

Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料连接 Li-Ti 铁氧体
接头的电磁性能分析

林盼盼¹, 林铁松¹, 何 鹏¹, 赵梦圆¹, 戴登峰²

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点试验室, 哈尔滨 150001; 2. 绍兴市天龙锡材有限公司, 绍兴 312001)

摘 要: 将 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料用于连接 Li-Ti 铁氧体, 分别采用 X 射线衍射分析仪和扫描电子显微镜表征连接件相组成和界面形貌, 同时表征其磁性能和介电性能, 研究连接过程对其电磁性能的影响. 结果表明, Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料连接 Li-Ti 铁氧体的效果较好, 连接界面无孔洞、裂纹等缺陷. 随着连接温度升高, 焊缝宽度减小, 焊缝中开始出现白色 Bi₅Ti₃FeO₁₅ 相且数量逐渐增多. 较低的连接温度和玻璃焊缝及 Bi₅Ti₃FeO₁₅ 相的引入均不会影响连接件的磁性能. 玻璃焊缝的引入同样不会影响连接件的介电常数, 但会增加连接件的介电损耗. 焊缝中的 Bi₅Ti₃FeO₁₅ 相会同时增加连接件的介电常数和介电损耗.

关键词: Li-Ti 铁氧体; Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料; 微观组织; 磁滞回线; 介电性能

中图分类号: TG 425.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20151121001

0 序 言

由于锂铁氧体材料具有较高的电阻率和较低的介电常数、难击穿、可靠性高、温度稳定性好且成本低廉等特点^[1], 已广泛应用于多种微波器件中, 如环行器、移相器、隔离器等. 随着航空航天技术和电子工业的不断进步, 微波器件不断向小型化、复杂化及高可靠性方向发展, 除了对铁氧体材料的要求更高外, 对器件制备过程中的铁氧体材料自身连接的要求也更加苛刻.

玻璃钎料具有较高的强度、较好的耐腐蚀性和绝缘性. 此外, 玻璃与陶瓷具有相似的化学键, 化学相容性很好^[2]. 玻璃钎料连接陶瓷的工艺简单, 成本较低. 目前, 玻璃钎料已用于连接多种陶瓷材料^[3-4]. 虽然目前将玻璃钎料用于连接铁氧体的相关报道较少, 但是玻璃已广泛应用于铁氧体材料的制备过程中^[5-6]. 前期的研究工作也表明, Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 无铅玻璃钎料可以用来连接 Li-Ti 铁氧体, 并获得较好的连接效果^[7].

文中主要研究使用 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料连接 Li-Ti 铁氧体时, 连接温度对连接件磁性能和介电性能的影响.

1 试验方法

Li-Ti 铁氧体和玻璃钎料的化学组成分别如表 1 和表 2 所示, 两者热膨胀系数分别为 $(6.5 \sim 10.0) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($50 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 和 $(5.4 \sim 9.0) \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ($50 \sim 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$). 连接之前, 使用内圆切割机将 Li-Ti 铁氧体切成尺寸为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm}$ 的小块. 然后用 1200 号砂纸将待连接表面 ($4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) 打磨平整后在丙酮中超声清洗 3 次, 每次 10 min, 烘干备用. 将玻璃钎料 (粒径 $d \leq 45 \text{ }\mu\text{m}$) 和松油醇按照 1:1 的体积比混合均匀, 然后通过丝网印刷的方式将膏状玻璃钎料均匀涂覆在待连接表面上. 两连接表面在进行装配之前, 需要在烘干箱中于 $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干 30 min. 连接过程在箱式电阻炉中进行, 连接工艺曲线如图 1 所示.

表 1 Li-Ti 铁氧体的化学组成 (摩尔分数, %)

Table 1 Chemical compositions of Li-Ti ferrite

Li ₂ CO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO	MnCO ₃
5 ~ 15	50 ~ 60	20 ~ 30	5 ~ 10	1 ~ 5

表 2 玻璃钎料的化学组成 (摩尔分数, %)

Table 2 Chemical compositions of glass braze

Bi ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	BaO	CaO
30 ~ 40	30 ~ 40	10 ~ 20	5 ~ 10	1 ~ 5	1 ~ 5

采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, Philips X'pert, Holland) 和 扫描 电 子 显 微 镜 (FESEM, Quanta200FEG, America) 表 征 接 头 的 相 组 成 和 界 面 形 貌.

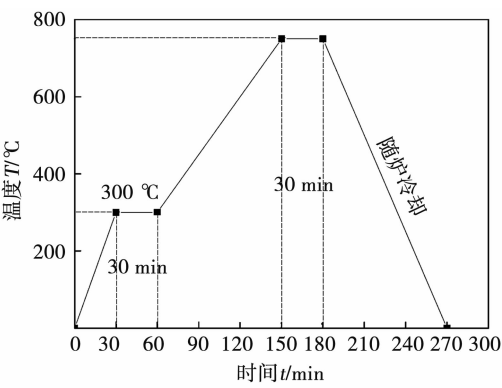


图 1 连接工艺曲线示意图

Fig. 1 Schematic of temperature profile of bonding

采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPSM 中的 VSM 模块测试样品磁滞回线,表征样品磁性能.采用电桥法 (AgilentE4980LCR, America) 测试样品的介电常数和介电损耗 (温度:25 °C ± 5 °C, 频率:20 Hz ~ 1 MHz).

2 结果与讨论

2.1 连接温度对 Li-Ti 铁氧体接头微观组织形貌的影响

不同连接温度下的 Li-Ti 铁氧体/玻璃钎料界面形貌如图 2 所示. 由图可知,不同连接温度均能获得较好的连接效果,界面处无孔洞、裂纹等缺陷. 这主要是因为玻璃钎料和铁氧体母材的热膨胀系数匹配较好,且两者化学键相似,化学相容性好. 由图 2 还可以看出,当连接温度从 675 °C 升高至 725 °C 时,玻璃焊缝的宽度从 46 μm 降至 24 μm,当温度继续升高至 750 °C 时,玻璃焊缝的宽度几乎保持不变. 这主要是因为当温度较低时,玻璃钎料的粘度随温度升高而减小,而当粘度减小至足够小时,则不会随温度的升高而继续减小^[8].

图 2 所示的另一个明显现象是当连接温度等于或高于 700 °C 时,焊缝中开始出现白色相,且随温度升高,该白色相的数量和长度明显增加. 为了确定该针状相的组成,对其进行 EDS 能谱分析,结果表明该白色针状相由元素 Fe, Bi, Ti 和 O 组成,其原子比为 1: 5: 3: 15. 同时分别对铁氧体母材、Li-Ti 铁氧

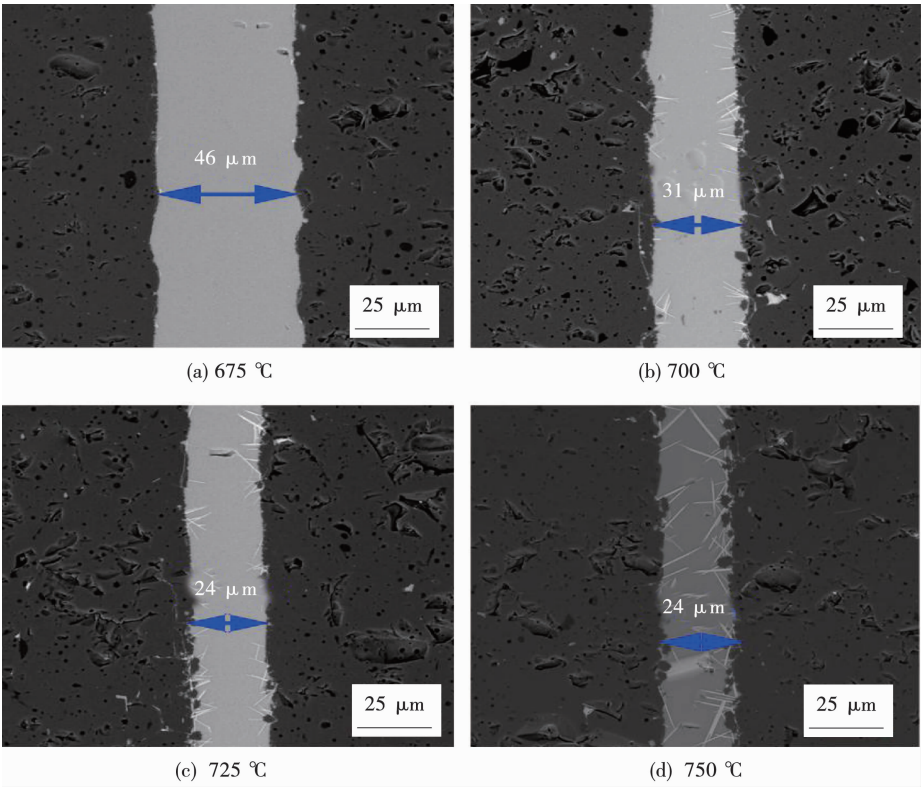


图 2 不同连接温度 Li-Ti 铁氧体/玻璃钎料连接接头的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrographs showing Li-Ti ferrite/glass braze interfaces bonded at different temperature for 30 min

体/玻璃钎料界面(连接温度为 750 ℃)进行 X 射线衍射分析,结果如图 3 所示. 结合能谱和 XRD 结果

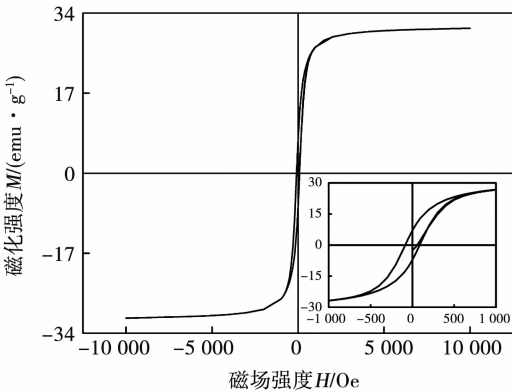
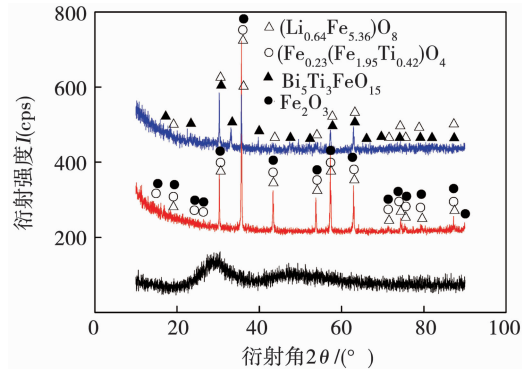
可以确定,该白色相为玻璃钎料和 Li-Ti 铁氧体母材的反应产物,其组成为 Bi₅Ti₃FeO₁₅. 前期的研究结果表明,Bi₅Ti₃FeO₁₅相可以在一定程度下强化接头,获得相对较高的连接强度^[7-8].

2.2 连接温度及界面反应对 Li-Ti 铁氧体磁性能的影响

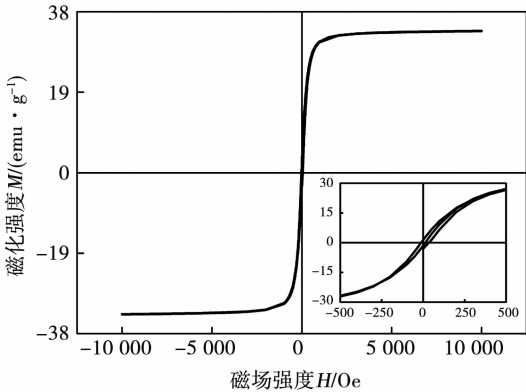
初始 Li-Ti 铁氧体和经 700 ℃ 热处理 Li-Ti 铁氧体的磁滞回线分别如图 4a,b 所示. 由图 4 可知,700 ℃ 热处理前后铁氧体的磁滞回线基本呈对称的“S”形状,且近似为过坐标原点的重合曲线,磁滞现象较小,热处理前后铁氧体均具备顺磁性,剩余磁化强度和矫顽力均很小. 由磁滞回线原点附近放大图可知,热处理前后铁氧体的饱和磁化强度 M_s 分别为 30.8 和 33.4 emu/g,其内禀矫顽力 H_{cj} 分别为 95 和 98 Oe. 由此可见,700 ℃ 的热处理制度基本不会影响铁氧体的磁性能. 因此,较低的连接温度对铁氧体磁性能的影响基本可以忽略.

图 3 玻璃钎料、Li-Ti 铁氧体和 Li-Ti 铁氧体/玻璃钎料界面的 XRD 衍射图谱

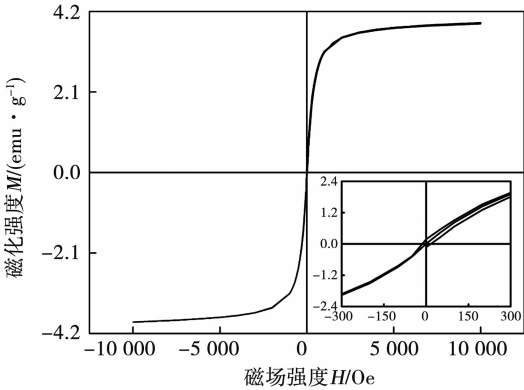
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of glass braze, Li-Ti ferrite, Li-Ti ferrite/glass braze interface bonded at 750 ℃



(a) 初始Li-Ti铁氧体



(b) 700 ℃/30 min热处理Li-Ti铁氧体



(c) 700 ℃/30 min热处理10.%Li-Ti铁氧体-90.%玻璃钎料混合粉末

图 4 磁滞回线

Fig. 4 Hysteresis loops

文中对 10% Li-Ti 铁氧体-玻璃钎料混合粉末进行 700 ℃ 热处理(热处理工艺曲线同焊接工艺曲

线),并测试热处理后混合粉末的磁滞回线,结果如图 4c 所示. 由图可知,相比热处理后铁氧体的磁性

能,热处理后混合粉末的磁性能恶化明显. 这主要是因为加入的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃钎料为非磁性物质,铁氧体中非磁性相的存在使其磁性能恶化^[5]. 由放大图可知,热处理混合粉末的饱和磁化强度 M_s 和內禀矫顽力 H_{cj} 分别为 3.9 emu/g 和 10 Oe. 考虑到该成分中仅含有质量分数 10% 的铁氧体,除去非磁性玻璃钎料的影响,可以认为铁氧体和玻璃钎料的反应扩散及反应产物白色 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 相对铁氧体母材磁性能的影响非常微弱. 考虑到连接件中玻璃钎料所占的比重较小,因此通过控制连接工艺,可以在不影响铁氧体母材磁性能的前提下尽量发挥界面反应产物 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 相对焊缝的增强作用,获得较好的连接效果.

2.3 连接温度界面对 Li-Ti 铁氧体接头介电性能的影响

初始及 700 °C 热处理 Li-Ti 铁氧体的介电性能如图 5 所示. 材料的介电性能取决于材料内部电介

质的极化过程,而电介质的极化方式主要有电子位移极化、离子位移极化、偶极子转向极化、热离子松弛极化及空间电荷(界面)极化五种极化方式. 由此可见,在测试频率范围内,样品介电性能的变化主要受弛豫型极化的影响. 由图 5 可知,初始铁氧体和热处理铁氧体具有相似的介电常数及介电损耗变化规律. 由图 5a 可知,热处理前后铁氧体的介电常数在低频时不稳定,存在多个谐振型尖峰,这主要是测试设备的噪声引起的. 当高频高于 1 kHz 时,热处理前后铁氧体的介电常数逐渐稳定于一个较小的定值,分别为 19 和 18. 这主要是因为在整个测试频率范围内,极化均能较快的建立,弛豫现象不明显. 由图 5b 可知,热处理前后铁氧体的介电损耗随频率的变化规律与介电常数类似,其在高频下的介电损耗分别为 0.003 和 0.006. 考虑到设备的测试精度,可以认为热处理对铁氧体介电性能的影响很小,即较低的连接温度几乎不会影响铁氧体母材本身的介电性能.

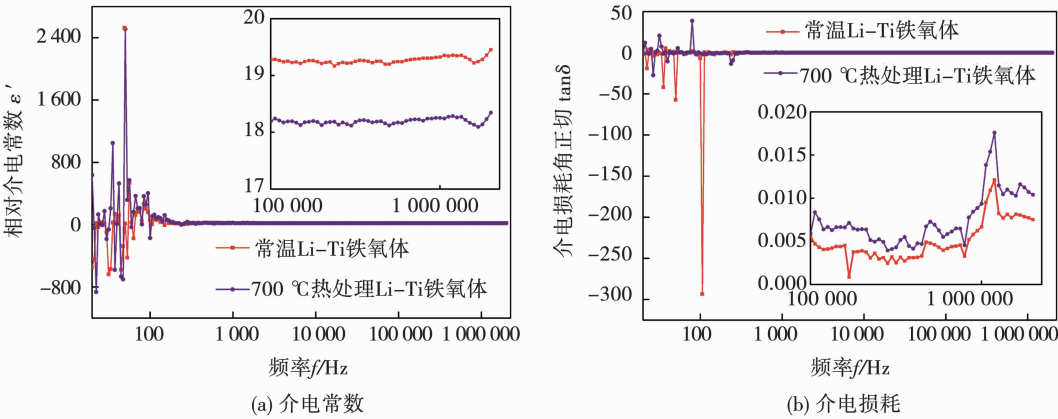


图 5 初始及 700 °C 热处理 Li-Ti 铁氧体的介电性能
Fig. 5 Dielectric property of original Li-Ti ferrite and Li-Ti ferrite heat-treated at 700 °C

在不同连接温度下获得的连接件的介电性能如图 6 所示. 由图可知,当频率升高时,连接件的介电常数和介电损耗均呈现明显的弛豫型下降趋势,这明显不同于铁氧体母材的变化规律(图 5). 这主要是因为玻璃焊缝及界面反应产物(异质相)的引入使得弛豫型极化的建立更慢,在较低的频率下就已经落后于测试频率的变化,弛豫现象明显. 频率越高,弛豫越明显,介电常数和介电损耗下降. 由图 6 可知,连接温度为 675,700,725 和 750 °C 的 Li-Ti 铁氧体连接件在高频下的介电常数分别为 18,26,24 和 31,介电损耗分别为 0.05,2.0,1.8 和 1.9.

由此可见,连接温度为 675 °C 的铁氧体连接件的介电常数与铁氧体母材相近,因此单纯引入玻璃焊缝几乎不会影响铁氧体连接件的介电常数. 但

是,当连接温度高于或等于 700 °C 时,连接件的介电常数明显增大. 这可能是因为当连接温度较高时,玻璃钎料与 Li-Ti 铁氧体母材发生界面反应生成 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 相,该界面反应产物可能具有高介电常数^[9]. 连接件可认为是由铁氧体母材和玻璃中间层构成的复相系统,根据李赫德涅凯对数定则^[10],即

$$\ln \epsilon = X_1 \ln \epsilon_1 + X_2 \ln \epsilon_2 + X_3 \ln \epsilon_3 + \dots$$
$$X_1 + X_2 + X_3 + \dots = 1 \tag{1}$$

式中: ϵ 为系统的介电常数; $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$ 分别为系统各组分的介电常数; X_1, X_2, X_3 为各组分的体积百分比.

由图 2 可知,随着连接温度升高,焊缝中开始出现 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 相且体积分数逐渐增大,介电常数因此呈现升高趋势,符合李赫德涅凯对数定则. 对比铁氧体母材本身,引入玻璃焊缝的连接件的介电损

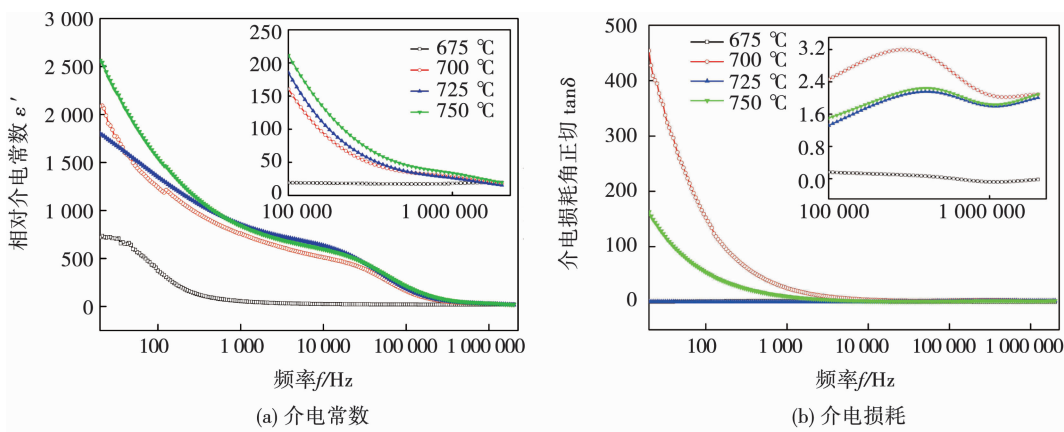


图 6 不同连接温度连接件的介电性能

Fig. 6 Dielectric property of Li-Ti ferrite joints bonded at different temperature

耗明显增加,这主要是由于以下两个方面的原因.首先,玻璃的电导主要是离子电导,而极化主要是松弛极化,在电场作用下很容易迁移并产生松弛极化,导致介电损耗增加.其次,玻璃钎料与母材热膨胀系数不一致,连接过程中会产生残余应力,残余应力等缺陷的存在会使得介电损耗增加.连接温度高于 700 °C 的连接件的介电损耗远远高于连接温度为 675 °C 的连接件,这也是由于 Bi₅Ti₃FeO₁₅相的存在.

3 结 论

- (1) Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料与 Li-Ti 铁氧体之间的热匹配和化学相容性较好,能够获得较好的连接效果,连接界面无孔洞、裂纹等缺陷.随着连接温度的升高,焊缝宽度的减小,焊缝中开始出现白色 Bi₅Ti₃FeO₁₅相,且数量逐渐增多.
- (2) 较低的连接温度、连接过程中玻璃钎料与 Li-Ti 铁氧体之间的界面扩散及反应均不会影响铁氧体母材的磁性能.
- (3) 连接件中玻璃焊缝的引入不会影响连接件的介电常数,但会增加连接件的介电损耗.焊缝中的白色 Bi₅Ti₃FeO₁₅相会同时增加连接件的介电常数和介电损耗.

参考文献:

[1] Akhter S, Hakim M A. Magnetic properties of cadmium substituted lithium ferrites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010 (120): 399 – 403.

[2] Sun Z, Pan D, Wei J, *et al.* Ceramics bonding using braze glass frit[J]. Journal of Electronic Materials, 2004 (33): 1516 – 1523.

[3] 熊华平, 李 红, 毛 唯, 等. 国际钎焊技术最新进展[J]. 焊接学报, 2011, 32(5): 108 – 111.

Xiong Huaping, Li Hong, Mao Wei, *et al.* Reviews on latest advances in brazing and soldering technologies [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(5): 108 – 111.

[4] 蒋文春, 张玉财, 关学伟. 平板式 SOFC 钎焊自适应密封热应力与变形分析[J]. 焊接学报, 2012, 33(11): 55 – 58.

Jiang Wenchun, Zhang Yucai, Guan Xuwei. Thermal stress and deformation in bonded compliant seal design for planar SOFC [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33 (11): 55 – 58.

[5] Zhang D, Wang X, Xu F, *et al.* Low temperature sintering and ferromagnetic properties of Li_{0.43} Zn_{0.27} Ti_{0.13} Fe_{2.17} O₄ ferrites doped with BaO-ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass[J]. Journal of Alloy and Compounds. 2016(654): 140 – 145.

[6] Zhou T, Zhang H, Jia L, *et al.* Enhanced ferromagnetic properties of low temperature sintering LiZnTi ferrites with Li₂O-B₂O₃-SiO₂-CaO-Al₂O₃ glass addition [J]. Journal of Alloy and Compounds, 2015(620): 421 – 426.

[7] Lin P P, Lin T S, He P, *et al.* Investigation of microstructure and mechanical property of Li-Ti ferrite/Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass/Li-Ti ferrite joints reinforced by FeBi₅Ti₃O₁₅ whiskers [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015(35): 2453 – 2459.

[8] He F, Wang J, Deng D W. Effect of Bi₂O₃ on structure and wetting studies of Bi₂O₃-ZnO-B₂O₃ glasses[J]. Journal of Alloy and Compounds, 2011(509): 6332 – 6337.

[9] Tang K, Bai W, Liu J, *et al.* The effect of Mn doping contents on the structural, dielectric and magnetic properties of multiferroic Bi₅Ti₃FeO₁₅ Aurivillius ceramics [J]. Ceramics International, 2015 (41): S185 – S190.

[10] Mu Y, Zhou W, Hu Y, *et al.* Improvement of mechanical and dielectric properties of PIP-SiCf/SiC composites by using Ti₃SiC₂ as inert filler[J]. Ceramics International, 2015 (41): 4199 – 4206.

作者简介: 林盼盼,女,1987 年出生,博士研究生. 主要从事铁氧体陶瓷连接方面科研工作. 发表论文 10 篇. Email: 13B309019@hit.edu.cn

通讯作者: 何 鹏,男,教授,博士研究生导师. Email: hepeng@hit.edu.cn