

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Ni/Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 部分 瞬间液相连接接头的强度与断裂<sup>①</sup>

陈 铮 赵其章 吴 斌  
(华东船舶工业学院焊接系, 镇江 212003)

许金泉 李志章  
(浙江大学材料系, 杭州 310027)

眭润舟 楼宏青  
(华南理工大学机械系, 广州 510641)

**摘 要** 在温度为 1 273~ 1 423 K、时间为 0. 9~ 7. 2 ks 和 0. 1 MPa 压应力的条件下进行了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Ni/Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的部分瞬间液相连接, 结合 SEM, EDS 和 XRD 测试结果, 分析了连接温度和时间对接头常温四点弯曲强度和断裂方式的影响。通过用反应层厚度来表征界面强度, 用  $\sigma_{0\max}^{\text{Res}}$  来评价近界面陶瓷断裂, 用  $\sigma_0^{\text{Res}}$  来评价界面断裂, 建立了界面强度、陶瓷强度和残余应力与接头强度和三种断裂类型的关系模型。

**关键词** 界面强度 接头强度 残余应力

**中图法分类号** TG453

陶瓷与金属的晶体结构、物理和力学性能相差悬殊, 这些不相容性会突出地反映到连接界面上。影响界面和接头强度的因素很多, 材料工作者注重研究影响界面结构的因素, 如钎料成分<sup>[1, 2]</sup>、连接方法与参数<sup>[3, 4]</sup>和材料种类(包括陶瓷、金属和中间层)<sup>[4, 5]</sup>; 而在力学、特别是在近年发展起来的界面力学分析中, 则通过连接界面的简化, 重点研究影响强度的力学因素(试样形状、尺寸、加载方式和残余应力等)<sup>[6, 7]</sup>。人们基于 FEM 或 BEM 计算结果, 提出在陶瓷与金属之间设置中间缓冲层(如 Ni, Cu 或可阀合金)来减小残余应力、提高连接强度<sup>[4, 7]</sup>。但上述中间层不适用于用 Ag-Cu-Ti 等钎料的钎焊, 原因是 Cu 或 Ni 向钎料中溶解降低了活性元素 Ti 的活度, 导致 Ti 与陶瓷的界面反应不充分, 降低界面强度, 因而也就不可能期望用 Ni 或 Cu 作中间层来改善接头强度<sup>[8, 9]</sup>。此外, 一些实验表明<sup>[10, 11]</sup>, 界面反应层厚度适中时接头强度最高, 但对其机理还

缺少足够的认识。

部分瞬间液相连接(Partial transient liquid-phase bonding)是近年发展起来的连接陶瓷的新方法。该方法不同于钎焊和固相扩散连接, 通过选择适当的多层中间层, 可以实现陶瓷之间的高强度连接<sup>[12]</sup>。为能全面地理解界面强度和残余应力影响接头强度和断裂过程的本质, 本文从界面反应和残余应力两方面对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Ni/Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 部分瞬间液相连接(PTLP)接头的强度和断裂进行研究, 提出接头强度和断裂方式与界面强度、残余应力和陶瓷本身强度之间的关系模型。

## 1 实验材料与方法

实验采用清华大学研制的热压复合 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷, 尺寸为 19 mm × 19 mm × 8 mm, 平均室温四点弯曲强度为 600~ 700 MPa, Ti 箔和 Ni

① 收稿日期: 1998- 10- 20; 修回日期: 1999- 04- 01 陈 铮, 36 岁, 博士, 副教授

的厚度分别为  $20\ \mu\text{m}$  和  $0.8\ \text{mm}$ , 连接温度和时间分别为  $1273\sim 1423\ \text{K}$  和  $0.9\sim 7.2\ \text{ks}$ , 连接压力为  $0.1\ \text{MPa}$ 。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$  PTLP 连接接头的制备方法详见文献[12]。连接后参照 GB6569-86“工程陶瓷弯曲试验方法”测试接头常温四点弯曲强度, 对断裂路径和断口表面进行宏观和微观观察(SEM), 对有些试样的断口表面进行 XRD 分析以从微观上确定断裂类型。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 连接强度

图1和图2分别为连接温度(连接时间为  $3.6\ \text{ks}$ )和连接时间(温度为  $1323\ \text{K}$ )对接头强度和反应层厚度的影响。接头强度随连接温度或时间增加、反应层增厚而显著增高; 但温度过高或时间过长使反应层过分生长时, 强度又有所下降。

### 2.2 断裂路径

断裂路径示意图如图3所示。断裂类型 I 为  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  反应层<sup>[13]</sup>界面断裂(图3(a)), 断口平齐(图4(a)), 与其对应的连接强度低, 连接温度低或时间短时发生此类断裂。此时接头强度即为  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  的界面强度。从图2可

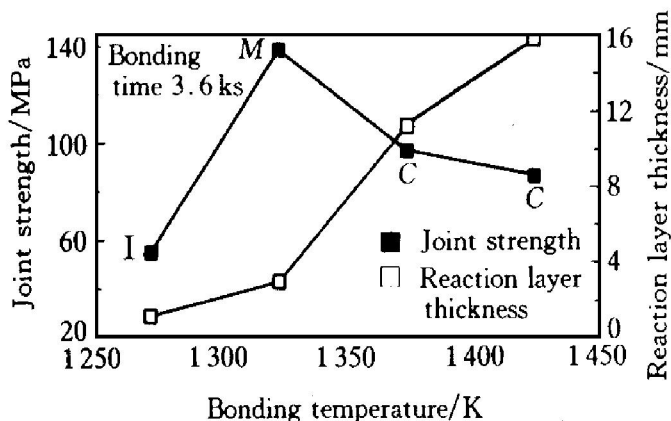


图1 连接温度对接头强度和反应层厚度的影响

Fig. 1 Effects of bonding temperature on joint strength and reaction layer thickness

I—Interface fracture;

M—Mixed fracture of interface and ceramic;

C—Fracture in ceramic near interface

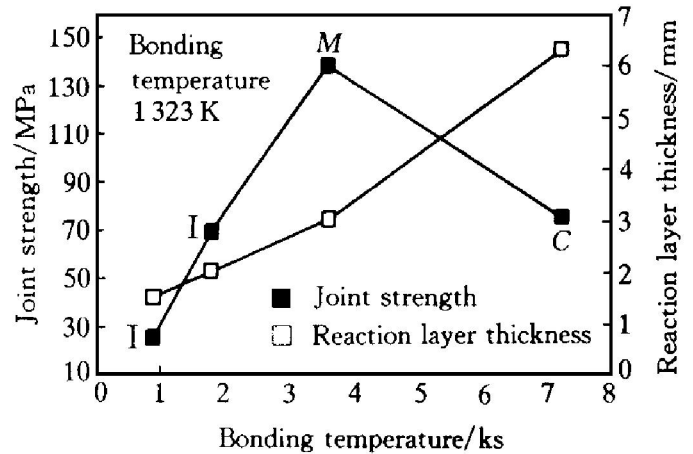


图2 连接时间对接头强度和反应层厚度的影响

Fig. 2 Dependence of joint strength and reaction layer thickness on bonding time

I—Interface fracture;

M—Mixed fracture of interface and ceramic;

C—Fracture in ceramic near interface

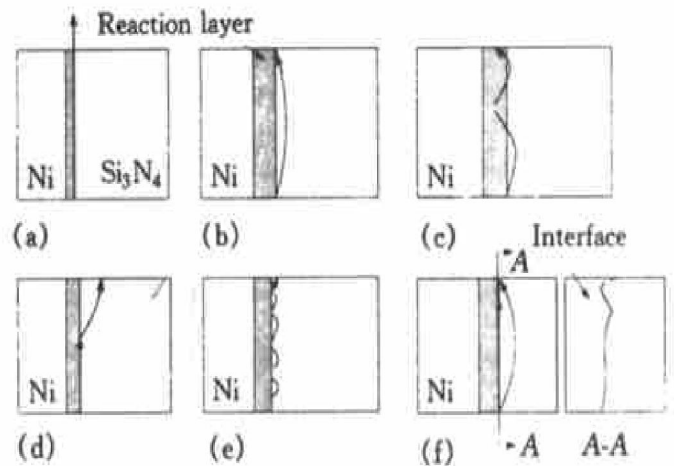


图3 断裂路径示意图

Fig. 3 Schematic diagram illustrating four types of fracture (I ~ IV) in bending tests

(a) — I, interface fracture;

(b) — II and (c) III, fracture in ceramic near interface and in reaction layers;

(d) — IV-1, (e) — IV-2 and (f) — IV-3, mixed fracture of interface and ceramic

看出, 连接时间从  $0.9\ \text{ks}$  增至  $1.8\ \text{ks}$ , 界面强度明显提高。

断裂类型 IV 为混合断裂, 特征是断裂既发生在界面、也发生在近界面的陶瓷中, 连接强度高, 仅在  $1323\ \text{K}$  连接  $3.6\ \text{ks}$  的接头中发生。混合断裂有 3 种形式: (1) 裂纹先从界面启裂

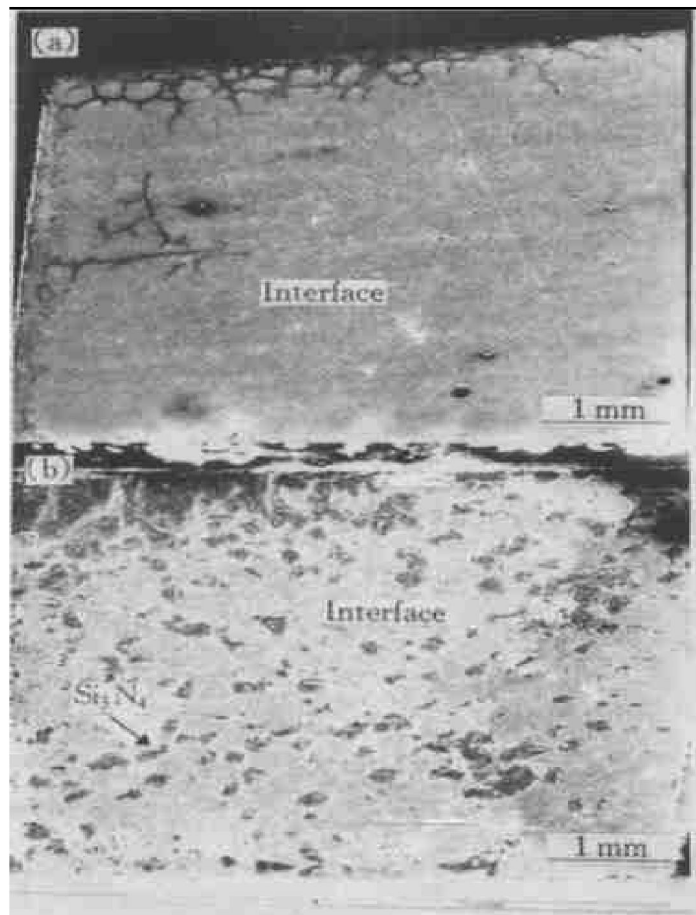


图4 界面断裂和混合断裂的断口宏观形貌

**Fig. 4** Macrographs of fractured surface in joint bonded at 1323 K for holding time of 0.9 ks (a) and 3.6 ks (b)

并沿界面扩展, 然后改变方向扩展进入陶瓷断裂类型 II 为近界面陶瓷断裂。断裂时裂纹从界面端部(界面与试样外表面的交线)与界面呈一夹角启裂, 然后在近界面陶瓷中扩展, 整个断裂路径呈弧线状(图 3(b)); 文献[14]称此类断裂为第二类断裂, 连接强度也较低(且比陶瓷本身的强度低得多), 反映了连接残余应力的影响。断裂类型 III 与类型 II 相似, 区别在于还部分地断裂在反应层中(图 3(c))。连接温度高或时间长时发生 II 和 III 类断裂。中尾<sup>[11]</sup>也曾发现过厚的反应层中易产生缺陷, 导致反应层断裂(图 3(d)); (2) 裂纹在扩展过程中多次发生从界面 → 陶瓷 → 界面 → 陶瓷的转折(图 3(e)), 这时在断口金属侧表面呈金黄色的基体上粘附着若干分散分布的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  小块(图 4(b)), Cho 等<sup>[15]</sup>在用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊  $\text{Al}_2\text{O}_3$  时也曾发现此种断裂; (3) 一半是界面断裂,

另一半为陶瓷断裂(图 3(f))。

### 2.3 断口分析

1323 K 连接 0.9 ks 和 3.6 ks 的接头断口反应层表面 SEM 微观形貌示于图 5。前者为界面断裂, 反应层表面存在许多微观孔洞, 表明反应层本身和界面都不够致密; 后者为混合断裂, 在其反应层增厚的同时, 微观孔洞基本消失, 陶瓷/反应层界面变得致密。由于在 1323 K 连接时间更长(7.2 ks 或更长)的试样断裂完全出现在陶瓷内, 没有对反应层与陶瓷的界面结合情况进行分析, 但在界面端部附近陶瓷和反应层中发现一些微裂纹<sup>[12]</sup>。表明反应层过厚时会导致反应层脆化并增大残余应力, 降低接头强度。

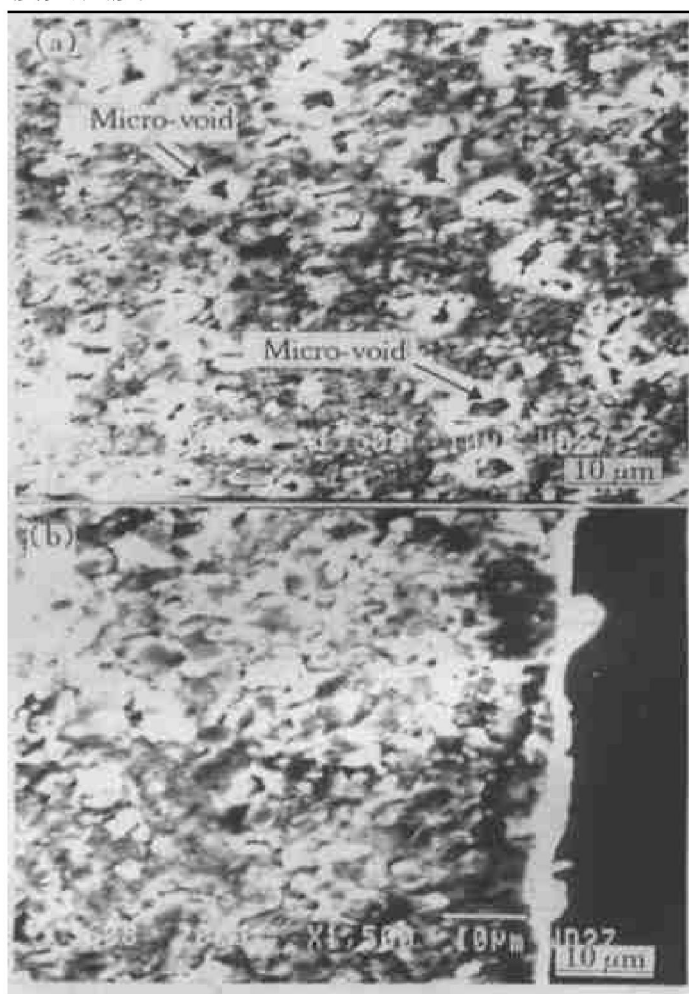


图5 界面断裂(a)和混合断裂(b)的反应层表面微观形貌

**Fig. 5** SEM micrographs of reaction layer surface of interface fracture (1323 K for 0.9 ks) (a) and mixed fracture(1323 K for 3.6 ks) (b)

## 2.4 残余应力解析与评价

### 2.4.1 残余应力边界元(BEM)解析

由于中间层 Ni 与其两侧  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的物理性能相差极大, 显然会产生很大的残余应力(这时 Ni 不是作为陶瓷与金属连接时的中间缓冲层), 此残余应力可按二维平面应变问题用 BEM 程序<sup>[16, 17]</sup> 计算。计算中, 考虑到 PTLT 连接中液相区已完全等温凝固<sup>[12]</sup>, 取温差  $\Delta T$  为连接温度与室温之差。得到的残余应力分布(图 6)与  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S45C}$  钢连接界面的应力分布相近<sup>[7]</sup>, 正应力( $\sigma_y$ ), 特别是切应力( $\tau_{xy}$ ) 在界面端部发生应力集中。由于没有考虑 Ni 的塑性变形的影响, 计算结果高于实际的残余应力。

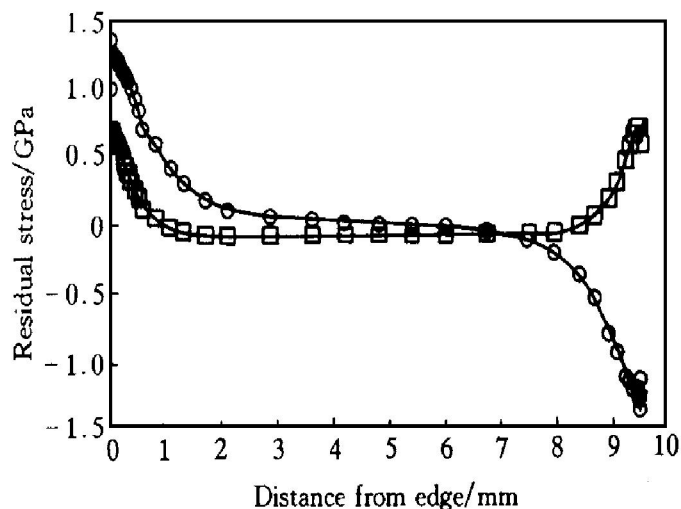


图 6 连接界面的残余应力分布

Fig. 6 Residual stress distribution at interface, 1323 K

### 2.4.2 残余应力评价

许金泉<sup>[18]</sup> 基于应力断裂准则提出的  $\sigma_{\theta\max}$  判据能较好地解释陶瓷/金属接头中的断裂问题并预测裂纹扩展方向, 认为裂纹从界面端部启裂沿  $\sigma_{\theta}$  最大的方向扩展(图 7)。计算表明, 陶瓷一侧存在最大拉应力  $\sigma_{\theta\max}^{\text{Res}}$ , 而且  $\sigma_{\theta\max}^{\text{Res}}$  的方向(角度)几乎与  $r$  无关, 当  $\theta = 0$  时(在界面上),  $\sigma_{\theta=0}^{\text{Res}} \approx (1/2) \sigma_{\theta\max}^{\text{Res}}$ <sup>[7, 17]</sup>。外加载荷时, 将残余应力  $\sigma_{\theta}^{\text{Res}}$  与外载  $\sigma_{\theta}$  叠加, 得到总的应力为

$$\sigma_{\theta}^T = \sigma_{\theta}^{\text{Res}} + \sigma_{\theta} \quad (1)$$

弯曲实验中如发生近界面陶瓷断裂, 那么

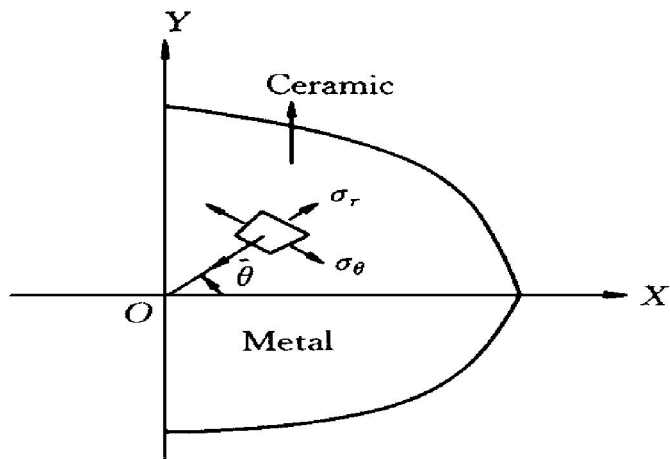


图 7  $\sigma_{\theta\max}$  断裂判据示意图

Fig. 7 Schematic illustration of  $\sigma_{\theta\max}$  fracture criterion

起始角度  $\theta$  可根据  $\sigma_{\theta\max}^T$  确定, 则残余应力应该用  $\sigma_{\theta\max}^{\text{Res}}$  来评价<sup>[17]</sup>; 发生界面断裂时, 由于界面上既有残余正应力  $\sigma$ , 又有残余剪切应力  $\tau$ , 因而界面应用复合强度理论分析, 即界面断裂准则为<sup>[18]</sup>

$$\left(\frac{\sigma^T}{\sigma_f}\right)^2 + \left(\frac{\tau^T}{\tau_f}\right)^2 \geq 1 \quad (2)$$

式中  $\sigma_f$  和  $\tau_f$  分别为正应力和剪应力引起破坏时的断裂强度。对陶瓷/金属接头, 通常  $\tau_f$  为  $\sigma_f$  的 3~5 倍, 且四点弯曲时外载主要是显著增加界面的剥离正应力, 故界面断裂的驱动力主要是正应力。相应地, 界面断裂时, 残余应力应该用  $\sigma_{\theta\max}^{\text{Res}}$  进行评价<sup>[17, 18]</sup>。

## 3 讨论

### 3.1 反应层厚度与界面强度

实验表明, 反应层厚度是影响接头强度的重要参量。由于它易于测量和控制, 因而从理论上探讨它与界面强度的关系具有重要的工程应用价值。文献[13]关于  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$  PTLT 连接的界面反应产物和扩散路径的研究表明, 在实验条件下, 界面反应产物以及形成的界面结构均为  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}/\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_4 + \text{Ni}_3\text{Si}/(\text{NiTi})/\text{Ni}_3\text{Ti}/\text{Ni}$ , 但反应层则随反应进行而增厚, 导致接头强度和断裂方式

改变。

界面强度(界面连接力)主要包括化学键力和机械结合力(类似铰链的互锁作用)<sup>[11, 14]</sup>。从连接界面的微观形貌看<sup>[12, 13]</sup>, 连接温度低(1273 K 或时间短(0.9 ks)时反应层薄,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  反应层界面平直, 且难以看出反应层的双层结构, 经高倍 SEM 观察, TiN 层仅约为 100 nm, 断裂于  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  界面, 表明该界面是整个接头中的最薄弱环节。随连接时间延长或温度提高, 界面反应加剧, 反应层增厚的同时,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  反应层界面逐步变得凹凸不平。这种凹凸状的界面有利于增加机械结合力(互锁作用), 同时随界面凹凸量<sup>[19]</sup>增加,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 TiN 之间的接触面积也随之增大, 从而提高了界面的化学结合力。

洗爱平<sup>[13]</sup>认为  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  界面对应于强的界面连接且 TiN 层应有一合适的厚度<sup>[4]</sup>。本文发现, 反应初期形成的  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  界面和 TiN 层本身都不够致密, 界面强度低。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, 微观孔洞作为初始存在的缺陷, 加剧了外载在界面处的应力集中, 使界面抵抗断裂的能力大大降低。只有当反应层生长增厚使  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  界面和反应层致密后, 才有高的界面强度。

从图 5 还发现, 随反应层增厚, 断裂单元尺寸有所增大。考虑到反应层本身也是脆性相, 断裂时发生沿晶断裂的可能性较大, 可以估计断裂单元的尺寸与 TiN 晶粒尺寸有对应关系。表明伴随 TiN 层的生长增厚, TiN 晶粒长大使其致密化, 这一分析符合烧结过程的一般原理。但反应产物晶粒的过分长大, 又会导致反应层强度下降和脆化, 甚至出现缺陷如裂纹等<sup>[11, 12]</sup>。

### 3.2 界面强度、残余应力和陶瓷强度与接头强度、断裂类型的相关性模型

综合考虑化学结合力和机械结合力对界面强度的贡献, 得到反应层厚度与界面强度关系的示意图(图 8)。界面强度  $\sigma'_B$  随反应层增厚而提高, 但形成连续致密的界面后, 界面强度就不再明显增高。图中也示意地标出了残余应力和陶瓷断裂强度  $\sigma_B$ 。界面强度与界面残余应力  $\sigma_0^{\text{Res}}$  之差( $\Delta\sigma_i$ )反映了接头发生界面断裂时外加载荷的大小(接头强度测试值); 陶瓷强度与陶瓷中残余应力  $\sigma_{\theta\text{max}}^{\text{Res}}$  之差( $\Delta\sigma_c$ )则表征了陶瓷断裂时的强度。

图 8 可分为 3 个区域: (1)  $\Delta\sigma_i < \Delta\sigma_c$ , 这时反应层薄, 界面强度低, 断裂于界面, 但界面强度随反应层增厚而提高; (2) 反应层过厚时,  $\Delta\sigma_i > \Delta\sigma_c$ , 断裂于近界面陶瓷中。由于反

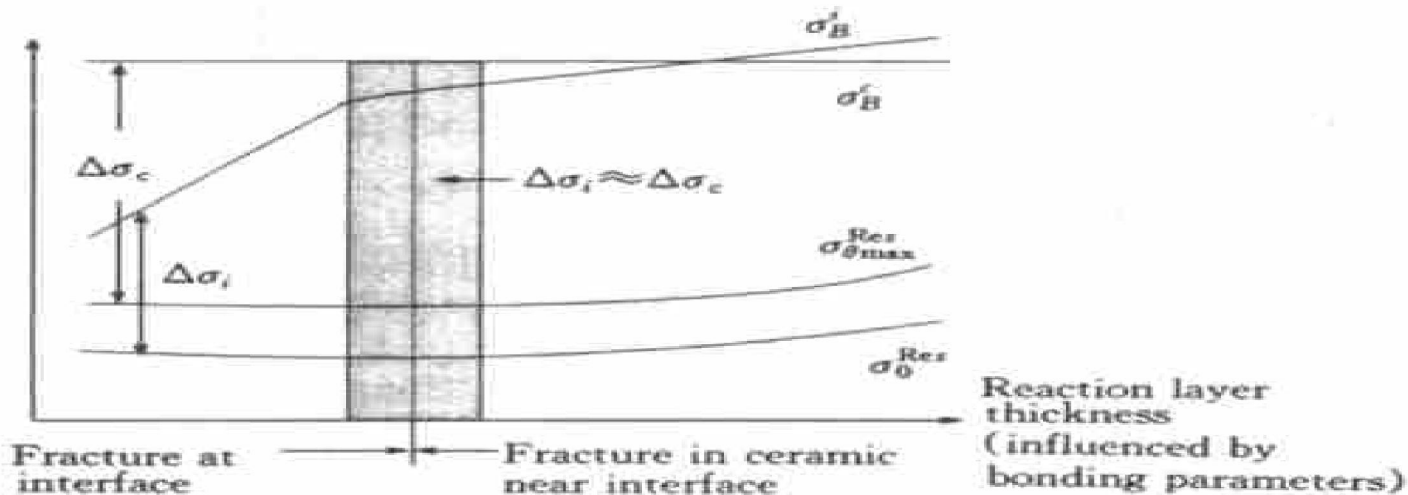


图 8 界面强度、陶瓷强度、残余应力与接头强度和断裂方式的关系模型

Fig. 8 Relative model illustrating relation between interfacial strength, ceramic strength, residual stress and joint strength and fracture type

应层本身的脆化以及可能引起的残余应力增高, 也会断裂于反应层, 且强度随反应层增厚而下降; (3) 从界面断裂到陶瓷断裂之间在理论上存在一个分界点, 即对应于一个临界反应层厚度时, 满足  $\Delta\sigma_i = \Delta\sigma_c$ , 这时界面和陶瓷断裂的几率相当, 易发生混合断裂, 且对应于高连接强度。实际上在  $\Delta\sigma_i \approx \Delta\sigma_c$  的情况下, 都存在界面断裂和陶瓷断裂的随机性。第1种混合断裂(裂纹沿界面扩展后又转向陶瓷扩展)主要是由于裂纹扩展后应力(包括残余应力)重新分布使裂纹尖端应力场强度因子  $K_2$  II型裂纹)显著增大所致<sup>[18]</sup>。这种断裂方式与界面有预制裂纹时的断裂方式相似(裂纹直接转向陶瓷扩展), 但前提是有足够高的界面强度, 否则裂纹将继续沿界面扩展<sup>[18]</sup>。

## 4 结论

(1) 连接温度低或时间短时断裂于  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  反应层界面, 接头强度低, 但界面强度随温度或时间增加显著提高; 连接温度过高或时间过长, 多发生近界面陶瓷断裂, 强度也较低, 且明显低于陶瓷本身的强度; 连接温度或时间适中时, 则为混合断裂(部分断裂在界面, 部分断裂在近界面陶瓷中), 强度较高。

(2) 反应层厚度是影响连接强度和断裂类型的关键, 界面强度的提高是由于伴随反应层生长  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  界面和反应层本身得到致密化, 但反应层过厚又会导致反应层脆化和残余应力增大, 降低强度。

(3) 通过用反应层厚度来表征界面强度, 用  $\sigma_{0\max}^{\text{Res}}$  来评价近界面陶瓷断裂, 用  $\sigma_0^{\text{Res}}$  来评价界面断裂, 建立了界面强度、陶瓷强度和残余应力与接头强度、断裂类型的关系模型。

## REFERENCES

- 1 Tamai F and Naka M. Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 1996, 14(2): 327.
- 2 Bao Fanghan(包方涵) and Ren Jialie(任家烈). Transactions of the China Welding Institution(焊接学报), 1990, 11(4): 200.
- 3 Xian Aiping(洗爱平) and Si Zhongyao(斯重遥). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 1992, 7(2): 205.
- 4 Stoop B T J and Den Ouden G. Metall and Mater Trans, 1995, 26A: 203.
- 5 Okamura H, Sakamoto M and Shida T. Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 1989, 7(1): 130.
- 6 Dietrich Munz, Matthias A Skuhr and Yang Yingyuan. J Am Ceram Soc, 1995, 78(2): 285.
- 7 Yuuki R and Xu Jinquan. Mechanics of Interface. Tokyo: Baifukan, 1993: 49.
- 8 Xian Aiping(洗爱平) and Si Zhongyao(斯重遥). Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1991, 27(6): B421.
- 9 Hao Hongqi, Wang Yonglan, Jin Zhihao *et al.* J Mater Sci, 1995, 30: 4107.
- 10 Hao Hongqi, Wang Yonglan, Jin Zhihao *et al.* J Mater Sci, 1994, 29: 5041.
- 11 Nakao Y, Nishimoto K and Saida K. Quarterly Journal of the Japan Welding Society, 1993, 11(2): 294.
- 12 Chen Zheng(陈 铮), Zhao Qizhang(赵其章), Li Zhizhang(李志章) *et al.* Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报), 1998, 26(1): 33.
- 13 Chen Zheng(陈 铮), Lou Hongqing(楼宏青), Li Zhizhang(李志章) *et al.* Tran Nonferrous Met Soc China, Accepted.
- 14 Xian Aiping(洗爱平). PhD Dissertation(博士论文). Shenyang: Institute of Metal Research, 1991: 208.
- 15 Cho H C and Yu Jin. Scripta Metall Mater, 1992, 26: 797.
- 16 Yuuki R and Xu Jinquan. Research for Production (in Japanese), 1991, 43(7): 306.
- 17 Yuuki R, Xu Jinquan and Schmauder S. Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers A, 1991, 57- 536: 864.
- 18 Xu Jinquan. PhD Dissertation. Tokyo: Tokyo University, 1993: 86.
- 19 Nogi K and Akanishi H. J Iron and Steel Inst Jpn, 1989, 75- 7: 1126.

# JOINT STRENGTH AND FRACTURE IN $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ PARTIAL TRANSIENT LIQUID-PHASE BONDING

Chen Zheng, Zhao Qizhang and Wu Bin

*Department of Welding, East China Shipbuilding Institute,  
Zhenjiang 212003, P. R. China*

Xu Jinqian and Li Zhizhang

*Department of Materials Science and Engineering,  
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China*

Sui Runzhou and Lou Hongqing

*Department of Mechanical, South China University of  
Science and Technology, Guangzhou 510641, P. R. China*

**ABSTRACT** Partial transient liquid-phase bonding was performed using Ti/Ni/Ti multi-interlayers on  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic under the conditions of temperature 1273~1423 K, time of 0.9~7.2 ks and pressure of 0.1 MPa in a vacuum. The effects of bonding temperature and time on four-point bending strength and fracture type of the joints were investigated, based on the experimental results by SEM, EDS and XRD analyses. By using the thickness of reaction layer to characterize the interfacial strength, using residual stress  $\sigma_{0\max}^{\text{Res}}$  to evaluate the fracture in ceramic near the interface, and using residual stress  $\sigma_{0=0}^{\text{Res}}$  to evaluate the fracture along the interface, a model has been proposed to describe the relationship between interfacial strength, ceramic strength, residual stress and joint strength, and three fracture types.

**Key words** interfacial strength joint strength residual stress

(编辑 黄劲松)