

氧化铋对低温燃烧合成堇青石粉 相变和烧结性能的影响

何英¹, 郭俊明², 刘贵阳¹, 黄兆龙¹, 翟凤瑞¹, 周和平³

(1. 红河学院化学系, 661100, 云南蒙自; 2. 云南民族大学化学与生物技术学院, 650031, 昆明;
3. 清华大学材料科学与工程系, 100084, 北京)

摘要: 为研究 Bi_2O_3 在堇青石基微晶玻璃烧结过程中的作用及其添加量对微晶玻璃相转变和烧结性能的影响,以硅酸、硝酸铝、硝酸镁为原料,尿素为燃料,用低温燃烧法制备了具有不同 Bi_2O_3 含量的堇青石基微晶玻璃,并对其进行了 X 射线衍射分析、显微分析和能谱分析. 结果表明:添加 Bi_2O_3 能明显促进 μ -堇青石向 α -堇青石的相转变或促进 α -堇青石相直接析晶,降低 α -堇青石相的析出温度(由 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 降至 900 $^{\circ}\text{C}$),有效促进微晶玻璃的烧结致密化; Bi_2O_3 的添加量以质量分数 5% 左右为宜. 此外,介绍了一种简便快捷地制备堇青石基微晶玻璃的新方法.

关键词: 氧化铋;低温燃烧;堇青石基微晶玻璃;相变;烧结

中图分类号: TQ174 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)01-0132-05

Effect of Bismuth Oxide on Phase Transformation and Sintering Characteristics of Cordierite Powder by Low-Temperature Combustion

HE Ying¹, GUO Junming², LIU Guiyang¹, HUANG Zhaolong¹, ZHAI Fengrui¹, ZHOU Heping³

(1. College of Science, Honghe University, Mengzi, Yunnan 661100, China; 2. School of Chemistry and Biotechnology, Yunnan University of Nationalities, Kunming 650031, China; 3. Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Cordierite-based glass ceramics containing different amounts of Bi_2O_3 were prepared by low-temperature combustion technique, where silicic acid, magnesium nitrate and aluminium nitrate served as materials, and urea as fuel. The effect of Bi_2O_3 on the phase transformation and sintering characteristics of the cordierite-based glass ceramics was analyzed with XRD, SEM and EDS. The results show that Bi_2O_3 obviously improves the formation of α -cordierite phase from μ -cordierite or glass. Bi_2O_3 lowers the crystallization temperature of α -cordierite phase from about 1 050 $^{\circ}\text{C}$ to 900 $^{\circ}\text{C}$, and enhances the densification of cordierite-based glass ceramics. The optimum amount of Bi_2O_3 gets about mass fraction of 5%. This study also provides a simple and rapid method for preparing cordierite-based glass ceramics.

Keywords: bismuth oxide; low-temperature combustion; cordierite-based glass ceramics; phase transformation; sintering

堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 基微晶玻璃
由于具有介电常数和热膨胀系数低、力学强度高、电

绝缘性好等优良性能,在微电子基板封装方面有着
潜在的应用前景. 要成功制备具有所需电学、热学、

收稿日期: 2010-05-21. 作者简介: 何英(1962—), 女, 教授; 郭俊明(联系人), 男, 教授. 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51062018); 云南省教育厅科学研究基金资助项目(08Y0340).

网络出版时间: 2010-10-19

网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/61-1069_t.20101019.2058.008.html

力学性能的陶瓷基板,所选择的微晶玻璃的烧结晶化特性是非常重要的.研究发现,具有堇青石分子量比的玻璃粉体因烧结温度范围狭窄以及晶化对烧结的抑制,很难烧结致密化,可采用改变玻璃的组成或添加合适的烧结助剂的方法来改善堇青石玻璃粉体的烧结性能^[1].

有关堇青石基玻璃的晶化和烧结特性已进行了较为广泛的研究^[2-5],但有关添加 Bi_2O_3 的研究却并不多见.陈立富等人^[6]用工艺繁杂、水解条件不易控制的溶胶-凝胶法制备具有化学计量比的堇青石陶瓷时,发现 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 下加入质量分数为 5% 的 Bi_2O_3 能明显促进堇青石的结晶和烧结,但是并未研究其他温度下的情况;Lo 等人^[7]用溶胶-凝胶法研究了掺杂 Bi_2O_3 对 $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (简称 MCAS) 四元系统玻璃性能的影响,发现添加 Bi_2O_3 能有效降低该四元系统的烧结温度,促进玻璃的致密化;陈国华等人^[8]用高温熔融玻璃水淬法(烧结法)研究了在有 B_2O_3 和 P_2O_5 复合添加剂存在的条件下, Bi_2O_3 对 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (MAS) 三元系统堇青石微晶玻璃的相变和性能的影响,结果表明:加入 Bi_2O_3 可促进堇青石的 μ 相向 α 相转变,有效促进微晶玻璃的烧结致密化.

低温燃烧合成法是近年来兴起的一种能够简便快捷地获得氧化物(或复合氧化物)超细粉体的制备技术^[9],而用这种方法制备堇青石基微晶玻璃在国内外还少见报道.本研究以 H_2SiO_3 为 Si 源,用低温燃烧法^[10]制备了具有非化学计量比的堇青石基微晶玻璃,研究了不同温度下 Bi_2O_3 对堇青石基微晶玻璃相变和烧结性能的影响.

1 实验

1.1 粉体制备

将固体 H_2SiO_3 干磨成粉,过 200 目筛,以水为介质球磨 48 h 成浆;把 H_2SiO_3 浆与 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的水溶液混合,使 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的质量分数偏离堇青石 ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) 的化学计量比,但仍处于 MAS 三元系相图中可形成堇青石的范围,分别为 16.8%、27.4%和 55.8%.取适量混合物于坩锅中,经电炉加热浓缩变成黏稠泡沫液后快速移至 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的马弗炉中保温加热,黏稠液经起泡冒烟后迅速自发起火燃烧,得到干燥易碎的片状或泡沫状堇青石前驱粉.将此前驱粉于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 2 h 去除残余有机物后进行冷却,过 200 目筛,经激光粒度分析

仪(Master Sie 2000)和高速自动比表面与孔隙度仪(NOVA 4000)测得粉体的平均粒径为 $5.6\text{ }\mu\text{m}$,比表面积约为 $185\text{ m}^2/\text{g}$.

1.2 样品成型与性能测试

分别取适量除去残余有机物后的堇青石前驱粉,加入不同量的 Bi_2O_3 并混合均匀,使各份粉体中 Bi_2O_3 的质量分数分别为 0%、1%、3%、5%和 7%.在各份粉体中分别加入质量分数为 2% 的聚乙烯醇水溶液(PVA)作为黏结剂,于 216 MPa 下干压成 $\varnothing 12\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$ 的圆片,并将圆片试样除去黏结剂后在 $850\text{ }^\circ\text{C} \sim 1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 进行烧结.用德国产 Bruker D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)分析各烧结样品的晶相组成(参数为: $\text{Cu K}\alpha$ 射线,步进 $6\text{ }^\circ/\text{min}$,电压 40 kV ,电流 35 mA),用日本产 JSM-6460LV 型扫描电镜(SEM)观察样品的微观形貌,用能谱仪(EDS)进行微区的元素含量分析,并采用排水法测定烧结样品的密度.

2 结果与讨论

2.1 Bi_2O_3 对析晶性能的影响

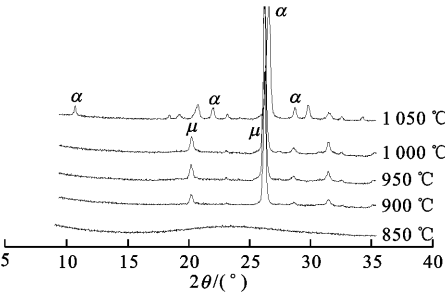
图 1 是 Bi_2O_3 质量分数分别为 0%、1%、3%、5%和 7% 的玻璃粉干压圆片经不同温度保温 6 h 热处理后的 XRD 图谱,从中可以看到: $850\text{ }^\circ\text{C}$ 以前有或无 Bi_2O_3 的样品都呈非晶态, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 均开始析晶,说明 Bi_2O_3 对析晶起始温度无明显影响;在 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 无 Bi_2O_3 和含 1% Bi_2O_3 的样品主晶相均为 μ -堇青石,而 Bi_2O_3 质量分数为 3%、5%和 7% 的样品则均为 μ -堇青石相与 α -堇青石相(所需晶相)共存,但 α -堇青石相含量稍多一些;在 $950\text{ }^\circ\text{C}$,未加 Bi_2O_3 的样品的主晶相仍为 μ -堇青石, Bi_2O_3 加入量为 1% 时 μ -堇青石相的衍射峰强度减弱,出现了 α -堇青石相的衍射峰,而加入 3%、5%和 7% 的 Bi_2O_3 时, μ -堇青石相的衍射峰基本消失, α -堇青石相的衍射峰明显增强;在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$,除不含 Bi_2O_3 的样品仍以 μ -堇青石为主晶相、无 α -堇青石晶相析出外,其他含 Bi_2O_3 的样品均以 α -堇青石为主晶相,其中 Bi_2O_3 加入量为 3%和 5% 的样品已呈 α -堇青石单一晶相.以上结果说明, Bi_2O_3 的加入能有效促进 μ -堇青石向 α -堇青石的相转变或促进 α -堇青石相直接低温析晶,即 Bi_2O_3 能够显著降低 α -堇青石相的析出温度,使析出温度从未添加 Bi_2O_3 时的 $1\,050\text{ }^\circ\text{C}$ 降到 $900\text{ }^\circ\text{C}$.

另外,从图 1 还可以看出,当样品中 Bi_2O_3 的质量分数低于 5% 时,随着 Bi_2O_3 含量的增加,同温下 α -堇青石相的衍射峰强度增大, α -堇青石相含量增

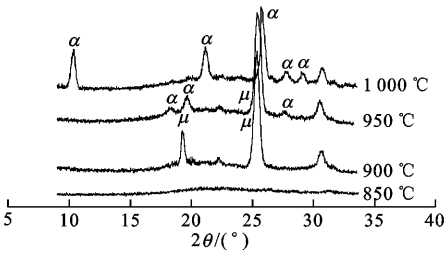
加,但当 Bi_2O_3 加入量为 7% 时,样品中 α -堇青石相的衍射峰强度较 5% 时有所减弱,说明 α -堇青石

相含量有所减少. 因此, Bi_2O_3 的质量分数大于 5% 是不必要的.

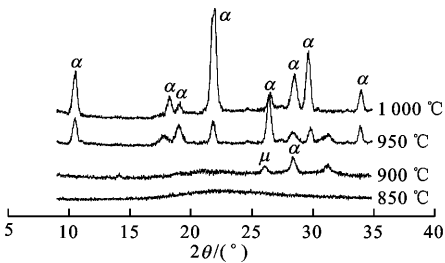
由于 XRD 谱线中未发现 Bi_2O_3 和其他含 Bi 化合物的衍射峰,基本上排除了 Bi_2O_3 作为堇青石中间产物的可能性. 为了探究 Bi_2O_3 在堇青石微晶玻璃中的存在状况,对 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结的含 3% Bi_2O_3 的微晶玻璃样品表面进行 SEM 扫描,并对其晶粒和玻璃相区进行 EDS 能谱分析,结果示于图 2. 由图 2b 和 2c 知:Bi 在晶粒中的质量分数(多晶粒平均值约为 2.37%)远高于在玻璃区的质量分数(多玻璃区的平均值约为 0.77%),说明 Bi 主要是固溶于堇青石晶粒中. Bi_2O_3 加速 α -堇青石相的形成和结晶,可能是其降低 α -堇青石的成核自由能的结果. 两者的晶体结构相似(都属于菱方晶系),所以 α -堇青石在 Bi_2O_3 上成核结晶要比在自身基体上均匀成核所需的能量低^[6]. 当 Bi_2O_3 的质量分数超过 5% 时,由于更多 Bi_2O_3 的存在导致成核数量太多,不利于晶粒的生长,因此含 7% Bi_2O_3 样品的 α -堇青石相的衍射峰强度减弱. 图 2c 中有 F 峰,是由于进行 SEM



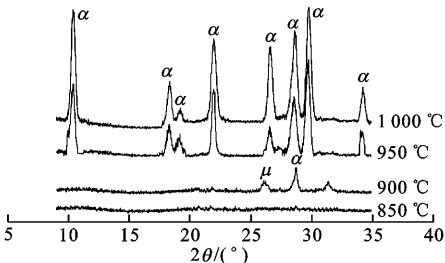
(a) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 0\%$



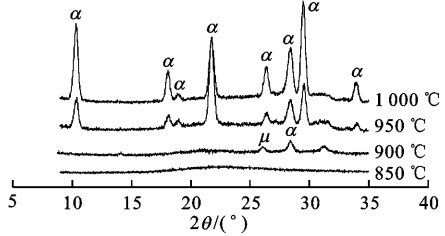
(b) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 1\%$



(c) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 3\%$



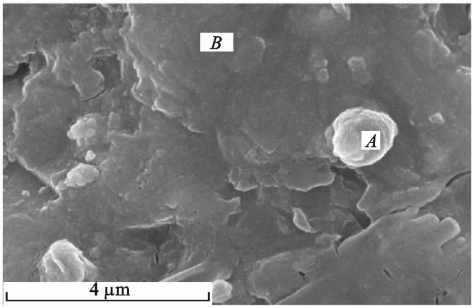
(d) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 5\%$



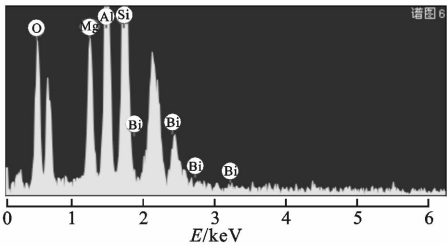
(e) $w(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 7\%$

μ : μ -堇青石; α : α -堇青石

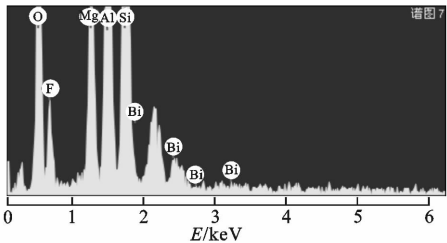
图 1 不同 Bi_2O_3 含量的样品在不同温度下保温 6 h 后的 XRD 图谱



(a) SEM 显微照片



(b) 图(a)中晶粒 A 点的 EDS 能谱



(c) 图(a)中玻璃区 B 点的 EDS 能谱

图 2 烧结样品的 SEM 显微照片和 EDS 谱图

制样时曾用 HF 酸处理样品表面所致。

2.2 Bi₂O₃ 对微晶玻璃烧结性能的影响

将含不同量 Bi₂O₃ 的样品在 1 000 ℃保温 6 h 烧结,测定其体积密度和显气孔率,结果如图 3 所示,从中可以看出:随着 Bi₂O₃ 含量的增加,样品密度呈现增加趋势,而显气孔率呈现下降趋势,说明加入 Bi₂O₃ 能促进样品致密化。Bi₂O₃ 质量分数为 5% 和 7% 的样品的密度分别为 α-堇青石理论密度的 96.2% 和 96.3%,显气孔率变化趋缓,说明基本上达到了致密化。与同条件下(含 5% Bi₂O₃, 1 000 ℃-6 h 烧结)溶胶-凝胶法制备试样的密度为理论密度

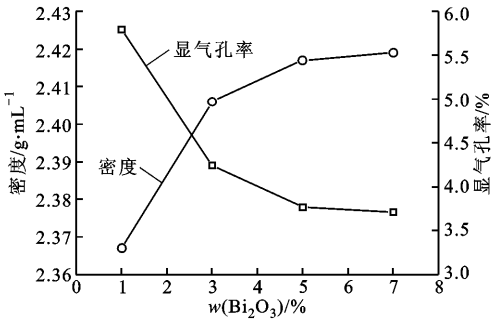
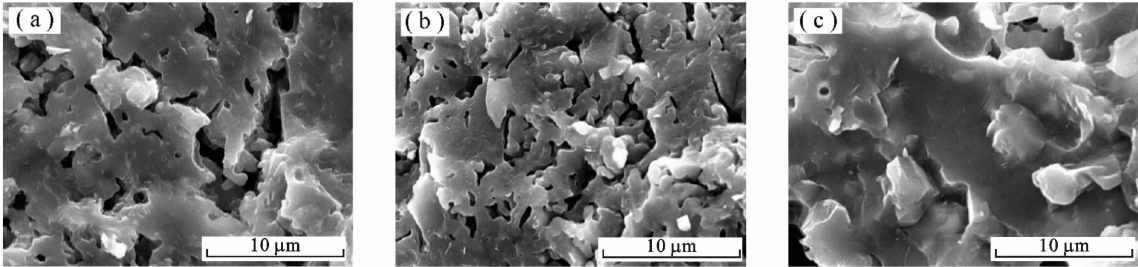


图 3 1 000 ℃烧结样品的密度和显气孔率与 Bi₂O₃ 含量的关系

的 94%^[6] 相比,本文用低温燃烧法制备的烧结体密度增大,这一方面来源于低温燃烧合成堇青石前驱粉时,有大量气体释放,使粉体多孔,比表面积大(约 185 m²/g),烧结活性高,另一方面多 Mg 少 Al 偏离化学计量比的原料组成也有助于烧结^[11]。

选择 1 000 ℃保温 6 h 烧结,Bi₂O₃ 质量分数分别为 1%、5% 和 7% 的样品进行断面扫描电镜观察,结果见图 4。由图 4a 可见,含 1% Bi₂O₃ 的样品存在较大气孔,其中有部分连通开口气孔。当 Bi₂O₃ 质量分数为 5% 时(见图 4b),大气孔数量明显减少,开口气孔逐渐变为闭口气孔,样品基本上达到了致密化,这是因为低熔点((825±3) ℃)Bi₂O₃ 的加入可在形成堇青石晶相之前产生液相,液相的扩散降低了烧结温度,可起到促进烧结的作用。继续增加 Bi₂O₃ 质量分数到 7% 时(见图 4c),气孔数量已很少,但玻璃相含量增加,晶粒相含量减少(与前述一致)。对于堇青石陶瓷来说,玻璃相会增加陶瓷的热膨胀系数,降低抗热震和耐腐蚀的能力^[12],因此,过高的 Bi₂O₃ 含量是不必要的,以 5% 左右为宜。结合图 3 和图 4 可以说明,样品的表观测试结果与其内部显微结构是相吻合的,Bi₂O₃ 能够明显促进堇青石的致密化。



(a)w(Bi₂O₃)=1% (b)w(Bi₂O₃)=5% (c)w(Bi₂O₃)=7%

图 4 1 000 ℃保温 6 h 烧结样品的 SEM 显微照片

3 结 论

- (1)Bi₂O₃ 对低温燃烧法制备的偏离堇青石化学计量组成(富 Mg 少 Al)的堇青石玻璃的析晶起始温度无明显影响,但能明显促进 μ-堇青石向 α-堇青石的相转变,或促进 α-堇青石相直接析晶,使 α-堇青石相的析出温度从 1 050 ℃降到 900 ℃。
- (2)Bi₂O₃ 能促进堇青石玻璃粉的烧结致密化。
- (3)Bi₂O₃ 的添加量以质量分数 5% 左右为宜。

参考文献:

[1] 陈国华,刘心宇. 添加氧化铋对堇青石基微晶玻璃的

烧结和性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 625-630.
CHEN Guohua, LIU Xinyu. Effect of ceria addition on sintering and properties of cordierite-based glass ceramics [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2004, 32(5): 625-630.
[2] HU Yi, TSAI H-T. Compositional effect on the crystallization of the cordierite-type glasses [J]. J Mater Sci, 2001, 36(1): 123-129.
[3] WU Jenn-Ming, HWANG Shiang-Po. Effect of (B₂O₃, P₂O₅) additives on microstructural development and phase transformation kinetics of stoichiometric cordierite glasses [J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83

- (5): 1259-1265.
- [4] YANG Cheng-Fu, CHENG Chien-Min. The influence of B_2O_3 on the sintering of $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ composite glass powder [J]. *Ceramics International*, 1999, 25(4): 383-387.
- [5] SOHN Sung Bum, CHOI Se Young. Crystallization behavior in the glass system $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ influence of CeO_2 addition [J]. *J Nonr Cryst Solids*, 2001, 282(2/3): 221-227.
- [6] 陈立富,戴鹏. 含氧化铋添加剂堇青石的制备[J]. 硅酸盐学报, 1994, 22(5): 497-499.
CHEN Lifu, DAI Peng. Synthesis of cordierite with Bi_2O_3 additive [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 1994, 22(5): 497-499.
- [7] LO Shi-Hong, YANG Cheng-Fu. The sintering characteristics of Bi_2O_3 and $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ glass powder [J]. *Ceramics International*, 1998, 24(2): 139-144.
- [8] 陈国华, 刘心宇. 氧化铋对微晶玻璃的相转变和性能的影响[J]. 材料科学与工艺, 2004, 12(5): 501-505.
CHEN Guohua, LIU Xinyu. Effect of Bi_2O_3 on the phase transformation and properties of glass ceramics [J]. *Materials Science and Technology*, 2004, 12(5): 501-505.
- [9] 李纹霞, 殷声. 低温燃烧合成陶瓷粉[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(1): 71-78.
LI Wenxia, YIN Sheng. Low-temperature combustion synthesis of ultrafine ceramic powder [J]. *Journal of The Chinese Ceramic Society*, 1999, 27(1): 71-78.
- [10] He Ying, Zhou Heping, Wang Hangfeng. Synthesis of cordierite powders by low temperature combustion method [J]. *Key Engineering Materials*, 2008, 368/369/370/371/372: 192-194.
- [11] 陈国华, 刘心宇. 堇青石基玻璃陶瓷研究进展[J]. 玻璃与搪瓷, 2002, 30(5): 53-58.
CHEN Guohua, LIU Xinyu. Recent achievements in research for cordierite-based glass ceramics [J]. *Glass and Enamel*, 2002, 30(5): 53-58.
- [12] 史志铭, 梁开明, 顾守仁. 液相烧结中液相成分对堇青石相变和陶瓷显微组织的影响[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(10): 27-29.
SHI Zhiming, LIANG Kaiming, GU Shouren. Influence of liquid composition on the cordierite transformation and microstructure of cordierite ceramics during liquid sintering [J]. *Journal of Tsinghua University: Sci and Tech Ed*, 2001, 41(10): 27-29.

(编辑 葛赵青 赵大良)