

Al_2O_3 陶瓷 钢钎焊工艺

张万红^{1,2}, 李 宁¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471003)

2. 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 河南 洛阳 471003)

摘 要: 陶瓷与金属的连接广泛应用于航空航天、电子、仪器仪表、燃料电池等领域。采用活性钎料 $\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{30}$ 、 $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ 、 $\text{Cu}_{80}\text{Ti}_{20}$ 和 $\text{Cu}_{85}\text{Ti}_{15}$ 对 Al_2O_3 陶瓷与 Q235 钢进行了真空钎焊。测量了各试样的抗弯强度和界面区的显微硬度。结果表明, $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ 是最佳钎料配比, 钎焊温度 1100°C , 保温时间 20 min 是最佳的钎焊工艺, 该工艺下钎料充分熔化填充接头间隙并与陶瓷和钢侧相互扩散, 形成由 3 层不同组织所构成的界面结合区, 即液态钎料填充陶瓷微孔形成的反应层、Ti-Cu 合金层以及钢侧扩散层; 在界面结合区生成有 AlCu_4 、 Cu_3TiO_4 、 Ti_2TiF_2 等新相; 界面结合区组织致密、无微孔等缺陷, 实现了良好的冶金结合。

关键词: 活性钎焊; $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$; Al_2O_3 陶瓷; Q235 钢; 界面

中图分类号: TG454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2010)11-0097-04



张万红

0 序 言

随着航空航天、电子工业、仪器仪表、燃料电池等新技术的崛起和迅速发展, 对材料的使用提出了新的要求。新材料、新结构、新器件的不断涌现, 常需要将异种材料连接在一起。其中陶瓷与金属的连接应用广泛, 一直是国内外理论和应用研究领域的热点。工程陶瓷具有优异的耐高温、耐腐蚀、耐磨损的特点, 已发展成为被普遍认可的高性能结构材料^[1,2], 但陶瓷件塑性差、不耐冲击, 使其应用受到限制^[3]。只有将金属的强韧性与陶瓷的耐磨性、耐腐蚀性、耐高温性结合起来, 才能成为理想的结构材料, 从而发挥陶瓷与金属各自的优良性能。

Al_2O_3 陶瓷具有硬度高, 有很好的耐磨性、耐腐蚀性、耐高温性能, 可以在 1600°C 高温下长期使用, 而且 Al_2O_3 陶瓷的介电常数小, 体积电阻率大, 介电损耗小和耐热冲击强度大等良好的性能^[4,5]。目前, Al_2O_3 陶瓷是国内外陶瓷-金属封接材料中用量最大的一种陶瓷材料。但是, 由于陶瓷加工性能差, 延展性和冲击韧性低, 脆性大, 使陶瓷在耐磨材料行业的应用受到严重制约。采用陶瓷-金属复

合技术, 既可以利用金属的强韧性, 又可以充分发挥陶瓷材料的高硬度、高耐磨性的优点, 实现二者的优势互补。

目前常用的陶瓷-金属连接方法有钎焊、扩散焊、固相封接、机械封接、热喷涂等^[6]。扩散焊中目前部分瞬间液相连接发展比较迅速, 该方法借助中间层, 通过低熔点金属层的熔化或层间材料的相互扩散和反应形成局部液相区, 随后等温凝固以及固相成分均匀化从而实现焊接^[7]。解决陶瓷与金属的连接问题, 钎焊是最理想的途径之一^[8-10]。

文中制备了不同配比 Cu-Ti 钎料, 对 Al_2O_3 陶瓷与钢实施钎焊, 优选了合理的工艺参数, 并检测钎焊接头接合强度及界面区的显微硬度, 分析了钎焊工艺对接头强度的影响。

1 试验方法

试验材料选用 99% Al_2O_3 的陶瓷。材料的尺寸有两种: 一种用于检测钎焊接头的结合强度, 文中采用 3 点抗弯强度表征钎焊接头的结合强度, 试验方法采用国家标准 GB/T 14452-93《金属弯曲力学性能试验方法》进行。陶瓷和钢的试样尺寸均为 $30\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$; 另一种微观分析时使用, 陶瓷和钢的试样尺寸均为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 。钎焊前将 Al_2O_3 陶瓷块和 Q235 钢分别用砂纸磨掉加工

痕迹后用乙醇超声清洗,再用丙酮清洗焊件表面,用酒精冲洗并吹干.试验中所选用的钎料为粒度 200 目、纯度 99.90%铜粉和钛粉,用乙二醇机械混匀制成 Cu70Ti30、Cu75Ti25、Cu80Ti20和 Cu85Ti15 4种配比的钎料,均匀涂覆在 Al_2O_3 陶瓷表面并与 Q235 钢装配.钎焊所用设备为 VDBF-250真空钎焊试验机.钎焊温度为 1 000~1 100 ℃,保温时间分别为 10、20、30 min随炉冷却.真空度在整个钎焊过程中不低于 10^{-2} Pa.采用德国布鲁克 D8-X射线衍射仪(XRD)分别对钎焊接合区两侧进行物相分析.力学性能检测采用 3点抗弯强度检测及 MH-3 型半自动数字显微硬度计对焊好试样接头的界面区的显微硬度进行测定,测试条件:载荷为 0.98 N,保荷时间为 10 s.选择界面区过渡层作为显微硬度测定部位,以钢与钎缝结合区域为原点,在钢及钎缝区每隔 0.05 mm测一个显微硬度值.

2 试验结果及分析

2.1 钎焊温度对界面结合区的影响

对不同温度钎焊的 3组试样观察发现,当钎焊温度为 1 000 ℃时,试样并未焊合,陶瓷与钢分离,肉眼可见界面上有熔化粘着物 and 粉状物.当钎焊温度为 1 100 ℃时,试样充分焊合.对两种试样的宏观分析认为,1 000 ℃钎焊温度过低不足使钎料熔化,所以达不到焊合的目的;钎焊温度为 1 100 ℃(高于铜的熔点 1 083 ℃)时,钎料中的铜优先熔化后,钛粉溶入液态金属中,形成流动性较好的液态合金,能够很好的润湿 Al_2O_3 陶瓷表面,填充接头间隙并与钢侧相互扩散,从而实现了良好的焊合.由于两种钎焊温度只有 1 100 ℃达到了完全焊合,所以以下只对该试样进行硬度测试及结合区相成分分析.

2.2 钎焊接头的抗弯强度

采用钎料成分分别为 Cu70Ti30、Cu75Ti25、Cu80Ti20和 Cu85Ti15 钎焊温度为 1 000 ℃,保温时间为 20 min.试样的接合强度测量结果如表 1 所示.由表 1 可知,Ti元素含量为 25%时接头强度最高.一方面,根据 Cu-Ti二元合金相图,当温度达到 Cu-Ti合金的共晶温度 875 ℃时,在 Cu-Ti钎料中局部共晶成分合金会有液相出现,但此时液相的量很少,不能在陶瓷与金属间发生反应,随温度升高,液相的量增加,对 Cu75Ti25 合金,在温度升至 883 ℃时,钎料完全熔化,为 4种钎料中最先达到完全液相的钎料.因此,Cu75Ti25钎料在升温、保温及降温过程中液相出现的时间最长,有利于钎料对陶瓷的填隙和润湿作用,从而提高接头强度;另一方面,Ti元

素含量升高,钎料金属与陶瓷的润湿性增强,而 Ti元素含量过高又会导致界面生成脆性相的量也增多,造成钎焊接头强度下降.

表 1 不同钎料对比对钎焊接头抗弯强度的影响
Table 1 Effect of filler alloys on bending strength of brazing joint

钎料种类	Cu70Ti30	Cu75Ti25	Cu80Ti20	Cu85Ti15
抗弯强度 R_k /MPa	71	87	57	54

采用钎料成分为 Cu75Ti25 钎焊温度为 1 100 ℃,保温时间为 10、20、30 min时试样的抗弯强度测量结果见表 2.由表 2可知,接头强度在保温 20 min时最高.保温时间适当延长,有利于钎料与陶瓷的润湿反应,钎料充分熔化,形成流动性较好的液态钎料,但保温时间过长又会使陶瓷与钎料金属反应过于剧烈,脆性相的量增加,接头强度反而降低.

表 2 不同保温时间钎焊接头抗弯强度对比
Table 2 Effect of brazing duration on bending strength of brazing joint

保温时间 t /min	10	20	30
抗弯强度 R_k /MPa	85	108	80

优选后的工艺参数为:钎料配比为 Cu75Ti25 钎焊温度为 1 100 ℃,保温时间为 20 min.

2.3 界面区显微硬度分布及物相分析

采用焊接后的打磨抛光试样作为测定试样,对 Al_2O_3 陶瓷与钎缝的界面接合区进行了显微硬度测定,采用的钎焊温度为 1 100 ℃,保温时间为 10、20、30 min采用的钎料成分为 Cu75Ti25.

一般来说,在具有过渡层的陶瓷与钎料的连接系统中,接头强度主要受两方面因素的影响,一方面是过渡层本身的强度;另一方面则是过渡层与陶瓷间的强度,即界面连接的强度.过渡层本身的强度取决于过渡层中物质的特性,而界面连接强度是化学连接和机械连接强度之和^[11].

采用钎料为 Cu75Ti25 以钢与钎缝结合区域为原点,在钢及钎缝区每隔 0.05 mm测一个显微硬度值,结果如图 1 所示.图中左侧是钢,右侧是陶瓷.从钢到钢与钎料的反应层硬度逐渐升高,再到钎缝区硬度降低,最后到陶瓷硬度再次升高.结合图 2 的 XRD测试结果表明钢与钎缝结合区域在界面上生成了高硬度的金属间化合物 $TiFe_5$.在 0.15 mm处硬度值上升是因为 Al_2O_3 陶瓷与钎料金属之间形成了反应层.由图 1 看出,在 1 100 ℃的钎焊温度

下,采用 $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ 钎料保温 10 min 试样界面区硬度值大约在 230~365 HV 之间;保温 20 min 试样在靠近界面处的钎料一侧的硬度有几个稍高点,结合这个区域的组织分布和成分,可以知道,试样在这个部位有一定厚度的金属间化合物 TiFe_2 存在,从而使硬度增加,界面区硬度值大约在 300~400 HV 之间;保温 30 min 试样界面硬度值大约在 230~260 HV 之间。

综上所述研究结果表明,采用 $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ 钎料保温

20 min 试样界面接合最好,界面区组织最均匀,元素扩散情况最好,界面显微硬度最高,在界面区产生金属间化合物厚度最大,硬度过渡平缓。界面显微硬度受保温时间的影响,保温时间适中时,界面结合区硬度最高。

图 2^a b 分别为界面钢侧和界面陶瓷侧的 X 射线衍射图。由图 2 可知,钎焊时钎料层中的活性元素 Ti 向钢侧扩散,与钢中 Fe、C 元素反应形成了金属间化合物和碳化物。在界面陶瓷侧存在多种化合物,在钎焊温度下,钎料熔化,液态钎料中的 Cu、Ti 原子相互结合形成新相 Cu_3Ti 而 Ti 元素在 Al_2O_3 / 钎料界面上富集, Al_2O_3 通过扩散脱氧与 Ti 元素形成复合型产物 $\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{TiO}_2$ 反应形成的 Ti_2O_3 与界面附近的铜反应生成 Cu_3TiO_2 。而扩散脱氧后的 Al_2O_3 向钎料中溶解,释放 Al 元素,与界面处的铜反应形成 AlCu_4 ,实现了金属与陶瓷的原子结合。

3 结 论

(1) 使用 CuTi 钎料成功焊合 Al_2O_3 陶瓷与 Q235 钢,界面结合区组织致密、无微孔等缺陷,实现了良好的冶金结合。

(2) 得到了 Al_2O_3 陶瓷 / Q235 钢钎焊的最优工艺参数。使用 $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ 为钎料,在钎焊温度为 1 100 ℃,钎焊保温时间为 20 min 时,试样的抗弯强度为 108 MPa,钎缝界面的显微硬度为 300~400 HV 都达到了最大值。

(3) Al_2O_3 陶瓷 / Q235 钢界面由 3 层组成,液态钎料填充陶瓷微孔形成的反应层、TiCu 合金层、钢侧扩散层,各层均由元素扩散形成。界面区生成有 AlCu_4 、 Cu_3TiO_2 、 TiFe_2 、TC 等金属间化合物、复合氧化物和金属碳化物。

参考文献:

[1] 中国机械工程学会,中国材料研究学会,中国材料工程大典编委会.中国材料工程大典(第 23 卷,材料焊接工程)[M].北京:化学工业出版社,2006

[2] 任家烈,吴爱萍.先进材料的连接[M].北京:机械工业出版社,2000

[3] 李亚江.特殊及难焊材料的焊接[M].北京:化学工业出版社,2003

[4] Kim D H, Hwang S H, Chun S S. The wetting reaction and bonding of silicon nitride by Cu-Ti alloy[J]. Journal of Materials Science 1991, 26(3): 3223—3234

[5] Donald E. Loefman. Interfacial reactions in ceramic-metal systems[J]. Ceramic Bulletin 1989, 68(4): 891—896

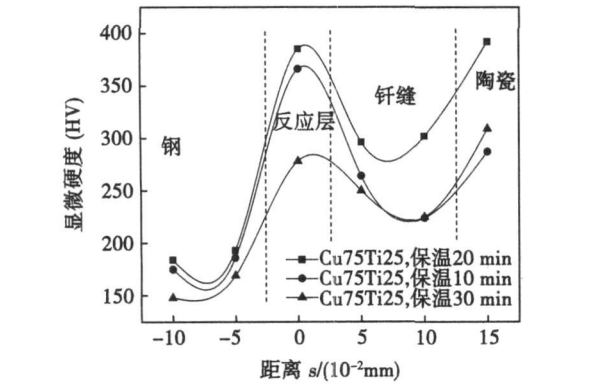


图 1 钎缝区显微硬度测试结果
Fig. 1 Micro-hardness of brazing joint using $\text{Cu}_{75}\text{Ti}_{25}$ filler alloy

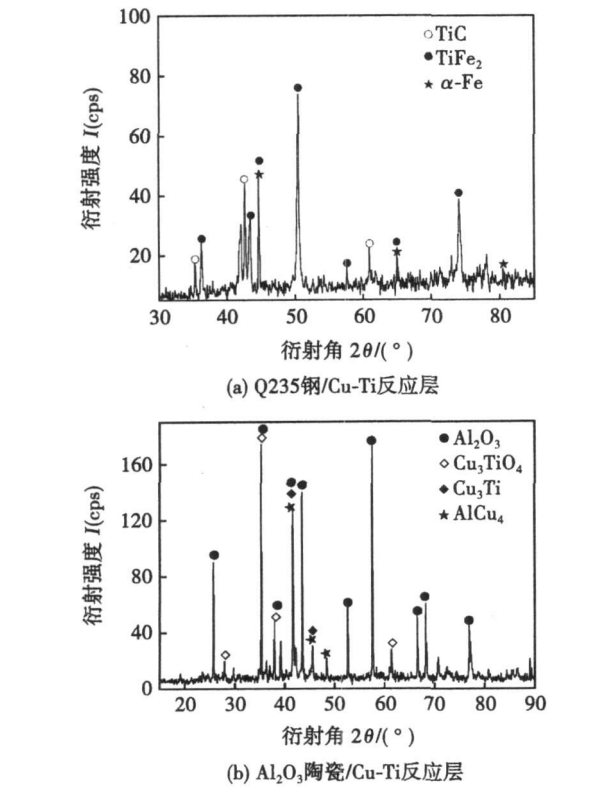


图 2 钎焊界面 X 射线衍射图
Fig. 2 XRD Patterns of brazing joint

- [6] 郭泽亮. 陶瓷与金属的接合技术 [J]. 材料开发与应用, 1994 9(6): 41—44
Guo Zeliang. Joining technology of ceramics and metals [J]. Development and Application of Materials 1994 9(6): 41—44
- [7] 邢世凯. 陶瓷—金属连接工艺研究现状及进展 [J]. 材料保护, 2004 37(5): 35—38
Xing Shikai. Bonding technology of special structured ceramics to metals [J]. Materials Protection 2004 37(5): 35—38
- [8] 钱耀川, 丁华东, 傅苏黎. 陶瓷—金属焊接的方法与技术 [J]. 材料导报, 2005 19(11): 98—100 104.
Qian Yaochuan Ding Huadong Fu Sulǐ. Welding methods and processes for joining ceramics to metals [J]. Materials Review 2005 19(11): 98—100 104
- [9] 邢世凯, 屈玲玲, 王 静. 工程陶瓷材料及其与金属连接工艺的研究进展 [J]. 陶瓷, 2003 (6): 9—12
Xing Shikai Qu Lingling Wang Jing. Engineering ceramic ma-

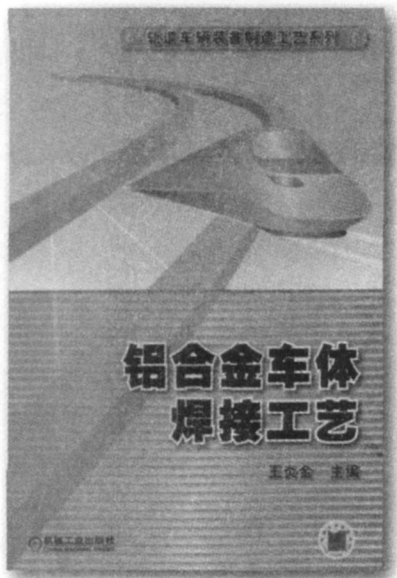
terials and ceramic metal bonding technology [J]. Ceramics 2003 (6): 9—12

- [10] 边美华, 曾鹏飞, 符亚波, 等. 陶瓷与金属特种焊接技术的开发与应用 [J]. 热加工工艺, 2006 35(3): 61—62 66
Bian Meihua Zeng Pengfei Fu Yabō et al. Development and application of special welding technique of ceramic and metal [J]. Hot Working Technology 2006 35(3): 61—62 66
- [11] 王 申, 李淑华, 谭惠民. 陶瓷/金属的钎焊 [J]. 热加工工艺, 2002 31(6): 52—53
Wang Shen Li Shuhua Tan Huimin. Brazing of ceramic and metal [J]. Hot Working Technology 2002 (6): 52—53

作者简介: 张万红 男, 1966 年出生, 博士, 高级工程师. 主要从事耐磨材料及复合材料研究. 发表论文 40 余篇.

Email: wh_zhang@tom.com

书 讯



书号: 28880-0

出版时间: 2010 年 1 月

定价: 49.00 元

轨道车辆装备制造必备!

《铝合金车体焊接工艺》

王炎金 主编

本书由六篇构成, 每篇根据归类, 又分为不同的章节。第一篇是铝合金车体制造工艺基础篇, 主要叙述铝合金车体生产过程中的专业技术基础; 第二篇是铝合金车体制造工艺模式篇, 详细介绍了世界各主要公司的铝合金车体制造工艺模式; 第三篇主要介绍铝合金焊接质量检测和控制的方法; 第四篇是焊接培训篇, 介绍了焊接培训的各种技巧和培训内容; 第五篇是铝及铝合金焊接职业健康与安全环保篇, 介绍了铝合金焊接烟尘对健康的危害及治理方法; 第六篇是铝合金车体工装设计篇, 介绍了工装夹具的设计原则和方法。本书是铝合金车体制造的专业技术性图书, 可供工程技术人员、高等院校相关专业师生、企业技术管理者使用, 特别适合从事铁路设备制造工厂和从事焊接的技术人员使用。

mal and force in keyhole weld pool is the key to regulate the welding parameters and realize the automatic welding of variable cross section sample. The control device of the VPPA welding system was constructed based on 80C196KC. So it can regulate welding parameters in real time and keep the balance between thermal and force dynamically and realize the variable polarity keyhole plasma arc vertical welding process of variable cross section aluminum alloy.

Key words: variable polarity plasma arc; variable cross section control

Brazing Process of alumina ceramic to steel ZHANG Wanhong², LI Ning¹ (1. School of Materials Science & Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan, China; 2. Henan Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metals, Luoyang 471003, Henan, China), P 97—100

Abstract: Ceramics/metals joining is widely applied in aerospace and electronic industry instruments, fuel cells fields. Al_2O_3 ceramic was brazed to Q235 steel in vacuum with active filler alloys Cu75Ti25, Cu70Ti30, Cu80Ti20 and Cu85Ti15, respectively. The bending strength of each specimen and the microhardness of the interface were tested, and the results showed that the Cu75Ti25 filler was the best ratio of filler metal, and the optimum brazing parameters were 1100 °C and 20 minutes. At the optimized temperature, the active filler alloy melts sufficiently and fills joint gap, then mutually diffuse into ceramic and steel sides. The bonding interface is composed of three layers of reaction layer formed by microporous ceramics filled with liquid active alloy, Ti-Cu alloy layer and steel side diffused layer. XRD analysis shows that AlCu_4 , Cu_3TiO_4 , TiC, TiFe_2 phases form in the bonding zone, and the microstructure of bonding area is dense and there are no defects. Accordingly a good metallurgical combination of ceramic/steel is achieved.

Key words: active brazing; Cu75Ti25; Al_2O_3 ceramics; Q235 steel interface

Influence of boundary condition on high frequency inducting plate bending ZHOU Hong², LI Gang, ZHU Hongjuan¹ (1. School of Naval Architecture and Ocean Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China; 2. School of Naval Architecture, Ocean and Civil Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China), P 101—104

Abstract: The plate bending process by high frequency induction heating apparatus was analyzed with ANSYS software based on the thermal elastic-plastic finite element analysis for the mild steel plate. Numerical results were used to qualitatively analyze the influences of the changes of material and panel boundary condition on the temperature field, final shrinkage and angular distortion, which can provide the digital support for automatic machining of ship plates. The results showed that the total stress in plate would increase, low stress zone would decrease and the transverse shrinkage would increase when the constraint points increased at the edges of the longitudinal direction. At the same

time, the longitudinal shrinkage and the transverse angular distortion are opposite to the transverse shrinkage trend. But the longitudinal angular distortion decreases firstly and then increases with the increase of constraint points at the edges of the longitudinal direction. With the constraint being strengthened, the displacements at different directions decrease.

Key words: high frequency induction heating; curved plate bending; residual plastic strain; thermal elastic-plastic finite element

Reconstruction of emission coefficients for welding arc based on iterative algorithm XIONG Jun, ZHANG Guangjun, HU Yuang (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China), P 105—108

Abstract: This investigation attempted to retrieve the emission coefficients of welding arc by an algebraic reconstruction technique (ART). The ART algorithm was programmed with MATLAB language, and a displaced Gaussian model was used to validate the efficiency of the program. The intensities of a free burning arc were acquired by the imaging method. The emission coefficients were reconstructed by the developed ART program, and the results were compared to that reconstructed by the extensively used Abel inversion. The results show that the ART algorithm has a high precision and can be used for the reconstruction of emission coefficients of welding arc.

Key words: welding arc; spectroscopic diagnosis; emission coefficient; ART algorithm

Analysis on electrode displacement fluctuation characteristics in AC resistance spot welding WANG Xianfeng, MENG Guoxiang, XIE Wenhua, FENG Zhengjin (School of Mechanical and Power Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China), P 109—112

Abstract: The signals of electrode displacement and welding current were sampled by the improved monitoring system of AC resistance spot welding (RSW). The fluctuation characteristics of the electrode displacement were analyzed, and it was concluded that the displacement fluctuation was caused by 50 Hz AC resistance heat pulse. The mechanism of electrode displacement fluctuation was analyzed by onion phenomenon in RSW, and the results showed that the electrode displacement was mainly caused by thermal expansion before the nugget formation and by phase transition expansion after that, and there were the fluctuation characteristics in both expansion. The power factor angle, dynamic resistance and dynamic resistance heat were calculated with the firing angle and conduction angle provided by the welding current curve. Through the comparative analysis on the peak of the displacement fluctuation cycle and the dynamic resistance heat, it was found that the former was sensitive to the thermal and phase transition expansion, and can be used to reflect the different stages of the nugget formation process.

Key words: resistance spot welding; electrode displacement; fluctuation characteristics; thermal expansion; phase transition expansion