

热处理对 Bi-Si-B-Zn-Al-O 溶胶-凝胶玻璃粉结构的影响*

刘 华,袁鸽成,骆志捷,邓南林,李 倩

广东工业大学材料与能源学院,广东 广州 510006

摘 要:采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel)制备了 Bi-Si-B-Zn-Al-O 系玻璃粉,采用 XRD、EMAX、SEM、IR、DSC/TG 及粒度分布仪等对粉体进行了表征,并初步探讨了在 200~800 °C 温度范围内该玻璃粉微观结构的变化。结果表明,凝胶经干燥去除非玻璃组分后,可获得符合设计组分的玻璃粗粉,该粗粉经 600 °C 热处理及球磨后,可得到粒径在 0.1~1 μm 范围的超细近球形粉体;热处理温度在 200~800 °C 范围内时,粉体均呈现玻璃态结构;经 200 °C 干燥后玻璃粉主要以[SiO₄]四面体及部分[BO₄]四面体形成主体网络空间,[BiO₃]三角体和剩余的[BO₄]四面体以网络修饰体的形式分布在网络间隙,随着温度升高,修饰体中部分 Bi 原子和 B 原子会加入到主体网络中,成为网络形成体。

关键词:溶胶-凝胶法;玻璃结构;热处理;Bi-Si-B-O 系玻璃粉

中图分类号:TB321

文献标识码:A

无机封接玻璃因具有线膨胀系数低、耐热、耐潮湿、耐风化和机械强度高等优点,而广泛应用于电子、能源、汽车等领域^[1-2]。传统的含铅玻璃虽以其良好的封接特性而广泛应用,但因其含有害元素而越来越被限制使用^[3]。近年来,国内外学者在开发无铅系玻璃方面做了大量研究^[4-6]。其中 Bi-Si-B-O 系玻璃,不论是熔融后的粘度和流动能力,还是膨胀系数和析晶行为都与铅系玻璃十分接近,可替代含铅玻璃应用于各领域。目前,封接玻璃的制备多采用熔融淬火法,该法存在熔制温度高、玻璃颗粒难破碎等缺点。近年来,人们开发出多种制备粉体的新技术,溶胶-凝胶(Sol-Gel)法便是其中之一。与传统的高温熔融淬火法不同,溶胶-凝胶法是以液态化学试剂为原料,并具有合成温度低、过程易于控制、粉体易细化等优点^[7]。本文旨在研究 Bi-Si-B-Zn-Al-O 系溶胶-凝胶玻璃粉的特征,并探讨温度对其微观结构的影响,为丰富该系玻璃的制备工艺及认识其结构提供实验依据。

1 实验部分

1.1 实验方法

以分析纯硝酸铋、正硅酸乙酯、硼酸、硝酸锌、硝酸铝为前驱物,以去离子水和乙醇为溶剂,柠檬酸和硝酸分别作为络合剂及催化剂,按构成本试验玻璃体系氧化物的一定质量比进行配料。将上述反应前驱物溶液按一定的顺序混合,并在混合过程中不停地搅拌,同时控制混合液水浴恒温为 60 °C、反应液 pH 值为 2.5、正硅酸乙酯体积浓度为 12%,反应一定时间后陈化形成湿凝胶,凝胶中含有大量的水、有机溶剂、酸根离子及有机添加剂。将凝胶在烘箱内 200 °C 干燥 10 h,可去除大部分水和有机物。干燥后的凝胶经破碎获得玻璃态粗粉,将粗粉在马弗炉中经 400~800 °C 热处理 1 h,再经机械球磨,可制得 Bi-Si-B-Zn-Al-O 系玻璃粉。

1.2 玻璃粉的表征

采用 Y-2000 全自动型 X 射线衍射仪(XRD)进

收稿日期:收稿日期:2012-12-14

* 基金项目:广东省科技计划项目(2006B14701003)

作者简介:刘华(1985-),男,湖南人,硕士研究生。

行物相分析,管电压 36 kV,电流 20 mA,步长为 0.02°/s,2 θ 测试范围为 10°~80°;采用 BT-1500 型离心沉降式粒度分布仪测试玻璃粉粒度,以水为沉降介质,温度为 28 ℃.采用日立 S-4300N 型扫描电子显微镜(SEM)及附带的能谱仪(EMAX)测试玻璃粉的形貌和能谱;选用 SDT-2960 热分析仪(DSC-TG)进行差热分析,Al₂O₃ 为参比物,升温速率为 10 ℃/min,测试温度范围为室温至 1000 ℃;采用傅里叶红外光谱仪 Nicolet380(IR)进行红外光谱分析,波数范围为 400~4000 cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 粉体形貌

图 1 为所制备的玻璃粉在球磨前后的形貌图.

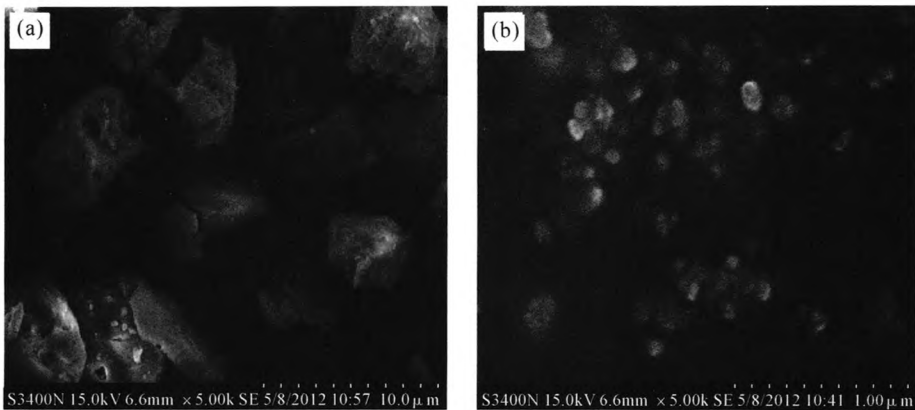


图 1 所制备玻璃粉的 SEM 图
(a)球磨前;(b)球磨后
Fig. 1 SEM photographs of the powder
(a) before milling; (b) after milled

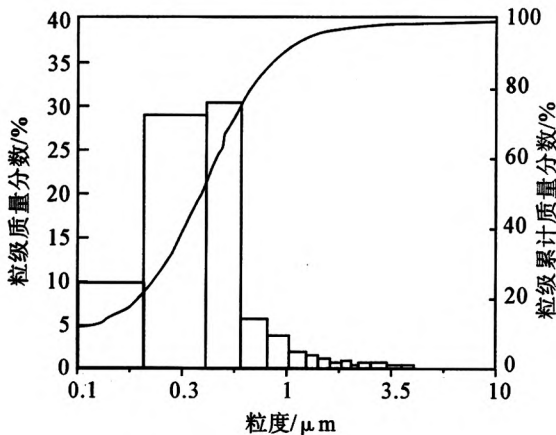


图 2 球磨后玻璃粉的粒度分布图
Fig. 2 Distribution of particle size of the powder after milled

由图 1(a)可见,球磨前粉体颗粒粗大,粒径主要集中在 1~10 μm 之间,为不规则多面体,部分颗粒表面密布着干燥过程中因水及有机物挥发而产生的气孔. Hench 等人^[8]采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂-CaO-P₂O₅ 系玻璃粉也发现了类似的气孔,这说明采用溶胶-凝胶法制备玻璃粉容易形成遍布整个颗粒的气孔,这有利于粉体破碎.从图 1(b)可以看到,球磨后可获得粒径在 0.1~1 μm 之间的近球形粉体,相比于传统熔融淬火法制备的粒径在 1~5 μm 之间的玻璃粉^[9],采用溶胶-凝胶法可获得粒径更小的玻璃粉.

图 2 为球磨后玻璃粉的沉降粒度分布图.由图 2 可见,无论是直方图,还是累计曲线都显示粉体粒径主要分布在 0.1~1 μm 之间,同时还存在少量纳米尺寸及粒径分布在 1~6 μm 之间的玻璃粉,与图 1(b)结果一致.

2.2 粉体的化学组成

若前驱物纯度高,且溶剂、添加剂及酸根在热处理过程中易被除去,采用溶胶-凝胶法易获得化学组分均匀、纯度高的玻璃粉.图 3 为所制备的凝胶的 DSC-TG 曲线.由图 3 可知,在 200 ℃之前,粉体吸收热量,质量减少,此阶段主要为乙醇和水的蒸发吸热过程;在 200 ℃左右,粉体质量呈直线下降,DSC 曲线显示放热,这是由于密闭在颗粒内的残余乙醇燃烧所致^[10];在 300 ℃左右,DSC 曲线还有一个放热峰,此放热峰主要由有机添加剂的分解所致,此后 DSC 曲线没有出现玻璃粉析晶吸热峰.在 200 ℃后,除了两处放热反应造成粉体质量下降较快外,在

其他温度下粉体质量均缓慢减少,这主要是由于剩余结合水的去除及硝酸根的分解;在 600 ℃后粉体质量不再减少,趋于平稳. 由于 DSC 基线的漂移或样品质量的大幅度减少,在 DSC 曲线上并未出现粉体因玻璃态转变而引起的吸热峰.

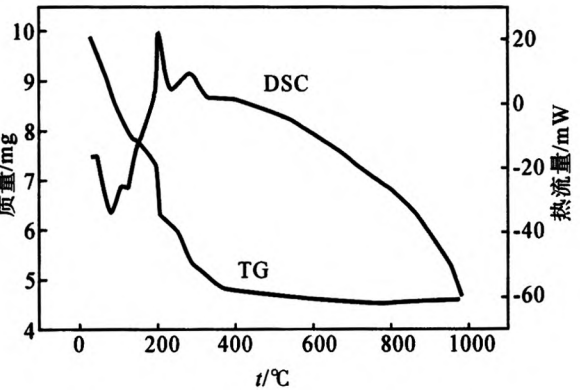


图3 凝胶的 DSC-TG 谱
Fig.3 DSC and TG curves of the Gel

图 4 为经 600 ℃处理后粉体的能谱图. 由图 4 可知,除了仪器自带的 C 元素外,未出现其它杂质元素. 说明经 600 ℃干燥后形成玻璃粉所需元素能有效地进入到玻璃结构中,而其它元素则在干燥过程中被去除. 在此温度对凝胶进行干燥处理,可获得化学成分纯度高的玻璃粉.

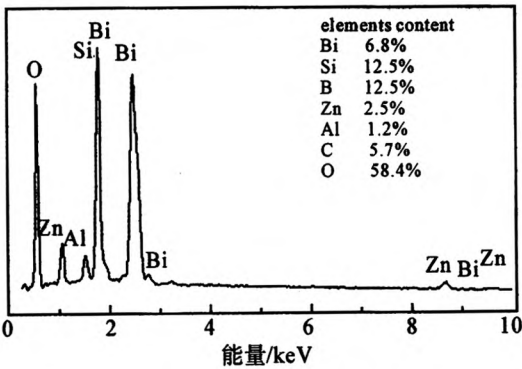


图4 所制备玻璃粉的 EMAX 谱线和元素百分含量
Fig.4 EMAX curves of the powder and element content

2.3 粉体的结构

在凝胶的形成过程中,正硅酸乙酯与水不断进行水解缩合反应,形成以 Si—O—Si 为空间骨架的溶胶,其它物质以溶质的形式被溶剂均匀地分散于溶胶中. 当溶胶转为凝胶后,所有物质被均匀无序地“冻结”在凝胶中. 干燥后,凝胶便转变为玻璃态粗

粉. 图 5 为经不同温度热处理后粉体的 XRD 谱. 由图 5 可知,随着温度升高粉体的衍射峰没有明显的变化,始终表现为典型的玻璃态衍射峰. 可见,溶胶-凝胶法可成功制备出 Bi-Si-B-Zn-Al-O 系多组分玻璃态粉体. 经 800 ℃处理后玻璃粉烧结成块,也未发生析晶转变,这与前述 DSC 分析结果吻合.

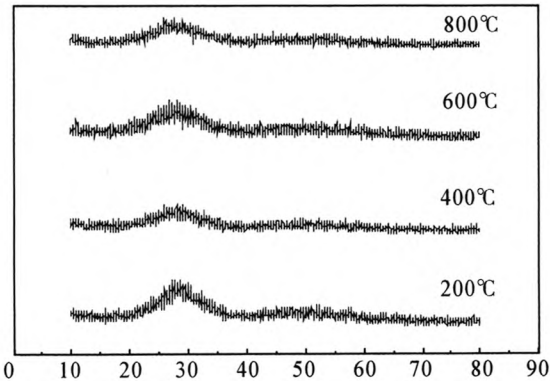


图5 粉体经不同温度热处理后的 XRD 谱
Fig.5 XRD spectra of the powder treated at different temperature

图 6 为经不同温度热处理后粉体的红外吸收谱. 由图 6 可知,随着处理温度升高,粉体中水含量降低,OH⁻或 H₂O 振动在 3450 cm⁻¹和 1600 cm⁻¹两处的吸收强度降低;1182 cm⁻¹处对应的[BO₄]四面体中 B—O 键伸缩振动峰,即硼的四配位峰逐渐降低,而 1370 cm⁻¹处的 B—O—Si 振动强度增加^[11],表明随着温度升高[BO₄]中的 B 逐渐加入到 Si—O—Si 网络中,使 B—O—Si 混合键含量增加;900 cm⁻¹和 860 cm⁻¹处的[BiO₃]微结构振动引起的吸收强度逐渐降低,而 670 cm⁻¹处 Si—O—Bi 的吸收峰逐渐增强,表明 O—Bi 键也逐渐作为网络形成体加入到 Si—O—Si 网络中,形成 Si—O—Bi 结构. 随着 B—O 键和 O—Bi 键不断地加入到 Si—O—Si 网络中,破坏了[SiO₄]四面体的对称性,导致 1070 cm⁻¹处 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动的吸收强度在 600 ℃时显著增强. 在 500 cm⁻¹附近出现几个小峰的叠加,主要是由 Bi—O, O—Si—O 等键的伸缩振动及变形振动引起的. 由于粉体中 ZnO 与 Al₂O₃ 主要以网络外体的形式存在于玻璃结构中,且含量少,在图谱中没有产生独立的吸收峰. 600 ℃之前随着网络形成体的增加,玻璃结构更加稳定. 600 ℃后玻璃中各种基团的红外吸收峰没有明显变化,表明此时玻璃结构中各种基团的变化已完成.

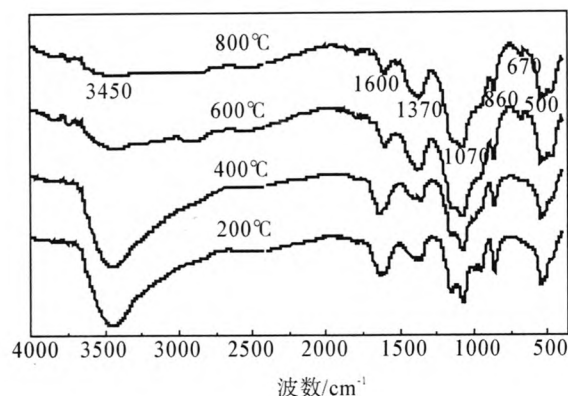


图6 粉体经不同温度热处理后的红外吸收谱

Fig.6 IR spectra of the powder treated at different temperature

3 结 论

(1)采用溶胶-凝胶法制备了包含玻璃组成元素的凝胶,凝胶经干燥后再经 600 °C 热处理及球磨破碎,可获得粒径主要分布在 0.1~1 μm 的超细近球形玻璃粉,其成分由 Bi, Si, B, Zn, Al, O 等元素组成,各元素之间的比例与实验所设计比例相一致。

(2)在实验温度 200~800 °C 范围内,粉体均呈现典型的玻璃态结构;经 200 °C 干燥后玻璃粉主要以[SiO₄]四面体及部分[BO₄]四面体形成主体网络空间,[BiO₃]三角体和剩余的[BO₄]四面体以网络修饰体的形式分布于网络间隙,随着热处理温度的升高,修饰体中部分 Bi 原子和 B 原子逐渐加入到主体网络中,成为网络形成体。

参考文献:

[1] 西北轻工业学院. 玻璃工艺学[M]. 北京:中国轻工业出

版社,2006:88.

- [2] ZHANG Yaping, YANG Yunxia, ZHENG Jianhua, et al. Thermal properties of glass frit and effects on Si solar cells[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 114: 319-322.
- [3] 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[J]. 玻璃, 2007, 6: 17-22.
- [4] 董福惠, 夏秀峰, 贺雅飞, 等. 高 Bi₂O₃ 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, 2008, 22: 261-264.
- [5] KIM J H, KOO H Y, KO Y N, et al. Characteristics of Bi-based glass frit having similar mean size and morphology to those of silver powders at high firing temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 497(1-2): 259-266.
- [6] TONG Jingjing, HAN Minfang, SUBHASH C, et al. Influence of Al₂O₃ addition on the properties of Bi₂O₃-BaO-SiO₂-R_xO_y (R = K, Zn, etc.) glass sealant [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2012, 358: 1038-1043.
- [7] YUAN G C, ZHU Z H, NI X M, et al. Characterization of ultrafine glassy powder for Al-Si-Ca-P-O-F polynary system by Sol-gel method[J]. Advanced Materials Research, 2011, 412: 138-141.
- [8] HENCH L L. Sol-gel materials for bioceramic applications[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997, 2: 604-610.
- [9] 甘卫平, 张海旺, 刘妍. 球磨玻璃粉对低温烧结型浆料烧结膜孔洞的影响[J]. 材料导报, 2009, 23: 60-62.
- [10] 黄剑锋. 溶胶-凝胶原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 72.
- [11] 童建喜, 张启龙, 詹树林. ZnO-B₂O₃-SiO₂ 溶胶-凝胶制备及表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(z1): 129-132.

The influences of temperature on the structure of Bi-Si-B-Zn-Al-O glass powder by Sol-Gel

LIU Hua, YUAN Gecheng, Luo Zhijie, Deng Nanlin, Li Qian

School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: The glassy powder of the Bi-Si-B-Zn-Al-O system was prepared by Sol-Gel method. The powder was characterized by means of XRD, EMAX, SEM, IR, DSC/TG and particle size distribution analyzer, and the changes of the microstructure of glassy powder in the range from 200 to 800 °C were explored roughly. The results showed that a coarse glassy powder as designed composition was obtained (下转第 129 页)

Technology study of magnetic separation for an iron ore in Henan

ZHONG Senlin, YANG Zhaojun, WANG Fengyu, WU Chengcai

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou Yueyouyan Mineral Resources Research Technology Co., Ltd., Guangzhou 510650, China

Abstract: An iron mineral in Henan province, China mainly contains magnetite and specularite. Due to the disseminated grain size of magnetite is relative coarse and specularite is fine, recovering magnetite by the separation of permanent drum magnetic separator and recovering specularite by SSS-I high gradient magnetic separator were used. When the ore is with grade of Fe being 27%, the grade of iron concentrate 64.22% with recovery of 75.0% is obtained by the stage grinding and stage magnetic separation technology.

Key words: specular hematite; magnetic separation; high gradient magnetic separator

.....

(上接第111页)after the gel was dried to remove the glass components. And ultrafine spheroidal powder with the particle size in the range of 0.1-1 μm was obtained after ball milling and heat treatment at 600 $^{\circ}\text{C}$. The glassy powder demonstrated amorphous structure during the heat treatment at temperature of 200-800 $^{\circ}\text{C}$, the $[\text{SiO}_4]$ tetrahedron and some of $[\text{BO}_4]$ tetrahedron form the glass's basic network after being dried at 200 $^{\circ}\text{C}$ with the $[\text{BiO}_3]$ triangle and the other $[\text{BO}_4]$ tetrahedron distribute in the gap, and the Bi and B atom of network modifier join in the basic network as the experimental temperature rising.

Key words: Sol-Gel; glass structure; heat treatment; Bi-Si-B-O glassy powder