

# 复合玻璃钎焊高体分 SiC<sub>p</sub>/6063Al 的工艺及性能研究

于凯凯, 林铁松, 何 鹏, 刘贵铭

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 使用 PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO 体系非晶玻璃钎料和 PbTiO<sub>3</sub> 晶体混合组成的复合玻璃钎料, 在空气中实现了 60vol%SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料的钎焊连接, 辅助以母材的阳极氧化和复合玻璃钎料的热压烧结工艺优化了钎焊效果。通过 DSC、XRD、SEM 和 EDS 等分析手段, 研究了温度、保温时间对钎焊接头的影响。结果表明: 母材的阳极氧化、钎焊温度的升高和保温时间的延长一定程度上可以提高接头的强度。当钎焊温度 450 °C, 保温时间 30 min 时, 使用复合玻璃焊片对表面阳极氧化后的母材进行钎焊连接, 获得的钎焊接头压剪强度为 33 MPa。在钎焊过程中母材的氧化膜溶解于钎料, 同时 Al 元素微量扩散, 形成与母材结构相似的焊缝。

**关键词:** 高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料; 复合玻璃钎料; 阳极氧化; 钎焊; 压剪强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-440-05

碳化硅颗粒增强铝基复合材料(SiC<sub>p</sub>/Al)是一种尺寸稳定, 具有高比强度、高比刚度、高耐磨性、高导热性和低膨胀性等优点的陶瓷相增强金属基复合材料<sup>[1]</sup>, 被广泛地应用于导航仪器、汽车刹车转子、制动盘、齿轮箱、精密仪器和空间构件的制造<sup>[2-4]</sup>。高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料(碳化硅颗粒体积分数≥50%)相对于传统的电子封装材料具有制备成本低、热导率高、密度低、热膨胀系数与基板匹配等优势, 在电子封装领域具有广阔的应用前景<sup>[5,6]</sup>, 已经被用于 EA-6B “徘徊者” 预警机、“台风” 战机、F-18 “大黄蜂” 战机、“卡西尼” 深空探测器和火星 “探路者” 飞船等著名航空航天装置<sup>[7-9]</sup>。

近年来, 国内外的专家学者在高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料的连接方面开展了大量研究, 目前高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料的连接以钎焊为主, 由于复合材料表面 SiC 颗粒占比大, 传统金属基钎料在复合材料表面很难有效铺展润湿, 通过真空钎焊、气氛钎焊和镀膜钎焊等方法可以促进金属基钎料在复合材料表面的润湿, 实现钎焊连接<sup>[10-14]</sup>, 但存在设备工艺条件复杂, 连接强度依赖于镀层强度等局限性。超声钎焊通过超声去除复合材料表面的氧化膜从而实现了金属基钎料在母材表面的润湿, 连接强度很高<sup>[15]</sup>, 哈尔滨工业大学闫久春教授课题组使用超声辅助钎焊的方法连接 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料, 取得了很好的连接效果, 并对超声辅助钎焊连接的界面形成机理进行了深入的研究, 但

因需要具备专业的超声波装置和加热平台而在一定程度上限制了其应用。综上所述, 开发一种便捷可靠的高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料连接方法意义重大。

本研究从高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料表面的陶瓷化性质出发, 利用其表面 SiC 颗粒和 Al 基体表面氧化膜的陶瓷化特征, 采用与复合材料表面化学键型相似的复合玻璃作为钎料进行钎焊连接。钎焊过程无需使用钎剂、超声或其他辅助手段去除氧化膜, 对连接件形状结构无特殊要求, 工艺简单高效, 可以极大地推动高体分 SiC<sub>p</sub>/Al 复合材料在实际中的应用。

## 1 实 验

本试验使用的高体分 SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料是通过挤压铸造成型的, 其中 SiC 颗粒体积分数为 60%, 母材最高耐受温度为 550 °C, 金相照片如图 1 所示。



图 1 60vol% SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料的金相照片  
Fig.1 Metallograph of 60vol%SiC<sub>p</sub>/6063Al composites

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51474081, 51475103)

作者简介: 于凯凯, 男, 1993 年生, 硕士生, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86403422, E-mail: kaikaiyuhit@163.com

本试验使用的复合玻璃钎料，是一种由低熔非晶玻璃钎料成分 B 和“填料” A（一般是具有低膨胀系数的晶态粉末）构成的一种复合材料<sup>[16]</sup>，低熔非晶玻璃钎料的基础组分 (mol%) 为 PbO 54, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40, ZnO 6; “填料”为 PbTiO<sub>3</sub> 晶体，二者的体积比为 1:1。

阳极氧化装置如图 2 所示：电解液选用 15 g/L 的草酸溶液，使用直流电源和恒流法进行氧化，通电氧化阶段的电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>，氧化时间为 20 min。

为避免钎焊过程中钎料中空气残留形成的气孔缺陷，使用无气孔的复合玻璃焊片进行钎焊连接：在自行设计的热压烧结模具（图 3）中将粉状钎料以 10 °C/min 的升温速度加热到 450 °C 并保温 2 h，烧结压力为 2 MPa，随炉冷却后使用内圆陶瓷切割机切割得到复合玻璃焊片。

按图 4a 装配阳极氧化后的母材和焊片，在马弗炉中以图 5 所示的工艺曲线完成钎焊试验，并使用图 4b 中的夹具进行压剪试验测试钎焊接头的压剪强度。

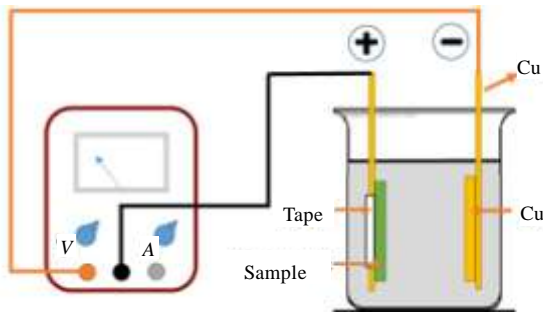


图 2 阳极氧化试验装置  
Fig.2 Experiment device for anodic oxidation

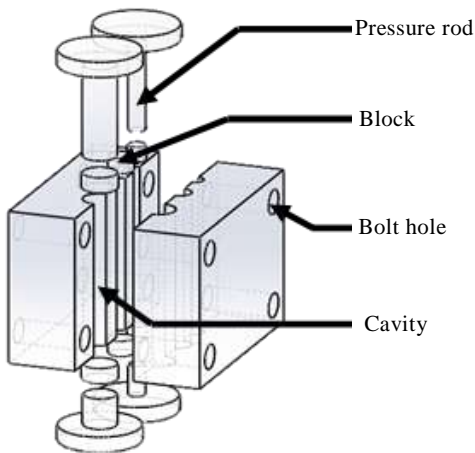


图 3 热压烧结模具  
Fig.3 Experiment device for hot press sintering

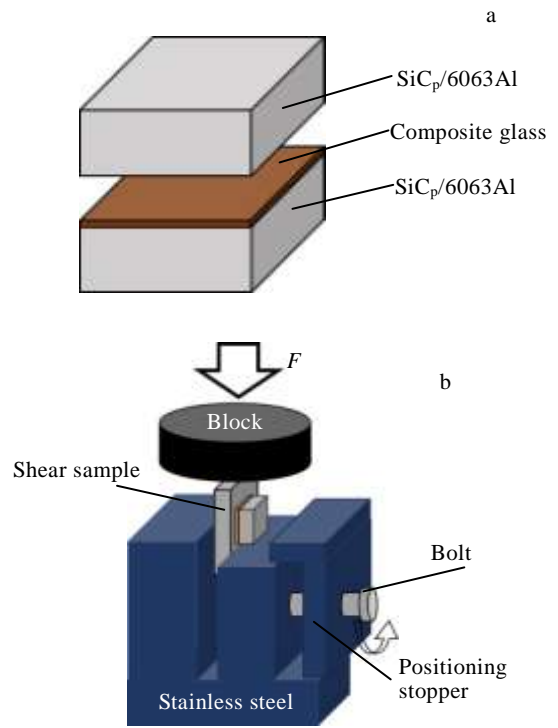


图 4 钎焊试样和压剪试验的装配示意图  
Fig.4 Schematic diagrams of assembly structure: (a) brazed joints and (b) shear testing

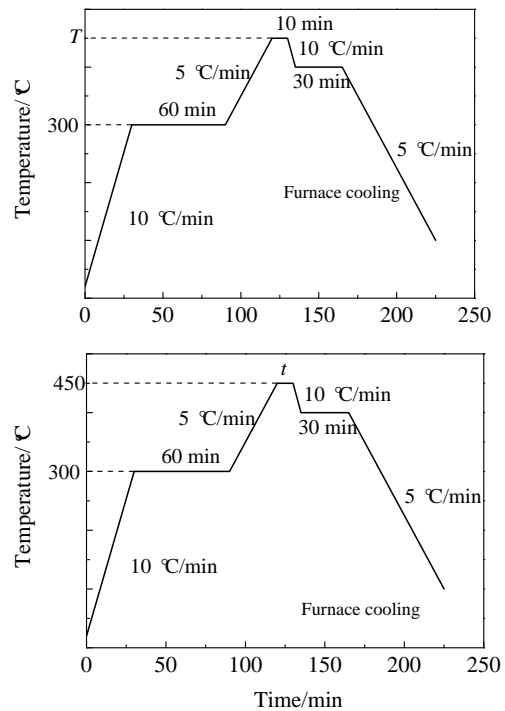


图 5 不同钎焊温度和不同保温时间下的钎焊工艺曲线图  
Fig.5 Process curves of brazing with different brazing temperatures and different holding time

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合玻璃钎料的性能分析

对复合玻璃钎料进行差式扫描量热分析 (DSC), 得到的 DSC 曲线如图 6 所示, 曲线上各点的温度值及含义见表 1。由此确定钎焊温度范围为 400~550 °C。

### 2.2 60vol%SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料的阳极氧化膜

图 7 为母材阳极氧化膜横截面的 SEM 照片, 阳极氧化膜的平均厚度约为 10 μm。因为 SiC 颗粒阻碍阳极氧化膜的生长, 生长过程中 Al 上阳极氧化膜的生长速度和生长时间均高于 SiC 颗粒<sup>[17]</sup>, 所以膜层在 SiC 颗粒处的厚度小, 在 6063Al 基体处的厚度大。

### 2.3 典型钎焊接头分析

对使用复合玻璃钎料钎焊 SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料得到的钎焊接头进行分析, 图 8a 为钎焊温度 450 °C, 保温时间 10 min 条件下获得钎焊接头的背散射电子照片。可分为 2 个区域: 界面溶解扩散区域 I、钎焊接头中间区域 II。

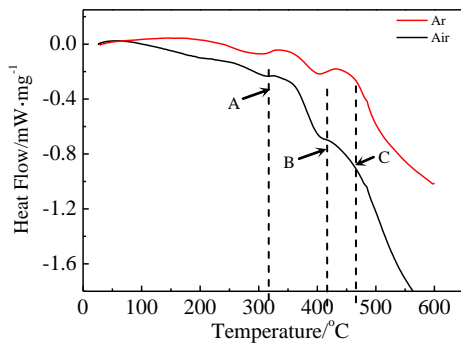


图 6 复合玻璃钎料的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of composite glass solder

表 1 图 6 中 DSC 曲线上各点的温度值及含义

Table 1 Temperatures and their meaning of points on DSC curve in Fig.6

Point	Temperature/°C	Meaning
A	300	Transition point
B	400	Softening point
C	450	Flow point

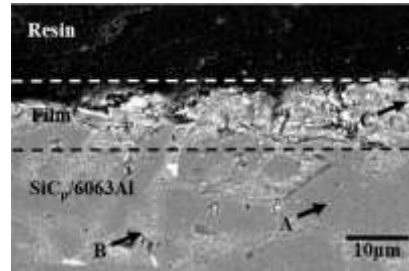


图 7 阳极氧化膜横截面 SEM 照片

Fig.7 SEM image of cross section of anodic oxide film

在区域 I, 连接过程中阳极氧化膜溶入复合玻璃钎料, 形成了深灰色溶解扩散层 C, 阳极氧化膜的厚度不均匀, 因此反应层 C 的厚度也不均匀, 复合玻璃钎料渗入 SiC 颗粒间的缝隙与母材机械啮合, 形成锯齿状的界面。区域 II 由表 2 的 EDS 结果分析和图 9 的 XRD 结果可知灰色块状 D 相为 PbTiO<sub>3</sub> 晶体。

表 2 为图 8 中典型钎焊接头界面及中间区域各点的 EDS 成分分析。根据表 2, A 点和 B 点分别是 SiC 颗粒和 6063Al, 所以母材与复合玻璃钎料的连接界面有 SiC<sub>p</sub>/glass 和 6063Al/glass 2 种, 分别放大分析, 如图 8d、8e 所示。

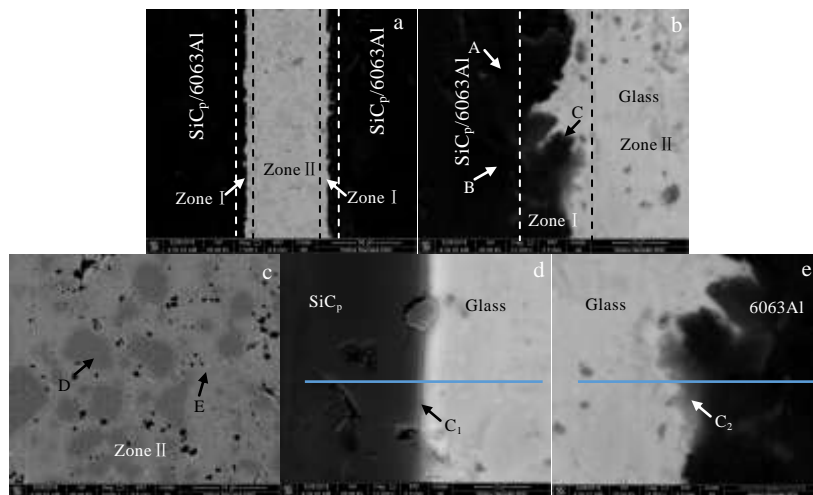


图 8 典型钎焊接头的背散射电子照片及区域 I、区域 II、SiC<sub>p</sub>/glass 界面和 6063Al/glass 界面照片

Fig.8 BSE image (a) of the typical solder joint; images of zone I (b), zone II (c), interface of SiC<sub>p</sub>/glass (d) and interface of 6063Al/glass (e)

表 2 图 8 中典型钎焊接头界面及中间区域各点的成分分析

Table 2 EDS analysis of points of the typical solder joint in Fig.8 (at%)

Point	Si	C	Al	O	Ti	Pb	Zn	Possible phase
A	37.42	61.32	0.72	0.54	-	-	-	SiC
B	3.67	5.42	84.16	6.73	-	-	0.02	6063Al
C	17.52	-	10.02	23.18	-	32.21	1.48	-
C <sub>1</sub>	21.07	-	8.46	18.04	-	34.43	2.24	-
C <sub>2</sub>	18.37	-	15.24	16.36	-	32.47	1.91	-
D	-	-	-	56.98	25.33	17.69	-	PbTiO <sub>3</sub>
E	19.31	-	-	24.16	-	39.71	2.13	Glass

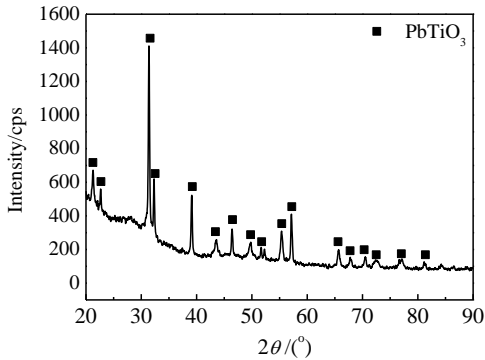


图 9 图 8 中区域 II 的 XRD 谱图

Fig.9 XRD pattern of zone II in Fig.8

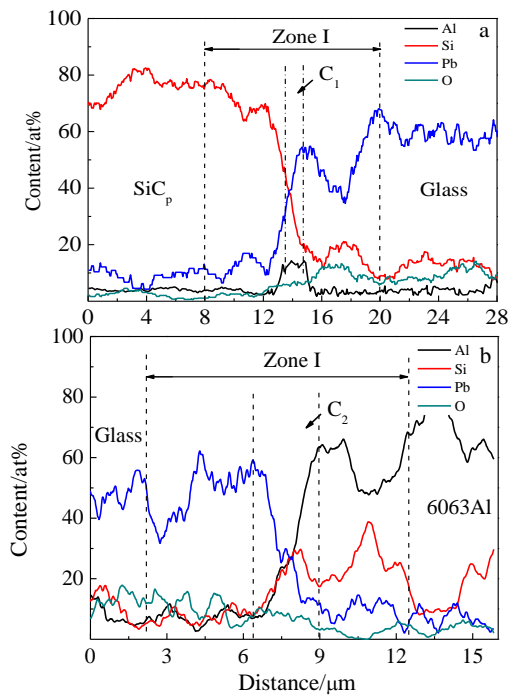


图 10 典型钎焊接头 SiC<sub>p</sub>/glass 界面和 6063Al/glass 界面的 EDS 线扫描分析

Fig.10 EDS line scanning of SiC<sub>p</sub>/glass (a) and 6063Al/glass (b) of typical solder joint

在 SiC<sub>p</sub>/glass 界面，由于阳极氧化膜薄，溶解扩散层 C<sub>1</sub> 也比较薄，约为 0.8 μm。对图 8d 中标记位置

的主要元素 Si、Al、Pb、O 进行线扫描分析，如图 10a，由于阳极氧化膜在复合玻璃钎料中的溶解，Al 元素在溶解扩散层 C<sub>1</sub> 内富集，同时从 C<sub>1</sub> 层向钎料的方向上有微量的扩散。在 6063Al/glass 界面，生成的阳极氧化膜厚，溶解扩散层 C<sub>2</sub> 也较厚，约为 2.5 μm。对图 8e 中标记位置的主要元素 Si、Al、Pb、O 进行线扫描分析，如图 10b，从母材基体向复合玻璃钎料方向，Al 元素发生了明显的扩散，含量逐渐减少，扩散距离约为 5.25 μm。根据表 2 的数据比较溶解扩散层 C<sub>1</sub>、C<sub>2</sub> 的组成，由于 C<sub>2</sub> 层中溶入了更多的阳极氧化膜，因此 Al 元素的含量更高，但 Pb、Zn 等复合玻璃钎料中元素的含量则相对较少。

### 2.4 压剪强度测试

为寻求最佳的钎焊工艺，研究了连接温度和保温时间对钎焊接头力学性能的影响，如图 11 所示。随着

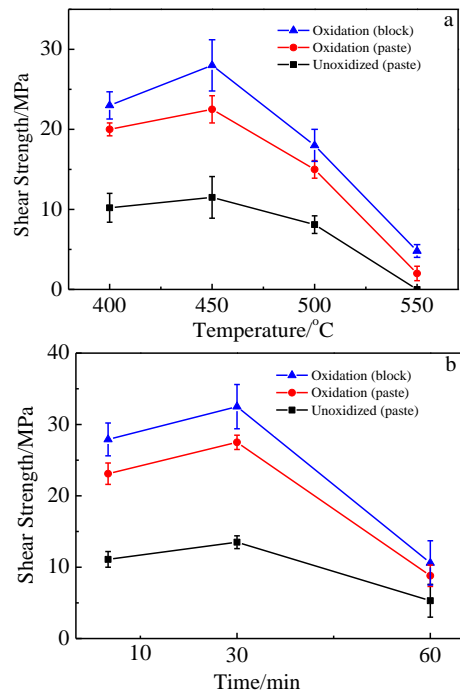


图 11 钎焊温度和保温时间对钎焊接头性能的影响

Fig.11 Effect of temperature (a) and holding time (b) on shear strength of the solder joint

温度的升高和保温时间的延长, 钎焊接头的剪切强度均呈现先增大后减小的趋势; 母材的阳极氧化处理和焊片的使用均可以提高钎焊接头的强度; 使用复合玻璃焊片钎焊阳极氧化的母材, 在温度 450 °C, 保温 30 min 条件下接头的压剪强度最高, 为 33 MPa。

### 3 结 论

1) 将 PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 体系基础玻璃粉与 PbTiO<sub>3</sub> 晶体按照 1:1 的体积比混合后制得复合玻璃钎料, 使用温度介于 400~550 °C 之间。

2) 选用 15 g/L 的草酸溶液, 在电流密度为 10 mA/cm<sup>2</sup>, 氧化时间 20 min 条件下, 可以在 60vol%SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料表面形成一层厚度约为 10 μm 的阳极氧化膜。

3) 使用热压烧结获得的无孔玻璃钎料钎焊连接阳极氧化后的 60vol%SiC<sub>p</sub>/6063Al 复合材料, 形成了复合材料形式的焊缝, 钎料在溶解母材表面氧化膜的同时浸入母材中形成有效连接, 在 450 °C, 保温 30 min 条件下钎焊接头的压剪强度为 33 MPa, 满足使用要求。

#### 参考文献 References

- [1] Huang Side(黄思德). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2012
- [2] Pandey A B, Kendig K L, Watson T J. *Affordable Metal Matrix Composites for High Performance Applications II*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2002: 35
- [3] Wang Hang(王 行), Xie Jingpei(谢敬佩), Hao Shiming(郝世明) et al. *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2013, 41(3): 50
- [4] Ding Zhiwei(丁志伟), Chen Qianghong(陈强洪), Shi Yunguo(石运国) et al. *Tool Engineering*(工具技术)[J], 2016, 50(4): 32
- [5] Kumar G B V, Rao C S P, Selvaraj N. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*[J], 2011, 10(1): 59
- [6] Zhu Mengru(朱梦茹). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Shenyang: Northeastern University, 2011
- [7] Chen Yali(陈亚莉). *International Aviation*(国际航空)[J], 1996(1): 20
- [8] Rao Qin(饶 勤). *Aviation Precision Manufacturing Technology*(航空精密制造技术)[J], 1996, 32(2): 1
- [9] Cui Yan(崔 岩). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2002(6): 3
- [10] Fridlyander I N, Kostikov V I. *MICC 90: Moscow International Composites Conference, 1990*[M]. Berlin: Springer Netherlands, 1991: 962
- [11] Zou Jiasheng(邹家生), Zhao Qizhang(赵其章), Chen Zheng(陈 铮). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 2004, 32(3): 48
- [12] Zou Jiasheng(邹家生), Chen Zheng(陈 铮), Xu Ruqiang(许如强) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(1): 74
- [13] Qi Junlei(亓钧雷), Wan Yuhan(万禹含), Zhang Lixia(张丽霞) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2014, 35(4): 49
- [14] Lin Lihua(林丽华), Tang Yimin(唐逸民), Chen Ligong(陈立功) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 1997(1): 12
- [15] Wu Qiong(吴 琼). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007
- [16] Zhao Ou(赵 偶). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changsha: Hunan University, 2007
- [17] He Chunlin(贺春林), Cai Qingkui(才庆魁), Hong Hengquan(洪恒全) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2003, 39(9): 1004

## Process and Properties of Brazing High Volume SiC<sub>p</sub>/6063Al Composites with Glass

Yu Kaikai, Lin Tiesong, He Peng, Liu Guiming

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract:** A composite glass solder, composed of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO system and PbTiO<sub>3</sub> crystal was designed to braze 60vol% SiC<sub>p</sub>/6063Al composites in air. Anodic oxidation of the composites and hot press sintering of the composite glass solder to assist brazing can improve the strength of the joint. The effects of the temperature and holding time on the brazed joints were studied by DSC, XRD, SEM and EDS. The results show that the strength of the joint can be improved by the anodic oxidation of the composites, the increase of the brazing temperature and the prolongation of the holding time to a certain extent. When the composite glass welding piece is used to braze composites which has been anodically oxidized already, with the brazing temperature 450 °C and the holding time 30 min, the shear strength of the brazed joint is 33 MPa. During the brazing process, the oxide film of the composites is dissolved in the glass, and the Al element is diffused in a slight amount. At last, a weld similar to the base metal structure forms.

**Key words:** SiC<sub>p</sub>/Al composite with high volume; composite glass solder; anodizing, brazing; shear strength

Corresponding author: Lin Tiesong, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86403422, E-mai: hitjoining@hit.edu.cn