

ZnO 对 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO 低熔点玻璃 结构与性能的影响

(题目应简明、准确, 不宜用缩略词, 一般不超过 25 个字, 2 号黑体)

张兵¹, 何峰¹, 曹秀华², 徐佳佳¹, 任海东²,
谢峻林¹, 钟克菊², 刘小青¹

(准确书写作者姓名, 按对论文贡献大小排序, 多个单位时序号上标, 4 号楷体)

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 广东风华高新科技股份有限公司, 肇庆 526000)

(准确书写单位名称, 后附地级城市名称和单位对应邮编, 多个单位按顺序 1, 2... 标出, 6 号书宋)

摘要 (小 5 黑体): Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO 系低熔点玻璃通过组份调节可以在较大范围内调整玻璃转变温度、热膨胀系数等, 而成为含铅玻璃较有潜力的替代者。本文通过 FTIR、Raman、²⁷Al NMR、XRD、DSC 等测试方法, 研究了 ZnO 含量对 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO-SiO₂-Al₂O₃ 系统低熔点玻璃结构及热性能的影响。结果表明: 当 ZnO 含量小于 12wt% 时, Zn²⁺ 与自由氧结合形成 [ZnO₄] 四面体, 增强网络结构, 玻璃化转变温度增大, 热膨胀系数减小; 当 ZnO 含量大于 12wt% 时, 锌氧多面体由四配位 [ZnO₄] 转变为六配位 [ZnO₆], 破坏网络结构, 玻璃化转变温度减小, 热膨胀系数增大; ZnO 含量的提高和热处理温度的升高对玻璃析晶能力没有明显的促进作用。

(摘要应包括研究目的、研究方法、主要结果和结论等, 篇幅 300 字左右, 小 5 号书宋, 单倍行距)

关键词: ZnO; 低熔点玻璃; Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO; ²⁷Al NMR; 无铅; 烧结温度; 热膨胀

(关键词 6~8 个, 应能准确反映文章主要内容, 按照重要性顺序排列)

中图分类号: TQ171

Effect of ZnO on Structure and Properties of Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO Low-melting Glass

(英文题目实词首字母大写, 4 号 Times New Roman)

ZHANG Bing¹, HE Feng¹, CAO Xiuhua², XU Jiajia¹, REN Haidong²,
XIE Junlin¹, ZHONG Keju², LIU Xiaoqing¹

(英文作者姓名, 单位序号上标, 5 号 Times New Roman)

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Guangdong Fenghua Advanced Technology Holding Co. Ltd., Zhaoqing 526000, China)

(英文单位名称一般从小到大中英文对照书写, 6 号 Times New Roman)

Abstract: The glass transition temperature and thermal expansion coefficient of Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO glass with low melting point can be adjusted in a wide range by adjusting the composition, which makes it a potential substitute for lead containing glass. The effect of ZnO on the structure and thermal properties of low-melting sealing glass (Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO-SiO₂-Al₂O₃) was investigated by FTIR, Raman, ²⁷Al NMR,

基金项目: 国家重点实验室开放课题 (FH2018sk201) (写明相关基金规范的中文全称及批准号)

作者简介: 张兵 (1993—), 男, 博士研究生。主要从事电子玻璃的研究。E-mail: 947891078@qq.com。 (作者姓名 (出生年—), 性别, 最高学历或职称。主要研究方向。邮箱)

通讯作者: 何峰, 博士, 教授。E-mail: he-feng2002@163.com (作者姓名, 最高学历或职称。邮箱)

XRD and DSC. The results show that when ZnO content is less than or equal to 12wt%, Zn^{2+} combines with free oxygen to form $[ZnO_4]$ tetrahedron, enhances the network structure, increases T_g and T_f , and decreases the coefficient of thermal expansion; when ZnO content is more than 12wt%, the zinc-oxygen polyhedron changes from $[ZnO_4]$ to $[ZnO_6]$, destroys the network structure, decreases T_g and T_f , and increases the coefficient of thermal expansion. increases the content of ZnO and the heat treatment temperature. The increase of ZnO content and heat treatment temperature has no obvious effect on the crystallization ability of glass.

(英文摘要 300 字以上, 可在中文摘要基础上扩充, 但一定要涵盖中文摘要内容, 5 号 Times New Roman, 单倍行距)

Key words: ZnO; low-melting glass; Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO; ^{27}Al NMR; lead free; sintering temperature; thermal expansion (5 号 Times New Roman)

0 引言 (一级标题, 4 号, 中文仿宋、英文 Times New Roman 字体)

(正文, 5 号中文宋体、英文 Times New Roman, 单倍行距)

低熔点玻璃作为密封材料在微电子技术、光伏太阳能电池、厚膜电子等领域有着十分广泛的应用^[1-3]。铅基低熔点玻璃由于具有较高的化学稳定性、较低的软化温度及较好的热学性能和电性能而极为受关注^[4-7]。但是铅有毒且对环境及人体有很大的危害, PbO 的使用受到了一定的限制, 因此无铅低熔点玻璃材料的研发受到了科研工作者的重视^[8-11]。

元素周期表中, 铋和铅为相邻元素, 具有相似的性质, 研究发现 Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO 系低熔点玻璃通过组份调整可以在较大范围内调整玻璃转变温度、热膨胀系数等, 而成为含铅玻璃较有潜力的替代者^[12-14]。

Zn 的电子云变形后易发生极化, 在玻璃的形成过程中, 随着 ZnO 含量的改变, 会发生 $[ZnO_4]$ 与 $[ZnO_6]$ 的转变, 这种转变对玻璃的结构和性能有着较大的影响^[15-18]。由于 Al_2O_3 也具有 $[AlO_4]$ 与 $[AlO_6]$ 两种结构形式分别作为玻璃网络结构形成体和网络结构中间体存在玻璃结构中, 这使得 Al_2O_3 存在的条件下, ZnO 对玻璃结构和性能的影响就更为复杂^[19-20]。

文章以 Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO- SiO_2 - Al_2O_3 系列低熔点玻璃为基本组成, 通过调整 ZnO 的含量, 采用 FTIR、Raman、NMR、XRD、DSC、热膨胀系数等测试表征了 ZnO 含量变化对玻璃结构及热学性能的变化规律。

1 实验

1.1 试剂与材料 (二级标题, 5 号, 黑体)

低熔点玻璃为 Bi_2O_3 -ZnO- B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 系, 主要原料为化学纯 Bi_2O_3 、ZnO、 HBO_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 , 玻璃样品的化学组成如表 1 所示。

1.2 玻璃样品制备

按表 1 配方称取 150 g 原料, 充分混合后放入坩埚, 在 1250 °C 条件下保温 2 h, 浇注成型, 随后在 400 °C 条件下退火 1 h。

将样品用玛瑙研钵磨粉并过 200 目筛。部分玻璃粉末用于 XRD, DSC, IR, Raman 和 ^{27}Al NMR 测试。将玻璃粉与适量 5%PVA 溶液混合均匀后, 在 25 MPa 条件下压制成 6 mm×6 mm×40 mm 的条状样品, 在 550 °C 条件下保温 2 h 用于热膨胀系数测试。

表 1 玻璃样品设计组成

Table 1 Composition of the glass sample

/wt%

Sample NO.	Bi ₂ O ₃	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃
B1	72.00	10.00	10.00	5.00	3.00
B2	70.00	12.00	10.00	5.00	3.00
B3	68.00	14.00	10.00	5.00	3.00
B4	66.00	16.00	10.00	5.00	3.00
B5	64.00	18.00	10.00	5.00	3.00

(表格: 三线表, 表中内容英文表示, 表格名称中英文对照, 小 5 号中文宋体、英文 Times New Roman, 单倍行距)

1.3 分析和测试

将玻璃粉末置于铜靶上, 使用 D8 Advance X 射线衍射仪测试得到其 X 射线衍射图谱, 扫描范围 10°~70°, 步长 0.02, 时间 0.01s。玻璃粉以 10 °C/min 升温速率, 在空气氛围条件下, 用 STA449F3 综合热分析仪测试得到玻璃的差热曲线。将玻璃粉末以 100:1 的比例与溴化钾粉末混合压制成片, 用 Nicolet 6700 光谱仪测试得到其红外光图谱, 波数范围 400~4000 cm⁻¹。使用 RENISHAW 共焦显微拉曼光谱仪测试玻璃粉得到其拉曼光谱图, 测试波数 100~2000 cm⁻¹。使用 AVANCE III 400 MHz 核磁共振谱仪测试得到玻璃的 ²⁷Al NMR 波谱, 采用 1 mol/L 的 Al(NO₃)₃ 外标。550 °C 条件下热处理 2 h 后的条状样品, 用 DIL 402C 膨胀仪测试热膨胀系数, 升温 5 °C/min, 空气氛围。

2 结果与讨论

2.1 玻璃红外光谱分析

图 1 为玻璃样品的红外吸收光谱图。位于 1220~1330 cm⁻¹ 处的吸收峰为[BiO₃]三角体中 Bi-O 键的伸缩振动峰和[BO₄]四面体中 B-O-B 的振动峰叠加峰。900~1000 cm⁻¹ 处较宽泛的吸收谱带为 900 cm⁻¹ 和 1000 cm⁻¹ 处两个吸收峰的叠加, 900 cm⁻¹ 处吸收峰是由 [BiO₃]三角体的伸缩振动引起的, 1000 cm⁻¹ 附近的吸收峰则是由于[BO₄]四面体的反对称伸缩振动, 峰位逐渐向低波数移动。700 cm⁻¹ 附近的谱带归属于[BO₃]三角体中 B-O-B 的弯曲振动, 随着 ZnO 含量增加, 峰位出现向高波数偏移的现象, 这表明在玻璃结构中出现了 [BO₄] 向 [BO₃] 的转变。500 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 Bi-O 键伸缩振动引起的。

.....

2.2 玻璃拉曼光谱分析

图 2 为样品的拉曼光谱图, 利用高斯分布函数将拉曼光谱图进行分峰拟合得到结果如图 3 所示。将分峰拟合后各谱带对应的基团振动进行确认, 结果如表 3 所示。

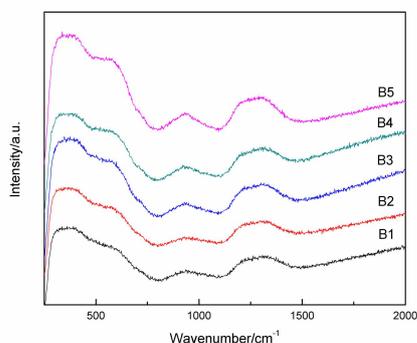


图 2 不同 ZnO 含量玻璃拉曼光谱

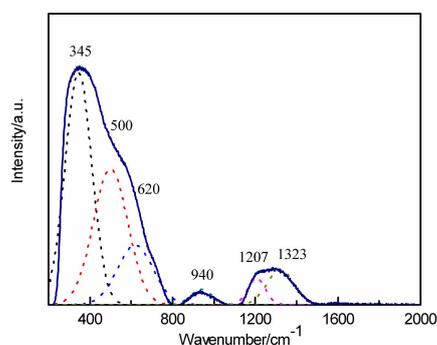


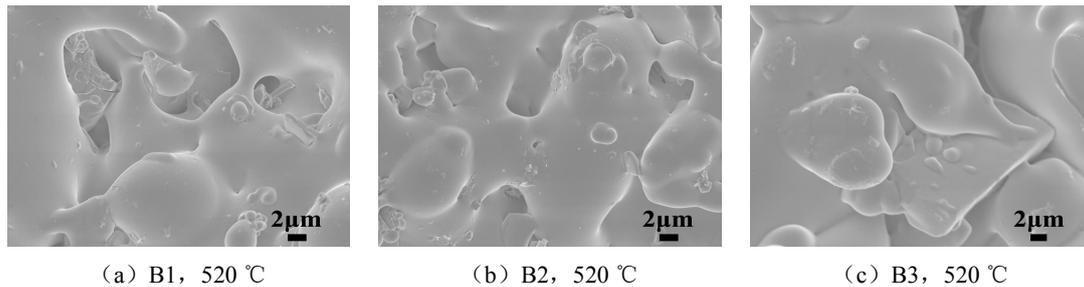
图 3 B1 拉曼光谱分峰

Fig.2 Raman spectra of glass with different ZnO concentration

Fig.3 Raman spectra of B1

.....
2.5 玻璃显微结构分析

分别在 520 °C 和 550 °C 对样品进行热处理，对热处理后样品的表面进行喷金处理后在扫描电镜下观察，SEM 观察结果如图 6 所示。当玻璃样品在 520 °C 下烧结时，样品 B1 中玻璃颗粒的边缘和角部变得光滑，液相出现并相互融合。随着 ZnO 含量的增加，其他几种样品越来越完全熔化。这表明，在同样的温度下，ZnO 含量高的样品能产生更多的液相，使样品融合的更完全。当样品在 550 °C 烧结时，样品颗粒几乎完全熔化，颗粒边缘消失。



(a) B1, 520 °C

(b) B2, 520 °C

(c) B3, 520 °C

图 6 520 °C 烧结样品的 SEM 照片

Fig.6 SEM images of samples sintered at 520 °C

(关于图片：本刊纸质期刊为黑白印刷，电子版可承载彩色图片。若文中图片为彩色，请确保黑白印刷后能清晰区分，若为浅色线条请加深颜色，尽量少使用亮绿色。请不要在正文中出现对图表进行相关彩色的描述（红色线条，蓝色区域等），尽量使用符号区分描述彩色线条和区域（比如：a、b 区域，c、d 线等）

1 曲线图

建议用 Origin、Photoshop 制图，分辨率应不小于 300 像素。图内纵、横坐标由物理量名称(或符号(斜体))、单位(均用英文标注)部分组成。图注中、英文对照。如有多幅图，用(a)，(b)……排序，通栏最多三幅图，图框高 4cm 为宜。坐标轴标尺向内，如本文中图 2、3 所示。

2 照片图

照片分辨率应不小于 300 像素，越清晰越好，插入 Word 文档中。图注中、英文对照，如有多幅，用(a)，(b)……排序，置于图片下方，图高 4cm 为宜，比例尺置于图右下方。通栏最多放三个图，如图 6 所示。

3 结论

(1) 在 Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ 系玻璃中，当 ZnO 含量小于 12wt% 时，Zn²⁺ 优先与自由氧结合形成 [ZnO₄] 四面体使玻璃网络结构增强，导致玻璃化转变温度升高，热膨胀系数减小，同时也造成玻璃结构中 [BO₄] 减少，[BO₃] 增加；当 ZnO 含量大于 12wt% 时，玻璃中游离氧含量随着 ZnO 含量的增加而减少，锌氧多面体由四配位 [ZnO₄] 转变为六配位 [ZnO₆]，破坏网络结构，同时 [BO₄] 的减少又使得玻璃网络结构疏松，玻璃化转变温度降低，热膨胀系数增大。

(2) 该体系玻璃在 520 °C 和 550 °C 条件下热处理均未出现析晶现象，热处理后玻璃颗粒的边缘和角部变得光滑，液相出现并相互融合；550 °C 处理后的样品几乎完全熔化颗粒边缘消失。此外，玻璃的半球温度和玻璃化转变温度都整体降低的趋势，说明温度升高和 ZnO 含量提高都有利于玻璃中液相的出现。

(3) 由于 Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ 系玻璃热处理后未出现析晶，选取棱角钝化温度至半球温度为其使用温度；该体系玻璃的烧结使用温度范围为 553~616 °C，其中 B2 具有最大的烧结温度范围 551~628 °C。

参 考 文 献 (5 号, 黑体)

(小 5 号, 中文书宋, 英文 Times New Roman)

[1]Maeder T. Review of Bi₂O₃ based glasses for electronics and related applications[J]. International Materials Reviews, 2013, 58(1): 3-40.

[2]何峰,谭刚健,程金树,等.Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ 低熔点封接玻璃的性能研究[J].武汉理工大学学报,2009,34(11):16-19.

HE Feng, TAN Gangjian, CHENG Jinshu, et al. Research on the Characteristic of Bi₂O₃-ZnO- B₂O₃ System

Low-melting Sealing Glass[J].Journal of Wuhan University of Technology (in chinese) , 2009,34(11):16-19.

(中文参考文献, 需要中英文对照书写)

[3]He F, Cheng J S, Deng D, et al. Structure of Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ system low-melting sealing glass[J]. Journal of Central South University of Technology, 2010, 17(2): 257-262.

文献作者多于三人时只出现前三位作者, 后用“等”。

具体格式: 参考文献按在正文中出现的先后排序, 序号用数字加方括号表示(如: [1]、[2]、……), 标在参考文献引文的右上角。参考文献列于文后, 每一参考文献条目的最后均以“.”结束。常见参考文献著录格式如表 2 所示。

表 2 常见参考文献著录格式

文献类型标志	主要文献类别	著录格式与示例
M	普通图书	[序号]作者. 书名: 其他书名信息[M]. 版本项. 出版地: 出版者, 出版年: 引文起止页码. 示例: [1]孙慧修, 郝以琼, 龙腾锐. 排水工程: 上册[M]. 4版. 北京: 中国建筑工业出版社, 1999: 39.
D	学位论文	[序号]作者. 论文题名[D]. 单位所在城市: 学校或科研单位名称, 写作年份: 引文起止页码. 示例: [6]杨奇竹. 乳化 SBS 改性沥青及其微表处技术研究[D]. 广州: 广州大学, 2004: 5-7.
J	期刊析出文章	[序号]作者. 文献题名[J]. 刊名, 年, 卷(期): 引文起止页码. 示例: [8]王明杰, 于潏, 张吴, 等. 污水排放与水源污染的探讨[J]. 市政技术, 2003, 21(6): 361-363.
S	技术标准	[序号]主要责任者(主要起草或主编单位). 标准名称: 标准编号[S]. 出版地: 出版者, 出版年. 示例: [12]北京市政建设集团有限责任公司. CJJ 2—2008 城市桥梁工程施工与质量验收规范[S]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2009.
P	专利文献	[序号] 专利所有者. 专利题名: 专利国别, 专利号[P]. 公告或公开年-月-日. 示例: [12]山东华瑞道路材料技术有限公司. MAC 沥青改性剂(干粉): 中国, ZL02148759.6 [P]. 2008-09-24.
DB/OL	联机网上数据库	[序号]作者. 题名: 其他题名信息[DB/OL]. (发表或更新日期)[引用日期]. 获取和访问途径. 示例: [16]魏成勇. 浅议施工索赔事件中索赔报告的撰写[DB/OL]. (2011-05-08) [2011-08-30]. http://wenku.baidu.com/view/7bffb81555270722192ef7f8.html?from=related

EB/OL	网上电子公告	<p>[序号]作者. 题名: 其他题名信息[EB/OL]. (发表或更新日期) [引用日期]. 获取和访问途径.</p> <p>示例: [17]衡水中通路桥工程有限公司. 桥面防水层施工应用实践[EB/OL]. [2011-08-06]. http://www.luqiaogc.com/about.html.</p>
J /OL	网上期刊	<p>[序号]作者. 题名: 其他题名信息[J /OL]. 刊名, 年, 卷(期): 引文起止页码(发表日期) [引用日期]. 获取和访问途径.</p> <p>示例: [18]叶静怡. 工程索赔管理工作主要问题的探讨[J/OL]. 浙江造价信息, 2011(8): 26 (2011-08-30) [2011-08-18]. http://www.zjj.net/qikan/index.php?func=listAll.</p>
M/CD	光盘图书	<p>[序号]作者. 题名: 其他题名信息[M/CD]. 出版地: 出版者, 出版年: 引文起止页码.</p> <p>示例: [19]万锦坤. 中国大学学报论文文摘(1983-1993): 英文版[M/CD]. 北京: 中国大百科全书出版社, 1996: 8.</p>