

Al₂O₃ 陶瓷与金属镍的活性钎焊研究

Study on Active Brazing of Al₂O₃ Ceramic and Ni

李潇一, 罗震, 步贤政, 敖三三, 袁书现, 宋凯磊, 薛志清
(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

LI Xiao-yi, LUO Zhen, BU Xian-zheng,

AO San-san, YUAN Shu-xian, SONG Kai-lei, XUE Zhi-qing

(School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

摘要: 由于物理和化学性质的差异, 实现陶瓷与金属的连接比较困难。本实验使用 Ag-Cu-Ti 活性钎料钎焊镍与 Al₂O₃ 陶瓷。对钎焊后的试件进行剪切试验, 确定接头强度最高时的温度为 1000℃, 而温度低于 960℃ 时无法成功钎焊镍与陶瓷, 温度高于 1000℃ 会使钎焊接头强度下降。采用材料测试分析方法对钎焊接头组织进行分析, 发现 Cu 在接头内平均分布, Ag 呈聚集态, 而 Ti 分布在接头的两侧。反应产物中的元素包括 Cu, Ti, Al, Zr, O 等, Ti, Cu 与 Al₂O₃ 陶瓷发生反应在界面处生成复杂化合物, 从而实现陶瓷与金属的连接。

关键词: 高温连接; 活性钎焊; Al₂O₃ 陶瓷; 金属镍

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)09-0032-04

Abstract: It is difficult to join ceramic and metal because of differences in physical and chemical properties. In this experiment, Al₂O₃ ceramic and Ni had been brazed with Ag-Cu-Ti active alloy. The result of shear test indicated that strength of brazing joint was the highest one when brazed at 1000℃. When the temperature was less than 960℃, active alloy could not join Al₂O₃ ceramic and Ni. But the strength of brazing joint decreased at higher than 1000℃. The microstructure of joint had been analyzed by material test analysis methods. The results showed that Cu distributed averagely in joint. The gathering phenomena of Ag appeared. Ti distributed on both sides of joint. The element of products included Cu, Ti, Al, Zr, O and so on. Complex compounds which generated from the reaction among Cu, Ti and Al₂O₃ ceramic jointed ceramic and metal.

Key words: high temperature joining; active brazing; Al₂O₃ ceramic; Ni

陶瓷与金属作为结构材料广泛地应用于国民经济的各个领域, 随着生产水平的提高, 单一的陶瓷和金属已无法满足人们的需求, 将陶瓷与金属连接后得到的具有复合功能的新材料成为新的热点, 因此陶瓷与金属的连接方法发展为当前研究的前沿领域。陶瓷与金属的连接在航空航天、电子工业、仪表工业和刀具行业中均有广泛的应用, 人们迫切的需要找到一种优良的方法与工艺实现两者的连接。陶瓷与金属的各种性能参数具有很大的差异, 主要表现在: 两者具有不同的化学键, 难以实现良好的冶金连接; 陶瓷与金属的热膨胀系数不同, 连接时容易产生较大的残余应力; 陶瓷抗热冲击能力弱, 润湿性差等^[1]。这些都给陶瓷与金属的连接带来很大的困难, 目前许多科学工作者在从事该方面的研究。

陶瓷与金属的连接方法主要包括熔焊、钎焊、固相压力扩散焊、陶瓷部分瞬间液相连接和自蔓延高温合成焊接等方法, 钎焊方法是陶瓷与金属重要的连接方

法, 为了实现陶瓷与金属的连接, 钎焊采用的钎料必须为加入 Zr, Hf, Ti 等活性元素^[2,3], 其中 Ag-Cu-Ti 活性钎料是比较常用的焊接材料^[4,5]。

本研究主要针对 Al₂O₃ 陶瓷与金属镍的高温钎焊连接。Al₂O₃ 陶瓷的化学性质稳定, 力学性能高, 耐磨性好, 并具有优异的电绝缘性能和较低的介质损耗等特点。而镍有很好的耐腐蚀性, 抗氧化性和耐高温性。因此, 实现两者的连接对于今后研究开发新型的耐高温、抗腐蚀结构件具有重要的意义。

文献[6,7] 采用在氧化铝表面涂覆金属, 通过中间层金属与被钎焊金属之间的连接实现氧化铝与金属之间的连接。本实验的特点是采用 Ag-Cu-Ti 活性钎料直接连接 Al₂O₃ 陶瓷与镍, 简化了工艺流程, 并通过设置合理的工艺参数得到性能良好钎焊接头, 采用材料分析测试方法测试接头的成分与反应产物, 并研究温度对接头强度的影响, 对高温陶瓷与金属连接有一定借鉴作用, 具有较好的经济和社会效益。

1 实验材料及工艺

1.1 实验材料及设备

连接采用的陶瓷为 Al₂O₃ 陶瓷, 金属为镍, 成分

分别参见表 1, 2。钎料为粉状的 Ag-Cu-Ti 钎料, 采用 Ag 粉、Cu 粉和 Ti 粉三种粉末加乙二醇配制而成, 其中 Ag, Cu 为共晶配比, 钎料中的含 Ti 质量分数为 3%。

表 1 Al₂O₃ 陶瓷的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical component of Al₂O₃ ceramic(mass fraction/%)

Al ₂ O ₃	ZrO ₂	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	BaO
44.3	29.5	14.3	0.3	0.4	1.9	0.7	0.5	3.1

表 2 Ni 的化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical component of Ni(mass fraction/%)

Ni+ Co	C	Fe	Si	Mg	Mn	Cu	S	Zn	Pb	P	Bi	As	Sb	Cd	Sn
≥99.5	0.10	0.10	0.10	0.10	0.05	0.03	0.005	0.007	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002

本实验所采用的设备为 SSX2-8-16 型加热炉, 额定功率 8kW、额定温度 1600℃; 采用 KSY-80-18 型控制器, 输入电压 380V、控制功率 8kW、控制温度 1600℃。

1.2 钎焊实验工艺

焊件预处理: 陶瓷表面为自然烧结表面, 钎焊前镍表面用 2000# 砂纸进行打磨; 陶瓷和金属的连接表面用酒精擦洗后, 放入超声波清洗装置中清洗 10 min。

钎料配制: 用电子天平按比例分别称量好 Ag 粉、Cu 粉和 Ti 粉三种粉末并加乙二醇调制成 Ag-Cu-Ti 膏状钎料, 并将钎料涂敷于陶瓷与金属的连接面上。

将陶瓷与金属用特制的夹具固定好, 根据加热温度的不同, 对制备好的三组试件进行编号, 即 I, II, III。I, II, III 组陶瓷与金属连接件的加热温度分别为 950, 1000℃和 1025℃, 保温时间均为 10min, 随炉冷却。

将连接好的试件的一侧用砂轮磨平, 经抛光后用氢氟酸、氯化铁进行腐蚀。微观形貌及成分分析采用扫描电镜和能谱进行测量。接头强度测定采用剪切实验法, 用特制的夹具在电子万能试验机上进行剪切试验。

2 实验结果分析

2.1 加热温度对接头强度的影响

对比在不同温度下加热的三组试件发现, I 试件中的钎料并没有熔化, 仍呈粉状, 而 II, III 试件中的钎料已充分熔化并成功连接镍与陶瓷。从 Ag-Cu-Ti 三元相图^[8]可知 Ag-Cu-Ti 合金的熔化温度为 800~900℃。推断 I 试件中钎料没有熔化的原因是三种粉

末未达到合金化的程度, 而 1000℃以上钎料能够熔化的原因是 Ag(熔点 960℃)先熔化后其它两种金属溶入液态的银中形成液态合金。为验证推论, 又设计以下实验, 即配制 4 种钎料, 其成分如表 3 所示。

表 3 钎料成分及连接结果

Table 3 Composition of filler metal and joining results

Filler metal	Composition(mass fraction/%)	Result
Ag-Cu-Ti	Ti/3, Ag-Cu/72-28	Connected
Ag-Ti	Ti/3, Ag/97	Connected
Cu-Ti	Ti/50, Cu/50	Unconnected
Ag-Cu	Ag/72, Cu/28	Unconnected

将四种钎料粉分别用于连接镍与陶瓷。加热温度 1000℃, 保温 10min。从最后的结果可以看出, Ag-Cu-Ti 钎料与 Ag-Ti 钎料能够连接陶瓷与金属; Cu-Ti 钎料也是一种活性钎料, 但未能熔化从而无法实现连接。熔化的 Ag-Cu 钎料中不含有活性元素, 故也无法实现金属与陶瓷的连接; 由此可见上述推论是合理的。

将 II, III 试件进行剪切实验, 结果如表 4 所示。

表 4 Al₂O₃ 陶瓷与金属镍剪切实验结果

Table 4 Shear test result of Al₂O₃ ceramic and Ni

Sample	Cross sectional area/mm ²	Shear/ kN	Shear strength/ MPa
II	60	1.58	26.3
III	72	0.17	2.36

II, III 试件的剪切曲线如图 1, 2 所示。

对比图 1 和图 2 可以得知, II 试件的剪切强度明显高于 III 试件。III 试件的钎焊温度较高, 为 1025℃。而 II 试件的钎焊温度较低, 为 1000℃。文献[9]指出钎焊温度过高, 钎料的黏度过低, 流动性增强。由于

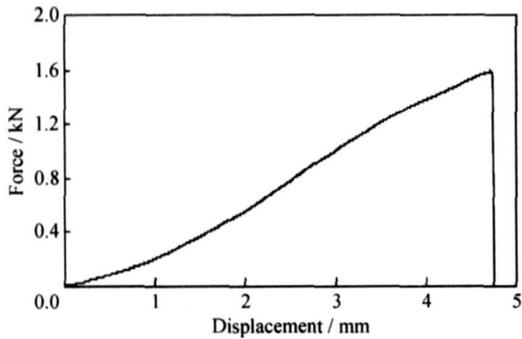


图 1 II 试件的剪切曲线

Fig. 1 Shear test curve of II sample

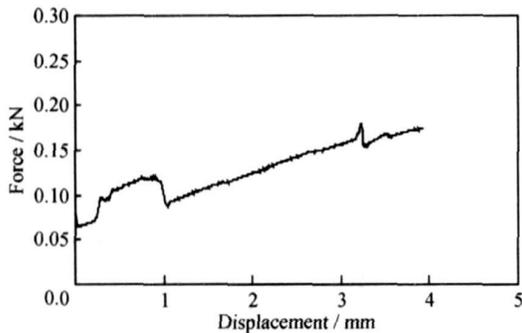


图 2 III 试件的剪切曲线

Fig. 2 Shear test curve of III sample

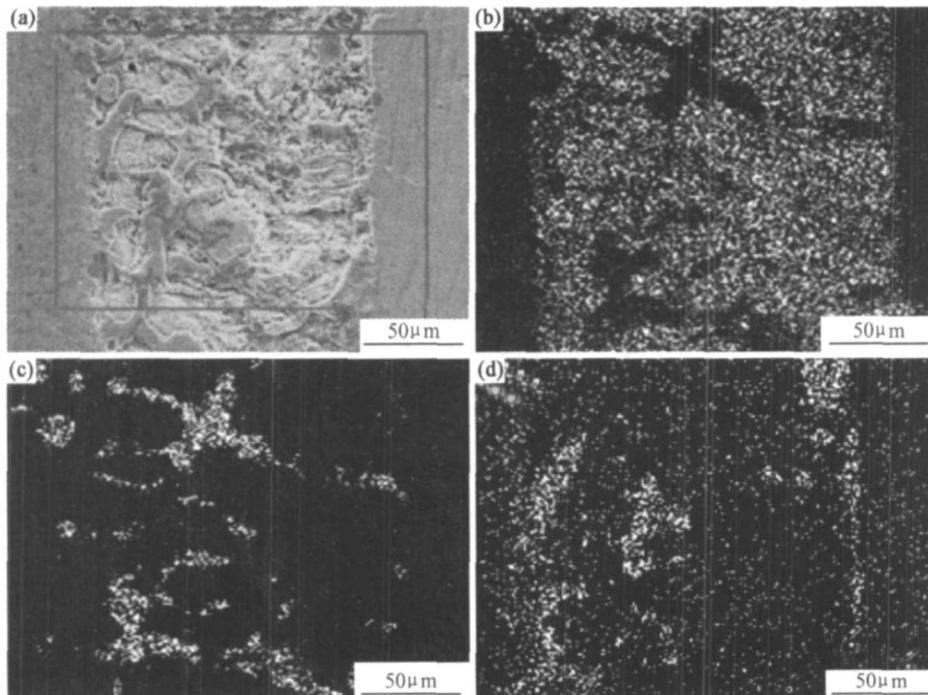
Cu, Ti 之间能够形成金属间化合物, 在温度升高的过程中, Cu, Ti 之间形成金属间化合物的量增多, 脆性化合物的量相应增加; 同时由于温度较高活性元素 Ti 与陶瓷的反应加剧, 从而形成不规则的界面, 使接头强度下降。XRD 试验测量 II 试件比 I 试件形成的脆性化合物的量更多, 因此测定的强度值较 I 试件更低。

由此可见选取合适的温度对钎焊接头的强度至关重要, 采用粉状 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊镍与陶瓷时, 1000 °C 为较合适的温度。

2.2 钎焊接头组织与成分分析

采用 PHILIPS X-650 环境扫描电子显微镜, 对钎焊接头进行形貌和成分分析。

Al_2O_3 与 Ti 的反应产物包括 $(\text{Ti}, \text{Al})_2\text{O}_3$, Ti 的氧化物 (TiO_x) , TiAl 化合物和复杂氧化物^[10]。在钎料与陶瓷相结合的部位聚集的元素包括: Ag, Cu, Ti, Al, Zr, O。如图 3 所示, 钎料中的 Ag 在局部出现聚集。Ti 和 Cu 分布比较平均且含量较多, 且该侧存在陶瓷中的 Al, Zr, O 元素, 因此可以推断在该侧必然存在 Cu, Ti, Al, Zr, O 所形成的复杂氧化物。通过对 Ag, Cu, Ti 三种元素分析可以发现 Ag 聚集的区域恰

图 3 Al_2O_3 陶瓷与金属镍钎焊接头横截面元素分布图

(a) 表面形貌; (b) Cu 元素分布; (c) Ag 元素分布; (d) Ti 元素分布

Fig. 3 Distributing of elements in brazing joint Al_2O_3 ceramic and Ni

(a) surface morphology; (b) distributing of Cu; (c) distributing of Ag; (d) distributing of Ti

恰是 Cu, Ti 含量较少的区域, 因此 Ag 并未参与到 Cu, Ti, Al, Zr, O 的反应中。文献[11]指出 Al₂O₃ 陶瓷与 Ag-Cu-Ti 钎料反应层所形成的反应产物包括 Cu₃Ti₃O 和 Cu₄Ti。根据 Cu, Ti 相图^[12] 可以推测靠近陶瓷一侧的接头组织构成为 (Al₂O₃, ZrO₂) / 反应层 (Cu₃Ti₃O, Cu₄Ti, ZrO₂) / Ag + Ti₂Cu / α-Ti + Ti₂Cu。

钎料与镍的界面处含有的元素与钎料与陶瓷的界面大致相同, Al, Zr, O 在该侧的少数分布说明反应生成的氧化产物在液态钎料中有所扩散, 但数量很少。Cu, Ti 的分布出现在相同的位置, 说明在此处不仅有 Cu, Ti 形成的固溶相存在, 而且还有反应产物的存在。与陶瓷侧相比 Cu, Ti 的量较少, 说明 Cu, Ti 与 Ni 形成的固溶体的量较少, 而大量的 Cu 和 Ti 以反应产物的形式存在。

图 3a 为焊缝微观形貌, 该区域的元素分布如图 3b, c, d 所示。从图 3b 中可以看出, 在钎焊接头中, Cu 的含量比较均匀, 再两侧没有出现偏聚集现象。图 3c 中 Ag 的分布呈聚集状, 有大块富集的 Ag 相。图 3d 显示 Ti 在焊缝两侧的偏聚现象比较严重, 在钎缝内的分布非常少。文献[13]指出: 在低温时钎缝内的 Ti 的含量较高, 这是由于低温时 Ti 的扩散能力较差, 部分 Ti 未能扩散到钎缝两侧而滞留在钎缝中所引起的。而文献[14]指出高温钎焊反应产物中包括 AlTi。因此 Ti 在发生反应的界面处聚集。在本实验中, 由于温度较高 Ti, Cu 向两侧界面富集, 而在钎缝中含量显著减少, 造成钎缝中出现大块状富 Ag 相。

图 4 是钎焊接头显微组织, 可以看出, 钎缝两侧靠近金属的一侧比较平缓, 而靠近陶瓷的一侧相比较而言则比较粗糙, 这是该侧元素发生反应的缘故。以前的研究指出^[9], Ti 的质量分数过高 (> 7%) 会导致反应比较剧烈, 使界面不平缓, 且生成过量的 Cu-Ti 金属

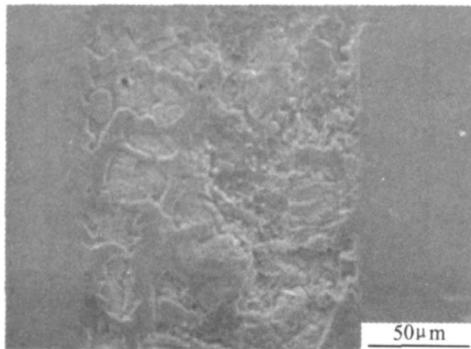


图 4 Al₂O₃ 陶瓷与金属镍钎焊接头显微组织图

Fig. 4 Microphotograph of joint of Al₂O₃ ceramic and Ni

间脆性金属化合物, 使接头的塑性下降。本实验采用 Ti 的质量分数为 3% 的钎料, 反应不会太剧烈, 生成的化合物厚度适中。从试件拉伸断口可以看出, 断裂处发生在钎缝靠近陶瓷的一侧, 说明反应生成了脆性化合物, 因此该部位是决定接头强度的关键部位。

钎焊温度选择 1000℃, 钎料熔化比较充分且混合均匀, 由于保温时间很短且温差很小, 钎料的黏性和流动性不会有太大的改变, 且 Ti, Cu 与陶瓷的反应不会太剧烈, 因此钎缝两侧比较平缓, 钎焊接头质量较好。

3 结论

(1) 使用 Ag-Cu-Ti 钎料可以成功焊接 Al₂O₃ 陶瓷与金属镍。

(2) 1000℃钎焊接头拉剪强度达到 26.3MPa, 960℃温度以下无法使粉状 Ag-Cu-Ti 钎料钎料熔化, 故无法实现连接。温度高于 1000℃会使钎焊接头强度下降。

(3) 在钎焊接头中, Cu 呈均态分布, Ti 主要集中于钎缝两侧, 而 Ag 则呈聚集状。接头中含有 Cu, Ti, Al, Zr, O 所形成的复杂氧化物。在 1000℃钎焊得到的接头界面比较平缓, 生成的脆性化合物量适中, 故强度较高。

参考文献

- [1] 刘会杰, 冯吉才. 陶瓷与金属的连接方法及应用[J]. 焊接, 1999, (6): 5-9.
- [2] 王申, 李淑华, 谭惠民. 陶瓷-金属的连接技术[J]. 飞航导弹, 2002, (6): 55-58.
- [3] ZHANG Y, FENG D, HE Z Y, et al. Progress in joining ceramics to metals[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2006, 13(2): 01-05.
- [4] 张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1999.
- [5] AKESELEN O M. Review: Advances in brazing of ceramics[J]. Journal of Materials Science, 1992, 27(8): 1989-2000.
- [6] 刘联宝, 杨钰平, 柯春和, 等. 陶瓷-金属封接技术指南[M]. 北京: 国防工业出版社, 1990.
- [7] SHALZ M L, DALGALEISH B J, TOMSIA A P, et al. Ceramic joining: Part partial transient liquid phase bonding of alumina via Cu/Ni/Cu multiplayer[J]. Journal of Materials Science, 1994, 29(12): 3200-3208.
- [8] 胡德林, 张帆. 三元合金相图[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 1995.
- [9] 王洪潇. 氧化铝陶瓷与金属活性封接技术研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2006.
- [10] 陈铮, 周飞, 李志章, 等. 陶瓷与金属活性钎焊的研究进展[J]. 材料科学与工程, 1995, 13(3): 61-64.

(下转第 39 页)

随增强相 TiC 体积分数的增加而减少;适当提高钎焊温度并延长钎焊保温时间,如 940℃×40min,接头剪切强度随增强相 TiC 含量增加呈现先增加后降低的趋势;工艺参数进一步增强,如 950℃×30min,接头剪切强度随 TiC 含量增加而增加,但平均值低于工艺参数为 940℃×40min 时的剪切强度。在适当的工艺条件下,如 940℃×40min,连接层中原位合成 30TiC(体积分数/%)时,接头剪切强度达到最大值,为 126MPa。

在较弱的工艺条件下,如工艺条件为 930℃×10min,由于钎焊温度比较低,钎焊保温时间较短,连接层 Ti 与 C 不能发生充分反应,连接层中不能合成大量的 TiC;且在较低的钎焊温度下,液相连接层流动性较差,连接层中元素扩散较慢,势必影响连接层与复合材料和钛合金之间的反应,而钎料中不添加石墨时的连接层流动性要好于添加石墨的连接层流动性,当加入石墨的量较多时,连接层的流动性更差,因此,工艺条件较弱时,不加石墨时得到的接头剪切强度高于加入石墨接头的剪切强度。

3 结论

(1) C_{tt}-Ti 粉末中加入适量的石墨粉,真空钎焊连接 C_r/SiC 陶瓷基复合材料和钛合金,钎料中的 Ti 和从石墨粉中扩散出来的 C 原位合成 TiC,形成以 TiC 强化的连接良好的复合接头;合成的 TiC 分布于 C_{tt}-Ti 相中;TiC 的形成明显降低了接头的热应力。

(2) 连接过程中,Ti 由钛合金扩散进入连接层,Cu 也有部分从连接层扩散进入钛合金,形成了连接层与钛合金的界面扩散反应带,Ti 浓度在反应带中呈现梯度分布。

(3) 石墨颗粒中的 C 元素和连接层液相中 Ti 元素相互扩散,形成了残余石墨颗粒周围的 TiC 反应层

和连接层中 TiC 颗粒。

(4) 接头最大剪切强度达到 126MPa。

参考文献

- [1] LI Shu-jie, ZHANG Jian-jun, LIANG Xiao-bo, et al. Joining of carbon fiber reinforced SiC (C_r/SiC) to Ni-based superalloy with multiple interlayers [J]. International Journal of Modern Physics B, 2003, 17(8): 1777-1781.
- [2] XIONG Jiang-tao, LI Jing-long, ZHANG Fu-sheng, et al. Joining of 3D C/SiC composites to niobium alloy [J]. Scripta Materialia, 2006, 55: 151-154.
- [3] ASTHANA R, SINGH M. Joining of partially sintered alumina to alumina, titanium, Hastelloy and C SiC composite using Ag-Cu brazes [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 617-631.
- [4] ANON. Joining of ceramics using a ceramic modified braze alloy [J]. Materials Technology, 1999, 14(2): 53-56.
- [5] 杨建国, 方洪渊, 万鑫. Ag-Cu-Ti 活性钎料加入 Al₂O₃ 陶瓷颗粒对 Al₂O₃ 陶瓷钎焊接头性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(Suppl): 676-678.
- [6] YANG Jun. Solid-liquid state bonding of Si₃N₄ ceramics with ceramic-modified brazing alloy [J]. Tsinghua Science and Technology, 2004, 9(5): 601-606.
- [7] ZHU Ming-guang, CHUNG D D L. Improving the strength of brazed joints to alumina by adding carbon fibers [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(20): 5321-5333.
- [8] 林国标. SiC 陶瓷与 Ti 合金的 (Ag-Cu-Ti)-W 复合钎焊接头组织结构研究 [J]. 材料工程, 2005, (10): 17-22.
- [9] LI Guo-biao, HUANG Ji-hua, ZHANG Hua, et al. Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites and Ti-alloy brazed by Ag-Cu-Ti short carbon fibres [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189: 256-261.

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-18

作者简介: 王志平(1982-), 男, 硕士研究生, 从事金属与陶瓷连接的研究. 联系地址: 北京科技大学材料学院先进材料连接技术实验室(100083). E-mail: zhipingblue@yahoo.com.cn

(上接第 35 页)

- [11] 赵文庆, 吴爱萍, 邹贵生, 等. 高纯氧化铝与金属钛的钎焊 [J]. 焊接学报, 2006, 27(5): 85-88.
- [12] 虞觉奇. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- [13] 蒋成禹, 吴铭方, 于治水, 等. Al₂O₃/(Ag₇₂Cu₂₈)₉₇Ti₃/Ti-6Al-4V 界面结构及性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(4): 264-267.
- [14] 浩宏奇, 王永兰, 金志浩, 等. 氧化物陶瓷与 Ag-Cu-Ti 钎料的界

面反应 [J]. 西安交通大学学报, 1994, 28(7): 67-72.

基金项目: 国家自然科学基金(5057159); 教育部基金(106049, 20060056058); 天津市应用基础研究计划基金(06YTMJC03400); 广东省教育部产学研结合项目(2007A090302105)资助项目

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-15

作者简介: 李潇一(1984-), 男, 硕士研究生, 从事陶瓷与金属钎焊研究工作. 联系地址: 天津大学材料科学与工程学院(300072). E-mail: 1984lixiaoyi@163.com