

Al/Ni 含能多层膜在 Al₂O₃ 陶瓷/不锈钢焊接中的应用

林凤洁 代波 任勇 张小伟 龙中敏

(西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室, 绵阳 621010)

文 摘 采用磁控溅射设备, 生长 AuSn 合金做焊料层、Al/Ni 含能多层膜做热量提供层, 实现了不锈钢和 Al₂O₃ 间的异质材料自蔓延高温扩散焊。利用 SEM、XRD 和 DSC 等测试手段表征 AuSn 合金和 Al/Ni 含能多层膜的微观形貌、相成分和放热量; 用万能试验机测试焊接接头的力学性能。结果表明, AuSn 合金的质量比基本达到 80:20, 而多层膜的层状结构清晰, 反应热达到 1 239 J/g。焊接实验结果表明, 仅使用 AuSn 焊料时, 剪切强度仅为 46 MPa, 在增加 Al/Ni 含能多层膜后, 其剪切强度可达 90 MPa, 强度提高了约一倍。焊接接头的界面显微形貌和相结构研究表明, 剪切强度的增强主要是 Al/Ni 多层膜提供了额外能量使得界面处的反应剧烈, 陶瓷金属化层与中间层的反应加剧, 形成了新的反应生成物。

关键词 Al/Ni 含能多层膜, 不锈钢和 Al₂O₃, 异质材料, 自蔓延高温扩散焊

中图分类号: TG454

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.XXXX.XX.001

Welding Properties of Al/Ni Energetic Multilayer Film in Heterogeneous Materials

LIN Fengjie DAI Bo REN Yong ZHANG Xiaowei LONG Zhongmin

(State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010)

Abstract The AuSn alloy was grown by magnetron sputtering as the solder layer and the Al/Ni energetic multilayer film was used as the heat supply layer to realize the heterogeneous soldering between stainless steel and Al₂O₃. The morphology and basic properties of the AuSn alloy and Al/Ni energetic multilayer films were investigated by SEM, XRD and DSC. The mechanical properties of the welded joints were tested by a universal testing machine. The result shows, the mass ratio of AuSn alloy is basically 80:20, and the layered structure of the multilayer film is clear, the heat of reaction reaches 1239 J/g. Studies have shown that only AuSn solder has a shear strength of 46 MPa. After increasing the Al/Ni energetic multilayer film, the shear strength can reach 90 MPa and the strength is increased by about one time. The microstructure and phase structure of the welded joints show that the increase of shear strength is mainly due to the additional energy provided by the Al/Ni multilayer film, which makes the reaction at the interface intense, and the reaction between the ceramic metallization layer and the intermediate layer is intensified, and new reaction products formed.

Key words Al/Ni energetic multilayer film, Stainless steel and Al₂O₃, Heterogeneous material, Self-propagating high temperature diffusion welding

0 引言

金属-陶瓷组合件近年来迅猛发展, 在航空航天及光电产业等领域得到越来越广泛的应用。焊接则是生产和加工金属-陶瓷组合件的一种重要手段, 然而在焊接过程中往往需要较高的温度但焊接接头强

度低, 因此研究金属-陶瓷的低温焊接技术显得尤为重要。近年来, 含能反应多层膜辅助焊接受到广泛关注。含能反应多层膜作为一种能源材料具有以下优点: 比表面积大、放热量大、热影响区小、产物单一、无污染等。目前, 含能反应多层膜主要集中在应用

收稿日期: 2019-12-22

基金项目: 四川省科技厅项目(2019YJ0448); 国家自然科学基金(11702263)

第一作者简介: 林凤洁, 1993 年出生, 硕士研究生, 主要从事先进电子薄膜制备及应用, 金属与陶瓷等异质材料的焊接研究。E-mail: Lin0706116@163.com

通讯作者: 代波, 教授, 博士研究生导师, 主要从事纳米磁性材料的物理化学方法制备及物性研究、磁性复合体系中电子运输研究以及与电磁波的相互作用研究。E-mail: daibo@swust.edu.cn

于高能换能元器件^[1-3]、电子封装^[4-6]、自蔓延焊接^[7-9]、自蔓延高温扩散焊等方面^[10-12]。其中Al/Ni含能反应多层膜以容易点燃、材料容易获得、反应传播速度快等优点倍受青睐。S. Simões等人使用Ti/Al、Ni/Ti或Al/Ni多层膜,分别对同种的TiAl合金与异种的TiAl合金的扩散焊接,研究认为多层膜的使用有效的降低了焊接TiAl合金所需的温度、压力和时间^[13-16]。易江龙等人使用Al/Ni多层膜自蔓延焊接了铜和氧化铝,成功焊接了铜和Al₂O₃陶瓷,接头强度约为26 MPa,认为Al/Ni多层膜的应用不仅降低了铜与Al₂O₃陶瓷的焊接温度,同时增大了焊接接头的力学强度^[17]。而龙中敏等人用Al/Ni多层膜在较低温度下成功焊接了铜和Al₂O₃陶瓷,接头达到高达88 MPa的剪切强度,有效降低了焊接的温度^[18]。目前研究方向主要是通过使用多层膜降低焊接的实验条件,对多层膜的调制周期对焊接接头性能的影响研究较少。

本工作选择Al/Ni含能反应多层膜作为辅助层,对Al₂O₃陶瓷和321奥氏体不锈钢这两种异质材料进行自蔓延高温扩散焊研究,通过分析321奥氏体不锈钢和Al₂O₃陶瓷焊接接头界面组织特点,探究不同调制周期Al/Ni多层膜对焊接接头力学强度的影响。

1 试验

1.1 母材准备

试验所用母材是表面经过抛光处理的Al₂O₃陶瓷

和321奥氏体不锈钢,不锈钢尺寸为5 mm×5 mm×10 mm,Al₂O₃陶瓷尺寸为5 mm×7 mm×10 mm。生长薄膜前将不锈钢和陶瓷依次用丙酮、去离子水、酒精超声清洗后干燥备用。

1.2 母材金属化处理及焊料多层膜制备

生长薄膜所用设备是由沈阳科学仪器股份有限公司生产的JGP-450A磁控溅射系统。首先在陶瓷上生长约100 nm的TiW膜和200 nm的Au膜,增大AuSn焊料与Al₂O₃陶瓷间的润湿性^[5,19]。然后在陶瓷和不锈钢上分别生长AuSn薄膜作为焊料,所使用的靶材是金片按照比例用银浆粘贴在锡靶上组成的自制靶材,通过增减金片的数量可以方便地改变AuSn薄膜中的金锡比例。本次实验中,生长的金锡焊料质量比参照商用Au₈₀Sn₂₀的比例来制备。最后在已生长了AuSn焊料的样品上生长Al/Ni含能多层膜,Al/Ni含能多层膜由铝靶和镍靶交替溅射生长,在溅射中,保证不锈钢侧最外层为Ni膜,而陶瓷侧最外层是Al膜。图1是Al₂O₃陶瓷和321奥氏体不锈钢生长薄膜的结构及简易焊接夹具示意图。通过文献调研^[20-21],调制周期在100 nm以下的多层膜,在焊接后对接头断面形貌和性能影响不大,因此本次实验选用调制周期相差较大的40和250 nm的多层膜用于研究。为了对比多层膜在焊接中的作用,制备了3种样品,结构参数如表1所示。

表1 薄膜厚度参数
Tab. 1 Parameters of films

样品	AuSn薄膜膜厚		Al/Ni多层膜				
	$d_1/\mu\text{m}$	原子比	单层Al薄膜厚度 $\lambda_{\text{Al}}/\text{nm}$	单层Ni薄膜厚度 $\lambda_{\text{Ni}}/\text{nm}$	调制周期 λ/nm	周期数 n	薄膜总厚度 $d_2/\mu\text{m}$
1	7.5	-	-	-	-	-	-
2	8	1:1	150	100	250	16	4
3	8	1:1	24	16	40	500	20

1.3 实验过程及测试

在所有薄膜制备完成后,将Al₂O₃陶瓷和不锈钢按图1所示用简易夹具装配,保证样品放置在夹具中间,使之受力均匀,然后将装配好的夹具放入管式炉中,在N₂气氛下以5 °C/min升温,达到900°C后保温

30 min,随炉冷却。使用DEKTAK-XT台阶仪测试薄膜的厚度;Tescan MAIA3扫描电镜(配备能谱分析仪)观察薄膜和焊接接头的微观形貌,使用能谱分析仪检测样品的元素分布和成分含量;X'Pert PRO X射线衍射仪用来测试分析样品的物相;DSC Q2000差示扫描量

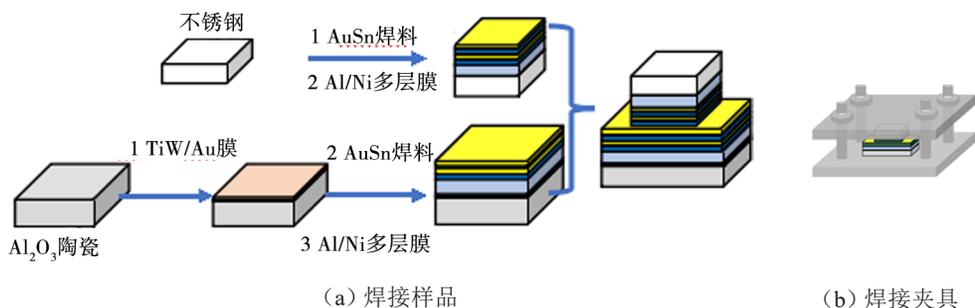


图1 焊接样品结构图和夹具示意图

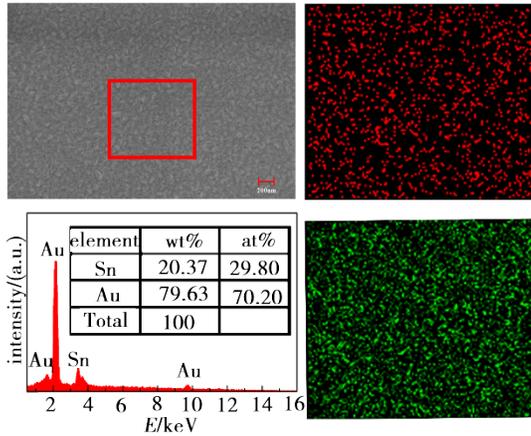
Fig. 1 Schematic diagram of welding sample structure and fixture

热仪测定多层膜的反应热;万能试验机测试焊接接头的剪切强度。

2 结果与讨论

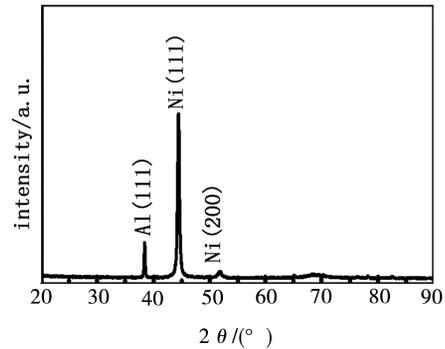
2.1 金锡焊料和多层膜的性能表征

为了表征 AuSn 焊料薄膜和 Al/Ni 多层膜的成膜质量,通过 SEM 和 XRD 对其进行了结构与性能表征。如图 2(a)所示, AuSn 焊料致密平整无空隙,结晶性好,晶粒大小均匀,能谱元素 mapping 分析得到

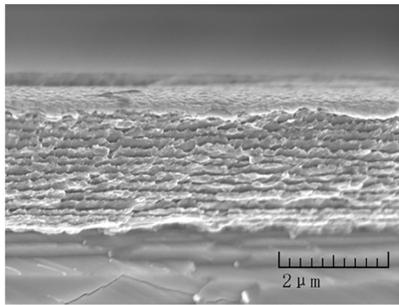


(a) AuSn 薄膜 SEM 及 EDS 图

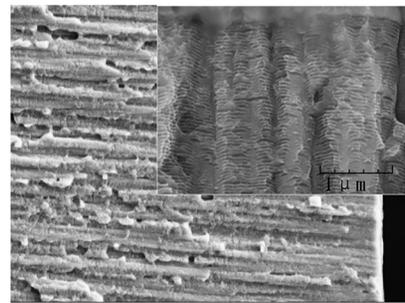
金和锡分布均匀,质量比为 79.63:20.37,接近商用 AuSn 焊料质量比。图 2(b)是 Al/Ni 多层膜测试的 XRD 图, Al/Ni 多层膜只包含 Al 和 Ni 单质,表明在使用磁控溅射生长的过程中并没有因发生预混现象而生成铝镍合金, Al、Ni 薄膜均沿 (111) 晶面择优生长。图 2(c)和(d)显示的是扫描电镜观测的多层膜断面结构图,可以看出, Al 和 Ni 膜呈平直层状且界面分明,薄膜生长紧密,均匀性较好。



(b) Al/Ni 多层膜 XRD 衍射图



(c) 调制周期 250 nm Al/Ni 多层膜 SEM 图



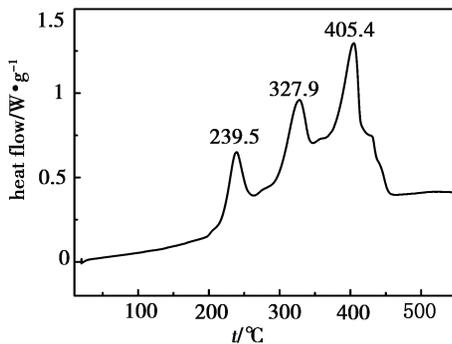
(d) 调制周期 40 nm Al/Ni 多层膜 SEM 图

图 2 AuSn 焊料和 Al/Ni 多层膜的 SEM 图和 XRD 图

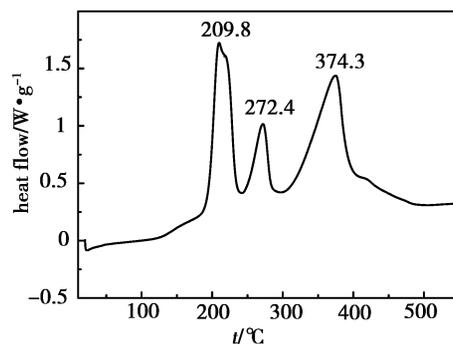
Fig. 2 SEM image and XRD pattern of AuSn solder and Al/Ni multilayer film

为了探究 Al/Ni 多层膜的反应热对焊接实验的影响,对其进行了热分析测试,结果见图 3。图 3(a)是调制周期为 250 nm 的 Al/Ni 多层膜 DSC 测试曲线,

反应放热量 1 239 J/g,是理论反应热(1 381.6 J/g)^[22]的 89.7%。L. MAJ. 等人研究表明, Al/Ni 多层膜放热曲线存在三大放热峰,每个放热峰对应着不同的反



(a) 调制周期 250nm



(b) 调制周期 40 nm

图 3 Al/Ni 多层膜在 5 °C/min 升温速率下的放热温度曲线

Fig. 3 Exothermic curve of Al/Ni multilayer film at 5 °C/min

应,这与我们的实验结果一致^[23]。图3(b)是调制周期为40 nm的DSC曲线,放热量1 017 J/g,是理论反应热的73.6%,反应过程与250 nm的Al/Ni多层膜相同。文献[24]表明,在薄膜沉积过程中发生Ni和Al原子的混合,从而促进沉积样品的小区域内AlNi的形成,在较小的调制周期薄膜中,沉积过程中形成的AlNi更为显著,调制周期越小,预混层比例越多,反应放热量越小。这与我们在实验中得到调制周期为40 nm的多层膜放热量少于250 nm的多层膜的结论一致。从两种不同调制周期的多层膜放热峰来看,250 nm多层膜第一个反应峰的高度较小且峰形连续,说明反应程度加剧,剧烈的反应可能会对焊接接头的性能造成影响。

2.2 Al/Ni多层膜反应扩散焊界面组织与力学性分析

图4(a)是样品2接头的微观形貌。为了易于描述,将焊接接头划分为5个区域:陶瓷区I;靠近陶瓷界面的反应层II;中间的反应层III;靠近不锈钢侧的反应层IV;不锈钢区V。很明显,II区和IV区呈现弯曲的界面,AuSn焊料分布不均匀且出现裂纹和孔洞。研究表明,调制周期较大的多层膜由于膜层较平整,

反应传播迅速,可能发生更严重的热爆炸,同时由于Al、Ni薄膜在反应过程的面积的收缩,导致接头内部可能出现裂纹,这不利于接头性能的稳定性^[25]。该结论与我们热分析和界面形貌分析的结果相一致。剧烈的反应导致AuSn焊料在反应过程中堆积在部分界面处,脆性的AuSn堆积可能减小接头的力学强度。

对比样品2与样品3的断面SEM图,样品3接头断面形貌较规整,如图4(b)所示。样品3整个断面没有裂纹和孔隙,IV区的AuSn焊料均匀平直,表明焊料和不锈钢焊接效果良好,而II区中陶瓷与反应层的分界线弯曲交错,但厚度基本均匀,这与样品2有很大的区别,从界面反应来看焊料和多层膜与陶瓷在界面发生剧烈的化学反应,反应物之间相互扩散,少量的AuSn沿着陶瓷的晶界扩散迁移,分布于Al₂O₃陶瓷的晶界上,填充了陶瓷内部的孔隙,增强了陶瓷与反应层的结合强度。铝镍元素有明显的带状分布,AuSn焊料弥散分布于焊缝两侧及多层膜之间,使接头的成分均匀化,将残余应力分散于接头中,增强了接头的强度。

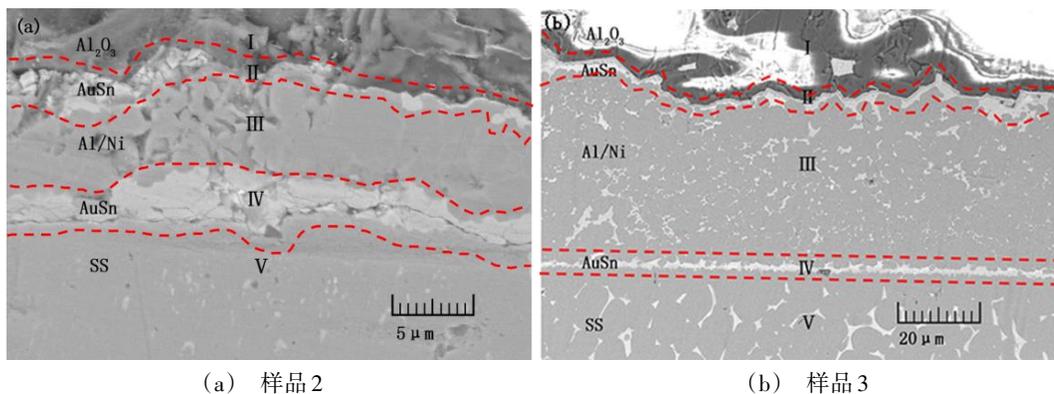


图4 焊接接头横断面微观形貌扫描图

分别对3个样品作了常温下的剪切强度测试,速率为0.2 mm/min,剪切强度分别为46、59.5、90 MPa,如图5所示。其中样品1从界面处断裂,由于界面层较薄,只有几个微米厚,起不到缓冲的作用,而且AuSn焊料的脆性较大,在力的作用下容易发生断裂。样品2和样品3的剪切力相较样品1有大幅提高,样品3的剪切强度甚至接近样品1的两倍。多层膜的厚度增加,反应层的厚度也随着增加,会阶段性的缓解残余应力,并改变了裂纹的传播方向,因此接头的断裂形式从反应层断裂变化为从母材Al₂O₃陶瓷处断裂(陶瓷剪切强度为100 MPa左右),增大了接头的强度^[26],剪切强度随着多层膜厚度的增加先增加后保持不变^[27-28]。而样品2扫描图中焊接界面处以及多层膜反应区域分布的裂纹,导致剪切强度比样品3较小。

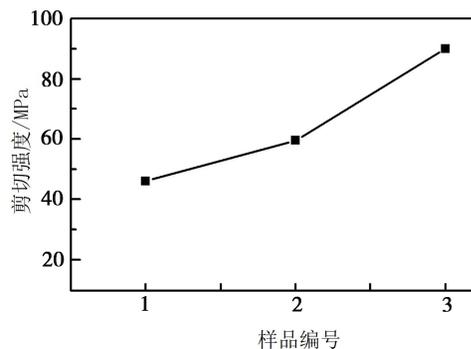


图5 焊接样品剪切强度

3 结论

采用AuSn焊料和Al/Ni含能反应多层膜实现了不锈钢和Al₂O₃陶瓷的焊接,当多层膜厚度的增加,接

头的剪切强度随之增加,剪切强度从46 MPa提高到了90 MPa。Al/Ni多层膜的调制周期影响体系放热量,其反应的程度严重影响接头的形貌及剪切强度,调制周期为250 nm的多层膜反应剧烈使得接头内部存在裂纹孔隙,是造成剪切强度减小的重要因素;调制周期为40 nm的多层接头界面致密无空隙,AuSn焊料弥散分布于接头界面处,有效地缓解了接头内部的残余应力,增大了接头的剪切强度,改变了接头的断裂方式。因此,合理调整Al/Ni多层膜的调制周期对于不锈钢和陶瓷的焊接有重大的影响。

参考文献

- [1] ZENG Q, WANG T, Li M, et al. Mechanism and characteristics on the electric explosion of Al/Ni reactive multilayer foils [J]. *Applied Physics Letters*, 2019, 115 (9): 093102.
- [2] 邱林俊, 胡云钦, 李东, 等. 基于电能的桥箔爆炸 FIRESET模型修正[J]. *火工品*, 2016, (1): 6-10.
- QIU L, HU Y, LI D, et al. Modification of FIRESET model of exploding foil based on energy [J]. *Initiators & Pyrotechnics*. 2016, (1): 6-10.
- [3] 金晓云, 胡艳, 沈瑞琪, 等. Al/Ni纳米复合含能材料的制备及其激光点火性能研究[J]. *爆破器材*, 2012, 41(3): 12-15.
- JIN X, HU Y, SHEN R, et al. Preparation and laser ignition studies of Al/Ni energetic nanocomposite [J]. *Explosive Materials* 2012, 41(3): 12-15.
- [4] ZHANG A, ZHOU Z, ZHU W, et al. Si/Si bonding based on self-propagating exothermic reaction [C]//2016 17th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). IEEE, 2016: 1180-1184.
- [5] HU S, ZHOU Z, LIU H, et al. Study on the microstructure of Si/solder/Si joint based on Al/Ni self-propagating exothermic reaction [C]//2017 18th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT). IEEE, 2017: 955-959.
- [6] QIU X, WANG J. Bonding silicon wafers with reactive multilayer foils [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2008, 141(2): 476-481.
- [7] 何金江, 徐学礼, 王越, 等. Ni/Al纳米金属箔自蔓延焊接钛/铜异种材料[J]. *焊接学报*, 2015 (1): 109-112.
- HE J, XU X, Wang Y, et al. Soldering titanium & copper with Ni/Al self-propagating multilayer foil [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2015 (1): 109-112.
- [8] MIYAKE S, KANETSUKI S, MORINO K, et al. Thermal property measurement of solder joints fabricated by self-propagating exothermic reaction in Al/Ni multilayer film [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2015, 54(6S1): 06FP15.
- [9] FAN J, SHI T, TAO X, et al. The Cu-Cu self-propagating reaction joining with different thickness of tin [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 735: 1189-1194.
- [10] RHEINGANS B, SPIES I, SCHUMACHER A, et al. Joining with reactive nano-multilayers: influence of thermal properties of components on joint microstructure and mechanical performance [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(2): 262.
- [11] ZHU W, WU F, WANG B, et al. Microstructural and mechanical integrity of Cu/Cu interconnects formed by self-propagating exothermic reaction methods [J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 128: 24-30.
- [12] ZHANG Y, YANG Y, Diffusion bonding of Cu-Cu with Al-Ni nano multilayers [J]. *Materials Transactions*, 2013, 54(6): 931-933.
- [13] SIMÕES S, VIANA F, RAMOS A S, et al. TEM and HRTEM characterization of TiAl diffusion bonds using Ni/Al nanolayers [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2015, 21 (1): 132-139.
- [14] SIMÕES S, VIANA F, RAMOS A S, et al. Characterization of TiAl diffusion bonds using Ni/Ti nanolayers [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2016, 22(S4): 54-55.
- [15] SIMÕES S, VIANA F, RAMOS A, et al. Microstructural characterization of dissimilar Titanium alloys joints using Ni/Al nanolayers [J]. *Metals*, 2018, 8(9): 715.
- [16] SIMÕES S, VIANA F, RAMOS A S, et al. Diffusion bonding of TiAl to Ti6Al4V using nanolayers [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2018, 27(10): 5064-5068.
- [17] YI J, ZHANG Y, HU H, et al. Characterization of Al/Ni nanoscale multilayer used for Transient-Liquid-Phase bonding of copper and Al₂O₃ ceramic [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(11): 2593-2596.
- [18] LONG Z, DAI B, TAN S, et al. Transient liquid phase bonding of copper and ceramic Al₂O₃ by Al/Ni nano multilayers [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(18): 17000-17004.
- [19] RHEINGANS B, SPIES I, SCHUMACHER A, et al. Joining with reactive nano-multilayers: influence of thermal properties of components on joint microstructure and mechanical performance [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(2): 262.
- [20] WANG J, BESNOIN E, KNIO O M, et al. Investigating the effect of applied pressure on reactive multilayer foil joining [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52(18): 5265-5274.
- [21] HODULOVA E, RAMOS A S, KOLENAK R, et al. Characterization of ultrasonic soldering of Ti and Ni with Ni/Al reactive multilayer deposition [J]. *Welding Technology Review*, 2019, 91(9): 51-57.
- [22] FISCHER S H, GRUBELICH M C. Theoretical energy release of thermites, intermetallics, and combustible metals [R]. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US), 1998.
- [23] MAJ Ł, MORGIEL J, SZLEZYNGER M, et al. Effect of low and high heating rates on reaction path of Ni (V)/Al multilayer [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 193: 244-252.
- [24] SIMÕES S, VIANA F, RAMOS A S, et al. Intermixing in Ni/Al multilayer thin films [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2009, 15(S3): 75-76.
- [25] ZHANG Y P, YI J L, LUO Z Y, et al. Structural view study on diamond and copper bonding with AlNi micro/nano multilayers [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43 (11): 2597-2601.
- [26] ZHANG Y, ZOU G, LIU L, et al. Vacuum brazing of alumina to stainless steel using femtosecond laser patterned periodic surface structure [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 662: 178-184.
- [27] WANG J, BESNOIN E, KNIO O M, et al. Effects of physical properties of components on reactive nanolayer joining [J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(11): 114307.
- [28] WANG J, BESNOIN E, DUCKHAM A, et al. Joining of stainless-steel specimens with nanostructured Al/Ni foils [J]. *Journal of Applied Physics*, 2004, 95(1): 248-256.