

激光熔覆在 AlN 陶瓷表面制备铜基金属 覆层缺陷分析及控制

周佳良, 舒凤远, 赵洪运, 贺文雄

(哈尔滨工业大学 山东省特种焊接技术重点实验室, 威海 264209)

摘要: 通过脉冲式 YAG 激光器在 AlN 陶瓷表面制备铜基金属覆层, 分析熔覆层的缺陷, 并研究如何能控制熔覆层缺陷的发生, 熔覆试样的缺陷主要表现为陶瓷基板炸裂、熔覆层成形不完整、熔覆层微观裂纹和气孔。结果表明, 通过调节激光熔覆的热输入可以保证陶瓷基板的完整性并且熔覆层成形良好; 通过焊前预热和焊后缓冷的工艺可以降低熔覆层微观裂纹和气孔的形成几率。通过优化激光熔覆工艺参数和工艺方法, 可以形成良好的熔覆层, 并且 AlN 陶瓷基板和铜基金属覆层之间形成过渡层, 形成良好的冶金结合。

关键词: 激光熔覆; 陶瓷基板完整性; 微观裂纹; 气孔

中图分类号: TG 456.7 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.2019400300

0 序 言

陶瓷材料具有绝缘性好、导热系数高等优良的性能, 已经被广泛应用于多个领域, 特别在电子行业中, 陶瓷作为一种导热率较高的新兴散热材料, 在大功率电子元器件封装散热领域优势凸显^[1]。由于陶瓷材料固有的强度分散、抗热冲击性能差、脆性以及高硬度造成的加工性能差等缺点^[2], 且本身不具备导电性, 所以尝试着将陶瓷材料和金属材料结合起来形成性能优异的复合功能材料, 故通过引入第二项材料加强复合材料的机械强度、热导率和导电性能, 进行陶瓷表面金属化尤为重要。

氮化铝陶瓷性能优异, 对于 AlN 陶瓷的研究一直都是发达国家材料研究领域的热点^[3], AlN 陶瓷的热膨胀系数与电子元器件常用的材料 Si 相近, 且相比于其它陶瓷有着无毒、价格低, 且抗折强度、击穿强度、介电常数均满足于陶瓷基板的要求, 故 AlN 陶瓷适合用于电路板的制作。

目前常用的陶瓷表面金属化的方法主要有: Ti-Ag-Cu 活合金法、活化 Mo-Mn 法、化学镀金属法、厚膜金属化工艺、烧结法、真空敷接及钎焊法和直接覆铜法 (DBC)、激光熔覆^[4] 等。激光熔覆与传统涂层技术相比, 其具有熔覆层可以精确控制、熔

覆层稀释率低、基材热影响区小等优势^[5-7], 且金属涂层可以跟基体形成良好的冶金结合, 适合用于在陶瓷表面制备金属覆层。但是由于激光的热输入量较大^[8-10], 且陶瓷和金属的热膨胀系数差别较大, 故用激光熔覆进行陶瓷表面金属化的过程中, 存在基体炸裂、熔覆层成形不完整、微观裂纹、气孔等缺陷, 进行缺陷的控制是进行陶瓷表面金属化的重要环节。

1 试验方法

试验选用的陶瓷基体材料为 AlN 陶瓷基板材料, 规格为 10 mm × 10 mm × 1 mm 的陶瓷薄片, AlN 陶瓷的主要性能指标如表 1 所示。

试验采用熔覆材料为 Cu 粉, 为增加金属在陶瓷表面润湿性, 在粉末中加入适量的 Ti 粉, 采用行星式球磨机将 Cu 粉和 Ti 粉以质量比 4:1 混合 10 h 以上。Cu 粉和 Ti 粉化学成分如表 2 和表 3 所示。

试验中采用的激光熔覆的设备为脉冲式 YAG 激光器, 试验前, 对陶瓷基板用丙酮和超声波清洗器对 AlN 陶瓷片进行清洗, 并将混合均匀 Cu 粉和 Ti 粉在烘干炉内烘干。在 AlN 陶瓷表面预置上处理后的金属粉末, 并将陶瓷基板放入 Ar 气保护罩中, 将 Ar 气保护罩固定在伸缩臂上, 在熔覆设备下进行熔覆。试验设备示意图如图 1 所示。

表 1 AlN 陶瓷的主要性能参数

Table 1 Main performance parameters of AlN ceramics

体积密度 $\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	抗热震性	热导率(30 °C) $\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	膨胀系数 $\alpha/\text{°C}^{-1}$	抗折强度 G/MPa	体积电阻率 $\rho_v/(\Omega\cdot\text{cm})$	介电常数 ε/MHz	化学稳定性 $T/(\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2})$	击穿强度 $V/(\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1})$	表面粗糙度 $Ra/\mu\text{m}$	翘曲度 $R/(\text{length}\%)$	外观/颜色
3.335 无裂纹、炸裂	170 ~ 190	2.805×10^{-6}	382.7	1.4×10^{14}	8.56	0.97	18.45	0.3 ~ 0.5	$\leq 2\%$	致密、细晶/暗灰色	

表 2 铜粉的化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical compositions of copper powder

Cl	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cu
0.02	0.25	0.01	0.03	0.03	0.1	余量

表 3 钛粉的化学成分(质量分数, %)

Table 3 Chemical compositions of titanium powder

P	Ni	Si	Fe	Zn	Ag	Ti
0.07	0.02	0.04	0.08	0.09	0.1	余量

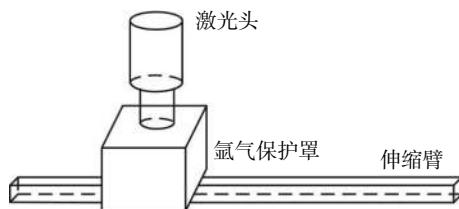


图 1 激光熔覆试验设备示意图

Fig. 1 Laser cladding test equipment schematic

在控制台上进行激光熔覆试验参数的设置, 对 Ar 气保护罩中通入 Ar 气 10 min, 在陶瓷表面进行激光熔覆后, 并在氩气保护的情况下使试样冷却到室温之后取出熔覆试样。

2 熔覆过程中陶瓷基体炸裂

AlN 陶瓷的热膨胀系数为 $2.805 \times 10^{-6}/\text{°C}$, 纯铜的热膨胀系数为 $17.7 \times 10^{-6}/\text{°C}$, 由于 AlN 陶瓷基板和铜的热膨胀系数差别较大, 所以在激光热输入较大的时候陶瓷基板易炸裂, 如图 2 所示。

由于两种材料的热膨胀系数相差过大, 在热输入较大的时候陶瓷基板易炸裂导致陶瓷基板的强度下降, 不能满足实际使用要求, 这就要求精准的控制激光的输出能量, 保证陶瓷基板的完整性。经过试验对激光工艺参数进行调整, 调整后的激光参数如表 4 所示。采用调节后的激光熔覆参数进行试验, 陶瓷基板不产生炸裂, 且熔覆后陶瓷基板背后无明显的宏观裂纹, 如图 3 所示。



图 2 热输入过大导致陶瓷基板炸裂

Fig. 2 Excessive heat input causes the ceramic substrate to burst

表 4 YAG 激光器工艺参数

Table 4 YAG laser process parameters

激光电流 I/A	激光脉宽 H/ms	激光频率 f/Hz	激光扫描速度 v/(mm·min ⁻¹)
100 ~ 230	1.8	4	350



图 3 激光熔覆参数调整后陶瓷基板背面宏观形貌

Fig. 3 Macroscopic picture of the back of the ceramic substrate after laser cladding parameters adjustment

3 熔覆层成形性分析

由于 AlN 陶瓷基板较脆且基板与 Cu 基金属热膨胀系数相差较大, 所以要尽量减小激光的热输入, 以保证陶瓷基板的完整性, 但是由于激光热输入较小, 易造成熔覆金属未完全融化, 且不能形成完整的冶金结合。对于 YAG 激光器, 电流对热输入的影响较大, 故试验主要讨论电流对熔覆层成形性的影响。不同电流下激光熔覆试样宏观形貌如图 4 所示。

由于采用脉冲式 YAG 激光器, 熔覆试样表面呈现连续的脉冲状斑点, 各个参数下, 激光熔覆的宏观形貌相差较大。试验采用单一变量法, 激光脉宽、激光频率、扫描速度分别为 1.8 ms, 4 Hz, 350 mm/min.

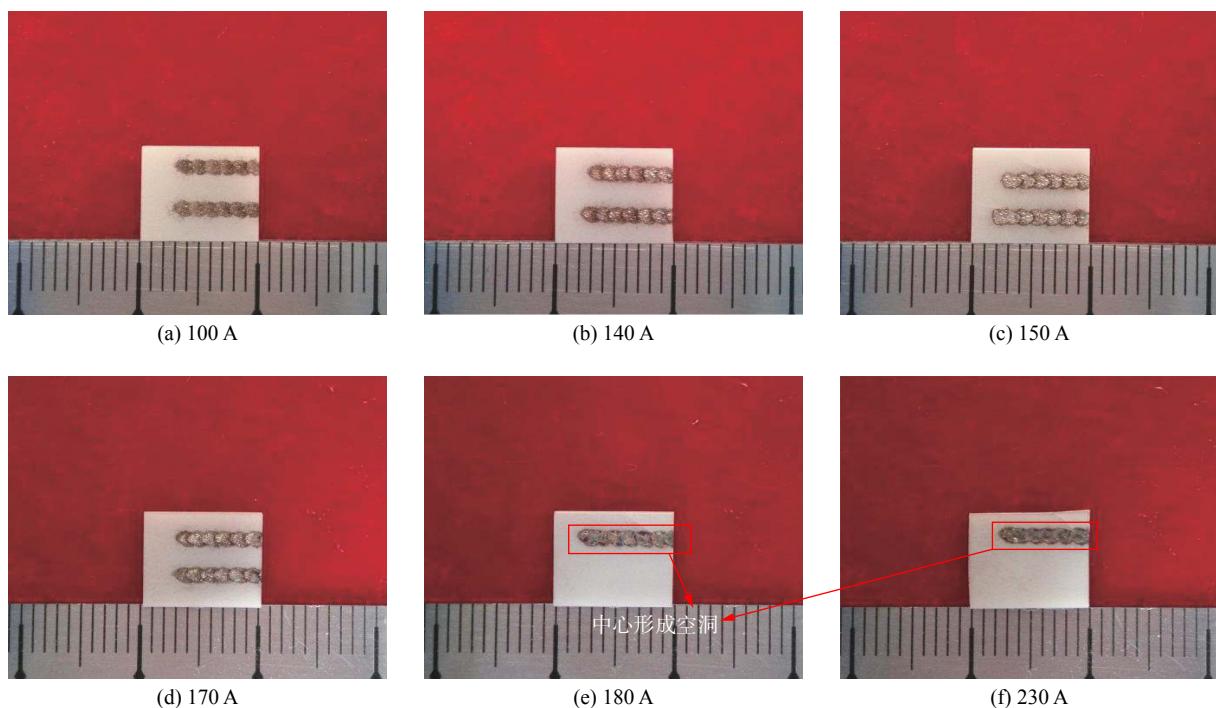


图 4 不同电流下激光熔覆试样宏观形貌

Fig. 4 Macroscopic morphology of laser cladding samples under different currents

电流为 100 A 时, 陶瓷表面的铜基金属在熔覆后仍有很多粉末敷在熔覆层上, 当电流从 100 A 向 140 A 变化时, 熔覆层上的金属粉末数量逐渐减少, 当电流为 150 A 以上时, 表面呈现光滑的金属覆层。当电流增大到 180 A 时, 激光脉冲斑点中心形成孔洞, 可以看到陶瓷基板, 并且出现裂纹陶瓷基板强度下降。当电流大于 200 A 时陶瓷基板开始出现大量裂纹, 导致试验过程中出现陶瓷基板炸裂现象。当电流变化时, 陶瓷表面铜覆层的变化较大, 基本状态如表 5 所示。

通过图 4 和表 5 可以看出当电流从 100 A 逐渐增加到 150 A 时, 金属粉末和陶瓷基板接受的激光能量逐渐增大, 激光熔覆表面成形逐渐变好。当电流增加到 160~170 A 时, 陶瓷表面铜覆层成形质量最好, 且陶瓷基板上未出现裂纹, 当

表 5 电流变化时熔覆层的基本状态

Table 5 Basic state of the cladding layer when the current changes

电流 I/A	试样状态
100~140	金属粉末未完全融化
150	金属粉末完全融化
160~170	熔覆层成型良好
180~200	熔覆层中心形成孔洞
200~230	陶瓷基板形成裂纹

激光电流达到 180 A 以上时, 在铜基金属覆层中间形成空洞, 铜基金属覆层横截面示意图如图 5 所示。

通过铜基金属覆层横截面示意图可以看出当电流增加到 180 A 以上时, 金属覆层中心形成空

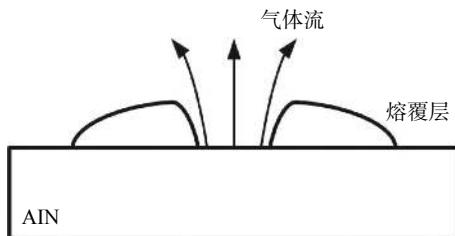


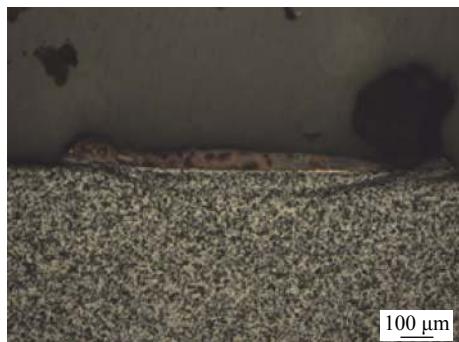
图 5 180 A 时陶瓷表面铜基金属覆层横截面示意图

Fig. 5 Cross-sectional view of copper-based metal coating on ceramic surface at 180 A

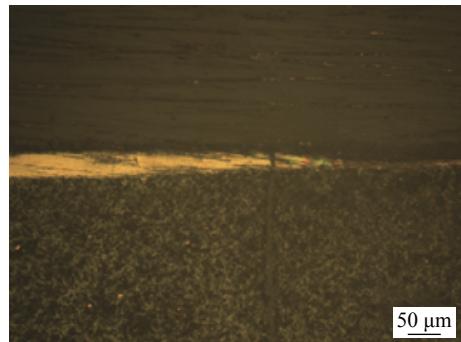
洞，这是由于当激光电流增加到 180 A 及以上时，铜基金属及陶瓷单位时间内吸收的激光能量较大，达到 AlN 陶瓷的汽化温度，在激光熔覆过程中，AlN 陶瓷基板汽化，生成气体从激光斑点中心溢出，熔化的铜基金属被气体推向斑点周围，在激光斑点中心形成空洞，降低铜基金属覆层宏观质量。



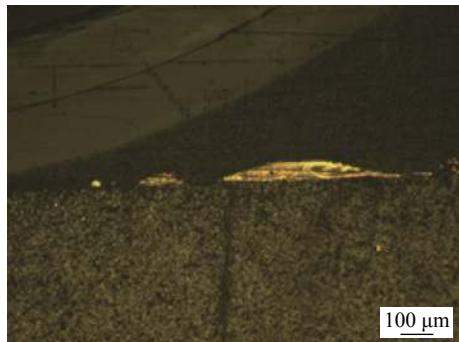
(a) 覆层/基体复合裂纹



(b) 基体剥离裂纹



(c) 覆层裂纹



(d) 基体纵向裂纹

图 6 Cu 基金属覆层裂纹缺陷

Fig. 6 Cu-based metal cladding crack defect

产生如图 6 所示的微观裂纹的原因主要是由于激光熔覆的冷却速度较快，最大可以达到 106 K/s，而 AlN 陶瓷和铜基金属覆层的性能差异较大，所以在覆层中有较大的残余应力。为了减少熔覆层的残余应力，降低 Cu 基金属覆层的冷却速度，将数显恒温加热平台放置到 Ar 气保护罩中，并在激光熔覆前，用加热平台将预制

Cu 基金属粉末的陶瓷片加热到 800 °C，达到温度后对试样进行激光熔覆，熔覆后对试样进行缓冷并取出试样。采用焊前预热和焊后缓冷工艺之后的 Cu 基金属覆层的微观形貌如图 7 所示。通过图 7 可以看出，采用焊前预热和焊后缓冷，Cu 基金属熔覆层结合性较好，且没有微观裂纹，熔覆层的质量较好。

4 熔覆试样微观裂纹缺陷

通过扫描电子显微镜对熔覆层进行分析，可以发现虽然熔覆层的表面成形较好，但是由于热膨胀系数差别过大，导致熔覆层中有残余应力，在陶瓷基板上形成微观裂纹，裂纹主要分为两种，一种是 Cu 基金属覆层和陶瓷粘连从覆层边缘产生裂纹，导致覆层和基体的结合强度较低，如图 6a, 6b 所示；另一种裂纹是在陶瓷基板上产生贯通的竖向裂纹，如图 6c, 6d 所示。

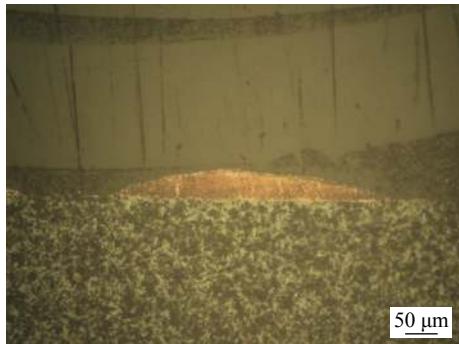
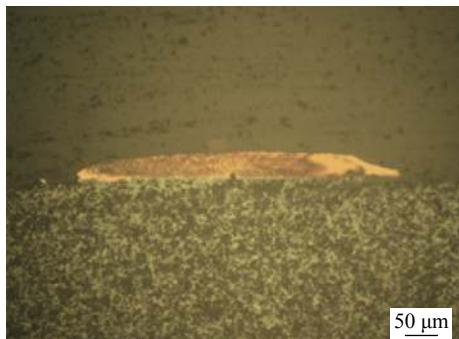


图 7 焊前预热、焊后缓冷后熔覆层微观形貌

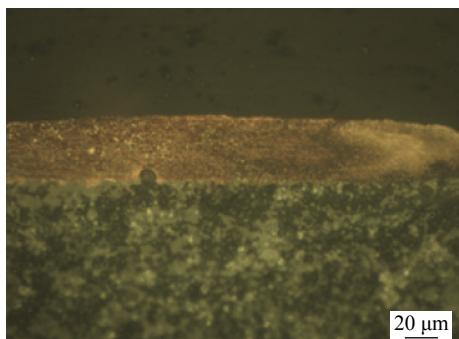
Fig. 7 Pre-heating before welding, micro-morphology of cladding layer after slow cooling after welding

5 熔覆层气孔缺陷

由于陶瓷的汽化和激光熔覆冷却速率过大, 导致气体不能完全溢出到熔池表面, 在 AlN 陶瓷表面制备的 Cu 基金属覆层中形成气孔缺陷, 降低熔覆层性能, 如图 8 所示, 气孔呈黑色圆形。在试验过程中采用焊前预热和焊后缓冷的工艺过程, 能降低 Cu 基金属覆层的气孔形成几率。



(a) 覆层气孔缺陷



(b) 图 8a 放大图

图 8 Cu 基金属覆层中的气孔缺陷

Fig. 8 Porosity defects in Cu-based metal coatings

6 优化后参数

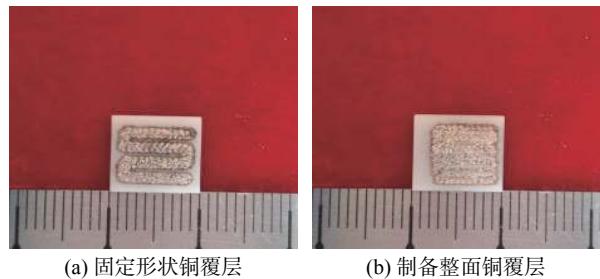
对上述的在 AlN 陶瓷上制备铜基金属覆层形

成缺陷的原因进行分析, 并进行控制。对激光熔覆过程中加入 Ar 气进行保护, 防止氧化; 控制激光的热输入防止陶瓷基板炸裂并保证涂层有良好的成形性; 增加焊前预热和焊后缓冷, 降低熔覆层微观裂纹和气孔。最终确定良好的激光熔覆参数如表 6 所示, 在此工艺参数下及试验条件优化下激光熔覆的宏观形貌如图 9 所示。

表 6 优化后 YAG 激光器工艺参数

Table 6 Optimized YAG laser process parameters

激光电流 I/A	激光脉宽 H/ms	激光频率 f/Hz	激光扫描速度 $S/(mm \cdot min^{-1})$
160	1.8	4	350



(a) 固定形状铜覆层

(b) 制备整面铜覆层

图 9 参数及试验条件优化后激光熔覆试样宏观形貌

Fig. 9 Macroscopic morphology of laser cladding samples after optimization of parameters and test conditions

试验参数及试验条件优化后, 可以通过激光熔覆在 AlN 陶瓷表面形成连续的熔覆层, 并且陶瓷表面成形良好, 其熔覆层微观形貌如图 10 所示。通过图 10 可以看出, 陶瓷基体和 Cu 基金属覆层之间形成过渡层, 过渡层厚度为 5 μm。试样在 SEM 下的微观形貌及经过 EDX 分析的各元素的变化趋势如图 11 所示。通过图 11 可以看出, 铜基金属覆层和陶瓷基板之间有明显的过渡层, 且铜基金属覆层经过腐蚀后出现黑色颗粒。为了判断激光熔覆层附近元素的分布, 对过渡层进行 EDX 能谱分析, 可以看出在过渡层附近, Al 含量下降, Cu 含量上升, Ti 含量先上升后下降, N 的含量没有明显变化, 由于此试样在激光熔覆过程中进行 Ar 气保护, 所以在激



图 10 优化后激光熔覆熔覆层的微观形貌

Fig. 10 Micro-morphology of laser cladding cladding layer after optimization of parameters and test conditions

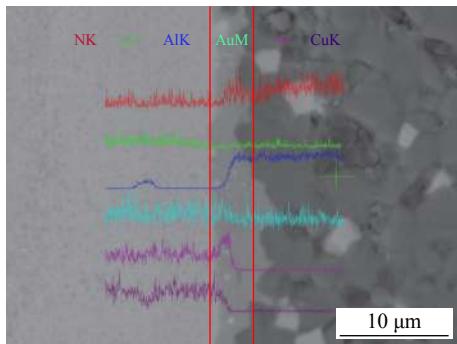


图 11 SEM 下激光熔覆微观形貌及各元素在过渡层附近的变化趋势

Fig. 11 Micro-morphology of laser cladding and the change trend of each element in the vicinity of transition layer under SEM

光熔覆过程中,在过渡层附近O的含量没有太大变化。可以看出在AIN陶瓷基体和Cu基金属覆层之间形成了良好的冶金结合。

7 结 论

(1) 在AIN陶瓷表面制备铜基金属覆层时,可以通过降低激光热输入来保证陶瓷基板的完整性,防止陶瓷基板炸裂。

(2) 采用激光熔覆在制备陶瓷表面金属覆层时既要保证陶瓷的完整性,也要保证熔覆层成形良好,不能出现粉末未完全熔覆或熔覆层出现空洞的现象。

(3) 通过进行焊前预热和焊后缓冷的工艺措施,可以降低熔覆层的微观裂纹和熔覆层的气孔形成几率。

(4) 经过激光熔覆试验参数和试验条件优化后的试样,宏观成形良好,AIN陶瓷基体和铜基金属覆层之间能形成良好的冶金结合。

参考文献:

- [1] 秦典成,李保忠,肖永龙.陶瓷金属化研究现状及发展趋势[J].中国陶瓷工业,2017,24(5): 30–36.

Qin Diancheng, Li Baozhong, Xiao Yonglong. Research status and development trend of ceramic metallization[J]. China Ceramic Industry, 2017, 24(5): 30–36.

- [2] 周利,赵洪运,舒凤远,等. AlN陶瓷表面单道激光熔覆铜应力应变数值分析[J]. 焊接学报, 2014, 35(9): 57–60.
Zhou Li, Zhao Hongyun, Shu Fengyuan, et al. Numerical analysis of stress and strain of single-pass laser cladding copper on AlN ceramic surface[J]. Transactions of the China Welding Society, 2014, 35(9): 57–60.
- [3] 李慧,秦明礼,钟小婧,等. AlN陶瓷活性封接技术的研究概况[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2010, 15(1): 8–15.
Li Hui, Qin Mingli, Zhong Xiaojing, et al. Overview of AlN ceramic active sealing technology[J]. Powder Metallurgy Materials Science and Engineering, 2010, 15(1): 8–15.
- [4] 舒凤远. AlN陶瓷表面快速制备铜覆层过程数值模拟与实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [5] 李嘉宁,刘科高,张元彬. 激光熔覆技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [6] Chen T, Liu D, Wu F, et al. Effect of CeO₂ on microstructure and wear resistance of TiC bioinert coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. Materials, 2018, 11(1)–58.
- [7] Yifu Z, Hua Z, Zhengqiang Z, et al. Microstructure, properties and first principles calculation of titanium alloy/steel by Nd: YAG laser self-fluxing welding[J]. China Welding, 2018, 27(3): 5–14.
- [8] Li M, Huang J, Zhu Y Y, et al. Effect of heat input on the microstructure of in-situ synthesized TiN-TiB/Ti based composite coating by laser cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 2012, 206(19–20): 4021–4026.
- [9] Tanigawa D, Abe N, Tsukamoto M, et al. The effect of particle size on the heat affected zone during laser cladding of Ni-Cr-Si-B alloy on C45 carbon steel[J]. Optics & Lasers in Engineering, 2018, 101: 23–27.
- [10] Zhuang Qiaoqiao, Zhang Peilei, Li Mingchuan, et al. Microstructure, wear resistance and oxidation behavior of Ni-Ti-Si coatings fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Materials, 2017, 10(11): 1248–1253.

第一作者简介:周佳良,男,1993年出生,硕士。主要从事激光表面改性与表面工程技术研究。Email: 18363120768@163.com

通信作者简介:舒凤远,男,博士,讲师。Email: shufengyuan@hitwh.edu.cn