氧化铝陶瓷与金属连接的研究现状

李卓然 樊建新 冯吉才

(哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室,哈尔滨 150001)

文 摘 Alo,陶瓷与金属的焊接是 Alo,陶瓷材料得以发展和应用的关键技术之一。本文对 Alo,陶瓷 与金属的连接方法作了综述,论述了不同连接工艺对其连接强度的影响。

关键词 Alo3陶瓷,金属,连接,强度

Progress in Joining of Alumina Ceramics to Metal

Li Zhuoran Fan Jianxin Feng Jicai

(State Key Lab of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract For the development and application of alum ina ceramics, welding of alum ina ceramics to metal is one of key technologies In this article, the recent developments in joining of alum ina ceramics to metal are reviewed. The effects of dissimilar joining techniques on shear strength are discussed.

Key words Alumina ceramics, Metal, Joining, Strength

1 引言

氧化铝陶瓷是目前国内外陶瓷与金属封接材料 中用量最大的,其介电常数小、比体积电阻大、介质消 耗小和耐热冲击强度高,可以代替所有其他结构陶 瓷。我国目前生产的氧化铝瓷有 75瓷(75%质量分 数 Alo3,下同)、95瓷、97瓷和 99瓷等。氧化铝陶 瓷的一个缺点是氧化铝含量的增加伴随烧成温度的 升高,而给烧成工艺带来困难,且本身固有脆性导致 极小的临界裂纹,增大了陶瓷构件的加工难度。随着 工业上对大尺寸、复杂部件的需求不断扩大,陶瓷的 连接技术倍受关注^[1]。

有效的陶瓷连接,不仅可以实现低成本制造形状 复杂或大尺寸部件、提高陶瓷结构件的可靠性^[2],并 可用于破损陶瓷件的修复。因而研究 AlgO3陶瓷的 连接具有很高的实用价值。

本文综述了 Al₂O₃陶瓷几种连接方法及不同工 艺对其连接强度的影响。

2 钎焊连接

- 6 -

在陶瓷与金属的钎焊连接中,钎料在陶瓷上良好 的润湿是实现有效连接的前提。根据润湿性的不同, 陶瓷与金属的钎焊可分为两类:一类是先对陶瓷表面 进行预金属化处理,再用钎料连接,称为间接钎焊;另 一类是直接采用含有活性金属元素的钎料进行连接, 称为直接 (活性)钎焊。

2.1 陶瓷表面预金属化

陶瓷表面预金属化主要有 Mo-Mn法、化学镀、 气相沉积和离子注入等。Mo-Mn法提出较早,由于 耗时耗能,目前很少采用。气相沉积法包括物理气相 沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)和等离子反应法。

预金属化的目的是为了改善钎料对陶瓷的润湿 性,还可以用于高温钎焊时保护陶瓷不发生分解而产 生空洞。但高温预金属化法工艺复杂,对设备要求 高,成本也很高。

张永清等^[3]实现了镀镍 Al₂O₃陶瓷与金属的辉 光钎焊。Al₂O₃陶瓷表面化学镀 Ni的工艺参数见表 1,粗化时选用硫酸、酪酐、氢氟酸粗化液,镀 Ni层厚 度为 48 μm。对镀镍 Al₂O₃、Q235钢板及钎料进行清 洗、打磨后进行装配 (图 1),放入辉光钎焊炉阴极台 座。采用表 2推荐的工艺参数进行钎焊,加热与冷却 速度均为 50 V/min。

结果显示:接头结合良好,其剪切强度为 78 MPa,试件全部断裂于陶瓷。陶瓷与镀镍层之间的结 合为机械镶嵌结合和化学键结合,镀镍层与钎料层以 及钎料层与低碳钢基体之间的结合均为晶间结合。

作者简介:李卓然,1971年出生,博士,副教授,主要从事新材料及异种材料连接方面的研究

收稿日期: 2008 - 04 - 18;修回日期: 2008 - 04 - 29

表 1 ALO。陶瓷表面化学镀镍工艺参数

Tab. 1 Technical parameter of nickel plating on

$A_{12}O_{3}$ ceram ics			
	工艺步骤	温度 /	时间 /min
	粗化	65 ~70	10
	粗化	室温	5
	敏化、活化	65 ~70	15
	解胶	50	3
	镀镍	30	120

表 2 镀镍陶瓷与 Q235 钢板辉光钎焊工艺参数

Tah 2 Brazing technical parameter of a lum ina ceramics plated nickel to Q235 steel plate





张永清等^[3]认为镀镍层厚度增加,可减缓陶瓷 中的热应力及残余应力,从而提高接头强度。另外, 在钎焊时严格控制钎焊工艺参数,并采取适当的冷却 速度,也能减缓陶瓷中的热应力。

2.2 活性钎焊

活性钎焊的工艺较简单。由于普通钎料在陶瓷 表面不润湿,因而不能直接用于陶瓷的钎焊。活性钎 焊技术的关键是通过添加少量活性元素,以促进液态 钎料在陶瓷表面的浸润。

顾小龙等^[4]进行了 Alo3陶瓷 /AgCuTi/可伐合 金钎焊接头力学性能测试。图 2为钎焊温度对接头 强度等影响情况。结果显示,当钎焊温度为 900 、 保温时间为 5 min时,其接头剪切强度最高,达 144 MPa,并且随钎焊温度呈现先升高后降低的变化。此 时,断裂大部分发生在 Alo3陶瓷 /钎料界面处,小部 分发生在界面中的 TiFe2、TNis金属间化合物层。钎 焊温度较低时,断裂主要发生在 Alo3陶瓷及其与钎 料界面上;钎焊温度很高时,断裂发生在 TiFe2、TNis 金属间化合物层,连接强度均降低。钎焊保温时间很 宇航材料工艺 2008年 第 4期 短时,断裂主要发生在 Alo。陶瓷及其与钎料界面 上;随保温时间的延长,断裂发生在 TiFe。、TNi。金属 间化合物上的比例增加。





Fig 2 Relation of brazing temperature and joint strength

吴铭方等^[5]进行了反应层厚度对 A₁O₃ /A₂Cu-Ti/Ti - 6A1 - 4V 接头强度影响的研究 (图 3)。结果 显示,当反应层厚度为 1.5 μm时,接头强度达到最 高值 (125 MPa),大于或小于 1.5 μm,接头强度均呈 下降趋势。反应层厚度小于 1 μm,剪切试样沿反应 层和 A₁O₃陶瓷界面断裂。说明钎料与 A₁O₃陶瓷之 间界面反应不充分;反应层厚度大于 3 μm,剪切试样 沿反应层断裂,这是反应层中产生了显微孔洞和裂纹 造成的。反应层厚度较薄时,接头强度取决于界面强 度和残余应力的大小;反应层厚度较厚时,接头强度 则取决于反应层自身强度和残余应力的大小。



and joint strength

王洪潇^[6]对 Al₂O₃陶瓷和无氧铜的钎焊工艺进 行了研究。结果显示,在 Ag₂Cu₂₈共晶钎料中添加活 性元素 Ti,钎焊氧化铝陶瓷与无氧铜,接头的封接强 度达到 103 MPa。图 4为 Ti含量变化时封接强度等 变化情况。当 Ti质量分数小于 3%时,钎焊接头的封 接强度随着 Ti含量的增加而增大; Ti质量分数大于 3%时,封接强度随着 Ti含量的增加而减小; Ti质量 分数为 3%时,钎焊接头的封接强度最高。

用 (Ag₂Cu₂₈)₉₇ Ti₃活性钎料钎焊 Al₂O₃陶瓷与无 氧铜,合适的钎焊工艺参数:850 、保温 5 min、真空 — 7 — 度为 1 mPa,钎焊过程中不施加压力。活性钎料与氧 化铝陶瓷之间反应产物的种类不随 Ti添加量的不同 而变化,反应产物均为 Ti,AI和 Ti,Cu,O。在(Ag2 Cu28)97 Ti,粉体中添加 ALO3陶瓷颗粒或 SiC陶瓷颗 粒相形成的复合钎料进行 ALO3陶瓷与无氧铜的钎 焊,发现复合钎料能够润湿氧化铝陶瓷基体,由于 Ti 部分消耗于同陶瓷颗粒之间的化学反应而使钎料与 陶瓷基体的连接强度降低。



图 4 Ti含量与封接强度的关系曲线

Fig 4 Relation of titanium content and strength

刘军红等^[7]研究了 Al₂O₃陶瓷与钢在大气中的钎 焊。材料为热压烧结复相 Alo 基陶瓷 (15 mm ×15 mm x5 mm)和 45[#]钢。钎料为丝状铜锌钎料 (铜约 60%,其余为锌)。针剂成分为硼砂。45[#]钢预热到 200 左右,将陶瓷放入预热炉中缓慢加热,达到钢预 热温度的 4倍以上。这样既能避免其钎焊时被急热, 可减小应力,又有利于钎焊时的润湿。预热的 45[#]钢放 置在工作台上,用钎焊火焰略环绕烘烤,将预热好的陶 瓷取出放置在 45[#]钢上,立刻钎焊,时间为 120~180 s, 焊时多添加钎剂,焊后将焊件放入原预热炉内,炉中温 度 800 ,随炉缓慢冷却。在适当的工艺条件下,将钢 预热 200 以上,陶瓷预热温度 800 ,钎焊时间 150 s 左右,焊后将焊件放入原预热炉,炉内温度 800 左 右)中,随炉缓慢冷却。可以实现复相 Alo,基陶瓷与 钢在大气中的直接钎焊连接。复相 AlO3基陶瓷与钢 钎焊的结合主要是 Fe和 W 的扩散以及界面发生反应 的综合结果。界面反应产生的新相主要为 FeWO4,反 应区为针叶网状显微组织。

张玮^[8]等进行了镍离子注入 Al₂O₃ /Cr18Ni9Ti的 钎焊界面成分分析。采用等压烧结而成的多晶氧化 铝,其成分为 Al₂O₃ = 75%, ZO₂ = 25%,金属为 1Cr18Ni9Ti。钎料为 Ag₄Cu₂Ti。陶瓷的表面经镍离子 注入,剂量为 5 ×10¹⁷ ions/cm²。钎焊温度选定为 950 ,保温 20 min。结果显示在焊接界面处发生了元 素间的相互扩散,有 Al₄ Fe₄ Cr₄ Ni,其中,Al扩散最大, Fe₄ Cr₅ Ni的扩散量依次减小。而钎料的主要成分 Ag₅ Cu₄ Ti未扩散。镍离子注入可提高陶瓷表层元素 - 8 - 的活性,增加其扩散能力,有利于提高焊接强度。

目前,钎焊技术的研究已经发展到数字化、模拟 化阶段,精密控制和钎焊机理的研究越来越成为关注 的焦点。

3 扩散连接

扩散连接是研究较多的耐高温陶瓷/金属连接方 式,主要优点是连接强度高、接头质量稳定和耐腐蚀 性能好,特别适用于高温和耐蚀条件下陶瓷与金属的 连接。扩散焊接头质量稳定,焊缝中不存在熔化焊缺 陷和过热组织热影响区。可焊接较大截面接头,一次 可以焊接多个接头,效率较高,可以增加中间层,对陶 瓷材料无需表面金属化。固相扩散焊可满足高温应 用的要求,但工艺过程复杂,对连接表面的加工和连 接设备的要求高。

王大勇等^[9]对 Al₂O₃陶瓷与 Al合金的扩散连接 进行了研究。结果显示 Al₂O₃ /Cu/A1扩散连接最佳 工艺规范为 T = 777 K, t = 1 226 s,该规范下接头的拉 伸强度为 108 MPa,剪切强度为 45 MPa。图 5为不同 钎焊参数对 Al₂O₃ /Cu/Al接头强度的影响。





为了降低连接温度并获得耐高温接头,过渡液相 扩散连接(TLPB)成为近几年陶瓷/金属连接的重要 方法。TLPB使用不均匀多层中间层,通过连接层 B 的熔化或 A/B界面反应,在连接区形成局部液态合 金,再通过其与陶瓷的界面反应以及中间层核心金属 之间长时间的相互扩散,使液相区等温凝固和固相成 分均匀化,从而获得理想的接头质量。瞬间液相连接

宇航材料工艺 2008年 第4期

具有钎焊和扩散焊的优点,在连接过程中施加 10 kPa压力,发生等温凝固现象可以在接头熔点温度以 下进行连接,克服了钎焊的高温强度不佳和扩散焊的 构件易变形的缺点。

陈铮等^[10]采用 Ti作为中间层,进行了 ALO₃陶 瓷与 Cu的瞬间液相连接。分析表明,ALO₃/Ti/Cu 的瞬间液相连接中 Cu - Ti液体合金与 ALO₃陶瓷的 界面反应产物为 TO和 Ti_kCu₃O。靠近 ALO₃陶瓷为 一层 TO和 Ti_kCu₃O,且有一定量 Al元素固溶于 Ti_k Cu₃O,形成 (Ti,Al)₃Cu₃O;继层状反应层后为 (Cu₃ Ti +Cu固溶体 +TO和 Ti_kCu₃O颗粒富 Ti相)的混合 反应层,改变 Ti箔厚度主要是影响反应层厚度和等 温凝固过程,对反应产物没有影响。图 6为 Ti箔厚 度对层状反应层和混合反应层厚度的影响。Wmax 为根据质量平衡原理计算的液相区最大宽度。



图 6 Ti箔厚度对层状反应层和混合反应层厚度的影响 Fig 6 Relation among thickness of titanium foil, sandwich of reaction layer and mix reaction layer

5 自蔓延高温合成焊接法

自 1967年由前苏联 Merzhanov等发现固体火焰 以来,自蔓延高温合成技术 (SHS)受到广泛重视和迅 速发展^[11]。在这种方法中,先在陶瓷与金属之间放 置能够燃烧并放出大量热量的固体粉末,然后用电弧 或辐射将粉末局部点燃开始反应,并由反应所放出的 热量自发地推动继续反应,最终由反应所生成的产物 将陶瓷与金属连接在一起。

余圣甫等¹¹²¹对 Al₂O₃陶瓷 /不锈钢自蔓延高温原 位合成连接进行了研究。试验材料包括粒径小于 10 μm的纯铝粉、分析纯 Fe₂O₃、10Cr13N i4Mo马氏体不 锈钢。试样尺寸与形状如图 7。用热模拟机对试样 通电加热,1min内将试样的温度升至 900 ,保温 2 min,停止加热,点燃 A1与 Fe₂O₃的自蔓延反应,试样 自然冷却至室温。试样通电加热前施加并一直保持 400 N的压力。

分析 A1/Fe₂O₃体系的自蔓延合成燃烧经历初始 燃烧和结构转变两个过程,自蔓延高温合成物的显微 组织由 A1₂O₃陶瓷相和少量的 铁素体、FeO 尖晶石 相组成。自蔓延合成原料中加入适宜的 A1利于合成 陶瓷及其界面结合区显微组织的致密化。在 A1/Fe₂ O₃合成体系中,当坯块厚度 2 00 mm 时,自蔓延反 宇航材料工艺 2008年 第 4期 应放出的热能不仅能合成 Al₂O₃陶瓷,而且能使邻近 的马氏体不锈钢局部熔化,这时 Al₂O₃陶瓷与马氏体 不锈钢的结合良好。



图 7 试样尺寸与形状

Fig 7 Dimension and shape of sample

SHS焊接由于其独特的特点,如高效、节能、投资少、产品质量高、生产成本低、设备及工艺的通用性强等,使其成为当前合成技术的最新热点,是一种非常有前途的焊接的方法。

6 微波连接

利用微波在高温下焊接陶瓷是近年来发展的一 种新技术,它利用陶瓷材料吸收微波能而自身发热, 在一定压力下实现连接。微波焊接具有接头强度高、 升温速度快、易于控制温度、能耗低等优点。

周健等^[13]在自制的微波焊接装置,在 1 300 、 2.0 MPa压力、保温 15 m in条件下进行了 40 mm 陶 瓷辊棒的焊接,图 8为焊接腔体示意图。





Fig 8 Sketch of welding system

Meek和 Black^[14]利用家用微波炉实现了 Al₂O₃ 薄片间的玻璃封接,这种方法还被用于陶瓷 /玻璃 /金 属封接。

Fukushima^[15]等用不同比例掺杂的非高纯 Al₂O₃ 进行直接焊接和用低纯 Al₂O₃作中间层焊接高纯 Al₂ O₃,都得到很好的效果,焊接强度接近基体强度,并 提出了 Al₂O₃焊接的微观模型,即晶界相的熔融促进 了焊接。

Binner等^[16]在 TE102型微波单模腔中对纯度为 85%、94%、99.8%的氧化铝陶瓷进行了焊接,并利用 多晶陶瓷混合介电常数计算公式计算了 Alo3陶瓷 中玻璃相的介电损耗值,结果表明其远高于 Alo3相 的,证实了晶界损耗大,微波能对它进行选择性加热, 晶界相在微波作用下的熔融、流动,产生粘连,并且晶 粒在焊缝处运动和重排,致使焊缝处晶粒和晶界分布 均匀,和基体结构相似,这是强度提高的主要原因。

周健等^[17]对 AlO3 - AlO3以及 AlO3和 HAP (羟基磷灰石)生物陶瓷进行了焊接,并借助电镜、电 子探针分析了界面结合情况。前者在 2 MPa、1 300 、保温 15 min时结合强度达到基体强度。后者 在 2 5 M Pa、1 200 、保温 15 m in 左右将两类材料焊 接在一起。

蔡杰等^[18]采用 TE103型谐振腔分别在 1 300和 1 400 对 ALO3 - ALO3进行焊接,认为在 1 300 焊 接时,虽经长时间保温,焊接效果不理想,在1400、 保温 20 min,焊缝消失。如上所述,氧化铝陶瓷一般 采用直接焊接,对于高纯度氧化铝陶瓷一般采用低纯 氧化铝或玻璃做中间层,目前也有人用溶胶凝胶方法 制备的氧化铝做中间层。

目前微波焊接腔体的微波场的均匀区域还不大、 改进微波场的分布,提高加热均匀区域,可以提高材 料的焊接尺寸。同时增加焊接材料的种类。

7 激光焊接

激光焊接陶瓷是近年来发展的新技术,Mittweida 公司开发了双束激光焊接陶瓷方法,其原理见图 9。



图 9 双束激光焊接示意图^[19]

Fig 9 Sketch of double laser welding

采用高能束激光焊方法,可快速加热和冷却,配 以氮气筛的冷却和温度场调节,诱导和改善复合材料 增强相和基体界面反应,而提高接头强度。采用脉冲 输入方式,可抑制界面反应,细化组织,减少缺陷,获 得良好接头,在操作时对激光功率控制非常重要^[20]。 用该法焊接的 Alo,陶瓷试样,激光焊接区细晶粒均 匀,在电子显微镜下,可以看到晶粒呈片瓦结构,防止 了裂纹的产生和扩展。经 100次反复加热和冷却后, 试样的弯曲强度无明显下降。

8 结语

随着 Alo,陶瓷的广泛应用,其连接技术已成为 世界各国集中研究的重点,其中钎焊与扩散连接是最 常用的连接方法,但都有其局限性。例如:用钎焊方 法形成的陶瓷接头的高温性能和抗氧化性能较差:钎 焊的界面反应机理现在还处干试验阶段,缺乏系统性 和理论性。扩散连接虽然可以减小界面缺陷,并适合 大尺寸构件的接合,但易发生试件的变形和损伤等。

近来新发展的微波连接能很好地实现接头处均匀连 接,避免了开裂的发生,而且由于升温速度极快,陶瓷 内部的晶粒不会剧烈长大。而 SHS焊接和激光焊接 还处于起步阶段,有待于发展。

参考文献

1 王颖. AlgO3陶瓷与 Kover合金钎焊工艺研究. 哈尔滨 工业大学硕士论文,2006:1~50

2 Hammond J P, David SA, Santella M L Brazing ceramic oxides to metals at low temperatures Weld J, 1992; (5): 145~149

3 赵永清.利用化学镀实现 Alo,陶瓷与金属的连接.焊 接技术,1999;(2):16~17

4 顾小龙,王大勇,王颖. Al,O3陶瓷 /AgCuTi/可伐合金 钎焊接头力学性能.材料科学与艺,2007;15(3):366~369

5 吴铭方.反应层厚度对 Al_bO₃ /AgCuTi/Ti - 6A1 - 4V 接头 强度的影响.稀有金属材料与工程,2000;19(26):419~422

6 王洪潇.氧化铝陶瓷与金属活性封接技术研究.大连 交通大学硕士论文,2006:1~50

7 刘军红.复相 AbO3基陶瓷 /钢大气中直接钎焊连接界 面的微观组织结构.焊接学报,2003;24(6):26~28

8 张玮. 镍离子注入 Al, O3 /1Cr18N 9Ti的钎焊界面成分 分析. 包头钢铁学院学报, 2000; 19(3): 219~221

9 王大勇,冯吉才,刘会杰. Al,O3 /Cu/Al扩散连接工艺 参数的优化.材料科学与工艺,2003;11(1):73~76

10 陈铮,赵其章,方芳等,陶瓷,陶瓷(金属)部分瞬间液 相连接.硅酸盐学报,1999;27(2):186~188

11 Merzhanov A G Inter Symposium on combus and plasma syn of high-temp. Mater San Francisco, CA, 988

12 余圣甫等. Al, O, 陶瓷 不锈钢自蔓延高温原位合成 连接.焊接学报,2004;25(2)119~122

13 周健, 章桥新, 刘桂珍等. 微波焊接陶瓷辊棒. 武汉 工业大学学报,1999;21(3):1~2

14 Meek T T, B lake R D. Ceram ic-ceram ic seals by microwave heating J. Mat Sci Let , 1986; (5): 270 ~ 274

15 Fukushima H, Yamanaka T, Matsui M. Microwave heating of ceramics and its application to joining J Mat Res, 1990; 5 $(2): 397 \sim 405$

16 Binner J G P, Fernie J A, Whitaker P A et al The effect of composition on the microwave bonding of alumina ceramics J Mat Sci , 1998; 33 (12) : 3 017 ~ 3 029

17 Zhou Jian, Zhang Qiaoxin, MEI Bingchu et al Microwave joining of alumina ceramic and hydroxylapatite bioceramic. J Wuhan Univ. of Tech Mater Sci , 1999; 14(2): 46~49

18 Chen Xinmou, Liu Wuri HighFrequency Heating Dielectric Technology, Beijing: Science Press, 1979: 1 ~ 30

19 Cam G, Kocak M. Progress in joining of advanced materials International Materials Reviews, 1998; 43(1): 1~44

20 广赖明夫.金属基复合材料 O结合.溶接会志,1996; 65(4):1 692~1 698

> 吴坚) (编辑