收缩率等,研究了添加 CuO 对该玻璃的结构、转变温度(T_g)、析晶情况、烧结及流散性的影响。FT-IR 分析表明,随着玻璃中 CuO 含量增加,与[ZnO₄]和[BiO₆]结构有关的峰由 517 移到 523 cm⁻¹,但没有改变玻璃中[BO₃]结构多于[BO₄]的基本情况。DTA 分析表明,该基础玻璃的 T_g 为 447 °C,第一结晶温度(T_{c1})为 604 °C,第二结晶温度(T_{c2})为 820 °C,添加 0.5 wt.% CuO 后, T_g 和 T_{c2} 不变, T_{c1} 降至 523 °C,XRD 分析也发现添加 CuO 玻璃在 530 °C 出现了较明显衍射峰。添加少量 CuO,有助于玻璃致密化,使玻璃产生流散的温度降低,从而有利于封接。

关键词 无铅;铋;微晶玻璃;烧结;流散性

中图分类号:TQ171.71 文献标识码:A

1 前 言

传统商用封接玻璃都含铅,常选用 PbO—SiO₂、PbO—B₂O₃、PbO—B₂O₃—SiO₂ 和 ZnO—PbO—B₂O₃ 等(常把玻璃生成体或含量较高的写在最后^[1]);其中 PbO 含量较高,甚至高达 80 mol.%^[2-5]。铅对环境的污染已引起各方面的重视,很多国家出台了相关政策或采取有关措施,限制或禁止家电类产品使用含铅的玻璃封接材料^[6-7],因此封接用微晶玻璃的无铅化势在必行。按照元素周期表的对角线和相邻原则,可能代替铅的元素有铟、铊、锡和铋。铟、铊的单质及其氧化物都有毒^[5],含 SnO 玻璃绝缘性能较差^[2]。铋单质虽然有毒,但铋和其他金属元素在玻璃中是以氧化物的形式存在^[9],Bi₂O₃ 无毒,铋与铅的电子结构和原子量极其相近,它们有许多相似的性质^[8-9]。Bi₂O₃ 和 PbO 熔点都较低,都易形成玻璃,富含铋或铅的玻璃都有较高的电阻率,因此,近年来用铋代替铅制备无铅封接玻璃越来越得到重视^[10-16]。目前研究的含铋玻璃主要有 Bi₂O₃—B₂O₃—SiO₂^[10,12]、Bi₂O₃—B₂O₃^[16]以及 Bi₂O₃ 与网络外体^[18-19]等形成的玻璃体系。常见的富含铋玻璃在熔

制时,对几乎所有坩埚(如铂^[20]、刚玉^[21]、石英^[21]、粘土^[21]等坩埚)都具有腐蚀性,作者在实验中还发现富含铋的玻璃在熔制时,对石墨坩埚、碳化硅坩埚也有较强的腐蚀性。腐蚀物会在玻璃中形成“结石”,造成玻璃封接时在结石处漏气,杂质特别是粘土坩埚表层釉料的熔入,还会影响玻璃的绝缘性^[22]。本研究所采用的 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系玻璃,在实验中发现其熔制时对刚玉和粘土坩埚腐蚀较小,具有较高的应用价值;因此,本文采用该系作为基础玻璃,并进行了相关研究。

有文献指出^[22],在封接玻璃中加入 CuO 能增加对红外光的吸收,使玻璃局部加热,可缓解加热过程中由于金属元件膨胀过快而破坏封接。一般情况下,典型的网络外体碱金属和碱土金属有助于形成玻璃,但会使玻璃的绝缘性能降低^[22]。有研究表明,CuO 在玻璃中是以网络外体存在^[23-25],CuO 作为副族元素,其作为网络外体的能力虽远弱于碱金属和碱土金属^[26],但有报道指出,在 Bi₂O₃—CaO—CuO 系和 Bi₂O₃—SrO—CuO 系玻璃中,CuO 的加入有助于该系形成玻璃^[18],且不会过多地降低玻璃绝缘性。基于此,本研究探讨了 CuO 添加对 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系

玻璃的制备和性能的影响。

Lee 等^[27]和 Song 等^[28]添加少量 CuO 到含 Bi₂O₃ 玻璃中,以改善该玻璃用于 PDP 中存在的“黄化现象”;他们的研究也涉及 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系玻璃,但都未研究 CuO 的添加对 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系玻璃的微晶化和流散性的影响。玻璃的微晶化能提高封接后玻璃的机械强度和耐热性能^[22],此外,还能提高该玻璃的化学稳定性。玻璃在封接加热过程中,如果结晶过快,会过早地“冻结”而失去流动性,降低了封接性能,此现象可以用流散性来描述^[29];一般通过“纽扣实验”来观察玻璃的流散性,即称取一定量玻璃粉,将其压成圆柱体,置于光洁的玻璃基板上,于电炉中按预定的封接温度制度加热,热处理后试样塌平成纽扣状,再测定此“纽扣”的平均直径,便知晓样品流散性的好坏^[29-30]。可见,封接玻璃的微晶化和流散性直接影响着玻璃的封接效果。

Song 等^[28]报道了添加少量 CuO 对含 BaO 的 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系影响。由于 Ba²⁺ 有毒,该系的研究和应用的有限。Lee 等^[27]也报道过 CuO 对 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系黄化现象等的影响,但是, Lee 等未研究 CuO 对 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系玻璃的结构、微晶化及流散性的影响。本研究以 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系为对象,用 FT-IR、DTA、DIL (膨胀仪)及 XRD 和测量收缩率研究了 CuO 对该基础玻璃的结构、转变温度(T_g)和析晶情况、烧结致密化和流散性的影响,该玻璃的这些结构与性能对其封接特性有直接的影响。

2 实验

2.1 实验原料

本研究所用的主要原料有 H₃BO₃、ZnSO₄·7H₂O、CuO 和 CH₃CH₂OH(均为分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司),聚乙烯醇缩丁醛(PVB,航空级,中国医药集团上海化学试剂公司),Bi₂O₃(分析纯,广东汕头西陇化工公司)。

2.2 玻璃的制备与成型

按表 1 分别称取原料,其中 ZnO 和 B₂O₃ 分别以 ZnSO₄·7H₂O 和 H₃BO₃ 引入玻璃熔制时,B₂O₃ 的挥发量与温度、时间和原料 H₃BO₃ 的含水量有关^[10,31],本研究中 B₂O₃ 的实际采用量为其名义值的 115 wt.%。将原料充分混合后,过 100 目筛,装入粘土坩埚,置于马弗炉(SX2-5-12,中环公司,天津)中;升温速率为 7℃/min,升温至 1 000℃后保温 1.5 h,取出坩埚,将玻璃液迅速倒入水中,获透明丝状物,将丝状物干燥,研磨,过 100 目筛,得玻璃粉末。

配制 7 wt.% 的 PVB 乙醇溶液;称取玻璃粉末,添加 3 wt.% PVB 手工造粒;放入烘箱中在 60℃烘干,研磨,过 100 目,称取 1.0 g 造粒粉,采用 769YP-24B 粉末压片机(活塞直径 87 mm,科器高新技术,天津)进行压片,表压 6.4 MPa,以制成 Φ 10 mm 的圆柱,保压 1 min 左右(相当于样品承受约 480 MPa),将样品置于光洁的平板玻璃基板上(其软化温度 730℃^[22]),在 470℃~570℃每隔 10℃分别保温 30 min,进行“纽扣实验”,用千分尺测量玻璃热处理前后“纽扣”的直径,计算玻璃收缩率,观察玻璃的流散性。

2.3 样品的表征

用红外光谱仪(FT-IR, Nicolet AVATAR 360,美国),来表征玻璃微晶化前的结构变化,采用 KBr

表 1 ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ 系玻璃的名义组成
Tab.1 The nominal chemical compositions of ZnO—Bi₂O₃—B₂O₃ glasses

样品编号	组成(wt.%)			添加量(wt.%)
	Bi ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	CuO
a	72	10	18	-
b	72	10	18	0.10
c	72	10	18	0.25
d	72	10	18	0.50
e	72	10	18	0.75

压片法,测量范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。用 STA 409 EP 热分析仪(NETZSCH,德国),选取样品 a 和 d 的玻璃粉末,在空气气氛下做 DTA 分析,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测量范围为室温到 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。用 DIL 402C 石英膨胀仪(NETZSCH,德国),测量样品 a 和样品 d 热膨胀曲线,升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,测量范围为室温到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,用切线法获转变温度(T_g)。用粉末 X 射线衍射仪(Panalytical X-pert,荷兰)表征微晶化后的玻璃粉末,扫描范围为 $10^{\circ} \sim 70^{\circ}$ 。测定样品热处理前后的直径,进而计算其收缩率,观察玻璃的流散性。

3 结果与讨论

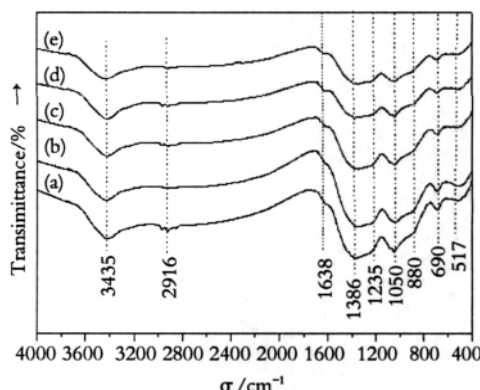
3.1 CuO 对基础玻璃结构的影响

Miura 等研究表明,CuO 是玻璃网络外体^[23]。Ardelean 等用 FT-IR、Raman 和 EPR 等仪器,研究了 $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃结构,结果也表明,CuO 在该系玻璃中是作为网络外体,“进入”玻璃网络结构中^[24-25],这可能是因为 CuO 能提供游离氧[O],破坏网络,使部分桥氧变成活性氧,同时 Cu^{2+} 通过静电吸引与网络中的活性氧配位,“进入”了玻璃网络结构中。本研究讨论了添加 CuO 对 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃结构的影响,在实验中,发现玻璃均呈透明丝状物,未见有“结石”存在,肉眼也未发现该系在熔制时对粘土坩埚的明显腐蚀。

图 1 为样品的 FT-IR 图谱。由图知,该系玻璃在低波数段 $400 \sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 有一段较宽且呈锯齿形的吸收带,吸收峰主要有 6 个。其中,1386 和 1235 cm^{-1} 两处吸收峰由 $[\text{BO}_3]$ 配位三角体中 B—O 键不对称伸缩振动引起^[24-25,32]。作为原料引入的 B_2O_3 本身具有 $[\text{BO}_3]$ 结构^[33]。 1050 cm^{-1} 的吸收峰是由 $[\text{BO}_4]$ 配位四面体中 B—O 键伸缩振动引起^[24-25,32],说明该系中存在着 $[\text{BO}_4]$,但是,原料中并没有引入该结构,它只可能是由如下反应造成:



该基础玻璃中并没有典型的网络外体 B_2O_3 (占总量的 $48.3\text{ mol.}\%$)中配位多面体的转变所需要的[O],只能由中间体提供,该系只存在两种中间体: Bi_2O_3 (占总量的 $28.8\text{ mol.}\%$)和 ZnO (占总量的 $22.9\text{ mol.}\%$)^[26],单键强度分别为 196.1 和 $100.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



(a)未添加 CuO;(b)添加 0.10 wt.%CuO;(c)添加 0.25 wt.% CuO;
(d)添加 0.50 wt.% CuO;(e)添加 0.75 wt.% CuO

图 1 添加 0~0.75 wt.% CuO 的 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃样品 FT-IR 图谱(横标为波数)

Fig.1 FT-IR spectra of $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses containing CuO of 0 ~ 0.75 wt. %

(a) without CuO; (b) added 0.10 wt.% CuO; (c) added 0.25 wt.% CuO; (d) added 0.50wt.%; (e) added 0.75wt.% CuO

690 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 B—O—B 的弯曲振动峰^[24]。 880 cm^{-1} 处的弱吸收峰为 $[\text{BiO}_3]$ 三角体中 Bi—O 键对称伸缩振动、 $[\text{BO}_4]$ 四面体中 B—O 键伸缩振动共同叠加引起的^[25,32]。在 517 cm^{-1} 附近,主要是由 $[\text{BiO}_6]$ 八面体中 Bi—O 键的伸缩振动峰^[24,32]、 $[\text{ZnO}_4]$ 中 Zn—O—Zn 的弯曲振动峰^[13]共同叠加而成。含锌的硼酸盐中 ZnO 以 $[\text{ZnO}_4]$ 存在于 $[\text{BO}_3]-[\text{BO}_4]$ 统一结构中^[33]。FT-IR 图中 880 cm^{-1} 与 $[\text{BiO}_3]$ 和 515 cm^{-1} 与 $[\text{BiO}_6]$ 的联系,是因为本研究的玻璃系统同时具有 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 结构:由原料引入的 Bi_2O_3 本身具有 $[\text{BiO}_6]$ 结构^[9]。Hazra 等研究表明 Bi^{3+} 在 $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$ 系玻璃中仅有 $[\text{BiO}_3]$ 结构^[34]。Baia 等研究表明,在掺 CuO 的富 Bi_2O_3 硼酸盐玻璃中, Bi^{3+} 形成 $[\text{BiO}_6]$ 和 $[\text{BiO}_3]$ 结构^[35]。在高波数段, $1638, 3435\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰位为 OH 的弯曲振动峰^[32,36],是由 KBr 中含水引起。 $2\,916\text{ cm}^{-1}$ 左右的吸收带是 $-\text{CH}_2-$ 基团对称和非对称振动峰,为 KBr 中不可避免含有少量杂质引起^[36]。

本研究观察到,随 CuO 含量的增加, 517 cm^{-1} 吸收峰偏移到 523 cm^{-1} 。上文已经指出,与 517 cm^{-1} 相关的结构为 $[\text{ZnO}_4]$ 和 $[\text{BiO}_6]$, Baia 等以及 Elbatal 等都报道过, CuO 的加入会破坏 $[\text{BiO}_6]$ 中 Bi—O 键^[35,37]。CuO 的添加,可能引起基础玻璃中 517 cm^{-1} 处峰关键结构以及键周围化学环境的变化,从而使该处峰

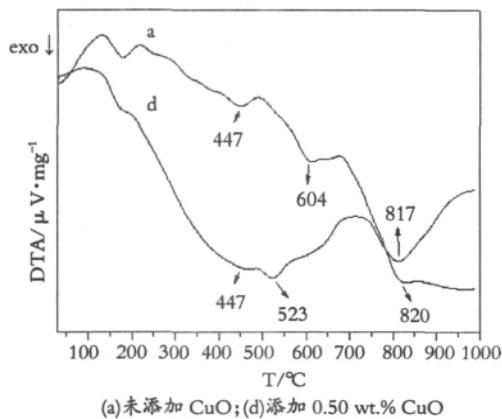


图 2 样品 a 和 d 的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curves of samples a and d, respectively:

(a) without CuO; (d) added 0.50 wt.% CuO

发生移动。

由图 1 知,与 $[\text{BO}_3]$ 有关的峰明显比 $[\text{BO}_4]$ 的峰宽,由此可推断出玻璃中 $[\text{BO}_3]$ 所占的比例较 $[\text{BO}_4]$ 大。Elbatal 等^[37]也指出,此种玻璃中 $[\text{BO}_3]$ 所占的比例较 $[\text{BO}_4]$ 大。这是因为 $[\text{BO}_4]$ 带负电,彼此之间不能直接连接, $[\text{BO}_4]$ 至少要通过 1 个 $[\text{BO}_3]$ 或其他中性结构才能相互连接,而 $[\text{BO}_3]$ 能直接连接^[38],所以,玻璃结构中的 $[\text{BO}_3]$ 会多于 $[\text{BO}_4]$ 的量。

比较各样品 FT-IR 图谱可知,随着 CuO 添加量的增多,1386、1235、1050、880 及 690 cm^{-1} 处的吸收峰没有发生峰位移动,也没有新峰出现;可见,与 B 有关的新键并未产生。CuO 的添加,作为网络外体放出 $[\text{O}]$,破坏了部分 B—O 玻璃网络,造成非桥氧, Cu^{2+} 位于 B—O 玻璃网络的非桥氧附近;部分 $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 转变,导致 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 间的比例改变,但不会改变 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 内部已存在的 B—O 键的性质,不会引起红外光谱峰峰位移动,也没有新键的产生,因而没有新峰的出现。

3.2 差热分析

选取样品 a 和样品 d 做 DTA 曲线如图 2 示。由图可知,未添加 CuO 样品在 447、604 及 820 $^{\circ}\text{C}$ 处出现放热峰;添加 0.50 wt.% CuO 样品在 447、523 及 817 $^{\circ}\text{C}$ 处出现放热峰。

图 3 为样品 a 和 d 的 DIL 曲线。由图可知,样品 a 和 d 的 T_g 均在 420 $^{\circ}\text{C}$ 附近。由于 T_g 的大小与升

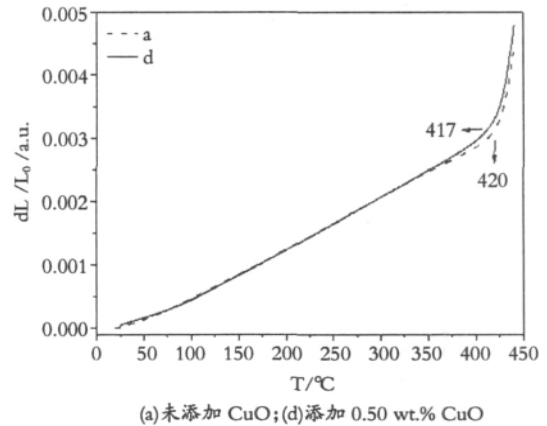


图 3 样品 a 和样品 d 的 DIL 曲线

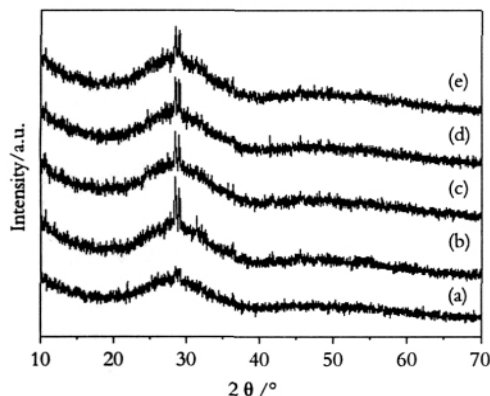
Fig.3 The curves of thermal expansion for samples a and d, respectively:

(a) without CuO; sample (d) added 0.50 wt.% CuO

(降)温速率有一定关系^[39],本研究中 DTA 分析采用的升温速率大于 DIL,所以,DTA 所测 T_g 会稍滞后,即稍大于 420 $^{\circ}\text{C}$ 。图 2 的 DTA 曲线上,接近并大于 420 $^{\circ}\text{C}$ 的峰仅在 447 $^{\circ}\text{C}$ 出现,因此,此 447 $^{\circ}\text{C}$ 类阶梯状峰只能是对应于 T_g ,并无其他可能。

样品 a 和 d 分别在 604、523 $^{\circ}\text{C}$ 处存在放热峰,由于玻璃析晶放热,这两处应分别为样品 a 和 d 第一次结晶放热峰^[14],即样品 a 和 d 的第一结晶温度(T_{c1})分别为 604 和 523 $^{\circ}\text{C}$;添加 0.50 wt.% CuO 样品的 T_{c1} 较未添加 CuO 样品的降低 81 $^{\circ}\text{C}$ 。一般来说,新组元的加入,根据相图中的“凝固点下降原理”,会使系统的低共熔温度下降;本研究中 CuO 作为第 4 组元加入,会使 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 三元系统玻璃的低共熔温度下降,使得液相在较低的温度出现,有利于质点迁移和结晶;虽然多组元的存在对结晶过程有一定的干扰,但在本研究的具体情况下,这种干扰要小于液相的生成对结晶的促进作用;本研究中添加 CuO 样品在 530 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 2 h 后,产生了较明显的晶体衍射峰(见图 4),也证实了上述的分析。特殊来说,CuO 作为玻璃网络外体,其加入能提供 $[\text{O}]$,破坏玻璃网络,使出现液相的温度明显降低,有利于结晶;更典型、提供 $[\text{O}]$ 能力更强的网络外体如 Na_2O ^[32],在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 相图^[40]中,1 wt.% Na_2O 加入,能使 SiO_2 出现液相的温度下降 900 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

样品 a 和 d 的第二结晶温度(T_{c2})均为 820 $^{\circ}\text{C}$ 左



(a)未添加 CuO;(b)添加 0.10 wt.% CuO;(c)添加 0.25 wt.% CuO;
(d)添加 0.50 wt.% CuO;(e)添加 0.75 wt.% CuO

图 4 添加 0 ~ 0.75 wt.% CuO 样品在 530 °C 热处理 2 h 后的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of samples containing CuO of 0 ~ 0.75 wt.% after heat treatment at 530 °C for 2 h

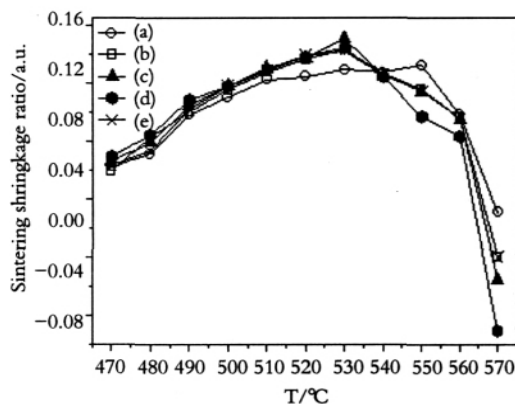
(a) without CuO; (b) added 0.10 wt.% CuO; (c) added 0.25 wt.% CuO; (d) added 0.50wt.%; (e) added 0.75wt.% CuO

右。该基础玻璃在 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 相图的三元低共熔点在 $700 \sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ [41], 由此可知, 该玻璃在 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 左右会出现大量的液相, 有利于析晶。因此样品 a 和 d 在该温度下产生的晶体放热峰相近, 且均在 $820\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

3.3 CuO 对基础玻璃微晶化的影响

图 4 为玻璃在 $530\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理 2 h 后的 XRD 谱图。由图可知, 添加 CuO 的样品, 在 $2\theta = 28^\circ$ 左右出现了明显的衍射峰; 未添加 CuO 的样品衍射峰不明显。这可能是因为 CuO 作为第 4 组元的加入, 使 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃低共熔温度下降, 液相的出现利于质点迁移和析晶; 图 2 的热分析讨论也表明添加少量的 CuO 后, 该系玻璃在 $523\text{ }^\circ\text{C}$ 开始结晶。

进一步分析 XRD 出现的晶相及其对玻璃性质的影响, 可能有一定的意义, 但是, 本研究所作出的玻璃 XRD 图中, 出现的峰仅有 2 个, 不易对其晶相进行确定; 另外, 确定多元系统出现的晶相, 本身是个难题。本研究所作出的玻璃用于封接材料, 微晶化的主要目的是为了提高玻璃的化学稳定性, 除此之外, 其结晶相的种类和量对本研究似无太大意义, 此种玻璃的最重要性质是膨胀系数, 而这主要是有基础玻璃决定的, 富含铅的玻璃由于螺旋形结构, 导致了较大的



(a)未添加 CuO;(b)添加 0.1 wt.% CuO;(c)添加 0.25 wt.% CuO;
(d)添加 0.50 wt.% CuO;(e)添加 0.75 wt.% CuO

图 5 添加 0 ~ 0.75 wt.% CuO 样品收烧结收缩率曲线

Fig.5 Variation of sintering shrinkage ratio with temperature for the samples containing CuO of 0 ~ 0.75 wt.%

(a) without CuO; (b) added 0.10 wt.% CuO; (c) added 0.25 wt.% CuO; (d) added 0.50wt.%; (e) added 0.75wt.% CuO

膨胀系数 [2, 4]; 上述关于元素周期表位置关系的分析表明, Bi 是最适合替代 Pb 的元素, 富含铋的玻璃也会应该有较大的膨胀系数。尽管其微晶化过程产生的结晶相的种类和量会对膨胀系数稍有影响, 但本研究后面的结果表明, 这个影响很小, 可忽略不计。

3.4 CuO 对基础玻璃烧结和流散性的影响

对样品在 $470 \sim 570\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别保温 30 min, 得烧结收缩率曲线, 见图 5。由图知, 在 $470 \sim 530\text{ }^\circ\text{C}$, 随热处理温度提高, 样品收缩率逐渐增加, 添加 CuO 样品收缩率均比未添加的高; 在 $530 \sim 570\text{ }^\circ\text{C}$, 随热处理温度的继续提高, 添加 CuO 样品先在 $540\text{ }^\circ\text{C}$ 出现了流散, 而未添加 CuO 样品继续烧结, 直到 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 才出现流散。

$470 \sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 随温度的提高, 样品收缩率增大。对(广义)陶瓷而言, 导致样品烧结致密化, 是由于高温时固-气界面消除而使表面积减小和表面自由能下降, 与此同时常会形成新的但能量更低的固-固界面 [1]; 对玻璃而言, 粘滞流动对样品烧结的贡献最大 [42], 这两者都表明, 样品的收缩率会随着热处理温度升高而增加。

由上文热分析实验结果与讨论可知, 添加少量 CuO 可使 $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ 系玻璃低共熔温度下降, 在较低温度下产生液相出现, 使玻璃粉末中的质

点迁移更容易,从而促进了基础玻璃的致密化;导致了 470~530 °C 热处理 30 min 时,由于液相的原因,添加 CuO 的样品收缩率比未添加的高。

530~570 °C 时,添加 CuO 使样品在较低的温度下产生流散。实验观察到,添加 CuO 样品在 530 °C 棱角就已经圆化,样品中有液相出现,样品进一步在 540 °C 产生流散,这可能是 CuO 的添加,使得玻璃对加热过程中的红外光吸收增强,导致了玻璃产生流散的温度降低。未添加 CuO 样品,在 540 °C 时棱角仍然鲜明,在 550 °C 才出现圆化现象,样品进一步在 560 °C 产生流散。可见添加 CuO 使样品在较低的温度下产生流散的原因是,添加少量 CuO 使样品中的液相在较低的温度下出现,后者的原因已在上文 2.2 节中讨论过。

4 结 论

本文研究了少量 CuO 对 ZnO-Bi₂O₃-B₂O₃ 系玻璃的结构和热处理效果的影响,结果表明:

(1)随玻璃中 CuO 含量的增加,FT-IR 图中 Bi-O 及 Zn-O 伸缩振动叠加峰由 517 移到 523 cm⁻¹,但没改变该基础玻璃[BO₃]多于[BO₄]的基本情况。

(2)DTA 分析表明,该基础玻璃的 T_g 为 447 °C, T_{cl} 为 604 °C, T_{c2} 为 820 °C。添加 0.5 wt.% CuO 后, T_g 和 T_{c2} 不变, T_{cl} 降为 523 °C, XRD 分析也发现添加 CuO 后,该玻璃在 530 °C 出现了较明显衍射峰。

(3)经 470~530 °C 热处理,添加 CuO 的样品烧结收缩率比未添加的高,说明添加 CuO 有助于烧结,有利于得到无气孔的封接效果;在 530~570 °C 热处理,添加 CuO 样品在 540 °C 出现了流散,未添加 CuO 样品在 560 °C 才出现流散,说明添加 CuO 可使玻璃产生流散的温度下降,有利于玻璃封接的进行。

参 考 文 献

- Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. 陶瓷导论. 北京: 中国建筑工业出版社, 1976
- 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
- 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
- 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
- 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
- 王奇遇, 庞世红, 陶瑛. 无铅玻璃研制的进展. 材料导报, 2006, 20(8): 21~24
- 石成利. 低熔封接微晶玻璃无铅化的最新研究进展及其发展趋势. 陶瓷, 2007(3): 9~12
- 福格尔 W. 玻璃化学. 北京: 轻工业出版社, 1979
- Volf M B. Chemical Approach to Glass. New York: Elsevier, 1984
- 刘洪学, 张计华, 曾人杰. PbO 系玻璃的改进及 Bi₂O₃ 系封接玻璃的研制. 厦门大学学报, 2006, 45(6): 812~813
- 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. 陶瓷学报, 2009, 30(1): 90~95
- 张计华, 李明利, 曾人杰. 富含 Bi₂O₃ 微晶封接玻璃的制备及性能分析. 材料导报, 2008, 22(Z2): 375~378
- Shashidhar B, Syed R, Awasthi A M, et al. Role of Bi₂O₃ content on physical, optical and vibrational studies in Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ glasses. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460: 699~703
- Fredericci C, Yoshimura H, Molisani A, et al. Effect of TiO₂ addition on the chemical durability of Bi₂O₃-SiO₂-ZnO-B₂O₃ glass system. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354: 42~44
- Kim B S, Lim E S, Lee J H, et al. Effect of Bi₂O₃ content on sintering and crystallization behavior of low-temperature firing Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glasses. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 814~819
- 陈国华, 刘心宇. 氧化铋对微晶玻璃的相转变和性能的影响. 材料科学与工艺, 2004, 12(5): 501~505
- Honma T, Benino Y, Komatsu T, et al. Correlation among electronic polarisability, optical basicity, interaction parameter and XPS spectra of Bi₂O₃-B₂O₃ glasses. Physics and Chemistry of Glasses- European Journal of Glass Science and Technology Part B, 2002, 43(1): 32~40
- Miyaji F, Yoko T and Sakka S. Glass formation in O₃-CaO-CuO and Bi₂O₃-SrO-CuO. Journal of Non-Crystalline Solids, 1996, 126: 170~172
- Miyaji F, Fujimine S, Yoxo T, et al. Some physical properties of BiO_{1.5}-BaO-CuO glasses. Bulletin of the Institute for Chemical Research, 1994, 72(2): 134~145
- Zeng R J, Cable M and 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
- 21 张计华.富含 Bi_2O_3 微晶封接玻璃的制备及表征.厦门大学硕士学位论文,2008
- 22 作花济夫,境野照雄,高桥克明.玻璃手册.北京:中国建筑工业出版社,1977
- 23 Miura T, Benino Y, Sato R, et al. Universal hardness and elastic recovery in Vickers nanoindentation of copper phosphate and silicate glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, 23(3): 409~416
- 24 Ardelean I, Cora S, Ioncu V. Structural investigations of $\text{CuO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses by means of EPR and FT-IR spectroscopies. *Modern Physics Letters B*, 2004, 18 (16): 803~810
- 25 Ardelean I, Cora S and Ioncu V. Structural investigation of $\text{CuO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses by FT-IR, Raman and UV- VIS spectroscopies. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 2006, 8(5): 1843~1847
- 26 王承遇,陶 瑛.玻璃成分设计与调整.北京:化学化工出版社, 2006
- 27 Lee S, Hwang S, Cha M, et al. Role of copper ion in preventing silver nanoparticles forming in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glass. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2008(69): 1498~1500
- 28 Song J, Park T and Choi S. Preparation and characterization of CuO doped $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-BaO-ZnO}$ glass system for transparent dielectric layer. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 2006, 352: 5403~5407
- 29 马英仁.封接玻璃(七):低熔玻璃.玻璃与搪瓷,1993,21(4): 50~54
- 30 Tummala R R. Stress corrosion of a low- temperature solder glass. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 1975, 19: 263~272
- 31 钱达兴,周 蔡,吴知方等.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
- 32 Saritha D, Markandeya Y, Salagram M, et al. Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural studies of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 2008, 354(52- 54): 5573~5579
- 33 干福熹.光学玻璃.北京:科学出版社,1964
- 34 Hazra S and Ghosh A. Structure and properties of nonconventional glasses in the binary bismuth cuprate system. *Physical Review B*, 1995, 51(2): 851~856
- 35 Baia L, Stefan R, Kiefer W, et al. Structural investigations of copper doped $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses with high bismuth oxide content. *Journal of Non- Crystalline Solids*, 2002, 303 (3): 379~386
- 36 侯朝霞,苏春辉.透明玻璃陶瓷材料组成、结构及光学性能.沈阳:东北大学出版社,2008
- 37 Elbatal F H, Marzouk S Y, Nada N, et al. Gamma-ray interaction with copper- doped bismuth- borate glasses. *Physica B: Condensed Matter.*, 2007, 391(1): 88~97
- 38 Paul A. Chemistry of Glass. London: Chapman & Hall, 1990
- 39 董炎明.高分子分析手册.北京:中国石化出版社,2004
- 40 曾人杰.无机材料化学(上册).厦门:厦门大学出版社,2001
- 41 Zargarova M I and Kasumova M F. Projection of the liquidus surface of the $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Inorganic Materials*, 1990, 26(8): 1427~1430
- 42 Scherer G W.玻璃形成和弛豫.胡丽丽译,姜中宏校.见:扎斯基 J.玻璃与非晶态材料.干福熹等译.见:卡恩 R W,哈森 P,克雷默 E J.材料科学与技术丛书.中文版主编师昌绪,柯俊,卡恩 R W.北京:科学出版社,2001

EFFECTS OF CUO ON STRUCTURE AND HEAT TREATMENT OF $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--ZNO}$ GLASSES

Zhou Hongping Zeng Renjie

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

Abstract

$\text{ZnO--Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$ glasses containing CuO were prepared by melt-quenching route. Effects of CuO on the structure, glass transition temperature (T_g), crystallization, sinterability and fluidity of the basic glasses were studied by employing FT-IR, DTA, DIL (dilatometer) and XRD, and by measuring the ratio of the shrinkage, respectively. FT-IR analysis showed that as the content of CuO was increased, the stretching vibration band of $[\text{ZnO}_4]$ and $[\text{BiO}_6]$ moved from 517 cm^{-1} to 523 cm^{-1} , and there were $[\text{BO}_3]$ units and relatively small amount of $[\text{BO}_4]$ unites in the glasses. DTA analysis indicated that adding 0.5wt.% CuO into the basic glasses resulted in the follows: $447\text{ }^\circ\text{C}$ of T_g and $820\text{ }^\circ\text{C}$ of the second crystallization temperature (T_{c2}) for the glasses were kept constant, while the first crystallization temperature (T_{c1}) of the glasses decreased from $604\text{ }^\circ\text{C}$ to $523\text{ }^\circ\text{C}$, which corresponded to XRD analysis results: the diffraction peaks of the glasses with added CuO were more remarkable. With a small amount of CuO added into the glasses, both sintering ability and fluidity of the sample were improved.

Keywords lead-free, bismuth, glass ceramics, sintering, fluidity