

DOI: 10.11973/jxgccl202401001

铋酸盐封接玻璃的研究及其连接应用现状

牛济泰^{1,2,3}, 董文伟¹, 高 增¹, 邱得超¹

(1. 河南理工大学材料科学与工程学院, 焦作 454003; 2. 哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001; 3. 河南晶泰航空航天新材料科技有限公司, 焦作 454003)

摘 要: 无铅低温封接玻璃由于具有绿色安全、成本低、封接温度低等优势, 被广泛应用于航空航天、电真空、集成电路等领域。在磷酸盐、钒酸盐、硼酸盐和铋酸盐等多种封接玻璃体系中, 因铋与铅具有相似的性质特点, 使得铋酸盐玻璃成为最有可能替代铅酸盐玻璃的绿色玻璃钎料。综述了铋酸盐玻璃的成分和性能调控、网络结构的研究现状, 介绍了目前使用铋酸盐封接玻璃进行金属、陶瓷同质/异质材料连接的研究进展, 最后对未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 铋酸盐封接玻璃; 网络结构; 陶瓷/金属连接

中图分类号: TG44

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2024)01-0001-09

0 引 言

随着现代社会电子信息技术的快速发展, 电子元器件逐渐趋向于小型化, 且种类越来越多, 对封接技术的要求也越来越高^[1]。芯片、半导体器件、集成电路等电子元件中某些元器件所用材料对工艺温度十分敏感, 在高温状态下可能会发生变形及氧化, 需要在低温状态下进行连接及操作^[2], 因此, 在满足其他性能的条件下, 实现电子元器件的低温封接是今后发展的一个必然趋势^[3]。但是, 目前广泛使用的金属钎焊的方法往往会在焊缝界面中产生大量的脆性金属间化合物, 导致接头性能弱化。低温封接玻璃的出现为这一问题的解决提供了新的思路, 而且玻璃的成本更低^[4]。封接玻璃是指能将其他材料如玻璃、陶瓷、金属等连接在一起的中间层玻璃^[5]。目前, 含铅玻璃仍是使用最为广泛的封接玻璃, 但由于铅的毒性会对人体及环境造成危害, 许多国家颁布法令限制其使用, 因此对绿色无铅封接玻璃的研究刻不容缓^[6]。目前, 对无铅低熔点玻璃的研究主要集中在磷酸盐、钒酸盐、硼酸盐和铋酸盐 4 种玻璃体系, 其中: 磷酸盐玻璃容易潮解, 化学稳定性较差, 钒酸盐玻璃中的主要成分 V_2O_5 在气态下有毒, 硼酸盐玻璃的烧结温度较高, 这些特点均限制了其应用范围; 铋与铅具有相似的性质, 使得 Bi_2O_3 最有可能代替 PbO 用来制备低温封接玻璃^[7-8], 具有广阔的

发展前景。

为了给相关研究人员提供参考, 作者主要综述了铋酸盐封接玻璃的成分和性能调控、玻璃网络结构的研究现状, 以及其在陶瓷、金属同质/异质材料连接方面应用的研究进展, 并对今后铋酸盐玻璃的发展方向进行了展望。

1 成分及性能调控

玻璃的组成成分与含量均会对其性质和功能产生影响。对于封接玻璃, 特征温度、热稳定性、热膨胀系数等都是需要考虑的主要参数。对封接玻璃进行合理的成分设计, 是得到符合使用性能要求封接玻璃的前提。铋酸盐封接玻璃以 Bi_2O_3 为主要成分。 Bi_2O_3 属于中间物, 不能单独形成玻璃, 但在加入 SiO_2 或 B_2O_3 等玻璃形成物之后, 十分易于形成玻璃^[9]。另外, 在玻璃中添加少量的玻璃调整物后, 可以通过改变玻璃结构而对玻璃性能产生影响。目前针对铋酸盐封接玻璃的研究主要集中于 Bi_2O_3 - B_2O_3 , Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO , Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 以及 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - ZnO 等体系^[7-8]。

1.1 氧化铋的调控

Bi_2O_3 作为铋酸盐封接玻璃的主要成分, 其含量高低将会对封接玻璃的玻璃转变温度 T_g 、软化点温度 T_f 、析晶温度 T_p 、热稳定性参数 ΔT ($\Delta T = T_p - T_g$)、热膨胀系数等性能参数产生影响。随着 Bi_2O_3 含量的增加, 封接玻璃体系的玻璃转变温度和软化点温度一般均呈现降低的趋势, 析晶倾向增

收稿日期: 2022-12-09; 修订日期: 2023-12-05

作者简介: 牛济泰(1941—), 男, 河南焦作人, 教授, 博士

强,并且玻璃网络结构的无序程度增加,导致热稳定性变差;热膨胀系数大多随着 Bi_2O_3 含量的增加而呈现出先增加后降低的趋势。SHAABAN 等^[10]和 BECKER^[11]对 $x\text{Bi}_2\text{O}_3-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ 玻璃进行了研究,发现当 x 为 30%~45% (物质的量分数,下同)时,玻璃的热稳定性较好,但当 x 大于 45% 时,热稳定性开始变差,随着 Bi_2O_3 含量的增加,玻璃转变温度降低。在 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-LiBO}_2$ ^[12]、 $\text{Li}_2\text{O-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ^[13] 玻璃体系中也观察到相同现象。HASHIMOTO 等^[14]研究发现,当 Bi_2O_3 物质的量分数从 20% 增加到 50% 时, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃的玻璃转变温度从 472 °C 降至 342 °C。SINGH 等^[15]研究发现,随着 Bi_2O_3 物质的量分数从 40% 增加至 90%, $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃的热膨胀系数从 $15.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 下降至 $10.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。林盼盼^[7]则发现,在 Bi_2O_3 物质的量分数为 20%~30% 时, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 玻璃体系的热膨胀系数随着 Bi_2O_3 含量的增加而增大。SARITHA 等^[16]制备了 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-10ZnO}$ 玻璃,发现随着 Bi_2O_3 含量的增加,玻璃转变温度降低,非桥氧原子增多,玻璃网络结构的致密性降低,无序程度增加,热稳定性降低。何峰等^[17-18]对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃进行烧结后发现:当烧结温度为 480 °C 时,出现的晶相为 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$,且析晶量较少;当烧结温度升至 520 °C 后,析出的晶相为 $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$,且 Bi_2O_3 含量越高,析晶温度越低,析晶倾向越强; Bi_2O_3 还有助熔剂作用,可使玻璃在低温下熔化。董福惠等^[19]、KIM 等^[20]和王巍巍等^[21]也得出了类似的结论,并认为较高含量的 Bi_2O_3 可使玻璃的析晶温度下降更为明显,在热处理时更容易析晶。

1.2 玻璃形成物的调控

在制备铋酸盐封接玻璃时,由于 Bi_2O_3 不能单独形成玻璃,需要加入一定量的玻璃形成物,如 B_2O_3 、 SiO_2 、 GeO_2 、 Sb_2O_5 等。何峰等^[22-26]研究了 B_2O_3 含量对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 玻璃的成玻性、热学性能以及烧结性能的影响,发现:由于 B_2O_3 中 B—O 键强度很大,随着 B_2O_3 含量的增加,在形成玻璃体的过程中需要更多的能量,同时烧结形成的玻璃其玻璃转变温度、软化点温度和烧结温度升高,热膨胀系数减小,稳定性升高,网络结构连接程度增强;随着 B_2O_3 含量的降低,玻璃的析晶倾向增大,当 B_2O_3 物质的量分数为 5.24% 时,有 $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ 相晶体析出。刘远平等^[27]在铋硼锌玻璃体系中加入

氧化物(SiO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 和 Sb_2O_5)后,发现:这些氧化物的添加均未改变玻璃的网络结构,但玻璃结构中非桥氧减少,B—O 键聚合度提高,起到了“补网”的作用,加强了玻璃网络结构的连接,使结构更加完整致密,玻璃的力学性能和化学稳定性得到了极大的改善,热膨胀系数下降,但各特征温度点有所升高;当添加物为 TeO_2 时,由于 Te—O 键的强度小,玻璃网络连接程度较低,热膨胀系数增大,力学性能下降,但此时玻璃转变温度和软化点温度最低,分别为 440.5 °C 和 469.8 °C。

添加玻璃形成物是 Bi_2O_3 形成玻璃的必要条件,在形成玻璃网络结构的过程中可以加强连接,使结构更加致密,起到提高玻璃的稳定性、力学性能以及降低热膨胀系数的作用,但其含量的增加会导致玻璃转变温度和软化点温度升高。

1.3 中间体氧化物的调控

中间体氧化物如 ZnO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等在玻璃体系中既可以参与形成网络结构,又可以起到调整物的作用。张兵等^[28]研究了 ZnO 含量对铋硼锌玻璃性能的影响,发现:随着 ZnO 含量的增加, Zn^{2+} 与自由氧结合形成 $[\text{ZnO}_4]$ 结构单元,起到增强玻璃结构的作用,使玻璃结构更趋稳定,玻璃转变温度升高,热膨胀系数减小;但当其质量分数超过 12% 时, Zn^{2+} 会争夺玻璃结构中的游离氧,起到“断网”作用,使玻璃结构变得松散,导致玻璃转变温度降低,热膨胀系数增大。王巍巍等^[21]研究发现,当 Bi_2O_3 与 ZnO 的物质的量比为 35:26.7 时,玻璃的玻璃转变温度最低,为 384 °C。沈雪峰等^[29]研究了 Al_2O_3 对铋酸盐玻璃结构和性能的影响,发现当 Al_2O_3 的物质的量分数小于 2% 时, Al^{3+} 以 $[\text{AlO}_4]$ 单元形式进入玻璃结构,使结构更加稳定,但是随着 Al_2O_3 添加量的继续增加, Al^{3+} 由四配位变为六配位,导致网络结构破坏;随 Al_2O_3 添加量增加,玻璃转变温度和软化点温度先升高后降低,热膨胀系数先减小后增大。FREDERICCI 等^[30]在铋酸盐玻璃中加入 TiO_2 ,发现其可以通过形成小尺寸的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 晶体来提高玻璃的化学稳定性。

当中间体氧化物加入量较少时,金属离子与玻璃中的自由氧结合形成四面体结构,并参与玻璃网络结构的形成,可以增强玻璃结构的稳定性;但当其含量过高时,金属离子争夺玻璃结构中的游离氧形成六面体结构,会使玻璃结构变得疏松,稳定性降低。随着中间体氧化物含量的增加,铋酸盐封接玻

璃特征温度点先升高后降低,热膨胀系数先减小后增大。

1.4 玻璃调整物的调控

目前,常用的玻璃调整物包括碱金属氧化物、碱土金属氧化物、稀土元素氧化物及其他氧化物等。林盼盼等^[7,31]在制备铋硼玻璃时加入了玻璃调整物 BaO、CaO 和 Fe₂O₃,发现这些调整物在玻璃网络结构中均作为网络外体存在,具有提高特征温度和热膨胀系数等的作用,并可以达到稳定玻璃结构、降低析晶倾向的效果。其他关于调整物对钽酸盐封接玻璃性能影响的研究也得出了类似结论^[32-33]。

韩敏芳等^[34-36]在对 Bi₂O₃-BaO-SiO₂ 玻璃体系的研究中发现,MgO 的添加可以提高玻璃的稳定性、热膨胀系数和使用温度,并达到中高温固体氧化物燃料电池封接的要求,但当 MgO 质量分数达到 30% 时,玻璃的热膨胀系数反而低于基体。CHENG 等^[37-38]研究发现,稀土元素可以作为 Bi₂O₃-B₂O₃ 玻璃的调整物,达到增强网络结构稳定性的效果。侯乐锋等^[39]研究发现,加入 Ta₂O₅ 可以降低 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO 玻璃的玻璃转变温度和软化点温度,并且改善玻璃表面的平滑度和光泽性。

在制备钽酸盐玻璃的过程中加入玻璃调整物,可以改变玻璃的结构,对玻璃的特征温度和热稳定性产生一定影响,但对热膨胀系数影响方面的研究还比较少,如何通过控制玻璃调整物使封接玻璃的热膨胀系数与连接材料相匹配还需要进行进一步的研究。

2 玻璃网络结构的研究现状

玻璃作为一种非晶态物质,其结构一直是人们研究的重点,普遍被人们接受的是无规则网络结构学说^[40]。传统玻璃网络形成体氧化物包含离子键和共价键,其中共价键的方向性是玻璃形成无规则网络结构的必要条件。Bi₂O₃ 作为网络中间体,以离子键为主,因此 Bi³⁺ 在玻璃网络结构中存在形式的研究对于丰富无规则网络结构学说具有重大意义^[41]。Bi₂O₃ 在熔融冷却过程中,其正负离子间的距离和相对位置容易发生变化,从而易产生析晶,但不能单独形成网络结构。在 Bi₂O₃ 中加入少量 B₂O₃、SiO₂ 后,B³⁺、Si⁴⁺ 以 [BO₃] 三角体、[SiO₄] 四面体形式存在于玻璃结构中,当这些氧多面体含量增加到一定程度时,会占据一定的空间,另外由于氧多面体顶角氧不饱和,需要与 Bi³⁺ 成键以保持电中

性,这都会阻碍 Bi³⁺ 的迁移和成长。Bi³⁺ 与氧多面体中的 B—O 键、Si—O 键连接的不均匀性也将导致氧多面体以及形成的 [BiO_x] 配位多面体的畸变,从而形成玻璃^[42]。

目前,玻璃的结构主要通过红外吸收光谱、拉曼光谱等进行表征。在拉曼光谱中,120~150 cm⁻¹ 波数范围内的振动峰主要由 Bi³⁺ 的振动引起,且峰的强度会随着 Bi₂O₃ 含量的增加而增大;当 Bi₂O₃ 含量较低时,峰的宽度增大,这也说明玻璃结构无序性的增加。在 400,600,860 cm⁻¹ 处的振动峰分别属于 [BiO₆] 单元中 Bi—O—Bi 振动、[BiO₆] 单元中 Bi—O⁻ 的对称伸缩振动以及 [BiO₃] 中 Bi—O⁻ 伸缩振动,随着 Bi₂O₃ 含量的减少,振动峰的强度降低,说明此时 [BiO₃]、[BiO₆] 结构单元的数量下降。在红外吸收光谱中,710 cm⁻¹ 处的振动峰归于 [BO₃] 单元中 B—O—B 的弯曲振动,950 cm⁻¹ 和 1 200 cm⁻¹ 处的振动峰则分别由 [BO₄] 单元和 [BO₃] 单元的 B—O⁻ 的伸缩振动引起,且 Bi₂O₃ 含量增加或 SiO₂ 含量减少都会促使 [BO₄] 四面体结构单元向 [BO₃] 三角体结构单元转变^[43-51]。

GAO 等^[44]研究了 Bi₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃的红外吸收光谱以及拉曼光谱,发现:随着 Bi₂O₃ 含量的增加,玻璃网络中 [BiO₃] 引起的振动峰强度减小,在 970 cm⁻¹ 处由 [BO₄] 的拉伸振动引起的峰强度也随之减小,表明 Bi₂O₃ 的加入会导致 [BiO₃] 和 [BO₄] 单元减少;随着 Bi₂O₃ 含量的增加,[BO₄] 四面体转变为 [BO₃] 三角体,同时由 [BO₃] 和 [BO₄] 中 B—O⁻ 键拉伸振动引起的峰从 1 233 cm⁻¹ 处移至 1 278 cm⁻¹ 处,不对称振动增强。LIN 等^[31]研究发现,随着 Bi₂O₃ 含量的增加,420~550 cm⁻¹、840 cm⁻¹ 和 860 cm⁻¹ 处 [BiO₃]、[BiO₆] 结构单元中 Bi—O 键的振动增强,峰的强度也随之增强,且 700 cm⁻¹ 处由 [BO₃] 单元中 B—O—B 振动引起的峰位向高波数移动,而 900~1 050,1 200~1 500 cm⁻¹ 波数范围的峰由于高度极化的 Bi³⁺ 的电场强度的影响,峰的位置向低波数移动。ZnO 属于中间体氧化物,当其在玻璃体系中的含量足够多时,会与结构中的非桥氧结合,参与玻璃网状结构的形成,[ZnO₄] 单元中 Zn—O 的弯曲振动会在 400~600 cm⁻¹ 波数范围内产生振动峰,表明 Zn²⁺ 以 [ZnO₄] 单元的形式参与玻璃网状结构的形成^[52-53]。在拉曼光谱和红外吸收光谱中未观察到与 BaO、CaO 和 Fe₂O₃ 等玻璃调整氧化物相关的振动峰,说

明其作为网络外体存在于铋硼玻璃体系中^[7,54]。

于立安等^[55]利用密度泛函理论计算获得了 Bi_2O_3 、 Al_2O_3 、 BaO 在进入 SiO_2 玻璃网络时的能量最优结构: Bi^{3+} 在进入玻璃网状结构后得到了与 3 个硅氧四面体相连的 $[\text{BiO}_3]$ 结构, $\text{Bi}-\text{O}$ 键的键长约为 0.216 2 nm, 与试验值相近; Al^{3+} 在进入玻璃网络中时夺取非桥氧形成 $[\text{AlO}_4]$ 结构, 使玻璃结构连接更加紧密; Ba^{2+} 位于网络结构外, 不参与网络结构的形成。

综上, 在铋酸盐封接玻璃中, 玻璃形成体 B_2O_3 形成的 $[\text{BO}_3]$ 和 $[\text{BO}_4]$ 单元以及 SiO_2 形成的 $[\text{SiO}_4]$ 单元构成玻璃网状结构, Bi_2O_3 主要以 $[\text{BiO}_3]$ 三角体和 $[\text{BiO}_6]$ 八面体单元参与玻璃网络结构的形成; 但是由于玻璃结构的无序特点, 影响玻璃结构的因素也有很多, 其他氧化物对玻璃结构和性能的影响机理还需要更加深入的研究和探索。

3 连接应用现状

3.1 润湿性

对于连接来说, 润湿是实现有效连接的前提, 因此封接玻璃在母材表面的润湿性, 成为决定连接质量的一个重要因素。王俊等^[56]制备了铋酸盐封接玻璃并在不锈钢表面进行润湿性能的研究, 发现连接温度对润湿角的影响较大, 并确定了其合理的连接温度范围, 为 440 ~ 460 °C。GUO 等^[57-58]对 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 封接玻璃在 Al_2O_3 陶瓷基板上进行了润湿试验, 发现随着连接温度的升高, 润湿角逐渐变小, 当温度高于 630 °C 时, 润湿角小于 36.5°, 此时封接玻璃具有良好的润湿效果。LIN 等^[59]制备了 6 种不同含量 Bi_2O_3 的 Bi_2O_3 - B_2O_3 封接玻璃并在锂铁氧体表面进行润湿试验, 发现润湿角随连接温度的升高和保温时间的延长整体呈现降低的趋势, 当 Bi_2O_3 含量相对较低而 B_2O_3 含量相对较高时, 封接玻璃的黏度较高, 铺展速率较小。

3.2 陶瓷/金属同质连接

电子元器件的小型集成化趋势对金属、陶瓷材料的性能以及自身连接等方面提出了更高的要求, 铋酸盐玻璃由于具有低软化点温度、高热膨胀系数等优点, 在实现陶瓷材料的自身连接方面取得了一定的成效。伍治伦^[60]使用与硅铝合金热膨胀系数相近的 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 封接玻璃来连接硅铝合金, 发现: 当封接玻璃中添加了物质的量分数为 5%

的 Na_2O 时, 在 450 °C 下封接得到的接头界面较为完整, 但有少量气孔形成, 玻璃中会析出 $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 晶相; 当添加 SrO 物质的量分数为 10% 时, 在 425 °C 连接温度下的封接效果更为优异, 此时封接玻璃未析晶, 且接头界面处无气孔、裂纹等缺陷; Na_2O 和 SrO 均未与基体发生反应, 并且连接温度的提高以及保温时间的延长均会促进析出晶体的生长, 合适的晶体大小会在一定程度上促进接头力学性能的提升。LIN 等^[59,61-62]使用 Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 玻璃实现了 Li-Ti 铁氧体的有效连接, 发现: 随着连接温度的升高, 母材中的钛和铁元素不断扩散至玻璃焊缝中, 当达到一定浓度时会发生界面反应形成 $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ 晶须, 进而强化玻璃焊缝, 提高接头的剪切强度; 当连接温度为 750 °C 时, 接头的剪切强度为 86 MPa。

Al_2O_3 陶瓷是目前氧化物陶瓷中应用最为广泛的陶瓷^[63], 但其可加工性能差, 无法制造出复杂结构或大尺寸的氧化铝陶瓷构件, 为了满足实际生产的需要, 实现氧化铝陶瓷的连接是十分重要的。使用 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 封接玻璃连接 Al_2O_3 陶瓷后, 接头无裂纹和孔洞等缺陷, 连接良好; 在连接时玻璃焊缝中会生成 $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ 晶相, 但连接温度升高至 650 °C 时, 生成的晶体熔化, 此时 Al_2O_3 与玻璃中的 ZnO 发生反应, 在接头中形成 ZnAl_2O_4 晶相, 并且随着保温时间的延长, ZnAl_2O_4 晶相尺寸明显增大^[57-58,64-66]。SONG 等^[67]使用铋酸盐封接玻璃连接 α - Al_2O_3 /β- Al_2O_3 时发现, 连接温度和钎料中 Bi_2O_3 的含量是影响封接玻璃在母材表面润湿性的主要条件, 当 Bi_2O_3 物质的量分数为 22%、连接温度为 1 000 °C 时, 接头的连接强度最高可达 20.67 MPa。

选择与待连接母材热膨胀系数相近的铋酸盐封接玻璃对同质陶瓷/金属进行连接后, 可以获得连接质量较好的接头。连接温度是影响接头质量的重要因素, 随着连接温度的升高, 焊缝中会产生晶体并逐渐长大, 合适的晶体含量和尺寸对提升接头力学性能有积极的影响。然而, 目前针对连接时间、中间层厚度等其他因素对接头影响的研究较少。

3.3 陶瓷/金属异质连接

铋酸盐封接玻璃与陶瓷具有相似的化学键, 可以在陶瓷表面实现良好的润湿, 且不产生金属间化合物, 可以实现陶瓷和金属异质材料的良好连接。

SUN 等^[68]研究了连接温度 (420 ~ 520 °C) 对 ZrO_2 陶瓷/ Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO /TC4 合金接头显微组

织、力学性能的影响,发现:随着温度的升高,焊缝组织逐渐致密,并与 TC4 合金发生界面反应,焊缝中析出晶体的尺寸、含量和种类增加,接头的剪切强度增大;但当温度升高至 520 ℃时,焊缝中出现大量小孔,组织变得疏松、不连续,导致接头的剪切强度降低。CHEN 等^[69-70]使用 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 封接玻璃实现了镀镍铜和 Al_2O_3 陶瓷的连接,在连接过程中界面处发生了比较明显的元素扩散而形成了 ZnAl_2O_4 晶体,并且随着温度的升高, ZnAl_2O_4 晶体颗粒逐渐增大,并在 Al_2O_3 陶瓷侧出现了团聚现象,导致接头的剪切强度呈现出先升后降的趋势;当连接温度为 680 ℃时,接头焊缝中的 ZnAl_2O_4 颗粒细小且分散,实现了弥散强化的效果,剪切强度最高,为 21.1 MPa。WANG 等^[71]使用 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 封接玻璃对可伐合金和 DM305 玻璃进行了连接,发现接头通过元素的扩散实现了有效结合,在连接温度为 500 ℃、保温时间为 20 min 条件下接头的剪切强度最大,为 12.24 MPa,且其气密性也达到了使用要求。韩敏芳等^[36]采用制备的 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BaO-SiO}_2$ 系封接玻璃实现了氧化钇稳定氧化锆(YSZ)和 SUS430 钢的紧密连接,并发现界面元素发生了一定的迁移,其制备的铋酸盐封接玻璃基本满足了固体氧化物燃料电池对封接材料的要求。林盼盼等^[72]使用制备的铋酸盐封接玻璃连接 Li-Ti 铁氧体与钛酸镁陶瓷,发现:在 625 ℃下连接时,在靠近 Li-Ti 铁氧体一侧生成块状 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ 和 $\text{Bi}_{46}\text{Fe}_2\text{O}_{72}$ 相,导致接头连接强度较低;随着温度升高到 700 ℃,封接玻璃与钛酸镁陶瓷发生明显的界面反应,生成细小长条状 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相,提高了玻璃强度,也提高了接头的剪切强度,此时接头的剪切强度达到 35 MPa;当温度高于 700 ℃时,封接玻璃与钛酸镁陶瓷之间的界面反应加剧,聚集分布的 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 相及焊缝中的块状陶瓷颗粒会降低接头的剪切强度。

在对异质陶瓷/金属进行连接时,由于二者的热膨胀系数差异较大,需要选择合适的封接玻璃进行连接,而且连接温度对焊缝中晶体的产生和长大有着重要的影响。在合适温度下,焊缝中产生的细小的晶体可以促进接头力学性能的提升;但当温度过高时就会引起晶体的尺寸过大,焊缝中出现小孔,使得组织变得疏松,最终导致接头的力学性能和气密性弱化。然而,目前对于焊缝中形成的晶体对接头的强化机制还不甚明确,相关研究较少。

4 结束语

铋与铅具有相似的性质,且其绿色无污染的特点使得铋酸盐成为铅酸盐最好的替代品。相比于金属钎料,由于铋酸盐玻璃与陶瓷具有相似的化学键,在进行陶瓷焊接时具有更好的润湿性,可以获得性能更为优异的接头,此外,铋酸盐玻璃还具有封接温度低、热膨胀系数可调、成本低等优点,具有巨大的发展潜力。在今后的研究过程中,可以从以下方面开展相关的研究:深入研究添加不同成分氧化物时其离子进入玻璃中的方式,氧化物对玻璃结构的影响以及调控玻璃性能如特征温度、热稳定性、热膨胀系数等的行为机制,以制备出满足不同要求的铋酸盐封接玻璃,并实现不同基体的可靠连接;在封接过程中如何精确调控焊缝中的晶体数量和尺寸,揭示晶体结构对接头力学性能的强化机制也是今后铋酸盐封接玻璃研究中应着重关注的方向之一;开发复合型铋酸盐封接玻璃,通过在铋酸盐玻璃中添加金属、陶瓷、高分子材料等制备复合型玻璃,改进玻璃制造工艺,以获得强度更高、韧性更好的玻璃,满足更广阔的需求。

参考文献:

- [1] 何峰,谭刚健,程金树. 低熔点封接玻璃的研究现状与发展趋势[J]. 建材世界,2009,30(1):1-4.
HE F, TAN G J, CHENG J S. Research present status and trend in development of low-melting sealing glasses[J]. The World of Building Materials, 2009, 30(1): 1-4.
- [2] 李长久,黄幼榕,崔竹,等. 环境友好型无铅低温封接玻璃最新进展[J]. 玻璃,2007,34(6):17-23.
LI C J, HUANG Y R, CUI Z, et al. The latest development of green low temperature lead-free sealing glass[J]. Glass, 2007, 34(6): 17-23.
- [3] 罗世永,陈强,杨丽珍,等. 组成无公害低熔玻璃的发展现状[J]. 材料导报,2005,19(8):40-42.
LUO S Y, CHEN Q, YANG L Z, et al. Application and development of the low melting glass with composition free of pollution[J]. Materials Review, 2005, 19(8): 40-42.
- [4] 王星星,吴港,何鹏,等. 陶瓷/金属异质钎焊连接研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2022,51(7):2689-2697.
WANG X X, WU G, HE P, et al. Research progress of ceramic/metal dissimilar brazing technology[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(7): 2689-2697.
- [5] 马英仁. 封接玻璃(九):低熔玻璃在电子元器件中的应用[J]. 玻璃与搪瓷,1994,22(1):50-57.
MA Y R. Sealing glass (9): Application of low melting glass in electronic components [J]. Glass Enamel & Ophthalmic

- Optics, 1994, 22(1): 50-57.
- [6] 赵偶. 低温封接玻璃的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
ZHAO O. Study on sealing glass at low temperature[D]. Changsha: Hunan University, 2007.
- [7] 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 P P. Design and connection mechanism of bismuth-boron glass solder for lithium ferrite and magnesium titanate ceramics[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017.
- [8] 何鹏, 郭伟, 林铁松, 等. 绿色无铅低熔点封接玻璃研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(6): 123-130.
HE P, GUO W, LIN T S, et al. Progress in research on green lead-free low-melting sealing glasses[J]. Journal of Materials Engineering, 2016, 44(6): 123-130.
- [9] 田英良, 孙诗兵. 新编玻璃工艺学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 471.
TIAN Y L, SUN S B. Newly edited glass technology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009: 471.
- [10] SHAABAN E R, SHAPAAAN M, SADDEEK Y B. Structural and thermal stability criteria of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, 20(15): 155108.
- [11] BECKER P. Thermal and optical properties of glasses of the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [J]. Crystal Research and Technology, 2003, 38(1): 74-82.
- [12] CHOWDARI B V R, RONG Z. The role of Bi_2O_3 as a network modifier and a network former in $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{LiBO}_2$ glass system [J]. Solid State Ionics, 1996, 90(1/2/3/4): 151-160.
- [13] CHOWDARI B V R, RONG Z. The influence of Bi_2O_3 on $y\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-y)\{x\text{Bi}_2\text{O}_3(1-x)\text{B}_2\text{O}_3\}$ glass system [J]. Solid State Ionics, 1996, 86/87/88: 527-533.
- [14] HASHIMOTO T, SHIMODA Y, NASU H, et al. $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ glasses as molding glasses with high refractive indices and low coloration codes [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94(7): 2061-2066.
- [15] SINGH S P, KARMAKAR B. Synthesis and characterization of low softening point high Bi_2O_3 glasses in the $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ system [J]. Materials Characterization, 2011, 62(6): 626-634.
- [16] 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]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(52/53/54): 5573-5579.
- [17] 何峰, 邓大伟, 王俊. Bi_2O_3 对铋锑硼低熔点封接玻璃烧结性能影响[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(22): 1-4.
HE F, DENG D W, WANG J. Effect of Bi_2O_3 contents on sintering property of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system low-melting electronic sealing glass [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(22): 1-4.
- [18] HE F, WANG J, DENG D W. Effect of Bi_2O_3 on structure and wetting studies of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(21): 6332-6336.
- [19] 董福惠, 夏秀峰, 贺雅飞, 等. Bi_2O_3 含量对电子玻璃电性能及结构的影响[J]. 电子元件与材料, 2008, 27(8): 33-35.
DONG F H, XIA X F, HE Y F, et al. Effect of Bi_2O_3 contents on electronic properties and structure of electronic glass [J]. Electronic Components and Materials, 2008, 27(8): 33-35.
- [20] KIM B S, LIM E S, LEE J H, et al. Effect of Bi_2O_3 content on sintering and crystallization behavior of low-temperature firing $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(2/3): 819-824.
- [21] 王巍巍, 曹欣, 操芳芳, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ 比例对真空玻璃用低熔点封接玻璃结构和性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2019, 38(9): 2941-2946.
WANG W W, CAO X, CAO F F, et al. Effect of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ ratio on structure and properties of low-melting sealing glass used in vacuum glass [J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2019, 38(9): 2941-2946.
- [22] HE F, HE Z J, XIE J L, et al. Melting, sintering and wetting properties of $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ sealing glass [J]. Journal of Central South University, 2016, 23(7): 1541-1547.
- [23] HE F, CHENG J S, DENG D W, et al. Structure of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system low-melting sealing glass [J]. Journal of Central South University of Technology, 2010, 17(2): 257-262.
- [24] 邓大伟, 何峰, 王俊, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系玻璃形成区与热性能的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(22): 28-31.
DENG D W, HE F, WANG J, et al. Research on $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system glass forming region and thermal property [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2010, 32(22): 28-31.
- [25] 何峰, 谭刚健, 程金树, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 低熔点封接玻璃的性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(11): 16-19.
HE F, TAN G J, CHENG J S, et al. Research on the characteristic of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system low-melting sealing glass [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2009, 31(11): 16-19.
- [26] 何峰, 王俊, 邓大伟, 等. $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 低熔点封接玻璃的烧结特性[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(10): 1791-1795.
HE F, WANG J, DENG D W, et al. Sintering behavior of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ system low-melting sealing glass [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2009, 37(10): 1791-1795.
- [27] 刘远平, 邓德刚, 王焕平, 等. 氧化物添加对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 低熔点玻璃结构与性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(10): 1409-1414.
LIU Y P, DENG D G, WANG H P, et al. Effect of oxides additive on properties and structure of low-melting sealing $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ glasses [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(10): 1409-1414.
- [28] 张兵, 何峰, 曹秀华, 等. ZnO 对 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 低熔点玻璃结构与性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(1): 283-289.
ZHANG B, HE F, CAO X H, et al. Effect of ZnO on structure and properties of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ low-melting

- glass[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2020, 39(1): 283-289.
- [29] 沈雪峰, 何茜, 宁天翔, 等. Al_2O_3 对 P_2O_5 - B_2O_3 - Bi_2O_3 体系低熔点玻璃结构和性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2021, 42(1): 108-115.
- SHEN X F, HE X, NING T X, et al. Effect of Al_2O_3 on structure and properties of P_2O_5 - B_2O_3 - Bi_2O_3 glass with low-melting points[J]. Journal of Ceramics, 2021, 42(1): 108-115.
- [30] FREDERICCI C, YOSHIMURA H N, MOLISANI A L, et al. Effect of TiO_2 addition on the chemical durability of Bi_2O_3 - SiO_2 - ZnO - B_2O_3 glass system [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354(42/43/44): 4777-4785.
- [31] LIN P P, LIN T S, HE P, et al. An influence of a glass composition on the structure and properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 - ZnO glass system with addition of BaO , CaO and Fe_2O_3 [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(1): 232-243.
- [32] 石康, 叶凡, 刘心宇, 等. 不同氧化物掺杂对 Bi_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - ZnO 玻璃性能的影响[J]. 电子元件与材料, 2016, 35(4): 15-19.
- SHI K, YE F, LIU X Y, et al. Effect of different metallic oxides doping on properties of Bi_2O_3 - SiO_2 - B_2O_3 - ZnO glass [J]. Electronic Components and Materials, 2016, 35(4): 15-19.
- [33] QIAO W J, CHEN P. Study on the properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 - BaO lead-free glass using in the electronic pastes [J]. Glass Physics and Chemistry, 2010, 36(3): 304-308.
- [34] 韩敏芳, 杜俊平. 氧化镁复合 Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y 玻璃封接材料性能[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(7): 1102-1107.
- HAN M F, DU J P. Properties of Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y glass with MgO -filler composite sealant [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2011, 39(7): 1102-1107.
- [35] 韩敏芳, 杜俊平, 于立安. 氧化锆复合 Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y 玻璃封接材料性能研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(10): 1058-1064.
- HAN M F, DU J P, YU L. Properties of Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y glass with ZrO_2 -filler composite sealant [J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(10): 1058-1064.
- [36] 韩敏芳, 杜俊平. Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y 玻璃封接性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(增刊1): 279-283.
- HAN M F, DU J P. Sealing properties of Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y glass [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(S1): 279-283.
- [37] CHENG Y, XIAO H N, GUO W M. Influences of La^{3+} and Er^{3+} on structure and properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 glass [J]. Ceramics International, 2008, 34(5): 1335-1339.
- [38] CHENG Y, XIAO H N, GUO W M. Influence of rare-earth oxides on structure and crystallization properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 glass [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 480(1/2): 56-61.
- [39] 侯乐锋, 冯如信, 曾凯. 氧化物对 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 低熔点封接玻璃热性能的影响[J]. 电工材料, 2015(2): 20-23.
- HOU L F, FENG R X, ZENG K. Effects of oxides additive on thermal properties of low-melting sealing Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO glasses [J]. Electrical Engineering Materials, 2015(2): 20-23.
- [40] 张巨松. 无机非金属材料工艺学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2010: 343.
- ZHANG J S. Inorganic nonmetallic materials technology [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2010: 343.
- [41] 卢安贤, 颜长舒, 卢仁伟. 重金属氧化物玻璃的研究现状[J]. 材料导报, 1995, 9(3): 44-47.
- LU A X, YAN C S, LU R W. The status quo in the study of heavy-metal oxide glasses [J]. Materials Review, 1995, 9(3): 44-47.
- [42] 李宏彦, 朱志梁, 杨凤丽, 等. Sb_2O_3 部分替代 V_2O_5 对 V_2O_5 - P_2O_5 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3 体系玻璃电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(4): 577-582.
- LI H Y, ZHU Z L, YANG F L, et al. Effect of Sb_2O_3 replace V_2O_5 on the electronic property of V_2O_5 - P_2O_5 - Sb_2O_3 - Bi_2O_3 glass system [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(4): 577-582.
- [43] BALE S, RAHMAN S, AWASTHI A M, et al. Role of Bi_2O_3 content on physical, optical and vibrational studies in Bi_2O_3 - ZnO - B_2O_3 glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 460(1/2): 699-703.
- [44] 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]. Optical Materials, 2009, 32(1): 159-163.
- [45] BAIA L, STEFAN R, KIEFER W, et al. Structural investigations of copper doped B_2O_3 - Bi_2O_3 glasses with high bismuth oxide content [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 303(3): 379-386.
- [46] KAMITSOS E I, PATSIS A P, KARAKASSIDES M A, et al. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 126(1/2): 52-67.
- [47] ZHENG H X, XU R, MACKENZIE J D. Glass formation and glass structure of $\text{BiO}_{1.5}$ - CuO - $\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{O}$ system [J]. Journal of Materials Research, 1989, 4(4): 911-915.
- [48] MIYAJI F, YOKO T, SAKKA S. Glass formation in Bi_2O_3 - CaO - CuO and Bi_2O_3 - SrO - CuO [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 126(1/2): 170-172.
- [49] BALE S, PURNIMA M, SRINIVASU C, et al. Vibrational spectra and structure of bismuth based quaternary glasses [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 457(1/2): 545-548.
- [50] NIIDA H, TAKAHASHI M, UCHINO T, et al. Preparation and structure of organic-inorganic hybrid precursors for new type low-melting glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2002, 306(3): 292-299.
- [51] MEERA B N, SOOD A K, CHANDRABHAS N, et al. Raman study of lead borate glasses [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990, 126(3): 224-230.

- [52] DEL LONGO L, FERRARI M, ZANGHELLINI E, et al. Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions[J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998, 231(1/2): 178-188.
- [53] MOTKE S G, YAWALE S P, YAWALE S S. Infrared spectra of zinc doped lead borate glasses[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2002, 25(1): 75-78.
- [54] BAIA L, STEFAN R, KIEFER W, et al. Structural characteristics of B_2O_3 - Bi_2O_3 glasses with high transition metal oxide content[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, 36(3): 262-266.
- [55] 于立安, 杜俊平, 韩敏芳, 等. Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y 玻璃的结构及其封接性能[J]. *北京科技大学学报*, 2011, 33(12): 1529-1533.
- YU L, DU J P, HAN M F, et al. Structure and sealing properties of Bi_2O_3 - BaO - SiO_2 - R_xO_y glass[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2011, 33(12): 1529-1533.
- [56] 王俊, 何峰, 邓大伟, 等. 铋酸盐玻璃与不锈钢的润湿性研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2010, 32(22): 60-64.
- WANG J, HE F, DENG D W, et al. Research on bismuth glass and stainless steel wettability[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2010, 32(22): 60-64.
- [57] GUO W, LIN T S, WANG T, et al. Microstructure evolution during air bonding of Al_2O_3 to Al_2O_3 joints using bismuth-borate-zinc glass[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(13): 4015-4023.
- [58] GUO W, FU L, HE P, et al. Crystallization and wetting behavior of bismuth-borate-zinc glass and its application in low temperature joining alumina ceramics[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 39: 128-137.
- [59] LIN P P, LIN T S, HE P, et al. Wetting behavior and bonding characteristics of bismuth-based glass brazes used to join Li-Ti ferrite systems[J]. *Ceramics International*, 2017, 43(16): 13530-13540.
- [60] 伍治伦. Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 系铝合金封接玻璃的制备及性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2020.
- WU Z L. Preparation and properties of Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO aluminum alloy sealing glass[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2020.
- [61] LIN P P, LIN T S, HE P, et al. Investigation of microstructure and mechanical property of Li-Ti ferrite/ Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 glass/Li-Ti ferrite joints reinforced by $\text{FeBi}_5\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ whiskers[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35(9): 2453-2459.
- [62] LIN P P, LIN T S, HE P, et al. Microstructural evolution and growth behavior of $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ whiskers in the lithium ferrite joints with different Ti substitution[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(15): 4715-4725.
- [63] 朱志斌, 郭志军, 刘英, 等. 氧化铝陶瓷的发展与应用[J]. *陶瓷*, 2003(1): 5-8.
- ZHU Z B, GUO Z J, LIU Y, et al. Development and application of alumina ceramics[J]. *Ceramics*, 2003(1): 5-8.
- [64] 郭伟. 铋酸盐玻璃低温连接蓝宝石接头组织和力学性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- GUO W. Study on microstructure and mechanical properties of sapphire joint bonded by bismuthate glass at low temperature[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [65] GUO W, FU L, HE P, et al. Low-temperature brazing of alumina ceramics with bismuth-borate glass in air[J]. *Materials Characterization*, 2019, 149: 158-164.
- [66] 王彤. Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO 玻璃钎料低温连接 Al_2O_3 陶瓷工艺研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- WANG T. Research on the joining process of Al_2O_3 ceramics by using Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO glass filler solder at low temperature[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [67] SONG S F, WEN Z Y, ZHANG Q X, et al. A novel Bi-doped borosilicate glass as sealant for sodium sulfur battery. Part 1: Thermophysical characteristics and structure[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(1): 384-388.
- [68] SUN Q, YANG L D, YANG W C, et al. Microstructure evolution and bonding mechanism of ZrO_2 ceramic and Ti-6Al-4V alloy joints brazed by Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO glass paste[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, 42(13): 5953-5963.
- [69] CHEN H Y, REN X W, GUO W, et al. Microstructures and mechanical properties of brazed Al_2O_3 /Cu joints with bismuth glass[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 16070-16077.
- [70] CHEN H Y, REN X W, GUO W, et al. Effects of glass composition and joining parameters on microstructural evolution and mechanical properties of Al_2O_3 /Cu joints brazed with Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO glass[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2020, 56: 735-745.
- [71] WANG Z J, GAO Z, CHU J L, et al. Low temperature sealing process and properties of kovar alloy to DM305 electronic glass[J]. *Metals*, 2020, 10(7): 941.
- [72] 林盼盼, 林铁松, 何鹏, 等. Bi_2O_3 - ZnO - SiO_2 - B_2O_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 P P, LIN T S, HE P, et al. Properties of Li-Ti ferrite/magnesium titanate ceramic joint bonded by Bi_2O_3 - ZnO - SiO_2 - B_2O_3 glass braze[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 45(9): 1329-1334.

Progress on Bismuthate Sealing Glass Research and Its Joining Application

NIU Jitai^{1,2,3}, DONG Wenwei¹, GAO Zeng¹, QIU Dechao¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

3. Henan Jingtai High-Novel Materials Ltd. of Science and Technology, Jiaozuo 454003, China)

Abstract: Lead-free low-temperature sealing glass is widely used in aerospace, electric vacuum, integrated circuits and other fields due to its advantages of green safety, low cost and low sealing temperature. In phosphate, vanadate, borate and bismuthate and other sealing glass systems, because bismuth and lead have similar properties, bismuthate glass has become the green glass filler metal that is most likely to replace lead-acid glass. The research status of composition, property regulation and network structure of bismuthate glass is reviewed, and the research progress on homogeneous/heterogeneous materials between metal and ceramics using bismuthate sealing glass is introduced. Finally, the future development trend is prospected.

Key words: bismuthate sealing glass; network structure; ceramic/metal joining

《机械工程材料》网上投稿简则

《机械工程材料》杂志创刊于 1977 年,由上海材料研究所主办,为中国机械工程学会材料分会会刊,是中文核心期刊、中国科学技术论文统计源期刊、中国科学引文数据库来源期刊、中国科技核心期刊,并被中国学术期刊综合评价数据库、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、CA、SA 和 PJK 收录。本刊设综述、试验研究、新材料新工艺、材料性能与应用、纳米材料、残余应力、物理模拟与数值模拟、失效分析等栏目,内容包括金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料及其复合材料、功能材料等。

请登录“材料与测试网”www.mat-test.com,点击“在线投审稿”,即可进入投稿页面。为了便于您的稿件被我刊录用,请按照如下要求撰写稿件:

1. 本刊只接受后缀名为 .doc 或 .docx 的稿件,单栏排版;文稿中请使用规范的科技名词,可参考“术语在线”(<http://termonline.cn/index.htm>)书写。

2. 请在文稿首页左下角,采用“插入脚注”的方式插入“收稿日期”、“修订日期”、“基金项目”、“作者简介”等项目。对于第一作者为硕士研究生的,还需标给出导师的姓名及职称。

3. 文稿必须兼具中英文题目、作者姓名及单位、中英文摘要及关键词;中英文题目应该是短语而非主、动、宾完整的句子,一般不超过 20 字;英文题名中的每个实词的首字母应大写。

4. 中文摘要要给出目的、方法、过程、结论;采用第三人称、过去式的写法,一般控制在 200 字以内。

5. 关键词要给出 3~8 个。

6. 采用公式编辑器输入公式,并正确书写物理量符号的正斜体以及上下角;一律采用法定计量单位,请参考相关国家标准;首次出现的外文缩写要注明其全称。

7. 文稿中的组织照片要清晰,分辨率应达到 600 dpi 以上,标尺置于图片的右下角。线图请采用 Origin 或 Matlab 等专业制图软件绘制,可以使用彩色曲线,但不同的曲线应用符号加以区分,以便黑白印刷时能够区分。坐标标目应由物理量名称(或对应的符号)和单位组成,标记形式如波长/ $\text{nm}(\lambda/\text{nm})$,不可用 $\lambda(\text{nm})$ 的形式。有分图时,分图用(a),(b),(c)标出并统一置于图片下方(可参考我刊格式),不可置于图片中。

8. 表格请采用三线表。表中“空白”代表未测或无此项,“—”(可能与代表阴性反应相混)或“…”代表未发现,“0”代表实测结果为零。因此,表中慎用“0”和“—”表示无数字的栏。

9. 研究性论文需按“0 引言”、“1 试样制备与试验方法”、“2 试验结果与讨论”、“3 结论”的格式撰写。其中,引言部分要写出目前的研究现状、存在的问题,从而引出研究目的;试样制备与试验方法部分,应详细写出试样的制备过程,以保证试验重现,还要写出性能表征作用的设备型号及相关标准等。综述和模拟类文稿的章节设置没有硬性规定。

10. 非公开和未正式出版的文献不宜作为参考文献。参考文献著录格式按照 GB/T 7714—2015 的要求书写。

《机械工程材料》编辑部