

AgInTi-Al₂O₃系和 AgInTi-ZrO₂系的附着功研究^①

薛小谋 隋智通^② 王景唐

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室)

摘要

在中温区(900~1150 K)研究了AgInTi系合金对烧结Al₂O₃和ZrO₂基板的附着功。实验结果表明,当合金完全熔化后,系统附着功随温度升高开始增加较快,1000 K后逐渐接近常量。在低Ti浓度区,随合金中Ti含量的增加附着功急剧上升,当Ti量达1 at.-%时趋于稳定。

关键词: AgInTi合金 附着功 氧化铝 氧化锆

陶瓷与金属的界面结合是陶瓷-金属连接以及复合材料制备的关键问题,而液态合金对陶瓷的润湿是影响两者之间界面结合的一个重要因素。近年来随着电子工业的发展及氧化物超导材料的出现,人们对于在中、低温区进行陶瓷-金属液相连接产生了极大兴趣^[1,2]。本文以银铟合金为基体在中温区900~1150 K考察了添加少量活性元素钛(<5 at.-%)对该合金与氧化铝及氧化锆附着功的影响,该三元系合金的固、液相点温度分别为873、930 K。

1 实验方法

合金原料采用纯度为99.999%的Ag和In及99.99%的Ti,实验合金样品采用如下方法制备:首先配制含Ti为10 at.-%的AgInTi中间合金,中间合金重量约为5 g,在真空非自耗电弧炉中熔炼两遍,并在熔炼过程中配以电磁搅拌。经电子探针分析该合金成分均匀,以探针分析结果作为配制实验样品的基准。各种成分的合金样品采用图1的方法制备,在座滴法表面张力仪中进行原位加热实验,样品重

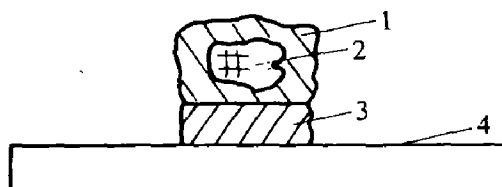


图1 合金样品原位实验

1—纯钢; 2—中间合金; 3—纯银; 4—氧化物基板

量为0.1~0.125 g,其名义成分如下:

样品号:	1	2	3	4	5	6	7
Ti/at.-%	0.065	0.2	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0

各样品中银、铟原子比为65:35。

本实验采用热压烧结Al₂O₃及ZrO₂作为基板,尺寸为 d 15 mm×2 mm,用SiC粉及0.5 μm金刚石研磨膏对基板表面进行抛光,然后在硝酸中进行清洗,再在大气下加热至1273 K左右处理20 min。氧化铝基板的化学成分为99.0%Al₂O₃、0.3%MgO、0.7%SiO₂,氧化锆基板的化学成分为96.0%ZrO₂、2~3%Y₂O₃、2~1%Al₂O₃。实验前金属与陶瓷样品在丙酮中超声清洗10 min,然后将它们放置在真空炉膛中的样品架上并调好水平,待炉

内真空度达 2.0×10^{-3} Pa 时, 以 5 K/min 的速率升温至 700 K, 保温去气 1.5 h, 然后以同样的温速升至设定的实验温度, 并在各温度下保温 30 min 以保证合金熔体成分均匀及其与基板间的接触角达到平衡状态。实验过程中炉膛内真空度保持在 $1.1 \sim 2.0 \times 10^{-3}$ Pa 之间。为防止实验过程中样品氧化在炉膛内及基板周围放置了 Zr-10RE 合金屑吸氧剂(RE: 混合稀土)。

实验在座滴法电视测量表面张力仪上进行, 此设备主要由两部分组成, 即炉体部分与电视测量部分, 其炉体部分可参见文献[3]。电视测量原理如下: 摄象机输出的视频信号首先经放大、嵌位等处理, 然后在数字窗口的控制下分离出代表试样几何参数的特征信号, 并对该信号进行模-数转换后存盘。数据采完后即可按给定的公式和算法自动计算出表面张力、密度、接触角等参数。

2 实验结果及讨论

2.1 Ag65In35 合金表面张力

由 Young-Dupre 热力学方程导出的固-液界面附着功可用下式表示

$$W_{ad} = \gamma_{lv}(1 + \cos\theta) \quad (1)$$

可见附着功为液相表面能 γ_{lv} 及固-液间润湿角 θ 的函数。横田等^[4]对 Sn-Ti 合金表面能的研究表明, 添加少量 Ti (< 10 at.-%) 对液 Sn 的表面能无明显影响。在本工作中, 由于各合金样品的含 Ti 量均不大于 5 at.-%, 因此在附着功的计算中可用 Ag65In35 合金熔体表面能近似代替相应温度下 AgInTi 合金的表面能。在表面能测定时, Ag65In35 样品重量为 0.7 g, 以 ZrO₂ 板为基板, 该合金表面能随温度升高线性下降, 如图 2 所示。将图中实验点经最小二乘法拟合得 Ag65In35 合金熔体表面能与温度的关系式为

$$\gamma_{lv} = 0.67 - 0.147 \times 10^{-3}(T - 900) \quad (\text{Jm}^{-2}) \quad (2)$$

式中 T —绝对温度

2.2 温度对 AgInTi / Al₂O₃ 及 AgInTi / ZrO₂ 系附着功的影响

图 3 给出了典型的 AgInTi / Al₂O₃ 系附

着功随温度变化的关系, 合金熔化后, 随温度升高系统附着功迅速增加; 当温度达到 1 000 K 时, 附着功趋于稳定。AgInTi / ZrO₂ 系附着功随温度变化关系示于图 4, 除低 Ti 含量的 2[#] 合金外, 其余合金对 ZrO₂ 的附着功随温度变化的规律与 AgInTi / Al₂O₃ 系相同。

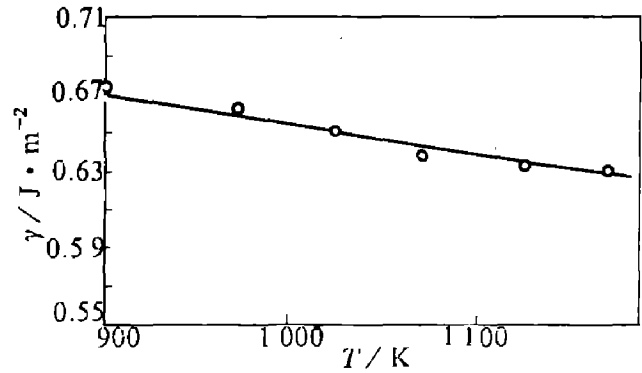


图 2 Ag65In35 合金表面能与温度的关系

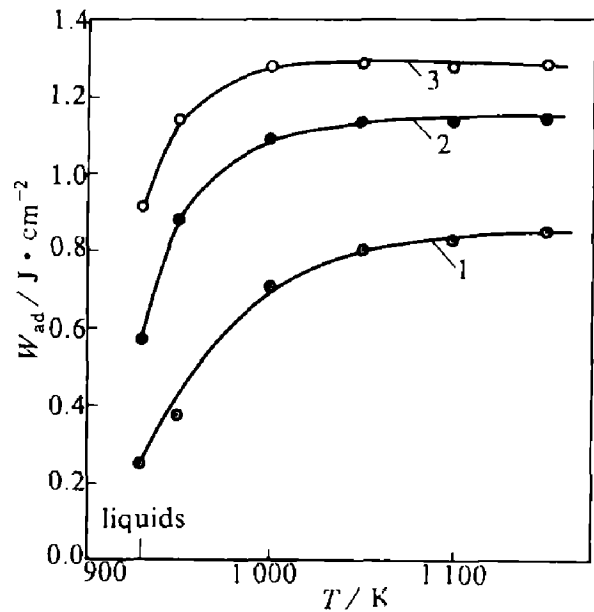


图 3 AgInTi 合金对 Al₂O₃ 的附着功随温度的变化

1—2[#]; 2—3[#]; 3—5[#]

温度低于 1 000 K 时, 2[#] 合金对 ZrO₂ 的附着功随温度升高缓慢增加; 超过 1 000 K 时, 附着功才有明显的变化。从实验结果看, 2[#] 合金在高温区对 ZrO₂ 的附着功比其对 Al₂O₃ 的附着功约小 0.6 Jm⁻² 左右, 这主要有以下两方面的原因: (1) ZrO₂ 与 Al₂O₃ 表面能的差异。文献[5]给出 ZrO₂ 的表面能比 Al₂O₃

表面能约小 0.1 Jm^{-2} ，因此 ZrO_2 表面能对系统附着功的贡献较 Al_2O_3 小；(2) ZrO_2 与 Al_2O_3 高温稳定性的差异。由于 ZrO_2 具有较高的化学稳定性^[6]，当合金中活性元素 Ti 含量较小时，合金熔体与 ZrO_2 界面化学反应较弱，导致二者间具有较高的界面能，使得系统附着功较低。

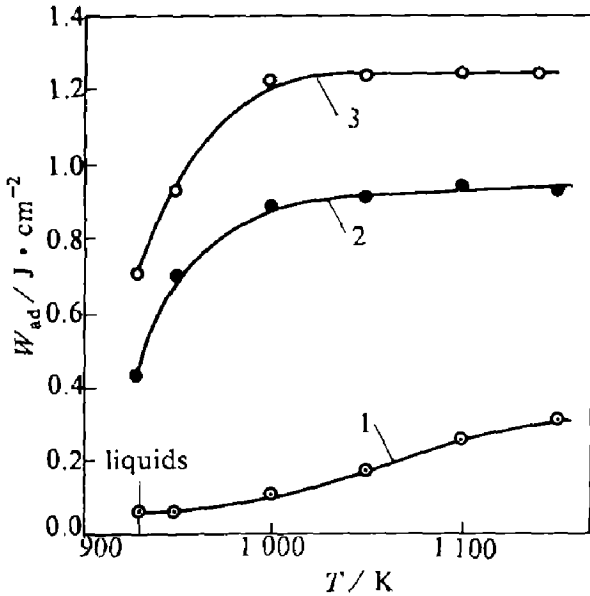


图4 AgInTi 合金对 ZrO_2 的附着功(W_{ad})随温度(T)的变化
1—2[#]; 2—3[#]; 3—6[#]

2.3 成分对附着功的影响

在 1000 K 温度下，附着功随合金熔体中 Ti 浓度的变化示于图 5。由图可见，在 Ti 含量小于 1 at.-% 的低浓度区，附着功随 Ti 含量增加以较大的斜率迅速上升，其后，变化逐渐平缓，附着功接近常量，并且两个系统的附着功趋于一致。含 Ti 为的 5 at.-% 的 7[#] 合金在此温度下对 Al_2O_3 及 ZrO_2 的附着功分别为 1.27 Jm^{-2} 与 1.24 Jm^{-2} 。

许多研究工作表明，Ti 能强烈地促进合金熔体对陶瓷的润湿，提高系统的附着功。Ti 对附着功的贡献来自三个方面^[7]：(1) Ti 元素在合金熔体-陶瓷界面的偏聚；(2) Ti 与陶瓷间的化学反应；(3) 界面生成相引起的界面能变化。因此，当合金中 Ti 浓度达到一定量

时，Ti 在固-液界面的偏聚将趋于饱和，此时合金熔体对陶瓷的附着功达到稳定值。在本工作所考察的两个体系中附着功达到稳定时的 Ti 浓度为 1~2 at.-%。用 X-射线衍射仪测定了 AgInTi 合金与这两种氧化物陶瓷的界面的反应产物，如图 6 所示。反应相由不同价态的氧化钛组成，且 AgInTi- ZrO_2 界面产物为 Ti_2O 和 TiO ，而 AgInTi- Al_2O_3 界面反应相除有 Ti_2O 、 TiO 外，还有一定量的 TiO_2 。这种现象说明在合金熔体的作用下 Al_2O_3 表面更易分解，造成界面处靠近陶瓷的一侧有过剩的氧存在，使得界面处的低价钛氧化物被部分转变为高价的 TiO_2 。

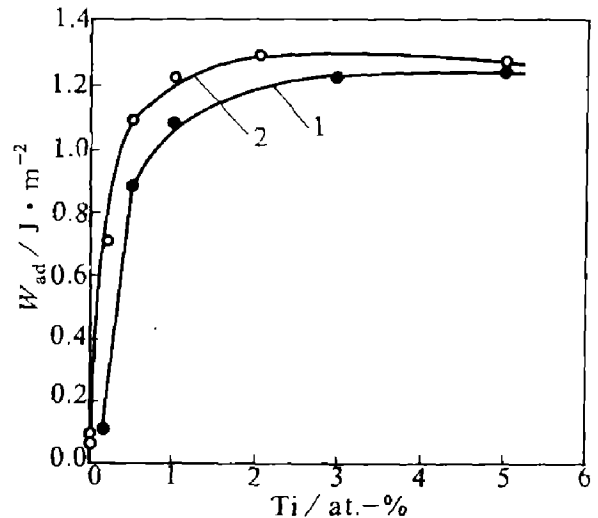


图5 1000 K 温度下附着功(W_{ad})与合金中 Ti 浓度的关系
1— ZrO_2 基板; 2— Al_2O_3 基板

3 结论

(1) Ag65In35 合金熔体表面能与温度呈线性关系，其表达式为

$$\gamma_{lv} = 0.67 - 0.147 \times 10^{-3}(T - 900) \quad (\text{Jm}^{-2})$$

(2) 添加 Ti 元素能显著提高银-铟基合金对 Al_2O_3 及 ZrO_2 的附着功，在 1000K 时，含 5 at.-%Ti 的银-铟合金对 Al_2O_3 及 ZrO_2 的附着功分别为 1.27 Jm^{-2} 与 1.24 Jm^{-2} ，不含 Ti 的 Ag65In35 合金在该温度下对此两种氧化物的附

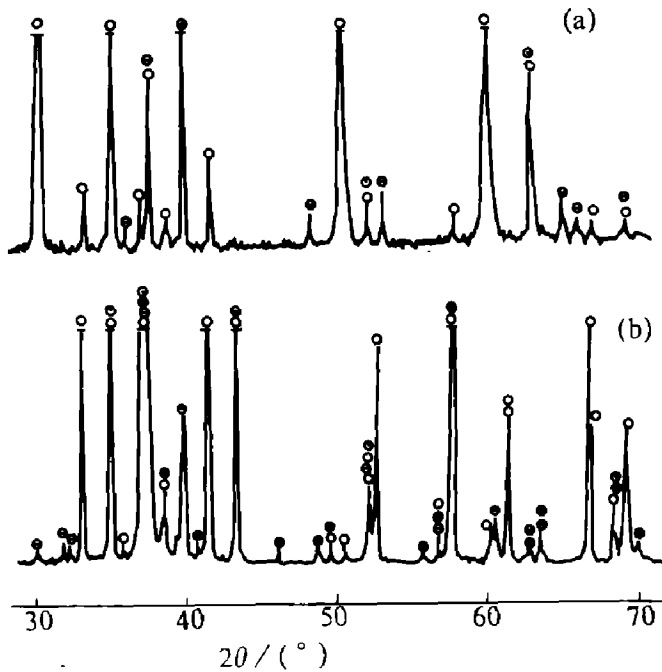


图6 AgInTi-氧化物陶瓷界面 X 射线衍射谱(CuK α)

○—合金样品与基板; ⊙—Ti₂O₃; ⊖—Ti₂O₃; ●—TiO₂

(a)—AgInTi-ZrO₂; (b)—AgInTi-Al₂O₃

着功分别为 0.1 Jm⁻² 与 0.06 Jm⁻²;

(3) 低 Ti 的 AgInTi 合金对 Al₂O₃ 的附着功大于该合金对 ZrO₂ 的附着功;

(4) AgInTi 合金与 Al₂O₃ 的界面反应相为 Ti₂O, TiO 和 TiO₂, 而该合金与 ZrO₂ 的界面相为 Ti₂O 和 TiO。

参考文献

- 1 Kapoor R R, Eagar T W. Metall Trans, 1989, 20B: 919.
- 2 洗爱平. 博士论文, 中国科学院金属研究所, 1991.
- 3 王景唐, 边茂恕, 曾孟仓. 金属学报, 1981, 17: 359.
- 4 横田胜, 福田修久, 永井宏等. 日本金属学会志, 1989, 53: 439.
- 5 Livey D T, Murray P. J Amer Ceram Soc, 1956, 39: 363.
- 6 铃木弘茂. エンシニアソケセウミツワヌCMC, 1983.
- 7 Kritsalis P, Coudurier L, Eustathopoulos N. J Mater Sci, 1991, 26: 3400.

(上接第 47 页)

就大多数冲压板材来说, 制件达到或是接近最大成形高度时, 展开毛坯的合理形状是图 3 所示的 γ 坯, 当 $0.5 \geq r/B > 0.1$ 时尤其如此。因此, 若制件按图 3 所示展开不为 γ 坯, 则属于可一次拉深成形的浅方盒形件, 也需计算制件的冲压拉深比 K_s 。否则, 当制件展开为 γ 坯时, 可根据圆筒形件的 K_{smax} , 按(15)式计算方盒形件的 K_{smax} 。若制件的 $K_s \geq K_{smax}$, 可一次拉深成形; 若制件的 $K_s > K_{smax}$, 则应多次拉深成形。

毛坯形状是影响成形极限的一个极其重要的因素。毛坯形状不同, 最大相对成形高度也不相同, 表 2 是三种不同毛坯形状的实际拉深结果。因此, 按本文计算 K_{smax} 并判断制件能否一次拉深成形, 必须是按图 3 所示的 γ 坯。

4 结论

(1) 与塑性加工力学中的其他方法相比, 滑移线场理论在数学上比较严谨、理论上比较完整、计算精度较高。用于板材冲压拉深的力学与变形分析, 被实际证明是一种非常有

效的手段;

(2) 基于滑移线场理论的分析结果定义的方盒形件冲压拉深比, 不仅有明确的物理概念, 而且有助于建立方盒形件与圆筒形件之间极限拉深比的关系, 对工程应用有重大的理论价值与实际意义;

(3) 依据本文的结果, 可由圆筒形件的极限拉深比 K_{smax} , 方便、准确地确定出不同 r/B 的方盒形件极限拉深比 K_{smax} , 为方盒形件冲压工艺设计提供可靠依据。

参考文献

- 1 罗曼诺夫斯基 B Л 著, 迟家骏译. 冷压手册. 北京: 中国工业出版社, 1957. 117.
- 2 李硕本主编. 冲压工艺学. 机械工业出版社, 1982. 127-128.
- 3 斯托罗热夫 M B 主编, 杨鸿勋译. 金属压力加工的理论基础. 北京: 科学出版社, 1962.
- 4 斯莱特 R A C 著, 王仲仁等译. 工程塑性理论及其在金属成形中的应用. 北京: 机械工业出版社, 1983. 226-228.
- 5 常志华等. 武汉工学院学报, 12(4): 57-62.
- 6 常志华等. 武汉工学院学报, 12(2): 38-44.
- 7 肖景容, 姜奎华主编. 冲压工艺学. 北京: 机械工业出版社, 1990. 81.