

文章编号:1673-9981(2021)04-0406-08

氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的研究现状

何晨杰,王娟*,郑开宏,郑志斌

广东省科学院新材料研究所,广东省金属强韧化技术与应用重点实验室,广东省钢铁基复合材料工程研究中心,广东广州 510650



摘要:对氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的研究现状进行了阐述,介绍了目前氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的一般流程和工艺方法. 主要介绍了用于 Al_2O_3 陶瓷连接的高温氧化物钎料和低温氧化物钎料,并且分别对钎料的成分、接头组织、连接温度、接头剪切强度及组织变化趋势等进行了总结,最后指出了氧化物钎料的优势和存在的不足,旨在为氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的研究重点和发展方向提供参考.

关键词:氧化物钎料;陶瓷连接;微晶玻璃; Al_2O_3 陶瓷

中图分类号:TG49

文献标识码:A

引文格式:何晨杰,王娟,郑开宏,等. 氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的研究现状[J]. 材料研究与应用,2021,15(4):406-413.
HE Chenjie, WANG Juan, ZHENG Kaihong, et al. Research status of Al_2O_3 ceramics joined by oxide solder[J]. Materials Research and Application,2021,15(4):406-413.

Al_2O_3 陶瓷因其优异的物理和化学性能而受到广泛关注^[1],其具有高耐腐蚀和磨损特性、中等热传导性、低密度、高硬度、极高压缩强度、中等至超高机械强度、极佳的电绝缘性、生物惰性、食品相容性等特性,以及来源广泛、价格低廉,使得在微电子、航空航天、生物医疗、化工等领域中受到越来越多的关注^[1-5]. 但 Al_2O_3 陶瓷固有的高脆性和低冲击韧性,导致其加工性能差,这极大的限制了大型氧化铝陶瓷构件和复杂构件的生产和应用^[6-7]. 于是,陶瓷连接这一关键技术得到了学者的重点关注^[8]. 为促进氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷技术进一步的发展,对氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的研究现状进行了阐述.

1 氧化物钎料连接 Al_2O_3 陶瓷的方法

应用陶瓷连接的技术可以将小尺寸、结构简单的陶瓷构件组装成为大尺寸、结构复杂的陶瓷构件,以满足生产生活的需要. 目前应用较成功且研究较多的连接方法有扩散连接、活性金属连接、氧化物连接等^[1,9-10],然而每种连接技术都有其自身的局限性^[10]. 扩散连接需要在高温或高压环境中进行,其连接成本较高、工艺较复杂. 活性金属连接会因为陶瓷与活性填料的热膨胀系数不匹配而导致接头具有高残余应力,对连接效果产生不良的影响;除此之外,活性金属易发生氧化,不利于腐蚀性工况的使用. 氧化物连接,因氧化物钎料形成的玻璃焊缝与

收稿日期:2021-08-05

基金项目:广东省重点研发计划项目(2019B010942001);广东省科学院建设国内一流研究机构行动专项(2021GDASYL-20210102002, 2019GDASYL-0501014)

作者简介:何晨杰(1997-),男,山西省长治市,硕士研究生,主要研究领域为陶瓷的微晶玻璃连接

通讯作者:王娟,E-mail:29606745@qq.com

陶瓷母材的化学相容性好^[11]、热膨胀系数相近,其可适应恶劣工况且连接工艺简单、环境污染小,受到了学者的广泛关注。

氧化物钎焊(玻璃连接法)的原理是利用氧化物钎料熔化后形成玻璃体系,向陶瓷渗透并润湿陶瓷表面而实现可靠连接^[8]。使用氧化物对陶瓷进行连接,可通过改变焊料中各氧化物的组成,实现对热膨胀系数、熔融温度、玻璃化转变温度等参数的控制,从而使其更加契合母材的性质和陶瓷构件的服役条件。

氧化物钎料连接陶瓷可分为一步钎焊和两步钎焊。一步钎焊一般是指,使用氧化物粉末进行调浆后直接涂敷在陶瓷的待连接面上进行烧结。两步钎

焊指的是,先将氧化物粉末在模具中进行烧结熔制后淬火获得玻璃,再将玻璃研磨至一定粒度的颗粒后于有机溶剂中进行调浆,对陶瓷进行涂敷,烧结,最终得到完整的钎焊接头。图 1 和图 2 为两种钎焊方法连接 Al_2O_3 陶瓷的流程示意简图。一般来说,一步钎焊法因为玻璃熔制和陶瓷连接同时进行,有助于玻璃钎料与陶瓷基体发生化学反应和扩散,但钎料中的粘结剂挥发易形成孔洞,而玻璃钎料在高温下较粘稠,导致气泡无法得到有效排出,使得到的接头中普遍含有大量气孔。两步钎焊法将玻璃熔制和陶瓷连接分开进行,一方面确保了玻璃钎料中结晶行为的顺利发生,另一方面大大降低了接头的气孔数量。

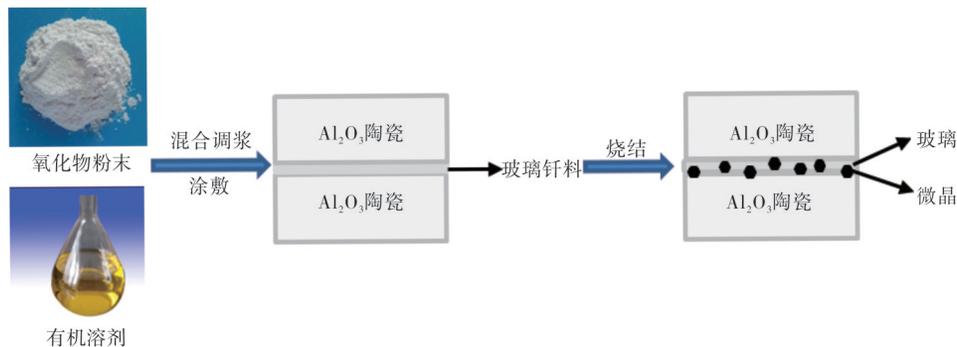


图 1 一步钎焊法简图

Fig. 1 Schematic diagram of one-step brazing method

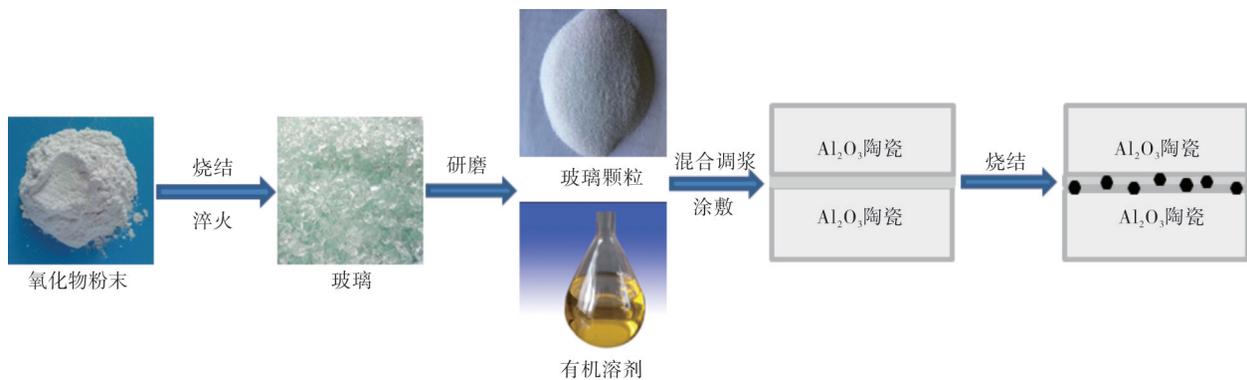


图 2 两步钎焊法简图

Fig. 2 Schematic diagram of two-step brazing method

2 氧化物焊料

氧化物钎料的成分主要是 Al_2O_3 、 CaO 、 BaO 和 MgO ，另外还加入作为烧结助剂或晶核剂的 Y_2O_3 、

Ta_2O_5 、 B_2O_3 和 Dy_2O_3 等^[12-14]。在氧化物钎料中加入晶核剂或调整其组分配比,可使钎料在连接陶瓷的过程中发生化学反应或析晶反应,在玻璃内均匀地析出大量的微小晶体,从而在接头中形成致密的微晶相和玻璃相的多相复合体,微晶的出现通常会对

玻璃接头产生强化效果。微晶玻璃连接陶瓷的过程中,由于玻璃钎料良好的流动性和润湿性可实现对陶瓷连接面的良好浸润,同时结晶行为的发生可以大大降低非晶玻璃的自由能,这些均有利于化学反应的发生,反应层的生成可以提高母材与钎料的界面结合力,极大的提高接头强度。也有学者向氧化物焊料中添加具有高硬度、低热膨胀系数等性能较

好的骨料,实现接头的进一步改善^[15]。

Al_2O_3 陶瓷氧化物焊料分为高温氧化物焊料和低温氧化物焊料,高温氧化物焊料一般指陶瓷的连接温度为1000℃以上的焊料,低温氧化物焊料指适用于在1000℃以下进行陶瓷连接的焊料。表1列出了近年来学者研究较多的氧化物钎料微晶玻璃晶相。

表1 微晶玻璃钎料连接 Al_2O_3 陶瓷常见的微晶相

Table 1 The crystalline phases of glass oxide solder bonding Al_2O_3 ceramics

| 氧化物钎料 | 微晶相 |
|--|--|
| 高温氧化物钎料 ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) | CaTiSiO_5 ^[16-17] , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ^[16] , $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ^[17] , $2\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ^[18] , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ^[18] , $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ ^[19-20] , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ^[20] |
| 低温氧化物钎料 ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}, \text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$) | ZnAl_2O_4 ^[21-23] , $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ^[24] , $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$ ^[24] , $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ ^[25-28] |

2.1 高温氧化物焊料

通常认为高温氧化物焊料以 Al_2O_3 , CaO 和 SiO_2 为主,可加入一定量的 ZnO , B_2O_3 , SiO_2 及 MgO 等氧化物,以调节玻璃钎料的熔融温度点、热膨胀系数及抗腐蚀能力。

2.1.1 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系焊料(CAS)

Zhu Weiwei等人^[17]使用加有质量分数为5%的 TiO_2 , 1%的 Na_2O 和1%的 K_2O 的 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系焊料在1170~1190℃下实现了对 Al_2O_3 陶瓷的连

接,分析了连接层的相组成及连接件的热稳定性。图3为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS)系微晶玻璃连接 Al_2O_3 陶瓷接头微观形貌,图中A, S, β 分别为 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 相、 CaTiSiO_5 相和 $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 相。研究结果表明:当以50℃/min对连接件进行淬火时,在1170~1190℃进行连接的试样产生了 CaTiSiO_5 (榧石),且 CaTiSiO_5 的数量随连接温度的升高而减少,1210℃连接的试样连接层为非晶相;当以15℃/min对连接件进行淬火时,在1170~1190℃连接的试样产生了 CaTiSiO_5 和 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (钙长石),且

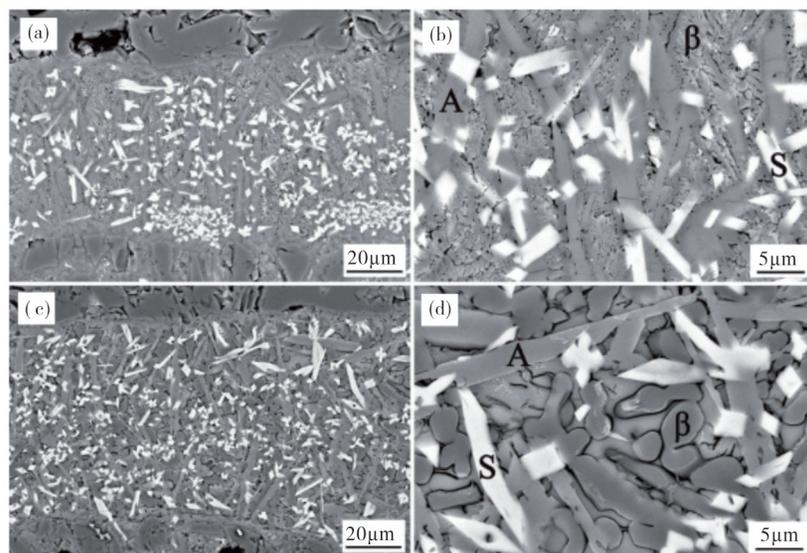


图3 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CAS)系微晶玻璃连接 Al_2O_3 陶瓷接头微观形貌
(a)~(b)800℃; (c)~(d)900℃

Fig. 3 Microstructure of CAS glass-ceramics bonding Al_2O_3 ceramic joint

CaTiSiO₅和 CaAl₂Si₂O₈的数量随连接温度的升高而增加,晶粒逐渐变得粗大,然而CAS玻璃的XRD结果未发现CaAl₂Si₂O₈,推测是因为玻璃钎料与Al₂O₃陶瓷发生反应而生成的;当连接温度增加了800,900和1120℃的促结晶温度梯度时,对于1190℃连接的陶瓷试样,在800和900℃结晶处理的试样连接层中发现了CaTiSiO₅,LiAlSi₂O₆(锂矿石)和CaAl₂Si₂O₈,1120℃处理后的试样连接层中只发现了CaTiSiO₅.这是由于当Al₂O₃陶瓷被CAS玻璃浸润时,Al₂O₃颗粒将溶解到CAS玻璃夹层中,最终改变玻璃接头的成分,使其向CAS相Al₂O₃侧移动,这也解释了CaAl₂Si₂O₈的出现及其含量随温度升高而增加的现象,同时说明慢速淬火有利于微晶玻璃的结晶.

Fujitsu等人^[18]分别将质量分数为22CaO-32Al₂O₃-46SiO₂,29CaO-29Al₂O₃-42SiO₂,36CaO-30Al₂O₃-34SiO₂和39CaO-34Al₂O₃-27SiO₂的氧化物钎料在1650℃下熔融,淬火后得到玻璃粉,使用该玻璃粉在1550℃下实现了对Al₂O₃陶瓷的连接.XRD结果显示,接头主要成分为CaAl₁₂O₁₉,这是因为在Al₂O₃陶瓷的界面处由于Al元素含量的增加,促使相组成向Al₂O₃的一侧偏移,故连接后接头部分有CaO-Al₂O₃-2SiO₂,2CaO-Al₂O₃-SiO₂和CaO-6Al₂O₃.

L. Esposito等人^[29]使用质量分数为61.8SiO₂-14.9Al₂O₃-23.3CaO的氧化物焊料在1250℃实现了对Al₂O₃陶瓷的连接.研究表明,该连接过程中无相互扩散和溶解发生.SEM观察其微观形貌发现,快速冷却的试样接头界面比慢速冷却时要清晰,同时测得最大三点弯曲强度为228±53MPa.

烧结Al₂O₃陶瓷时的陶瓷杂质相为CaO-Al₂O₃-SiO₂,因此CAS微晶玻璃与Al₂O₃陶瓷之间具有非常好的化学相容性.由于CAS玻璃焊料的晶化能力差,单纯使用时会导致接头连接层晶体含量少,难以契合高温工况的应用^[30].所以,在使用CAS系玻璃焊料连接陶瓷时,加入晶核剂是促进焊料晶化的方法,其中TiO₂,CaF₂,ZrO₂,P₂O₅,Cr₂O₃,La₂O₃和MoO₃等均可作为晶核剂加入到CAS焊料中,而TiO₂是使用较多且效果较好的形核剂,具有广泛的应用前景.

2.1.2 B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂系焊料(BAS)

BAS系焊料具有低的膨胀系数、高的化学稳定

性、生物相容性和介电性能等,在微晶玻璃钎焊领域中受到学者的广泛关注.形成微晶玻璃需要具有玻璃形成体、网络外体、网络中间体及形核剂.但B₂O₃,Al₂O₃和SiO₂都是玻璃网络形成体,三者不能单独形成玻璃^[31],所以在使用BAS系玻璃钎料对陶瓷进行连接时一般需要加入晶核剂或烧结助剂,从而调整连接温度并促进玻璃钎料中晶体的析出,常见的晶核剂和烧结助剂有BaO,CaO及MgO等.

盖磊等人^[20]研究了不同B₂O₃/SiO₂比的BAS玻璃对Al₂O₃/ZTA在1200,1300和1400℃下的连接情况,研究表明,当硼硅比 $n=0.5,1.5,2.5,3.5$ 时,均能实现对Al₂O₃陶瓷和ZTA陶瓷的连接.当 $n=0.5$ 时,BAS体系在800℃时熔融且无晶体析出,在900℃时发生析晶反应且接头组织为CaAl₂Si₂O₈,未出现晶须;当 $n=1.5$ 时,BAS体系在1400℃时达到最佳抗剪强度42MPa,接头出现大量晶须且具有较高的长径比,无反应层出现,接头组成为玻璃相+Al₄B₂O₉+Al₁₈B₄O₃₃;当 $n=2.5$ 时,BAS体系在1300℃下得到均匀致密的接头且两侧各有10μm的反应层生成,产生大量晶须,晶须占焊缝体积分数的80%左右且长径比大于10,在1400℃下获得最佳剪切强度45MPa,反应层组织为Al_{1.75}Si_{0.15}O_{2.85},接头组织为玻璃相+Al₁₈B₄O₃₃;当 $n=3.5$ 时,BAS体系接头中晶须数量减少,玻璃钎料软化温度变高,出现裂纹和孔隙,1400℃下获得最佳抗剪强度36MPa.

李横俯等人^[31]研究了BaO,MgO和CaO对BAS体系微晶玻璃晶化行为的影响.研究表明:硼硅比小于0.6时系统熔制性能较差,硼硅比大于0.6小于1.3时系统能够形成均一稳定的玻璃,硼硅比大于1.3时玻璃极易分相;除此之外,BaO的加入使得BAS系统在800℃时先析出Al₄B₂O₉,升温至1100℃时Al₁₈B₄O₃₃和Al₅BO₉晶相相继出现;MgO的加入,使BAS系统析出的主晶相是Al₄B₂O₉,晶体为柱状晶粒,直径约为0.5μm,长度约为2~4μm;CaO的加入,使BAS系统析出的主晶相是Al₁₈B₄O₃₃,晶体为长柱状,直径约为0.1μm,长度约为0.5~1μm.研究还发现,在BAS体系中加入BaO,MgO及CaO可以提高微晶玻璃的体积密度,同时使得玻璃具有较低的热膨胀系数和较高的软化温度,体现出良好的高温性能.

BAS系微晶玻璃的主要析出晶体是Al₄B₂O₉和

$\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, 此类晶体具有较高的长径比, 在玻璃体系内以晶须形态存在, 对玻璃体系的强度产生积极影响. $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 晶须除在玻璃体系中外, 也在基体界面处生长. 界面处的晶须排布方向趋于由界面指向焊缝中部, 对提高接头的界面结合力有一定的促进作用. 在BAS系微晶玻璃钎料中加入碱土金属氧化物可以降低焊料的热膨胀系数, 提高软化温度, 便于在高温工况下使用. 但过量的MgO会引起玻璃分相, 从而降低玻璃的透明度.

2.2 低温氧化物焊料

低温玻璃钎料一般用于1000℃以下的陶瓷连接, 该氧化物钎料具有较低的熔融温度^[32], 可以在低温下实现对陶瓷的连接, 研究较多的有 Bi_2O_3 - B_2O_3 - ZnO , Bi_2O_3 - B_2O_3 和 Al_2O_3 - B_2O_3 等体系.

Cao等人^[26]使用质量比为1:15的 B_2O_3 和 Al_2O_3 粉末在800℃下对 Al_2O_3 陶瓷进行了连接, 并对连接

件进行了热循环试验. 研究表明: 第三次热循环的接头中含有大量的晶须, XRD结果显示该组织为 $\text{Al}_4\text{B}_2\text{O}_9$; 第四次热循环的试样有最大的三点弯曲强度90.29 MPa, 此时接头内晶须消失, 出现致密块状物.

Guo Wei等人^[22]使用摩尔比为40:40:20的 Bi_2O_3 , B_2O_3 , ZnO 焊料在630~750℃之间实现了对95 Al_2O_3 陶瓷的连接. 图4为40 Bi_2O_3 -40 B_2O_3 -20 ZnO 微晶玻璃连接 Al_2O_3 陶瓷接头微观形貌. 研究发现, 接头处的主要组织为玻璃状基质相和 ZnAl_2O_4 颗粒, ZnAl_2O_4 是氧化铝基体与玻璃中 ZnO 发生化学反应得到的主要产物. 试验中还发现, ZnAl_2O_4 晶粒的尺寸随着连接温度的升高而增大, 而试样接头的剪切强度随温度的增大呈先增大后减小的趋势, 在连接温度为650℃时得到了最大的剪切强度95 MPa.

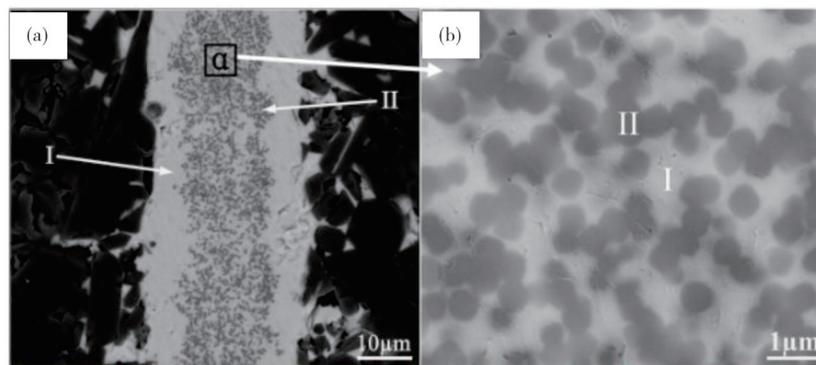


图4 40 Bi_2O_3 -40 B_2O_3 -20 ZnO 微晶玻璃连接 Al_2O_3 陶瓷接头微观形貌(I-玻璃, II- ZnAl_2O_4)

Fig. 4 Microstructure of 40 Bi_2O_3 -40 B_2O_3 -20 ZnO glass-ceramics bonding Al_2O_3 ceramic joint(I-glass, II- ZnAl_2O_4)

Niu等人^[24]使用摩尔比为50:35:15的 Bi_2O_3 , B_2O_3 , ZnO 焊料, 采用一步钎焊法在650~700℃实现了对95 Al_2O_3 陶瓷的连接, 并对Bi50玻璃在 Al_2O_3 基体上的相变和润湿性进行了研究, 同时采用Comsol Multiphysics模拟了气孔行为及不同钎焊工艺获得的 Al_2O_3 接头形貌. 研究发现, 连接温度为462和541℃时接头析出了 $\text{Bi}_4\text{B}_2\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_2\text{ZnB}_2\text{O}_7$, 这是由于Bi50玻璃有较强的结晶行为, 玻璃夹层致密化过程比较耗时, 所以当玻璃焊料的粘度突然下降时接头处会产生封闭孔隙. 另外, 由于夹层结构的特殊性, 浮力效应失效, 故封闭的气孔无法与液相分离, 所以一步钎焊法得到的接头处往往含有封闭或开放的孔隙. 对于该问题, 提出了两步钎焊法并采用该方法

得到了缺陷较少的接头, 同时进一步降低了连接温度.

Lin等人^[33]使用摩尔比为50:30:20的 Bi_2O_3 , B_2O_3 , ZnO 焊料对95 Al_2O_3 陶瓷进行了连接, 并研究了该焊料对 Al_2O_3 陶瓷在400~750℃的润湿性. 研究表明, 该配比的焊料在氧化铝表面的润湿性良好. 试验中还发现: 焊料在650℃之前逐渐分解并完全熔融, 同时带状 ZnAl_2O_4 在 Al_2O_3 和玻璃钎焊的界面形成; 随着温度的升高, 接头处形成了一个近连续的 ZnAl_2O_4 界面反应层, 大量的 ZnAl_2O_4 颗粒通过 Al_2O_3 和 ZnO 的反应在玻璃缝中分散分布, 且在675℃下成功地获得了最大剪切强度为72 MPa的 ZnAl_2O_4 增强接头.

Guo 等人^[34]使用摩尔比为 50:50 的 Bi₂O₃ 和 B₂O₃ 焊料在 600~700 °C 实现了对 95 Al₂O₃ 陶瓷的连接,获得了无缺陷的良好接头,同时还研究了该微晶玻璃体系对 Al₂O₃ 陶瓷表面的润湿性. 结果表明,该玻璃体系具有良好的润湿性,以及接头中形成了 Al₄B₂O₉. 图 5 为 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 微晶玻璃连接 Al₂O₃ 陶瓷接头中 Al₄B₂O₉ 晶体的微观形貌^[27]. 结果表明,该组织的形成有助于减少 95 Al₂O₃ 陶瓷与玻璃钎料热膨胀系数不匹配所导致的高残余应力问题. 同时还研究了温度对接头组织演变和力学性能的影响,结果表明:随着钎焊温度的升高,Al₄B₂O₉ 的尺寸增大,同时微晶玻璃钎料对 Al₂O₃ 陶瓷的浸润情况也越来越好;接头的三点弯曲强度随温度的升高呈先升高后降低趋势,在 625 °C 下获得了最佳接头强度 188 MPa.

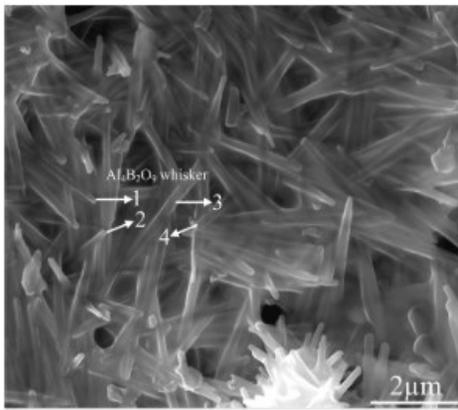


图 5 50Bi₂O₃-50B₂O₃ 微晶玻璃连接 Al₂O₃ 陶瓷接头中 Al₄B₂O₉ 晶体微观形貌

Fig. 5 Microstructure of Al₄B₂O₉ crystal in Al₂O₃ ceramic joint bonded with 50Bi₂O₃-50B₂O₃ glass-ceramics

王卓等人^[28]分别使用质量比为 63.9:36.1 的 ZrO₂-B₂O₃ 氧化物钎料和 59.4:40.6 的 Al₂O₃-B₂O₃ 氧化物钎料,在 800 °C 时实现了对 Al₂O₃ 陶瓷的连接. 结果显示:使用 ZrO₂-B₂O₃ 体系连接,试样接头钎料分布均匀、与基体无明显色差,ZrO₂ 和 B₂O₃ 无化学反应并未生成新物质,连接界面分布有粒径小于 10 μm 的 ZrO₂ 颗粒,由于在连接过程中 ZrO₂ 比重较大、易于沉积,故液相 B₂O₃ 中的 ZrO₂ 在重力作用下沉积到连接界面处;使用 Al₂O₃-B₂O₃ 体系连接,试样连接层分布均匀、与基体无明显色差,连接过程中 Al₂O₃ 和 B₂O₃ 发生了化学反应并在陶瓷表面及接头处生成了棒状新物质 Al₄B₂O₉,但由于陶瓷表面反应活化

能低,故 Al₄B₂O₉ 较少,陶瓷表面的棒状 Al₄B₂O₉ 与连接层的 Al₄B₂O₉ 相互交错,强化了接头与基体的连接,使得该体系具有更高的连接强度.

Chen Haiyan 等人^[23]使用摩尔比为 50:40:10 的 Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO 粉末,采用熔融法制得该体系微晶玻璃,并应用该玻璃钎料在 660 °C 真空环境中实现了对 Al₂O₃ 陶瓷和镀镍铜块的连接. 研究表明:真空钎焊 Al₂O₃/50Bi₂O₃-40B₂O₃-10ZnO 玻璃/Cu 接头成分为 Al₂O₃/Al₂O₃ + 玻璃相/ZnAl₂O₄ + 玻璃相/(Ni, Cu)O/Ni+BiNi/Cu,钎焊温度达到 700 °C 后 ZnAl₂O₄ 颗粒在 Al₂O₃ 陶瓷一侧团聚,玻璃相渗透到 Al₂O₃ 母材中,随着温度的持续升高 ZnAl₂O₄ 颗粒的团聚更加严重,玻璃相向 Al₂O₃ 母材的渗透加剧,同时伴随着 Al₂O₃ 颗粒向玻璃的侵蚀;接头的抗剪强度随钎焊温度的升高先增大后减小,在 680 °C 时抗剪强度达到最大值为 21.1 MPa,此时接头中 ZnAl₂O₄ 颗粒细小且分散,对接头产生了弥散强化作用.

长期以来,含 Pb 的玻璃钎料因软化温度低、流动性好等优点,一直在低温玻璃钎料中占主导地位. 然而,Pb 对环境的污染及对人体的伤害越来越不符合我国工业发展的要求. 而 Bi 元素与 Pb 具有相似的核外电子排布,但其对环境污染更小、对人体无害^[35],所以近年来成为学者们关于低温玻璃钎料研究的重点,未来很有可能成为含 Pb 低温玻璃钎料的最佳替代品.

3 结语

使用氧化物焊料对 Al₂O₃ 陶瓷进行连接,可以有效地解决大尺寸构件直接加工难度高、工艺复杂及能耗高的问题,得到越来越广泛的关注.

(1) 参数可调控. 良好的玻璃钎料成分设计可实现对 Al₂O₃ 陶瓷在高低温下的连接,其中 CAS 和 BAS 系玻璃钎料适合陶瓷的高温连接,而铋酸盐玻璃更适合陶瓷的低温连接. 通过调整钎料中各成分的配比可以对钎料的熔融温度、玻璃化转变温度及耐腐蚀性、热膨胀系数等参数进行调整,从而更好地适应不同的使用工况.

(2) 连接过程有化学反应产生. 参考钎料成分相图从而对连接工艺进行设计,往往可以实现较好的连接强度和接头质量. 一方面,氧化物与陶瓷具

有良好的化学相容性和浸润性,这有利于钎料中物质与母材之间化学反应的发生;另一方面,微晶玻璃钎料在连接过程中会析出晶体,从而增强玻璃的自身强度,与反应层共同对接头产生强化效果。

(3)良好的耐腐蚀性能及抗氧化性能。采用氧化物焊料连接的接头大多是非晶玻璃或微晶玻璃,而玻璃具有高强度和良好的耐腐蚀性能,在使用过程中不易被氧化和腐蚀,这为恶劣工况下陶瓷构件的使用提供了很大的便利。

综上,采用氧化物焊料对 Al_2O_3 陶瓷进行连接可以简化连接工艺,降低连接成本,满足不同的连接温度需求,适应高腐蚀等恶劣工况,具有良好的光学性能和密封、绝缘性,在生物医疗、航空航天、微电子及家装卫浴等均有广阔的应用前景。然而,目前氧化物钎料连接陶瓷普遍存在接头强度不高、接头存在气孔或裂纹、高温下易软化及破裂等问题,可通过控制微晶尺寸、界面反应层厚度及玻璃熔融温度等进行改善,具体方案仍需要学者进行进一步的研究。

参考文献:

- [1] SHIRAIISHI Y. $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ glass solder for joining of Al_2O_3 to Al_2O_3 [J]. 1997, 17(4):209-216.
- [2] 吴兴,何晓东. ZnNb_2O_6 陶瓷粉末的共沉淀法制备[J]. 材料研究与应用, 2020, 90(12):6255-6262.
- [3] 王义,张翱,盛兵,等. 铝硅酸盐纤维增强 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 复合材料的制备与性能研究[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(3):180-186.
- [4] 王子鸣,谭婷,宋琛,等. 原位析出法制备 CoCu 纳米颗粒均匀修饰 $\text{PrSr}(\text{CoCu})_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_{4.6}$ 陶瓷阳极材料[J]. 材料研究与应用, 2021, 15(2):94-101.
- [5] 谭僖,陈孝业,张小锋,等. 硅基非氧化物陶瓷复合材料的环境障涂层系统的研究进展[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(2):152-159.
- [6] ZHENG K, ZHANG Q, WANG J, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of ZTA/ZTA joints brazed with Ni-Ti filler metal[J/OL]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 41(3): 2076-2084. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.073>.
- [7] ZHANG Q, WANG J, ZHENG K, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of $\text{ZrO}_2/\text{ZrO}_2$ joints brazed with Ni-Ti filler metal [J]. Materials Research Express, 2019, 6(12):1-10.
- [8] GADELMEIER C, SCHMIDT J, GÖTTE M, et al. Characterization of furnace sintered mullite and oxide ceramic matrix composites (O-CMC) by using glass solders [J]. Advances in Science and Technology, 2014, 88: 162-171.
- [9] GUO C, ZHU W, SHEN Y, et al. Joining ZTA ceramic by using $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass ceramic filler [J/OL]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5819-5828. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.011>.
- [10] MIYAZAKI H, HOTTA M, KITA H, et al. Joining of alumina with a porous alumina interlayer [J/OL]. Ceramics International, 2012, 38 (2) : 1149-1155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.043>.
- [11] WEIWEI ZHU, JICHUN CHEN, CHUANYONG HAO J Z. Microstructure and strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ joints bonded with $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasse ceramic [J]. Кинетика и Катализ, 2016, 57 (4) : 548-553.
- [12] 郭超慧. $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃焊料的晶化行为及其连接ZTA陶瓷的研究[D]. 长春:长春工业大学, 2021.
- [13] GEETHA K, UMARJI A M, KUTTY T R N. Ceramic joining through reactive wetting of alumina with calcium aluminate refractory cements[J]. Bulletin of Materials Science, 2000, 23(4): 243-248.
- [14] LI J Q, XIAO P. Joining alumina using an alumina/metal composite [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22(8): 1225-1233.
- [15] 梁东成,陈东东,白海龙,等. 第二相粒子改善 Sn-Bi 无铅焊料性能的研究现状 [J]. 昆明理工大学学报, 2021, 46 (3):27-38.
- [16] 姜海峰. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 微晶玻璃焊料的晶化行为及其连接氧化铝陶瓷的研究[D]. 长春:长春工业大学, 2019.
- [17] ZHU W, CHEN J, JIANG C, et al. Joining of porous alumina with a $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramic [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2013, 96 (6): 1738-1744.
- [18] FUJITSU S, ONO S, NOMURA H, et al. Joining of single-crystal sapphire to alumina using silicate glasses [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003, 111(1295): 448-451.
- [19] WANG Y, FENG J, WANG Z, et al. Joining of Al_2O_3 by epitaxial growth of aluminum borate whiskers for higher temperature applications [J/OL]. Materials Letters, 2016, 163: 231-235. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.079>.
- [20] 盖磊. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 微晶玻璃连接 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZTA}$ 陶瓷工艺与机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.

- [21] ZHU W, CHEN J, HAO C, et al. Microstructure and strength of Al₂O₃/Al₂O₃ joints bonded with ZnO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass-ceramic [J/OL]. *Journal of Materials Science and Technology*, 2014, 30 (9) : 944-948. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2014.01.011>.
- [22] GUO W, LIN T, HE P, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of ZnAl₂O₄-reinforced Al₂O₃/Al₂O₃ joints brazed with a bismuth borate zinc glass[J/OL]. *Materials and Design*, 2017, 119: 303-310. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.01.053>.
- [23] CHEN H, REN X, GUO W, et al. Microstructures and mechanical properties of brazed Al₂O₃/Cu joints with bismuth glass [J/OL]. *Ceramics International*, 2019, 45 (13) : 16070-16077. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.123>.
- [24] NIU W, CHEN Q, LIN P, et al. The formation mechanism of pores and unbonding in the Al₂O₃/Al₂O₃ joints brazed by 50Bi₂O₃-35B₂O₃-15ZnO glass [J/OL]. *Ceramics International*, 2020, 46 (5) : 5575-5585. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.277>.
- [25] WANG C, LIN P, LIU X, et al. Microstructure evolution and cooperative reinforcement mechanisms of Al₂O₃/Al₂O₃ joints brazed by low-melting borosilicate glass[J/OL]. *Ceramics International*, 2020, 46(1): 186-195. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.08.247>.
- [26] CAO J, LI C, SONG X, et al. Microstructure evolution of alumina/alumina joint bonded by boron oxide-alumina nonmetal powder interlayer [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2015, 12(3): 652-657.
- [27] GUO W, FU L, LIN T, et al. New design of sapphire joints brazed with bismuth-borate glass [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(4): 5036-5049.
- [28] 王卓 陈龙. 氧化铝陶瓷的低温连接[J]. *陶瓷学报*, 2013, 27(2): 69-74.
- [29] ESPOSITO L, BELLOSI A. Ceramic oxide bonds using calcium aluminosilicate glasses [J]. *Journal of Materials Science*, 2005, 40(9/10): 2493-2498.
- [30] 郑博瀚. Ca-Mg-Al-Si-O 及 Y-Al-Si-O 玻璃连接 SiC/SiC 工艺及性能[D]. 西安:长安大学, 2019.
- [31] 李横俯. B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ 微晶玻璃的析晶动力学及其结构和性能研究[D]. 长沙:湖南大学, 2007.
- [32] CHEN M Y, JUUTI J, HSI C S, et al. Sintering behavior and characteristics study of BaTiO₃ with 50 wt% of B₂O₃-Bi₂O₃-SiO₂-ZnO glass[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37(4): 1495-1500.
- [33] LIN P, WANG C, HE P, et al. Brazing of Al₂O₃ ceramics by Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO glass [J/OL]. *Procedia Manufacturing*, 2019, 37: 261-266. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.12.045>.
- [34] GUO W, FU L, HE P, et al. Low-temperature brazing of alumina ceramics with bismuth-borate glass in air [J]. *Materials Characterization*, 2019, 149: 158-164.
- [35] 王彤. Bi₂O₃-B₂O₃-ZnO 玻璃钎料低温连接 Al₂O₃ 陶瓷工艺研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2018.

Research status of Al₂O₃ ceramics joined by oxide solder

HE Chenjie, WANG Juan, ZHENG Kaihong, ZHENG Zhibin

Guangdong Key Laboratory of Metal Strengthening and Toughening Technology and Application, Guangdong Engineering Research Center for Steel Matrix Composites, Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China

Abstract: In this paper, the research status of Al₂O₃ ceramics bonded by oxide solder is reviewed. The general process and technological method of bonding Al₂O₃ ceramics with oxide solder are introduced. It mainly introduces the high-temperature oxide solder and low-temperature oxide solder used for Al₂O₃ ceramic bonding. The composition, joint organization, bonding temperature, joint shear strength and organizational change trend of the solder are summarized respectively. Finally, advantages and shortcomings of oxide solder are pointed out, aiming to provide a reference for the research focus and development direction of oxide solder bonding Al₂O₃ ceramics.

Key words: brazing of glass-ceramics; Al₂O₃ ceramic; oxide solder; ceramic bonding