

文章编号: 1004-0609(2006)11-1955-05

Ti-Zr-Ni-Cu 非晶钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷的连接强度^①

蒋志国, 邹家生

(江苏科技大学 先进焊接技术省级重点实验室, 镇江 212003)

摘 要: 采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷, 研究钎焊工艺参数对界面反应层和接头连接强度的影响。结果表明: 随着钎焊时间的增加和钎焊温度的提高, 接头弯曲强度都表现出先上升后下降的趋势; 钎焊工艺参数对连接强度的影响主要是由于影响反应层厚度所致; 在相同钎焊工艺条件下, 采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶态钎料和晶态钎料相比, 其接头连接强度提高了 84%。

关键词: Ti-Zr-Ni-Cu; 非晶钎料; Si_3N_4 陶瓷; 连接强度

中图分类号: TG 406

文献标识码: A

Joint strength of Si_3N_4 brazed with Ti-Zr-Ni-Cu amorphous brazing alloy

JIANG Zhiguo, ZOU Jia-sheng

(Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology,
Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Si_3N_4 ceramic was brazed with Ti40Zr25Ni15Cu20 amorphous filler metal, the effect of brazing processing parameters on interfacial microstructure and joint strength was discussed. The results show that the joint strength first increases then descends with the increase of brazing time and brazing temperature, and the influence on joint strength is carried out by reaction layer thickness. Under the same experiments conditions, the joint strength brazed with amorphous filler metal is enhanced by 84% compared with the crystalline filler.

Key words: Ti-Zr-Ni-Cu; amorphous filler metal; Si_3N_4 ceramic; joint strength

Si_3N_4 陶瓷由于其独特的物理、化学和力学性能而被广泛应用于工程领域^[1]。实现 Si_3N_4 陶瓷与 Si_3N_4 陶瓷的连接也显得尤为重要。采用活性钎料钎焊连接 Si_3N_4 陶瓷可以说是连接 Si_3N_4 陶瓷方法中最简单也是最可靠的方法之一^[2], 钎料的选择是活性钎焊的关键, 它必须能够润湿陶瓷^[3]。目前发展比较成熟的钎焊陶瓷的活性钎料主要集中在 Ag-Cu-Ti 系列钎料。但是, Ag-Cu-Ti 钎料熔点不高, 焊后接头的使用温度不超过 773 K, 因此, 研制一种高温下钎焊陶瓷的活性钎料已成为本领域的重要研究课题之一^[4]。

同一成分钎料, 同一种钎焊工艺参数, 由于钎

料制造工艺的不同会导致钎焊后接头的弯曲强度相差很大。文献[5-8]研究了不同制造工艺钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷获得钎焊接头连接强度, 其中急冷钎料获得的接头连接强度最高, 故有必要对钎料的制造工艺进行深入研究。从本质上看, 尽可能提高钎料合金的纯度和内部组织的致密性、均匀性, 尽量减少钎料中本身的组织缺陷能进一步提高接头的强度。

自 1979 年 D'Silva 申请第一个非晶态钎料专利以来, 非晶态材料在焊接领域中的研究和应用不断加快^[9]。本文作者采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶钎料连接 Si_3N_4 陶瓷, 研究了钎焊工艺参数对界面反

① 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2003045); 江苏省高校自然科学基金资助项目(06KJB430028)

收稿日期: 2006-06-05; 修订日期: 2006-10-08

通讯作者: 蒋志国; 电话: 0511-5865742; E-mail: jzgone@gmail.com

应层和连接接头四点弯曲强度的影响; 比较了晶态和非晶态钎料对钎焊接头连接强度的影响。

1 实验

实验采用清华大学提供的热压复合 Si_3N_4 陶瓷, 尺寸为 $16\text{ mm} \times 16\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 。非晶钎料在中国科学院沈阳科仪所研制的 HVDS-II 高真空单辊甩带机上制得(厚度为 $(20 \pm 0.5)\text{ }\mu\text{m}$)^[10]。连接前将陶瓷待连接表面用粒度 $3.5\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石研磨膏研磨, 非晶箔带用 800# 金相砂纸磨平。上述材料均在丙酮溶液中分别进行超声波清洗 20 min, 取出吹干, 并按 Si_3N_4 /钎料/ Si_3N_4 的顺序装配于钎焊夹具中, 放入真空炉中进行钎焊。连接过程真空度不低于 $2 \times 10^{-2}\text{ Pa}$, 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$, 完成连接后以 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 的冷却速度降至 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 最后随炉冷却至室温。

连接后, 沿垂直于连接界面方向切开接头并制备成金相试样, 在 JEOL-6480 扫描电镜上对连接界面区的微观形貌进行观察。将连接试样加工成 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 32\text{ mm}$ 的四点弯曲试样, 在 CMT5205 电子万能试验机上测定室温下接头的四点弯曲强度。实验参照 GB6569-86《工程陶瓷弯曲强度试验方法》进行, 实验结果为 3 个试样的平均值。

2 结果与分析

2.1 钎焊工艺对连接强度的影响

图 1 所示为采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶态钎料, 在 120 min 的钎焊保温时间下, 钎焊温度对 Si_3N_4 陶瓷接头弯曲强度的影响。结果表明, 随着钎焊温度的升高, 强度迅速升高, 到 1323 K 时四点弯曲强度最高达到 160 MPa , 此后又下降, 到 1373 K 时其四点弯曲强度为 101 MPa 。

图 2 所示为采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶态钎料, 在 1323 K 的钎焊温度下, 钎焊时间对 Si_3N_4 陶瓷接头强度的影响。结果表明, 当钎焊时间为 120 min 时, 强度最高达到 160 MPa ; 当钎焊时间为 180 min 时, 其强度却降低到 91 MPa 。

2.2 反应层厚度对连接强度的影响

陶瓷与金属钎料是化学键全然不同的 2 种材料, 其物理、化学性能存在很大的差异, 许多研究

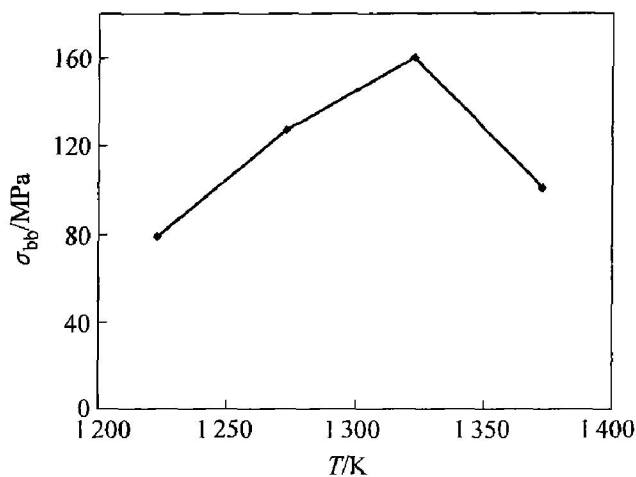


图 1 钎焊温度对接头连接强度的影响

Fig. 1 Effect of brazing temperature on bending strength

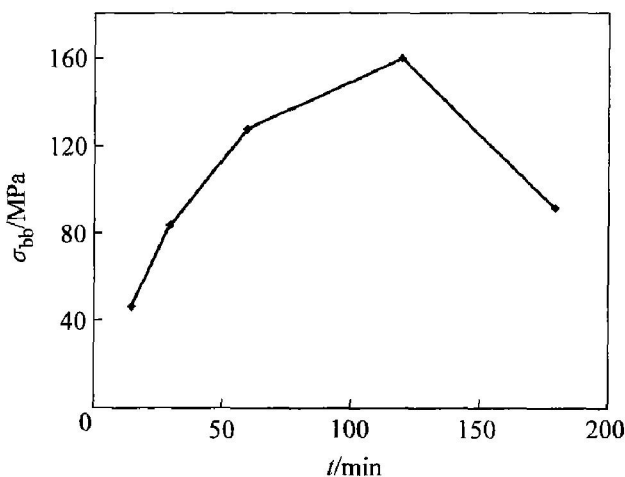


图 2 连接时间对接头强度的影响

Fig. 2 Effect of holding time on bending strength

表明^[11-13], 在 2 种材料之间发生界面反应形成一定厚度的反应层是实现可靠连接不可缺少的条件。

图 3 所示为在相同钎焊时间不同钎焊温度下 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti40Zr25Ni15Cu20}$ 的界面微观结构。由图可见, 随温度升高, 反应层明显增厚。钎焊温度为 1223 K 时, 其反应层的厚度约为 $2.6\text{ }\mu\text{m}$; 钎焊温度为 1323 K 时, 反应层的厚度约为 $6.7\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 4 所示为在 1273 K 的钎焊温度下不同钎焊时间的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti40Zr25Ni15Cu20}$ 界面微观结构。可以看出, 反应层厚度随钎焊时间的增加而变厚, 当钎焊时间为 15 min 时, 反应层很薄且很不均匀, 只有约 $2.3\text{ }\mu\text{m}$; 当钎焊时间为 30 min 时, 其反应层厚度增加到约 $3.4\text{ }\mu\text{m}$ 。对比图 3 和图 4 可知, 提高钎焊温度对反应层增厚的影响远大于延长钎焊保温时间的影响。

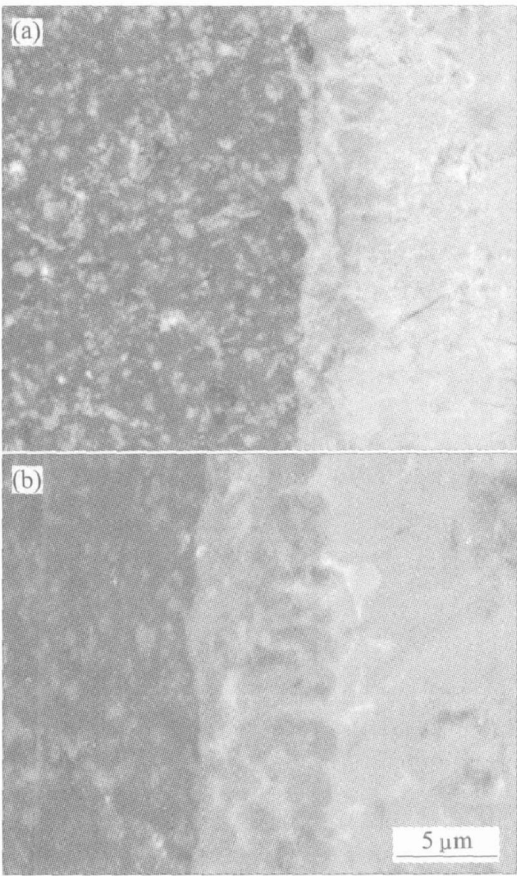


图 3 Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20 不同钎焊温度的界面微观结构

Fig. 3 Microstructures of interface at different brazing temperatures
(a) —1 223 K; (b) —1 323 K

研究表明^[14]：反应界面反应程度和界面接合性能的反应层厚度，是影响接头强度的重要参量。由于它受钎焊工艺参数如温度和时间等的影响，易于测量和控制，因而从理论上探讨它与界面微观结构和界面强度的关系具有十分重要的工程应用价值。从连接界面的微观结构看，在低的钎焊温度或较短的钎焊时间下，反应层厚度很薄，Si₃N₄/反应层界面非常平齐，界面结合力不是很强，连接强度也相对较低，随钎焊时间延长或钎焊温度提高，使界面反应更为剧烈，反应层增厚的同时，陶瓷/反应层(TiN 层)界面逐步变得凹凸不平。界面几何特征的变化会导致界面强度的变化。一是这种凹凸状的界面有利于增加机械结合力；二是随界面不平度的增加，使 Si₃N₄ 与 TiN 之间的接触面积也随之增大，从而提高整个界面的化学结合力。

随界面反应进行，如果仅仅是陶瓷/反应层界面凹凸量的变化，可能难以对界面强度产生如此明显的影响。伴随界面反应进行，不仅仅是反应层增厚和界面凹凸量增大，更重要的是陶瓷/反应层界

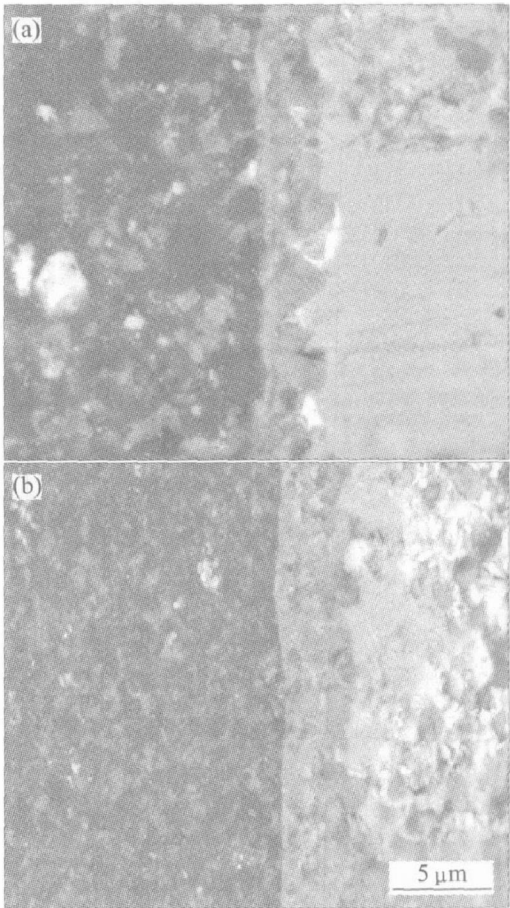


图 4 Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20 不同钎焊时间的界面微观结构

Fig. 4 Microstructures of interface for different brazing times
(a) —15 min; (b) —30 min

面和反应层本身逐步得到致密化，后者可能才是影响界面强度的关键所在。这说明对于特定的陶瓷/金属反应系统和连接方法，反应层厚度与界面致密度(界面强度)之间应该具有一定的对应关系。反应初期形成的 Si₃N₄/TiN 界面和 TiN 层都不够致密，很难期望这种界面有高的界面强度，一方面微观孔洞的存在减小了界面实际接触面积，降低了化学结合力；另一方面，界面处的微观孔洞作为一种初始存在的缺陷，加剧了外载在界面处的应力集中，使抵抗界面断裂的能力大大降低。但反应层的过分生长，反而将降低接头强度，这主要是由于陶瓷/反应层连接界面上热膨胀不匹配产生的残余应力增大所导致。

2.3 晶态和非晶态钎料对 Si₃N₄ 陶瓷接头连接强度的影响

图 5 所示为 Ti40Zr25Ni15Cu20 晶态和非晶钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷连接强度的对比。由图可知，在

钎焊温度为 1 223 K, 钎焊时间为 120 min 时, Ti40Zr25Ni15Cu20 晶态钎料连接 Si_3N_4 陶瓷的四点弯曲强度几乎为零, 而采用非晶钎料连接的接头强度为 79 MPa; 在 1 323 K, 保温 120 min 时, 用晶态 Ti40Zr25Ni15Cu20 钎料连接的 Si_3N_4 陶瓷连接强度为 87 MPa, 而采用非晶钎料的连接接头其强度达到 160 MPa。

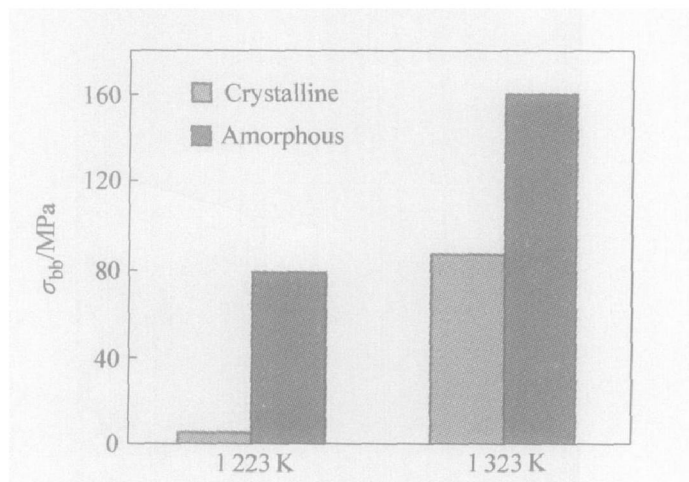


图 5 晶态和非晶态 Ti40Zr25Ni15Cu20 钎料对接头强度的影响

Fig. 5 Effect of forms of Ti40Zr25Ni15Cu20 and brazing temperature on joint strength

采用非晶态钎料钎焊的接头强度远高于晶态钎料, 其主要原因在于它们的钎缝组织冶金质量及钎焊接头区域母材和钎料相互作用的程度不同, 钎焊规范相同时, 非晶态钎料钎焊接头区域元素的扩散深度及分布的均匀程度均大于晶态钎料^[15]。此外, 在晶态钎料钎缝中还常常存在夹杂等缺陷, 这些夹杂处于钎缝中心位置, 是在钎缝由界面向中心位置凝固结束时产生的。钎缝中的夹杂等缺陷在受载时, 相当于裂纹源, 必然造成应力集中而首先发生局部破坏, 从而导致整个接头强度的急剧降低^[14]。非晶态钎料所含杂质和气体较晶态钎料少得多, 不存在上述问题, 加上元素的扩散深度和组织的均匀化程度高, 非晶态这种热力学非稳态组织有利于加速高温钎焊过程中原子的扩散和界面反应, 降低了连接所需的温度, 从而减小接头中的残余应力和提高接头强度^[10, 16]。

3 结论

1) 在 1 323 K, 保温 120 min 钎焊条件下, 采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶态钎料对 Si_3N_4 陶瓷进行钎焊连接, 接头连接强度达到最大值 160 MPa, 钎

焊温度过高或过低、钎焊时间过长或过短均导致接头强度下降。

2) 对应连接强度有一最佳反应层厚度, 连接工艺参数对连接强度的影响是通过对反应层厚度的影响体现的。

3) 在相同的实验条件下, 采用 Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶态钎料和晶态钎料相比, 其接头连接强度提高了 84%。

REFERENCES

- [1] Zhoua F, Panb J, Chena K. Liquid-phase bonding of silicon nitride ceramics using $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ mixtures [J]. *Materials Letters*, 2004, 58: 1383 - 1386.
- [2] El-Sawy A H, Fahmy M F. Brazing of Si_3N_4 ceramic to copper [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 77: 266 - 272.
- [3] Blugan J, Kuebler J R J. Properties and fractography of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ceramic joined to steel with active single layer and double layer braze filler alloys [J]. *Acta Materialia*, 2004, 52: 4579 - 4588.
- [4] 邹家生, 吴 斌, 赵其章, 等. 活性 Cu-Ni-Ti 钎料对 Si_3N_4 陶瓷浸润性的影响 [J]. *华东船舶工业学院学报*, 2000, 14(4): 77 - 82.
ZOU Jiasheng, WU bin, ZHAO Qizhang, et al. Wetting ability of Cu-Ni-Ti active brazing alloy on Si_3N_4 ceramic [J]. *Journal of East China Shipbuilding Institute*, 2000, 14(4): 77 - 82.
- [5] 熊华平, 万传庚, 周振丰. Cu-Ni-Ti 合金钎料对 Si_3N_4 陶瓷的润湿和连接 [J]. *金属学报*, 1999, 35(5): 527 - 530.
XIONG Huaping, WAN Chuan-geng, ZHOU Zheng-feng. Wetting and joining between Si_3N_4 ceramic and Cu-Ni-Ti alloy brazing filler [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, 35(5): 527 - 530.
- [6] WAN Chuan-geng, XIONG Huaping, ZHOU Zheng-feng. Joining of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ with CuNiTiB paste brazing filler metals and interfacial reactions of joints [J]. *J Mater Sci*, 1999, 4(12): 3013 - 3019.
- [7] 熊华平. CuNiTi 急冷钎料对 Si_3N_4 陶瓷的连接 [J]. *中国有色金属学报*, 1999, 9(4): 764 - 768.
XIONG Huaping. Joining of Si_3N_4 to Si_3N_4 using rapidly-solidified Cu-(5-25)Ni-(16-28)TiB brazing filler foils [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1999, 9(4): 764 - 768.
- [8] Wan C G, Xiong H P, Zhou Z F. Joining of Si_3N_4 to 1.25Cr0.5Mo steel using rapidly solidified CuNiTiB

- foils as brazing filler metals[J]. *Welding J*, 1997, 76 (12): 522s - 525s.
- [9] 邹家生, 许志荣, 初雅杰, 等. 非晶态焊接材料的特性及其应用[J]. *材料导报*, 2004, 18(4): 17 - 26.
ZOU Jiasheng, XU Zhirong, CHU Yajie, et al. The characteristics and the use of amorphous welding materials[J]. *Materials Review*, 2004, 18(4): 17 - 26.
- [10] 邹家生, 许志荣, 蒋志国, 等. TiZr-NiCu 非晶钎料的制备和性能[J]. *焊接学报*, 2005, 26(10): 51 - 53.
ZOU Jiasheng, XU Zhirong, JIANG Zhiguo, et al. The preparation and performance of TiZr-NiCu amorphous brazing alloy[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2005, 26(10): 51 - 53.
- [11] 洗爱平. 金属-陶瓷界面润湿和结合机制[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 1991.
XIAN Aiping. Interface Wetting and Bonding Mechanism Between Metal and Ceramic[D]. Shenyang: Institute of Metal Research of Chinese Academy of Sciences, 1991.
- [12] Tamai T, Naka M. Ag effect on microstructures and strength of Si₃N₄ joint brazed with Cu-Ag-Ti filler metals[J]. *Mater Sci Lett*, 1996, 15: 1353 - 1354.
- [13] Tamai T, Naka M. Ti effect on microstructures and strength of Si₃N₄/ Si₃N₄ and SiC/ SiC joint brazed with Cu-Ag-Ti filler metals[J]. *Mater Sci Lett*, 1996, 15: 1203 - 1562.
- [14] 陈 铮. 陶瓷和陶瓷(金属)部分瞬间液相连接的界面反应模型和连接强度研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1997.
CHEN Zheng. Numerical Simulation and Model in Partial Liquid Phase Bonding of Ceramic and Ceramic (metal) and the Bonding Strength Study[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 1997.
- [15] 张新平. 镍基非晶态钎料的钎焊过程及工艺参数优化[D]. 西安: 西安交通大学, 1993.
ZHANG Xinping. The Brazing Process and Parameters Optimizing of Nickel Based Amorphous Brazing Alloy[D]. Xi'an: Xi'an Jiaotong University, 1993.
- [16] Wan C G, Xiong H P, Zhou Z F. Joining of Si₃N₄/ Si₃N₄ with Cu-Ni-Ti-B paste brazing filler metals and interfacial reactions of the joints[J]. *Mater Sci*, 1999, 34: 3013 - 3019.

(编辑 陈爱华)