

# 微晶玻璃焊料在连接过程中的晶化行为研究

朱巍巍<sup>1</sup>, 陈继春<sup>2</sup>

(1. 长春工业大学 材料科学与工程学院, 长春 130012; 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

**摘要:** 采用一种添加  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  基微晶玻璃连接氧化铝陶瓷。通过采用热分析(DTA)、扫描电镜(SEM)和X射线衍射分析(XRD)等方法, 研究了微晶玻璃焊料在连接过程中的晶化行为及其对接头力学性能的影响。结果表明, 在传统的晶化处理过程中, 此玻璃中能够析出锂辉石( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )、硅灰石( $\text{CaSiO}_3$ )、钙铁榴石( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ )和钙长石( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ )四种晶体。然而, 当采用此玻璃连接氧化铝陶瓷时, 微晶玻璃的晶化过程与连接工艺密切相关。由于缺少足够的形核驱动力, 采用焊后直接冷却的连接工艺只能获得完全玻璃态的接头中间层。通过在降温过程中引入形核-晶化的热处理工艺, 促进了玻璃中间层的晶化, 并且能够通过改变晶化温度来调整中间层的相组成。另外, 晶化相的种类对接头力学性能有重要影响。当中间层中只形成钙长石时, 接头强度达到 247.5 MPa; 而当中间层中有锂辉石或钙铁榴石析出时, 接头强度仅为 10~135 MPa。

**关键词:** 氧化铝; 微晶玻璃; 连接; 晶化行为

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

## Crystallization Behavior of Glass Ceramic Filler During Joining Process

ZHU Wei-Wei<sup>1</sup>, CHEN Ji-Chun<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China; 2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** A  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system glass ceramic with addition of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  was developed to join alumina ceramics. The crystallization behavior of the glass interlayer during joining process was investigated by DTA, SEM and XRD. The effect of joint microstructure and phase composition on the joint strength was study. The results show that  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , and  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  are formed in the glass during conventional crystallization treatment. However, when the glass was used to join alumina, the crystallization behavior of the glass interlayer is closely related to the heating cycle. Direct cooling from joining temperature leads to completely amorphous interlayer formation, due to the absence of enough nucleation driving force. An extra nucleation-crystallization treatment during cooling contributes to crystallization of the glass interlayer in joints. Meannhile, the phase composition of glass interlayer can be adjusted by changing the crystallization temperature according to the DTA results. In addition, the joint strength is highly sensitive to crystalline phases in the interlayer. When there is only  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  formed in the interlayer, the joint strength reaches as high as 247.5 MPa. By contrast, when there is  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  or  $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$  formed in the interlayer, the joint strength is only 10–135 MPa.

**Key words:** alumina; glass ceramic; joining; crystallization behavior

氧化铝陶瓷以其优异的热抗力、腐蚀抗力和尺寸稳定性而被广泛工业应用<sup>[1]</sup>。然而, 由于陶瓷材料

的本征脆性和难于机械加工等缺点, 为了构建复杂形状和大尺寸的陶瓷部件, 需要采用连接技术。在各种连接陶瓷材料的方法<sup>[2-5]</sup>中, 使用玻璃或微晶玻璃焊料是一种简单易行且成本低廉的连接方法<sup>[6]</sup>。

目前, 已经发展了多种玻璃或微晶玻璃体系用于连接氧化铝陶瓷, 如  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ <sup>[6-7]</sup>、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ <sup>[8]</sup>和  $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ <sup>[9]</sup>等。与传统的玻璃焊料相比, 微晶玻璃焊料能够通过晶化提高其强度, 调整其热膨胀系数, 进而改善接头力学性能。但是, 目前对微晶玻璃在连接过程中的晶化行为研究较少。

当微晶玻璃应用于封接时, 玻璃必须在充分润湿母材, 实现封接或烧结致密之后晶化。如果晶化转变发生在充分润湿或烧结前, 晶化会提高玻璃粘度, 进而形成气孔<sup>[9]</sup>。另外, 如果析出相种类不合理或者含量不合适, 则会导致与母材热膨胀系数不匹配, 并直接影响接头的力学性能<sup>[10]</sup>。因此, 对接头处封接玻璃层晶化过程的调控十分重要。

烧结氧化铝陶瓷晶粒间的玻璃相即为  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS)玻璃, 本工作选用 CAS 体系玻璃来连接氧化铝陶瓷, 并为改善玻璃的流动性、促进玻璃的晶化, 在 CAS 微晶玻璃焊料中添加了  $\text{Li}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。本工作主要研究接头连接工艺对封接玻璃层的晶化行为以及接头力学性能的影响。

## 1 实验方法

采用的氧化铝陶瓷为商用 95 瓷。氧化铝陶瓷金相试样的尺寸为  $6\text{ mm}\times6\text{ mm}\times3\text{ mm}$ , 氧化铝陶瓷弯曲试样的尺寸为  $3\text{ mm}\times4\text{ mm}\times25\text{ mm}$ 。微晶玻璃焊料的化学组成见表 1。将原料粉末混合均匀后, 放入 Pt 坩埚中在  $1500^\circ\text{C}$  熔制 2 h, 一部分玻璃熔体倒入 Cu 模具中浇筑成块体, 另一部分玻璃熔体水淬后球磨成粉。

采用热机械分析仪(TMA/SS)测量原始玻璃和氧化铝陶瓷的热膨胀曲线, 样品尺寸为  $3\text{ mm}\times4\text{ mm}\times20\text{ mm}$ , 升温速率为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用差热分析仪(TG-DTA)测量玻璃的 DTA 曲线, 升温速率为  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测量温度范围为室温~ $1200^\circ\text{C}$ 。根据 DTA 结果对块体玻璃进行控制析晶处理, 并采用 X 射线衍射仪(XRD)分析其相组成。析晶处理工艺为: 以  $15^\circ\text{C}/\text{min}$

将玻璃薄片加热到 DTA 峰值温度附近, 保温 1 h 后快速冷却至室温。

将玻璃粉末压制成厚度为  $0.4\text{ mm}$  的薄片, 截面尺寸与封接样品表面尺寸相同。将玻璃片放置于两块氧化铝陶瓷之间, 使三者形成“三明治”结构。将装配好的试样放入马弗炉中进行加热。加热工艺如图 1 所示,  $600^\circ\text{C}$  以下, 试样的冷却方式为随炉冷却。采用扫描电镜(SEM), X 射线衍射仪(XRD)分析接头的界面结构和相组成。采用四点弯曲测试评价接头的力学性能。压头的内外跨距分别为  $20\text{ mm}$  和  $40\text{ mm}$ , 实验时压头移动速度为  $0.5\text{ mm}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃的热学性质

图 2 为原始玻璃和氧化铝陶瓷的热膨胀曲线, 从图中可以确定玻璃的软化温度为  $583^\circ\text{C}$ 。在室温~ $500^\circ\text{C}$  的温度范围内, 玻璃焊料和氧化铝陶瓷的热

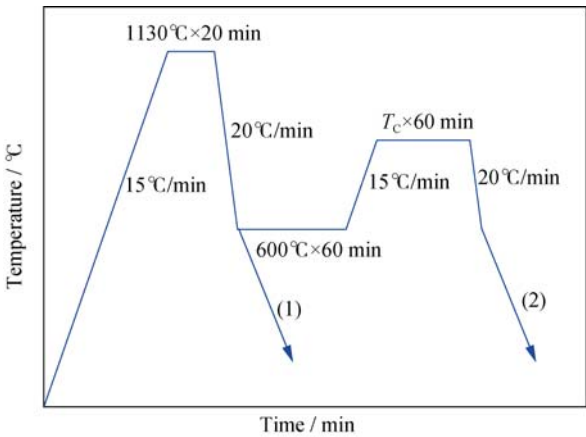


图 1 接头连接工艺曲线  
Fig. 1 Thermal cycling curves for joining alumina

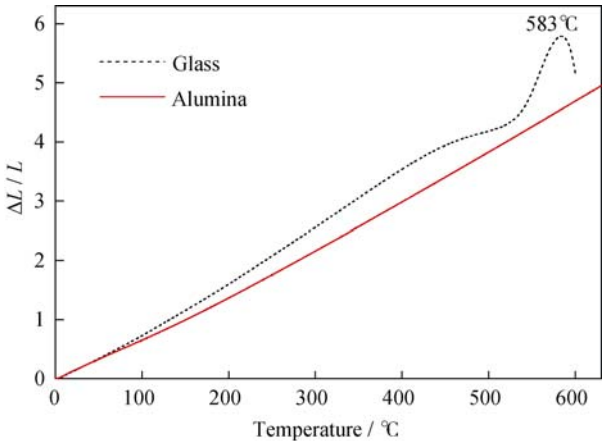


图 2 CAS 玻璃和氧化铝陶瓷的热膨胀曲线  
Fig. 2 Thermal expansion curves of the CAS based glass and alumina ceramic

表 1 微晶玻璃的化学组成  
Table1 Chemical composition of the glass/wt%

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
22	23	45	5	10

膨胀系数分别为  $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  和  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ , 两者相差仅 6.25%。由此可见, 此玻璃与氧化铝陶瓷的热膨胀系数十分匹配, 可以应用于连接氧化铝陶瓷。

图 3 为 CAS 玻璃的差热分析曲线, 放热基线偏移表明玻璃转变温度为  $601^{\circ}\text{C}$ 。玻璃析晶开始温度为  $692^{\circ}\text{C}$ , 并且在  $726$ 、 $815$  和  $851^{\circ}\text{C}$  存在三个析晶放热峰, 在  $947$ 、 $1062$  和  $1089^{\circ}\text{C}$  存在三个吸热谷。

图 4 为在上述温度点附近晶化处理后 CAS 玻璃的 XRD 分析结果。玻璃经  $730^{\circ}\text{C}$  晶化处理后析出了锂辉石( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ )晶体, 表明  $726^{\circ}\text{C}$  的放热峰对应于锂辉石的析晶峰。玻璃经  $820^{\circ}\text{C}$  晶化处理后的相组成为锂辉石、硅灰石( $\text{CaSiO}_3$ )和钙铁榴石( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ), 硅灰石和钙铁榴石同时析出可能是由于两者的晶化峰发生了重叠。在许多微晶玻璃体系中都存在这种现象<sup>[11]</sup>。因此  $815^{\circ}\text{C}$  的放热峰为硅灰石和钙铁榴石的析晶峰。当晶化温度提高到  $860^{\circ}\text{C}$  时, 玻璃由硅灰石、锂辉石、钙铁榴石和钙长石组成, 因

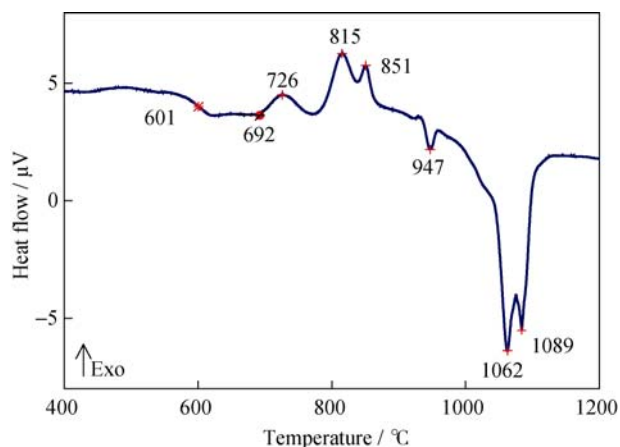


图 3 CAS 玻璃的 DTA 分析曲线

Fig. 3 DTA curve of the CAS-based glass

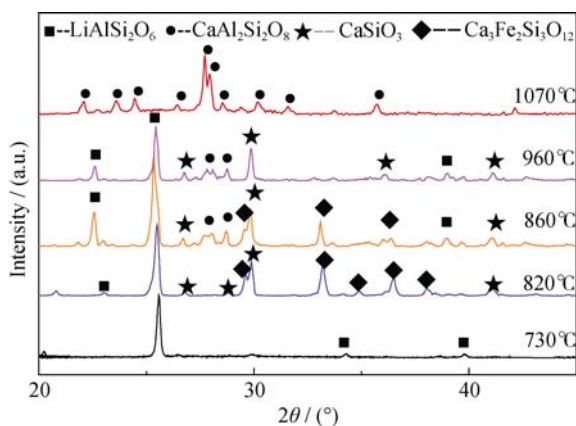


图 4 经不同温度晶化处理后 CAS 玻璃的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of CAS glass crystallized at different temperatures

此, 位于  $851^{\circ}\text{C}$  的放热峰是钙长石的析晶峰。同理,  $947^{\circ}\text{C}$  的吸热谷对应于钙铁榴石的熔解,  $1062^{\circ}\text{C}$  的吸热谷对应于锂辉石和硅酸钙的熔解,  $1089^{\circ}\text{C}$  的吸热谷对应于钙长石的熔解。

## 2.2 接头微观结构

图 5 为采用焊后直接冷却的工艺(连接工艺 I)获得的接头界面结构。从低倍 SEM 照片(图 5(a))上可以看到, 在整个接头范围内不存在裂纹和气孔等缺陷。高倍的 SEM 照片显示(图 5(b)), 中间层呈完全的非晶态。根据 DTA 分析结果,  $1130^{\circ}\text{C}$  的连接温度超过了晶体熔化的上限温度( $1089^{\circ}\text{C}$ ), 因此在升温过程中形成的晶体将在保温过程中熔解。在冷却过程中, 由于玻璃粉体已经烧结致密化, 并与基体形成冶金连接, 因而缺少足够的缺陷位置提供给晶体形核。相关研究也表明, 与升温过程相比, 玻璃在冷却过程中的形核速率更加缓慢<sup>[12]</sup>。因此在连接工艺 I 下获得了完全玻璃态的接头中间层。

图 6 为采用连接工艺 II, 并在不同的晶化温度获得的接头微观结构。接头玻璃层的相组成分析结果见图 7。当晶化温度为  $730^{\circ}\text{C}$  时(图 6(a)), 锂辉石从氧化铝/玻璃界面向中间层内部生长。保温 1h, 晶体没有充满整个界面, 在封接玻璃层中心部位仍然残留了一层玻璃。从图 6(a)中可以看到中间层中有裂纹存在, 这是由于锂辉石( $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )<sup>[13]</sup>与两侧的氧化铝陶瓷( $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )和玻璃基体( $8.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )热膨胀系数差距太大引起的。当晶化温度为  $820^{\circ}\text{C}$  时(图 6(b)), 中间层由锂辉石、硅灰石和钙铁榴石组成, 硅灰石和钙铁榴石在锂辉石的晶间析出。当晶化温度为  $860^{\circ}\text{C}$  时(图 6(c)), 中间层中钙铁榴石的数量明显增加, 并且钙长石也在中间层中形成。另外, 接头存在严重开裂现象。钙铁榴石和锂辉石的热膨胀系数分别为  $20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[14]</sup>和  $0.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[13]</sup>。两种晶体同时析出虽然可能不会改变中间层整体的热膨胀系数, 但由于两者本身热膨胀系数差异巨大, 并且在两侧氧化铝基体的束缚下, 冷却过程中能够形成很高的应力集中, 进而导致裂纹的形成。当晶化温度为  $980^{\circ}\text{C}$

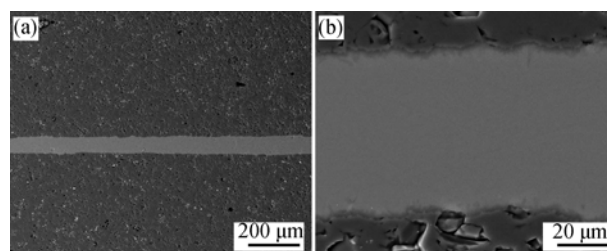


图 5 采用加热工艺 I 获得的接头微观结构

Fig. 5 SEM images of joints obtained with heating curve I  
(a) Low magnification (b) High magnification



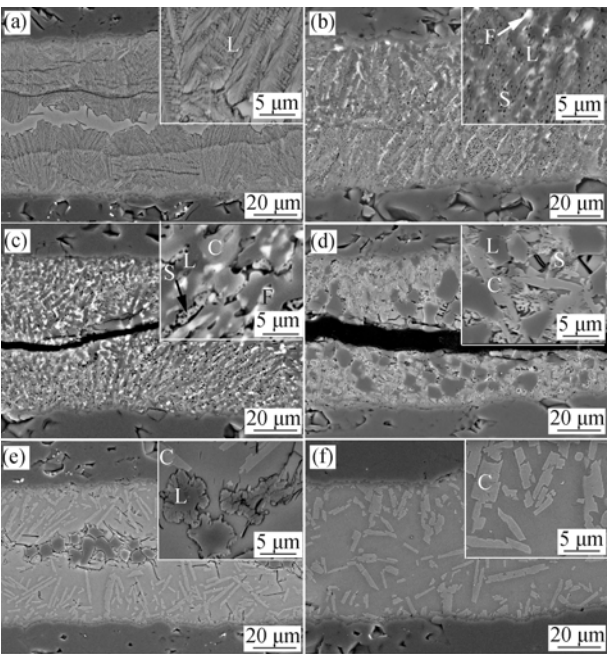


图6 采用连接工艺II,并在不同温度晶化后的接头微观结构  
Fig. 6 SEM images of the joints obtained with heating curve II and crystallized at different temperatures  
(a) 730℃; (b) 820℃; (c) 860℃; (d) 980℃; (e) 1070℃; (f) 1080℃  
L=LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; S=CaSiO<sub>3</sub>; F=Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; C=CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

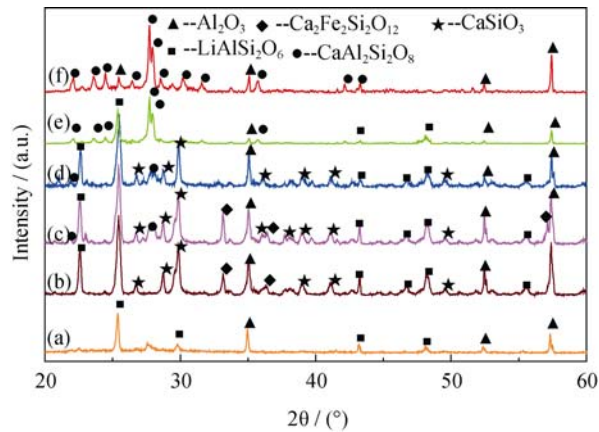


图7 采用连接工艺II,并在不同温度晶化后接头的XRD图谱  
Fig. 7 XRD patterns of the joints obtained with heating curve II and crystallized at different temperatures  
(a) 730℃; (b) 820℃; (c) 860℃; (d) 980℃; (e) 1070℃; (f) 1080℃

时(图 6(d)),中间层中的钙铁榴石因熔解而消失,其他晶体都有一定程度的长大,并且中间层中仍存在开裂现象。锂辉石的大量析出降低了中间层整体的热膨胀系数,进而加剧了中间层与氧化铝热膨胀系数的不匹配性,从而形成裂纹。当晶化温度为 1070℃时(图 6(e)),中间层仅由钙长石和少量锂辉石组成。由于锂辉石含量的降低,中间层中贯穿性的裂纹消失,但在锂辉石/玻璃界面处仍有微裂纹存在。当晶化温度为 1080℃时(图 6(f)),中间层中仅存在钙长石晶

体,且没有裂纹等缺陷存在。

2.3 接头力学性能

表 2 给出了接头的相组成和弯曲强度。完全玻璃态的中间层对应的接头强度为 175 MPa;当接头中间层中仅有钙长石形成时,接头强度增加到 247.5 MPa;可见钙长石晶体的析出改善了玻璃基体的强度。同时钙长石的热膨胀系数为  $5.3\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ <sup>[15]</sup>,能够降低中间层整体的热膨胀系数,有利于改善玻璃中间层与氧化铝陶瓷热膨胀系数的不匹配性。当接头中间层中有锂辉石或钙铁榴石析出时,接头强度大幅度下降,特别是两者同时析出时,接头强度达到最低值。接头强度的下降主要有两方面原因:一方面两种晶体的单独析出将显著改变中间层整体的热膨胀系数,扩大中间层与氧化铝基体之间热膨胀系数的差异;另一方面两种晶体之间、晶体与玻璃基体之间均存在很大的热膨胀系数差异,形成局部应力集中。两种因素共同作用,造成接头强度的降低。

表 2 接头界面相组成和接头强度		
Table 2 Phase composition and strength of joints		
Samples	Crystalline phase	Strength/MPa
1	No	175±8
2	L	111.2±9
3	L+S+F	57±15
4	L+S+F+C	10±5
5	L+S+C	15±7
6	L+C	135.3±7
7	C	247.5±10

\*L=LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>; S=CaSiO<sub>3</sub>; F=Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>; C=CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

3 结论

采用添加 Li<sub>2</sub>O 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 基微晶玻璃焊料成功实现氧化铝陶瓷之间的可靠连接。主要考察了连接工艺对接头微观结构和力学性能的影响。主要结论如下:

- 1) 采用焊后直接冷却的工艺时,由于缺少形核位置,中间层玻璃难以晶化,只能获得完全非晶态的中间层。通过在降温过程中添加形核-晶化的热处理工艺,能够有效促进接头玻璃层的晶化,且能够通过改变晶化温度来调整其相组成。
- 2) 玻璃中间层的相组成对接头微观结构和力学性能有重要影响。中间层整体与氧化铝陶瓷的热膨胀系数不匹配,或中间层中析出相与玻璃基体之间的热膨胀系数差异过大都会造成中间层产生裂纹,并降低接头强度。

## 参考文献:

- [1] MURARI A, ALBRECHT H, BARARZONA A, *et al.* An up-graded brazing technique to manufacture ceramic-metal joints for UHV applications. *Vacuum*, 2003, **68(4)**: 321–328.
- [2] LUO ZHAO-HUA, JIANG DONG-LIANG, ZHANG JING-XIAN, *et al.* Thermal shock of the SiC-SiC joints joined with Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass solder. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, **27(3)**: 234–238.
- [3] MARKS R A, CHAPMAN D R, DANIELSON D T, *et al.* Joining of alumina via copper/niobium/copper interlayers. *Acta Mater.*, 2000, **48(18/19)**: 4425–4438.
- [4] LIU YAN, HUANG ZHENG-REN, LIU XUE-JIAN, *et al.* Joining strength and microstructure of sintered SiC/SiC joints prepared by active brazing process. *Journal of Inorganic Materials*, 2009, **24(2)**: 297–300.
- [5] HAN J H. Joining alumina ceramics in green state using a paste of ceramic slurry. *J. Mater. Pro. Tech.*, 2011, **211(6)**: 1191–1196.
- [6] FAGA M G, GUICCIARDI S, ESPOSITO L, *et al.* Alumina/alumina and alumina-zirconia/alumina-zirconia joints through glass interlayers, microstructure, mechanical properties and residual stresses. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, **7(6)**: 535–540.
- [7] AHN B G, SHIRAISHI Y. SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass solder for joining of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *High Temp. Mater. Processes (London)*, 1998, **17(4)**: 209–216.
- [8] TOMSIA A P, GLAESER A M, MOYA J S. Interfaces between alumina and refractory glasses for high temperature applications. *Key Eng. Mater.*, 1995, **111-112**: 191–208.
- [9] ZHU WEI-WEI, CHEN JI-CHEN, HAO CHUAN-YONG, *et al.* Microstructure and strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> joints bonded with ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramic. *J. Mater. Sci. Tech.*, 2014, **30(9)**: 944–948.
- [10] ESPOSITO L, BELLOSI A. Ceramic oxide bonds using calcium aluminosilicate glasses. *J. Mater. Sci.*, 2005, **40(9/10)**: 2493–2498.
- [11] TEIXEIRA S R, ROMERO M, RINCON J M. Crystallization of SiO<sub>2</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O glass using sugarcane bagasse ash as silica source. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2010, **93(2)**: 450–455.
- [12] SCHROERS J, MASUHR A, JOHNSON W L, *et al.* Pronounced asymmetry in the crystallization behavior during constant heating and cooling of a bulk metallic glass-forming liquid. *Phys. Rev. B*, 1999, **60(17)**: 11855–11858.
- [13] KNICKERBOCKER S, TUZZOLO M R, LAWHORNE S. Sinterable β-spodumene glass-ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1989, **72(10)**: 1873–1879.
- [14] MADON M, IBARGUCHI J I G, VIA J, *et al.* Characterization and thermodynamic properties of andradite, Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. *Am. Mineral.*, 1991, **76**: 1249–1260.
- [15] SVANCAREK P, GALUSEK D, LOUGHRAN F. Microstructure-stress relationship in liquid-phase sintered alumina modified by the addition of 5wt% of calcia-silica additives. *Acta Mater.*, 2006, **54(18)**: 4853–4863.