

文章编号: 1004-0609(1999)04-0764-05

CuNiTiB 急冷钎料对 Si_3N_4 陶瓷的连接^①

熊华平

(北京航空材料研究院 焊接研究室, 北京 100095)

摘 要: 经过急冷处理的 Cu(5~25)Ni(16~28)TiB 钎料的组织比未经急冷处理的钎料更加均匀, 有利于提高 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接头的强度。当选用的钎料层厚度为 40 μm 和 80 μm 时, 接头的三点弯曲强度值分别达到 402 MPa 和 380 MPa。分析了接头中元素 Cu, Ni, Ti 的面分布。钎料层厚度大小影响接头的强度, 对其原因进行了探讨。

关键词: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 钎焊; 接头强度; 急冷钎料

中图分类号: TG40

文献标识码: A

Si_3N_4 陶瓷高温强度高, 抗氧化性好, 在工程上获得了广泛的应用; 但在一些实际应用场合下需要对陶瓷与陶瓷、陶瓷与金属进行连接, 以克服陶瓷材料硬而脆、机加工性能差的缺点。近来在 Si_3N_4 陶瓷的连接研究中, 主要使用 AgCuTi 活性钎料^[1,2], 但其含银量高达 57%(摩尔分数, %), 价格较高, 难以推广, 因此很有必要开发与其性能相近的无银钎料, 且用 Al-Cu, Al-Si 及 Cu-Ti 合金作钎料对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 进行连接的研究已见报道^[3~6]; 3 年前本作者也对 CuNiTi 合金在 Si_3N_4 陶瓷上的润湿性进行了研究^[7], 之后又在此基础上设计了几种不同成分的膏状钎料, 通过接头强度试验, 确定了对应最高强度值的钎料合金的成分^[8]。此外, 还有文献表明, 使用成分很均匀的非晶态钎料可获得较高的连接强度^[5,9]。本文报道改善钎料成分的均匀性、制备急冷钎料, 进行 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 连接的研究。

1 实验材料和方法

急冷钎料合金成分为 Cu(5~25)Ni(16~

28)TiB(摩尔分数, %), 其中微量 B 的加入主要是为了调节熔点。按成分比例将纯度分别为 99.7%, 99.8%, 99.0%, 97.1%(质量分数, %)的粉末 Cu, Ni, Ti 和 B 混合并搅拌均匀, 装入 99.0% Al_2O_3 坩埚内加盖进行两次真空熔炼得到母合金。熔炼条件为 1473 K, 30 min。然后采用单辊急冷法制备出宽 5~7 mm、厚 40~50 μm 的急冷薄带。将所得薄带从正、反两面机械减薄至 20 μm , 并剪成 3 mm × 4 mm 的钎料片。

若干层 20 μm 厚的钎料片相叠获得需要的钎料层厚度。被焊的热压烧结 Si_3N_4 陶瓷尺寸为 3 mm × 4 mm × 20 mm。钎焊前 Si_3N_4 及钎料片均置于丙酮中经超声波清洗并吹干。所有接头钎焊温度均为 1353 K, 钎焊时间为 10 min。通过扫描电镜-波谱仪(SEM-XRWDS)观察了钎焊接头的组织并进行了元素的面扫描分析。通过能谱仪(EDS)分析了不同厚度接头的钎料中心区的化学成分。测量了接头厚度、界面反应层厚度和钎料中心区的厚度, 并测试了接头钎料中心区的硬度(HV)。测量了所有接头的三点弯曲强度, 每个强度值为三个试样测试结果的平均值。

① 收稿日期: 1998-10-22; 修回日期: 1999-01-04

熊华平(1969-), 男, 博士, 高级工程师

2 实验结果与讨论

2.1 急冷钎料钎焊 Si₃N₄/Si₃N₄ 的接头组织与元素分布

图 1(a)、(b)、(c)、(d) 分别对应于 40 μm, 80 μm, 120 μm 3 种不同预置急冷钎料层厚度及使用相同成分的膏状钎料钎焊时获得的接头组织。图 2(a)、(b)、(c)、(d) 则显示了预置钎料层厚度为 40 μm 时接头的组织及元素

Cu, Ni, Ti 的面分布。从图中可看出, 钎料中基体元素 Cu 在接头中央富集, 而 Ni 和 Ti 均向 Si₃N₄ 富集。仔细比较富集区宽度还发现, 元素 Ti 的富集区比 Ni 的宽, 而且更靠近 Si₃N₄ 富集(图 2(c)、(d))。这意味着, 在紧靠 Si₃N₄ 的窄的反应带(对照图 2(a)、(c)和(d), 宽约为 1.5 μm)里, 钎料中仅有活性元素 Ti 参与了界面反应。而在距离 Si₃N₄ 稍远的位置, Ni 与 Ti 同时参与了界面反应。对应急冷钎料接头中的 Cu, Ni, Ti 的分布情况与非急冷钎

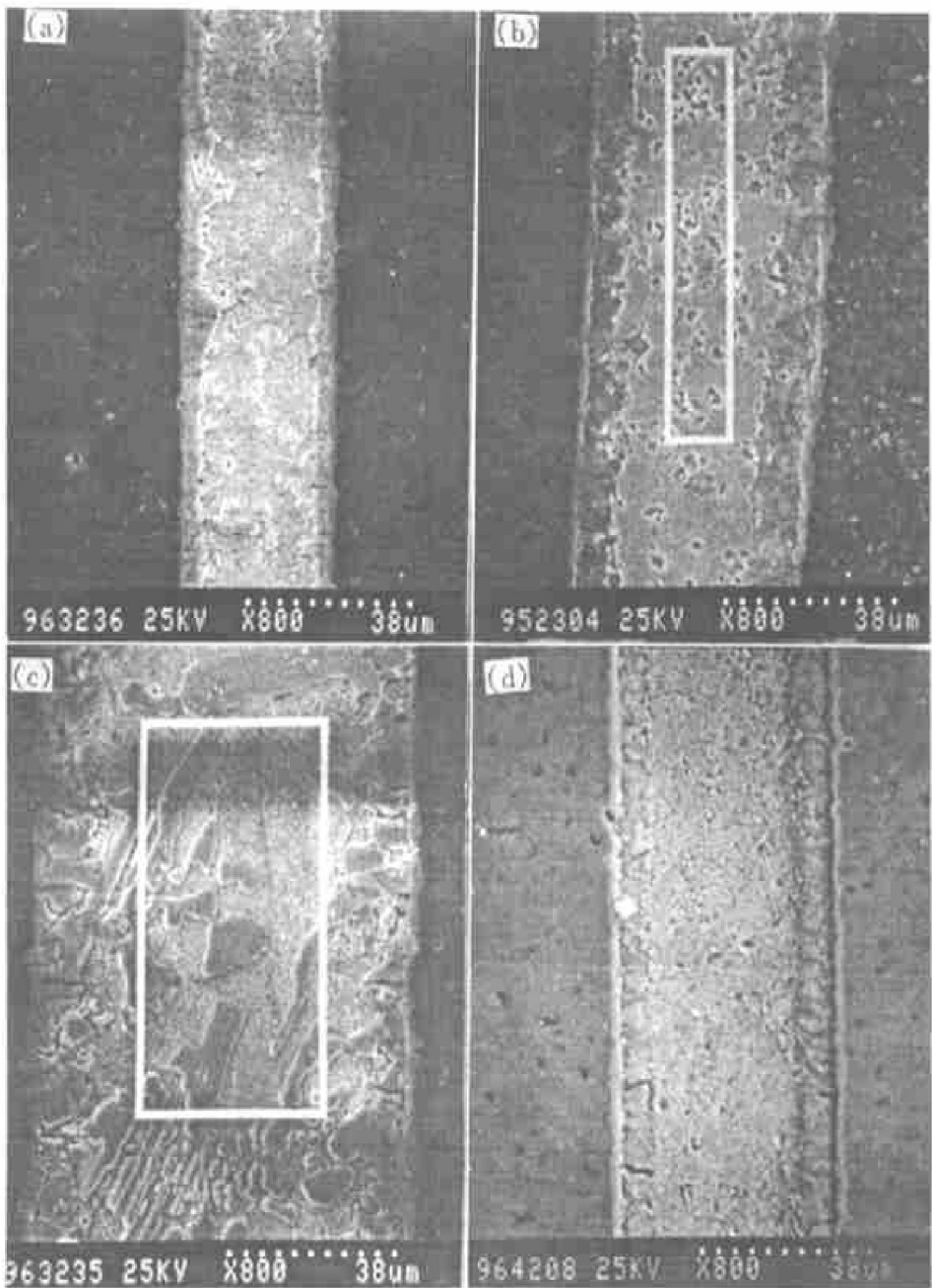


图 1 预置急冷钎料层厚度分别为 40 μm(a), 80 μm (b), 120 μm (c) 及使用膏状钎料(d) 获得的接头组织

Fig. 1 Microstructures of Si₃N₄/Si₃N₄ joints brazed with preset brazing foils with thicknesses of 40 μm(a), 80 μm (b), 120 μm (c) and brazed with paste brazing alloy with the same compositions (d)

料的基本相同^[8], 因此可以认为发生了相同的界面反应, 且有 TiN , Ti_5Si_3 , TiSi , NiTiSi 等化合物生成。

2.2 预置钎料层厚度对接头强度的影响

当预置钎料层厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 和 $80\text{ }\mu\text{m}$ 时, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接头强度分别达到 402 MPa 和 380 MPa , 比起采用具有相同成分的膏状钎料钎焊所得接头强度 (338.8 MPa)^[8] 均有明显提高。图 3 显示了 $\text{Cu}(5\sim 25)\text{Ni}(16\sim 28)\text{TiB}$ 合金钎料在急冷处理前后的微观组织, 由图可见, 急冷处理后的钎料组织更加均匀, 因此产生更

加致密的界面组织(比较图 1(d) 与图 2(a)), 有利于界面强度的提高。

实验还发现, 预置钎料层厚度对 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接头强度有着明显的影响(见表 1)。预置钎料层太薄($20\text{ }\mu\text{m}$), 钎料不能填满钎焊间隙, 接头强度值较低(140 MPa)。随着预置钎料层厚度由 $40\text{ }\mu\text{m}$ 逐渐增厚, 接头的钎料中心区厚度和实际接头厚度均逐渐增厚, 而接头界面反应层厚度先有所上升(从 $6\text{ }\mu\text{m}$ 增至 $10\text{ }\mu\text{m}$), 后趋于稳定, 接头强度值则呈下降趋势(见表 1)。特别是预置钎料层厚度由 $80\text{ }\mu\text{m}$ 增

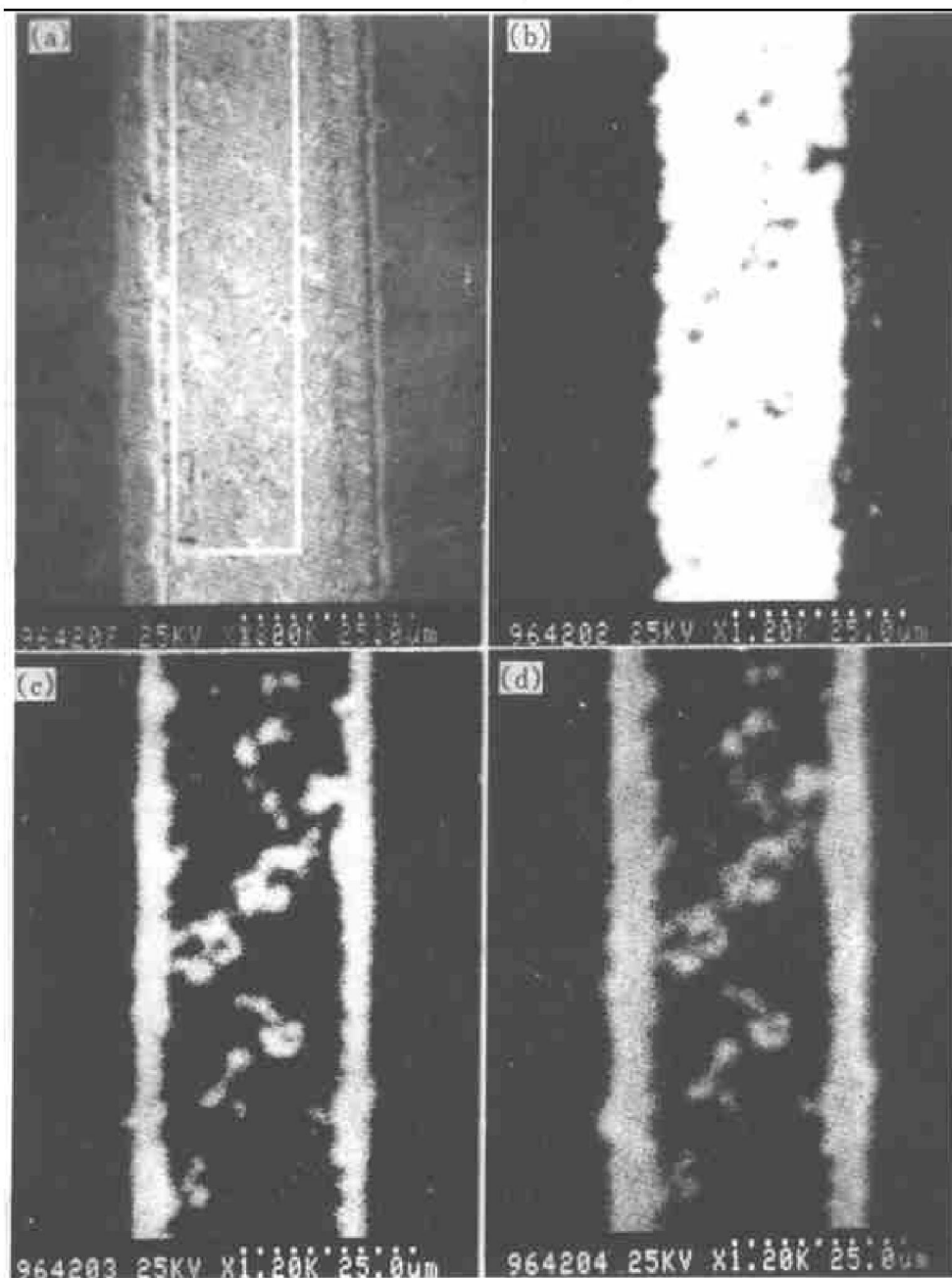


图 2 预置急冷钎料层厚度为 $40\text{ }\mu\text{m}$ 时接头的组织(a) 及元素 Cu (b), Ni (c), Ti (d) 的面分布

Fig. 2 Microstructure (a) of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint with preset brazing foil thickness of $40\text{ }\mu\text{m}$, and the area distribution images of elements Cu(b), Ni(c) and Ti(d)

加到 120 μm 时, 接头界面反应层厚度变化不大(由 10 μm 增至 11 μm), 但接头强度值急骤下降。根据成分分析及硬度测试结果, 随着预置钎料层厚度的增加, 钎料中心区含 Ti 量增加, 从而对应的显微硬度也增加(见表 1), 使钎料中心区富 Cu 层塑性变形能力下降, 脆性增大。陶瓷/陶瓷连接时, 由于使用的钎料本身属于金属材料, 故在钎料与陶瓷之间也会由于热性能不匹配而产生残余热应力。You Chul Kim 等用 Cu-X 二元合金作钎料对 Si₃N₄/钢进行连接, 发现使用具有最低硬度的 Cu-5% Cr 合金对于松驰接头界面残余热应力最有效^[10]。

对于 Si₃N₄/Si₃N₄ 接头, 只有较软的钎料中心层才能充当在陶瓷/金属连接中所使用的中间缓冲层的作用, 从而有效地释放界面残余应力。预置钎料层厚度为 40 μm 时, 接头界面反应层具有合适的厚度(6 μm), 且钎料中心层含 Ti 量仅为 4.4%(摩尔分数), 对应的显微硬度值较低(HV 196), 这层较软的钎料中心层有利于释放界面应力。预置钎料层厚度由 80 μm 增至 120 μm 时, 接头的钎料中心层厚度由 32 μm 增至 64 μm, 这本身就会增加陶瓷与钎料中心层金属之间的残余热应力, 而且其含 Ti 量还由 10.8% 增至 13.8%, 脆性增大, 两方面作用的

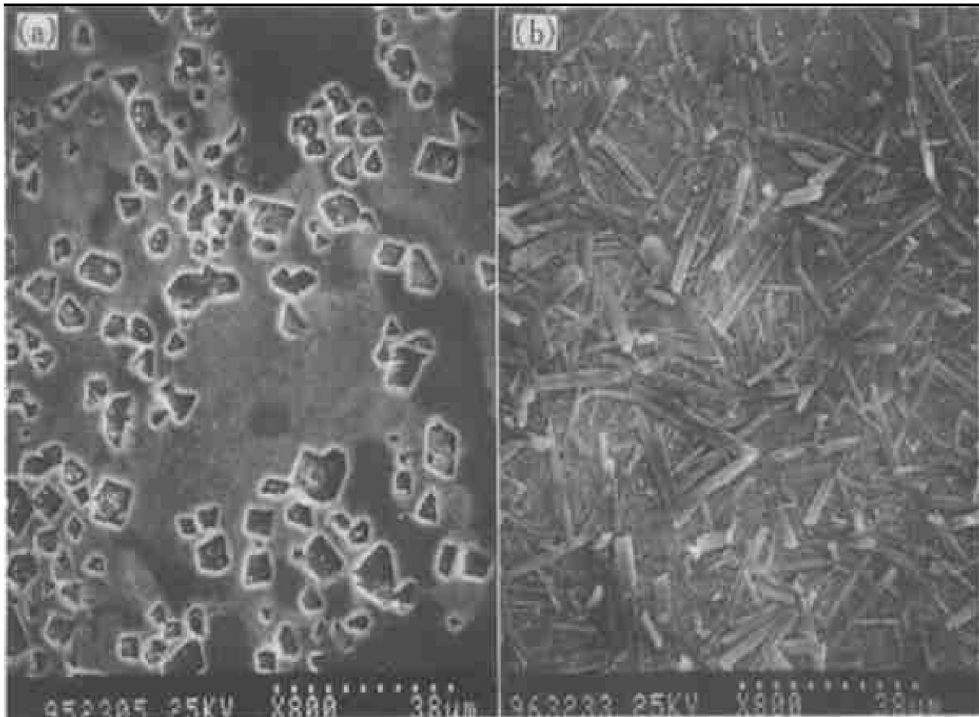


图 3 未经急冷处理(a)及经过急冷处理(b)的 CuNi₅₋₂₅Ti₁₆₋₂₈B 钎料的组织

Fig. 3 Microstructures of the CuNi₅₋₂₅Ti₁₆₋₂₈B brazing alloy before (a) and after (b) the rapidly-solidification treatment

表 1 急冷钎料预置厚度与 Si₃N₄/Si₃N₄ 接头相关参数之间的关系

Table 1 Relationship between the thickness of preset brazing foils and the relevant parameters of the Si₃N₄/Si₃N₄ joints

Thickness of brazing foils initially inserted/ μm	Joint thickness / μm	Thickness of interfacial reaction layer/ μm	Thickness of brazing filler metal layer/ μm	Microhardness of brazing filler metal layer/ HV	Amount of Ti in the brazing filler metal layer/ %	Three-point bend strength of the joint/ MPa
20						140
40	36	6	27	196	4.4	402
80	50	10	32	218	10.8	380
120	84	11	64	245	13.8	160

结果,使接头强度值急骤下降。

3 结论

(1) 急冷处理后的 $\text{Cu}(5\sim 25)\text{Ni}(16\sim 28)\text{TiB}$ 钎料的组织相对于未经急冷处理的钎料更加均匀,有利于提高 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接头的强度。通过微观分析还发现,钎焊过程中在靠近 Si_3N_4 的界面,钎料中仅有活性元素 Ti 参与了界面反应,而在距离 Si_3N_4 稍远的界面, Ni 与 Ti 同时参与了界面反应。

(2) 合适的预置钎料层厚度(40 μm 和 80 μm) 对应较高的接头强度(402 MPa 和 380 MPa)。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ 接头理想的过渡结构是: Si_3N_4 / 合适厚度的界面反应层/ 合适厚度的软性钎料层/ 合适厚度的界面反应层/ Si_3N_4 。

(3) 预置钎料层过薄或过厚均不利于接头强度。前者是因不能填满钎焊间隙所致,后者则是由于对应接头的中心钎料区太宽且其含 Ti 量太高所引起。

REFERENCES

1 Xian A P and Si Z Y. Journal of Materials Science,

1992, 27: 1560.

2 Bao Fanghan(包芳涵), Ren Jialie(任家烈) and Zhou Yunhong(周运鸿). Trans of China Welding Institution(焊接学报), 1990, 11(4): 200.

3 Naka M and Kubo M. Trans of JWRI, 1990, 19: 21.

4 Naka M and Kubo M. J Mater Sci, 1987, 22: 4417.

5 Naka M, Tanaka T and Okamoto I. Trans of JWRI, 1987, 16: 83.

6 Kim D H, Hwang S H and Chun S S. J Mater Sci, 1991, 26: 3223.

7 Wan C G, Xiong H P and Zhou Z F. Journal of Materials Science and Technology, 1996, 12: 219.

8 Xiong Huaping(熊华平). PhD Dissertation, Jilin: Jilin University of Technology, 1996: 48.

9 Zhai Yang(翟阳), Ren Jialie(任家烈) and Zhuang Lijun(庄丽君). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1995, 31(9): B423.

10 Kim Y C, Saida K, Zhou Y H and Tom H N. In: Chen J H ed, Welding, Joining, Coating and Surface Modification of Advanced Materials, Pre-Assembly Symp of 47th Annual Assmblly of II W, Vol. II, Dalian: China, 1-2 Sept. 1994: 336.

Joining of Si_3N_4 to Si_3N_4 using rapidly solidified

$\text{Cu}(5\sim 25)\text{Ni}(16\sim 28)\text{TiB}$ brazing filler foils

Xiong Huaping

Welding Division, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China

Abstract: The rapidly-solidification treatment makes the microstructure of the $\text{Cu}(5\sim 25)\text{Ni}(16\sim 28)\text{TiB}$ brazing filler metal more homogeneous. When using the brazing foils with suitable thicknesses of 40 μm and 80 μm , the three-point bend strength of the joints shows the high value of 402 MPa and 380 MPa respectively. The element area distribution of Cu, Ni and Ti of the joint was examined. The joint strength varies with the thickness change of the brazing foils, and the causes were studied.

Key words: $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$; joint strength; rapidly-solidified brazing filler foil

(编辑 朱忠国)