The Development Test of Lead-Free Aluminum Low-Temperature Sealing Glass

Yue-feng Ren, Sheng Feng, Shui Hu, Qing-hai Yang
Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an, China, 710016
Email: ihaoer@126.com

Abstract: With P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 system as glass network principal constituent, produced lead-free aluminum low-temperature sealing glass .Through the thermal expansion of the instrument to determine the system of glass and the glass transition temperature coefficient of thermal expansion. Weight-loss method used on the surface of the glass chemical stability. Discussion of $A1_2O_3$, RO systems for lead-free low-temperature aluminum phosphate sealing glass structure and thermal properties and chemical stability.

Keywords: low temperature glass; sealing glass; glass to aluminum seal

铝封接用无铅低温玻璃的研制

[1]任越锋，冯生，胡水，杨清海
[1]西北有色金属研究院华泰公司，西安，中国，710016
Email：ihaoer@126.com

摘　要：本文以 P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 系统磷酸盐玻璃为基础来制备磷酸盐系统无铅低温铝封接玻璃。通过热膨胀仪确定了该系统玻璃的转变温度和玻璃的热膨胀系数。采用表面失重法测定了玻璃的化学稳定性。探讨了 $A1_2O_3$、RO 对磷酸盐系统无铅低温铝封接玻璃结构和热学性质以及化学稳定性的影响。

关键词：低温玻璃；封接玻璃；铝玻璃封接

1 前言

铝封接插件是铝电解电容中的一个重要部件。它具有容体比较大，串联电阻较大，感抗较大，对温度敏感等优点。适用于温度变化不大、工作频率不高（不高于25kHz）的场合。如（汽车电子、家用电器、信息通讯器材、工业领域、军事及航空航天领域）。总之，只要是使用电子设备的地方，基本上都离不开铝电解电容器，铝电解电容器保持每年以 20％以上的速度增长。目前用于铝封接插件的玻璃多为含铅玻璃。随着电子行业的无铅化，含铅玻璃逐渐开始退出历史舞台。而在无铅低温玻璃探索方面，国内外都主要集中在磷酸盐玻璃体系、钒酸盐体系、高铋含量硼酸盐体系。尤其是磷酸盐系，具有熔封温度低、热膨胀系数可调整范围宽、价格低、能显著减少环境污染等优点而成为取代含铅低温玻璃的最佳候选材料。

2 实验

2.1 玻璃的制备

采用 P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 系统玻璃，调节其组分来提高玻璃的化学稳定性和调整玻璃的膨胀系数。以磷酸氢二铵引入五氧化二磷、分析纯硼酸引入三氧化二硼、氢氧化铝引入三氧化二铝、各 R_nO_m 分别以 Li_2CO3、Na_2CO_3、$CaCO_3$ 引入、Cu_2O 由分析纯氧化亚铜引入。在玻璃组分摩尔百分比为 P_2O_5 (41～57)、Al_2O_3（0～5）、B_2O_3（0～9）、R_nO_m（40～50）范围内，设计了 9 个玻璃组成点(见表 1 所示)。

Table 1. System resulting data of standard expriment
表 1. 标准试验系统结果数据

编号 / 成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9
P_2O_5	45	47	48	47	56	55	46	50	41
B_2O_3	7	5	3	2	0	1	0	1	5
Al_2O_3	1	2	3	4	3	3	3	3	3
R_nO_m	46	46	46	46	40	41	44	46	50
x(其他)	1	0	0	1	1	0	7.	0	1

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

原料用刚玉坩埚在高温炉中于 1200℃下熔化，高温水淬，干燥后得到需要的样品，作进一步的处理以备测试用。

2.2 性能测试

2.2.1 Tg、线热膨胀系数的测定

Tg、α 采用 ZNO—Ⅱ双杆膨胀系数测定仪测定量，将玻璃样品做成 100 mm 左右的条状试样后，由室温升至 300℃ ，升温速率为 3～5℃ / min。经检测 P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 系统玻璃的线热膨胀系数在 160～210×10^{-7}/℃。可以与铝及铝合金达到匹配封接。

2.2.2 化学稳定性的测定

化学稳定性采用表面失重法测定。用 w%表示，样品为 10 mm×10 mm×10 mm 的块状，表面无裂纹。将试样清洗干净，烘干称重 W1，然后放入 90℃的去离子中，保温 10 h，，取出烘干后称出重量 W2，最后计算其失重比。结果见表 2。

2.2.3 检测结果

磷酸盐玻璃的组成及性质见表 2。

3 试验结果讨论

3.1 Al_2O_3 对玻璃物理性能的影响

3.1.1 $A1_2O_3$ 在磷酸盐玻璃中的结构

在磷酸盐玻璃中引入适量 Al_2O_3 可使磷酸盐玻璃中形成[$AlPO_4$]单元，由直链变为网络结构，从而使磷酸盐玻璃的结构趋于稳定、化学稳定性提高。如图 1 所示：

Table 2. Properties of x Al_20_3 phosphate glasses
表 2. xAl_20_3 磷酸盐玻璃的性质

编号	RnOm	Al2O3	H2O	α	Tg	Tf
	mol %	mol %	w%	10^{-7}/℃	℃	℃
1	46	1	0.25	200.15	295	375
2	46	2	0.2	195.38	298	378
3	46	3	0.16	193.08	305	390
4	46	4	0.09	185.32	315	410
5	40	3	0.25	200.15	295	375
6	41	3	0.2	194.12	302	392
7	44	3	0.16	193.08	305	390
8	46	3	0.12	190.38	308	392
9	50	3	0.09	185.32	315	410

3.1.2 $A1_2O_3$ 对磷酸盐玻璃的热学性质的影响

由表 2 可以看出，随着 Al_2O_3 含量的增加，玻璃的转变温度 Tg，软化温度 Tf 升高，热膨胀系数却逐渐减小如图 2、图 3 所示。Tg，Tf 升高，热膨胀系数减小反映了玻璃网链结构连接的加强，以及阳离子与非桥氧之间的相互作用的加强。

3.1.3 A12O3 对磷酸盐玻璃化学稳定性的影响

磷酸盐玻璃在高纯水中的溶解速率随 Al_2O_3 含量增加的变化趋势如图 4 示。从图中可以看出，随 Al_2O_3

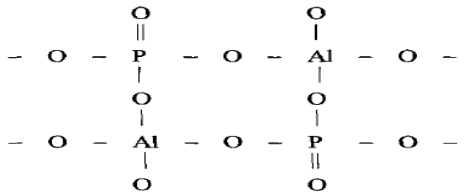

Figure 1. The structure of Al cations in phosphate glass
图 1. Al 离子在磷酸盐玻璃种的结构

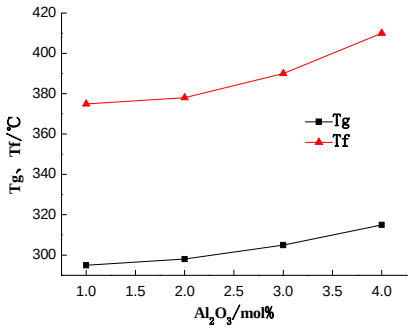

Figure 2. Curve of Tg、Tf coefficient of phosphate glass with different $A1_2O_3$ content
图 2. 磷酸盐玻璃 Tg, Tf 随 $A1_2O_3$ 含量变化的曲线

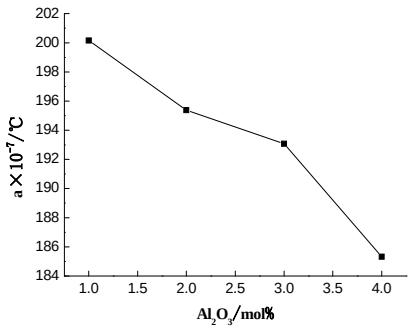

Figure 3. Curve of thermal expansion coefficient of phosphate glass with different $A1_20_3$ content
图 3. 磷酸盐玻璃热膨胀系数随 $A1_20_3$ 含量变化的曲线

含量增加;磷酸盐玻璃在高纯水中的溶解速率逐渐降低。溶解速率取决于玻璃结构网络及与网络连接的阳离子场强的大小，随 Al_2O_3 含量增加，$A1^{3+}$增多，以六配位或四配位形式存在的 AP^{+}加强了磷酸盐玻璃网络的连接，同时 $A1^{3+}$将取代低静电场强的 Na^{+}所引入的非桥氧，从而降低水中 H^{+}对网络终端 P-O-Na 键中 Na^{+}的置换作用，进一步减少水对网络的侵蚀，因而随 Al_2O_3 含量的增加玻璃的化学稳定性逐渐提高。

3.2 碱金属对磷酸盐玻璃性能的影响

由表 2 可以看出，当 RO 含量为 0～50%（摩尔分数）时，随着 RO 含量的增加玻璃的软化温度升高，热膨胀系数下降，化学稳定性变好。如图 5、图 6、图 7 所示。这是因为当磷酸盐玻璃中加入碱金属时玻璃结构由层状变为链状，键之间由 R-O 离子键结合在一起，使玻璃结构趋于稳固，化学稳定性上升。

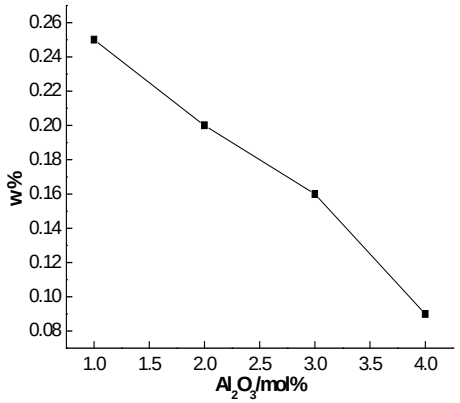

Figure 4. curve of dissolution velocity of phosphate glass with different $A1_2O_3$ content

图 4. 磷酸盐玻璃耐水性随 $A1_2O_3$ 含量变化的曲线

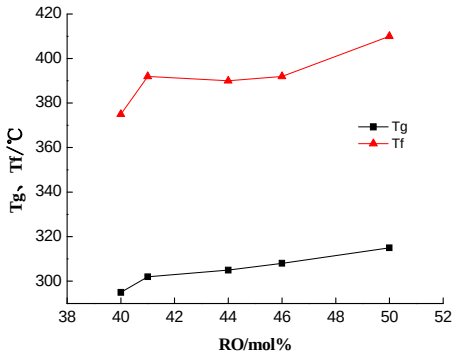

Figure 5. Curve of Tg、Tf coefficient of phosphate glass with different RO content

图 5. 磷酸盐玻璃 Tg, Tf 随 RO 含量变化的曲线

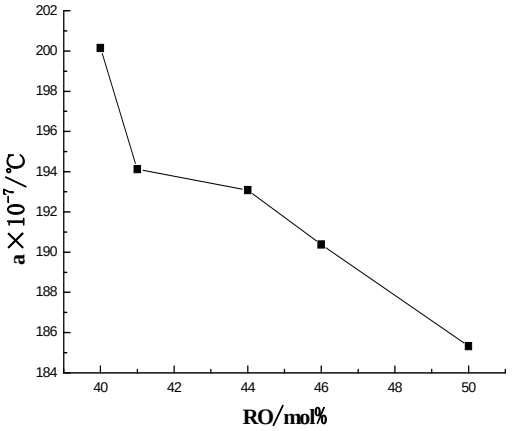

Figure 6. Curve of thermal expansion coefficient of phosphate glass with different RO content

图 6. 磷酸盐玻璃热膨胀系数随 RO 含量变化的曲线

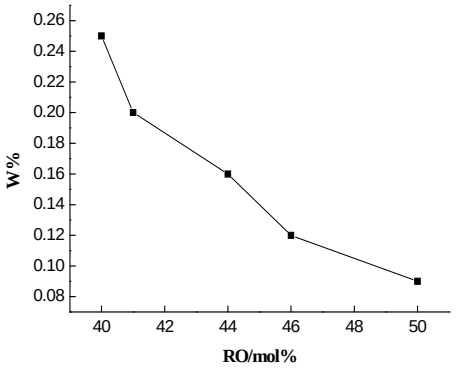

Figure 7. curve of dissolution velocity of phosphate glass with different RO content

图 7. 磷酸盐玻璃化学稳定性随 RO 含量变化的曲线

3 结论

（1）实验表明：P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 系统低温玻璃,在 mol%为 P_2O_5 (41～57)、Al_2O_3 （0～5）、B_2O_3 （0～9）、R_nO_m（40～50）范围内，其室温至 300℃时线膨胀系数为 160～210×10^{-7}℃-1，达到与铝及铝合金匹配封接要求。

（2）在 P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 系统玻璃中调整 Al_2O_3 含量，随着 Al_2O_3 含量的增加, Tg、Tf 逐渐提高，热膨胀系数则随着 Al_2O_3 的增加而减小，化学稳定性逐渐变好。

（3）在 P_2O_5-R_nO_m-B_2O_3-Al_2O_3 系统玻璃中调整 RO 含量，随着 RO 含量的增加,磷酸盐玻璃的 Tg、Tf 逐渐提高，热膨胀系数则随着 RO 的增加而减小，化

978-1-935068-41-9 © 2010 SciRes.

学稳定性逐渐变好。

References（参考文献）

[1] LI Qi-jia. SHEN Jian.*et*. New Development on Lead-Free Sealing Glass of Phosphate System [J] GLASS & ENAMEL.2003，31(3)：54-58.
李启甲，沈健等．无铅磷酸盐封接玻璃的最新进展[J]_玻璃与搪瓷．2003，31(3)：54-58.

[2] CHEN Pei. XIA Xiu-feng. HE Ya-fei. Lead-Free Sealing Glass of Phosphate System and its Preparation Method [P].China. Patent No.200610024793.6,2006-03-17.
陈培,夏秀峰,贺亚飞.一种无铅磷酸盐封接玻璃及其制备方法[P] 中国:申请号:200610024793.6,2006-03-17.

[3] LI Sheng-chun. CHEN Pei, Lead-Free Electronic Vacuum Sealing Glasses and its Preparation Method [P].China. Patent No.200710038930.6,2007-03-30.
李胜春,陈培.一种电真空玻璃制品无铅封接玻璃及其制备方法[P] 中国:申请号：200710038930.6,2007-03-30.

[4] CHEN Fu.YIN Hai-rong.WU Li-hua. *et*. THE PREPARATION OF LOW-MELTING POINT GLASS OF Na2O-Al2O3-B2O3 SYSTEM [J]．JOURNAL OF SHAANXI UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY.2005.23(4)：33-36.
陈福，殷海荣，武丽华等．Na_2O-$A1_2O_3$-B_2O_3 系统低熔点玻璃的研究[J]． 陕西科技大学学报，2005，23(4)：33-36.

[5] GUO Hong-wei. Trend and Progress in Research on Low-melting lead-free sealing glass [J].China Glass.2005.3：3-6.
郭宏伟.低熔封接玻璃无铅化的研究现状及发展趋势[J].中国玻璃,2005,3：3-6.

[6] BAI Jin-wei. Composition and Developments in Low-melting Seal Glasses [J]．MATERIALS REVIEW.2002，12，16(12)：43-46.
白进伟．低熔封接玻璃组成及其发展 [J]．材料导报．2002，12，16(12)：43-46.

[7] Yin Hai-rong Chen Fu Wu Li-hua. The progress of research on borate low-temperature glass [J]．INORGANIC CHEMICALS INDUSTRY.2005，37(10)：10.
殷海荣，陈福，武丽华．硼酸盐低温玻璃的研究进展[J]．无机盐工业，2005，37(10)：10.