

磁性微晶玻璃连接铁氧体接头微观组织及力学性能

何皓铨¹, 杜轩宇¹, 林盼盼¹, 王 策^{1,2}, 林铁松¹, 何 鹏¹, 周佳峰¹, 孙澳月¹, V.Savitsky³, K.Shyian³

(1. 哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 中国 哈尔滨 150001; 2. 哈工大郑州研究院, 中国 郑州 450018;
3. 乌克兰国家科学院巴顿焊接研究所, 乌克兰 基辅 01030)

摘 要: 为得到兼具结构可靠性和电磁功能匹配性的多晶钇铁石榴石型铁氧体(YIG)接头, 设计并制备了铋硼镍铁四元玻璃钎料进行 YIG 铁氧体连接实验, 分析了玻璃在铁氧体表面润湿性、接头典型组织、连接温度对接头微观组织及力学性能的影响。结果表明: 玻璃钎料在 YIG 铁氧体表面润湿性良好; 制备过程中融入玻璃钎料的 Al^{3+} 部分取代 NiFe_2O_4 和 $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 中的 Fe^{3+} , 由于 Al^{3+} 半径更小, 晶格畸变更小, 使得 NiFe_2O_4 和 $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 的聚集生长得到促进; 伴随温度升高, 焊缝内细小的 NiFe_2O_4 颗粒向大尺寸块状组织转变, 证明了高温可以促进 NiFe_2O_4 的聚集长大; YIG/玻璃/YIG 接头具有较高的剪切强度, 在 750 °C 时达到最高强度 71 MPa, 此后随温度升高接头剪切强度下降, 800 °C 时降至 47 MPa。

关键词: 多晶钇铁石榴石型铁氧体; 磁性微晶玻璃; 接头性能; 微观组织

中图分类号: TG425 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)08-2000-09

网络出版时间: 2023-05-11



Microstructure and Properties of Yttrium Iron Garnet Ferrite Joint Fabricated by Magnetic Microcrystalline Glass

HE Haohua¹, DU Xuanyu¹, LIN Panpan¹, WANG Ce^{1,2}, LIN Tiesong¹, HE Peng¹, ZHOU Jiafeng¹, SUN Aoyue¹, VSAVITSKY³, KSHYIAN³

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Zhengzhou Research Institute, Harbin Institute of Technology, Zhengzhou 450018, China; 3. E.O.Paton Electric Welding Institute of NASU, Kyiv 01030, Ukraine)

Abstract: In order to obtain a polycrystalline yttrium iron garnet ferrite (YIG) joint with both structural reliability and electromagnetic function matching, a new $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NiO-Fe}_2\text{O}_3$ glass is designed to fabricate YIG ferrite. The wettability of the glass on the surface of YIG ferrite, typical organization, the impacts of brazing temperature to the microstructure of the joint and mechanical properties is investigated. The result shows that the glass have a well wettability on YIG joint. Some Al was incorporated into the glass solution during melting process and replaced Fe^{3+} in NiFe_2O_4 and $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. The growth of NiFe_2O_4 and $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ is promoted due to the smaller radius of Al^{3+} and smaller lattice distortion. Small NiFe_2O_4 particles in the seam transform to large blocky organization as the temperature goes up, proving that high temperature has a positive effect on NiFe_2O_4 aggregation. The glass-YIG joint has a high shear strength and reaches its maximum of 71 MPa at 750 °C, then the shear strength decreases with increasing temperature, dropping to 47 MPa at 800 °C.

Keywords: polycrystalline yttrium iron garnet ferrite; magnetic microcrystalline glass; mechanical properties; microstructure

收稿日期: 2023-03-13。 修订日期: 2023-03-29。

基金项目: 中国-乌克兰材料连接与先进制造“一带一路”联合实验室建设与联合研究(2020YFE0205300); 国家磁约束核聚变能发展研究专项资助(2019YFE03100100); 国家自然科学基金项目(51974101, 51975150, U21A20128, 52175302); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(2022FRFK060009)。

第一作者: 何皓铨(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 林盼盼(1987—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-03-13. Revised date: 2023-03-29.

First author: HE Haohua (1999—), male, Master candidate.

E-mail: hithehaohua@163.com

Correspondent author: LIN Panpan (1987—), female, Ph.D., Associate Professor

E-mail: pplin@hit.edu.cn

微波铁氧体是微波雷达和卫星通讯中应用广泛的磁性复合氧化物陶瓷, 可通过固相反应法、水热合成法、化学共沉淀法等方法制备^[1]。与磁性金属材料相比, 微波铁氧体具有电阻率高、旋磁特性好、品质因数高、温度稳定性好等优点^[2-4]。近年来, 军事、民用电子领域的飞速发展对微波铁氧体材料加工成型提出了更高的要求^[5]。克服陶瓷材料低自扩散系数、高硬脆性的自身性质, 实现大尺寸复杂结构微波铁氧体构件的高质量连接是工程领域所面对的重大课题。对比传统的胶粘、金属钎焊等连接方式, 采用玻璃钎料连接铁氧体, 由于钎料与陶瓷化学相容性好、热膨胀系数与陶瓷接近, 并且可通过改变成分及工艺调节连接性能, 展现出了极大的优越性。

微晶玻璃又称玻璃陶瓷。通过在析晶处理中析出磁性相, 可以得到有磁性的特殊微晶玻璃, 其电磁特性主要取决于磁性晶体相的种类、数量和状态。由于结合了陶瓷与玻璃的优良特性, 磁性微晶玻璃能够达到减少接头磁损耗以及增加接头连接强度的效果, 近年来受到了相关学者的重视^[6-7]。林盼盼等^[8-9]设计了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃钎料用于连接钽铁氧体, 焊缝中反应产物 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 可抑制裂纹扩展从而提高接头强度, 提高连接温度或加压可以提高焊缝中 Ti 元素浓度, 使 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 数量增加、尺寸增大。Chen 等^[10-13]设计了不同成分的铋基复合钎料用于连接 YIG 铁氧体, 发现在向铋硼玻璃中加入 MgO 纳米颗粒后进行 YIG 铁氧体连接时, 反应生成具有磁性的 MgFe_2O_4 , MgFe_2O_4 晶须能够抑制裂纹扩展, 强化玻璃焊缝。相关研究证明, 采用铋基复合钎料连接铁氧体, 可以有效降低连接温度。并可以通过调整玻璃钎料成分, 达到控制焊缝组成、提高焊缝力学性能的目的。同时, 连接温度等工艺参数的改变也能够影响钎焊接头中析晶反应的进行, 并最终控制接头力学性能^[14-15]。Chen 等^[27]向铋基复合钎料中加入了纳米 Fe_2O_3 颗粒用于连接 YIG 铁氧体, 接头中产生了块状 Fe_2O_3 和层状/晶须状 YBO_3 , 有利于接头力学性能的提升, 同时接头介电常数和介电损耗可通过连接温度进行调控。Alhashem 等分析了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{FeO}_4$ 铁氧体纳米复合材料的结构和磁性能, 发现 NiO 含量的增加能够促进粒子间的相互作用, 从而增强复合材料的磁化强度^[16]。

然而需要指出的是, 目前采用微晶玻璃钎料连接 YIG 铁氧体, 其接头力学性能仍有提升空间, 接

头界面行为有待进一步分析。对此, 根据接头要求以及相关氧化物相图制备了铋硼镍铁磁性微晶玻璃钎料, 并进行了 YIG 铁氧体的连接试验。计划通过析出相 NiFe_2O_4 为接头引入磁性。探究连接过程中 YIG 铁氧体表面润湿行为、接头典型组织构成, 分析了连接温度对接头微观组织和力学性能的影响。

1 实验

1.1 玻璃钎料熔炼

所用母材为多晶钕铁石榴石型铁氧体(YIG), 分子式 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, 为石榴石型晶体结构。每个单胞包括 8 个 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 分子, 晶格常数 $a \approx 12.5 \text{ \AA}$, 其占位结构式表示为 $\{\text{Y}_3\}[\text{Fe}_2](\text{Fe}_3)\text{O}_{12}$, 其中 $()$ 、 $[]$ 、 $\{\}$ 分别表示十二面体间隙 c 、八面体间隙 a 、四面体间隙 d 。

实验室熔炼铋硼镍铁四元玻璃进行连接试验, 所需原料包括 Bi_2O_3 、 H_3BO_3 、 NiO 、 Fe_2O_3 氧化物粉末, 均为分析纯, 购自上海阿拉丁公司。

采用熔融淬冷法制备玻璃钎料片, 钎料中各成分的摩尔分数分别为: Bi_2O_3 为 35.2%、 H_3BO_3 为 28%、 NiO 为 18%、 Fe_2O_3 为 18%, 熔炼温度 1200°C , 保温时间 30 min。

1.2 焊接试验

玻璃钎料片制备完成后, 使用金刚石线切割机将其切成 1 mm 钎料片, 两面打磨抛光, 在丙酮中超声清洗并烘干; 使用金刚石线切割机将 YIG 铁氧体切成尺寸为 $\phi 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的圆片, 对待连接表面依次使用 400#、800#、1200# 砂纸打磨, 并用 $1.0 \mu\text{m}$ 金刚石抛光剂抛光, 放在丙酮中超声清洗后烘干。将处理完毕的玻璃钎料片与 YIG 母材在合肥科晶 KSL1100X-S 箱式电阻炉中进行连接试验, 连接气氛为空气。

1.3 分析测试

利用德国基理科技 OCA25HTV 型高温润湿角测量仪表征玻璃钎料在 YIG 铁氧体表面动态润湿过程, 测量不同温度下钎料在母材表面的动态润湿角, 测试温度为室温至 900°C , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 接触角测量范围 $0 \sim 180^\circ$ 。

采用日本基恩士(KEYENCE)光学有限公司的 VHX-1000E 光学显微镜观察润湿件及连接接头整体形貌; 分别采用德国卡尔蔡司公司的 Merlin Compact 场发射扫描电镜及日立公司的 SU5000 扫描电镜观察润湿件、连接接头及热处理玻璃钎料的微观组织形貌, 采用电子显微镜自带的能谱仪(EDS)

进行组织分析; 采用 Empyrean X 射线衍射仪分析玻璃成玻性、连接过程中界面产物的相组成, 衍射

角(2θ)范围 $10^\circ \sim 100^\circ$, 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$, 微区分析光斑直径 $1 \sim 3 \text{ mm}$ 。

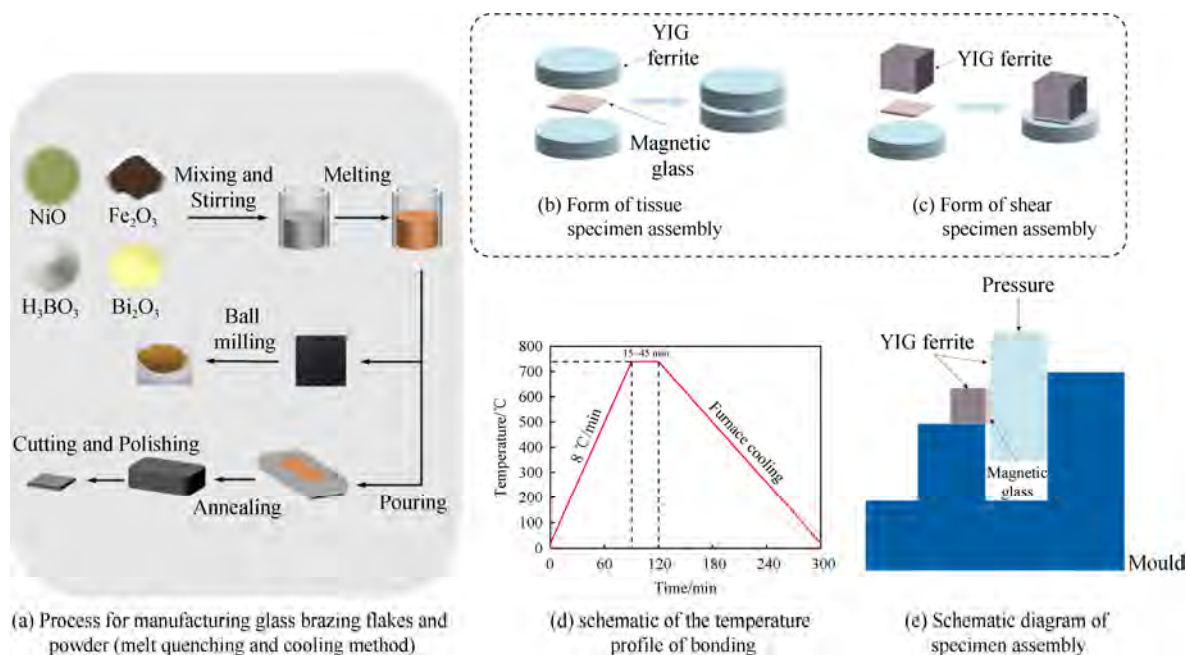


图 1 工艺流程图

Fig. 1 Technological process

采用美国 Instron5567 型电子万能试验机测试接头剪切强度, 测试样品如图进行装配, 压头移动速度 0.5 mm/min , 为保证强度结果可靠性, 每个参数测试 3 组试样以确定平均值和误差。

2 结果与讨论

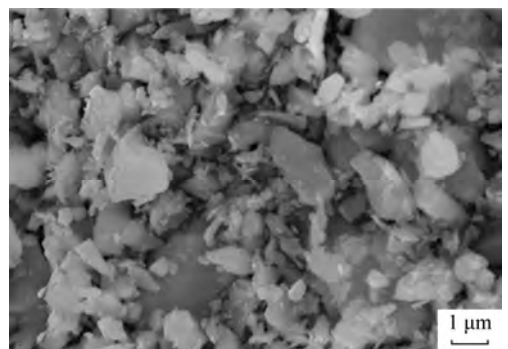
2.1 磁性微晶玻璃在铁氧体表面的润湿性研究

图 2a 展现了球磨后的玻璃粉末的微观形态。可看出玻璃粉末粒径均小于 $10 \mu\text{m}$ 。图 2b 为制备态玻璃粉末的 XRD 谱, 谱中出现了 NiFe₂O₄ 晶体峰, 这说明由于 NiO 和 Fe₂O₃ 含量较高, 制备态玻璃未经热处理就析出了 NiFe₂O₄。

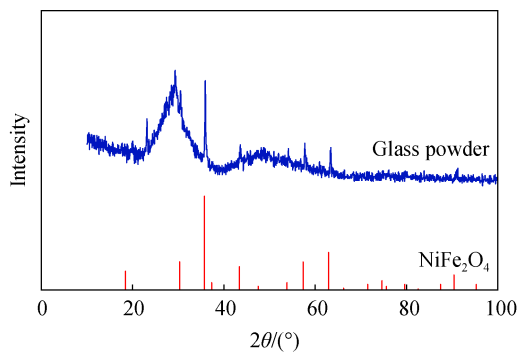
玻璃的 Raman 光谱如图 3 所示。表 1 给出了与相关文献对比后确定的相关振动峰所处波长范围及对应的玻璃网络结构振动类型^[17–19]。NiO 的 Raman 振动峰位于 475 、 ~ 920 、 $1\,034 \text{ cm}^{-1}$, Fe₂O₃ 的 Raman 振动峰位于 405 、 494 cm^{-1} 及 612 cm^{-1} , 在制备态玻璃的 Raman 光谱中并未发现属于 NiO 和 Fe₂O₃ 的振动峰, 说明两者均作为网络外体而非氧化物形式存在于玻璃网络中。

玻璃钎料粉末的红外吸收光谱如图 4 所示。与相关文献对比后确定的吸收峰所处波长范围及对应的玻璃网络结构振动类型由表 4 给出。在红外光谱

中同样未发现 NiO 和 Fe₂O₃ 的振动峰, 说明 NiO 和 Fe₂O₃ 均作为网络外体存在于玻璃网络中。



(a) Microscopic morphology of glass powder



(b) XRD patterns of glass powder

图 2 玻璃粉末的基本性质

Fig. 2 Basic properties of glass powder

如图 5a 所示, 玻璃钎料在 YIG 铁氧体表面润湿可分为 3 个阶段。随温度升高, 在 550 °C 前, 玻璃钎料黏度逐渐降低、边缘逐渐平滑化, 整体形态由块状向液体状过渡, 此时变化速率较慢; 当温度升高至 550 °C 以上后, 玻璃黏度快速下降、流动性明显提高, 润湿角随升温下降速率明显增加; 继续升温至 750 °C 后, 玻璃钎料在母材表面达到动态平衡, 润湿角不再随着温度的升高而变化。

根据相关学者的研究成果, 低熔点玻璃在陶瓷表面的润湿铺展行为由玻璃钎料的黏性流动与表面张力共同决定^[26]。钎料固态颗粒在加热过程中逐渐熔化。熔化后的液态钎料黏度降低, 实现在 YIG 表面的润湿过程。根据相关文献, Fe_2O_3 作为网络外在玻璃网络中会促使立体 $[\text{BO}_4]$ 向层状 $[\text{BO}_3]$ 转变^[27], 这也会使玻璃黏度降低, 玻璃流动性增加。

同时玻璃钎料在铺展过程中可能与 YIG 母材发生反应, 生成的界面产物一般不利于玻璃钎料在母材表面的润湿, 可能对钎料的润湿铺展行为造成影响。

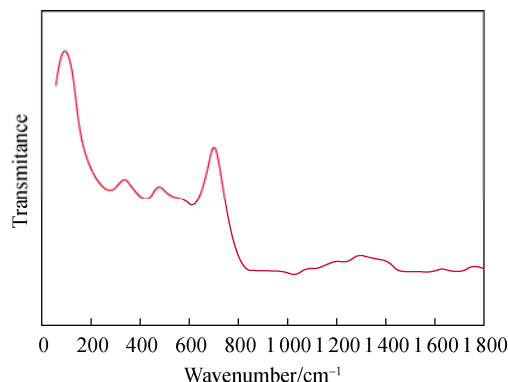


图 3 制备态玻璃钎料粉末的 Raman 光谱
Fig. 3 Raman spectra of prepared state glass brazing powder

表 1 制备态玻璃钎料的拉曼振动峰及对应特征振动类型

Table 1 Raman vibrational peaks and corresponding characteristic vibrational types of prepared state glass braze

Vibrational type	Wavenumber/cm ⁻¹
Ionic vibrations of Bi^{3+} in the $[\text{BiO}_6]$ octahedral unit	140
Ionic vibrations of Bi^{3+} in the $[\text{BiO}_3]$ triangular unit	210
Symmetric stretching ion vibrations of $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ in the $[\text{BiO}_6]$ octahedral unit	326–336
Symmetric stretching vibrations of $\text{Bi}-\text{O}-\text{Bi}$ in the $[\text{BiO}_3]$ triangular body unit	440–471
$[\text{BO}_3]$ Bending vibration of $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ in a triangular body unit	700
Asymmetric stretching vibrations of $\text{B}-\text{O}$ in $[\text{BO}_3]$ triangular and $[\text{BO}_4]$ tetrahedral units	1 295–1 313

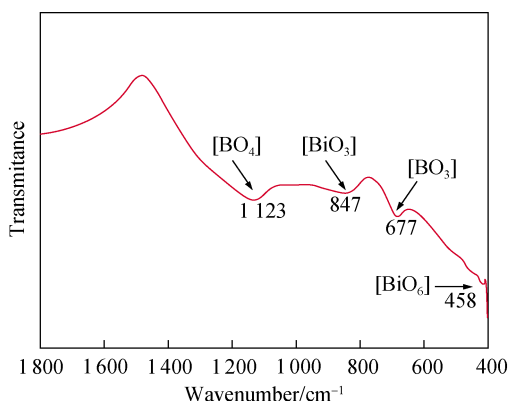
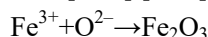


图 4 制备态玻璃钎料粉末的 IR 光谱
Fig. 4 IR spectra of prepared state glass brazing powder

对钎料在铁氧体上进行等温润湿试验, 在 750 °C 保温 30 min 后通过扫面电镜观察到的界面组织形貌如图 5 b 和图 5 c 所示: 钎料与母材之间能够产生良好的界面结合, 在界面处由灰色相和黑色颗粒相生成, 结合能谱结果认为 YBO_3 和 Fe_2O_3 ; 界面出现的大尺寸块状相可能是 $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 。灰色界面相含量相对较少, 分布形态为间断的颗粒群, 界面产物对钎料润湿的不利影响被大大弱化。界面产物

的形成过程可以表达为:



2.2 磁性微晶玻璃连接铁氧体接头典型组织分析

使用制备态玻璃钎料在 700 °C 保温 30 min 连接 YIG 铁氧体, 并观察其接头微观组织, 结果如图 6 所示。焊缝整体致密、无孔洞出现, 说明钎料在此连接温度下流动性较好, 能够良好润湿母材。此时由于玻璃中 Fe^{3+} 浓度较高, 在焊缝内部和玻璃–YIG 界面上都存在大量 Fe_2O_3 (B 点和 C 点)。这可能是因为 YIG/ YBO_3 界面上 Fe_2O_3 数量较多相互挤压, 使得部分 Fe_2O_3 远离界面运动至焊缝内部。

图 6 中各位置元素分布如表 4 所示。在元素分析中发现了 Al 元素 (A 点), 且元素之比满足 $n(\text{Al}+\text{Fe}):n(\text{Ni})=2:1$ (n 为物质的量)。由于 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 都是 3 价金属离子, 且原料氧化物及 YIG 铁氧体母材中均无 Al 元素出现, 推测可能是刚玉坩埚中的部分 Al 元素在熔炼过程中融入了玻璃熔体, 并最终取代了部分 Fe^{3+} 形成了 $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 。

表 2 制备态玻璃钎料的 IR 峰及对应特征振动类型

Table 2 IR peaks and corresponding characteristic vibration types of prepared state glass braze

Vibration type	Wavenumber/cm ⁻¹
Vibrations of Bi-O-Bi and Bi-O in [BiO ₆] octahedral units ^[20]	455
[BO ₃] Bending vibration of B-O-B in a triangular body unit ^[21,22]	680
Stretching vibrations of Bi-O in the [BiO ₃] triangular body unit ^[23–25]	807–847
[BO ₄] Telescopic vibration of B-O in a tetrahedral unit ^[26]	1 123–1 143

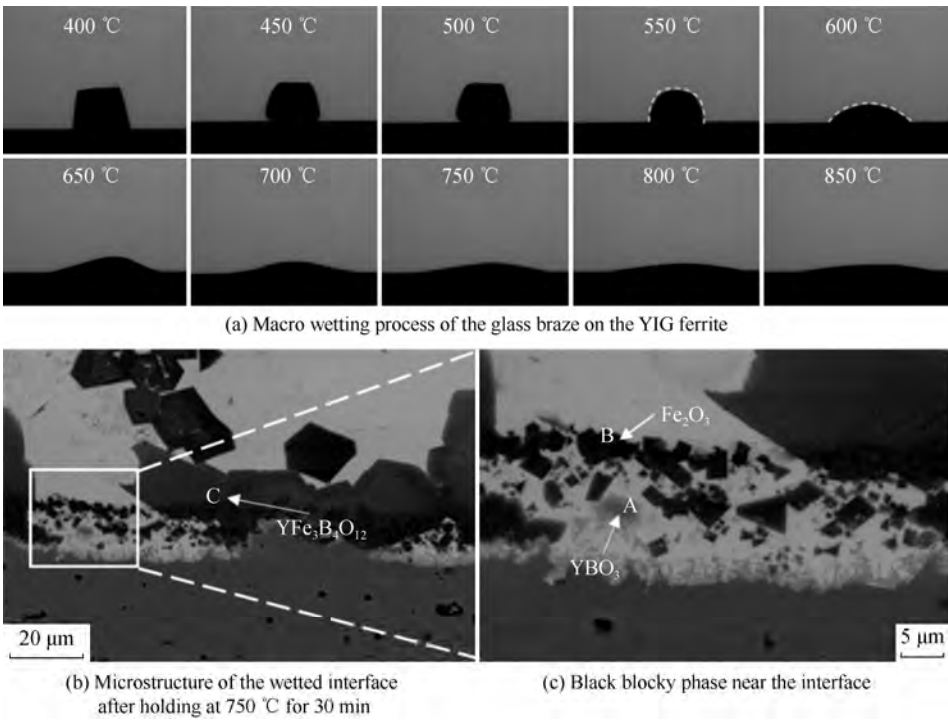


图 5 玻璃钎料在 YIG 表面的润湿行为

Fig. 5 Wetting behavior of the glass braze on the YIG ferrite

2.3 连接温度对接头微观组织的影响

根据动态润湿结果，分别在 700 °C、750 °C、800 °C 保温 30 min 进行连接实验，得到接头微观组织如图 7 所示，焊缝整体相对致密，无气孔或未焊合等缺陷出现，说明在 3 种连接温度下钎料均能保持良好的流动性。

连接温度从 700 °C 升高至 750 °C，焊缝宽度由 220 μm 降低至 131 μm，温度继续升高至 800 °C 时焊缝宽度基本不变；在 700 °C 时，焊缝中 NiFe₂O₄ 有细小颗粒和大尺寸 NiFe₂O₄ 块 2 种形态，同时存在界面反应产物 Fe₂O₃ 和 YBO₃。随连接温度升高，NiFe₂O₄ 颗粒逐渐消失，NiFe₂O₄ 块数量持续增加，证明升温可促进 NiFe₂O₄ 的聚集长大；升温至 800 °C 后，在焊缝中发现了被包裹在块状 NiFe₂O₄ 之中的白色玻璃相，这可能是因为高温加快了 NiFe₂O₄ 小

颗粒的聚集长大，使得部分 NiFe₂O₄ 颗粒之间的玻璃相来不及被排出，从而留在了块状 NiFe₂O₄ 中，这在同时证明了 NiFe₂O₄ 是由大量 NiFe₂O₄ 小颗粒聚集长大而成。NiFe₂O₄ 的形成可以用以下反应式表达：

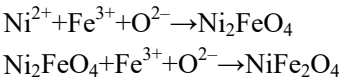


表 3 图 5 中各位置元素组成

Table 3 Distribution of elements by position in Fig. 5

Location	Bi	B	Ni	Fe	O	Y	Phase
A	2.98	20.62	0	3.58	56.19	15.64	YBO ₃
B	1.16	0	0.39	40.14	56.08	0	Fe ₂ O ₃
C	0.71	14.87	0.28	15.87	63.87	4.41	YFe ₃ B ₄ O ₁₂

x is mole fraction.

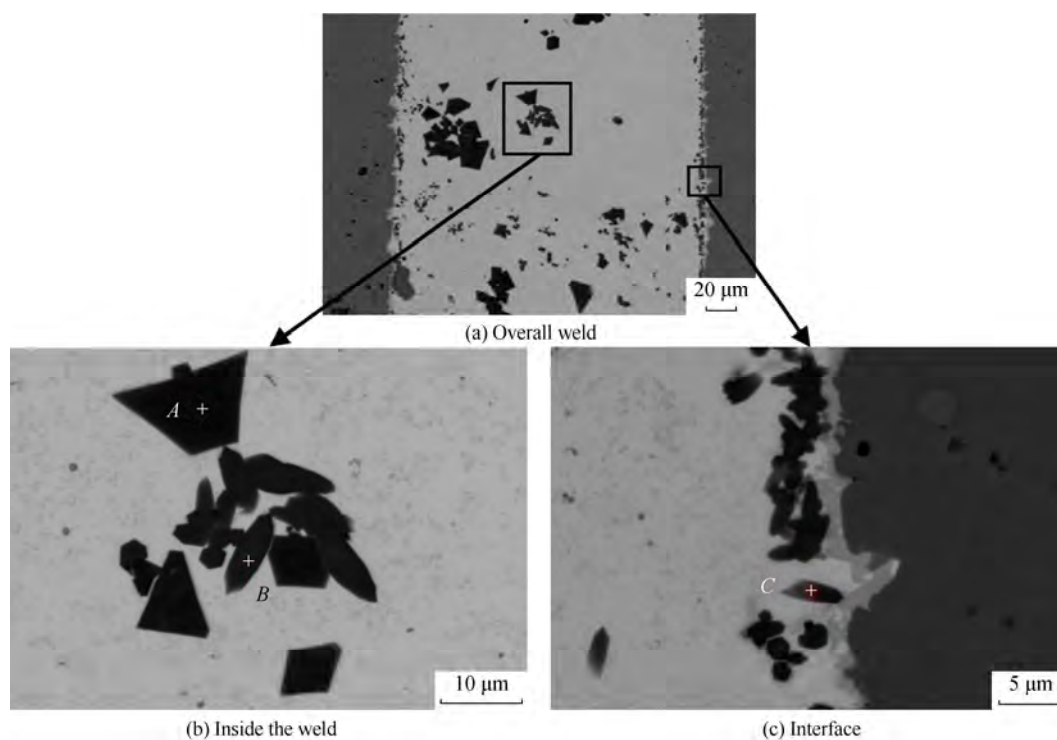


图 6 700 °C 保温 30 min 后接头显微组织

Fig. 6 Microstructure of the joint after holding at 700 °C for 30 min

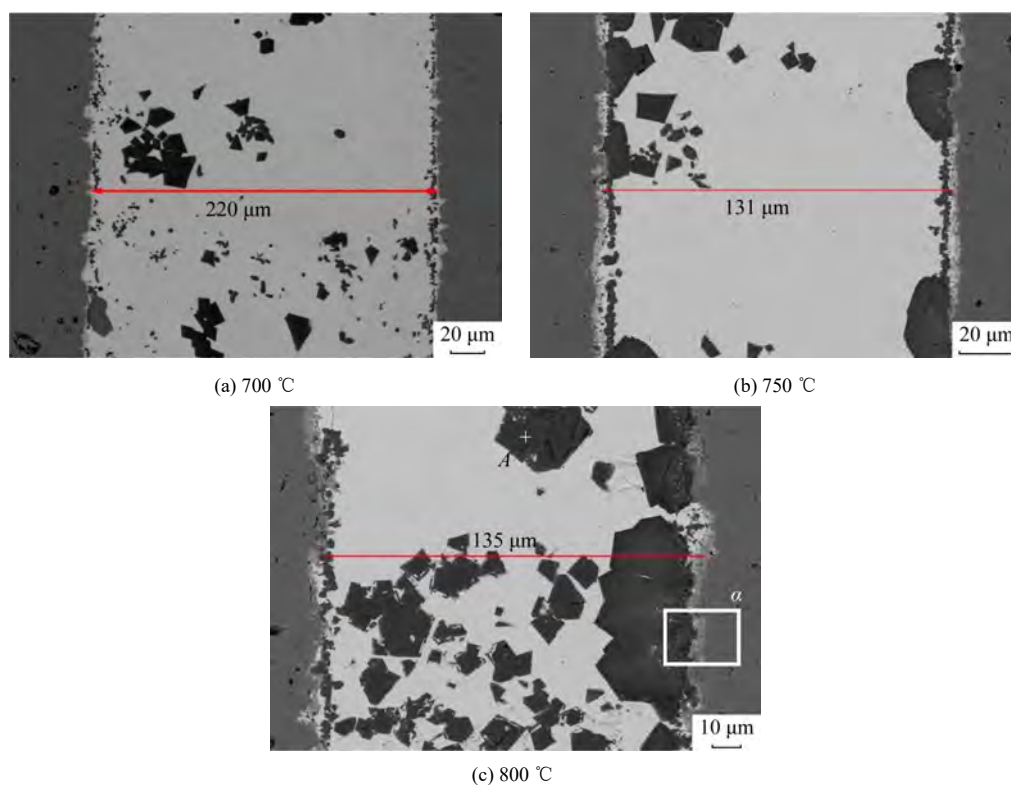


图 7 不同温度保温 30 min 后的接头显微组织

Fig. 7 Microstructure of joints after holding at different temperatures for 30 min

一方面, 较高的连接温度及 Fe^{3+} 浓度促进了 NiFe_2O_4 小颗粒聚集长大的速度; 另一方面, 焊缝中存在的 Al^{3+} 对玻璃析晶过程中的形核和长大具有促

进作用: 由于 Al^{3+} 的离子半径相较于 Fe^{3+} 更小, 填充在尖晶石晶格中所引起的晶格畸变更小, 故 $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 的形成能小于 NiFe_2O_4 , 导致形核和长

大的速度更快。在两者的共同作用下 NiFe_2O_4 的聚集长大被加快。同时, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的界面处出现了大尺寸黑色块状相。根据能谱分析结果, 此相为部分 Fe^{3+} 被取代后形成的 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 。随温度升高, $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 的数量及尺寸都有所增加, 部分 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 可能由界面脱落进入焊缝。随着温度升高, NiFe_2O_4 数量及尺寸变大时, 可以观察到 Fe_2O_3 的尺寸及数量逐渐变少, 这是因为 NiFe_2O_4 和 Fe_2O_3 存在对 Fe^{3+} 的竞争关系, Fe^{3+} 优先形成 NiFe_2O_4 , 导致 Fe_2O_3 数量减少。

在玻璃–YIG 界面上有 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 存在的位置可以发现 Fe_2O_3 被包夹在 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 和 YBO_3 之间, 其形成机理可能为 Fe_2O_3 先在界面上形成,

为高温下 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 的形成提供形核位点, 后者长大后将 Fe_2O_3 包夹在自身与 YBO_3 之间。

不同温度下玻璃–YIG 界面(无 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 部分)微观组织如图 9 所示, 其中 Fe_2O_3 含量较多, YBO_3 含量相对较少, 形成层状 π - YBO_3 晶须。

表 4 图 6 中各位置元素分布

Table 4 Distribution of elements by position in Fig. 6

Location	Bi	B	Ni	Fe	O	Y	Al	Phase
A	0.17	0	14.23	15.65	55.56	0	14.40	NiFe_2O_4 ($\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$)
B	0.57	0	0.59	38.43	58.90	0	1.51	Fe_2O_3
C	0.66	0	0.21	37.25	60.31	0.19	1.38	Fe_2O_3

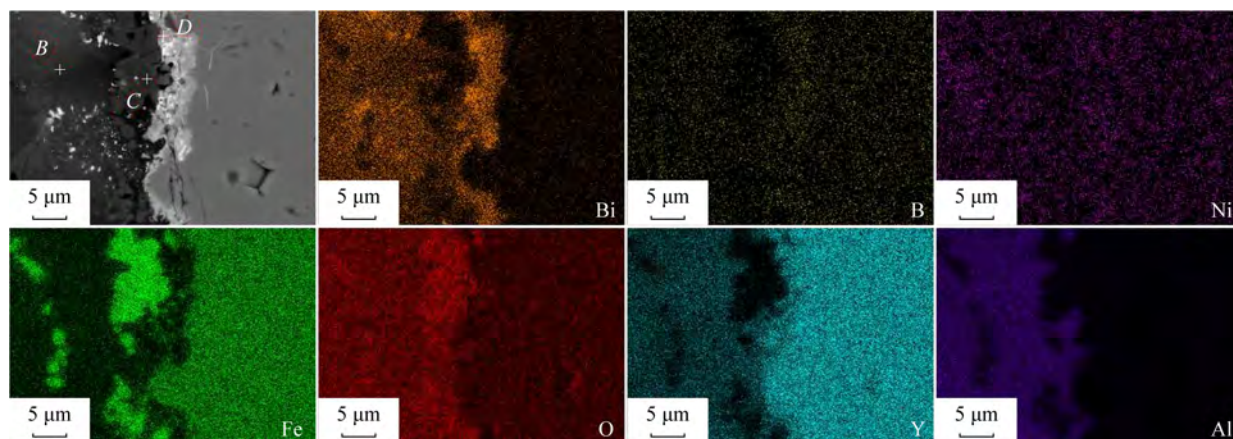
图 8 图 7 中 α 区元素分布Fig. 8 Distribution of elements of the α zone in Fig. 7

表 5 图 7 和图 8 中各位置元素分布

Table 5 Distribution of elements by position in Fig. 7 and Fig. 8

Location	Bi	B	Ni	Fe	O	Y	Al	Phase
A	1.65	18.56	0.2	6.43	60.17	3.75	9.25	$\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$
B	1.15	19.09	0.32	7.31	59.14	4.25	8.75	$\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$
C	0.6	0	0	37.61	59.55	0	2.24	Fe_2O_3
D	5.43	26.44	0	0.45	55.80	11.04	0.49	YBO_3

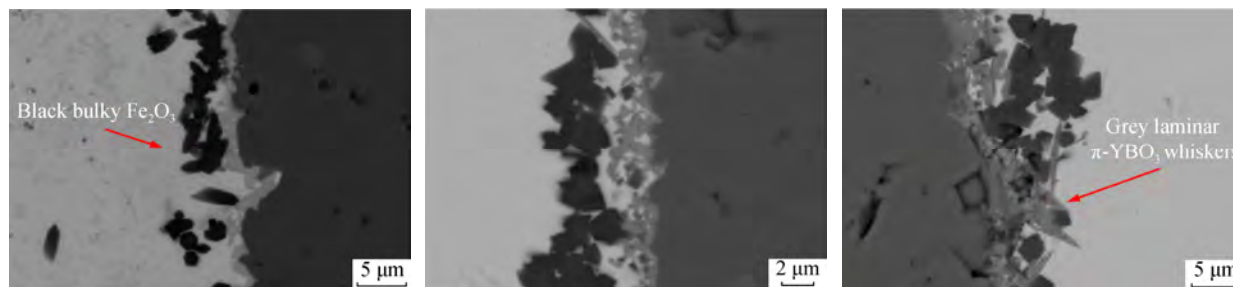
(a) $700\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $750\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $800\text{ }^\circ\text{C}$

图 9 不同温度保温 30 min 接头玻璃–YIG 界面微观组织

Fig. 9 Microstructure of glass–YIG interface of joints held at different temperatures for 30 min

2.4 磁性微晶玻璃连接 YIG 铁氧体接头力学性能分析

如图 10 所示, 接头的剪切强度随着连接温度的升高呈现先升高后降低的趋势。在 750 °C 时接头剪切强度达到最大值 71 MPa。继续升温至 800 °C, 接头中界面处生成大尺寸块状相 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$, 接头强度随之降低至 47 MPa, 证明 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 对玻璃-YIG 界面的强化无正面作用。结合图 7 观察到的 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 及成分分析, 和 YIG 上的裂纹综合考虑认为, 大尺寸 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 力学性能较差且与母材热膨胀系数存在较大差异, 对接头强度产生不利影响。

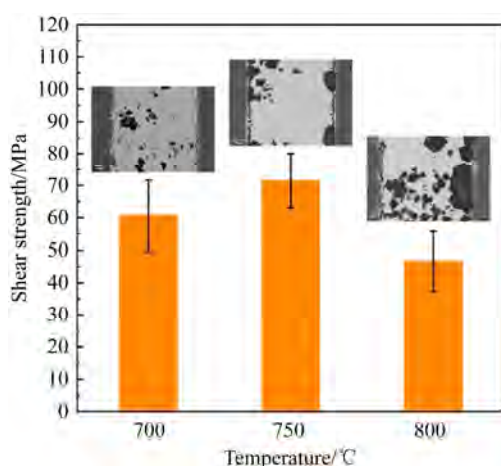


图 10 不同温度下接头的剪切强度

Fig. 10 Shear strength of the joint at different temperature

3 结论

玻璃钎料在 YIG 表面润湿性良好, 润湿角随温度的升高而降低, 在 750 °C 后达到动态平衡状态。分别在 700 °C、750 °C、800 °C 保温 30 min 连接 YIG 铁氧体, 随温度升高, 焊缝内的细小颗粒状 NiFe_2O_4 逐渐消失, 界面上 Fe_2O_3 部分进入焊缝之中, $\text{YFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 数量更多尺寸更大。熔炼过程中融入的 Al 部分取代 $\text{NiFe}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ 中的 Fe^{3+} 形成 $\text{NiFe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 和 $\text{YAl}_x\text{Fe}_{3-x}\text{B}_4\text{O}_{12}$ 。随连接温度升高, 接头剪切强度体现出先升高再降低的趋势, 750 °C 时强度最高, 为 71 MPa; 此后接头剪切强度降低, 800 °C 时剪切强度降低至 47 MPa。

参考文献:

[1] HOSSEINI VAJARGAH S, MADAHAH HOSSEINI H R, NEMATI Z A. Preparation and characterization of yttrium iron garnet (YIG) nanocrystalline powders by auto-combustion of nitrate-citrate gel[J]. J Alloys Compd, 2007, 430(1/2): 339–343.

[2] FERNANDEZ-GARCIA L, SUAREZ M, MENENDEZ J L. Low temperature spark plasma sintering of YIG powders[J]. J Alloys Compd, 2010, 502(1): 132–135.

[3] JIA N, ZHANG H W, LI J, et al. Polycrystalline Bi substituted YIG ferrite processed via low temperature sintering[J]. J Alloys Compd, 2017, 695: 931–936.

[4] FU Y P, CHENG C W, HUNG D S, et al. Formation enthalpy and magnetic properties of Bi-YIG powders[J]. Ceram Int, 2009, 35(4): 1509–1512.

[5] 杨凯. 低损耗微波铁氧体材料及其应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.

YANG Kai. Study on low loss microwave ferrite materials and their applications(in Chinese, dissertation). Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.

[6] SINGH V P, VAISH R. Controlled crystallization of photocatalytic active Bismuth oxyfluoride/Bismuth fluoride on $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ transparent glass ceramic[J]. J Eur Ceram Soc, 2018, 38(10): 3635–3642.

[7] CHEN Q Q, LIN T S, LIN P P, et al. A new design of the YIG/MTC joint brazed by bismuth-based glass[J]. J Eur Ceram Soc, 2019, 39(4): 1514–1524.

[8] 林盼盼, 林铁松, 何鹏, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 玻璃钎料连接 Li-Ti 铁氧体接头的电磁性能分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(9): 9–13.

LIN Panpan, LIN Tiesong, HE Peng, et al. Trans China Weld Inst(in Chinese), 2017, 38(9): 9–13.

[9] LIN P P, LIN T S, HE P, et al. Investigation of microstructure and mechanical property of Li-Ti ferrite/ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass/Li-Ti ferrite joints reinforced by $\text{FeBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ whiskers[J]. J Eur Ceram Soc, 2015, 35(9): 2453–2459.

[10] CHEN Q Q, LIN P P, DU X Y, et al. Microstructure and performance characterization of *in situ* Co_2FeO_4 whiskers reinforced YIG/YIG joints[J]. Mater Charact, 2021, 179: 111323.

[11] CHEN Q Q, LIN P P, DU X Y, et al. *In-situ* synthesis of novel Co_2FeO_4 needle-like phases for structural and functional integration[J]. J Mater Res Technol, 2021, 14: 835–840.

[12] CHEN Q Q, LIN P P, NIU W H, et al. Microstructure and properties of YIG/bismuth-based composite glass/YIG joints with growth of *in situ* MgFe_2O_4 whiskers[J]. Mater Charact, 2020, 169: 110593.

[13] CHEN Q Q, LIN T S, LIN P P, et al. Novel design of YIG/MTC heterogeneous joint bonded by glass ceramic after amorphous glass cladding[J]. J Eur Ceram Soc, 2021, 41(15): 7957–7961.

[14] 林盼盼, 林铁松, 何鹏, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 玻璃钎料连接铁氧体/钛酸镁陶瓷接头性能[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(9): 1329–1334.

LIN Panpan, LIN Tiesong, HE Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(9): 1329–1334.

[15] 林盼盼, 于凯凯, 林铁松, 等. 锂霞石复合玻璃钎料连接碳化硅陶瓷接头的应力缓释机理[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(3): 408–415.

LIN Panpan, YU Kaikai, LIN Tiesong, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(3): 408–415.

[16] ALHASHAM Z, AWADA C, AHMED F, et al. Structural and magnetic properties study of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{Ni}_2\text{FeO}_4$ nanocomposites[J].

- Crystals, 2021, 11(6): 613.
- [17] 林盼盼. 锂铁氧体与钛酸镁陶瓷的铋硼玻璃钎料设计及连接机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- LIN Panpan. Design and connection mechanism of bismuth-boron glass solder for lithium ferrite and magnesium titanate ceramics(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [18] GAO G J, HU L L, FAN H Y, et al. Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural properties of boron silicon bismuthate glasses[J]. Opt Mater, 2009, 32(1): 159–163.
- [19] SARITHA D, MARKANDEYA Y, SALAGRAM M, et al. Effect of Bi_2O_3 on physical, optical and structural studies of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses[J]. J Non-Cryst Solids, 2008, 354(52–54): 5573–5579.
- [20] RADA S, PASCUTA P, BOSCA M, et al. Structural properties of the boro-bismuthate glasses containing gadolinium ions[J]. Vib Spectrosc, 2008, 48(2): 255–258.
- [21] EL-DAMRAWI G, EL-EGILI K. Characterization of novel $\text{CeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses, structure and properties[J]. Phys B Condens Matter, 2001, 299(1/2): 180–186.
- [22] SADDEEK Y B, MOHAMED G Y, SHOKRY HASSAN H, et al. FTIR spectroscopic features of γ -ray influence on new cement kiln dust based glasses[J]. Phys Scr, 2015, 90(8): 085702.
- [23] MADHU A, ERAIAH B, SRINATHA N. Gamma irradiation effects on the structural, thermal and optical properties of samarium doped lanthanum-lead- boro-tellurite glasses[J]. J Lumin, 2020, 221: 117080.
- [24] Roopa, ERAIAH B. Effect of gamma irradiation on structural and optical properties of zirconium incorporated sodium borate glasses[J]. Trans Indian Ceram Soc, 2020, 79(2): 67–76.
- [25] SHARMA G, SINGH K, MOHAN S, et al. Effects of gamma irradiation on optical and structural properties of $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses[J]. Radiat Phys Chem, 2006, 75(9): 959–966.
- [26] BALE S, PURNIMA M, SRINIVASU C, et al. Vibrational spectra and structure of bismuth based quaternary glasses[J]. J Alloys Compd, 2008, 457(1–2): 545–548.
- [27] CHEN Q Q, LIN T S, XU J J, et al. Microstructure and properties of YIG ferrite joint brazed by Fe_2O_3 -doped bismuth composite glass[J]. J Manuf Process, 2021, 69: 648–655.
- [28] 陈怡静, 曾惠丹, 李奥, 等. 封接玻璃作用机理和应用研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(8): 1577–1584.
- CHEN Yijing, ZENG Huidan, LI Ao, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(8): 1577–1584.
- [29] 李金威, 孙诗兵, 司国栋, 等. 无铅化低温封接玻璃研究发展概况[C]//2017年电子玻璃技术论文汇编. 2017: 55–62.