

Ag-CuO-B₂O₃ 钎料空气反应钎焊连接 Al₂O₃ 陶瓷机理

李昕悦¹, 李 健^{1,2}, 张健康³, 林盼盼¹, 林铁松¹, 何 鹏¹

(1. 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;
2. 陆军装甲兵学院士官学校, 长春 130117; 3. 贵研铂业股份有限公司, 昆明 650000)

摘 要: 以 Ag-CuO-B₂O₃ 为钎料, 采用空气反应钎焊法连接了 Al₂O₃ 陶瓷, 在接头中合成了新型 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须。研究了连接温度与保温时间对接头显微结构、性能以及生成的晶须结构的影响。结果表明: 钎焊过程中, Al₂O₃ 与钎料中的 CuO、B₂O₃ 发生反应生成 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须, 获得性能优异的可靠接头。保温时间为 60 min、连接温度高于 950 °C 时, 可以实现 Al₂O₃ 陶瓷接头的有效连接, 钎缝中心区主要为 Ag, 靠近连接界面处为 CuO、Cu₃B₂O₆ 相及 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须。随着连接温度的升高, 接头的抗剪强度升高。连接温度高于 1 050 °C 后, 晶须变得粗大, 出现黏接, 对接头的强化效果减弱, 接头的抗剪强度降低。连接温度高于 1 100 °C 后, 晶须分解为片层状产物, 接头的抗剪强度大幅降低。最佳工艺参数为在 1 000 °C 条件下保温 60 min, 接头的抗剪强度可达 86.7 MPa, 断裂发生在焊缝中靠近母材处。

关键词: 氧化铝陶瓷; 银基复合钎料; 空气反应钎焊; 硼酸铜铝晶须; 反应机理

中图分类号: TG425.2 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)03-0704-09

网络出版时间: 2022-01-24



Mechanism of Alumina Ceramics with Ag-CuO-B₂O₃ Filler *via* Reactive Air Brazing

LI Xinyue¹, LI Jian^{1,2}, ZHANG Jiankang³, LIN Panpan¹, LIN Tiesong¹, HE Peng¹

(1. Harbin Institute of Technology State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin 150001, China;
2. Naughty Officer School of Army Armored Force Academy, Changchun 130117, China;
3. Sino-Platinum Metals CO., LTD. Kunming 650000, China)

Abstract: Alumina ceramics were joined with Ag-10CuO-10B₂O₃ filler *via* reactive air brazing for the formation of whiskers (Cu₂Al₆B₄O₁₇) in the joints. The effects of brazing temperature and holding time on the microstructure, properties of the joints and the whisker structure were investigated. The results show that Al₂O₃ reacts with CuO and B₂O₃ to form Cu₂Al₆B₄O₁₇ whiskers in the brazing process, thus obtaining a reliable joint with the superior performance. At the holding time of 60 min and the brazing temperature of > 950 °C, an effective connection of Al₂O₃ ceramic joint can be realized. The center area of the brazing joint is mainly Ag, while the interface at the both sides of the joint is composed of CuO, Cu₃B₂O₆ phase and Cu₂Al₆B₄O₁₇ whiskers. The shear strength of the joint increases with the increase of the brazing temperature. The whiskers become thick and the adhesion occurs when the brazing temperature is > 1 050 °C, thus reducing the strengthening effect on the joint and the shear strength of the joint. The whiskers decompose into some lamellar products, and the shear strength of the joint decreases when the brazing temperature is > 1 100 °C. The shear strength of the joint prepared under optimum process parameters (*i.e.*, at 1 000 °C for 60 min) can reach 86.7 MPa, and the fracture occurs in the weld nearby alumina ceramic base material.

Keywords: alumina ceramics; silver based composite filler; reactive air brazing; copper aluminum borate whiskers; reaction mechanism

收稿日期: 2021-06-22。 修订日期: 2021-07-07。

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项资助(2019YFE03100100);
国家自然科学基金项目(51974101, 51975150 和 51805112);
云南省重大科技专项“云南省稀贵金属材料基因工程(一期
2020)-贵金属材料专业数据库建设及应用示范(一期)
(202002AB080001-1); 山东省重大科技创新工程项目
(2019JZZY010366)。

第一作者: 李昕悦(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 林盼盼(1987—), 女, 副教授。

Received date: 2021-06-22. Revised date: 2021-07-07.

First author: LI Xinyue(1998—), female, Master candidate.

E-mail: lxy13604066725@163.com

Correspondent author: LIN Panpan(1987—), female, Associate Professor.

E-mail: ppln@hit.edu.cn

Al₂O₃ 陶瓷是目前应用最多的结构性陶瓷,在机械制造、电子、国防等领域应用广泛^[1-3]。但由于陶瓷脆性较大,在进行加工时有一定的困难,难以生产结构复杂或特殊形状的零件,限制了其进一步发展应用。陶瓷连接技术是解决这一问题的一种方案^[4-6],焊接法是其中最普遍也是发展最为活跃的,常用的焊接方法中又包含了扩散焊、瞬时液相扩散连接、钎焊^[7]。

袁颖等^[8]在 1 400 °C 以上保温 60 min 并施加了 15 MPa 的压力实现了 Al₂O₃ 陶瓷的扩散连接,接头的强度达到了 250 MPa。王天成等^[9]利用 Al₂O₃ 粉末实现了蓝宝石的扩散连接,其连接温度达到了 1 700 °C 并需保温 90 min,且母材的表面平整度和 Al₂O₃ 粉末的纯度会导致接头性能有一定差异,接头的强度能达到 262.75 MPa。由于实现 Al₂O₃ 陶瓷扩散焊要求的连接温度很高,一般要达到 1 400 °C 以上,保温时间也较长,对母材和中间层的洁净度要求较高,成本高昂^[10],而瞬时液相扩散连接可以选用的焊料较少^[11-12]。经过多年的发展,真空和保护气氛钎焊是目前技术较为成熟的实现 Al₂O₃ 陶瓷可靠连接的方法。Ali 等^[13]使用了 Ag-Cu-Ti 钎料对蓝宝石进行了真空钎焊,得到了可靠接头,在连接温度为 850 °C 时,接头的界面组织产物为 Ti₃Cu₃O 和 γ-TiO。Ning 等^[14]使用 Ag_{27.5}Cu₂Ti 钎料实现了 Al₂O₃ 陶瓷和蓝宝石的钎焊连接,在 860 °C 条件下保温 6 min 接头的抗拉强度达到 72.5 MPa。

但真空和保护气氛钎焊也有缺点,设备较为昂贵,同时生产的零件尺寸受设备炉腔大小限制,若能在空气气氛下钎焊则可以生产尺寸较大的零部件。玻璃化学性质稳定,可以以较低的成本在空气对 Al₂O₃ 陶瓷进行钎焊连接。盖磊^[15]使用了 Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ 玻璃钎料在空气条件下实现了 Al₂O₃ 陶瓷和 ZTA 陶瓷的可靠连接并在焊缝中观察到了晶须生成,对多种比例的 B₂O₃/SiO₂ 钎料进行实验,发现在比例约为 2.5 时,晶须约占焊缝面积的 80%,接头的抗剪强度达到最大值 45 MPa。但玻璃自身较脆限制其生产零件的应用^[16-17]。李霞^[18]使用 Ag-CuO 钎料在空气气氛下实现 Al₂O₃ 陶瓷和 ZrO₂ 陶瓷的连接,接头的界面组织产物为 CuAl₂O₄、ZrTiO₄ 及 TiO₂,在 1 100 °C 保温 10 min 接头的四点弯曲强度达到 500 MPa。

为此,需要找到一种既能实现低成本在空气气氛下钎焊,又可得到力学性能优异的 Al₂O₃ 陶瓷连接接头的钎料,有学者发现在高温条件下 Al₂O₃、

CuO、B₂O₃ 会发生反应形成硼酸铝铜晶须,可以提高接头的韧塑性^[19]。本工作开发了 Ag-CuO-B₂O₃ 钎料,将其应用于空气反应钎焊 Al₂O₃ 陶瓷,并探究了钎焊工艺参数对接头微观组织和力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 样品制备

母材为 95%(质量分数)Al₂O₃ 陶瓷,采用的 Ag-CuO-B₂O₃ 钎料自行配制,将每种成分的含量(摩尔分数)换算成质量分数后配制,具体的钎料的成分配比见表 1。Ag 粉末、CuO 粉末、B₂O₃ 粉末由天津大茂化学试剂厂提供,具体成分如表 2 所示,使用时调制成焊膏。

表 1 钎料命名规则

Table 1 Naming rules for filler				x/%
Filler	Ag	CuO	B ₂ O ₃	
Ag-10CuO	90	10		
Ag-10CuO-10B ₂ O ₃	80	10	10	

x—Mole fraction.

表 2 钎料用粉末的化学成分

Table 2 Chemical composition of powders used in filler						w/%
Material	Ag	CuO	Cu ₂ O	B ₂ O ₃	Else	
Ag powder	≥99					≤0.95
CuO powder		≥99	≤0.05			≤0.95
B ₂ O ₃ powder				≥99		≤0.95

w—Mass fraction.

用内圆切割机将母材分别制成 6 mm×6 mm×3 mm 的组织试样以及 5 mm×5 mm×3 mm 和 10 mm×10 mm×3 mm 的剪切试样。用砂纸对母材表面进行打磨,随后使用丙酮、乙醇先后清洗 10 min。将钎料均匀涂在母材待连接表面,并按照图 1 所示装配好试样,然后将连接试样置于马弗炉内进行加热钎焊连接。

1.2 样品表征

采用 STA4493F3 型热分析仪在空气气氛下测定钎料熔点,升温速率为 10 °C/min。采用 RHTH 50/5018S 型高温润湿角测量仪测量钎料在 Al₂O₃ 陶瓷表面的润湿角,升温速率为 5 °C/min。采用 Quanta 200FEG 型扫描电镜观察接头和晶须显微组织。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪进行物相分析,测试条件: Cu 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA。采用 AG-X Plus 型电子万能试验机测定连接件的抗剪强

度, 加载速率为 $0.5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 对于每个实验参数, 取 5 个试样, 计算其强度的平均值, 其测试示意图如图 2 所示。

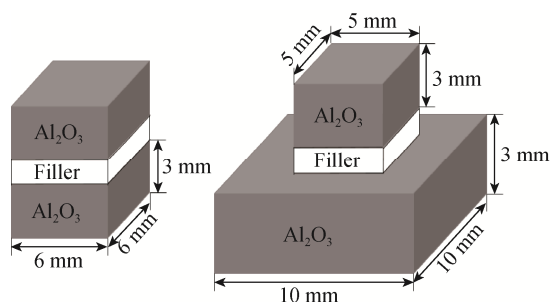


图 1 装配示意图

Fig. 1 Assembly diagram

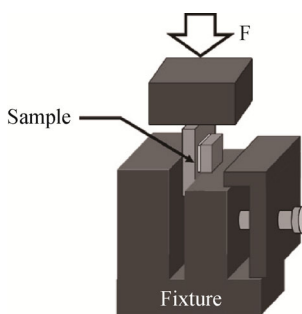


图 2 抗剪强度测试示意图

Fig. 2 Schematic diagram of shear strength test

2 结果与讨论

2.1 Ag-CuO-B₂O₃ 钎料的润湿性

图 3 为 2 种钎料(Ag-10CuO、Ag-10CuO-10B₂O₃) 在 Al₂O₃ 陶瓷表面的润湿角随温度变化的曲线。由图 3 可见, 950 °C 时, Ag-10CuO 钎料的润湿角为 69°, 向钎料中添加 B₂O₃ 可以改善钎料对 Al₂O₃ 陶瓷的润湿性, 此时 Ag-10CuO-10B₂O₃ 钎料的润湿角为 54°。添加 B₂O₃ 的钎料对 Al₂O₃ 陶瓷的润湿角在达到最低值后会有一段回升, 这是由于 Ag-CuO-B₂O₃ 钎料熔化后会形成 2 个润湿性差异较大的液相, 即润湿性极差的富 Ag 相和能与 Al₂O₃ 陶瓷发生反应润湿的富 Cu、B 相, 在钎料逐渐熔化的过程中, Cu、B 元素对 Al₂O₃ 润湿性好且易与 Al₂O₃ 发生反应, 在陶瓷表面铺展开来, 形成如图 4 所示的绿色组织, 在固定钎料总体质量为 0.15 g 的前提下, 铺展润湿直径为 13 mm, 此时钎料边缘为富 Cu、B 相, 润湿角较小。随着钎料的铺展, 钎料中心的 Cu、B 元素浓度逐渐降低, 在中心处形成了润湿性很差的富 Ag 相, 随着温度升高, 富 Ag 相逐渐铺展后, 润湿角会有一小段回升。Ag-10CuO-10B₂O₃

钎料的润湿角在 950 °C 后保持不变, 此时钎料基本完全熔化。

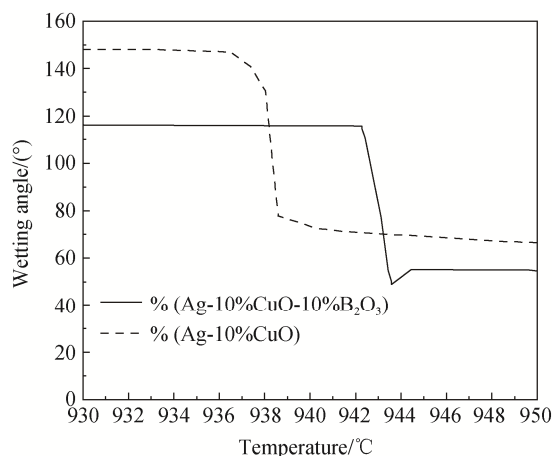
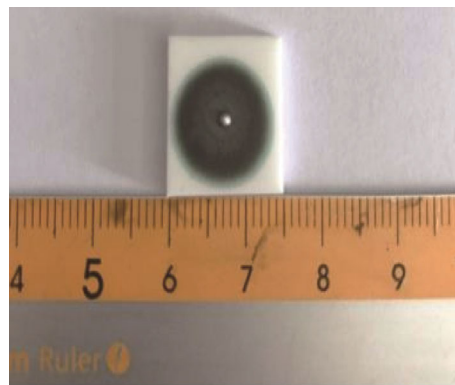


图 3 钎料润湿角随温度变化曲线

Fig. 3 Wetting angle of filler varies with temperature

图 4 Ag-10CuO-10B₂O₃ 钎料在 Al₂O₃ 陶瓷表面的润湿试样Fig. 4 Wetting specimen of Ag-10CuO-10B₂O₃ filler on Al₂O₃ ceramic surface

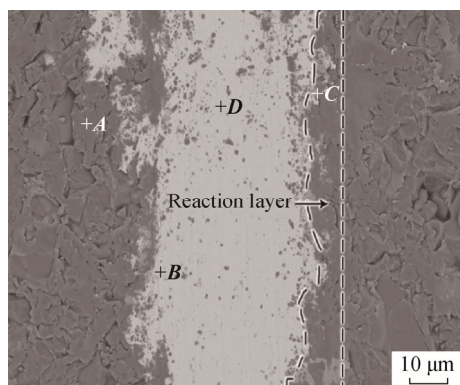
2.2 Ag-CuO-B₂O₃ 钎料连接 Al₂O₃ 陶瓷的典型接头微观组织

图 5 为在 1 000 °C 保温 60 min 的条件下 Al₂O₃ 陶瓷钎焊接头的显微组织形貌。由图 5a 可见, Al₂O₃ 陶瓷结合紧密, 接头界面处无明显的焊接缺陷。焊缝中心处主要由灰白色相组成, 焊缝边缘处分布着少量浅灰色块状相, 同时钎料与 Al₂O₃ 陶瓷间形成了明显的反应层, 其颜色与母材相近, 在焊缝边缘形成了波浪状界面。使用氢氟酸硝酸混合溶液对对焊缝进行腐蚀处理, 在反应层处观察到晶须, 如图 5b 所示, 棒状晶须分布均匀致密, 长度约为 20 μm, 直径约为 2 μm, 其长径比约为 10。

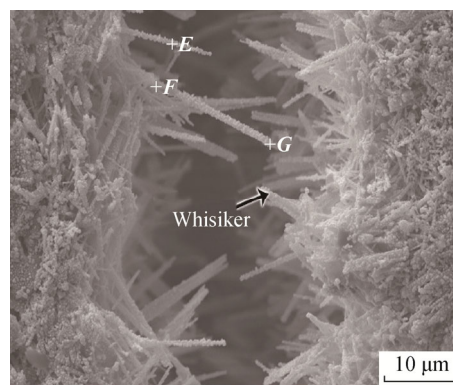
对图 5a 中各点进行能谱分析, 结果见表 3。EDS 能谱分析对轻元素 B 的测量结果不准确, 点 A~点 D 中 B 元素含量均约为 20%。为确定物相,

对接头进行 X 射线衍射, 结果如图 6 所示, XRD 谱上出现 Al₂O₃、Ag、CuO、Cu₃B₂O₆、Cu₂Al₆B₄O₁₇ 5 种物相。点 A 位于 Al₂O₃ 陶瓷母材内, 且主要元素组成为 Al、O, 结合 XRD 结果, 确定该相为 Al₂O₃。点 B 位于反应层靠近钎缝中心一侧, 主要元素组成为 Cu、B、O, 根据 XRD 结果, 认为其

为 CuO 和 Cu₃B₂O₆ 的混合物。点 C 位于反应层内, 相比于点 B, 含有较多的 Al 元素, 应为 Cu₃B₂O₆ 和 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 的混合物, Cu₂Al₆B₄O₁₇ 即为生成的硼酸铜铝晶须。点 D 位于钎缝中心, 根据能谱、XRD 及颜色衬度判断为 Ag。宏观上看到的绿色相为 Cu₃B₂O₆。



(a) Uncorroded joint



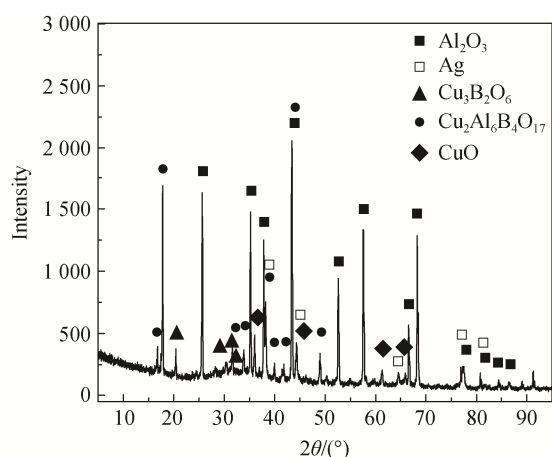
(b) Interface products of the corroded joint

图 5 Al₂O₃ 陶瓷钎焊接头显微组织形貌Fig. 5 Microstructure morphology of Al₂O₃ ceramic brazing joint

表 3 图 5a 中各点的 EDS 能谱分析结果

Table 3 EDS analysis results of points in Fig.5(a)

Point	x/%					Possible phase
	B	O	Al	Ag	Cu	
A	24.52	28.82	45.20	0.98	0.48	Al ₂ O ₃
B	20.86	20.33	2.15	1.78	54.88	Cu _x O _x and Cu _x Al _x B _x O _x
C	22.65	45.79	25.95	1.72	3.89	Cu _x B _x O _x and Cu _x Al _x B _x O _x
D	20.32	5.54	2.15	69.85	2.14	Ag

图 6 Al₂O₃ 陶瓷钎焊接头 XRD 谱Fig. 6 XRD pattern of Al₂O₃ ceramic joint

对图 5b 中各点进行能谱分析, 结果见表 4。点 A~点 C 位于晶须上, 晶须根部与顶部及粗细晶须的元素组成基本相同, 该晶须应为棒状晶须且粗细晶

须为同一晶须。晶须处的微区 XRD 谱如图 7 所示, XRD 衍射曲线中仅能检测到 Al₂O₃、Cu₂Al₆B₄O₁₇, 并且 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 的衍射峰较强, 由于晶须是在 Al₂O₃ 陶瓷母材上原位生长, 必然出现 Al₂O₃ 峰, 综合判断该晶须为 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须。

表 4 图 5b 中各点的 EDS 能谱分析结果

Table 4 EDS analysis results of points in Fig.5(b)

Point	x/%					Possible phase
	B	O	Al	Ag	Cu	
E	24.59	37.29	26.28	3.05	8.79	Cu ₂ Al ₆ B ₄ O ₁₇
F	29.21	30.34	23.79	7.50	9.17	Cu ₂ Al ₆ B ₄ O ₁₇
G	23.09	37.82	24.03	5.77	9.29	Cu ₂ Al ₆ B ₄ O ₁₇

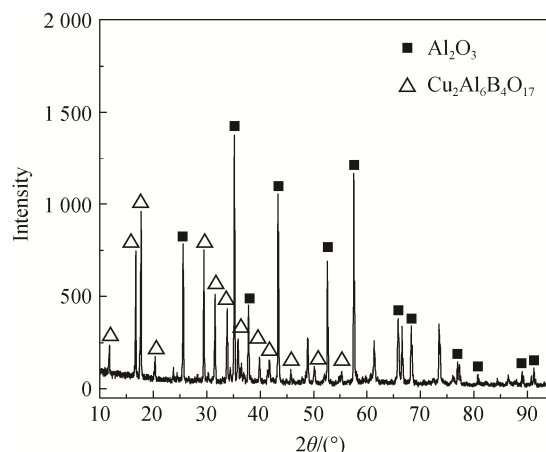


图 7 界面产物 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of interface products

2.3 连接温度对接头组织及力学性能的影响

图 8 为使用 Ag-10CuO-10B₂O₃ 钎料、保温时间 t 为 60 min、改变连接温度、空气气氛下钎焊连接得到的 Al₂O₃ 陶瓷组织形貌。由图 8a~图 8b 可知, 当连接温度低于 950 °C 时, 未达到 Ag 的熔点, 钎料未完全熔化, 焊缝界面处平直, 钎料与 Al₂O₃ 陶瓷母材几乎没有发生反应, 当连接温度提高至

1 000 °C 时, 钎料完全熔化, 钎料中的 CuO 和 B₂O₃ 与 Al₂O₃ 陶瓷母材发生反应, 形成了波浪形界面, 生成了浅灰色块状相, 钎缝中心处则为不反应的 Ag。由图 8d~图 8e 可知, 1 000 °C 后随着温度的逐渐升高, 钎料与母材反应加剧, 消耗的母材增多, 反应层增厚, 焊缝中的深灰色相增多。当温度达到 1 100 °C 时, 在反应层中隐约可以观察到晶须。

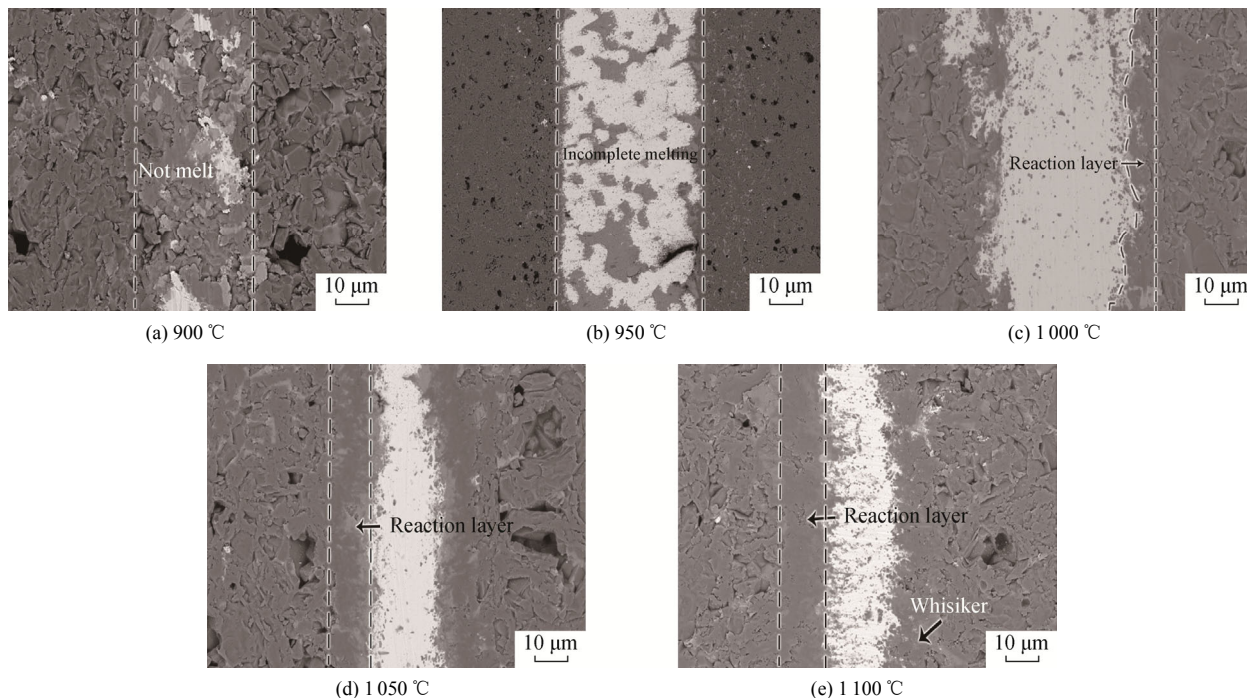
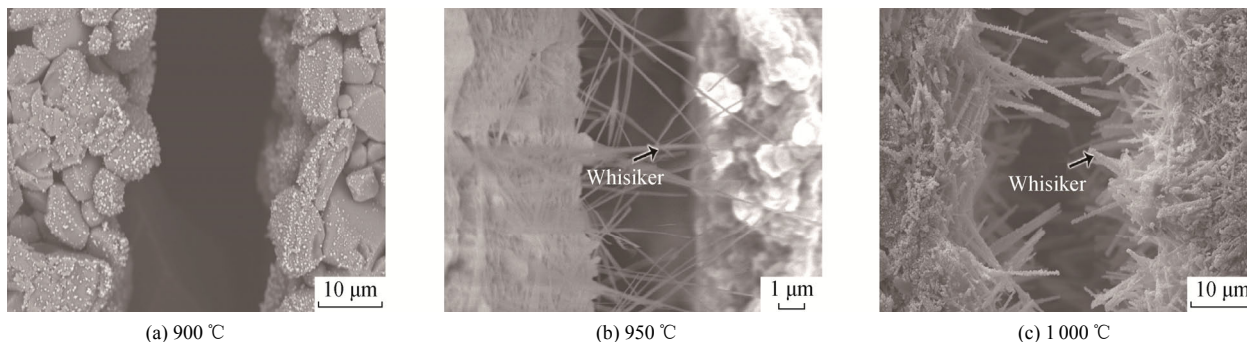


图 8 连接温度对接头微观组织的影响

Fig. 8 Effect of bonding temperature on joint microstructure

图 9 为不同连接温度下酸腐蚀后的接头组织形貌。由图 9a 可见, 连接温度为 900 °C 时, 未观察到晶须, 因为此时钎料未完全熔化, 无法提供晶须生长所需的液相环境。如图 9b 所示, 温度达到 950 °C 后, 大部分钎料熔化, 晶须在 Al₂O₃ 陶瓷表面开始形核长大, 放大后可以观察到极其细小的晶须, 其长度约为 10 μm, 直径约为 0.1 μm。由图 9c~图 9d 可以看出, 温度继续升高时, 晶须大量形核生长, 分布致密。温度升高主要促进晶须直径增大, 晶须

沿一维方向生长, 其长径比减小, 变得粗大, 逐渐出现晶须黏接的情况。当连接温度达到 1 100 °C 时, 如图 9e 所示, 晶须消失, 界面处出现大量片层状组织, 能谱分析结果(见表 5)表明。该片层状组织与 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须的元素组成基本相同。Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须在 1 064 °C 时会分解, 结合图 10 所示接头微区 XRD 结果, 推测该片状组织为 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须分解物, 分解得到 Al₁₈B₄O₃₃ 和含铜的硼酸盐化合物, 但由于含铜化合物无定型, XRD 无法检测出来。



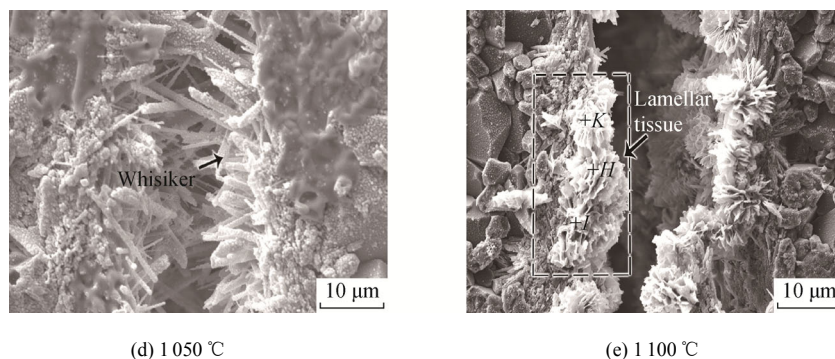


图 9 不同连接温度下酸腐蚀后的接头组织形貌

Fig. 9 Microstructure of joint brazed at different joint temperatures after acid etching

表 5 图 9e 中各点的 EDS 能谱分析结果
Table 5 EDS analysis results of the points in Fig.9(e)

Point	x/%					Possible phase
	B	O	Al	Ag	Cu	
H	41.95	25.07	26.49	3.24	3.25	Cu ₂ Al ₆ B ₄ O ₁₇ decomposition product
I	29.21	30.34	23.79	7.50	9.17	Cu ₂ Al ₆ B ₄ O ₁₇ decomposition product
K	23.09	37.82	24.03	5.77	9.29	Cu ₂ Al ₆ B ₄ O ₁₇ decomposition product

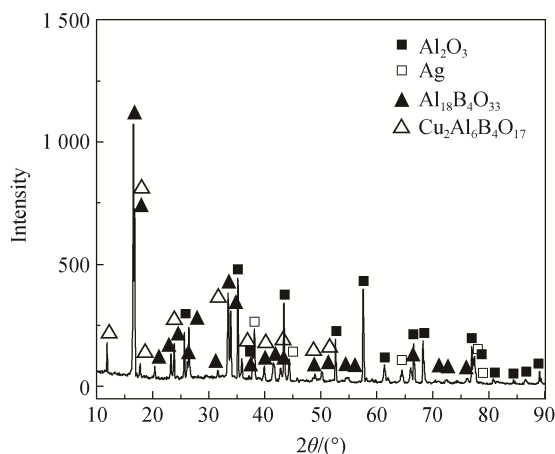
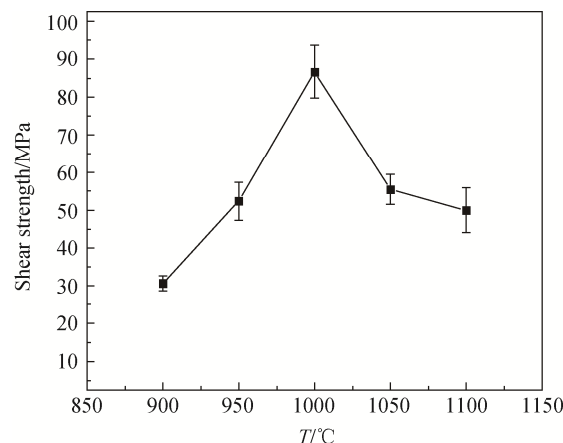


图 10 界面产物 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of interface products

为探讨连接温度对 Al₂O₃ 陶瓷接头性能的影响,对上述不同连接温度下的接头试样分别进行抗剪强度测试,结果如图 11 所示,断口形貌见图 12。由图 11 和图 12 可见,随着连接温度的升高,接头抗剪强度先升后降,当连接温度为 900 °C 时,接头的抗剪强度仅为 30.7 MPa,断裂发生在焊缝中。当连接温度升高到 950 °C 时,接头的抗剪强度明显提高,达到了 52.4 MPa,断裂发生在焊缝中靠近母材处,在断口中观察到少量晶须,但晶须过于细小,仅有 0.2 μm 左右。当连接温度继续提高到 1 000 °C 时,接头抗剪强度达到峰值,为 86.7 MPa,断裂仍

发生在焊缝中靠近母材一侧,此时在断口中观察到大量晶须。当连接温度为 1 050 °C 时,接头的抗剪强度大幅降低,为 55.5 MPa,断裂同时发生在母材和焊缝中,从断口可以看出被撕扯下的粗大晶须。1 100 °C 时,接头的抗剪强度进一步降低,仅为 50.0 MPa,断口中出现了片层状产物。

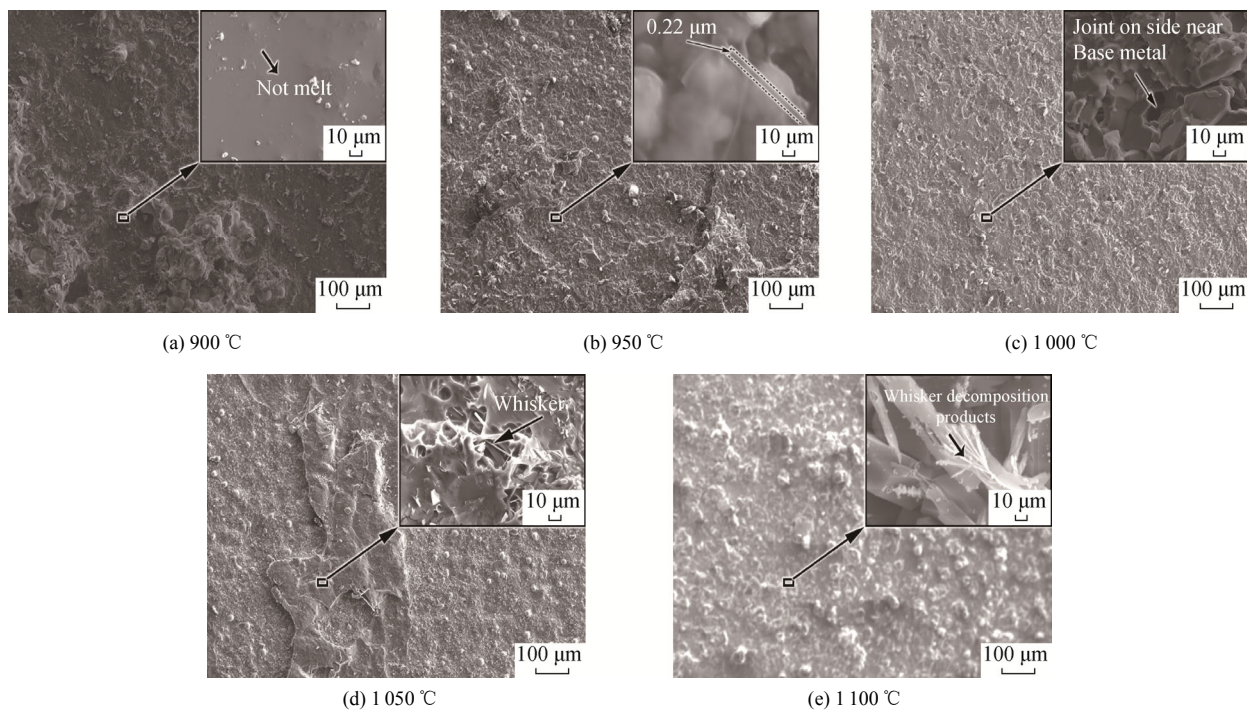


t=60 min.

图 11 连接温度对接头抗剪强度的影响

Fig. 11 Effect of bonding temperature on shear strength of joints

上述现象出现的原因当连接温度为 900 °C 时,钎料未熔化,焊缝中存在大量未焊合区域,如图 12a 所示,导致接头抗剪强度很低。当温度达到 950 °C 时,大部分钎料已熔化并与母材发生反应,界面处生成了一些细小的晶须,如图 12b 所示,接头抗剪强度提高。当连接温度继续升高至 1 000 °C 时,钎料完全熔化,如图 12c 所示,界面处生成大量晶须,且晶须的分布均匀致密,接头抗剪强度大幅提高,达到峰值。温度高于 1 000 °C 后,如图 12d 所示,晶须粗大,出现黏接情况,降低了晶须的强化效果。1 100 °C 时,如图 12e 所示,晶须已经完全分解成片状无定型产物,强化效果进一步降低。



$t=60$ min.

图 12 不同连接温度的接头断口显微组织形貌

Fig. 12 Microstructure morphology of joint fracture with different brazing temperatures

2.4 保温时间对接头组织及力学性能的影响

图 13 为在 1000 °C 连接温度条件下保温时间对

接头微观组织形貌的影响。由图 13 可见, 在不同保温时间下均能获得可靠接头, 焊缝中未出现明显焊

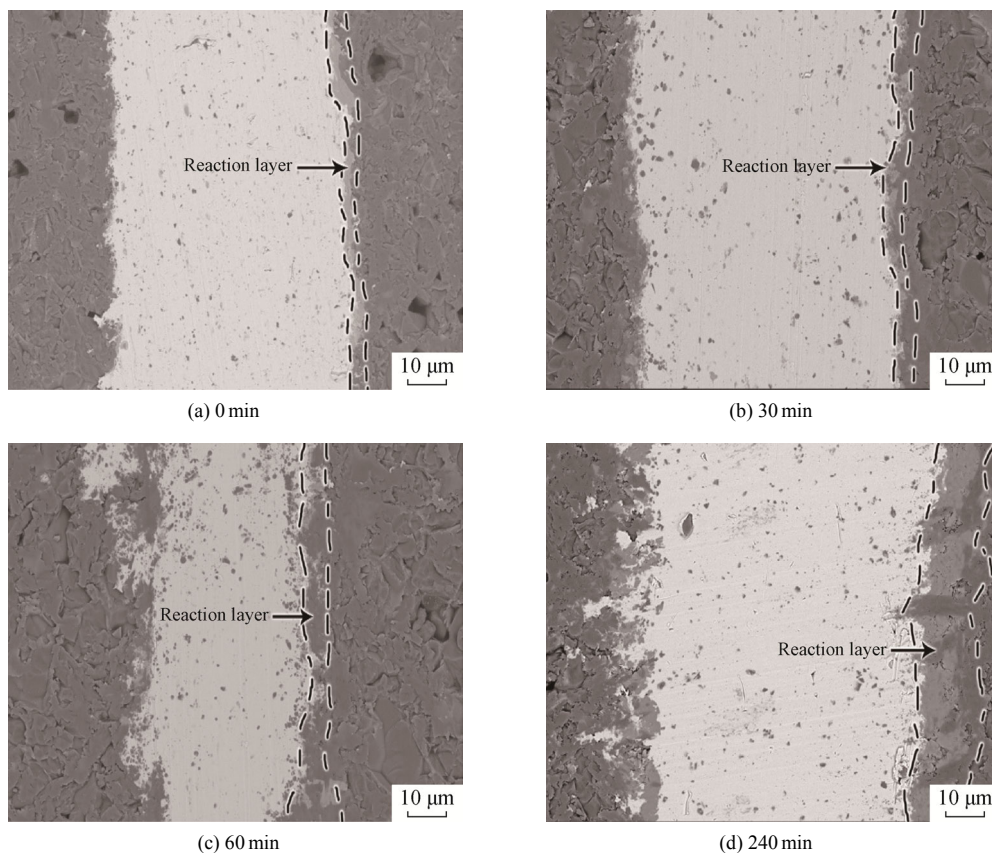


图 13 1000 °C 连接温度条件下不同保温时间对接头组织形貌的影响

Fig. 13 Microstructure morphology of joints brazed at 1000 °C for different holding time

接缺陷。由图 13a~图 13c 可以看出,当保温时间低于 60 min 时,焊缝变化不大,仅是随着保温时间的延长,反应层增厚。当保温时间延长至 240 min 时,如图 13d 所示,反应层中可以观察到晶须。

图 14 为不同保温时间下经酸腐蚀后的接头组织形貌。由图 14 可以看出,随着保温时间的延长,

晶须的形态没有明显改变,晶须长度均在 20 μm 左右,直径约为 2 μm ,长径比为 10,但晶须的密度有所增加,从保温 0 min 时的 0.036 根/ mm^2 、保温 30 min 时的 0.092 根/ mm^2 ,到保温 60 min 时的 0.2 根/ mm^2 、保温 240 min 时的 0.6 根/ mm^2 。保温时间的延长仅对晶须密度稍有影响,不影响晶须的形态。

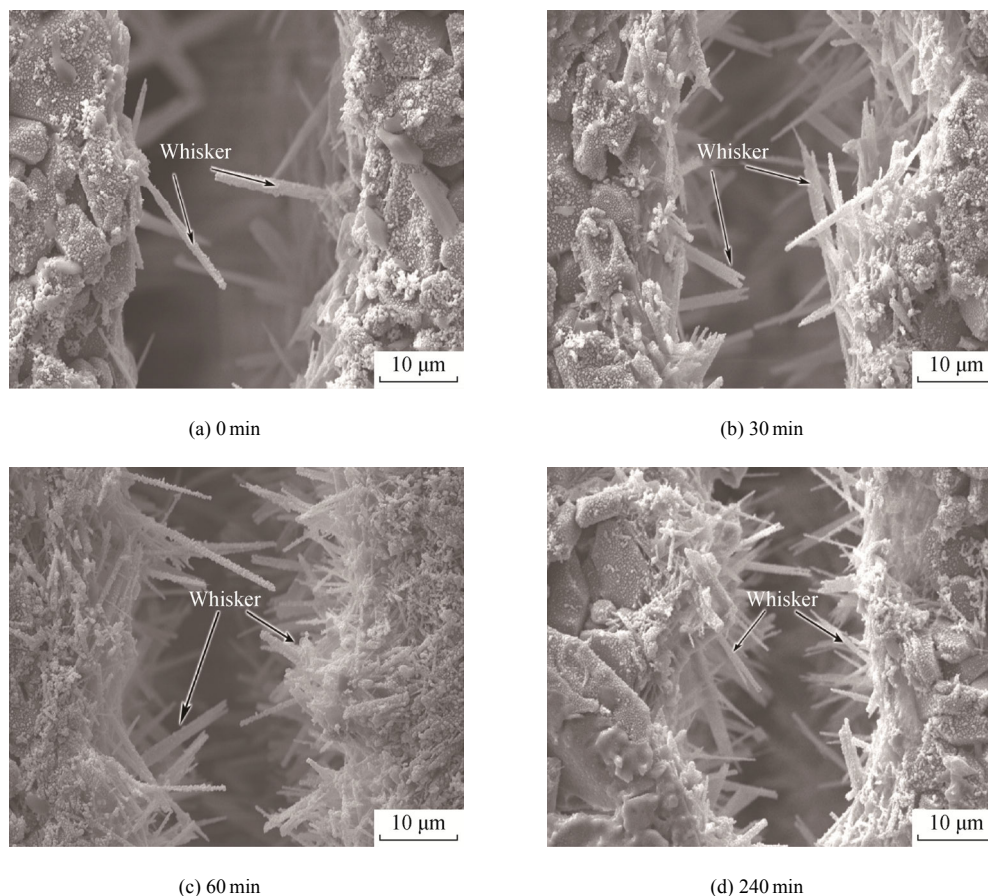


图 14 1000 $^{\circ}\text{C}$ 连接温度条件下不同保温时间下经酸腐蚀后的接头组织形貌

Fig. 14 Microstructure of the joints brazed at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for different holding time after acid corrosion

对保温不同时间的试样进行抗剪强度测试,其结果如图 15 所示。随着保温时间的延长,接头抗剪强度先升后降,但均在 55 MPa 以上,保温时间为 60 min 时,接头的抗剪强度达到峰值,为 86.7 MPa。保温时间由 0 min 增加到 60 min 时,接头抗剪强度逐渐提高,由 55.9 MPa 提高到 86.7 MPa。随着保温时间逐渐延长至 240 min,其强度缓慢下降,但降低不多,仍可保持 70 MPa 以上的强度。结合图 14 中的晶须形貌,当保温时间较短时,接头中生长的晶须较少,对接头的强化效果稍低,随着保温时间的延长,晶须的密度增大,对接头的强化效果增强,当晶须的密度达到一定程度后,晶须粘接,对接头的强化效果减弱。

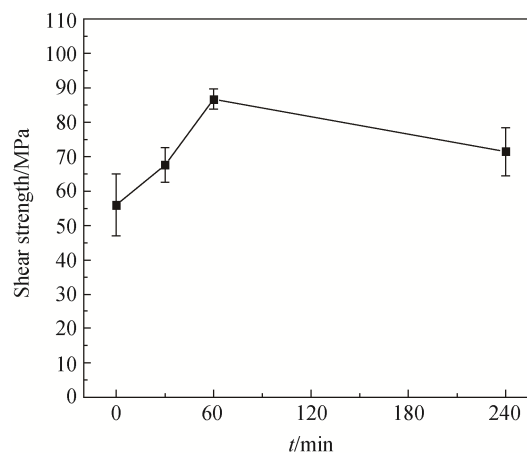


图 15 1000 $^{\circ}\text{C}$ 连接温度条件下保温时间对接头抗剪强度的影响

Fig. 15 Effect of holding time on shear strength of joints at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for different holding time

3 结论

1) 950 °C 时, Ag–10CuO 钎料的润湿角为 69°, Ag–10CuO–10B₂O₃ 钎料的润湿角为 54°, 向钎料中添加 B₂O₃ 可以改善钎料对 Al₂O₃ 陶瓷的润湿性。

2) 连接温度高于 950 °C 可以实现 Al₂O₃ 陶瓷在空气条件下的有效连接, 接头的抗剪强度随着连接温度的提高先升高后降低, 在 1 000 °C 达到峰值 86.7 MPa。晶须形态随着连接温度的提高逐渐变粗, 出现粘接情况, 在高于 1 100 °C 后晶须分解成片状, 得到 Al₁₈B₄O₃₃ 和含铜的硼酸盐化合物, 大幅降低了晶须的强化作用。

3) 随着保温时间的延长, 接头的抗剪强度先升后降, 最低 55.9 MPa, 最高 86.7 MPa, 获得了可靠连接接头, 在保温时间为 60 min 时达到峰值 86.7 MPa。保温时间对晶须形态无影响, 仅对晶须的密度有影响, 随着保温时间的延长, 晶须密度增加, 达到一定程度后, 晶须黏接, 对接头的强化效果减弱。

4) 使用 Ag–10CuO–10B₂O₃ 钎料对 Al₂O₃ 陶瓷在空气中进行钎焊连接的最佳工艺参数为 1 000 °C 保温 60 min, 钎缝中心区主要为 Ag, 在钎焊界面处生成了 Cu₃B₂O₆ 相和 Cu₂Al₆B₄O₁₇ 晶须, 接头抗剪强度达到 86.7 MPa。

参考文献:

- [1] KATSICHA C, BADISCHA E, MANISH R, et al. Erosive wear of hardfaced Fe—Cr—C alloys at elevated temperature[J]. *Wear*, 2009, 267(6): 1856–1864.
- [2] TRUNEC M, KLIMKE J, SHEN Z J. Transparent alumina ceramics densified by a combinational approach of spark plasma sintering and hot isostatic pressing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2016, 36(16): 4333–4337.
- [3] CHEN M, JUUTI J, HSI C, et al. Dielectric properties of ultra-low sintering temperature Al₂O₃–BBSZ glass composite[J]. *J Am Ceram Soc*, 2015, 98(4): 1133–1136.
- [4] MIYAZAKI H, HOTTA M, KITA H, et al. Joining of alumina with a porous alumina interlayer[J]. *Ceram Int*, 2012, 38(2): 1149–1155.
- [5] 李亚江, 等. 异质先进材料连接理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2013.
- [6] 黄万群, 李亚江, 王娟, 等. 陶瓷/金属钎焊与扩散连接的研究现状[J]. *焊接*, 2007(4): 11–13, 62.
HUANG Wanqun, LI Yajiang, WANG Juan, et al. Research status of brazing and diffusion bonding of ceramic and metal. *Welding Joining* (in Chinese), 2007(4): 11–13.
- [7] 张小锋, 于国强, 姜林文. 氧化铝陶瓷的应用[J]. *佛山陶瓷*, 2010, 20(2): 38–43.
ZHANG Xiaofeng, YU Guoqiang, JIANG Linwen. Application of Alumina ceramic. *Foshan Ceram* (in Chinese), 2010, 20(2): 38–43.
- [8] 袁颖, 陈玉如, 袁启明, 等. Al₂O₃/Al₂O₃ 扩散连接机理的研究[J]. *硅酸盐学报*, 2002(1): 26–29.
YUAN Ying, CHEN Yuru, YUAN Qiming, et al. Research on diffusion bonding mechanism of Al₂O₃/Al₂O₃ joints. *J Chin Ceram Soc*, 2002(1): 26–29.
- [9] 王天成. 蓝宝石扩散连接研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
WANG Tiancheng. Research on sapphire diffusion bonding(in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009.
- [10] 张建军, 李树杰. 非氧化物陶瓷连接技术的进展[J]. *硅酸盐学报*, 2002(1): 102–107.
ZHANG Jianjun, LI Shujie. Progresses of joining techniques of monoxide ceramics. *J Chin Ceram Soc*, 2002(1): 102–107.
- [11] 王大勇, 冯吉才, 刘会杰, 等. Al₂O₃/Cu/Al 扩散连接工艺参数的优化[J]. *材料科学与工艺*, 2003(1): 73–76.
WANG Dayong, FENG Jicai, LIU Huijie, et al. Optimization of technological parameters for diffusion bonding Al₂O₃ ceramics to aluminum alloy. *Mater Sci Tech*(in Chinese), 2003(1): 73–76.
- [12] 李亚江, 等. 异种难焊材料的焊接及工程应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [13] ALI M, KNOWLES K M, MALLINSON P M, et al. Microstructural evolution and characterisation of interfacial phases in Al₂O₃/Ag–Cu–Ti/Al₂O₃ braze joints[J]. *Acta Mater*, 2015, 96: 143–158.
- [14] HONGLONG N, ZHITING G, JUSHENG M, et al. Joining of sapphire and hot pressed Al₂O₃ using Ag70.5Cu27.5Ti2 brazing filler metal[J]. *Ceram Int*, 2003, 29(6).
- [15] 盖磊. Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ 微晶玻璃连接 Al₂O₃/ZTA 陶瓷工艺与机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
GAI Lei. Research on process and mechanism of Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ microcrystalline glass connecting Al₂O₃/ZTA ceramics (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [16] 赵偶. 低温封接玻璃的研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
ZHAO Ou. Study on the glasses with low sealing temperature(in Chinese, dissertation). Cangsha: Hunan University, 2007.
- [17] 刘远平. 低熔点铋酸盐封接玻璃的研究[D]. 义乌: 中国计量学院, 2013.
LIU Yuanping. Investigation on low-melting point bismuthate sealing glass (in Chinese, dissertation). Yiwu: China Jiliang University, 2013.
- [18] 李霞. 氧化物陶瓷用 Ag–CuO 基钎料及工艺的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
LI Xia. Study of Ag–CuO based filler metals and technology for oxide ceramics brazing(in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2010.
- [19] ZIETZ A. New crystalline copper aluminium borate(s)-useful as catalysts for oxidn. dehydrogenation, conversion of synthesis gas, hydrogenation etc [P]. US Patent, 4729979. 1986–09–17.