Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷的界面结构及强度

邹家生, 赵宏权, 蒋志国

(江苏科技大学先进焊接技术省级重点实验室, 江苏镇江 212003)

摘 要:采用 Ti40Zr25Ni 15Cu20 非晶钎料进行了 Si₃N₄ 陶瓷真空钎焊连接,利用 SEM、 EDX 等微观分析手段,研究了钎焊界面的微观结构,得出界面反应层有两部分组成,接 头界面微观结构为 Si₃N₄/TiN/Ti-Si₂Zr-Si 化合物/钎缝中心;在相同钎焊工艺条件下, 研究对比了晶态和非晶态钎料钎焊接头的强度,发现非晶态钎料钎焊的接头强度大大 超过用晶态钎料钎焊的接头。

关键词: 非晶钎料; Si₃N₄ 陶瓷; 界面结构; 连接强度

中图分类号: TG406 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2007)03-045-04

邹家生

0 序 言

Si₃N₄ 陶瓷由于其耐高温、耐腐蚀、耐磨损等特 点而被广泛应用于汽车、航空航天等领域。实现 Si₃N₄ 陶瓷与Si₃N₄ 陶瓷的连接也显得尤为重要。采 用活性钎料钎焊连接Si₃N₄ 陶瓷可以说是连接Si₃N₄ 陶瓷方法中最简单也是最可靠的方法之一^[1], 钎料 的选择是活性钎焊的关键。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。由于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, 研制钎焊陶瓷的高温活 性钎料已成为钎焊领域的重要研究课题之一。否则 Si₃N₄ 等结构陶瓷的优良高温性能将黯然失色^[2]。 近年来, 非晶态高温活性钎料已成为陶瓷/陶瓷、陶 瓷/金属钎焊领域一个重要的研究方向, 国内外许多 专家均开展了这方面的研究工作。

文中采用Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶钎料钎焊连接 Si3N4 陶瓷,研究了钎焊接头界面微观结构;对比了 晶态和非晶态钎料钎焊接头的强度。

1 试验材料和方法

试验采用清华大学提供的热压复合Si₃N₄陶瓷,

收稿日期: 2006-04-19 基金项目: 江苏省高校自然科学基金项目(06KJB430028)

尺寸为 $16 \text{ mm} \times 16 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$, 被连接面连接前用 3.5 µm 的金刚石研磨膏研磨。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 $\mu_{\rm m} \pm 0.5 \,\mu_{\rm m}$)^[3], 非晶箔带用 800号金相砂纸磨平,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 Si₃N₄/ 钎 料/Si3N4 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 2×10^{-2} Pa 升 温速率为10 ℃/min,完成连接后以5 ℃/min的冷却 速度降至800 ℃,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 貌和元素分布情况进行观察和分析。将连接试样加 工成3 mm×4 mm×32 mm 四点弯曲试样在 LT500 拉 伸试验机上测定室温弯曲强度,弯曲强度试验参照 GB6569 — 86"工程陶瓷弯曲强度试验方法"进行,压 头位移速率不超过0.5 mm/min,试验结果为三个试 样的平均值。

2 试验结果与分析

2.1 连接界面微观结构分析

图 1 为 Ti40Zr25Ni 15Cu20 非晶钎料在钎焊温度为 1 323 K,钎焊时间为 120 min 的接头界面微观结构。 图 2 为 Si₃N₄/钎料/Si₃N₄ 连接界面的元素线扫描结 果,表 1 为图 1 中 *a*, *b*, *c* 三点的能谱分析结果。





图 1 Si₈N₄⁄ Ti40Zr25Ni15Cu20 连接界面微观结构

Fig. 1 Microstructure of SigN4/ Ti40Zr25Ni15Cu20 joint interface



图 2 Si₈N₄⁄ Ti40Zr25Ni15Cu20⁄ Si₈N₄ 连接界面元素分布 Fig. 2 Elements distribution of Si₃N₄⁄ Ti40Zr25Ni15Cu20⁄ Si₃N₄ joint interface

	•	-	
元素	а	b	С
Ti	69.80	23.40	43.80
Zr	8.98	51.80	7.60
Ni	7.64	2.40	24. 28
Cu	0.82	6.44	16.55
Si	2.76	32. 61	7.76

表 1 界面成分分析结果(质量分数,%) Table 1 Results of component analysis in interface

从上述试验结果可以看出,紧靠陶瓷侧存在明显的反应层。结合图中 a 点元素分析结果,紧靠陶瓷的反应层中 Ti 元素的含量非常高,而 Si 元素的含量很低,结合以前的研究^[3] 可以推断该层主要为 TiN 层。从图中 b 点的成分看, Zr, Si 元素的含量急 剧升高,而 Ti 元素的含量有所降低,推断该反应层 中主要为 Ti - Si 和 Zr - Si 的化合物,钎缝中心的成 分如 c 点,还有较高的 Ti 元素含量,则主要是以NiTi 化合物的形式存在,这与文献[2] 中的分析相吻合。 所以 Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20 界面微观结构为 Si₃N₄/TiN/Ti-Si, Zr-Si 化合物/钎缝中心。 在 Ti - Zr - Ni - Cu 钎料中, Ti, Zr 均属于活性元素。Wang^[4]利用热力学方法对几种活性元素进行的分析表明, Ti 元素的活性高于 Zr 元素。这也是从理论上解释了虽然 Zr 元素与 Si₃N₄ 反应的标准吉布斯自由能变化比 Ti 元素负值更大, 但 Ti 元素却先于 Zr 元素参与界面反应。故 Ti - Zr - Ni - Cu 钎料中加入 Zr 元素主要是为了提高钎料的非晶形成能力。 2.2 界面反应机制

根据上面分析, Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20 连接界 面存在两层不同结构的反应层。研究表明^{5.9}, 随 着温度的升高, 钎料逐渐熔化, Ti 作为活性元素开 始向 Si₃N₄ 陶瓷侧偏聚, 并和 Si₃N₄ 发生如下反应。

$$\begin{cases} Si_{3}N_{4(s)} + 4Ti_{(1)} = 4TiN_{(s)} + 3Si_{(s)}; \\ \Delta G^{\circ} = -1 \ 356 + 0.199T_{\circ} \end{cases}$$
(1)

式中: ΔG° (kJ^{*}mol) 为化学反应的标准自由能变化。 在试验温度 1 123~1 323 K 下,反应式(1)能够顺利 进行,生成 TiN 反应层。而反应释放的 Si 则由于浓 度梯度的作用通过 TiN 反应层扩散进入钎料合金 中,与钎料合金中余下的 Ti 和 Zr 在冷却过程中在 界面附近发生反应,生成 Ti = Si 和 Zr = Si 化合物 层^[7]。反应式如式(2)和式(3)所示。值得注意的是 Ni,Cu 却富积到钎缝中心,且在钎缝中心还存在一 定的 Ti,这是由于 Ni,Ti 之间优先生成了 Ni—Ti 化 合物。随着温度继续升高,界面反应不断进行,TiN 数量增多,反应层增厚。

$$\begin{cases} 5\text{Ti}_{(s)} + 3\text{Si}_{(s)} = \text{Ti}_{5}\text{Si}_{3(s)}; \\ \Delta G^{\circ} = -194. \ 14 + 0. \ 0167 \ T_{\circ} \\ \text{Ti}_{(s)} + 2\text{Si}_{(s)} = \text{Ti}_{5}\text{Si}_{2(s)}; \end{cases}$$
(2)

 $\Delta G^{\circ} = -140.2 \pm 0.0054 T_{\circ}$

然而界面反应并不是无休止地进行,连续而致 密的TiN 反应层一旦形成,将会成为一道有效的反 应阻挡层,阻止Si₃N₄与Ti 的反应,同时这层TiN 还 可以作为一道有效的反扩散层,阻止陶瓷中的Si 通 过扩散与钎料中的Ti 反应,从而反应得以停止。

钎料中合金元素 Cu, Ni 并不参与和陶瓷的界面 反应, 但能改善金属液体的流动性, 增强金属液体的 填缝能力^[8]。 另外 Cu, Ni 可相互形成 Cu - Ni 固溶 体, 减少和 Ti 反应生成脆性相的量, 这些都有助于 得到一个良好的连接界面。

2.3 界面反应层厚度

陶瓷与金属钎料是化学键全然不同的两种材料,其物理、化学性能存在很大的差异,许多研究工作证明^[59,10]在两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 是在相同钎焊时间不同钎焊温度下 Si₃N₄/ Ti40Zr25Ni15Cu20 的界面微观结构。图中反映,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 μm;钎焊温度为 1323 K时,反应层的厚度约为6.7 μm。



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

Fig. 3 Microstructure of interface in different brazing temperature

图4为在1273 K的钎焊温度下不同钎焊时间的Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20界面微观结构,从图中可以看出,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,仅仅只有约2.3 μm;当钎焊时间为30 min时,其反应层厚度增加到约3.4 μm。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 4 Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20 不同钎焊时间的界面微观结构 Fig. 4 Microstructure of interface in different brazing time

研究表明^[1],反映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。

2.4 Si₃N₄陶瓷接头连接强度

图 5 为 Ti40Zr25Ni15Cu20 晶态和非晶钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷接头连接强度的对比曲线, 钎焊时间都为 120 min。



- 图 5 钎料结构和钎焊温度对 Si₃N₄/Ti40Zr25Ni15Cu20 接头 强度的影响
- Fig. 5 Effect of constructure of Ti40Zr25Ni15Cu50 and brazing temperature on joint strength

由图可知,相同工艺参数下,采用非晶态钎料钎 焊的接头强度都大于晶态钎料的接头。在钎焊温度 为1223 K时,Ti40Zr25Ni15Cu20 晶态钎料连接 Si₃N₄ 陶瓷的四点抗弯强度几乎为零,而采用非晶钎料连 接的接头强度为79 MPa;在1323 K×120 min时,用 晶态Ti40Zr25Ni15Cu20 钎料连接的 Si₃N₄ 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。

采用非晶态钎料钎焊的接头强度远高于晶态钎 料的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, 钎焊工 艺参数相同时,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¹³。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(如在晶粒边界存在则更有害)。 从而导致整 个接头强度的急剧降低¹²。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⁶。

3 结 论

(1) 对于Ti - Zr - Ni - Cu 系活性钎料, 合金元素Ti 的活性大于Zr, 优先和Si₃N₄发生界面反应。

(2) Ti40Zr25Ni15Cu20 非晶钎料钎焊 Si3N4 陶瓷 接头界面反应层有两部分组成,紧靠陶瓷为 TiN 层, 其余为 Ti - Si 和 Zr - Si 化合物层。

(3) 连接温度提高和保温时间增加均会使界面 反应层增厚, 但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。

(4) 在相同的试验条件下, Ti40Zr25Ni15Cu20 非 晶态钎料钎焊接头连接强度优于晶态钎料钎焊的接 头。

参考文献:

- ESawy A H, Fahmy M F. Brazing of Si₃N₄ ceramic to copper[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 77: 266–272.
- [2] 邹家生,吴斌,赵其章,等.活性Cu-Ni-Ti钎料对Si₃N₄
 陶瓷浸润性的影响[J].华东船舶工业学院学报,2000,14
 (4):77-82.
- [3] 邹家生, 许志荣, 蒋志国, 等. Ti-Zr-Ni-Cu 非晶钎料[J]. 焊 接学报, 2005, 26(10): 51-53.
- [4] Wang G, Lannutti J J. Chemical thermodynamics as a predictive tool in the reactive metal brazing of ceramics[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1995 26A: 1499–1505.
- [5] 冼爱平. 金属一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.
- [6] Tamai T, Naka M. Reation phases in SiC/SiC or $Si_3 N_4/Si_3N_4$ joint brazed with Cu-Ti alloys[J]. Mater. Sci. Lett. 1996, 15: 1025–1027.
- [7] 周 飞,李志章. Ti/ Cu/Ti 部分瞬间液相连接 Si₃N₄ 的界面反应和连接强度[J].中国有色金属学报,2001,11(2):273-278.
- $\label{eq:stars} \begin{array}{ll} [9] & Tamai T, Naka M. Ag effect on microstructures and strength of Si_3N_4 \\ \\ \mbox{joint brazed with Cu} Ag Ti filler metals [J]. Mater. Sci. Lett, \\ 1996, 15(12): 1028-1029. \end{array}$
- $[10] Tamai T, Naka M. Ti effect on microstructures and strength of Si_3N_4/Si_3N_4 and SiC/SiC joint brazed with Cu-Ag-Ti filler metals[J]. Mater. Sci. Lett, 1996, 15(14): 1203-1204.$
- [11] 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.
- [12] 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.

作者简介: 邹家生, 男, 1965 年出生, 博士, 教授。研究方向为新 材料连接及其连接技术, 发表论文 40 多篇。

Email: zjzoujs@public. zj. js. cn

na).p33-35

Abstract: According to the physical and chemical properties of the common composition of agglomerated flux-MnO, three kinds of agglomerated flux were prepared and the parallel tests on weld microstiuctures and the mechanical property were discussed also. The result shows that the addition of MnO in the agglomerated flux not only incneases the alkalinity of the flux and its reducibility, and purrifies the weld, and improves the slag detachability and the formation ability and processing abilities, but also can stabilize the austenite, and reduce the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation temperature by controlling the quantity of Mn in the weld metal when MnO is added in, which will make a good environment for the formation of the acicular ferrite and the promotion of the mechanical property of the weld metal.

Key words: agglomerated flux; MnO; toughness; processing property

Simulation of multiphase transient fluid flow field and temperature field during plasma powder multi-layer deposition process

ZENG Lingfang, WANG Guilan, ZHANG Haiou, KONG Fanrong (Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China). p36–40

Abstract: A 2D transient mathematical model was developed to investigate plasma powder deposition shaping process, presenting the free surface evolution of multilayer and the simulation of fluid flow and heat transfer. The Level-Set approach was adopted to deal with some factors such as deposited track. liquid/vapor interface, which considered surface tension gradient (the major driving forces for the melt flow), interface curvatures buoyancy and convection heat loss. The SIMPLEC algorithm was used for solving the governing equations. The results obtained by the simulation were in agreement with those measured in experiment, and the effect of the deposition process parameters such as input current scanning velocity and powder feeding rate on the profile of deposition layer and shaping quality was analyzed.

Key words: plasma deposition; Level-Set approach; SIM-PLEC algorithm

Effect of thermal cycles on interface evolution of vacuum diffusion bonded aluminum alloy 2A14 LI Jinglong, XIONG Jiangtao, ZHANG Fusheng (Shanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, Northwestem Polytechnical University, Xi' an 710072 China). p41–44

Abstract: Wrought aluminum alloy 2A14 samples were diffusion bonded at 500 °C, 530 °C and 560 °C respectively for 60 min under the bonding pressure of 4 MPa and a vacuum pressure lower than 3. 4×10^{-3} Pa. The bonding ratio, the morphologies of the interface and the microstructures of the base metal were examined by scanning electron microscope. The results showed that at 500 °C lower than the solid solution line, the interface after welding remained straight as original in which only a little metallurgical bonding points were presented leading to a very low bonding ratio. At 530 °C

above the solid solution line but below the Al-Cu eutectic point $CuAl_2$ phase joining additionally contributed to the bonding mechanism hence the bonding ratio increased apparently. When the temperature was further mised to 560 °C above the eutectic point, $CuAl_2$ phase dissolved and the eutectic liquid formed at the crystal boundaries. The liquid was then extruded into the interface which crashed the oxidation film and filled the interface voids so that the bonding ratio increased remarkably. Therefore, a wavy bonded interface, composed of crystal boundaries, substituted the original straight interface. Based on the analyses, a model was proposed for liquid phase formation at the crystal boundaries and oxidation film crash.

Key words: diffusion bonding, 2A14 aluminum alloy; eutectic temperature; bonding ratio

Microstructure and strength of Si₃N₄ joint brazed with Ti40Zr25Ni15Cu20 amorphous brazing alloy ZOU Jiasheng ZHAO Hongquan, JIANG Zhiguo (Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China). p45–48

Abstract Si_3N_4 ceramic is brazed with Ti40Zr25Ni15Cu20 amorphous filler metal and the effect of brazing parameter on interfacial microstructure and joint strength was discussed. The interfacial microstructure is composed of two parts which are TiN and Ti-Si, Zr-Si compound respectively with the SEM, EDX etc. Under the same experiments conditions, the joint strength brazed with amorphous filler metal increased a lot compared with the crystalline.

Key words: Ti-Zr-Ni-Cu brazing filler metal; amorphous filler metal; Si $_3N_4$ ceramic; interfacial microstructure; bonding strength

Partial least square approach for multi-parameter assessment of resistance spot welding quality LI Ruihua¹, MENG Guoxiang¹, GONG Liang¹, ZHANG Ke²(1. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China; 2. Institute of Weld Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China). p49– 52

A new approach based on partial least square Abstract (PLS) was used in the multi-parameter monitoring and analysis of the resistance spot welding (RSW) quality. Based on the idea of extracting principal components, correlation information between the monitored RSW parameters and welding quality were screened and synthesized under the condition that the multi-parameters monitored exist multicollinearity. Moreover, various data message of the RSW quality process parameters were also shown and discussed. In addition, an integrated assessment model was built based on multi-parameter monitored. The experimental results indicate that the presented method can select and extract PLS components of RSW quality process parameters from sample data, and the problems of high dimension and multicollinearity are solved effectively in regression model. The integrated evaluation model has excellent estimation ability.

Key words: resistance spot welding; quality model; multi-