

# $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量对低熔点铋酸盐玻璃微观结构及热力学性能的影响

纪浩

南京航空航天大学材料科学与技术学院

DOI:10.12238/bd.v9i2.4372

**[摘要]** 本文通过调控 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量(20–40mol%),采用传统熔炼淬火法制备了铋酸盐三元玻璃,结合X射线衍射(XRD)、拉曼光谱及差示扫描量热法,系统研究了玻璃网络结构演变及其对热稳定性能的影响机制。结果表明:随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量增加,玻璃网络中高键能的 $[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 刚性结构逐渐被低键能的 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 结构取代,导致三维硼氧网络解聚,铋氧单元重构。热性能测试显示,玻璃化转变温度( $T_g$ )从460℃降至354℃,初始析晶温度( $T_x$ )从680℃降至440℃,热稳定性指标 $\Delta T$ 由220℃锐减至86℃,表明体系热稳定性显著下降。拉曼光谱进一步证实, $\text{Bi}$ 离子的高极化特性破坏了硼氧键,削弱网络连接强度,加剧析晶倾向并降低化学稳定性。本研究揭示了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 通过网络结构取代与极化效应调控玻璃热力学性能的本质机制,为低熔点铋酸盐玻璃的成分设计与性能优化提供了理论依据。

**[关键词]** 铋酸盐三元玻璃; 热力学性能; 低熔点玻璃

中图分类号: TB484.5 文献标识码: A

## Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Influence of addition amount on microstructure and thermodynamic properties of low melting point bismuthate glass

Hao Ji

College of Materials Science and Technology

**[Abstract]** This paper prepared bismuthate ternary glass using the traditional melting and quenching method by adjusting the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  doping amount (20–40 mol%). Combined with X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, and differential scanning calorimetry, the evolution of the glass network structure and its impact on thermal stability were systematically studied. The results show that as the  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  content increases, the high-energy  $[\text{BO}_3]$  and  $[\text{BO}_4]$  rigid structures in the glass network are gradually replaced by low-energy  $[\text{BiO}_3]$  and  $[\text{BiO}_6]$  structures, leading to the disintegration of the three-dimensional boron-oxygen network and the reconfiguration of the bismuth-oxygen units. Thermal performance tests indicate that the glass transition temperature ( $T_g$ ) decreased from 460℃ to 354℃, the initial crystallization temperature ( $T_x$ ) dropped from 680℃ to 440℃, and the thermal stability index  $\Delta T$  sharply declined from 220℃ to 86℃, indicating a significant decrease in thermal stability. Raman spectroscopy further confirms that the high polarization characteristics of Bi ions disrupt the boron-oxygen bonds, weaken the network connectivity, intensify the tendency for crystallization, and reduce chemical stability. This study reveals the essential mechanism by which  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  regulates the thermodynamic properties of glass through network structure replacement and polarization effects, providing a theoretical basis for the composition design and performance optimization of low-melting-point bismuthate glasses.

**[Key words]** bismuthate ternary glass; thermodynamic properties; low melting point glass

### 引言

随着现代微电子技术的发展,工业中对于电子元器件加工的可靠性提出了更高的要求。低熔点玻璃作为广泛应用于电子元器件密封焊接,材料粘接加工等领域的关键材料<sup>[1]</sup>,对微电子

加工领域的发展具有重要意义。低熔点玻璃加工温度低,可以有效保护脆弱的基体材料,且相较于高分子材料,具有耐高温、耐腐蚀、电绝缘等显著优势。长期以来,国内外学者对于含铅低熔点玻璃( $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{PbO}$ )投入了大量研究<sup>[2]</sup>,目前已形成较为成熟的

铅玻璃加工工艺体系。然而铅玻璃中的氧化铅会对自然环境造成严重损害,随着工业界无铅化应用的推行以及各种环境保护相关政策的提出,学者开始将研究重心转向磷酸盐玻璃、铋酸盐玻璃以及钒酸盐玻璃体系等绿色环保型新型低熔点玻璃体系。这些玻璃体系中,磷酸盐玻璃热膨胀系数大,化学稳定性差;硼硅酸盐玻璃加工温度苛刻;钒酸盐玻璃成本高,热稳定性差。铋元素与铅元素同属于第六周期并处于邻位,具有相似核外电子分布,且 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 熔点( $850^\circ\text{C}$ )与氧化铅熔点( $886^\circ\text{C}$ )相近,此外,铋元素对生物及环境无危害性。铋酸盐玻璃优异的安全性及其功能性使其成为当前最有潜力取代含铅玻璃的低熔点玻璃体系。

低熔点玻璃的微观结构及热力学性质是影响其应用场景的重要特性。Bale等人利用红外光谱系统研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 体系玻璃微观结构,揭示了铋元素在该玻璃网络中的存在形式<sup>[3]</sup>。东华大学通过在 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 三元玻璃中添加足量的碱金属离子将该玻璃体系封接温度下降至约 $550^\circ\text{C}$ ,但存在高电导率,易析晶等劣势<sup>[4]</sup>。Cheng课题组在 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃体系中添加稀土氧化物氧化镧和氧化铈,通过红外分析发现,玻璃组成结构主要为 $[\text{BO}_3]$ 、 $[\text{BiO}_6]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 单元,且氧化镧可以显著增强玻璃显微硬度,氧化铈可以抑制玻璃析晶行为<sup>[5]</sup>。何峰课题组通过改变 $\text{B}_2\text{O}_3$ 含量研究了 $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 三元玻璃体系的结晶及烧结行为的影响<sup>[6]</sup>。该工作采用传统熔炼淬火工艺制备了三种不同 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量的三元 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃,通过X射线扫描、热失重以及拉曼光谱表征手段系统研究了 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量对玻璃网络结构及热力学性能的影响。这项工作可为未来低熔点铋酸盐玻璃的设计提供一定的理论与实践指导。

## 1 实验方法

### 1.1 原料及配方

玻璃组分包括 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ ,实验原料均为分析纯(上海阿拉丁科技股份有限公司),根据前期预实验结果发现,当 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量在 $20\text{mol}\%$ – $40\text{mol}\%$ 之间时,玻璃成型范围较广,因此确定 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加范围。三种玻璃分别编号为#1、#2、#3,具体配比如表1所示。

表1 铋酸盐玻璃化学组成

| 编号 | $\text{Bi}_2\text{O}_3$ (mol%) | $\text{B}_2\text{O}_3$ (mol%) | $\text{ZnO}$ (mol%) |
|----|--------------------------------|-------------------------------|---------------------|
| #1 | 20                             | 60                            | 20                  |
| #2 | 30                             | 50                            | 20                  |
| #3 | 40                             | 40                            | 20                  |

### 1.2 样品制备

将表1所示的原料按相应化学计量比称量 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZnO}$ 前驱体混合粉末,于高能球磨机以300转/分钟的速度球磨3h,并过200目筛网,确保原料混合均匀。将混合物料转移到刚玉坩埚

中,随后置于硅钼马弗炉内以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $1200^\circ\text{C}$ 并保温2h,促进熔体结构弛豫。加热过程中为防止前驱体原料挥发,需要用刚玉盖板保护。保温结束后,将熔融态玻璃快速倾倒在经 $300^\circ\text{C}$ 预热的钢板上进行淬火处理,使其快速冷却至室温成型,得到如图1的基础铋酸盐三元玻璃。可以发现, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量( $20\text{--}40\text{mol}\%$ )对 $\text{BiZnB}$ 玻璃的可见光吸收特性存在一定影响,三组样品均呈现透明的淡黄色,且颜色随 $\text{Bi}$ 浓度增加显著加深。样品表面致密无裂纹、气泡,无析晶相现象,表明熔制工艺有效抑制了相分离与气体逸出,成功制备出无定形的铋酸盐玻璃。将#1、#2、#3号样品使用金刚石切割机分别加工为 $10\times 10\times 5\text{mm}$ 的立方样品,对样品表面依次用300目、500目、1000目和1500目砂纸进行打磨,随后使用 $0.25\mu\text{m}$ 的金刚石抛光液抛光至镜面,用无水乙醇超声清洗后阴干备用。

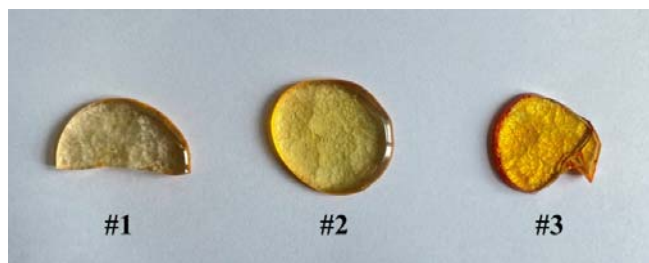


图1 #1、#2、#3号铋酸盐三元玻璃

### 1.3 性能表征

#### 1.3.1 X射线衍射分析(XRD)

将不同组分抛光后的铋酸盐基础玻璃于Malvern Panalytical公司生产的Empyrean型X射线衍射仪多功能平台进行测试。实验参数为:使用 $\text{Cu K}\alpha$ 靶材,入射波长 $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ ,测试范围 $10^\circ\text{--}80^\circ$ ,测试温度为室温。对得到数据信息用jade 9软件检索分析。

#### 1.3.2 扫描示差量热分析(DSC)

将不同组分的铋酸盐基础玻璃于玛瑙坩埚中研磨过300目筛网。取20mg筛分处理的玻璃粉末采用德国耐驰仪器制造有限公司的STA 449F3型同步热分析仪器进行测量。实验参数为:升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度范围:  $50\text{--}800^\circ\text{C}$ ,保护气体为氮气。

#### 1.3.3 拉曼光谱(Raman spectroscopy)

将不同组分抛光后的铋酸盐基础玻璃采用HORIBA HR Evolution型高分辨率拉曼光谱仪表征。实验参数为:532nm激光源,激光强度为5%,停留时间为3s,循环次数为5。对得到数据信息用LabSpec 6软件分析处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铋酸盐玻璃XRD表征

三组样品的XRD结果如图2,发现 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量不同的#1、#2、#3样品均呈现出典型的无定形非晶态特征。整个谱图测试范围

内不存在尖锐的衍射峰,证明不存在析晶现象。在 $30^\circ$ 和 $50^\circ$ 附近存在两个明显非晶馒头型鼓包,这是典型的铋酸盐三元玻璃非晶峰特征。 $30^\circ$ 附近的鼓包随 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量的增加不断变尖锐,证明 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的添加会在一定程度上增加玻璃的析晶趋势。

## 2.2 铋酸盐玻璃的拉曼分析

采用拉曼光谱对铋酸盐三元玻璃进行表征,结果如图3所示。铋酸盐玻璃主要由8组拉曼振动峰构成[7][8],分别位于 $274$ 、 $410$ 、 $592$ 、 $690$ 、 $880$ 、 $980$ 、 $1230$ 、 $1340\text{cm}^{-1}$ 处。当 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量从 $20\text{wt}\%$ 增至 $40\text{wt}\%$ 时,位于 $1340\text{cm}^{-1}$ 、 $980\text{cm}^{-1}$ 和 $690\text{cm}^{-1}$ 处与 $[\text{BO}_3]$ 相关的拉曼峰显著衰减,这表明 $\text{Bi}^{3+}$ 的高极化特性致使硼氧桥键断裂,进而引发三维网络结构解聚。 $880\text{cm}^{-1}$ 处 $[\text{BO}_4]$ 单元的伸缩振动峰近乎消失,反映出 $[\text{BO}_3]$ 向 $[\text{BO}_4]$ 的转化受到阻碍,导致玻璃网络结构强度下降。与此同时, $410\text{cm}^{-1}$ 、 $592\text{cm}^{-1}$ 和 $1230\text{cm}^{-1}$ 处 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 单元的拉曼特征峰强度呈上升趋势。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 作为网络修饰体,其高极化的 $\text{Bi}^{3+}$ 会破坏玻璃的刚性硼氧骨架,继而形成化学稳定性较低的 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 网络结构取而代之,整个玻璃体系呈现出硼氧网络解聚、铋氧单元重构的现象,铋酸盐玻璃整体化学稳定性也随之下降。

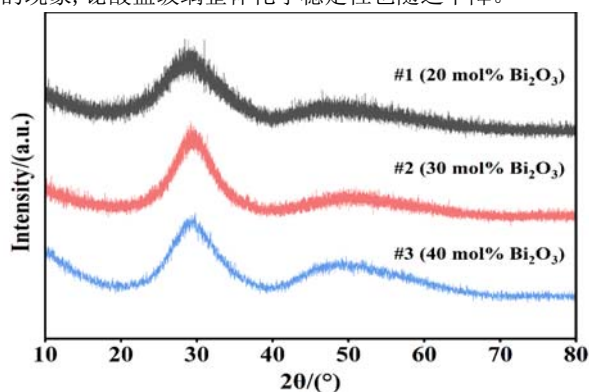


图2 #1、#2、#3号铋酸盐玻璃XRD图谱

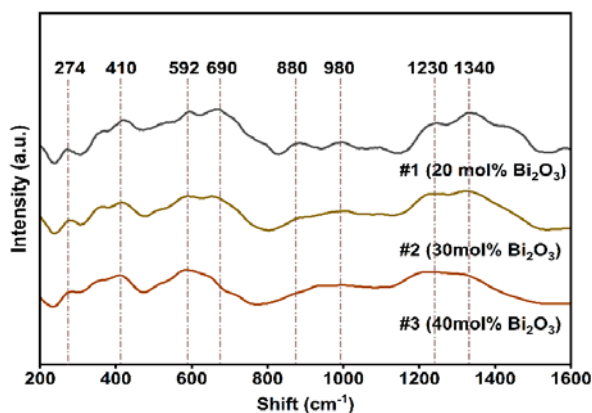


图3 #1、#2、#3号铋酸盐玻璃拉曼光谱

## 2.3 铋酸盐玻璃的差热分析

采用差示扫描量热法深入探究 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量与铋酸盐三元玻璃热性能间的内在联系,相关表征结果如图4所示。当 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量由 $20\text{mol}\%$ 增至 $40\text{mol}\%$ 时,铋酸盐玻璃的玻璃化转变温度( $T_g$ )从 $460^\circ\text{C}$ 降至 $354^\circ\text{C}$ ,样品的初始析晶温度( $T_x$ )也从 $680^\circ\text{C}$ 大幅下降至 $440^\circ\text{C}$ 。初始析晶温度( $T_x$ )与玻璃化转变温度( $T_g$ )的差值( $\Delta T$ )是衡量玻璃热稳定性的重要指标,该值由 $220^\circ\text{C}$ 锐减至 $86^\circ\text{C}$ ,表征结果清晰展现出随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量的增加,铋酸盐体系热稳定性的显著下降。

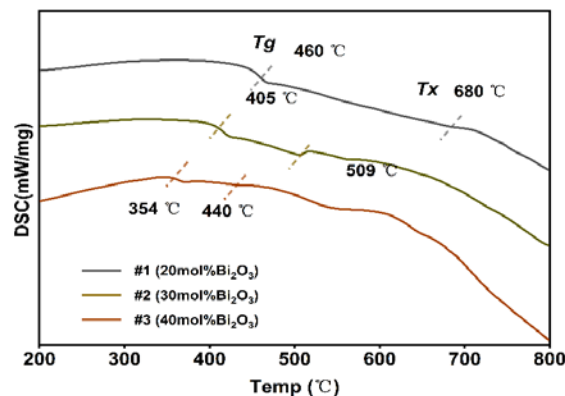


图4 #1、#2、#3号铋酸盐玻璃DSC图谱

通过XRD、拉曼分析以及差热分析发现,铋酸盐三元玻璃体系的结构-性能演变与 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量密切相关。当 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 含量较少时,玻璃网络主要由结构强度高的 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 刚性网络结构为主,随着 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的增加, $\text{Bi}$ 离子参与到玻璃网络的形成,一部分 $\text{B-O}$ 键转化为 $\text{Bi-O}$ 键,玻璃网络发生重构现象。由于高键能的 $\text{B-O}$ 键( $E=807\text{kJ/mol}$ )被低键能 $\text{Bi-O}$ 键( $E=343\text{kJ/mol}$ )部分取代,使体系总键能下降,且 $\text{Bi}$ 离子电子具有高度极化特征,会诱导玻璃网络局部发生电子云畸变,降低网络聚合度。

## 3 总结

本文通过调控 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 掺杂量,系统研究了铋酸盐三元玻璃的网络结构演变及其对热稳定性、化学稳定性的影响机制。作为关键改性组元, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在玻璃体系中主要以 $[\text{BiO}_3]$ 和 $[\text{BiO}_6]$ 结构存在。当 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 添加量增加时,高极化特性的 $\text{Bi}$ 离子浓度同步上升,导致玻璃网络中高键能的 $[\text{BO}_3]$ 与 $[\text{BO}_4]$ 刚性结构占比显著降低。这种结构解聚-重构效应导致玻璃化转变温度( $T_g$ )与初始析晶温度( $T_x$ )呈下降趋势,玻璃体系热稳定性下降。从化学稳定性角度分析,刚性硼氧结构的相对减少削弱了网络连接强度,不仅加剧了析晶倾向,还导致玻璃抵抗外界化学侵蚀的能力下降。综上, $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 通过网络结构取代效应以及引入高极化 $\text{Bi}$ 离子,在一定程度上实现了对铋酸盐三元玻璃的热力学性能调控。

## 【参考文献】

[1]甘卫平,岳映霞,罗林,等.无铅导电银浆的制备及其烧结工艺的研究[J].涂料工业,2014,44(05):31-36+42.

[2]Bale S,Rao N S,Rahman S.Spectroscopic studies of Bi2O3-Li2O-ZnO-B2O3 glasses[J]. Solid State Sciences, 2008, 10(3): 326-331.

[3]Dayanand C,Bhikshamaiah G, Tyagaraju V J,et al.Structural investigations of phosphate glasses: a detailed infrared study of the x (PbO)-(1-x) P2O5 vitreous system[J]. Journal of materials science,1996,31:1945-1967.

[4]陈培,乔文杰,李胜春,等.用于平板玻璃封接的无铅Bi2O3封接玻璃及其制备方法,CN101456672A,东华大学,2009.6.17

[5]Cheng Y, Xiao H, Guo W. Influences of La<sup>3+</sup> and Er<sup>3+</sup> on structure and properties of Bi2O3-B2O3 glass[J]. Ceramics International,2008,34(5):1335-1339.

[6]何峰,王俊,邓大伟,等.Bi2O3-ZnO-B2O3低熔点封接玻璃

的烧结特性(英文)[J].硅酸盐学报,2009,37(10):1791-1795.

[7]Gao W,Wang J,Cao S,et al.Bond characteristics, microstructure, and microwave dielectric properties of Bi2O3-ZnO-B2O3 glass-ceramics with Li2O substitution[J].Ceramics International,2024,50(4):5927-5935.

[8]Liu Y,Li B,Shu X,et al.Low-sintering-temperature borosilicate glass to immobilize silver-coated silica-gel with different iodine loadings[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,403:123588.

#### 作者简介:

纪浩(2000—),男,山东潍坊人,硕士研究生,学士学位,主要从事放射性废物固化用玻璃方向研究。