[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1087883A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93109196.9

[51]Int.Cl[5]

C03C 3/16

[43]公开日 1994 年 6 月 15 日

[22]申请日 93.7.30

[30]优先权

[32]92.8.3 [33]US[31]07/924,107

[71]申请人 康宁玻璃公司

地址 美国纽约州

[72]发明人 艾特肯·加德纳·布鲁斯

布克班德·克雷格·达纳

莫雷纳·迈克尔·罗伯特

格林·埃德娜·玛格丽特

[74]专利代理机构 上海专利事务所

代理人 吴惠中

C03C 3/21 C03C 8/24

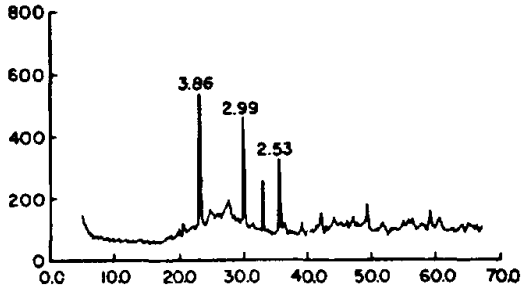
C03B 23/217 H01J 9/26

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 无铅封接玻璃

[57]摘要

无铅的 $SnO-ZnO-P_2O_5$ 玻璃含有 25—50 摩尔百分数的 P_2O_5 及 SnO 和 ZnO，SnO：ZnO 的摩尔比率范围为 1：1—5：1。任选地，该类玻璃可含有总量多至 20 摩尔百分数的调节氧化物，此调节氧化物可包括多至 1—5 摩尔百分数的 SiO_2、多至 20 克摩尔的 B_2O_3 和多至 5 摩尔百分数的 Al_2O_3，还可含有一种或多种选自 1—5 摩尔百分数的锆石和/或氧化锆及 1—15 摩尔百分数的 R_2O 组合的结晶促进剂。



权 利 要 求 书

1. 一种无铅的$SnO-ZnO-P_2O_5$玻璃，其特征在于以氧化物摩尔百分数为基础计的组成是主要含有25－50%P_2O_5加上SnO和ZnO，SnO：ZnO的摩尔比率范围为1：1—5：1。

2. 如权利要求1所述的磷酸盐玻璃，其特征在于该玻璃的组成还含有至少一种选自多至5摩尔百分数SiO_2、多至20摩尔量百分数B_2O_3和多至5摩尔百分数Al_2O_3的组合的调节氧化物，这种调节氧化物的总量不能高于20摩尔百分数。

3. 如权利要求1所述的磷酸盐玻璃，其特征在于P_2O_5含量为29—33摩尔百分数。

4. 如权利要求1所述的磷酸盐玻璃，其特征在于SnO：ZnO的摩尔比率范围为1.7：1—2.3：1。

5. 如权利要求1所述的磷酸盐玻璃，其特征在于在其组成还含有至少一种结晶促进剂，它选自1—5摩尔百分数锆石和/或氧化锆以及1—15摩尔百分数碱金属氧化物的组合。

6. 如权利要求5所述的磷酸盐玻璃，其特征在于所选的结晶促进剂为7—5摩尔百分数锆石。

7. 如权利要求6所述的磷酸盐玻璃，其特征在于该玻璃还含有0.001—0.1摩尔百分数的铂粉末。

8. 如权利要求6所述的磷酸盐玻璃，其特征在于该玻璃的组成还含有1—15摩尔百分数的碱金属氧化物。

9. 如权利要求1所述的磷酸盐玻璃，其特征在于它含有P_2O_5、SnO和ZnO。

10. 如权利要求1所述的磷酸盐玻璃，其特征在于含有一种封接粘着促进剂，它选自多至5摩尔百分数WO_3、多至5摩尔百分数

MoO_3和多至0.10摩尔百分数金属Ag的组合。

11. 一种含有无铅的$SnO-ZnO-P_2O_5$玻璃料作为有效成分的封接材料，其特征在于此玻璃料的组成以氧化物为基础的摩尔百分数计主要是25—50%P_2O_5加上SnO和ZnO，SnO：ZnO的摩尔比率范围为1：1—5：1。

12. 如权利要求11所述的封接材料，其特征在于$SnO-ZnO-P_2O_5$玻璃料在其组成中还含有总量为15%的至少一种结晶促进剂，它选自1—5摩尔百分数锆石和/或氧化锆、1—15摩尔百分数碱金属氧化物和锆与0.001—0.01摩尔百分数铂粉混合物的组合。

13. 如权利要求11所述的封接材料，其特征在于还含有一种封接粘着促进剂，选自多至5摩尔百分数WO_3、多至5摩尔百分数MoO_3和多至0.10摩尔百分数的金属Ag。

14. 如权利要求11所述的封接材料，其特征在于还含有一种具有低热膨胀系数的研磨添加剂，以降低在熔融封接中玻璃料的热膨胀有效系数。

15. 如权利要求14所述的封接材料，其特征在于研磨添加剂是β-石英晶体颗粒。

16. 如权利要求14所述的封接材料，其特征在于研磨添加剂是含有至少一种选自Mg、Al、As、Co、Fe、Zn和Zr的阳离子的焦磷酸盐晶体材料的颗粒。

17. 一种由至少二个组件构成的组合物件，其特征在于其组件是通过一个熔融封接所连接，而该封接则是含有$SnO-ZnO-P_2O_5$封接玻璃料作为有效成分的封接材料的熔融产物，其组成以氧化物为基础计的摩尔百分数，主要是25—50% P_2O_5加上SnO和ZnO，SnO：ZnO的摩尔比率范围为1：1—5：1。

18. 如权利要求17所述的物件，其特征在于其封接材料还含有一种具有低热膨胀系数的研磨添加剂，以降低熔融产物的热膨胀有

效系数。

19. 如权利要求17所述的物件，其特征在于其熔融封接至少是部分晶态的。

20. 如权利要求17所述的物件，其特征在于其两个组成部件为阴极射线管的锥体和面板。

21. 一种制备权利要求19的至少部分晶态的封接的方法，其特征在于包括玻璃批料的配方、混合以及熔制，该玻璃具有的组成主要包含25—50摩尔百分数P_2O_5加上SnO和ZnO，SnO：ZnO的比率范围为1：1—5：1，且至少含一种选自1—5摩尔百分数锆石和/或氧化锆和1—15摩尔百分数R_2O组合的结晶促进剂，从熔液制备封接玻璃料，形成含有该玻璃料的封接材料，将封接材料施加于封接表面，然后在400—450 ℃范围加热一段时间以与该表面形成封接。

说　明　书

无铅封接玻璃

本发明涉及用作中温封接玻璃料的S_nO-Z_nO-P_2O_5玻璃，该玻璃在封接中呈玻璃态或结晶态。

将一些组件利用一个熔融的玻璃密封连接起来形成一个组合物件是一种已经成熟的技术。尤其是，已经开发了许多特种封接玻璃用于玻璃件的互相连接，或用于玻璃件与金属、合金或陶瓷的连接。

在形成熔融型封接中，必须将封接材料加热至一定温度，在该温度下材料变软，对封接表面湿润并形成粘着而密封的连接。对于许多用途，人们希望使封接温度保持得尽可能低。这对于通常使用热敏性元件或涂层的电器件或电子器物件尤需如此。

因此，人们对于铅玻璃用低温封接玻璃曾给预了很大的注意。例如，在美国专利号2,642,633(Dalton)中披露了具有软化点范围为430—500℃、热膨胀系数范围为70—90×10^{-7}/℃的稳定封接玻璃。以后的研究则集中于经受热析晶或结晶的铅锌硼酸盐型玻璃。为探寻阴极射线管封接材料，对这些玻璃进行了充分试验。

对于许多封接和涂层的应用，是以粉末的形式使用玻璃，称作玻璃料。这种应用的一种是在阴极射线管的面板和锥体之间形成一个密封。封接玻璃料通常与有机载体如乙酸戊酯混合以形成可流动的即可挤压的糊剂。再将这种混合物施加于封接表面，如锥体件或面板件的外缘。人们还知道，可将磨碎添加剂加入玻璃料混合物中，其主要目的在于调节和/或控制密封中的热膨胀极限系数。

用于连接阴极射线管部件，尤其是锥体和面板的封接玻璃料具有一系列要求。主要的要求是在最高温度440—450℃下玻璃的良好

流动性，以及在密封中具有较低的剩余应变。而后者通常要求热膨胀系数(CTE)为约 $100\times10^{-7}/℃$。

除了流动性和膨胀相容性外，封接玻璃还应具有其它一些良好的性质。这些性质包括对被封接玻璃部件的良好湿润性，在废弃品处理中可溶于普通工业溶剂以及与有机载体的相容性。特别地，玻璃料应与乙酸戊酯相容，后者是目前商业上用作铅玻璃料块的载体。

玻璃料封接的工业过程还包括对于镀金属、抽真空或退火的后续(封接后)热处理。这种后续的热步骤通常是在低于封接操作的温度下进行的。然而，所述温度也可能高得足以使玻璃料密封产生粘性形变。这会引起被密封部件的变形和错位。由于这些原因，可使用析晶玻璃料，它在封接步骤的起始阶段可产生较大范围的玻璃态流动。此后，玻璃料发生结晶以形成一种可抵抗任何后续热处理而不引起变形的刚性、抗形变的材料。

通常，用于封接阴极射线管的玻璃料为铅锌硼酸盐封接玻璃，可以是结晶性的和不结晶性的。这些玻璃曾经长时间使用，证实是非常有效的。尽管如此，人们还希望有一种具有铅锌硼酸盐玻璃的所有良好性质、但具有较低封接温度的封接玻璃料。而且，为健康和安全计，人们在致力于尽量避免铅化合物的使用。

因此，本发明的基本目的就是提供一种无铅封接玻璃料。更进一步的目的是提供一种具有适合于在阴性射线管的锥体和面板之间形成熔融封接的性质的无铅玻璃。另一个目的是提供一种可改变新型无铅玻璃的有效 CTE 值的方法，从而可扩大其封接具有低 CTE 值部件的潜在用途。还有一个目的是提供一种在 400—450 ℃范围内可形成熔融密封的中温封接玻璃料。还有一个进一步的目的是提供一种可形成结晶的封接，但在结晶前于 450 ℃温度仍保持良好流动性质的、具有 CTE 值为 $100\times10^{-7}/℃$的无铅封接玻璃。

本发明的玻璃为无铅的 S_nO-Z_nO-P_2O_5 玻璃，以氧化物为基础的摩尔百分数，其组成基本上为 25—50% P_2O_5 加上 SnO 和 Z_nO，S_nO：Z_nO 摩尔比范围为 1：1—5：1。

本发明进一步是一种封接材料，它含有一种用作有效成分的无铅的 S_nO-Z_nO-P_2O_5 玻璃料，以与氧化物为基础的摩尔百分数计，其组成基本上为 25—50% P_2O_5 加上 S_nO 和 Z_nO，S_nO：Z_nO 的摩尔比率为 1：1—5：1。

本发明还在于研制一种由至少二个部件组成的组合物件，这些部件由一个熔融密封连接；即封接材料的熔融物质含有一个 S_nO-Z_nO-P_2O_5 封接玻璃料作为其有效成分，此氧化物为基础的摩尔百分数计，其组成基本上为 25—50% P_2O_5 加上 S_nO 和 Z_nO，S_nO：Z_nO 的摩尔百分比范围为 1：1—5：1。

本发明还包括了一种制备最少是部分结晶的密封的方法，此方法包括玻璃批料的配方、混合和熔融，该玻璃的组成基本上含 25—50 摩尔百分数。P_2O_5 加上 S_nO 和 Z_nO，S_nO：Z_nO 的比率范围为 1：1—5：1，并且还有至少一种结晶促进剂，它选自 1—5 摩尔百分数锆石和/或氧化锆及 1—15 摩尔百分数 R_2O（Li_2O 和/或 Na_2O 和/或 K_2O）的组合，经熔融产生一种封接玻璃料，形成一种含有该玻璃料的封接材料，将此封接材料施加于封接表面，在 400—450 ℃范围内加热一段足够时间使与表面形成封接。

请注意披露了磷酸锌玻璃的下列诸美国专利：

No. 2,400,147(Hooley)描述了一种含有 S_nO 和 M_nO 作为荧光剂的有荧光性的磷铅酸锌玻璃。

No. 4,940,677(Beall 等) 披露了可任意含有多种氧化物的 R_2O-Z_nO-P_2O_5玻璃，其中一种氧化物可为 S_nO，多至 35% 摩尔。该类玻璃的转变温度低于 450 ℃。

No. 5,021,366(Aitken)披露了一种用于模制玻璃透镜的 R_2O-

Z_nO-P_2O_5 玻璃。该玻璃可以含有多至 20 摩尔百分数 S_nO 以增加折射指数。

No. 5,071,795(Beall 等) 披露了一种可任选含有多至 10 摩尔百分数 S_nO 的 R_2O-Z_nO-P_2O_5 玻璃。该玻璃的转变温度低于 350 ℃。下列美国专利披露了封接用的玻璃和混和物：

No. 3,407,091(Busdiecker) 披露了用于将金属封接于金属或玻璃的一些 R_2O-Al_2O_3-Z_nO-P_2O_5 玻璃。

No. 4,314,031(Sanford 等) 披露了具有很低转变温度的锡磷氧氟化物玻璃。

No. 5,089,445(Francis)披露了具有焦磷酸镁晶体结构的焦磷酸盐在降低硼酸铅封接玻璃的有效 CTE 值方面的用途。

No. 5,089,446(Cornelius 等) 披露了研磨添加剂，包括焦磷酸盐，用来降低 Sanford 等玻璃的有效 CTE 值。

在附图中：

图 1 是本发明的结晶的玻璃料的 X-射线强度的图示。

图 2 是本发明的供比较的未结晶玻璃料的 X-射线强度的图示。

本发明的大部分是以主要含 P_2O_5、S_nO 和 Z_nO 的玻璃类的发现为基础。本发现还进一步基于发明了这类玻璃能提供非常有效的中温(400—450℃) 封接玻璃，尤其是以玻璃料形式。这类玻璃虽然其应用领域不受限制，但特别有价值的是作为目前用作中温封接玻璃的高含铅封接玻璃的替代物。这类玻璃的主要特点在于其不含铅。

人们熟知，卤化物尤其是氟化物能使玻璃软化并因此降低其封接温度。因此，本发明的玻璃可任意地含有多达 10 摩尔百分数的卤化物。然而，当产物必须在真空下操作，如在阴极射线管中，就会担心这些含卤化物的玻璃可能在烘焙过程中放出气体。所以，对于阴极射线管，较佳的是这些玻璃不含卤化物。

人们还知道，碱金属氧化物(R_2O) 的存在也会使玻璃软化。这

些添加剂也会增加对封接表面的湿润性。然而，它们会增加热膨胀系数和/或降低其耐风化的性能。而且，在电学应用中，玻璃中的碱会对其电学性质有不利的影响，并会产生迁移。因此，虽然在本发明的玻璃中 R_2O 的允许上限可多至 15 摩尔百分数，但我们认为较佳的是不超过 10 摩尔百分数，而且本发明的玻璃的特点在于它可以是无碱的。

其它可任选的添加剂包括多至约 5 摩尔百分数的 SiO_2 以降低热膨胀系数，多至约 20（但较佳的是不超过 10）摩尔百分数的 B_2O_3 以使玻璃软化，以及多至约 5 摩尔百分数的 Al_2 以增加其耐用性。该类玻璃还含有多至 5 摩尔百分数的 R'O（其中 R' 为一种或多种碱土金属），多至 10 摩尔百分数的一种或多种卤素，以及多至 5 摩尔百分数的一种或多种 TiO_2、Z_rO_2 和 Nb_2O_5。所有这些可任选的氧化物组分（即除了 SnO、ZnO 和 P_2O_5 以外的组分）的总量不应超过 20 摩尔百分数。

对于本以明的一个关键要求是该玻璃应处于还原状态，即锡主要以亚锡离子（Sn^{+2}）状态存在。为此，将锡以亚锡离子形式即作为黑锡（SnO）加入玻璃配料中。或者，如果使用轻锡（SnO_2）则应加入还原剂如蔗糖以确保锡主要以二价态（SnO）形式存在。然而，必须注意不能使用太剧烈的还原条件，以避免锡进一步还原成金属。当有 SnO_2 大量存在，玻璃料当被加热至封接温度时会过早结晶。结果，玻璃料就不能流动并湿润封接表面，而这是强封接所需要的。

当 P_2O_5 含量范围为由正磷酸盐中含量即 25 摩尔百分数 P_2O_5 至偏磷酸盐中含量即 50 摩尔百分数 P_2O_5 时，会良好地形成玻璃。

对于用于封接部件用的玻璃料，我们希望该玻璃含有 29—33 摩尔百分数 P_2O_5。较低 P_2O_5 含量的玻璃料会在封接操作中产生不稳定的和再现性不好的流动形为。具有较高 P_2O_5 含量的玻璃料可产生全玻璃态的封接，即在封接中不产生结晶。而且，具有如此高

P_2O_5 含量的玻璃其抗化学侵袭的性能较差。

如前所述，工业封接应用一般涉及随后的再加热步骤。特别有意义的应用之一为在阴极射线管内的锥体和面板之间的封接。该管在后续的操作如烘焙中可被再加热至 325—375 ℃的温度范围。在这些温度下，一个全玻璃封接会软化到以致产生了玻璃流动，使阴极管部件产生错位。

这就要求一种刚性的结晶化封接，即在那些再加热过程中会避免玻璃流动。该要求就导致了对于在封接步骤期间发生玻璃结晶过程的研究。更具体点说，我们导找了一种在全部结晶前直至 450 ℃时仍保持良好玻璃流动性质的延迟结晶过程。

现已发现，通过将锆石($ZrSiO_4$)或氧化锆(ZrO_2)加入玻璃配料中就可实现 S_nO-Z_nO-P_2O_5 体系玻璃料中的结晶过程。这二种物质(其量为 1—5 摩尔百分数时）是起一种促进结晶的内部成核剂的作用。在二者中 $ZrSiO_4$ 更为有效。

还可以通过加入 1—15 摩尔百分数的 R_2O 以引起结晶过程。这类碱金属氧化物看来是在前体玻璃中引起了玻璃在玻璃中的相分离过程。这就为成核和结晶提供了位置。

碱金属氧化物在促进结晶方面效果差于 $ZrSiO_4$ 和 ZrO_2。然而，令人惊奇的是，当碱金属氧化物与 $ZrSiO_4$ 或 ZrO_2 一起加入 S_nO-Z_nO-P_2O_5 玻璃时，该混合物提供了一个比单独使用锆化合物情况下更高的结晶量。

与锆石一道加入的微量铂粉协同地产生了在 S_nO-Z_nO-P_2O_5 玻璃中得到最高结晶度的作用。然而，当仅用铂时，并不能增加任何结晶度。铂的用量非常小，其上限取决于成本。我们发现 0.001—0.1 摩尔百分数已是有效的。

铂和锆石的结合使用是特别希望的，这是因为不仅可得到较高的结晶度，而且还可延迟结晶过程。这样，将加有铂和锆石的玻璃

流动性试验块加热至450℃，并保持1小时。在保持时间的起始阶段发生了流动现象，此试验块变成玻璃状的形态，表明它仍全部是玻璃态的。在接近保持期间结束的时候，此试验块的表面才产生一种起纹理的现象，这表明已发生了结晶过程。

前述的结晶促进剂必须通过熔融加入到前体玻璃中；若它们是在研磨混合配料时加入，则是无效的。而且，对于另外一些玻璃有效的其它成核剂对于促进本发明玻璃的结晶过程则是无效的。

通过上述二种方法加入锆化合物或碱金属氧化物中的任一种得到的结晶度，再要提高结晶度的具体办法发现有许多种。一种办法是将S_nO：Z_nO的摩尔比率降至1.8：1。另一办法是用P_2O_5的含量在29—30%范围。又另一种办法是使用平均粒度为10—20微米的玻璃料。

将WO_3、MoO_3和/或银金属加入S_nO-Z_nO-P_2O_5玻璃配料中对于由该玻璃制得的封接玻璃料的粘着性能，可产生非常有利的效果，尤其是对苏打-石灰-二氧化硅玻璃的封接。其熔融于玻璃中的量曾达至5摩尔百分数MoO_3、5摩尔百分数WO_3和/或0.10摩尔百分数Ag（相应于5.5重量百分数MoO_3、8.7重量百分数WO_3和0.08重量百分数Ag金属）。

形成稳定玻璃的S_nO/Z_nO摩尔比率范围很广。为了在玻璃熔制和冷却期间一直不产生析晶，较佳的比率范围为1：1—5：1。对于最佳流动性和封接的耐用性，较佳的范围为1.7：1—2.3：1。该比率也是以摩尔百分数为基础。

当本发明的玻璃熔结成玻璃料形式以模拟封接时，热膨胀系数范围通常为95—115×10^{-7}/℃。无论熔结料是全玻璃态的或是有部分结晶态的，都可得到这些值。

全玻璃态的料或由玻璃态和一种未知晶体相组成的料都可得到最好的流动性。该未知晶体相的特征在于其X—射线衍射(XRD)有

3.86Å的最大峰。该特定化合物容易形成于P_2O_5含量为25—33摩尔百分数的情况下。当存在着另一个结晶相(3.41Å的XRD最大峰)时，玻璃料就呈现非所希望的不佳流动性。该3.41Å相可能是一种二次结晶产物，它干扰了封接用玻璃料所需的很大范围的玻璃态流动。

在P_2O_5范围为25—28摩尔百分数的玻璃料中，曾有时产生这种不希望有的3.41Å相；它的存在与否看来对Sn^{+2}/Sn^{+4}比率很敏感。当P_2O_5含量等于和超过约29摩尔百分数时，很少观察到这种相。曾经将偏磷酸锌玻璃与各种S_nO和S_nO_2的混合物在400℃—600℃长时间进行反应，以企图合成“好”的3.86Å相，或“差”的3.41Å相，但均未成功。

初步的评估实验证实了：S_nO-Z_nO-P_2O_5玻璃料具有极好的440℃流动性以及与商用锥体玻璃良好的膨胀相容性。另外，据报道这种玻璃料对于乙酸戊酯且有可接受的化学的和物理的相容性。并且观察到它对于阴极射线管玻璃具有良好的湿润性。最后，玻璃料/乙酸戊酯糊剂的焙烧样品在导电性试验中具有非常可接受的漏电水平(测得的电流强度<0.1nÅ)。

结合表I可进一步描述本发明，该表记录了一组说明本发明的玻璃组合物。热膨胀系数(CTE)是在室温和250℃之间的平均膨胀变化。所示的数值乘上10^{-7}/℃就是实际测得的数值。应变点(St.Pt.)和退火点(An.Pt.)以℃表示。该表还显示了在450℃封接中的玻璃流动的好坏表中的缩写Ex.表示流动性极好。

在表IA中的组成是从玻璃配方计算出的以氧化物为基础计摩尔百分数。其相应的重量百分数组成列于表IB中。由于这些成分之和接近100,所以可以视作百分数。表IC记录了所示组成的玻璃的相应性质。

如前所述，锡必须主要以亚锡离子(+2)状态存在。然而，习惯

上以 S_nO_2 计算锡的含量，在此也采用这种惯例。要理解的是，这会导致氧化锡的值产生大到10% 的偏差，实际偏差的大小，随其还原程度而异。

表 IA（摩尔%）

	1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5	33.0	31.3	31.3	30.3	47.5	27.5	30.0
ZnO	22.3	22.6	22.6	21.9	19.4	24.2	18.9
XnO_2	44.7	45.3	45.4	43.9	33.1	48.3	51.1
Al_2O_3	—	0.8	—	—	—	—	—
TiO_2	—	—	0.7	—	—	—	—
B_2O_3	—	—	—	3.8	—	—	—

表 IA（摩尔%）

	8	9	10	11	12	13	14
P_2O_5	31.3	31.2	29.0	33.3	30.3	33.3	33.3
Zn_O	20.8	22.6	20.9	23.3	20.0	28.3	31.3
S_nO	45.7	45.2	41.9	33.3	45.0	33.3	33.3
CuO	2.0	—	—	—	—	—	—
CaO	—	0.5	—	10.0	—	2.5	—
BaO	—	—	—	—	—	2.5	—
SrO	—	0.5	—	—	—	—	—
Al_2O_3	—	—	0.7	—	—	—	—
WO_3	—	—	—	—	5.0	—	—
Nb_2O_5	—	—	—	—	—	—	2.0
Cl	—	—	5.6	—	—	—	—
F	—	—	1.9	—	—	—	—

表 IB（重量%）

	1	2	3	4	5	6	7
P_2O_5	35.4	33.6	33.7	33.1	50.7	29.7	31.6
ZnO	13.7	14.0	14.0	13.8	11.9	15.0	11.4
S_nO_2	50.9	51.8	51.9	51.0	37.5	55.3	57.1
Al_2O_3	—	0.6	—	—	—	—	—
TiO_2	—	—	0.5	—	—	—	—
B_2O_3	—	—	—	2.1	—	—	—

表 IB（重量%）

	8	9	10	11	12	13	14
P_2O_5	33.8	33.6	31.4	38.8	30.8	37.7	36.9
Z_nO	12.8	14.0	12.7	15.5	11.8	18.3	19.8
S_nO_2	52.1	51.8	47.9	41.1	49.0	39.9	39.1
CuO	1.2	—	—	—	—	—	—
CaO	—	0.2	—	4.6	—	1.1	—
BaO	—	—	—	—	—	3.1	—
SrO	—	0.4	—	—	—	—	—
Al_2O_3	—	—	0.6	—	—	—	—
WO_3	—	—	—	—	8.4	—	—
Nb_2O_5	—	—	—	—	—	—	4.1
Cl	—	—	5.6	—	—	—	—
F	—	—	1.9	—	—	—	—

表 IC

	1	2	3	4	5	6
CTE(RT－250)	104.2	100.8	101.9	95.9	—	—
应变点(℃)	257	283	—	316	—	—
退火点(℃)	278	304	—	332	—	—
流动性(450℃)	极好	极好	极好	良好	极好	极好

表 IC

	7	8	9	10
流动性(450℃)	极好	极好	极好	极好

基于这些组成的玻璃配料是容易得到的原料制备的。这些原料包括磷酸铵、氧化锌和黑锡(SnO)。其它可产生氧化物的原料也可采用。例如，磷酸铵可以全部地或部分地被磷酸(H_3PO_4)替代。还有，轻锡(SnO_2)连同蔗糖，或焦磷酸锡($Sn_2P_2O_7$)也可用作氧化锡(S_nO)的源。

玻璃配料经球磨后得到均匀混合物，再加入到有盖的二氧化硅坩埚中。每批配料在温度范围 90℃—100℃下熔制 2—4 小时。将熔液倾入钢辊间淬冷成碎的薄片。将薄片收集并球磨成具有平均粒度为约 20 微米的粉末状玻璃料。对于每种组成，是以玻璃料的形式进

行实验评估，这是因为从大块玻璃上得到的数据如粘度或膨胀数据在预测玻璃的性能上往往是不合适的。

表II列出了一系列加入有促进结晶作用的各种添加剂的S_nO—Z_nO—P_2O_5玻璃组成。表IIA是与摩尔表示的组成，而表IIB则以重量表示相同的那些组成。在每个组成中基本组分（S_nO 、P_2O_5和Z_nO）的总量接近100，而添加剂是超过的值。

表IIA（摩尔%）

	15	16	17	18	19	20
P_2O_5	31.5	31.5	31.5	30.3	29.5	31.5
Z_nO	22.8	22.8	22.8	24.7	23.5	22.8
S_nO_2	45.7	45.7	45.7	45.0	41.0	45.7
Li_2O	—	—	1.5	1.5	3.0	1.5
Na_2O	—	—	1.5	1.5	3.0	1.5
$ZrSiO_4$	—	2.0	1.5	1.5	—	—
ZrO_2	—	—	—	—	—	1.5
峰高						
3.86A	0	276	365	454	267	299
2.99A	0	225	237	342	185	156
2.53A	0	166	193	240	137	117

表IIB（重量%）

	15	16	17	18	19	20
P_2O_5	33.8	33.8	33.8	31.8	34.2	33.8
ZnO	14.0	14.0	14.0	14.9	15.5	14.0
SnO_2	52.1	52.1	52.1	50.2	50.3	52.1
Li_2O	—	—	0.3	0.3	1.5	0.7
Na_2O	—	—	0.7	0.7	1.5	0.7
$ZrSiO_4$	—	2.7	2.0	2.0	—	—
ZrO_2	—	—	—	—	—	0.9

将玻璃批料如上述进行配方、混合和熔制。将如此制得的玻璃淬冷以得到玻璃碎片再经研磨得到粒度为约20微米的玻璃料。将每种玻璃料装入模中并干压成原始直径为0.5英寸的流动试验块。将这种试验块置于耐火底座上，经受1小时的450℃标准熔结程序。根据熔洁试验块的情况目测决定其流动度，以进行初步筛选。

进一步将每种玻璃料的其余部分压成棒，并用于处理流动试验块相同的过程进行熔结。熔结后的试验块和棒均用XRD检查。在大多数情况下，得到一个单独的未鉴别的结晶相，其主要的XRD峰在3.86Å、2.99Å和2.52Å处。经测定它是一种Sn-Zn磷酸盐化合物，但其晶体类型未能鉴定。表IIA中的XRD峰高栏表示了观察到的XRD峰强（计数/秒）。峰强的相对值给出了结晶势的粗略比较。如数据所示，最大的结晶势以及因而观察到的最大结晶程度都是实施例14的玻璃。在该实施例中，加入锆石和碱金属氧化物，并使用了比较低的P_2O_5含量以及SnO/Z_nO比率。

图1图示了实施例18的熔结玻璃料的XRD分析。在该图中，上述三个峰的优势是很明显的。图2表示了基础玻璃即表II中实施例15玻璃的熔结料的扫描图。该扫描图中没有任何峰，这是样品中没有结晶度的特征。在图中，以用每秒计数次表示的X—射线强度作为纵轴，以用2θ表示的折射角（对于铜辐射）作为横轴。

本发明玻璃料在440℃的良好流动性使它们特别适用于阴析射线管生产的封接玻璃料。要被封接的阴极射线管玻璃部件的线膨胀系数可能低于本发明的封接玻璃料的值$95-115\times10^{-7}/℃$。如果是这样，可在研磨时加入低膨胀添加剂弥补之。

一种特别适于用作研磨添加剂的材料这β-石英固溶体。该材料晶体的CTE值在零值附近。该材料的令人惊讶的效果可从以下试验看出，即将5%和10%（重量）的这种研磨添加剂加入到具有表I实施例1的组成的玻璃料中，结果将实际CTE值$104.2\times10^{-7}/℃$分别变成有效值$95.8\times10^{-7}/℃$和$84.2\times10^{-7}/℃$。

本工作中使用的β-石英固溶体晶体的来源是具有平均直径的20微米的颗粒。这些颗粒是将Corning Incorporated，Corning，New York生产的、商标为VISIONS®的微晶玻璃、烹饪器皿的碎片加以球磨得到的。其组成包括在美国专利No.4,018,612(Chyung)中的

的该微晶玻璃材料在体积百分数上大于90% 是结晶态的。β-石英固溶体基本上是其中唯一的结晶相。

为降低封接玻璃料的膨胀系数的技术所熟知的其它球磨添加剂如堇青石和锆石均可加入本发明的玻璃料中。然而，这些材料需约15—30%才能将膨胀系数减少至所要求的范围。而这样多的含量对玻璃料的流动性产生了不利的影响。因此，在本发明玻璃料中可使用的研磨添加剂应具有非常低的线膨胀系数，从而使被加入添加剂的量不超过约15%(重量)。这些材料包括β-锂辉石固溶体、Invar 合金(64%铁/36%镍)、β-锂霞石固溶体、熔融石英以及 VYCOR ®牌96%SiO_2玻璃。

在美国专利No. 5,089,445(Francis)中描述了具有焦磷酸镁晶体结构的焦磷酸盐晶体材料可用作具有低热膨胀系数的研磨添加剂。在其中披露的焦磷酸盐研磨添加剂含有至少一种选自镁、铝、砷、钴、铁、锌和锆的阳离子。

现已发现，这些焦磷酸盐材料也能有效地降低本发明玻璃的膨胀系数。由于这些材料比较少量的加入就可提供适合于与较低膨胀系数的材料使用的封接混合物，所以它们是尤其适用的。它们包括膨胀系数为约 65×10^{-7}/℃的氧化铝、膨胀系数数量级在 $35-55\times10^{-7}$/℃的硼硅酸盐玻璃以及膨胀系数为 40×10^{-7}/℃的硅。

当焦磷酸盐用作研磨添加剂时，其颗粒大小应在10和25微米之间，当小于10微米，降低有效CTE 值的转换过程不会发生。当大于25微米，就有在封接中生成裂缝的倾向。通过加入粉末状的 Invar 可以在某种程度上减弱这个倾向。

典型的一个实施例是用于封接于氧化铝的封接材料，它的制法是将10克实施例 1 的玻璃、0.8 克 $MgCoP_2O_7$ 和 3.0 克 Invar 粉进行干混。将这种封接材料施加于与氧化铝膨胀性质相同的玻璃上面。然后在430 ℃加热使玻璃熔化制成一个封接。偏光测定法显示了从

玻璃转变混度 Tg 冷却至室温时熔融封接和玻璃之间在膨胀特性上是配合的。

说　明　书　附　图

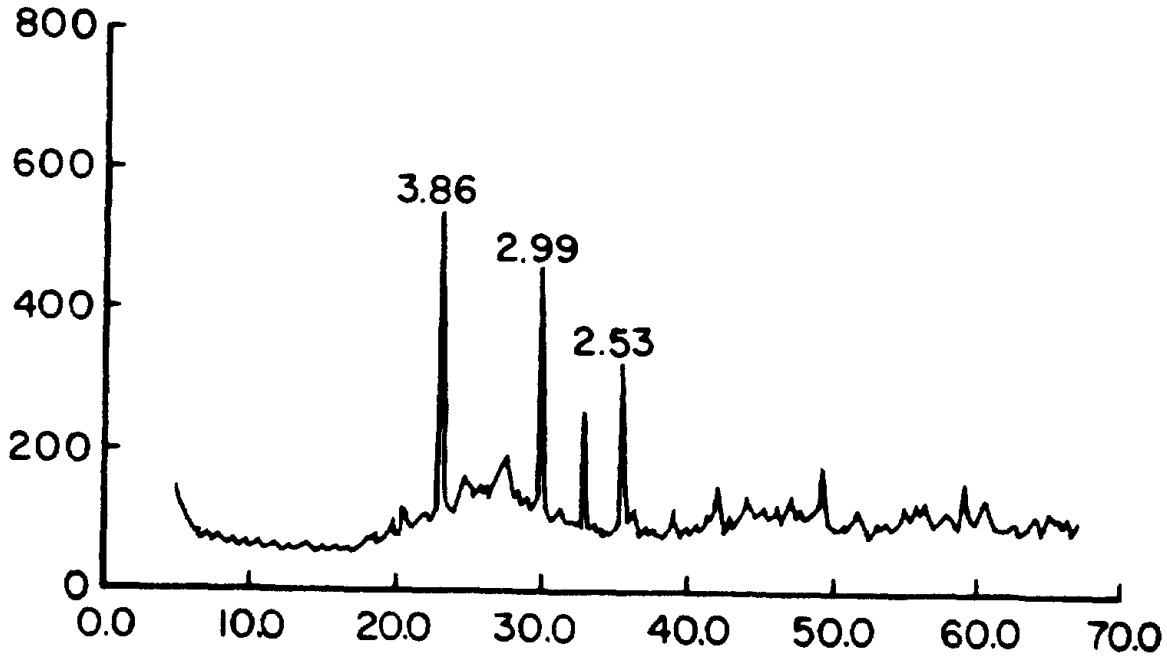


图　1

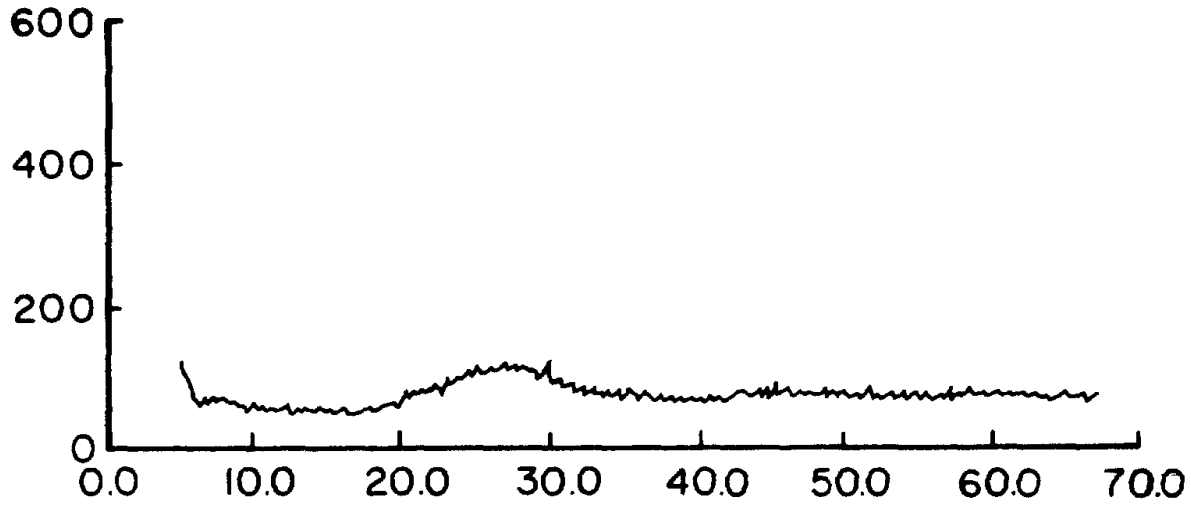


图 2