以 Cu – T 復合渗镀为先导的 S i N4 陶瓷 金属钎焊连接

张红霄, 王文先, 周翠兰, 孟庆森 (太原理工大学 材料学院,太原 030024)

摘 要:提出一种陶瓷表面多元离子复合渗镀合金化方法,采用该方法对 SiN,陶瓷表 面进行 Cu-Ti复合渗镀,然后在复合渗镀真空设备中进行渗镀 Cu-Ti的 SiN₄ 陶瓷与 金属的钎焊。对 SigNa 陶瓷表面的 Cu - Ti渗镀合金层进行了 EDS XRD, SEM, OM 测试 分析和声发射划痕试验。结果表明,渗镀层中含有 Cu Ti Fe Si及 Al元素, Cu Ti分布 比较均匀,渗镀合金层由 Cu CuTi, TiSi,组成;声发射划痕试验结果表明,在 100N 的最 大载荷下,渗镀合金层与陶瓷基体未发生剥离和崩落现象。在100倍的光学显微镜及5 000倍的电子显微镜下,钎焊接头中陶瓷 金属界面接合良好,无明显的宏观和微观缺 陷。可在较低的真空度下实现陶瓷 金属钎焊 为陶瓷 金属钎焊连接提供了一个新方 法。



张红霄

0 序 言

陶瓷材料具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优 点^[1],在高温结构材料领域中占有非常特殊的地 位^[2],广泛应用于汽车、机械、冶金和航空航天等领 域^[3]。但陶瓷材料具有不可避免的缺点,如性脆、 强度分散和加工性能差等,限制了陶瓷的进一步广 泛应用。将陶瓷与金属连接成复合零件是扬长避短 扩大陶瓷应用的主要途径。

陶瓷与金属的化学键结合方式有很大的差异, 在陶瓷与金属连接过程中,熔化的钎料难以在陶瓷 表面进行润湿^[4],因此将陶瓷表面进行改性处理, 使其表面金属化或合金化,是陶瓷与金属连接的先 导条件。

提出了多元离子复合渗镀合金方法,即以包含 活性金属(Ti Zr或 Hf)在内的多种金属(Cu Ni或 Ag等)材料制成的复合靶,在复合渗镀合金设备中 实现了对陶瓷表面复合渗镀的合金化过程。文中具 体采用二元 Cu-Ti复合靶对 SisN₄ 陶瓷表面合金 化,并将其与金属进行了钎焊连接。

收稿日期: 2005-06-16

1 试 验

11 试验材料

陶瓷材料选用热压 $S_{i}N_4$ 陶瓷, 尺寸为 $10 \text{ mm} \times$ 10mm×10mm; 金属材料选用 0235钢板, 尺寸为 30 $mm \times 20 mm \times 2 mm_{\circ}$

钎焊时所用钎料为 BAg72Cu-V 银铜钎料,其 成分为 72%的 Ag 其余为 Cu 熔点 $T_{\rm m} = 778$ °C.

1.2 试验设备

陶瓷表面复合渗镀 Cu - T i合金及渗镀合金陶 瓷与金属的钎焊均采用自制的复合渗镀合金设备, 功率 3 kW, 工作电压 0~1 000 V, 电弧电流 0~125 A. 极限真空度 0 1 Pa 真空室容积为 0 026 m^3 , 工 作气体为 99.99%工业纯氩。设备的示意图见 图 1.复合靶的结构见图 1。

2 渗镀原理和试验过程

21 渗镀原理

在复合渗镀合金过程中,电离的待渗金属 Ti Cu及运载气体氩离子轰击置于阴极的 SigN4 陶瓷, 并使待渗元素沉积在经过溅射清理的工件表面。正 常工作状况下,在弧靶表面上产生弧斑,斑点直径仅

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50375105): 山西省自然科 学基金资助项目(20041052)





为 10^{-4} m 的弧斑处于高温 (4 070 K)、高压 (35 MPa)与高电流密度 ($10^{6} ~ 10^{8}$ A /m²)状态下。在 磁场作用下,弧斑在阳极靶表面迅速运动,并在阴阳 极间形成一个高能量 (20 ~ 100 eV)、高速度 ($10^{3} ~ 10^{5}$ m /s)、高离化率 (70% ~ 80%)的待渗金属元素 粒子流,在辉光电压的作用下,高速轰击工件表面, 使工件进一步加热到较高温度状态。离子的轰击对 可以引起陶瓷表面或近表面缺陷,提高了表面的活 性;高速轰击和振动可以促进沉积在陶瓷表面的 Ti Cu金属粒子向陶瓷内部的扩散。这有助于渗镀 层厚度的增加和界面反应,有利于渗镀层 陶瓷基体 界面强度的提高。

在辉光放电中加入一个电弧,不仅为工件加热 提供了辅助热源,其主要作用是使弧靶作为粒子源 不断的发射待渗元素的粒子,从而极大地提高沉积 速度及渗层的可控性。

所用阳极靶为 Ti和 Cu的二元复合靶,按面积 计算 Ti所占面积为 40%, Cu为 60%。

2.2 工作过程

将陶瓷进行超声波清洗 10 m n 后,放进真空 室,抽至极限真空度后,通入氩气,在工作气压下,接 通辉光电源,使复合靶和工件之间产生辉光放电,工 件升至一定温度后,接通电弧电源,渗镀一定时间即 可。

其优化渗镀工艺参数为极限真空度 0 1 Pa工 作气压 15 Pa辉光电压 600 V,电弧电流 60 A,渗镀 时间 20~50m in 工作气体介质为氩气。 3 试验结果及分析

3 1 陶瓷表面渗镀合金层成分分析

31.1 成分分析

对陶瓷表面渗镀合金层进行成分分析,结果见 图 2 表 1为陶瓷表面合金成分百分比。由图 2 和 表 1可看出,陶瓷表面的合金成分为 Cu、Ti Fe Si 及 A1等,其主要成分的含量(质量分数,%)Ti为 25 1%,Cu为 62 52%。与靶面积相比,可以看出 Cu和 Ti的含量在陶瓷表面的渗镀层中存在较大的 差异,造成这种差异的原因与 Cu Ti物化性能和工 艺参数有关。Cu的熔点为 1 083 ℃,沸点为 2 595 ℃, Ti的熔点为 1 668 ℃,沸点为 3 260 ℃,由于 Cu熔点 及沸点较低,因而在相同的条件下,Cu较易从复合 靶上逸出并沉积到陶瓷表面。在试验条件下,复合 靶中 Cu的损耗较快,其沉积效率也较高。



图 2 能谱分析结果 Fig. 2 EDS result

表 1 陶瓷表面合金成分(质量分数,%)

Table 1 Composition of diffusion coating layer on ceramics

元素	区域 1	区域 2	区域 3	平均值
Cu	63 19	64 24	60.12	62. 52
Тi	21.83	25 9	27.83	25. 19
Fe	9 33	5 81	5. 92	7.02
Si	4 50	3 03	5. 01	4. 18
Al	1.12	1 02	1. 12	1. 09

渗镀合金层中 Fe的存在是由于所用的设备真 空炉体为铁质,在加弧辉光过程中,辉光会使 Fe以 离子形式沉积到陶瓷表面,Si的存在则是由于活性 元素在沉积过程中与 SigN4 基体发生反应,渗镀合 金层中显现出 Si元素成分;A l为杂质。

31.2 成分分布

Cu、Ti两种元素在陶瓷表面分布的均匀程度是

衡量渗镀质量的一个重要指标。图 3为成分线扫描 分布图,由图中可以看出 Cu和 Ti在陶瓷表面的分 布比较均匀,相对来说渗镀合金层中 Cu多的地方 钛少,Ti多的地方 Cu少。



(a) 陶瓷表面渗镀合金层总体分布图

(b) 线扫描结果

图 3 渗镀合金层的(EDS)元素谱线 Fig 3 EDS elements spectrum of diffusion coating layer

3.2 渗镀层的物相分析

图 4为陶瓷表面渗镀层的 X射线衍射结果。 由图可知,陶瓷表面的渗镀层由 Cu CuTi 及 TiSi 等组成。



图 4 S i N₄陶瓷表面渗镀层 XRD结果 Fig 4 XRD result of d iffusion coating layer on S i N₄

在渗镀过程中温度较高, Ti与 Cu发生反应生成 CuT_k;而由于 Cu沉积效率较高, 同时沉积到陶 瓷表面的部分 Ti参与与陶瓷反应生成 TS_k, Cu未 能完全发生反应, 因而在渗镀合金层中有 Cu的单 相存在;而 TS_k则是活性元素 Ti与陶瓷基体 S_kN₄ 发生反应生成的。

3.3 渗镀层与陶瓷基体的界面分析

通过光学显微镜对陶瓷表面合金渗镀层与陶瓷 基体的界面进行分析,见图 5。

图中左侧为 S $_{i}N_{4}$ 陶瓷,中间白亮条为镀层,紧 邻镀层和陶瓷的黑色部分为渗层,即活性金属 T $_{i}$ 与 陶瓷发生反应的反应层。渗镀层厚度约为 $10\mu_{m}$.

3.4 渗镀层与陶瓷基体接合强度试验

采用 W S97 声发射划痕仪测定陶瓷表面的渗镀



图 5 S,jN₄陶瓷表面渗镀合金层的界面微观结构 Fig 5 Interface micrograph of depositing layer on S,jN₄

合金层与基体的结合强度。由声发射划痕试验结果可知,在 100N的最大载荷下渗镀层没有剥离和崩落现象,说明陶瓷表面渗镀层与陶瓷基体结合强度较高。

3 5 界面反应层分析

351 界面反应层的相结构分析

由于活性元素的存在,在辉光放电中通过气相 沉积,可使陶瓷表面形成一层极薄的金属反应层,有 效地改善了渗镀层与陶瓷基体的接合强度^[3]。但 陶瓷表面的界面反应层太薄,无法通过 X 射线衍射 的方法对其进行测试,资料表明,活性元素 Ti与 Si₈N₄陶瓷表面的原子发生反应,生成 TN、TiSi Ti₈Si^[6]、TiSi,提高了渗镀合金层与陶瓷基体的接 合强度。其反应式为

$$\Delta G = -126 \ 7 \text{ kJ} \ T = 927 \degree C_{\circ}$$

当金属与陶瓷连接时,上述产物便有可能在金属和 SiN4陶瓷之间形成过渡层,使陶瓷和金属间形成原子间的某种结合。活性金属钛在连接中起着决定性的作用。

352 多元离子复合渗镀界面的特点

多元离子复合渗镀合金方法界面结合层具有以 下特点:

(1) 辉光离子轰击对陶瓷表面有净化作用,有 利于粒子的扩散和界面反应;

(2)离子轰击可以使陶瓷表面产生缺陷和毛细 管现象,有利于多元金属离子尤其是活性金属元素 的扩散和渗入; (3)在离子轰击的高频振动下,金属离子的扩 散深度较大,有利于界面反应层厚度的增加;

(4)活性元素 Ti等与陶瓷反应形成金属间化 合物起连接作用,Cu等为非活性元素,在界面反应 层中起增韧作用;

(5)Cu的存在可以有效地降低连接接头的应 力集中。

基于上述 5种机理,此方法可以有效提高渗镀 合金层与陶瓷基体界面行为的综合性能,也是多元 离子复合渗镀方法的优势所在。

4 渗镀合金陶瓷与金属钎焊连接

4.1 渗镀合金陶瓷与金属的钎焊工艺过程

在表面合金化陶瓷与金属的钎焊过程中,利用 辉光对试件的加热作用进行钎焊。其钎焊工艺流程 为钎焊试样的准备→放置试样→抽真空至极限真空 度(6 Pa)→充氩→保持工作气压(20 Pa)→接通辉 光电源(600 V)→接通电弧电源(60 A)→保温(10 min)→实现表面合金化陶瓷与金属的钎焊连接。

钎焊过程实际上是陶瓷表面渗镀合金层与钎料 的结合,这是金属与金属的连接,因而可在较低的真 空度下进行钎焊。

4.2 陶瓷与金属钎焊接头

图 6为渗镀合金层的陶瓷与金属钎焊接头的 100倍光学显微镜照片。由图中可以看出,接头分 为 5个区域: I 为陶瓷基体; II 为反应层 (渗层); III 为合金层 (镀层); IV为钎缝; V 为金属基体。 II 区 和 II 区统称为陶瓷表面的渗镀合金层,其厚度约为 30 μm, 与图 2相比,由于在钎焊过程中,镀层中的 钛、铜继续向陶瓷内扩散,因而反应层 III 区已不 明显。



图 6 渗镀 CurTi合金的 Si_sN₄与 Q235的钎焊接头 Fig.6 Joining ofCurTidiffusion coating Si_sN₄ Q235

图 7为钎焊接头中陶瓷与钎料接合界面 5000 倍的电子显微镜照片,图中左侧为 BAg72Cu –V钎 料,右侧为 Si₈N₄陶瓷,由图中可以看出,陶瓷与金 属的界面接合得较好,金属与陶瓷过渡连续,没有明 显的微观缺陷。



Fig 7 SEM photograph of jointing interface

5 结 论

(1)用 Cu − Ti二元复合靶对 SiN₄陶瓷表面 渗镀合金,实现了陶瓷表面的合金化,证明提出的用 于陶瓷表面合金化的多元离子复合渗镀合金方法是 可行的。

(2) Si_kN₄陶瓷表面 Cu – Ti渗镀层中含有 Cu Ti Fe A l及铝元素等, Cu 与 Ti在陶瓷表面的分布 比较均匀;渗镀层由钛铜化合物 CuTi、铜的单相 Cu 及硅钛化合物 TiSi 组成。

(3) 辉光离子轰击对陶瓷表面具有净化作用和 活化作用,高速金属离子轰击和振动有利于 Ti Cu 金属粒子的扩散,有效提高渗镀层厚度、界面反应和 渗镀层 陶瓷基体界面强度。而单质 Cu的存在有 利于界面韧性的提高。声发射划痕试验可知,在最 大载荷 100N的作用下,渗镀合金层与 SiN4陶瓷基 体没有剥离和崩落现象。

(4) 在低真空度的环境中,实现了复合渗镀 Cu
 −Ti的 Si_kN₄ 陶瓷与金属的钎焊,钎焊接头质量优
 良,在 100倍光学显微镜和 5 000倍扫描电镜观察
 下,没有发现明显的宏观和微观缺陷。

参考文献:

[1] Brochu M, Pugh M D, Drew R A L Joining silicon nitride ceramic using a composite powder as active brazing a lby[J]. Materiak Science and Engineering 2004; 34 – 42.

[下转第 85页]

730K。不锈钢焊条的温升曲线还表明,在大部分时间电阻热起作用的时候,温度随时间的升高几乎是 直线。这是因为不锈钢的电阻随温度升高增大得不 多的缘故。很明显,电弧热对不锈钢温升起作用的 位置晚于碳钢的,在靠近焊条端部很近的位置,电弧 热才迅速的使焊条的温度升高,这是因为不锈钢的 导热性差。

利用焊条温升的试验结果算出双电极焊条在两 热电偶之间的平均熔化速度可以看出,由于焦耳效 应产生的电阻热对焊芯的加热作用,电弧燃烧终了 时焊条的熔化速度比电弧燃烧开始时快了近 20%, 并且随电弧电流的增大,速度差值增大,这是因为电 流增大使电阻热增大,而使焊条温度升高,焊芯温度 升高又使焊芯的电阻率增大,进一步增加了焊芯的 电阻热。

3 结 论

(1)双电极焊条的熔化系数随焊接电流的增 大、药皮重量系数的减小和焊芯间距的减小而增大, 是单芯焊条的 2~3倍。

(2)加热和熔化双电极焊条的能量有焦耳效应 产生的电阻热、焊接电弧通过熔滴传给焊条端部的 热能;焊条的熔化主要依靠电弧的热量。由于电阻 热的作用,焊接终了时的熔化速度比焊接开始时快 了约 20%。

(3) 在焊接终了时, 随焊接电流增大, 焊芯温度 升高增大, 而随药皮重量系数减小焊芯温升加快; 对 于 200 A 的焊接电流, TE4303焊条的温度升高到 750 K 以上; TE308 – 16焊条具有更大的温升和更快 的熔化速度。电弧热在焊条上所形成的温度场一般 集中在焊条燃烧的端部 16mm以内。

参考文献:

- Stem I L Overheating of electrodes [J]. Welding Journal 1948 27(7): 522-526
- Berg ter J Larigablie A. Melting rate of coated electrodes[J].
 Welding Journal 1952 32(5): 268s 271s
- [3] Waszink J.H. Piena M. J. Thermal processes in covered electrodes[J]. Welding Journal 1985 64(2): 37s-48s
- [4] Quinn T B Bracarense A Q. Liu S. A melting rate and temperature distribution model for shielded metal arc welding electrodes
 [J]. Welding Journal 1997. 76(12): 532 s 538s
- [5] Chen JH, Kang L. Investigation of the kinetic process of metaloxygen reaction during shielded metal arc welding[J]. Welding Journal 1989 68(6): 245 s - 251 s
- [6] Bracaren se A Q Liu S Control of covered electrode heating by flux ingredients substitution
 J]. Welding & Metal Fabrication
 1994 62(5): 224 - 226 228 - 229
- [7] Pistorius PG H. Liu S. Changes in metal transfer behavior dur ing shielded metal arc welding[J]. Welding Journal 1997, 76 (8): 305s-315s
- [8] 邹增大,曲仕尧,王新洪,等.双芯焊条及单弧焊接工艺[P].中国专利:ZL01115103.X 2004
- [9] 韩 彬.双电极焊条单弧焊电弧特性及熔滴过渡研究[D].济南:山东大学 2004.
- [10] 邹增大,韩 彬,曲仕尧,等.双电极焊条单弧焊工艺[J].
 焊接学报,2004 25(2): 15-18.
- [11] 邹增大,韩 彬,曲仕尧,等.双电极焊条单弧焊电弧特性研究[J].焊接学报,2004 25(1):5-7
- [12] 韩 彬, 邹增大, 曲仕尧, 等. 双电极钛钙型碳钢焊条电弧
 形态研究[J]. 中国机械工程, 2004 15(13): 1198-1201

作者简介:韩 彬,男,1973年9月出生,工学博士,讲师。从事 新材料及连接技术的研究工作,发表论文10余篇。

Email hbzhjh@hdpu.edu cn

[上接第 80页]

- [2] 曹优明,郑仕远. Si₃N₄陶瓷与 Si₃N₄ 陶瓷及金属连接的研究
 进展[J]. 材料开发与应用. 2002. 17(5): 7-9.16
- [3] 张建军,李树杰. 非氧化物陶瓷连接技术的进展[J]. 硅酸盐学报,2002 30(1): 102-107.
- [4] Raymundo A moyave E agar Thomas W. Metal substrate effects on the them ochem is try of active brazing interfaces [J]. A ctamateria lia 2003. 4871 – 4880
- [5] Paulasto M, Van FJ JLoo Kivilah ti JK Thermodynamic and experimental study of TiAgCu alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds 1995. 136 - 141
- [6] 王文先,贾时君,赵彭生,等. 渗钛 Si₅N₄ Q235钎焊界面反
 应对接头强度的影响 [J]. 焊接学报, 1997 18(4): 193 199.

作者简介:张红霞,女,1968年2月出生,讲师,硕士。主要研究 方向为材料连接及界面行为研究。申报国家发明专利12项,发表 论文7篇。

Email hongxzhang@163 com

Tao²(1 School of material science and engineering Jiangsu University
Zhenjiang 212013 Jiangsu China 2 Institute of We kling Engineering
Shanghai Jiao tong University Shanghai 200030 China). p73 - 76

Abstract The autonomous localization of initial welding position of weld is one of the key technologies to realize the intellectualized weld ing This paper presented a practical system and method to guide the welding robot to the initial welding position of weld. In this system, weld ing robot can be guided to the initial welding position of any planar weld automatically by the aid of a charge coupled device camera. A luminium and its alloy can reflect the light strongly, which make the recognition more difficult. Taking butt joint weld of planar curve aluminium sheet as example the autonomous localization function is realized accurately. This method is simple practical jarless and strong anti-jamming. And experimental results show that it has high er accuracy rate and precision and it can meet the requirements of production.

Keywords vision, localization, initial weld position, arc welding robot

Cu Ti can posite d iffusion coating for joining Si_5N_4 ceramic to metal ZHANG Hong xia WANG Wen-xiaa ZHOU Cui ka MENG Qing sen (College of Material Science and Engineering Taiyuan University of Technology Taiyuan 030024 China). p77 – 80 85

Abstract A method of multiple ion compounds diffusion coating alby (MICDCA) technology was put forward. The alloy layer was direct ly deposited on the Si₃N₄ ceramic surface by MICDCA method and brazing of Cu-Ti albying ceram ic to metalwas realized with MICDCA. The diffusion coating was tested by energy dispersive spectrom eter X ray diff fractometer scanning electron microscope optical microscope and ancho ring strength scratching test It was indicated that diffusion coating consist of Cu Ti Fe Si and Alekement and Cu and Tidistributed unifom ly. The diffusion coating was made up of Cu, T, i Cu TSi, and anchoring strength of deposited and substrate was well under the maximum of 100 N, the diffusion coating did not stripped and avalanched from the ceram ic substrate $S_{i_2}N_4$ ceram ic with diffusion coating was joined to metal and the joining was analyzed using 100 times optical microscope and 5 000 times scanning electron microscope. It was indicated that joining strength was well and there were not obvious macroscopic and microcosmic de fects Them ethod was carried out in a comparatively low vacuum and provided a new method for joining ceramic to metal

Keywords $$\rm Si_5N_4$$ ceram i; C tr T i composite diffusion coating surface alloyed, brazing

M elting characteristic of twin electrode single arc welding I H eating and melting of twin electrode HAN B in¹, ZOU Zeng da², QU Shi yao² (1 School of Mechanical and Electronic Engineering Petroleum University dongying 257061. Shandong China; 2 School of Materials Science and Engineering Shandong University Jinan 250061. China). p81 – 85

Abstract W ith measuring dynamic temperature change of twin electrode the heating and melting of twin electrode single arc welding was investigated Results show that the melting coefficient of twin electrode increases with increasing of welding current decreasing of coating weight coefficient and decreasing of two core span and it is 2-3 times than that of single core electrode During twin electrode single arc welding the energy used for heating and melting twin electrode includes resistance heat in core rod and arc heat The melting of the electrode mainly depends on the arc heat When the electrode was closely used up for the current of 200 A. the increase in temperature of TE4303 electrode was approximate ly 750 °C. TE308-16 electrode had high temperature evolution and fast melting rate. The range of temperature field generated by the arc heat in an electrode is generally within 16mm from the electrode end.

Keywords twin electrode, single are welding heating and melt ing electrical resistance heat are heat

Mechanism of high strength and high toughness of HSLA weld de posited metal Yang Jua Wu Lurhai Mao Ji fang(School of Mate rials Science and Technology Shanghai Jiaotong University Shanghai China 200030). p86 – 90

A stract It was effective to resist precipitation of grain boundary ferrite and make fine hom ogeneous acicular ferrite formation by transfer ring suitable amount of TiB elements and suitable amount of rare earth elements so that it increased low temperature toughness of weld deposited metal It had been found that weld alloy elements could be the nuclea ting centers of acicular ferrite as long as they formed fine non-metallic in clusions which were difficult to dissolve by the investigation of transmitted electron microscope. Titanium could form such fine combination nucleus (TiO) which spreaded in the weld metal and was acicular ferrite nucleus forming A cicular ferrite consisted of a bt of substructure, and it was the microstructural reason to improve the low temperature toughness of weld deposited metal.

Keywords weld, acicular ferrite, low temperature, toughness high strength low alloy steel

Crack tip stress field and fracture parameter of welled joints with cracks bcated at fusion line under mixed bading ZHANG M in¹, FU Chong¹, LI Ji hong¹, ZHOU Rong car², LI Yim in² (1 School of M aterial Sierce and Engineering X i an University of Technology X i an 710048 China 2 Reserd Center of Material Engineering X i an Ther mal Power Research Institute X i an 710032 China). p91 – 95

Abstract Concentrated on the mismatched welded joints contain defects located at its fusion line the stress strain fields distribution was analyzed by elastor plastic finite element method with mixed mode loading