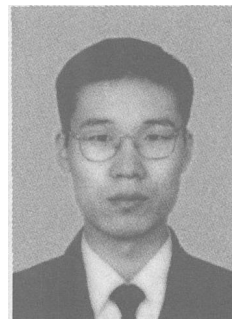


高纯氧化铝与金属钛的钎焊

赵文庆, 吴爱萍, 邹贵生, 刘根茂

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)



赵文庆

摘 要: 电真空应用中, 要求高纯氧化铝与金属钛的连接接头不仅要有较好的强度, 还要有高的气密性。用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊高纯氧化铝陶瓷与金属钛, 钎焊温度为 825~875 °C, 保温时间为 15~20 min, 陶瓷表面为烧结自然表面时, 钎接头抗剪强度可达到 100 MPa 以上, 连接温度过低或过高, 保温时间过短或过长均对接头强度不利。陶瓷表面研磨后, 接头强度降低。钎料厚度在 60 μm 或 105 μm 对接头强度的影响不大。接头由 Al₂O₃/反应层(Cu, Al, Ti, O)/Ag+Cu-Ti 化合物/α-Ti(Cu)/Ti 构成。反应层主要以 Cu₃Ti₃O 和 Cu₄Ti 为主。

关键词: 高纯氧化铝陶瓷; 钛; 钎焊; 接头组织; 接头抗剪强度

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2006)05-085-04

0 序 言

高纯氧化铝陶瓷具有较高的强度及优良的耐热、耐腐蚀性能, 而且具有独特的电绝缘性能, 因此作为结构陶瓷和电绝缘材料两方面都获得了广泛的应用^[1,2]。与其它金属相比, 钛金属与氧化铝陶瓷的线膨胀系数接近, 且可焊性相对较好, 从而成为高纯氧化铝陶瓷器件的导电引线材料^[3,4]。高纯氧化铝陶瓷与钛金属的组合件应用于电真空中时, 要求两者的连接接头不仅要有较好的强度, 还要有高的气密性^[2]。传统制造中一般采用先将陶瓷金属化, 再与金属进行钎焊的两步法^[2,5-7], 而对于一些精密结构件, 两步法连接已不能满足要求, 需要研究直接钎焊的方法。活性钎焊方法已广泛应用于陶瓷焊接中, Ag-Cu-Ti 钎料是直接钎焊连接 Al₂O₃ 陶瓷的较好钎料^[5,8-10]。但氧化铝陶瓷与钛化学性能相差较大^[2,8,10], 且钛的金属活性较大, 容易与多种金属元素反应生成金属间化合物脆性相^[2,3,11], 使之钎焊时对钎料和钎焊工艺的要求比较严格。因此, 在用 Ag-Cu-Ti 钎料连接 Al₂O₃ 陶瓷与金属钛时, 能否通过控制钎焊工艺参数获得界面反应适中、接头气密性和强度均较高的直接钎焊接头是实际应用中必须解决的问题。作者主要研究钎焊工艺参数对接头组织和强度的影响, 另外还探讨了陶瓷表面机械研磨和钎料用量的影响。

1 试验材料与方法

连接所用的陶瓷为纯度大于 99.9% 的高纯氧化铝, 金属为工业纯钛 TA2, 钎料为自制的冷轧 Ag-Cu-Ti 合金, 其 Ag-Cu 为共晶配比, Ti 含量(质量分数, %)为 2%~3%, 钎料厚度有 60 μm 和 105 μm 两种。高纯氧化铝和钛的连接试样均为 5 mm×5 mm×10 mm 的块状试样。钎焊前钛块连接表面经过 2000 号砂纸打磨。表面研磨的陶瓷是用 W5.0 的研磨膏研磨的, 而表面未处理的陶瓷其连接面则是烧结后的自然表面。所有试样和钎料连接前均用丙酮和酒精进行超声波清洗。钎焊在真空炉中进行, 真空度在 $9 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-2}$ Pa, 加热速度约为 20 °C/min, 随炉冷却。钎焊温度在 800~930 °C 范围内变化, 保温时间的范围是 5~60 min。接头强度用剪切试验来测定, 剪切速度为 1 mm/min, 每种条件连接的接头强度为 4 个钎焊接头强度的平均值。用扫描电镜观察和分析接头组织形貌。用 X 射线衍射分析界面反应产物。

2 结果与分析

2.1 钎焊接头强度

2.1.1 钎焊温度的影响

用 60 μm 厚度的钎料、陶瓷表面为烧结的自然表面、在不同钎焊温度下保温 20 min, 连接的接头抗

剪强度随钎焊温度的变化如图 1 所示。

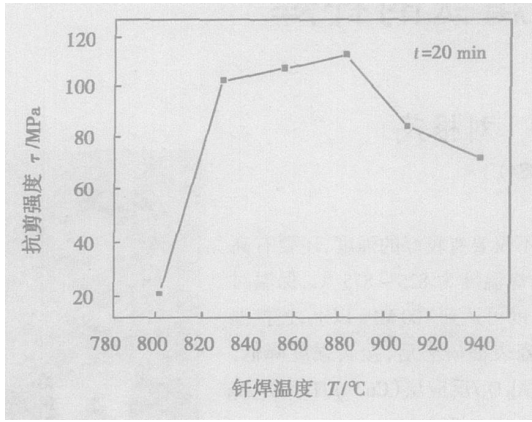


图 1 钎焊温度对接头强度的影响(保温时间 20 min)

Fig. 1 Effect of bonding temperature on shear strength of joints

从图 1 中可以看出, 钎焊温度存在一个合适的范围, 在 825 ~ 875 °C 之间时, 钎焊接头的平均强度可以超过 100 MPa, 而钎焊温度为 800 °C 时, 4 个试样中两个未焊上, 焊上的两个中最高强度也只有 52 MPa, 平均强度只有 20.8 MPa。钎焊温度超过 875 °C 后, 强度随温度的升高而降低。

2. 1. 2 保温时间的影响

连接温度分别为 825 °C、850 °C、875 °C(自然表面)和 875 °C(研磨表面)时, 接头抗剪强度随保温时间的变化如图 2 所示。可以看出, 与钎焊温度的影响相同, 保温时间对强度的影响也存在峰值, 保温时间过短和过长均对强度不利, 保温时间在 10 ~ 20 min 范围时, 强度相对较高。

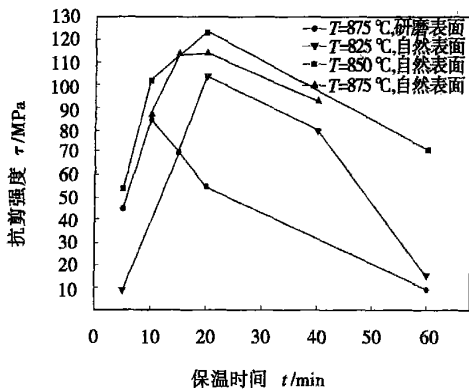


图 2 保温时间对接头强度的影响

Fig. 2 Effect of holding time on shear strength of joints

2. 1. 3 陶瓷表面状态和钎料用量的影响

在钎焊温度为 850 °C 和 875 °C, 保温时间为

20 min 的钎焊条件下, 陶瓷表面分别为自然表面和研磨表面时钎焊接头的抗剪强度如图 3 所示。结果表明, 在试验条件下, 陶瓷表面经过研磨后的接头抗剪强度低于烧结自然表面的接头。用 60 μm 和 105 μm 厚度的钎料在 875 °C 保温 20 min 条件下钎焊, 其接头抗剪强度分别为 114 MPa 和 124.3 MPa。可知钎料厚度为 60 μm 和 105 μm 时对接头抗剪强度影响不大。

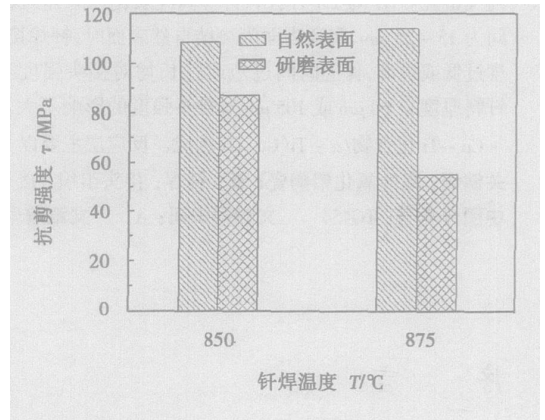


图 3 陶瓷表面状态对接头强度的影响 (保温时间 20 min)

Fig. 3 Effect of ceramic surface treatment on shear strength of joints

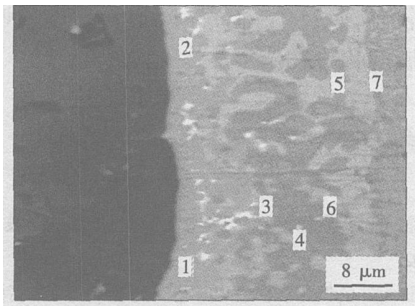
2. 2 接头组织与界面反应层

用厚度为 60 μm 的钎料在 875 °C 保温 15 min 条件下连接的接头组织如图 4a 所示, 接头中各点的能谱分析结果如表 1 所示, 接头剪切断面表面金属钛侧 XRD 分析结果如图 5 所示。根据能谱分析和 XRD 分析结果, 可以认为, 钎料与 Al₂O₃ 陶瓷发生了界面反应, 反应层由 Cu、Ti、Al、O 元素和少量的 Ag 元素组成, 反应产物以 Cu₃Ti₃O 和 Cu₄Ti 为主。界面反应产生的氧, 不仅形成界面反应层, 而且还扩散到钎缝中, 在钎缝中心部位的 3、4 点还有较高的氧含量。结合 Cu-Ti 相图可以推测, 此时接头的组织构成成为 Al₂O₃/反应层(Cu₃Ti₃O、Cu₄Ti 等)/Ag+Ti₂Cu/α-Ti+Ti₂Cu/α-Ti(Cu)/Ti。由图 4a 可以看出, 在 875 °C 下保温 15 min 时, 无 Ag 的反应层厚度约为 2~3 μm。用厚度为 60 μm 的钎料在 875 °C 保温 5 min 和 60 min 的接头组织分别如图 4b、c 所示。可以看出, 保温时间为 5 min 时, 陶瓷与钎料之间的反应不充分, 尚未形成连续的反应层, 而保温时间 60 min 时, 反应层厚度约为 5 μm, 并且在钎料和 Ti 之间形成了厚约 4 μm 的层状 TiCu 和 Ti₂Cu 金属间化合物反应层。

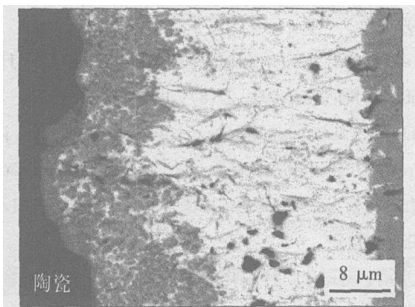
表 1 图 4a 中各点能谱分析(摩尔分数, %)

Table 1 Results of EDS of spots in Fig. 4a

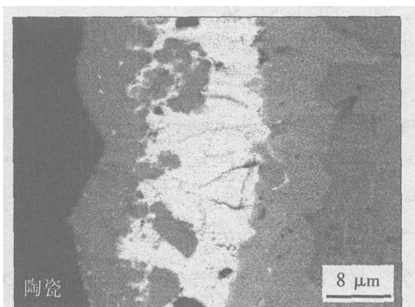
元素	O	Al	Ti	Cu	Ag	推测相
1	18.02	11.71	43.72	24.95	1.60	$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{Cu}_4\text{Ti}$
2	20.25	10.76	39.65	23.82	5.53	$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{Cu}_4\text{Ti}$
3	16.19	5.76	76.59	0.00	1.46	$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{Cu}_4\text{Ti}$
4	18.55	5.26	74.59	0.00	1.60	$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{Cu}_4\text{Ti}$
5	0.00	2.15	66.39	24.83	6.63	Ti_2Cu
6	0.00	4.11	64.41	24.81	6.67	Ti_2Cu
7	0.00	1.45	88.26	19.89	3.14	$\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$



(a) 保温时间 $t = 15 \text{ min}$



(b) 保温时间 $t = 5 \text{ min}$



(c) 保温时间 $t = 60 \text{ min}$

图 4 接头的组织(875 °C, 背散射)

Fig. 4 Microstructures of joints with bonding temperature of 875 °C (SEM BSE)

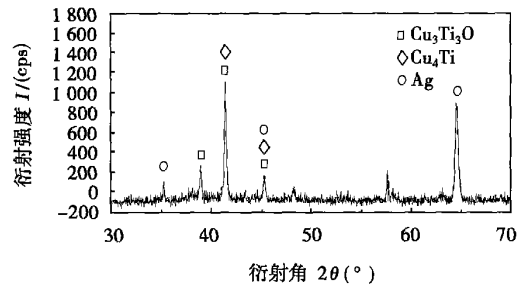


图 5 接头剪切断面金属钛侧表面 XRD 分析结果(875 °C, 15 min)

Fig. 5 XRD patterns of fracture surface of Ti side(875 °C, 15 min)

钎焊温度为 900 °C, 保温时间为 20 min 时的接头组织形貌及各点成分如图 6 和表 2 所示。可以看出, 接头的组织构成基本上与 875 °C 保温 15 min 时相同, 只是反应层较厚以及 Cu—Ti 金属间化合物成层状而且厚度较大。

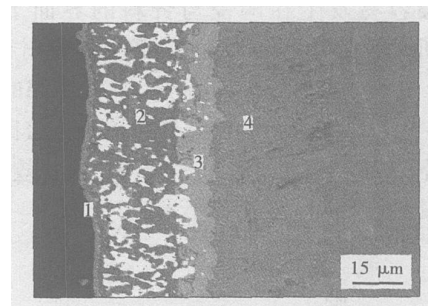


图 6 接头的组织形貌(900 °C, 20 min, 背散射)

Fig. 6 SEM micrographs of joint (900 °C, 20 min BSE)

2.3 简单分析与讨论

接头剪切试验结果表明, 用 Ag—Cu—Ti 钎料钎焊高纯氧化铝陶瓷和金属钛时, 钎焊温度和保温时间均存在一个合适的范围。温度过高或过低、保温时间过短或过长均不利于接头强度的提高。比较合

表2 图6中各点能谱分析(摩尔分数,%)

Table 2 Results of EDS of spots in Fig. 6

元素	O	Al	Ti	Cu	Ag
1	17.86	12.22	47.98	21.32	0.62
2	19.12	5.74	73.16	0.00	1.98
3	0.00	5.04	63.78	24.12	7.07
4	0.00	2.67	87.71	7.27	2.35

适的钎焊温度在 825 ~ 875 °C, 保温时间是 15 ~ 20 min。接头的组织观察结果表明, Ag—Cu—Ti 钎焊高纯氧化铝陶瓷和金属钛时, 接头主要由 Al_2O_3 /反应层(Cu, Al, Ti, O) /Cu—Ti 化合物+ Ag / α —Ti(Cu) /Ti 组成。连接温度和保温时间影响反应层形成与厚度以及 Cu—Ti 金属间化合物的形态和厚度。保温时间较短(如 5 min)时, 钎料和陶瓷之间的界面反应不充分, 未能形成连续、足够的界面反应层, 剪切试验结果也表明此时断裂发生在陶瓷与钎料的界面上, 陶瓷侧断口基本保留了陶瓷表面, 说明界面反应不充分, 断裂容易沿界面发生。而当保温时间过长(或焊接温度过高)时, 界面反应层较厚, 可达 5 μ m 左右, 而且 Ti—Cu 之间容易形成较厚的连续层状金属间化合物, 过厚的反应层和层状金属间化合物的存在均不利于接头强度的提高, 保温时间过长或连接温度过高时, 接头剪切时容易沿界面反应层断裂, 其结果也说明了反应层过厚对接头强度不利。

陶瓷表面的机械研磨对接头的抗剪强度也有一定的影响。研磨后, 陶瓷母材表面平直, 与液态钎料发生反应的有效面积小, 界面的化学结合力和机械结合力都较低, 造成接头抗剪强度降低。剪切试验时, 断裂容易发生在陶瓷与钎料的界面上, 说明 Al_2O_3 和钎料之间的界面结合力较低。相对于 60 μ m 的厚度, 使用 105 μ m 厚度的钎料进行钎焊时, 由于母材和卡具自重, 较多的液态钎料流出连接区, 参加反应的液态钎料在数量上变化不大, 因而效果相差不多, 表现为接头强度相差不多。

3 结 论

(1) 用 Ag—Cu—Ti 钎料钎焊高纯氧化铝陶瓷与金属钛, 钎焊温度为 825 ~ 875 °C, 保温时间为 15 ~

20 min, 陶瓷表面为烧结自然表面时, 钎焊接头抗剪强度可达到 100 MPa 以上, 连接温度过低或过高, 保温时间过短或过长均对接头强度不利。陶瓷表面研磨后, 接头强度降低。钎料厚度在 60 μ m 或 105 μ m 对接头强度的影响不大。

(2) 用 Ag—Cu—Ti 钎料钎焊高纯氧化铝陶瓷与金属钛时, 接头由 Al_2O_3 /反应层(Cu, Al, Ti, O) /Cu—Ti 化合物+ Ag / α —Ti(Cu) /Ti 构成。反应层主要以 Cu_3Ti_3O 和 Cu_4Ti 为主。保温时间较短时, 钎料和陶瓷之间的界面反应不充分, 未能形成连续、足够的界面反应层。保温时间过长或焊接温度过高时, 界面反应层较厚, 而且 Ti—Cu 之间容易形成较厚的连续层状金属间化合物。

参考文献:

- [1] 段继光. 工程陶瓷材料[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1992.
- [2] 刘联宝, 杨钰平, 柯春和, 等. 陶瓷—金属封接技术指南[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [3] 吴全兴, 闫安军. 钛的钎焊[J]. 稀有金属快报, 1999, 18(11): 1—2.
- [4] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [5] Akseken OM. Review: advances in brazing of ceramics[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(8): 1989—2000.
- [6] Shalz ML, Dalgaleish BJ, Tomsia AP, et al. Ceramic joining: Part I: partial transient liquid phase bonding of alumina via Cu/Ni/Cu multilayer[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(12): 3200—3208.
- [7] 张永清, 赵彭生. 利用化学镀实现 Al_2O_3 陶瓷与金属的连接[J]. 焊接技术, 1999, 28(2): 16—17.
- [8] 任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [9] 陈登权. 陶瓷/金属钎焊用钎料及其钎焊工艺进展[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 53—56.
- [10] 浩宏奇, 金志浩, 王笑天. 陶瓷钎焊的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 1994, 17(1): 13—18.
- [11] Kliauga A M, Ferrante M. Interface compounds formed during the diffusion bonding of Al_2O_3 to Ti[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(17): 4243—4249.

作者简介: 赵文庆, 男, 1980 年出生, 硕士研究生。研究方向为先进材料连接技术, 发表论文 3 篇。

Email: wuaip@mail.tsinghua.edu.cn

Abstract: The workpiece temperature fuzzy control technology was used in the electron beam brazing process. The system integrated EBW process control, electron beam scanning track control, workpiece temperature fuzzy control, welding data high-speed acquisition and storage. Through the programming and control of the electron beam scanning tracks, the energy input requirements of curve brazing joints with various shapes could be satisfied. During the scanning and heating process with the electron beam, the temperature signals of the workpiece were obtained on-line and compared with the set value, so as to get the error and the error change rate of the joint temperature, which acted as the two inputs of the fuzzy controller. The fuzzy controller gave appropriate control amounts according to its inputs to adjust the electron current, and the closed-loop control of brazing temperature was realized. The experiment results showed that ideal control characters could be obtained if fuzzy control technology was used in the electron beam brazing process. The control system had fast response speed, short settle time, small steady-state error and small overshoot.

Key words: electron beam brazing; scanning track; temperature field closed-loop control; fuzzy control

Properties of maraging steel hardfacing metal deposited by metal powder-cored wire

FANG Jian-jun, LI Zhuo-xin, WEI Qi, HU Qiang (School of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China). p77—80

Abstract: Hardfacing material of maraging steel metal powder-cored wire was deposited by pulse TIG on aluminum die cast dies to improve the dies' properties and extend its service life. Microstructure and phase characteristics were analyzed by using SEM, TEM and XRD. After aging, the metal got super-high strength, hardness and thermal fatigue resistance by intermetallic compound $[\text{Ni}_3\text{Ti}, \text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})]$ precipitating in Fe matrix. Metastable phases such as $(\text{Ni}_{2.9}\text{Fe}_{0.1})\text{Ti}$ and $(\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3})$ were found. Thermal fatigue experimental results showed that maraging steel deposited by metal-cored wire has higher thermal fatigue resistance properties than that of H13 solid wire and 18Ni maraging steel.

Key words: pulse tungsten inert-gas welding; maraging steel; metal powder-cored wire; intermetallic compound; thermal fatigue resistance

Computer aided programming in offline programming systems of welding robots

HE Guang-zhong, GAO Hong-ming, ZHANG Guang-jun, WU Lin (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p81—84

Abstract: An approach by interfacing a feature modeler of welded structure and an arc welding expert system to provide the automatic generation of welding paths and the corresponding technology data was proposed. The prototype system was developed in Solid-Works. An arc welding expert system can automatically generate

welding process parameters. Its input data came from the feature modeler of welding part. It combined case-based reasoning with artificial neural networks methods to deal with the welding process design. Several network modules were developed to learn from welding process database based on back-propagation neural networks.

Key words: offline programming; auto planning; feature modeling; welding parameter planning

Brazing between high purity alumina ceramics and titanium

ZHAO Wen-qing, WU Ai-ping, ZOU Gui-sheng, LIU Gen-mao (Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China). p85—88

Abstract: The joints of high purity alumina ceramics and Ti metal with high strength and tightness are needed in electron tube. The joints with shear strength higher than 100 MPa could be achieved by brazing with Ag-Cu-Ti at the temperature of 825—875 °C and the holding time of 15—20 min. Lower or higher temperature and shorter or longer holding time are detrimental to joint strength, and the joint strength decreased when the ceramic surface was abraded. The joint consisted of Al_2O_3 /reaction layer (Cu-Ti compounds+Ag/ α -Ti (Cu)/Ti). The main products in the reaction layer were $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ and Cu_4Ti .

Key words: high purity alumina ceramics; titanium; brazing; joint microstructures; joint shear strength

Analysis of microstructure and mechanical properties of Be/Al weld

HAO Guo-jian, LIN Zhijun, LIN Jun-pin, WANG Yan-li, CHEN Guo-liang (State Key Laboratory for Metals and Materials, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China). p89—92

Abstract: Microstructure and mechanical properties of Be/Al weld were analyzed with nano indenter. The results showed that there are beryllium phases embedded in the aluminum matrix in the fusion zone. The microstructure of the fusion zone is low melting point phase that enlarged the region of weld solidification temperature and brought great thermal stress, especially at the side of beryllium. There are the certain gradients of microhardness and elastic modules at the interface of Be/Al welded joint. The microhardness and elastic modules are not stable at beryllium side of joint zones, which indicates that there exist brittle phase at heat affected zone. So the welding cracks nucleated easily at beryllium side of welding zone.

Key words: nano indenter; eutectic structure; Be/Al; mechanical property; laser welding

Temperature field of arc gouging and its influence on microstructures

HU Jun-feng¹, YANG Jian-guo¹, FANG Hong-yuan¹, LI Guang-min², CHEN Wei¹ (1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Bohai Shipbuilding Heavy Industry Co Ltd, Huludao 125004, Liaoning, China). p93—96