

采用 Au 基钎料真空钎焊 Al_2O_3 陶瓷

陈波, 熊华平, 毛唯, 邹文江

(北京航空材料研究院 焊接与塑性成形研究所, 北京 100095)

摘要:首先选用 AgCuTi 活性钎料在 $880\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ 参数下对 Al_2O_3 陶瓷表面进行金属化处理,之后尽量去除金属化层中的 AgCu 共晶组织,然后选用两种 Au 基高温钎料在 $980\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ 参数下对金属化后的 Al_2O_3 进行了钎焊连接。结果表明,在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中靠近 Al_2O_3 母材的界面处生成一层薄薄的扩散反应层,该反应层主要由 TiO_2 和 Al_2O_3 组成;在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中同样存在扩散反应层,与前者不同的是,接头中检测到 Ti-Au 相的存在。分别对 Au-Ni 和 Au-Cu 两种钎料获得的 Al_2O_3 接头进行了抗剪强度测试,前者对应接头强度为 95.5 MPa ,后者对应接头强度达到 102.3 MPa 。

关键词: Al_2O_3 陶瓷; 钎焊; AgCuTi ; 金属化; Au 基钎料

中图分类号: TG 454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2016)11-0047-04

0 序 言

氧化铝(Al_2O_3)陶瓷具有良好的高温性能、独特的电绝缘性能、优良的热和化学稳定性、价格低廉、生产工艺成熟等一系列优点,在航空航天、电力电子、能源等领域中得到了广泛应用^[1]。为了满足大尺寸、结构复杂或某些特殊功能零件的制备需求,常常将 Al_2O_3 陶瓷自身或与金属进行连接,连接接头需要满足一定的强度要求,在个别情况下接头还需要具备足够的耐温能力。在众多焊接方法中,钎焊是连接陶瓷的最有效方法^[2]。

关于 Al_2O_3 陶瓷的连接主要包括两个途径:一是先对 Al_2O_3 被焊表面进行金属化处理,之后采用常规钎料如 Ag 基钎料^[3,4]等进行连接;另一种方法是直接采用含有活性元素的钎料进行连接,其中活性钎料多选为以 Ti 作为活性元素的 AgCu 基^[5,6]、 Cu 基钎料^[7]等。这两种途径均能实现 Al_2O_3 陶瓷自身或与金属的可靠连接,并且接头能够满足常规条件下的使用要求。

在航空航天等领域的热端部件制备上,陶瓷接头除了要具备良好的室温性能外,还要具备足够的耐温能力,以满足更加苛刻条件下的使用要求。因此,关于 Al_2O_3 陶瓷接头的高温应用需求日渐增多,但是相关的高温连接报道很少。

文中针对 Al_2O_3 陶瓷自身的高温连接需求,采用了活性钎料金属化+高温钎焊的组合工艺,即先采用 AgCuTi 活性钎料对 Al_2O_3 表面进行金属化处理,之后采用 AuNi 、 AuCu 两种高温钎料对金属化后的 Al_2O_3 进行了钎焊连接,为 Al_2O_3 陶瓷与金属的高温钎焊连接提供了技术思路。

1 试验方法

被连接材料选为纯度 99% 的 Al_2O_3 陶瓷,其中用于金相试样钎焊的试片尺寸为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 1\text{ mm}$,规格为 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试条用于性能试样钎焊。选用厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 AgCuTi 活性钎料(名义成分: Ag-27.4Cu-4.4Ti , 质量分数,%)对 Al_2O_3 表面进行金属化处理,处理的参数为 $880\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$ 。由于 AgCu 共晶的熔化温度只有 $780\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,该组织在钎缝中大量存在会降低接头的使用温度,因此,将金属化后的试样表面逐次采用 400 号、600 号和 1000 号砂纸进行打磨,尽量去除金属化层表面的 AgCu 共晶,待该表面呈现灰黑色即可。之后将金属化后的 Al_2O_3 陶瓷试样连同厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的 Au-17.5Ni (质量分数,%) 和 Au-20Cu (质量分数,%) 两种轧制箔带钎料置入丙酮中进行超声清洗,吹干后将钎料裁成合适的尺寸。将钎料置于陶瓷被焊面之间,采用工装进行定位,之后放入真空钎焊炉中进行加热。试样的钎焊参数为 $980\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ min}$,加热速度为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,热态真空度不低于 $8.0 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。

通过扫描电镜(SEM)观察接头界面的微观组织形貌,利用X-射线能谱仪(EDS)分析界面某些微区中各元素的含量以及元素的面分布,测试 Al_2O_3 陶瓷接头抗剪强度。

2 试验结果与讨论

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头

图1给出了980 °C/10 min参数下采用Au-17.5Ni钎料获得的 Al_2O_3 接头微观组织的背散射照片,从图中可以看出,钎料与陶瓷母材之间实现了良好的连接。钎缝基体区主要由灰色块状相“2”、白色基体区“3”和灰白色块状相“4”组成;靠近 Al_2O_3 陶

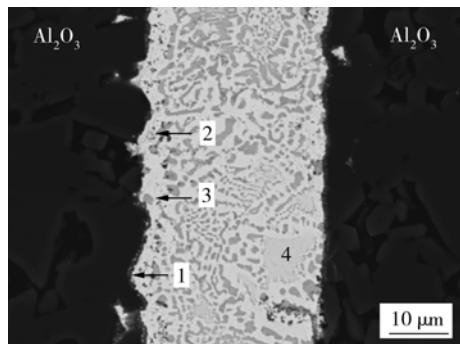


图1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头显微组织

Fig. 1 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joint

瓷的界面附近生成一层薄薄的灰色扩散反应层“1”,该层为金属化过程中形成的Ti-O相层,正是由于该层的形成以及附着其表面少量的AgCu共晶的存在,保证了AuNi钎料的填缝并形成优质的接头。

表1给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中特征区域的元素含量,从中可以看出,扩散反应层“1”中主要富集了O,Ti和Al,根据其含量比例推断,该区中除了生成的TiO以外,还含有一定量的 Al_2O_3 ;灰色相“2”中富集了约58.5%的Ni,近30%的Au和近5%的Ti,该区主要由(Au,Ni)固溶体组成;白色基体区“3”和灰白色块状相“4”中均含有约10%的Cu,但是Ni的含量差别较大,总体来看这两个区域中的主要物相应为(Au,Ni,Cu)固溶体。另外,整个钎缝中Ag的含量较少,说明打磨后的 Al_2O_3 金属化层中残余的AgCu钎料含量已经很少,这对以(Au,Ni)或(Au,Ni,Cu)固溶体为主的钎缝的高温性能影响会很小。

为了进一步观察接头中各元素的分布情况,图2给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中各元素的面分布,从中可以看出,活性元素Ti明显分布在靠近 Al_2O_3 陶瓷附近的界面反应层中,并呈现准连续分布状态;Au和Ni元素主要分布在钎缝基体中,分布趋势明显;Ag和Cu元素同样分布在钎缝基体中,由于含量相对较低,所以通过面分布图只能隐约看出其分布趋势。

表1 图1中特征区域的元素含量(原子分数,%)
Table 1 EDS analyzed results of microzones marked in Fig. 1

微区	元素含量							推断物相
	Al	O	Au	Cu	Ti	Ni	Ag	
1	17.99	55.78	4.80	0.90	18.22	2.05	0.26	Al_2O_3 ,TiO
2	0.05	1.82	29.44	5.06	4.90	58.52	0.21	(Au,Ni)固溶体
3	0.31	5.14	59.40	10.71	2.68	18.39	3.37	(Au,Ni,Cu)固溶体
4	0.04	1.35	54.26	10.04	1.80	31.37	1.15	(Au,Ni,Cu)固溶体

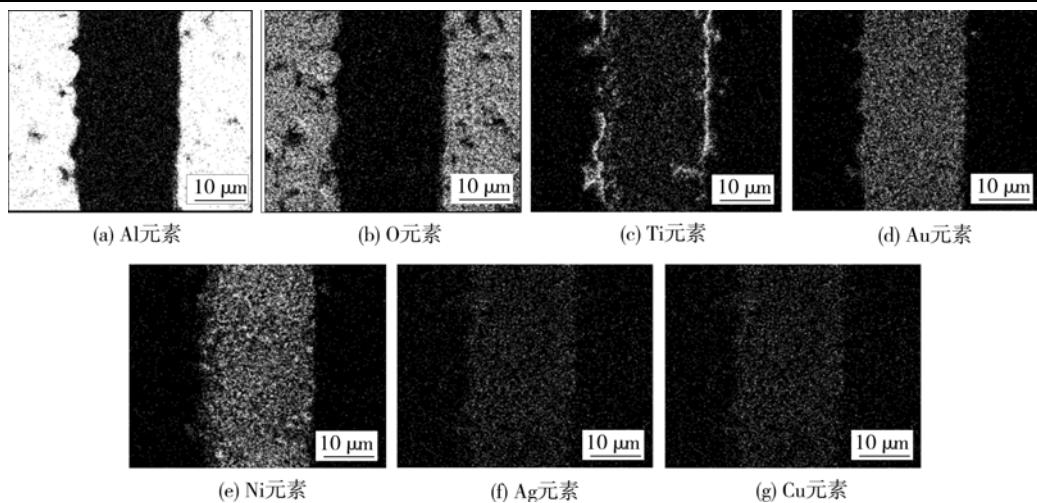


图2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中各元素的面分布
Fig. 2 Area distribution maps of elements within $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joint

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头

为了和 $\text{Au}-\text{Ni}$ 钎料进行对比, 还选用了 $\text{Au}-\text{Cu}$ 钎料对金属化后的 Al_2O_3 陶瓷进行了连接, 图 3 给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头显微组织。由图可见, 钎缝基体区组织形貌较单一, 扩散层的分布也不明显, 未出现类似 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中明显的块状组织形貌。接头冶金质量良好, 无裂纹、未焊合等缺陷存在。

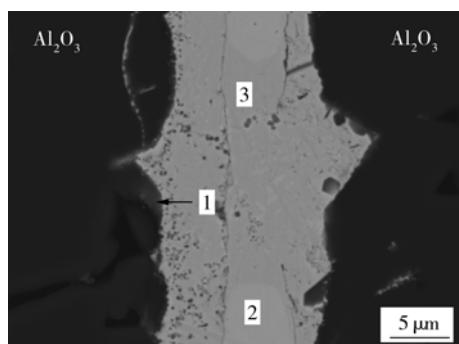


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头显微组织

Fig. 3 Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joint

结合接头中特征区域的元素含量(表 2)和元素面分布(图 4)可知, Ti 主要富集在靠近 Al_2O_3 陶瓷界面附近的界面区“1”中, 根据该区中元素含量比例推断, Ti 与 O 相结合生成了 TiO 相, 其中溶入少量的 Au, Cu 和 Al; 另外还有一部分 Ti 分布在白色相“2”中, 与 Au 结合生成了 TiAu_2 相; 在钎缝基体区“3”中同时出现了 Cu 和 Au 的富集, 二者以固溶体形式存在。和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头一样, Ag 在钎缝中的含量很少, 分布趋势不明显。

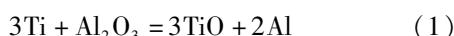
表 2 图 3 中特征区域的元素含量(原子分数, %)

Table 2 EDS results of microzones marked in Fig. 3

微区	元素含量						推断物相
	Al	O	Ti	Cu	Au	Ag	
1	2.24	42.87	40.01	4.66	10.19	0.04	TiO
2	0.07	2.47	30.90	5.43	61.14	—	TiAu_2
3	0.30	2.54	2.44	43.52	50.66	0.54	(Au, Cu) 固溶体

2.3 Al_2O_3 陶瓷的连接机理

在 880 ℃ 的金属化过程中, Al_2O_3 陶瓷和 $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{Ti}$ 中的活性元素 Ti 发生如下反应^[8], 即



通过式(1)实现了陶瓷表面的金属化。对金属化层进行打磨处理, 去除了大部分的 $\text{Ag}-\text{Cu}$ 共晶, 残

余的少量 $\text{Ag}-\text{Cu}$ 共晶保证了 $\text{Au}-\text{Ni}$ 和 $\text{Au}-\text{Cu}$ 两种钎料的润湿与填缝, 从而形成完好的接头。

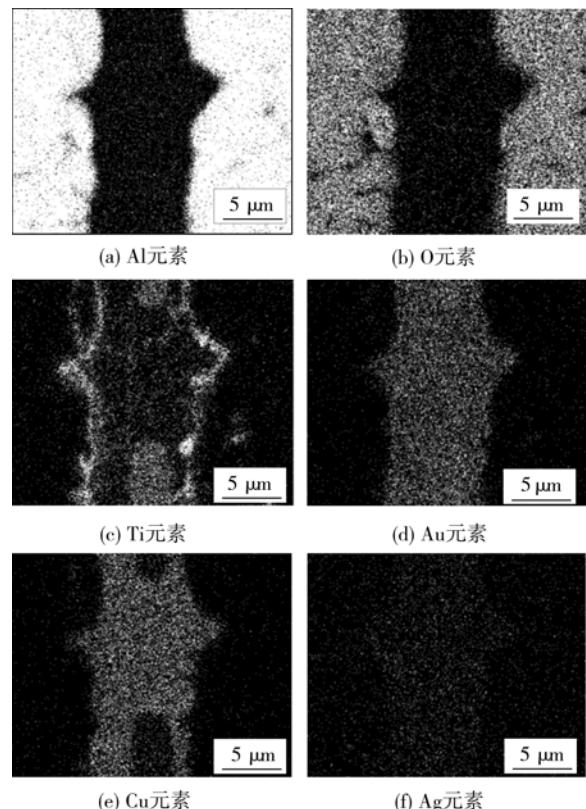


图 4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中各元素的面分布

Fig. 4 Area distribution maps of elements within $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joint

对于金属化后钎焊的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头而言, 在接头中的“1”区和“2”区出现了 Ti 和 Au 的富集, 根据二元合金相图, Ti 和 Au 之间存在多种化合物相, 二者具有很强的亲和性, 它们之间的反应可通过下式表达, 即



至于 $\text{Ti}-\text{Au}$ 物相的种类还需通过 XRD 或者 TEM 等手段进一步验证。

Ti 和 Cu 也具有较强的亲和性, 根据 Au, Cu 两种元素在液态 Ti 中的溶解焓可知^[9], Au 对应的溶解焓数值达到 -247 kJ/mol , Cu 对应的溶解焓数值仅为 -67 kJ/mol , 因此推断 Ti 更易与 Au 相互作用。关于 Ti 和 Au 之间的强烈结合, 在采用 Au 基钎料钎焊 Ti_3Al 时, Au 基钎料对 Ti_3Al 母材溶蚀明显, 且钎缝厚度较焊前明显变厚, 说明了 Ti 和 Au 之间极易形成 $\text{Ti}-\text{Au}$ 化合物相^[10]。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头中并未出现 Ti 和 Au 的同时富集, Ti 主要富集在扩散反应层中, 在钎缝基体区域含量很少, Au 主要以 (Au, Ni) 或 (Au, Ni,

Cu)固溶体形式存在。上述情况说明,采用Au-Ni或Au-Cu钎料钎焊表面金属化后的 Al_2O_3 陶瓷时,钎料会改变金属化层中Ti的分布,至于试验中Au基钎料改变Ti分布程度的差异可归结为以下两方面原因:一是Au-Ni和Au-Cu两种钎料与Ti之间的相互作用存在着差异,因此会导致接头中生成的物相不同;另一方面原因是两种Au基钎料的液相线温度存在差别,Au-17.5Ni的液相线温度为950℃,Au-20Cu的液相线温度为910℃,当钎焊温度设定为980℃时,Au-20Cu钎料在液态条件下存在的时间更长,且在距离液相线更高的温度梯度下与金属化层之间的相互作用会更强,因此导致了两种接头中的物相差异。

2.4 Al_2O_3 陶瓷接头抗剪强度

对Au-Ni和Au-Cu两种钎料对应的 Al_2O_3 接头进行了抗剪强度测试,测试结果见表3所示。从中可以看出,两种钎料对应的接头强度相当,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头抗剪强度为95.5 MPa, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头抗剪强度为102.3 MPa,后者的接头强度虽然略高,但数据较为分散。总体来看,两种接头均具备了较高的强度水平,说明了先对 Al_2O_3 陶瓷表面进行AgCuTi金属化处理,然后采用熔点更高的Au基钎料实现该陶瓷的连接是可行的。

另外,由于Au基钎料具有良好的高温强度、高温抗氧化性及耐腐蚀性,因此推断本试验中的两种 Al_2O_3 接头同样会具备良好的高温性能,但是具体的高温性能数据还需后续试验来进一步完善。

表3 Au-Ni和Au-Cu两种钎料对应的 Al_2O_3 接头的抗剪强度

Table 3 Shear strength of joints brazed with Au-Ni and Au-Cu brazing alloys

试样编号	对应钎料	抗剪强度 R_t/MPa	平均值 R_t/MPa
AOAN01	Au-17.5Ni	75.0	
AOAN02	Au-17.5Ni	119.2	95.5
AOAN03	Au-17.5Ni	92.2	
AOAC01	Au-20Cu	95.4	
AOAC02	Au-20Cu	63.8	102.3
AOAC03	Au-20Cu	147.6	

3 结论

(1) 采用Au-Ni和Au-Cu两种钎料实现了对表面经过AgCuTi金属化处理后的 Al_2O_3 陶瓷的连接,

接头冶金质量良好,其中 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头抗剪强度为95.5 MPa, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Au-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 接头抗剪强度达到102.3 MPa。

(2) Au-Ni和Au-Cu两种钎料对应的 Al_2O_3 接头中均存在由Ti-O相等组成的扩散反应层,该层和少量残余的AgCu共晶保证了钎料的填缝以及优质接头的形成;两种接头基体区的物相种类不同,前者钎缝基体区由(Au,Ni)和(Au,Ni,Cu)组成,后者钎缝基体由Ti-Au相和(Au,Cu)固溶体组成。

参考文献:

- [1] 任家烈,吴爱萍.先进材料的连接[M].北京:机械工业出版社,2000.
- [2] 张启运,庄鸿寿.钎焊手册[M].北京:机械工业出版社,2008.
- [3] Iman F, Rasoul S M, Navid H. Alumina-copper joining by the sintered metal powder process[J]. Ceramics International, with Industrial Ceramics, 2010, 36(2): 741-747.
- [4] Liu G W, Qiao G J, Wang H J, et al. Bonding mechanisms and shear properties of alumina ceramic/stainless steel brazed joint [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2011, 20(9): 1563-1568.
- [5] Do Nascimento R M, Martinelli A E, Buschinelli A J De A, et al. Brazing Al_2O_3 to sintered Fe-Ni-Co alloys[J]. Journal of Materials Science, 1999, 34(23): 5839-5845.
- [6] Kozlova O, Braccini M, Voytovych R, et al. Brazing copper to alumina using reactive CuAgTi alloys[J]. Acta Materialia, 2010, 58(4): 1252-1260.
- [7] Mohammed J K, Hashim F A, Yousif R H, et al. Actively brazed alumina to alumina joints using CuTi, CuZr and eutectic AgCuTi filler alloys[J]. Ceramics International, with Industrial Ceramics, 2010, 36(8): 2287-2295.
- [8] Mandal S, Ray A K, Ray A K. Correlation between the mechanical properties and the microstructural behaviour of Al_2O_3 -(Ag-Cu-Ti) brazed joints[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 583(2): 235-244.
- [9] Miedema A R, De Boer F R, Boom R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys[J]. Calphad, 1977, 1(4): 341-359.
- [10] 陈波,熊华平,毛唯,等. Ti_3Al 基合金的高温钎焊探索研究[C]//第十七届全国钎焊及特种连接技术交流会论文集,2009: 281-284.
Chen Bo, Xiong Huaping, Mao Wei, et al. Research on brazing of Ti_3Al -based alloy[C]//Proceedings of the 18th Annual Meeting of Soldering, Brazing and Special Joining Technologies, China, 2009: 281-284.

作者简介:陈波,男,1979年出生,硕士,高级工程师。主要从事航空新材料的焊接技术研究。发表论文30余篇。Email: chenbo621@sina.com