

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 Ti₃Cu₃O 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,Ti₃Cu₃O 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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃ 陶瓷在 880 ℃ 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 Ti₃Cu₃O. 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 Al₂O₃ 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, Al₂O₃ 陶瓷侧界面反应层逐渐变厚, 当金属化温度为 950 ℃ 时, 陶瓷侧反应层的厚度达到 5 μm. 由于 Ti₃Cu₃O 反应层的热膨胀系数与 Al₂O₃ 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 ℃ 时, Ti-Cu 金属间化合物基本消失, 这是由于 Ti₃Cu₃O 化合物层的增厚消耗了钎料中部分的 Cu 元素.

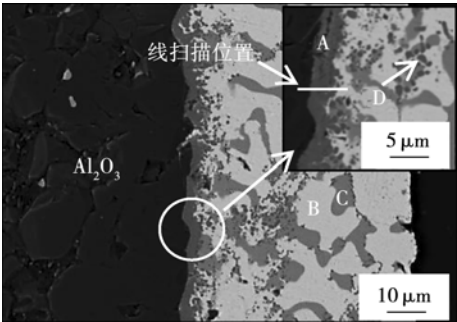


图 1 活性金属化温度 880 ℃, 保温 10 min 界面背散射像
Fig. 1 SEM BEIs of specimen (880 ℃/10 min)

表 2 活性金属化温度 880 ℃, 保温 10 min 界面能谱分析
Table 2 EDS results of specimen (880 ℃/10 min)

	O	Al	Ag	Ti	Cu	可能相
A	10.34	13.90	0.66	44.90	30.09	Ti ₃ Cu ₃ O
B	12.03	04.34	68.77	1.30	11.26	Ag(s,s)
C	0.59	6.22	2.04	2.47	88.27	Cu(s,s)
D	11.08	11.06	3.45	39.15	35.17	Ti-Cu 化合物

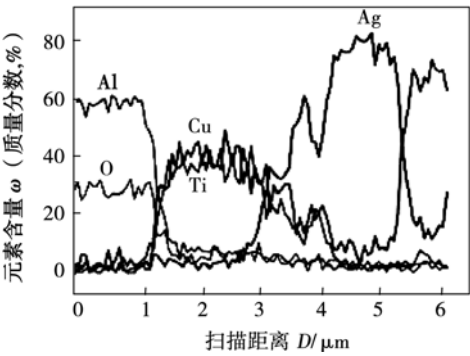


图 2 活性金属化 Al₂O₃ 陶瓷界面反应层元素线扫描
Fig. 2 Line scan results of reaction layer on active metalized alumina ceramic

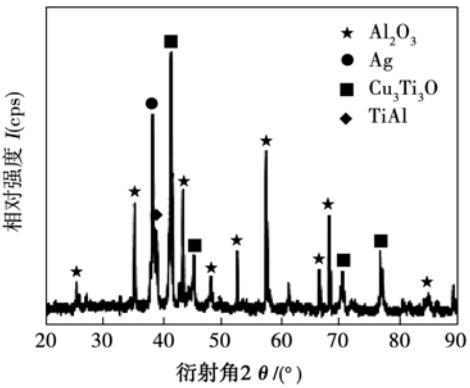


图 3 活性金属化 Al₂O₃ 陶瓷界面反应层 XRD 结果
Fig. 3 XRD analysis of reaction layer at alumina ceramic

图 5 所示为金属化温度为 880 ℃, 保温时间对 Al₂O₃ 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 ℃, 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 Al₂O₃ 陶瓷在高频感应

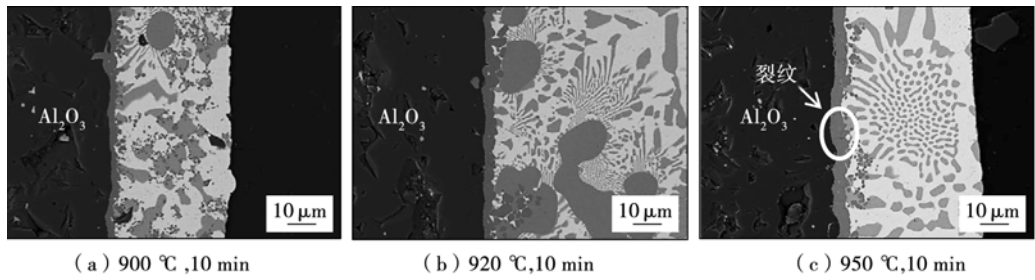


图 4 保温时间 10 min 时,不同金属化温度下界面的背散射像

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

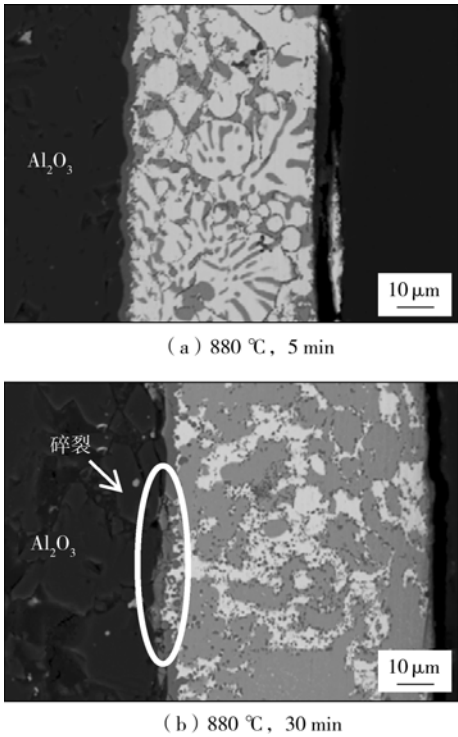


图 5 活性金属化温度 880 °C,保温时间 5 min 和 30 min 时界面的背散射像

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 Ti₃Cu₃O 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

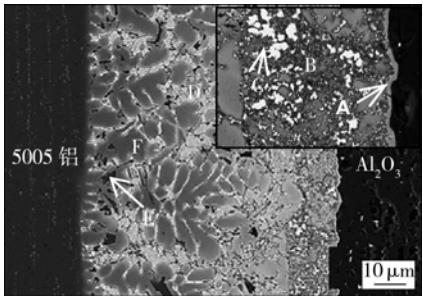


图 6 钎焊温度 600 °C,保温时间 1 min 时接头背散射像

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 ₃ Cu ₃ O
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.

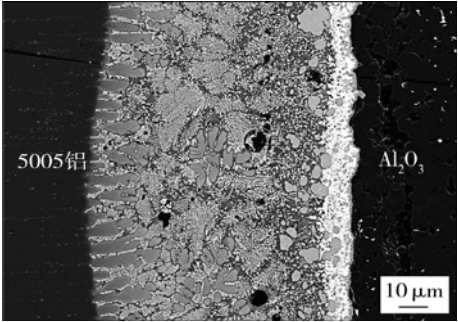


图 7 钎焊温度 580 °C,保温时间 1 min 接头背散射像

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 oxides 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: zhanglixia@hit.edu.cn