

Si₃N₄-钢铁钎接用银-铜-钛钎料 及其钎接工艺^①

楚建新 林晨光 叶 军 文献军 汪有明 贺从训 石云华 彭 刚

(北京有色金属研究总院 201 室, 北京 100088)

摘 要 研究了合金型 Ag-Cu-Ti 钎料成分对 Si₃N₄ 浸润性及钎接温度对该系钎料钎接 Si₃N₄-钢铁的钎接强度的影响。用该工艺进行 Si₃N₄ 电热塞中 Si₃N₄ 发热体与金属外套的钎接, 经综合测试可知满足 Si₃N₄ 电热塞技术要求。

关键词 Ag-Cu-Ti 钎料 浸润性 Si₃N₄ 钎接

近十几年来, 精密陶瓷的发展显示出广阔的应用前景, 但因陶瓷材料硬度高、塑性差, 难以变形和切削加工, 陶瓷和金属连接成为必须解决的关键问题之一^[1]。

精密陶瓷与金属连接方法中, 最有潜力的是钎接^[2]。近十年来, 随着非氧化物陶瓷的发展, 钎接中的活性法由于适用面广、性能可靠而倍受重视, 发表的研究文章和专利明显多于其它方法, 涉及到几乎所有新发展的精密陶瓷。

活性钎料中, 目前研究最多、公认最好的是银-铜-钛系钎料^[3]。为此, 在国家“863”高技术项目支持下, 进行了“Si₃N₄-钢铁钎接用银-铜-钛钎料及其钎接工艺”研究。

1 研究过程和主要试验方法

试验用钎料为自制的厚度 0.1 mm 合金型银-铜-钛片材。被钎接的 Si₃N₄ 陶瓷由上海硅酸盐研究所提供, 平均弯曲强度 784 MPa, 硬度 HRA 大于 92; 被钎接的金属为 1Cr13 不锈钢和 40Cr 钢, 化学成分、机械性能分别符合 GB1220 和 YB6-71。

试验中, 首先用浸润试验初步选择钎料成分。浸润试验用座滴法, 钎料加工成直径 2.5 mm、高 2.5 mm 的柱体放于 Si₃N₄ 片上。试验前, 用差热分析法测得本研究成分钎料熔点在 779 至 820℃ 之间。参考一般钎接经验, 浸润试验工艺为——在真空度高于 6.7×10^{-3} Pa 条件下加热至 850℃, 保温 5 min, 炉冷后用投影仪测量浸润角, 每个试样测量三次, 取平均值。其次, 参考电真空用氧化物陶瓷活性法钎接工艺, 主要研究对钎接结合强度影响最大的因素: 钎接温度。具体选择原则为: 在钎料熔点以上 30~100℃ 之间选择钎接温度。保温时间为 5 min。升温速度以保持真空度为限。降温速度小于 10℃/min。真空度高于 6.7×10^{-3} Pa。试样清洗按一般陶瓷-金属钎接的常用工艺进行。

目前国内外还没有精密陶瓷-金属连接强度检测标准, 而电真空用陶瓷-金属封接拉伸强度试样形状复杂, 尺寸较大^[4], 难以适应精密陶瓷与金属连接对试样的要求。因此, 本研究借用“工程陶瓷弯曲强度试验方法”(GB6569-86)作为连接强度检验方法, 即将陶瓷和金属加工成 3 mm×4 mm×(>18)mm 的

^① 收稿日期: 1995-02-21; 修回日期: 1995-05-08

长条, 钎料夹于中间, 对接成 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times (>36)\text{ mm}$ 试样, 在岛津 AG-10TA 和 Instron1342 低周疲劳试验机上进行室温三点或四点弯曲强度测试。

2 研究内容及结果

2.1 浸润试验

钎接的必要条件是钎料对被钎接材料有较好的浸润性。钛含量是影响银-铜-钛钎料对 Si_3N_4 浸润性的主要因素。钎料成分的确定最主要是研究活性元素的成分。我们用银-铜-钛钎接 Al_2O_3 -金属中, 以及国外研究中较多是在银-铜共晶成分附近添加钛。因此, 本研究以银-铜共晶成分为基础, 研究钎料中钛对 Si_3N_4 浸润性能的影响, 以此初步确定钛含量研究范围, 再进一步研究对钎接强度的影响。以前的研究表明, 当钛含量超过 6% 时, 成份均匀的合金型银-铜-钛钎料很难制备。因此, 考虑到合金型片材、丝材制备的可能性及其对 Si_3N_4 浸润的可能性, 在 0~6% 范围内配制了 10 种钛含量的银-铜-钛钎料, 用座滴法测量了它们对 Si_3N_4 的浸润角。由以前的研究知道, 在共晶成分附近铜含量变化对 Al_2O_3 浸润性影响不大。因此, 本研究只配制了三种不同铜含量合金并分别测量了对 Si_3N_4 的浸润角。表 1 为钎料成分及相应的浸润角(表中钛含量为化学分析结果; 铜含量为配料成分, 与化学分析结果误差小于 $\pm 1.5\%$)。可以看出, 合金不含钛时, 对 Si_3N_4 的浸润角为 180° 。随钛含量增加, 钎料对 Si_3N_4 的浸润角急剧下降。钛含量为 0.7% 时, 浸润角小于 90° 。钛含量为 1.5% 时, 浸润角小于 45° 。含钛小于 1.5% 时, 随钛含量增加而下降的趋势变缓。本试验条件下, 浸润角最小为 12° , 说明钎料对 Si_3N_4 有非常好的浸润性。随钛含量增加, 钎料熔点上升, 钛含量为 5.7% 时, 合金熔点为 820°C , 相对其它合金, 本试验温度对此成分合金偏低, 可能是造成本试验条件下钛含量为 5.7% 时 Si_3N_4 浸润角反而略有增加的原因。钛含量相近、铜含量

不同的 T1、T30 和 T2 三个钎料的浸润角分别为 15° 、 14° 、 13° 。说明本试验范围内, 钎料中铜含量变化对 Si_3N_4 的浸润性影响不大。

表 1 钎料成分及其对 Si_3N_4 浸润角的影响

编号	成分/%			浸润角 / $^\circ$
	Ti	Cu	Ag	
T00	0.00	30	余	180
T05	0.48	30	余	131
T07	0.70	30	余	84
T10	1.00	30	余	50
T15	1.49	30	余	21
T25	2.52	30	余	20
T30	2.96	30	余	14
T35	3.76	30	余	12
T45	4.40	30	余	12
T60	5.70	30	余	14
T1	3.11	23	余	15
T2	3.05	38	余	13

2.2 钎接温度选择试验

根据浸润试验结果, 配制了含铜 30%, 含钛 1.5%~4% 的三种合金, 制备成厚度为 0.09~0.11 mm 的片材, 进行钎接温度对连接性能影响的研究。每种强度测量试样为 5~16 根, 结果取平均值。三种钎料分析成分和 Si_3N_4 -1Cr13 不锈钢钎接试样三点弯曲强度测试结果见表 2。

表 2 钎料成分、钎接温度对钎接弯曲强度的影响

钎料 编号	钎料成分/%			三点弯曲平均强度/MPa		
	Ti	Cu	Ag	840℃钎接	870℃钎接	890℃钎接
1	1.37	29.43	余	284	341	271
2	2.46	30.10	余	266	313	331
3	4.00	28.83	余	232	395	389

结果表明, 含钛 1.37%~4.00% 的银-铜-钛钎料可很好地实现 Si_3N_4 和 1Cr13 不锈钢的钎接, 钛含量和钎接温度均对钎接强度有影响。本试验中, 当含钛 4%、钎接温度为 870°C 时钎接强度最高。本文作者用电子探针和 X 射线衍射对 Si_3N_4 与钎料的界面反应过程和钎接机理进行的研究^[5]表明: 钎接时, Ti 首先与 Si_3N_4 反应生成 TiN 和 Si, Si 再与 Ti 反应生成

Si、Ti 化合物。钎接工艺对强度的影响实质是界面反应产物起作用。当钎接温度较低时,界面反应层薄且不致密,结合强度较低。钎接温度升高,一方面增加了钎料与陶瓷的反应时间,另一方面也加快了反应速度,使反应层厚度增加,同时变得致密,结合强度提高。但这些反应产物均为脆性化合物。钎接温度升高,反应层加宽、变致密的同时,也使界面变脆。达到一定程度后,不仅不使强度增加,反而有下降趋势。适当控制钎接工艺,可以得到适宜厚度及致密的界面反应层,从而获得较高的钎接强度。

用上述最好的钎料及钎接工艺重复四周期钎接 Si_3N_4 -1Cr13 和 Si_3N_4 -40Cr 的试验,测得的弯曲强度结果列入表 3。

表 3 银-铜-钛钎料钎接陶瓷-金属弯曲强度

被钎接材料	试验周期	测试设备	测试单位	平均弯曲强度 /MPa	标准差 /MPa
Si_3N_4 -1Cr13	1	Instron1342	北京有色院	415.0	70.6
Si_3N_4 -1Cr13	2	岛津 AG-10TA	建材院	438.2	68.8
Si_3N_4 -1Cr13	3	岛津 AG-10TA	建材院	384.7	80.4
Si_3N_4 -40Cr	4	岛津 AG-10TA	建材院	452.7*	109.8

* 为四点弯曲强度,其余为三点弯曲强度。

这些数据表明,用 0.09~0.11mm 厚度的银-30%铜-4%钛合金钎料在 870℃ 可很好地实现 Si_3N_4 -1Cr13 和 Si_3N_4 -40Cr 的钎接。

研究借用“工程陶瓷弯曲强度试验方法”(GB6569-86)作为陶瓷-金属连接强度的检测方法简便易行,试样容易制备。又因为陶瓷-金属连接强度测试时,断裂一般在靠近连接界面的陶瓷一侧发生。这主要是陶瓷和金属热膨胀系数差别较大,连接后在陶瓷上产生残余应力使陶瓷强度降低而造成的。本试验强度测试方法和陶瓷自身的强度测量方法相同,便于进行连接前后强度(包括大小和分散性)比较,以判断因连接造成的陶瓷强度损失和连接应力。此外,国外目前也较多采用该方法,测试结果便于参考对比。正是这些原因,1990 年 1 月焊接学会委召开的“陶瓷-金属连接强度检测方法研讨会”建议采用该检测方法,以便逐步形

成标准。

作为应用,用本研究工艺进行了 Si_3N_4 电热塞中 Si_3N_4 发热体与 A3 及 1Cr18Ni9Ti 钢的钎接研究。 Si_3N_4 电热塞是近年发展起来的一种新型柴油机预热装置,比传统的金属电热塞预热快、耐腐蚀、耐热冲击、且寿命为金属电热塞的几十倍。 Si_3N_4 电热塞制造中的关键问题之一是 Si_3N_4 发热体与金属外套的钎接。经两年四个周期试验,确定了钎接工艺。提供工厂钎接的上百支 Si_3N_4 电热塞经综合检测,满足技术要求,并通过了 D495QA 柴油机全速、全负荷台架试验。

3 结论

(1) 钛含量对银-铜-钛钎料对 Si_3N_4 浸润性有明显影响。本研究中,铜含量 30%、钛含量 0.7%~5.7% 时,浸润角小于 90°,可用于 Si_3N_4 和金属的钎接。钛含量为 3% 时,铜含量在 23%~38% 之间变化,对 Si_3N_4 浸润性无明显影响。

(2) 含钛 1.37%~4%、含铜 30% 的银-铜钛合金型片材,在真空度高于 6.7×10^{-3} Pa,钎接温度为 840~890℃ 条件下,可很好地实现 Si_3N_4 与钢铁钎接。含钛 4%,钎接温度 870℃ 为最好; Si_3N_4 -1Cr13 钎接试样三点弯曲平均强度达 438.2 MPa; Si_3N_4 -40Cr 钎接试样四点弯曲平均强度为 452.7 MPa。

(3) 用“工程陶瓷弯曲强度试验方法”(GB6569-86)作为陶瓷-金属连接强度的检测方法简便易行,试样容易制备。

参考文献

- 1 小暮英治. 日本セラミックス协会学术论志, 1988, 96(11): 1057-1065.
- 2 Moorhead A J. Welding Journal, 1986, 65(8): 17-31.
- 3 田中俊一郎. 溶接技术. 1989, 37(9): 84-89.
- 4 刘联宝. 电真空器件的钎焊与陶瓷-金属封接. 北京: 国防工业出版社, 1978: 386.

(下转 126 页)

THE STUDY OF A MULTI-THERMAL-MECHANICAL PROCESS FOR TiAl-BASED ALLOYS

Chen Linghui, Huang Baiyun, Qu Xuanhui, Xie Youqing, He Yuehui, Chao Peng

Powder Metallurgy Research Institute,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The effects of hot working and heat treatment on microstructure of TiAl-based alloys were investigated. The test results indicated that three-dimension stress state could promote hot deforming plasticity of TiAl based alloys efficiently, and large press ratio forging of samples without surface crack under a high strain rate could be obtained. The coarse lamellar grains were retained in samples which experienced normal hot deformation and could not be removed by following heat treatment, while homogeneous and refined microstructure could be obtained throughout the whole samples under a new process of multi-thermal-mechanical treatment.

Key words TiAl-based alloy hot deformation microstructure

(编辑 朱忠国)

(上接 119 页)

5 楚建新, 林晨光. Rare Metals, 1991, 10(3): 43-47.

Ag-Cu-Ti BRAZE ALLOY USED FOR Si₃N₄-STEEL JOINTING AND JOINT PROCESS

Chu Jianxin, Lin Chenguang, Ye Jun, Wen Xianjun,

Wang Youming, He Congxun, Shi Yunhua, Peng Gang

201 Research Group, General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088

ABSTRACT The effect of composition of Ag-Cu-Ti braze alloy to wettability to the Si₃N₄ and the effect of brazing temperature to the strength of Si₃N₄-steel joint was studied. The best composition of brazing alloy and brazing process were determined. The Si₃N₄ glow plug joined by this brazing alloy fits the standard of Si₃N₄ glow plug.

Key words Ag-Cu-Ti braze alloy wettability Si₃N₄ brazing

(编辑 彭超群)