

文章编号:1674-2974(2016)12-0044-06

ZrO₂含量对 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂系封接玻璃 结构性能的影响*

刘小磐^{1,2†}, 庞先兵¹, 万隆¹, 宋冬冬¹, 李荣辉¹

(1. 湖南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410082; 2. 广东风华高科技材料股份有限公司, 广东肇庆 526000)

摘要:采用熔融法制备了 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂系封接玻璃. 采用红外光谱、X-射线衍射、综合热分析、电子扫描电镜、抗弯强度测试等表征方法研究了 ZrO₂含量对玻璃试样的结构、物相组成、软化温度、热膨胀系数、耐酸性和力学性能的影响. 结果表明:当 ZrO₂质量分数低于4%时,玻璃试样中没有晶体析出;当 ZrO₂质量分数大于等于4%时,试样中有 ZrO₂和 α -Bi₂O₃晶体析出. 玻璃结构中主要存在[BO₃], [BO₄], [BiO₃], [SiO₄]和[ZrO₄]基团. 当 ZrO₂质量分数小于3%时,随着 ZrO₂质量分数的增加,玻璃试样的转变温度 T_g 和软化温度 T_f 升高,膨胀系数降低,耐酸性增强,抗弯强度增加;当 ZrO₂质量分数为3%时,试样的 T_g 和 T_f 达到最大值为 510 °C 和 562 °C,膨胀系数达到最小值 $6.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,抗弯强度达到最大值 49 MPa;继续增加 ZrO₂的含量,玻璃试样的转变温度 T_g 和软化温度 T_f 降低,膨胀系数增大,耐酸性变差,抗弯强度降低.

关键词: ZrO₂; Bi₂O₃; 封接玻璃; 耐酸性; 膨胀系数

中图分类号: TG171

文献标识码: A

Effect of ZrO₂ Content on Structure and Properties of Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ Sealing Glass

LIU Xiao-pan^{1,2†}, PANG Xian-bing¹, WAN Long¹, SONG Dong-dong¹, LI Rong-hui¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China;

2. Guangdong FengHua Advanced Technology (Holding) CO LTD, Zhaoqing, Guangdong 526000, China)

Abstract: Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ sealing glass was firstly prepared by melting method. The effect of ZrO₂ content on the phase composition, softening temperature, thermal analysis, acid resistance, microstructure and mechanical properties of sealing glass was studied by infrared spectra, X-ray diffraction analysis, thermal expansion coefficient testing, scanning electron microscopy and three-point bending testing. The results showed that when the ZrO₂ content was less than 4%, crystal did not occurred in the glass sample, as it is known that when the ZrO₂ content was equal to or more than 4%, ZrO₂ crystal and α -Bi₂O₃ was found in the glass sample. [BO₃], [BO₄], [BiO₃], [SiO₄] and [ZrO₄] groups are the main components of the sealing glass. When the ZrO₂ content was less than 3% and with the increased amount of ZrO₂, the softening temperature, transition temperature, acid resistance and bending strength of the glass sample in-

* 收稿日期:2016-01-05

基金项目:硅酸盐建筑材料国家重点实验室开放基金资助项目(SYSJ2015-09);湖南省科技计划项目(JC3048);环境光催化应用技术湖南省重点实验室开放课题项目(ccsu-KF-1504);上海航天八院 SAST 基金资助项目(2015044)

作者简介:刘小磐(1979-),男,湖北武汉人,湖南大学副教授,博士

† 通讯联系人, E-mail: liuxiaopanjj@126.com

creased, while its thermal expansion coefficient decreased. Meanwhile, when the ZrO₂ content was 3%, softening temperature and transition temperature of the glass sample reached the maximum value of 510 °C and 562 °C, respectively, while the thermal expansion coefficient reached the minimum value of $6.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, and the bending strength also reached the maximum value of 49 MPa. With the increase of ZrO₂ content, the softening temperature, transition temperature, acid resistance and bending strength of the glass sample decreased, but its expansion coefficient increased.

Key words: ZrO₂; Bi₂O₃; sealing glass; acid resistance; expansion coefficients

铅酸盐玻璃因为具有封接温度低、流散性好、折射率高等优点,是目前使用最多的封接玻璃.但是铅在玻璃制备及使用过程中的挥发和浸出对人体和环境会产生严重的危害,世界各国都对铅玻璃的使用、开发做出了严格限制^[1-2].因此,开发低温无铅封接玻璃是目前电子玻璃材料领域的研究热点.Bi 与 Pb 在元素周期表中位置相邻,铋酸盐玻璃性能大多与传统的铅玻璃相近.此外,Bi₂O₃ 还可提高玻璃的耐腐蚀性能及热稳定性,所以铋酸盐玻璃在低温封接玻璃领域是当前公认的铅玻璃的最佳替代品^[3-5].

目前,对于铋酸盐系封接玻璃的研究主要集中在 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂^[6], Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO^[7-8], Bi₂O₃-BaO-SiO₂^[9] 等体系.其中 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系封接玻璃具有封接过程流动性好、不易析晶、软化温度低等优点,适用于电子材料的中低温封接^[10].但是该体系玻璃也存在化学稳定性差等问题,限制了其使用范围.相关文献研究^[11]表明,在玻璃中引入 ZrO₂,因为其阳离子电价高、场强大、极性强,能显著提高玻璃的化学稳定性.但关于 ZrO₂ 对铋系封接玻璃结构性能影响的系统研究还未见报道.本文通过在 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 系玻璃中加入 ZrO₂,研究了 ZrO₂ 的加入量对该系玻璃的结构、物相组成、软化温度、膨胀系数、耐酸性、力学性能的影响,探讨了其影响机理.

1 实验

1.1 样品的制备

按表 1 中的玻璃理论配方准确称量各种原料(均为分析纯),其中 B₂O₃ 以硼酸的形式引入,其他原料均以氧化物形式引入.各原料充分混合均匀后,放入 250 mL 刚玉坩埚中,在硅碳棒电阻炉中,的气氛下以 5 °C/min 的速率加热到 1 300 °C,保温 1 h,水淬,球磨 10 h(料球水比为 1:1:1),烘干,过 200 # 筛即制得玻璃粉样品.

将不同配方的玻璃粉放入不同规格的石墨模具中,在 600 °C,10MPa 下热压烧结 30 min,随炉冷

却,制得玻璃试条.

表 1 玻璃的配方组成
Tab. 1 Glass composition formula

编号	质量分数/%					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	ZrO ₂
1#	2.50	7.40	60.60	27.50	1.00	1.00
2#	2.47	7.33	59.99	27.22	0.99	2.00
3#	2.45	7.25	59.37	26.94	0.98	3.00
4#	2.42	7.17	58.75	26.66	0.97	4.00
5#	2.40	7.10	58.15	26.38	0.96	5.00

1.2 性能检测

采用 SIEMENS-5000 型 X 射线衍射仪分析了不同 ZrO₂ 含量的玻璃粉在 600 °C 烧结后的物相组成,工作电压为 40 kV,工作电流为 250 mA,CuKα 辐射靶,扫描步长为 0.02°,扫描范围为 10°~70°;采用 NETZSCH-DIL402PC 热膨胀仪测定试样的线膨胀系数(试样:25 mm×5 mm×5 mm,空气环境下,加热速率为 5 °C/min,温度范围为 30~600 °C);将 10 mm×10 mm×10 mm 的不同配方玻璃块样品用蒸馏水洗净,烘干后称其质量 G₀,然后将其在 25 °C 浸泡于 5% H₂SO₄ 中,2 h 取出,超声清洗,烘干后称其质量 G,根据式(1)计算失重率.

$$\Delta G = (G_0 - G) / G_0 \quad (1)$$

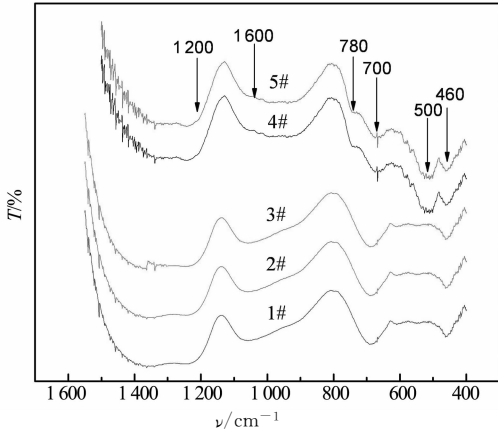
取 3 个试样的平均值为该配方样品的失重率.利用日本 FEIQUANTA-200 型扫描电子显微镜观察腐蚀后玻璃的表面形貌.采用 SKZ-500 型数显抗折试验机对试样进行抗弯曲强度检测(试样:50 mm×6 mm×6 mm,跨距:30 mm,加荷速度:(9.8±0.1) N/s).通过 KBr 压片法在傅里叶红外光谱仪(SPEC TRUM one)上测量不同 ZrO₂ 含量玻璃试样的红外吸收光谱,测定波数范围 400~1 600 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 ZrO₂ 含量对玻璃结构和物相组成的影响

图 1 为不同 ZrO₂ 含量玻璃试样的红外吸收光谱.由图 1 可知,玻璃的吸收峰出现于 1 200~1 400

cm^{-1} , $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$, $700\ \text{cm}^{-1}$ 和 $460\ \text{cm}^{-1}$ 附近.



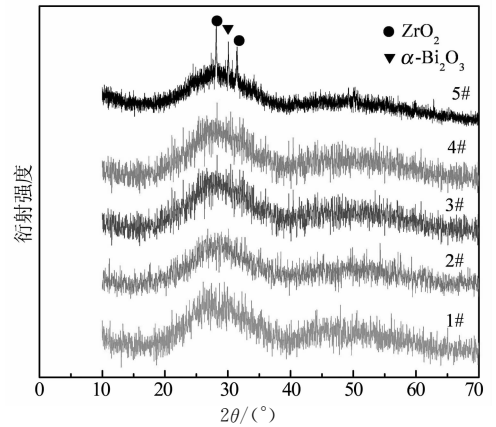
ZrO₂质量分数:1#-1%; 2#-2%; 3#-3%; 4#-4%; 5#-5%

图1 玻璃试样1~5号的红外吸收光谱

Fig. 1 Infrared spectra of glass sample 1~5

在 $1\ 200\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收带是 $[\text{BO}_3]$ 三角体中 B—O 键的不对称伸缩振动引起的; 在 $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是 $[\text{BO}_4]$ 四面体中 B—O 键的对称伸缩振动引起的^[1,2]. 在含有 B 的 Bi 系玻璃中, 一部分 Bi 以 $[\text{BiO}_3]$ 三角锥结构进入玻璃网络, 另一部分 Bi 以 Bi^{3+} 的形式存在于玻璃网络的间隙中, 向玻璃网络提供“自由氧”, 促使部分 $[\text{BO}_3]$ 三角体转变为 $[\text{BO}_4]$ 四面体, 因此各配方玻璃样品均在 $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了 $[\text{BO}_4]$ 四面体中 B—O 键的对称伸缩振动. 红外光谱在 $700\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰对应于 $[\text{BiO}_3]$ 三角锥结构中 Bi—O 键对称伸缩振动和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中 Si—O 对称伸缩振动; 在 $460\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是玻璃网络中 $[\text{ZrO}_4]$ 四面体的 Zr—O 键的特征吸收峰^[13]. 由图可知, 随着 ZrO₂ 含量的增加, $1\ 200\sim 1\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰变窄, $1\ 060\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰变得宽化. 同时 4 号、5 号样品在 $780\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了微弱的吸收峰, 该吸收峰对应于 $(\text{ZrO}_2)_5$ 团簇中六元环的振动吸收峰^[14], 而 $(\text{ZrO}_2)_5$ 团簇存在于玻璃体系中析出的 ZrO₂ 晶体中, 说明 4 号、5 号样品中开始有 ZrO₂ 晶体析出. 同时红外图谱显示, 随着 ZrO₂ 含量的增加, $700\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度变弱, 并且吸收峰的位置发生偏移, 4 号、5 号样品在 $500\ \text{cm}^{-1}$ 附近处出现了明显的由 $[\text{BiO}_6]$ 八面体结构中 Bi—O 键弯曲振动引起的吸收峰. 而 $[\text{BiO}_6]$ 八面体主要存在于 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体中. 上述结果表明, 在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃中, 当 ZrO₂ 质量分数低于 4% 时, ZrO₂ 以 $[\text{ZrO}_4]$ 的形式进入玻璃网络中, 当 ZrO₂ 质量分数等于大于 4% 时, 部分 ZrO₂ 会以晶体的形式析出, 在玻璃中起到了形核剂的作用, 促进了 Bi 以 $[\text{BiO}_6]$ 八面体的形式析出 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体, 导致玻璃的析晶和 $[\text{BiO}_3]$ 含量的减少.

图 2 所示为不同 ZrO₂ 含量试样的 XRD 图谱. 由图 2 可看出, 当 ZrO₂ 质量分数低于 4% 时, 试样的衍射峰较弥漫, 没有明显的衍射峰, 是典型的玻璃体的衍射特征, 说明试样中没有出现析晶现象^[15]. 当 ZrO₂ 质量分数达到 5% 时, 试样中出现了明显的 ZrO₂ 衍射峰和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 衍射峰, 这也验证了图 1 红外光谱分析得出的结论, 因为 ZrO₂ 在玻璃中的溶解度小, 部分 ZrO₂ 以质点的形式存在于玻璃中, 所以出现了 ZrO₂ 晶体的衍射峰. 以质点形式存在的 ZrO₂ 作为形核剂, 降低了析晶活化能, 促进了 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体的析出.



ZrO₂质量分数:1#-1%; 2#-2%; 3#-3%; 4#-4%; 5#-5%

图2 不同 ZrO₂ 含量试样的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD curves of sample of different ZrO₂ content

2.2 ZrO₂ 含量对玻璃化学稳定性的影响

图 3 为不同 ZrO₂ 含量玻璃试样在质量分数为 5% 的 H₂SO₄ 中浸泡 2 h 后的失重率. 由图 3 可知, 随着 ZrO₂ 质量分数的增加, 试样的失重率逐渐减小, 玻璃的化学稳定性增强, 当 ZrO₂ 质量分数为 3% 时, 玻璃的失重率达到最小值 0.33%; 当 ZrO₂ 质量分数大于 3% 时, 继续增加 ZrO₂ 含量, 玻璃的失重率增加, 化学稳定性变差.

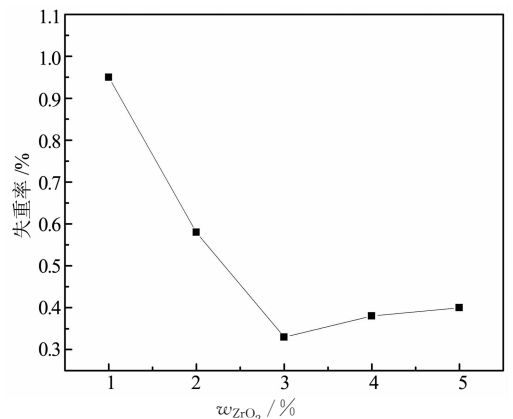
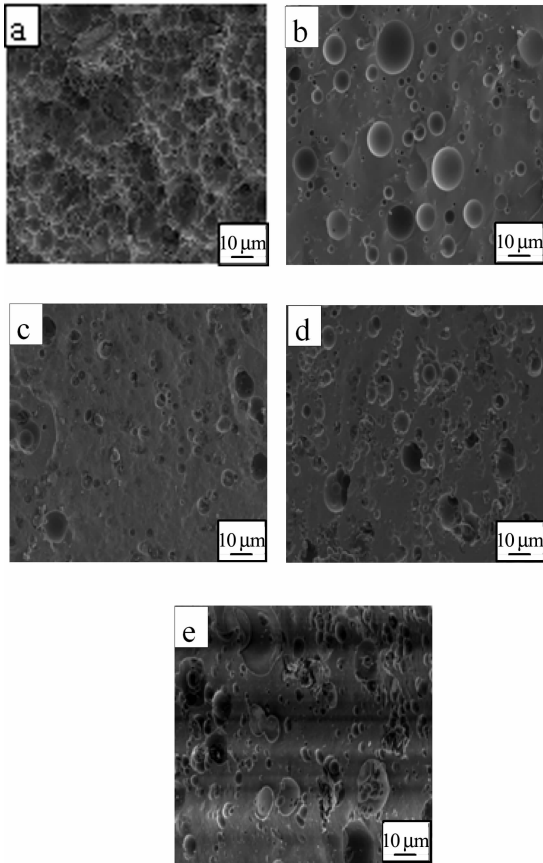


图3 不同 ZrO₂ 含量试样的失重率

Fig. 3 Weight loss of sample of different ZrO₂ content

图 4 为不同 ZrO₂ 含量的玻璃样品在质量分数为 5% 的 H₂SO₄ 中浸泡 2 h 后的表面形貌。由图 4 可知,当 ZrO₂ 质量分数为 1% 时,玻璃表面被腐蚀成凹凸不平的蜂窝状,表面结构破坏相当严重;随着 ZrO₂ 质量分数的增大,玻璃表面被腐蚀得越来越弱,表面结构越来越平整,失重率越来越小,耐酸性增强;当 ZrO₂ 质量分数大于 3% 时,继续增加 ZrO₂ 的含量,玻璃表面腐蚀坑直径变大,数量变多,失重率增大,耐酸性变差。

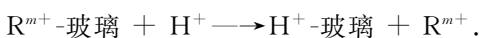


ZrO₂ 质量分数:(a) 1%; (b) 2%; (c) 3%; (d) 4%; (e) 5%

图 4 不同 ZrO₂ 含量样品腐蚀后的表面形貌

Fig. 4 Surface morphology of sample of different ZrO₂ content after corrosion

酸对玻璃的侵蚀主要是由于溶液中的 H⁺ 和玻璃中的 R^{m+} 离子交换,反应可用下式表示:



当 ZrO₂ 质量分数小于 3% 时,随着 ZrO₂ 含量的增加,处于玻璃三维网络中的 Zr⁴⁺ 增多,由于 Zr⁴⁺ 电价高,离子半径大,场强大,极性强,能有效地抑制网络空隙中的 R^{m+} 离子与 H⁺ 的交换;此外,由于 Zr⁴⁺ 对阴离子团的积聚作用,增加了阴离子团的缔合度,使玻璃的致密度增加,这也在一定程度上抑制了网络空隙中的 R^{m+} 离子与 H⁺ 的交换;故随着 ZrO₂ 含量的增加,玻璃的耐腐蚀性增强。当 ZrO₂ 质

量分数大于 3% 时,继续增加 ZrO₂ 含量,玻璃结构中有 ZrO₂ 质点存在,ZrO₂ 质点作为形核剂,促进了 α-Bi₂O₃ 以 [BiO₆] 八面体结构析出,而在玻璃中的 Bi³⁺ 以 [BiO₆] 八面体结构析出,这会夺取玻璃中 [BO₄] 四面体结构中的氧,使 [BO₄] 四面体转变为 [BO₃] 三角体,[BO₄] 四面体为架状结构,[BO₃] 三角体为层状结构,[BO₄] 四面体的减少,[BO₃] 三角体的增多,使玻璃的网络连接程度降低,网络结构变得松散,耐酸性减弱。

2.3 ZrO₂ 含量对玻璃的特征温度及热膨胀系数的影响

图 5 为不同 ZrO₂ 含量试样的膨胀系数。膨胀系数的拐点对应的是玻璃的转变温度 T_g,最高点对应的是玻璃的软化温度,由此可知玻璃的转变温度 T_g 和软化温度 T_f。由图 6 和表 2 可知,随着 ZrO₂ 含量的增加,玻璃的转变温度 T_g 和软化温度 T_f 先升高后降低;玻璃的膨胀系数先降低后升高,ZrO₂ 质量分数为 3% 时,玻璃的转变温度 T_g 达到最高 510 °C,软化温度 T_f 最高为 562 °C,玻璃的膨胀系数达到最小值 6.92 × 10⁻⁶ K⁻¹。这是因为当 ZrO₂ 含量较低时,ZrO₂ 以 [ZrO₄] 的形式参与玻璃网络连接,随着 ZrO₂ 含量的增加,玻璃网络中 [ZrO₄] 四面体数量上升,“桥氧”数目增加,玻璃网络的稳定性和连接强度提高,玻璃 T_g 和 T_f 特征温度升高,膨胀系数降低。当 ZrO₂ 质量分数大于 3% 时,玻璃中析出 [BiO₆] 八面体结构,玻璃中间体 Bi₂O₃ 向玻璃提供的“自由氧”减少,使玻璃中的部分 [BO₄] 四面体转变为 [BO₃] 三角体,网络连接程度降低,网络结构变得疏松^[16],导致玻璃 T_g 和 T_f 反而降低,膨胀系数增大。此外,由于有 ZrO₂ 和 α-Bi₂O₃ 晶体析出,此时样品的热膨胀系数是由玻璃相和晶相共同决定的,可由式(2)计算。^[17]

表 2 不同 ZrO₂ 含量试样的特征温度及热膨胀系数
Tab. 2 Characteristic temperature and expansion coefficient of glass sample of different ZrO₂ content

试样	T _g /°C	T _f /°C	α/(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
1#	486	538	7.22
2#	495	547	7.13
3#	510	562	6.92
4#	498	550	7.08
5#	494	547	7.17

$$\alpha = \alpha_1 V_1 + \alpha_2 V_2 + \alpha_3 V_3. \quad (2)$$

式中:α 为玻璃样品的膨胀系数;α₁ 为玻璃样品中玻璃相的膨胀系数;V₁ 为玻璃相在样品中的体积分数;α₂ 为 ZrO₂ 晶体的膨胀系数;V₂ 为 ZrO₂ 晶体在样品中的体积分数;α₃ 为 α-Bi₂O₃ 晶体的膨胀系数;V₃ 为 α-Bi₂O₃ 晶体在样品中的体积分数。ZrO₂ 晶体的

膨胀系数为 $9.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [18], $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体的膨胀系数为 $18.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 玻璃相的膨胀系数为 $6.92 \times 10^{-6} \sim 7.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 由于有高膨胀系数的 ZrO_2 和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体析出, 也会导致样品的膨胀系数增大。

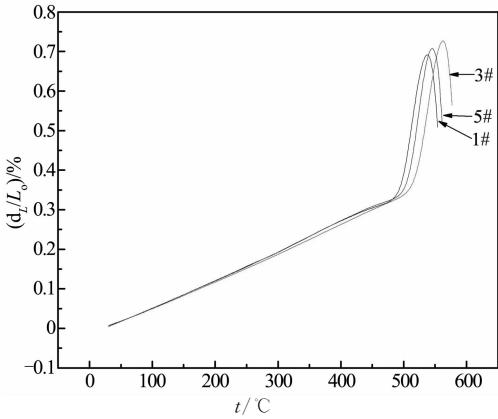


图5 不同 ZrO_2 含量试样的膨胀系数
Fig. 5 Expansion coefficient of sample of different ZrO_2 content

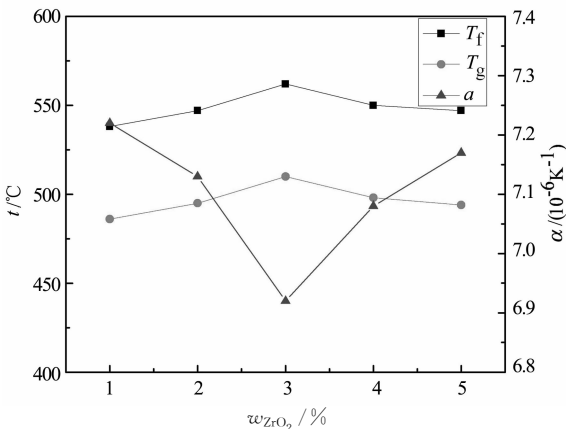


图6 不同 ZrO_2 含量试样的软化温度和膨胀系数
Fig. 6 Softening temperature and expansion coefficient of sample of different ZrO_2 content

2.4 ZrO_2 含量对玻璃力学性能的影响

图7所示为不同 ZrO_2 含量玻璃试样的抗弯强度。由图7可知,随着 ZrO_2 含量的增加,玻璃试样的抗弯强度先增加后降低,当 ZrO_2 质量分数为3%时,玻璃的抗弯强度达到最大值49 MPa。

图8为不同 ZrO_2 含量玻璃试样的断口形貌。由图8可知,当 ZrO_2 质量分数为1%和3%时,样品中主要为玻璃相,试样的断口形貌比较光滑,为典型的玻璃断口形貌;当 ZrO_2 质量分数为5%时,玻璃试样中有 ZrO_2 和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体析出,试样的断口粗糙不平,部分区域断口类似于沿晶断裂形貌。出现该现象的原因是当 ZrO_2 含量较低时, ZrO_2 以 $[\text{ZrO}_4]$ 四面体的形式进入玻璃网状结构中,随着 ZrO_2 含量的增加,三维网络连接更紧密,玻璃的抗弯强度增加;

当 ZrO_2 质量分数大于3%时,部分玻璃中部分 $[\text{BiO}_3]$ 转变为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体,导致玻璃网络连接程度降低,网络结构变得疏松,强度降低。此外, $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 的膨胀系数为 $18.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而玻璃相的膨胀系数为 $6.92 \times 10^{-6} \sim 7.22 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 玻璃相和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体界面处会产生较大应力,这也会导致样品抗弯强度降低。

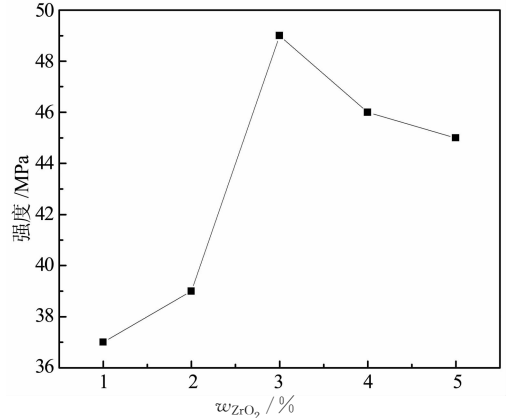
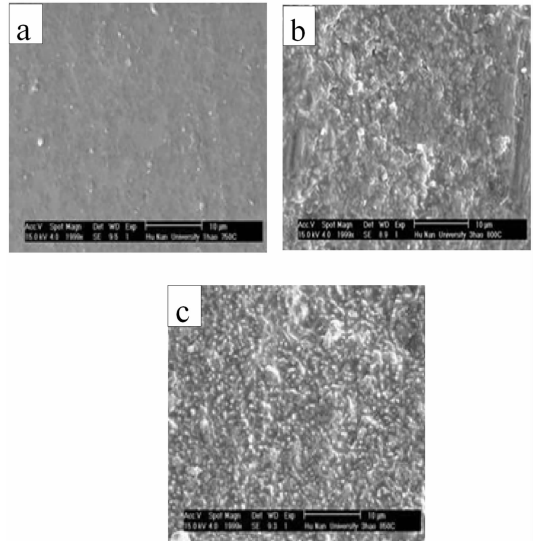


图7 不同 ZrO_2 含量试样的抗弯强度
Fig. 7 Bending strength of different ZrO_2 content sample



ZrO_2 质量分数:(a) 1%; (b) 3%; (c) 5%
图8 不同 ZrO_2 含量玻璃试样的断口形貌
Fig. 8 Fracture morphology of different ZrO_2 content glass sample

3 结论

1) 加入 ZrO_2 的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系玻璃的结构中主要存在 $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$, $[\text{BiO}_3]$, $[\text{SiO}_4]$ 和 $[\text{ZrO}_4]$ 基团。当 ZrO_2 质量分数低于4%时,玻璃样品不析晶;当 ZrO_2 质量分数大于等于4%时,玻璃样品中有 ZrO_2 和 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 晶体析出。

2) 随着 ZrO_2 含量的增加,玻璃试样在质量分数

为 5% 的 H_2SO_4 中浸泡 2 h 后的失重率先减小后增大, ZrO_2 质量分数为 3% 时, 失重率达到最小值为 0.33%, 玻璃的耐酸性最好。

3) 随着 ZrO_2 含量的增加, 玻璃样品的转变温度 T_g 和软化温度 T_f 先升高后降低; 玻璃的膨胀系数先降低后升高, 抗弯强度先增加后降低, 当 ZrO_2 质量分数为 3% 时, 玻璃的转变温度 T_g 达到最高 510 °C, 软化温度 T_f 最高为 562 °C, 玻璃的膨胀系数达到最小值 $6.92 \times 10^{-6} K^{-1}$; 抗弯强度达到最大值 49 MPa。

参考文献

- [1] 王承遇, 庞世红, 陶英. 无铅玻璃研制的进展[J]. 材料导报, 2006, 20(8): 21-24.
WANG Cheng-yu, PANG Shi-hong, TAO Ying. The progress in research of lead-free glasses[J]. Materials Review, 2006, 20(8): 21-24. (In Chinese)
- [2] 侯乐峰, 冯如信, 曾凯. 氧化物对 Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO 低熔点封接玻璃热性能的影响[J]. 电工材料, 2015(2): 20-23.
HOU Le-feng, FENG Ru-xin, ZENG Kai. Effects of oxides additive on thermal properties of low-melting sealing Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO glasses[J]. Electrical Engineering Materials, 2015 (2): 20-23. (In Chinese)
- [3] 余守玉, 傅仁利, 张捷. 电子浆料用玻璃的研究及发展趋势[J]. 电子与封装, 2015, 15(1): 41-48.
YU Shou-yu, FU Ren-li, ZHANG Jie. Research progress and development trends of glass used in electronic paste[J]. Electronics & Packaging, 2015, 15(1): 41-48. (In Chinese)
- [4] ZHOU Min-jia, ZHANG Wen-wen, YANG Min-yang. Synthesis, characterization and properties of low-melting bi-system microcrystalline sealing glass[J]. Journal of Central China Normal University, 2015, 49(1): 92-97.
- [5] 于小军, 朱丽慧, 黄清伟. Bi_2O_3 对 Al_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 - B_2O_3 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.
YU Xiao-jun, ZHU Li-hui, HUANG Qing-wei. Effects of Bi_2O_3 on structure and properties of Al_2O_3 -ZnO- Bi_2O_3 - B_2O_3 low-melting glasses[J]. Electronic Components and Materials, 2013, 32(9): 12-14. (In Chinese)
- [6] 张计华, 李明利, 曾人杰. 富含 Bi_2O_3 微晶封接玻璃的制备及性能分析[J]. 材料导报, 2008, 22(2): 375-378.
ZHANG Ji-hua, LI Ming-li, ZENG Ren-jie. Preparation of sealing glass ceramics rich in Bi_2O_3 and its performance analysis[J]. Materials Review, 2008, 22(2): 375-378. (In Chinese)
- [7] SARITHA D, MARKANDEYA Y, SALAGRAM M, et al. Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural studies of Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO glass[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(52/54): 5573-5579.
- [8] 何峰, 王俊, 邓大伟, 等. Bi_2O_3 - B_2O_3 -ZnO 低熔点封接玻璃的烧结特性[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1791-1795.
HE Feng, WANG Jun, DENG Da-wei, et al. Sintering behavior of Bi_2O_3 -ZnO- B_2O_3 system low-melting sealing glass[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(10): 1791-1795. (In Chinese)
- [9] 韩敏芳, 杜俊平, 于立安. 氧化锆复合 Bi_2O_3 -BaO- SiO_2 - R_2O_3 玻璃封接材料性能研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(10): 1058-1064.
HAN Min-fang, DU Jun-ping, YU Li-an. Properties of Bi_2O_3 -BaO- SiO_2 - R_2O_3 glass with ZrO_2 -filler composite sealant [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(10): 1058-1064. (In Chinese)
- [10] 董福惠, 夏秀峰, 贺雅飞, 等. 高 Bi_2O_3 含量对低熔点电子玻璃结构和绝缘性能的影响[J]. 材料导报, 2009, 22(S3): 261-263.
DONG Fu-hui, XIA Xiu-feng, HE Ya-fei, et al. Effect of Bi_2O_3 high contents on structure and insulating properties of low-melting point electronic glass[J]. Materials Review, 2009, 22(S3): 261-263. (In Chinese)
- [11] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
TIAN Ying-liang, SUN Shi-bing. New glass technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009. (In Chinese)
- [12] 范慧艳, 胡丽丽, 汪国年, 等. Bi_2O_3 - B_2O_3 - TiO_2 系玻璃的形成能力的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2007, 29(S1): 34-38.
FAN Hui-yan, HU Li-li, WANG Guo-nian, et al. Research on glass formation regions of Bi_2O_3 - B_2O_3 - TiO_2 systems[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2007, 29(S1): 34-38. (In Chinese)
- [13] 谭小平, 梁叔全, 柴立元, 等. Si-Al-Zr-O 系非晶原位晶化过程中的拉曼光谱和红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(1): 123-126.
TAN Xiao-ping, LIANG Shu-quan, CHAI Li-yuan, et al. Study of Raman and IR spectra for Si-Al-Zr-O amorphous bulk in-situ crystallization[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(1): 123-126. (In Chinese)
- [14] 陈守刚, 于美燕, 胡保革, 等. $(ZrO_2)_n$ ($1 \leq n \leq 5$) 团簇的结构及其光谱特征[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(1): 46-51.
CHEN Shou-gang, YU Mei-yan, HU Bao-ge, et al. Structures and spectra characteristics of $(ZrO_2)_n$ ($1 \leq n \leq 5$) clusters [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2007, 35(1): 46-51. (In Chinese)
- [15] 何峰, 王俊, 邓大伟. ZnO 对铋锆硼系电子封接玻璃烧结性能的影响研究[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(1): 90-95.
HE Feng, WANG Jun, DENG Da-wei. Effect of ZnO contents on sintering property of Bi_2O_3 -ZnO- B_2O_3 system electronic sealing glass[J]. Journal of Ceramics, 2009, 30(1): 90-95. (In Chinese)
- [16] 常明, 左岩, 李要辉, 等. B_2O_3 对 Bi_2O_3 -ZnO- B_2O_3 系低熔封接玻璃光谱特性及结构、低熔性能影响研究[J]. 材料保护, 2013, 46(2): 183-185.
CHANG Ming, ZUO Yan, LI Yao-hui, et al. Effect of B_2O_3 on spectra properties, low melting properties and structure of Bi_2O_3 -ZnO- B_2O_3 glass system [J]. Material Protection, 2013, 46(2): 183-185. (In Chinese)
- [17] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2006.
Northwest Institute of Light Industry. Glass technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2006. (In Chinese)
- [18] 朱正全, 黄永章, 李兴彦, 等. 氧化锆基热障涂层陶瓷材料的研究进展[J]. 金属功能材料, 2011, 18(2): 79-82.
ZHU Zheng-quan, HUANG Yong-zhang, LI Xing-yan, et al. Research and development of zirconia ceramic thermal barrier coatings[J]. Metallic Functional Materials, 2011, 18(2): 79-82. (In Chinese)