

# 利用金属间化合物增强陶瓷钎焊接头 ——接头组织与界面反应

## Reinforcement of Ceramic Bonded Joints with Intermetallic Compounds ——Microstructures and Interfacial Reaction of Joints

张德库, 邹贵生, 吴爱萍, 刘根茂(清华大学机械工程系, 北京 100084)

ZHANG De-ku, ZOU Gui-sheng, WU Ai-ping, LIU Gen-mao

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**摘要:** 为了提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷连接接头高温性能及减小接头因热膨胀系数不匹配而产生的应力, 采用  $\text{Ag-Cu-Ti}$  钎料和  $\text{NiTi}$  复合中间层进行半固态连接。接头组织观察表明, 钎缝主要由  $\text{NiTi}(\text{Cu})$  金属间化合物和  $\text{Ag-Cu}$  基体组成。研究表明,  $\text{Ni}$  与  $\text{Ti}$  的加入量对于钎缝中金属间化合物的形态及钎缝与母材界面反应层的形成具有十分重要的影响。

**关键词:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; 原位; 金属间化合物; 钎焊; 界面反应层

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2005)05-0015-04

**Abstract:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramics were bonded with  $\text{Ag-Cu-Ti}$ , in which  $\text{Ti/Ni/Ti}$  multi-interlayer was added in order to improve high temperature properties of the joints and decrease the residual stress. The results show that the joint comprises  $\text{Ag-Cu}$  matrix and intermetallic compounds with  $\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}$ , and  $\text{Cu}$ . The amount of  $\text{Ni}$  and  $\text{Ti}$  addition into weld has an important effect on status of intermetallic compounds and formation of interfacial reaction layer between weld and substrate.

**Key words:**  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; *in situ*; intermetallic compounds; brazing; interfacial reaction layer

随着对陶瓷材料连接研究工作的进展,  $\text{Ag-Cu-Ti}$  钎料作为一种成熟的钎料已经成功地用来连接  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  等陶瓷材料, 并进行了大量的研究<sup>[1-3]</sup>。但是  $\text{Ag}$  基钎料的熔点相对较低, 用  $\text{Ag-Cu-Ti}$  连接的接头尽管室温性能良好, 但是  $\text{Ag-Cu-Ti}$  钎料熔点不高, 抗氧化性差, 焊后接头的使用温度不超过  $500^\circ\text{C}$ <sup>[4,5]</sup>。因此研究提高  $\text{Ag}$  基活性钎料的抗氧化性和高温性能, 具有十分重要的理论和实用价值。

为提高接头的耐高温性能, 可以采用耐高温金属作为中间层材料, 近年来发展的过渡液相扩散连接, 就是结合了钎焊和扩散焊的优点, 既能降低连接温度, 又能提高接头高温性能。

金属间化合物兼具金属强韧性和陶瓷高熔点高强度的优点, 是很有应用前景的耐高温材料, 该领域的研究和发展一直是材料科学界的焦点之一<sup>[6]</sup>。 $\text{NiTi}$  基合金作为形状记忆材料已得到非常广泛的应用。 $\text{NiTi}$  基合金具有良好的室温和高温力学性能, 同时,  $\text{Ti}$  又是连接陶瓷最常用的活性元素,  $\text{Ni}$  具有良好的抗氧化性能。基于此, 本工作采用  $\text{Ag-Cu-Ti}$  钎料和  $\text{NiTi}$  复合中间层对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷进行连接, 以期达到利用  $\text{NiTi}$  金属间化合物提高钎缝的抗氧化性和高温性能的目的,

同时又可利用钎缝基体中的  $\text{Ag-Cu}$  来缓解接头的残余应力, 以达到提高接头性能的目的。

## 1 实验材料和方法

母材为热压烧结  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复相陶瓷, 含量(质量分数)为  $75\% \sim 80\% \text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $20\% \sim 25\% \text{TiC}$  以及少量的烧结剂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{MgO}$ , 其三点弯曲强度为  $400 \sim 500 \text{MPa}$ , 加工成  $10 \text{mm} \times 5 \text{mm} \times 4 \text{mm}$  的试件。用型号为 W5 的金刚砂研磨膏研磨被连接陶瓷表面, 并用按照  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ag-Cu}/\text{Ti}/\text{Ni}/\text{Ti}/\text{Ag-Cu}/\text{Si}_3\text{N}_4$  将试件用专用卡具装卡, 然后放置于真空钎焊炉中进行钎焊, 真空度为  $5.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ 。采用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDX)观察和分析接头微观组织。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 钎缝组织和界面反应层结构与 $\text{Ni}$ 箔厚度的影响

图 1a 是采用原位生成法半固态连接  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的典型钎缝宏观形貌, 所用  $\text{Ni}$  箔的厚度为  $40 \mu\text{m}$ , 每片  $\text{Ti}$  箔的厚度为  $40 \mu\text{m}$ , 每片  $\text{Ag-Cu-Ti}$  厚度为  $0.2 \text{mm}$ , 钎焊温度为  $1000^\circ\text{C}$ , 保温时间为  $60 \text{min}$ 。为

进行对比,图 1b 示出了采用  $Ag-Cu-Ti$  钎料进行连接的钎缝形貌。对比图 1a, b 可以看出,采用原位方法生成金属间化合物连接陶瓷的钎缝组织与使用  $Ag-Cu-Ti$  钎料已经有很大不同,钎缝中并不是单一的  $Ag-Cu$  共晶组织,而是生成了大量的金属间化合物。这些化合物呈颗粒状,在钎缝中分布比较均匀。对其进行能谱分析结果为(原子分数/%) : Ni 50.87, Ti 26.33, Cu 16.11, Ag 6.69。分析表明,该生成物为 Ni, Ti, Cu 的金属间化合物。

进一步对图 1 中钎缝的组织进行观察,如图 2 所示。发现钎缝的组织较为致密,极少有孔洞与疏松。这是由于  $Ag-Cu$  基钎料流动性好,具有良好的填缝能力,与金属间化合物能够较好地润湿,从而达到基体与

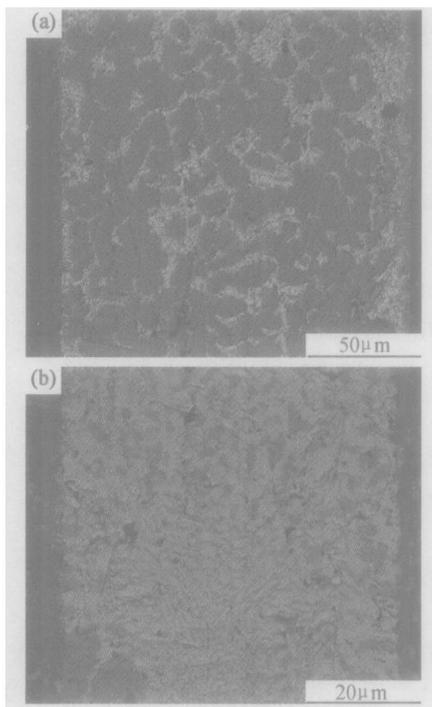


图 1 采用原位生成法连接陶瓷的接头  
(a) 原位生成金属间化合物增强接头结构;  
(b) 采用  $Ag-Cu-Ti$  钎料接头

Fig. 1 Joint with intermetallic compounds formed *in situ*  
(a) *in situ*; (b) with  $Ag-Cu-Ti$

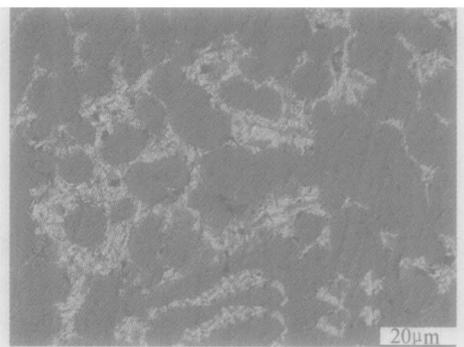


图 2 采用原位增强焊缝组织

Fig. 2 Microstructure of weld formed *in situ*

金属间化合物之间的紧密结合,有利于发挥金属间化合物对钎缝的增强作用。同时,由于  $Ag-Cu$  基钎料相对较软,流动性好,存在于整个钎缝,因此能有效地减少钎缝中的残余应力。

为进一步研究 Ni, Ti 的比例对钎缝成分的影响,采用改变 Ni 箔的初始厚度,而 Ti 箔保持不变进行实验。图 3a, b 是分别采用  $60\mu m$  和  $100\mu m$  Ni 箔,而 Ti 箔均为  $40\mu m$ (两片 Ti 箔厚度之和)进行实验所得钎缝的宏观形貌。可以看出,随着 Ni 箔厚度的增加,钎缝中金属间化合物的数量也随之增加,在钎缝中分布得也更为均匀,其尺寸也略有一定的细化。对图 3a, b 中金属间化合物进行能谱分析,其结果分别是 Ni 65.79, Ti 25.15, Cu 9.06; Ni 69.03, Ti 24.99, Cu 5.98,从能谱分析结果表明该生成物为 Ni, Cu, Ti 三者之间的金属间化合物。

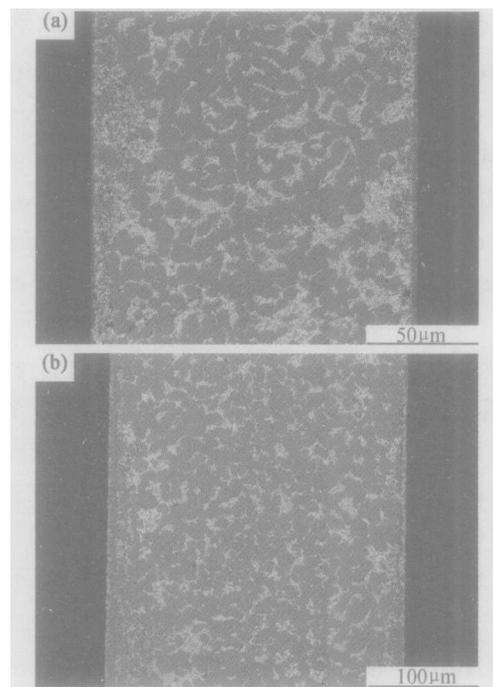


图 3 不同 Ni 箔厚度对钎缝组织的影响  
( $T_B=1000^\circ C, t_B=60min$ )

Fig. 3 Effect of thickness of Ni foil on microstructure of weld  
( $T_B=1000^\circ C, t_B=60min$ ) (a)  $\delta_{Ni}=60\mu m$ ; (b)  $\delta_{Ni}=100\mu m$

但是随着 Ni 箔厚度的增加,钎缝中存在着更多的 Ni,由于在钎焊过程中, Ti 是优先与 Ni 进行反应生成金属间化合物的,这样液态钎料中过多的 Ni 就消耗了绝大部分的 Ti,造成扩散到陶瓷表面并与之发生活性反应的 Ti 元素的明显减少,从而影响到反应层的厚度,同时也会影响到连接强度。图 4 是采用不同厚度 Ni 箔时界面反应层的微观结构图。比较图 4a, b 可以看出,在 Ni 箔为  $60\mu m$  的条件下,界面反应层为两层结构,即反应层 , ,反应层 主要是由  $TiN$  组成,而

反应层 主要是由  $Ti_5Si_3$  及  $Ni_3Si$  组成。而当 Ni 箔厚度增加至  $100\mu m$  时,在背散射电子像下只有反应层存在,已经观察不到反应层。对图 4b 中紧靠反应层的区域做能谱分析。各元素的成分比(原子分数/%)结果为: N 6.58, Si 1.39, Ti 16.93, Ni 0.00, Cu 12.89, Ag 62.20。从区域能谱的分析结果来看,在紧靠反应层并不存在 Ni,也证明了确实没有生成反应层。同时,对比二者反应层的厚度可以看出,图 4a 中反应层的厚度应更大一些,说明随着所用 Ni 箔厚度的增大,钎料中扩散到陶瓷表面发生活性反应的 Ti 的数量减少。这进一步表明,在进行原位生成金属间化合物增强钎缝钎焊陶瓷的时候, Ni 箔的厚度不仅影响 Ti 向陶瓷表面的迁移与之发生活性反应的数量,即形成反应层的厚度,而且也影响到反应层的形成,只有当 Ni 箔的厚度较低时,反应层才能形成。

## 2.2 钎缝组织和界面反应层结构与 Ti 箔厚度的影响

在钎焊的加热过程中,当温度达到  $1000^\circ C$  时,所用 Ti 箔已全部溶解于液态钎料中, Ti 的作用一方面是向陶瓷表面扩散形成反应层,形成牢固的连接界面;另一方面,是与 Ni, Cu 一起形成金属间化合物,在钎缝中生成高熔点相,对钎缝起到原位增强的作用。

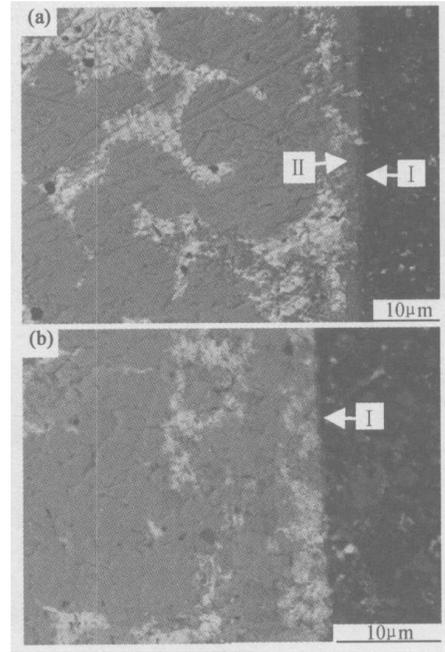


图 4 采用不同 Ni 箔厚度时反应界面对比

Fig. 4 Reaction interfaces with different thickness of Ni foil

(a)  $\delta_{Ni} = 60\mu m$ ; (b)  $\delta_{Ni} = 100\mu m$

图 5 是采用不同厚度的 Ti 箔时连接  $Si_3N_4$  陶瓷时的接头,所用 Ni 箔的厚度均为  $60\mu m$ ,保温 10min。

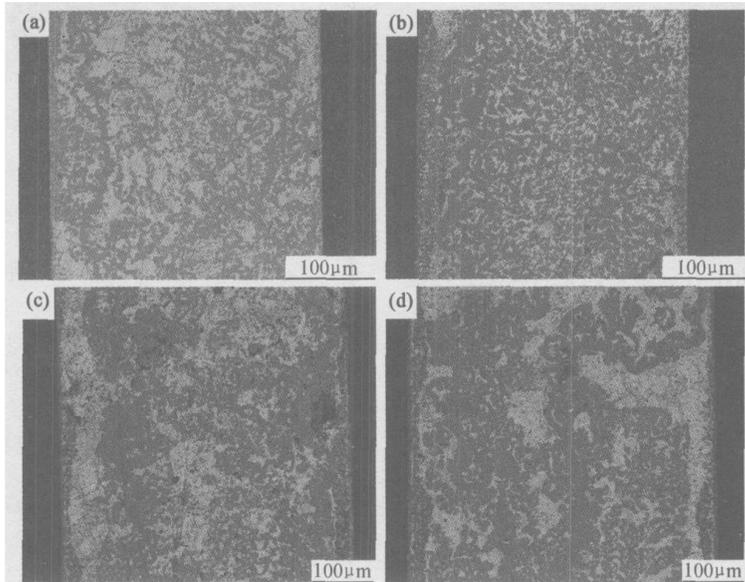


图 5 采用不同厚度 Ti 箔时的接头微观结构(  $1000^\circ C$ , 10min)

Fig. 5 Joint with different thickness of Ti foil (  $1000^\circ C$ , 10min)

(a)  $\delta_{Ti} = 20\mu m$ ; (b)  $\delta_{Ti} = 30\mu m$ ; (c)  $\delta_{Ti} = 40\mu m$ ; (d)  $\delta_{Ti} = 50\mu m$

比较图 5a- d 可以发现,随着 Ti 箔厚度的增加,钎缝组织发生了较大的变化。在 Ti 箔厚度较小时,如图 5a, b 所示,接头中生成物分散性好,细化程度高;在 Ti 箔厚度较大的时候,如图 5c, d 所示,接头中生成物细化程度差,并发生团聚现象。这是由于在 Ti

箔厚度较为合适的条件下, Ti 箔能够很快全部溶解于液态钎料,并与 Ni 发生反应,然后从液态中析出金属间化合物,因此有利于生成物的细化与弥散。但是如果 Ti 箔厚度过大, Ti 全部溶解于钎料的时间变长,此时生成金属间化合物容易在固态的 Ti/ 液态钎料界面

附近结晶并长大,不利于生成物的细化与弥散。图 5a, b 中钎缝组织状态对提高钎缝的性能是比较有利的。但是另一方面,接头的性能除了与钎缝组织状态有关外,还与钎缝与陶瓷的连接界面状态有十分重要的关系。对连接界面观察如图 6 所示。

比较图 6a-d 可以看出, Ti 箔的厚度对界面反应层的影响是很大的。当 Ti 箔的厚度较小时,反应层的厚度也较小,随着所用 Ti 箔厚度的增加,反应层的厚度随之增大,当 Ti 箔的厚度为  $50\mu\text{m}$  时,反应层的厚

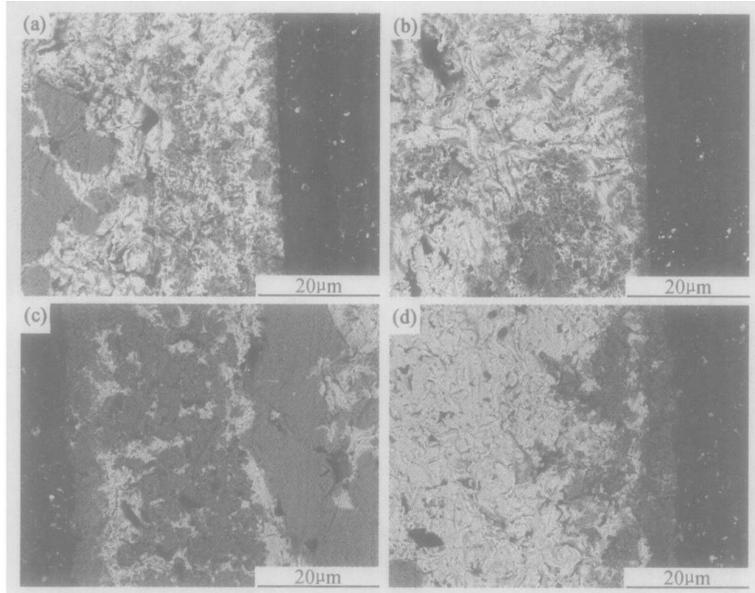


图 6 Ti 箔厚度与连接层界面的关系(1000℃, 10min)

Fig. 6 Relation between thickness of Ti foil and reaction interface(1000℃, 10min)

(a)  $\delta_{\text{Ti}} = 20\mu\text{m}$ ; (b)  $\delta_{\text{Ti}} = 30\mu\text{m}$ ; (c)  $\delta_{\text{Ti}} = 40\mu\text{m}$ ; (d)  $\delta_{\text{Ti}} = 50\mu\text{m}$

### 3 结论

(1) 采用原位生成 Ni, Cu, Ti 金属间化合物增强钎缝的方法连接  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷, 结果表明, 钎缝中生成了类似于金属基复合材料的组织特征, 原位生成的金属间化合物弥散分布于 Ag-Cu 基体中, 有利于增强钎缝的强度。

(2) 研究了 Ni, Ti 箔厚度变化时原位生成金属间化合物增强钎缝的接头组织变化规律。结果表明, Ni, Ti 箔的厚度均能对钎缝组织以及反应层产生十分重要的影响。当 Ni 箔厚度较低的时候, 反应层分为反应层, 两层结构, 而当 Ni 箔厚度较厚, 反应层中只能观察到反应层, 且厚度也降低。Ti 箔厚度较低时, 生成金属间化合物细化, 弥散性好, 随着 Ti 箔厚度的增加, 生成物发生团聚现象。同时反应层的厚度随 Ti 箔厚度变化明显, 随着 Ti 箔厚度的增加, 反应层厚度明显增加。

#### 参考文献

[1] CHU Jian-xin, WANG You-ming, HE Cong-xun, et al. Effect of

度已经是采用  $20\mu\text{m}$  Ti 箔时的几倍。由于反应层的形成及其厚度直接影响着陶瓷连接的性能, 所用 Ti 箔厚度过低时, 溶解于液态钎料中的 Ti 优先与 Ni 发生反应, 使得迁移到陶瓷表面 Ti 的数量减少, 而不足以形成连续的反应层, 从而影响陶瓷接头的连接强度。而如果 Ti 箔厚度过大, 则溶解于液态钎料中的 Ti 的数量过多, 会引起 Ti 向陶瓷表面的过多迁移, 陶瓷与钎料的过度反应, 形成的反应层过于厚大, 同样对陶瓷接头性能起到不利的影响。

Ti in joining  $\text{Si}_3\text{N}_4$  to metal with Ag-Cu-Ti active brazing alloy[J]. Rare Metals, 1991, 10(1): 43-47.

- [2] 吴斌, 陈铮, 方芳, 等. Ag-Cu-Ti 钎料活性钎焊  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的研究[J]. 华东船舶工业学院学报, 1998, 12(2): 74-79.
- [3] NOMURA M, IWAMOTO C, TANAKA S. Nanostructure of wetting triple line in a Ag-Cu-Ti/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  reactive system[J]. Acta Materialia, 1999, 47(2): 407-413.
- [4] 翟阳. 陶瓷与陶瓷, 陶瓷与金属连接新材料新工艺的研究[D]. 北京: 清华大学机械系, 1995.
- [5] 洗爱平. 金属-陶瓷界面的润湿和结合机制[D]. 沈阳: 中科院金属研究所, 1991.
- [6] 虞赏奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金相图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1983.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50075046)

收稿日期: 2004-12-15; 修订日期: 2005-04-01

作者简介: 张德库(1971-), 男, 博士, 清华大学材料科学与工程博士后, 研究方向为新材料的连接技术, 联系地址: 南京理工大学材料科学与工程系(210094)。