

Al₂O₃ 陶瓷与5005铝合金的高频感应钎焊

任伟, 张丽霞, 郝通达, 杨振文

(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)

摘要: 为实现Al₂O₃陶瓷与5005铝合金的低温连接, 采用Ag-Cu-Ti粉末对Al₂O₃陶瓷表面进行活性金属化处理。结果表明, 当活性金属化温度为880~900℃, 保温时间10 min时, 在Al₂O₃陶瓷界面形成连续致密无缺陷的Ti₃Cu₂O反应层。采用Al-Si钎料对活性金属化Al₂O₃陶瓷与5005铝合金进行高频感应钎焊, 研究了接头的典型界面组织及其形成过程。结果表明, 当温度为600℃, 保温时间为1 min时, 铝合金侧由团状α-Al和晶间渗入的Al-Ag-Cu共晶组织构成, 团状α-Al上有板条状初晶硅出现, Al₂O₃陶瓷侧有弥散分布的过共晶Al-Si组织, Ti₃Cu₂O反应层的形成是实现Al₂O₃陶瓷与5005铝合金可靠连接的关键, 接头的最大抗剪强度达到52 MPa。

关键词: 活性金属化; 间接钎焊; Al₂O₃陶瓷; 铝合金

中图分类号: TG 454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2015)06-0035-04

0 序言

Al₂O₃陶瓷具有介电常数低、比体积电阻大、介质消耗小和耐热冲击强度高等优点, 是一种极为重要的结构陶瓷, 广泛应用于陶瓷与金属封接构件^[1,2]。铝合金的密度小、热导率和电导率高, 是核工业应用中首选的金属材料。实现Al₂O₃陶瓷与铝合金的高致密封接, 可以充分发挥它们各自的优点, 扩大Al₂O₃陶瓷和铝合金的应用范围^[3]。

由于铝合金的熔点低, 限制了Al₂O₃陶瓷与铝合金的连接温度, 导致在直接钎焊的情况下陶瓷侧润湿性差难以形成可靠的反应层, 无法得到完整的接头, 目前无直接钎焊的文献报道。因此需要焊前对Al₂O₃陶瓷表面进行金属化。目前Al₂O₃陶瓷表面金属化的常用方法有金属粉末烧结法^[4]、化学镀^[5]、化学气相沉积^[6]、热浸镀^[7], 但是以上方法在陶瓷侧无反应层或反应层薄弱, 限制了接头的强度, 而活性金属元素可以在高温下与陶瓷反应生成致密的反应层。已有文献所研究的真空钎焊和扩散焊方法, 在铝合金母材上存在溶蚀现象, 对接头的性能影响很大。而采用高频感应钎焊可以有效的控制铝合金的溶蚀。因此试验首先采用含活性元素Ti的Ag-Cu-Ti粉末对Al₂O₃陶瓷进行活性金属化, 然后采用Al-Si钎料对活性金属化Al₂O₃陶瓷与5005铝合金进行高频感应钎焊, 研究了界面组织形成及演化过程。

1 试验方法

试验使用的Al₂O₃陶瓷为多晶95瓷, 以Al₂O₃为主晶相, 包含少量玻璃相。铝合金牌号为5005, 主要合金元素是Mg。试验中所选用的钎料为Al-Si丝状钎料及Ag-Cu-Ti粉末, 其化学成分、熔化温度及厚度或粒度列于表1。钎剂牌号为1291X, 熔化温度约为570℃, 适用于铝基钎料的钎焊。

表1 试验所用中间层材料

Table 1 Interlayers used in experiments

	成分	熔化温度 T/℃	规格
Al-Si	Al-(11~13)Si	577~582	直径1.6 mm
Ag-Cu-Ti	(Ag ₇₂ Cu ₂₈)-18Ti	780~800	粒度50 μm

钎焊过程中, Al₂O₃陶瓷的尺寸是5.0 mm×5.0 mm×3.0 mm, 5005铝合金的抗剪强度试样尺寸是25.0 mm×10.0 mm×2.5 mm, 组织观察试样尺寸是10.0 mm×10.0 mm×2.5 mm。

5005铝合金试样由水砂纸逐级打磨到800号, 钎焊前将待焊试样放在丙酮中超声清洗。Al₂O₃陶瓷活性金属化温度范围是860~950℃, 保温时间是5~30 min, 加热速率为15℃/min, 降温速率为10℃/min。高频感应钎焊温度为600℃, 保温时间1 min, 加热速率为15℃/min。采用电子扫描显微镜(SEM, S-3400)对金属化界面和钎焊接头界面形貌进行观察, 并对局部区域进行能谱分析, 从而确定接头的界面组织和结构。利用电子万能试验机(IN-

STRON MODEL 1186)进行剪切试验,获得接头的抗剪强度。

2 试验结果与分析

2.1 Al_2O_3 陶瓷的活性金属化层的形成和演化

活性金属化后陶瓷侧界面反应层的厚度直接影响 Al_2O_3 陶瓷与 5005 铝合金接头的性能,因此必须确定活性金属化的工艺参数。图 1 所示为金属化后 Al_2O_3 陶瓷在 880 °C 保温时间 10 min 时的典型界面背散射电子像。由图 1 可见,金属化过程中,Ag-Cu-Ti 钎料在陶瓷侧形成了连续的界面反应层(图 1 中 A 层),反应层厚度约为 3 μm ,致密无缺陷。由表 2 所示能谱分析结果结合图 2 所示元素线扫描结果分析可知,该反应层主要含有 Ti, Cu, O 三种元素,且 Ti, Cu, O 的原子比接近 3:3:1。采用逐层剥离的方式,并用 50% 硝酸溶液腐蚀去除残留的银和铜,对界面反应层进行 XRD 分析,结果如图 3 所示,确定该层为 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 。金属化层主要由大片连续白色相及分布在其上的灰黑色相组成。能谱分析结果显示分别为银基固溶体(图 1 中 B 区)和铜基固溶体(图 1 中 C 区)。金属化层上还弥散分布有黑色颗粒,能谱分析结果显示为 Ti-Cu 金属间化合物(图 1 中 D 区)。图 4 所示为保温时间为 10 min 时,金属化温度对 Al_2O_3 陶瓷侧界面反应层组织的影响。从图 4 中可见,随着活性金属化温度的升高, Al_2O_3 陶瓷侧界面反应层逐渐变厚,当金属化温度为 950 °C 时,陶瓷侧反应层的厚度达到 5 μm 。由于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 反应层的热膨胀系数与 Al_2O_3 陶瓷的热膨胀系数不同,过厚的反应层必将产生大的残余应力,进而导致反应层出现裂纹,如图 4c 所示。与此同时,固溶体上弥散分布的 Ti-Cu 化合物量逐渐减少,当活性金属化温度高于 900 °C 时,Ti-Cu 金属间化合物基本消失,这是由于 $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ 化合物层的增厚消耗了钎料中部分的 Cu 元素。

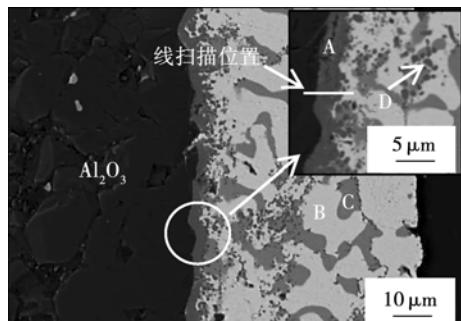


图 1 活性金属化温度 880 °C, 保温 10 min 界面背散射像

Fig. 1 SEM BEIs of specimen (880 °C/10 min)

表 2 活性金属化温度 880 °C, 保温 10 min 界面能谱分析

Table 2 EDS results of specimen (880 °C/10 min)

	O	Al	Ag	Ti	Cu	可能相
A	10.34	13.90	0.66	44.90	30.09	$\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$
B	12.03	04.34	68.77	1.30	11.26	$\text{Ag}(\text{s},\text{s})$
C	0.59	6.22	2.04	2.47	88.27	$\text{Cu}(\text{s},\text{s})$
D	11.08	11.06	3.45	39.15	35.17	Ti-Cu 化合物

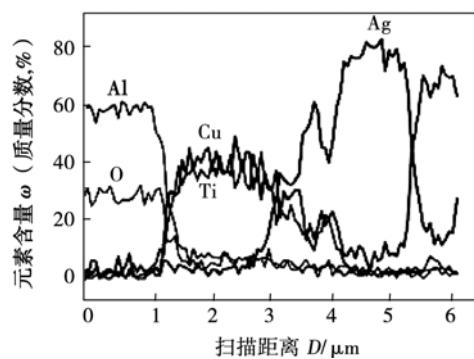


图 2 活性金属化 Al_2O_3 陶瓷界面反应层元素线扫描

Fig. 2 Line scan results of reaction layer on active metalized alumina ceramic

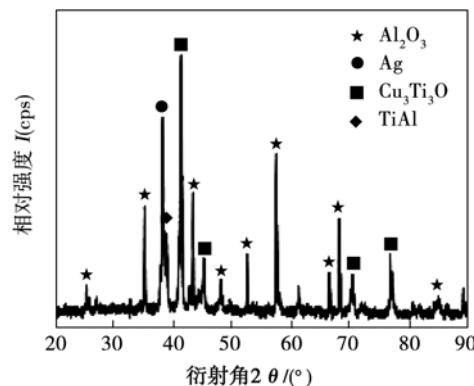


图 3 活性金属化 Al_2O_3 陶瓷界面反应层 XRD 结果

Fig. 3 XRD analysis of reaction layer at alumina ceramic

图 5 所示为金属化温度为 880 °C, 保温时间对 Al_2O_3 陶瓷侧界面组织的影响。随着活性金属化时间的增加,陶瓷侧反应层厚度基本不变,当保温时间达到 30 min 时,陶瓷界面反应层及陶瓷基体碎裂。

综上所述,当金属化温度过高时,陶瓷侧的反应层过厚,导致微裂纹的产生;而随着保温时间的延长,陶瓷及其反应层有碎裂。由于反应层不连续或厚度太小,不足以保证连续致密,厚度太大则反应层自身会产生裂纹,造成性能下降。因此保温时间不应超过 10 min,活性金属化温度应为 880 ~ 900 °C,可得致密无缺陷的陶瓷侧反应层。

2.2 高频感应钎焊接头的界面组织

图 6 所示为活性金属化 Al_2O_3 陶瓷在高频感应

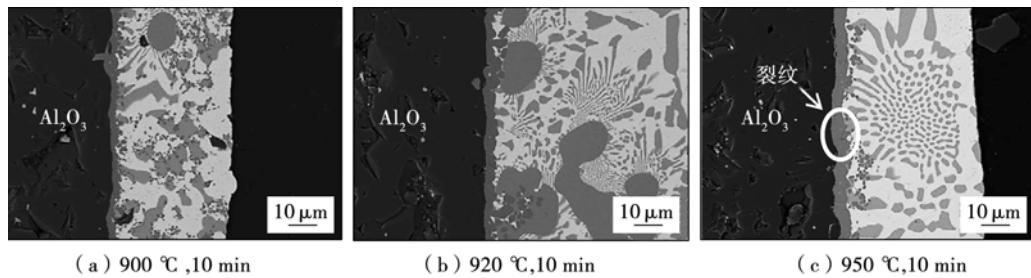
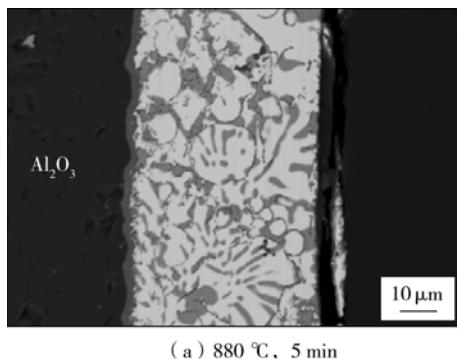
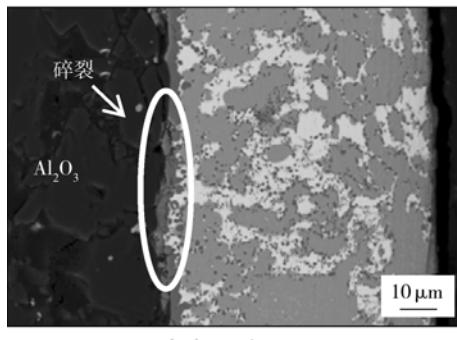


图4 保温时间10 min时,不同金属化温度下界面的背散射像

Fig. 4 SEM BEIs of active metallized Al₂O₃ at multi-temperature for 10 min

(a) 880 °C, 5 min



(b) 880 °C, 30 min

图5 活性金属化温度880 °C,保温时间5 min和30 min时界面的背散射像

Fig. 5 SEM BEIs of active metallized Al₂O₃ at 880 °C for 5 min and 30 min

钎焊温度为600 °C,保温时间1 min时的背散射电子像,可以观察到铝合金侧由连续白灰相间相(图6中D区)、零散分布的黑色条块状相(图6中E区)和团状灰色相(图6中F区)组成。表3给出了图6中各反应产物的能谱分析结果,结果表明,白灰相间相为Al-Ag-Cu共晶体,灰色相为 α -Al,黑色条块为硅。在陶瓷界面上有连续 Ti_3Cu_3O 反应层(图6中A层),紧邻其有密集分布黑色相(图6中B区),灰色相及白色相(图6中C区),由能谱可知灰色相为 α -Al,白色相为 ξ -Ag₂Al,黑色相为AlSi合金。

2.3 高频感应钎焊接头界面组织的反应过程

通过如上界面组织分析可知反应产物较为复杂,因此下面利用图7所示钎焊温度580 °C,保温时

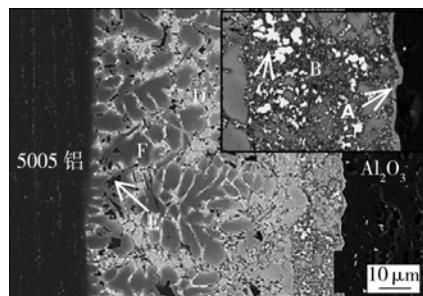


图6 钎焊温度600 °C,保温时间1 min时接头背散射像

Fig. 6 SEM BEIs of joints brazed at 600 °C for 1 min

表3 钎焊温度600 °C,保温时间1 min接头能谱

Table 3 EDS of joints brazed at 600 °C for 1 min

	O	Al	Si	Ag	Ti	Cu	可能相
A	7.50	19.89	0.33	0.40	33.36	38.52	Ti_3Cu_3O
B	2.20	65.11	24.05	2.54	2.78	3.33	AlSi合金
C	1.76	29.30	0.66	60.40	0.68	1.31	ξ -Ag ₂ Al
D	—	70.20	—	13.2	0.10	16.5	Al-Cu-Ag
E	—	4.08	94.79	0.46	0.27	0.41	Si
F	2.28	91.96	0.69	2.14	0.99	1.94	α -Al

间1 min下未完全反应界面组织的背散射电子像,结合Al-Cu-Ag三元相图来解释反应产物的生成过程。

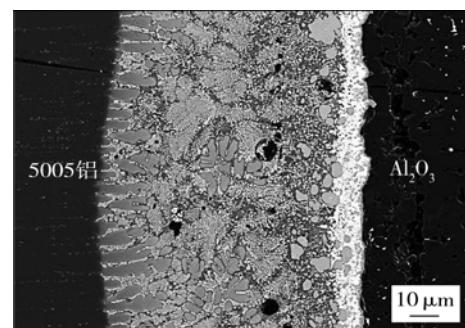


图7 钎焊温度580 °C,保温时间1 min接头背散射像

Fig. 7 SEM BEIs of joints brazed at 580 °C for 1 min

当钎焊温度达到Al-Si共晶温度时,钎料熔化填缝,在铝合金基体以及陶瓷侧AgCu固溶组织同

时向钎料中扩散溶解。Al-Cu-Ag 三元相图在 500 ℃ 成分为(质量分数,%) Al39.9, Cu19.1, Ag41 的三元共晶点。因此在陶瓷侧 Ag, Cu 元素向 Al-Si 共晶液相中溶解首先形成 Al-Cu-Ag 低熔共晶组织, 消耗掉部分陶瓷侧钎缝中的 Al 元素, 导致靠近陶瓷侧 Al-Si 液相中 Si 元素含量升高至 25% 左右, 由 Al-Si 二元相图可知, 此时 Al-Si 液相部分有约 150 ℃ 左右的成分过冷度。由于 Al-Cu-Ag 低熔共晶液相粘度低、流动性好, 而且含 Si 元素 25% 左右的 Al-Si 液相粘度高、流动性差, 因此 Al-Cu-Ag 低熔共晶液相和部分高硅 Al-Si 液相向铝合金侧流动, 而大部分 Al-Si 液相残留在陶瓷侧; 在铝合金侧, 基体向液相中扩散溶解, 导致铝合金侧的 Al 元素含量大幅度增加, 由于铝合金晶界处缺陷多、能量高, Al-Cu-Ag 低熔共晶液相沿晶界渗入。钎焊温度降低, 陶瓷侧高硅 Al-Si 液相由于过冷度很大, 硅晶体发生球化, 形成组织细小的 Al-Si 过共晶组织, 铝合金侧由于 Al 元素含量高、过冷度较陶瓷侧小, α -Al 形核长大, 同时析出板条状初晶硅, 而 Al-Cu-Ag 低熔共晶组织沿 α -Al 晶粒晶界分布。整个过程中陶瓷侧反应层保持连续致密无缺陷, 保证了焊缝在陶瓷侧的结合力。

钎焊接头的抗剪强度随着钎焊温度的变化较大。当钎焊温度较低时, 由于铝合金基体向钎缝中溶解扩散量小, 钎缝中主要是 Al-Cu-Ag 低熔共晶组织, 接头塑性差, 580 ℃ 时接头抗剪强度只有 15 MPa。随着钎焊温度的升高, 钎缝中 α -Al 形核长大, 使钎缝组织塑性增加, 有利于缓解接头的残余应力, 接头的室温抗剪强度在 620 ℃ 时可达 52 MPa。

3 结 论

(1) 采用 Ag-Cu-Ti 粉末活性金属化 Al_2O_3 陶瓷界面组织受温度和保温时间的影响均较大, 温度过高或保温时间过长均会导致陶瓷侧反应层碎裂, 温度在 880 ~ 900 ℃ 之间, 保温时间不超过 10 min 可以得到厚度适当, 连续致密无缺陷的陶瓷侧反应层。

(2) 采用 Al-Si 钎料在 600 ℃ 下高频感应钎焊

活性金属化 Al_2O_3 陶瓷与 5005 铝合金, 接头典型界面组织是陶瓷侧反应层保持连续致密无缺陷, 在陶瓷侧带状区域内弥散分布有 Al-Si 过共晶组织, 靠近铝合金侧的反应区由灰白相间的 Al-Cu-Ag 低熔共晶组织渗入 α -Al 晶粒晶间组成, 并且在 α -Al 晶粒上有板条状初晶硅分布。接头的室温抗剪强度在 620 ℃ 时最大, 可达到 52 MPa。

参考文献:

- [1] 李卓然, 樊建新, 冯吉才. 氧化铝陶瓷与低碳钢钎焊接头的力学性能[J]. 焊接学报, 2009, 30(10): 65–67.
Li Zhuoran, Fan Jianxing, Feng Jicai. The mechanical properties of brazed joint of alumina ceramics with low carbon steel [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(10): 65–67.
- [2] Hammond J P, David S A, Santella M L. Brazing ceramic ox-ides to metals at low temperatures [J]. Welding Journal, 1992(5): 145s–149s.
- [3] Kaiazek M, Mikulowskib. Bond strength and microstructure investigation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints with surface modification of alumina by titanium[J]. Materials Science and Engineering A, 2008(495): 249–253.
- [4] 顾钰熹, 邹耀弟, 白闻多. 陶瓷与金属的连接[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [5] 徐富家, 张丽霞, 冯吉才, 等. Al_2O_3 陶瓷与 5A05 铝合金的间接钎焊工艺[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(3): 463–468.
Xu Fujia, Zhang Lixia, Feng Jicai, et al. Process of indirect brazing alumina to 5A05 Al alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(3): 463–468.
- [6] Liu W P, Elssner G, Ruhle M. Effects of thin film Nb interlayer in Cu/sapphire bonds[J]. Materials Science and Engineering A, 2001(317): 153–162.
- [7] 李莎, 宁晓山, 王波. 氧化铝陶瓷热浸镀铝工艺研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(增刊1): 525–528.
Li Sha, Ning Xiaoshan, Wang Bo. Study on dip-coating of Al_2O_3 ceramics with Al [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(s1): 525–528.

作者简介: 任伟, 男, 1989 年出生, 硕士研究生。主要从事钎焊及新材料连接的研究工作。发表论文 2 篇。Email: rw1989@163.com

通讯作者: 张丽霞, 女, 教授。Email: zhanglxia@hit.edu.cn