

连接压力在 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接 Si₃N₄ 陶瓷中的作用机制*

邹贵生 吴爱萍 任家烈 任维佳 李 盛

(清华大学机械工程系 北京 100084)

文 摘 研究了 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接 Si₃N₄ 陶瓷时压力对接头形成的作用机制。结果表明, TLP 来不及与陶瓷发生充分反应并形成高强度结合界面就已完全凝固,为形成高强度的结合界面,必须进一步发生固态扩散反应。只有当连接过程中施加足够的压力,才能保证 TLP 在其存在期间充分铺展陶瓷,并在 TLP 完全凝固后形成大量扩散通道,为固态扩散反应提供必要条件。

关键词 连接压力, TLP 扩散连接, Si₃N₄ 陶瓷

Mechanism of Pressure Effect on TLP Bonding of Si₃N₄ Ceramics with Ti/Ni/Ti Multi-Interlayers

Zou Guisheng Wu Aiping Ren Jialie Ren Weijia Li Sheng

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University Beijing 100084)

Abstract The mechanism of pressure effect on TLP bonding of Si₃N₄ ceramics with Ti/Ni/Ti multi-interlayers was investigated. TLP has solidified before full reaction, which could produce strong interface between TLP and Si₃N₄ ceramics completed. The further solid-state diffusion reaction is needed to form strong interface. Appropriate pressure should be imposed on the bonding couples so that a large amount of diffusion channels, which are necessary conditions for further solid-state reaction, could be formed during TLP's existing.

Key words Bonding pressure, Transient liquid phase bonding, Si₃N₄ ceramics

1 前言

过渡液相(Transient Liquid Phase-TLP)扩散连接结合了钎焊和扩散焊的优点,近十年来开始应用于陶瓷—陶瓷或金属连接领域,当复合中间层材料设计合理时, TLP 扩散连接是既能降低连接温度又能提高接头高温性能的理想连接方法^[1-3]。一般情况下,当金属—金属接头采用 TLP 扩散连接时,连接过程中形成的 TLP 能迅速润湿被焊金属,并在其存在期间与被焊金属发生足够的互扩散或反应,形成的

结合界面强度高,其界面形成过程类似于钎焊时的界面形成过程,因此,连接过程中没有必要专门施加压力就能获得高强度的结合界面^[4]。然而,现有关 TLP 扩散连接陶瓷—陶瓷或金属的文献^[1-3,5,6]表明,为获得高强度的接头,连接过程中都不同程度地施加了压力,但上述文献的作者都没有论述压力对接头形成的作用及其机制。

Ti 是连接陶瓷的常用活性元素, Ti 与 Ni 又能形成耐高温并且具有一定的室温韧性的金属间化合物

收稿日期:2000-04-18

* 本研究为国家自然科学基金资助项目:596750056

邹贵生,1966 年出生,博士,主要从事先进材料连接的研究工作

(NiTi 和 Ni₃Ti), 用 Ti/Ni/Ti 复合层作中间层材料并采用 TLP 扩散连接陶瓷—陶瓷或金属时可获得金属间化合物强化的耐高温接头^[6,7]。本文用 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接 Si₃N₄ 陶瓷, 研究压力对接头组织、界面结构和接头强度的影响, 以探讨采用 TLP 扩散连接金属与 TLP 扩散连接陶瓷时两种接头形成的本质区别。

2 试验材料及方法

母材为热压 Si₃N₄ 陶瓷, 其四点弯曲强度为 500 MPa ~ 700 MPa, 试样尺寸为 10 mm × 5 mm × 4 mm; 连接前用型号为 W5 的人造金刚石研磨膏研磨被连接陶瓷表面。Ti 箔厚度和 Ni 片厚度分别为 20 μm 和 400 μm。将 Si₃N₄/Ti/Ni/Ti/Si₃N₄ 试样放入自制的半封闭小型夹具中, 在真空 (5 × 10⁻³ Pa ~ 8 × 10⁻³ Pa) 中连接。加热升温速度为 20 /min, 保温后接头随

炉冷却。

接头强度测试采用静载剪切, 剪切速率为 1 mm/min。用扫描电镜 (SEM) 和能谱仪 (EMPA) 观察和分析接头微观组织。

3 试验结果与分析讨论

3.1 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接 Si₃N₄ 陶瓷时接头的形成过程及其特点

由 Ti - Ni 二元相图^[8]可知, Ti 与 Ni 能形成三个共晶点, 其中最低共晶点温度 (T_m) 为 943 。根据 TLP 扩散连接时连接温度 (T_B) 的选择原则 ($T_B = T_m + 50 \sim 100$)^[11], 本试验选择的连接温度为 1 050 。

当连接压力 (P_B) 为 2.5 MPa 时, 连接时间 (t_B) 不同时接头的显微组织如图 1 所示。

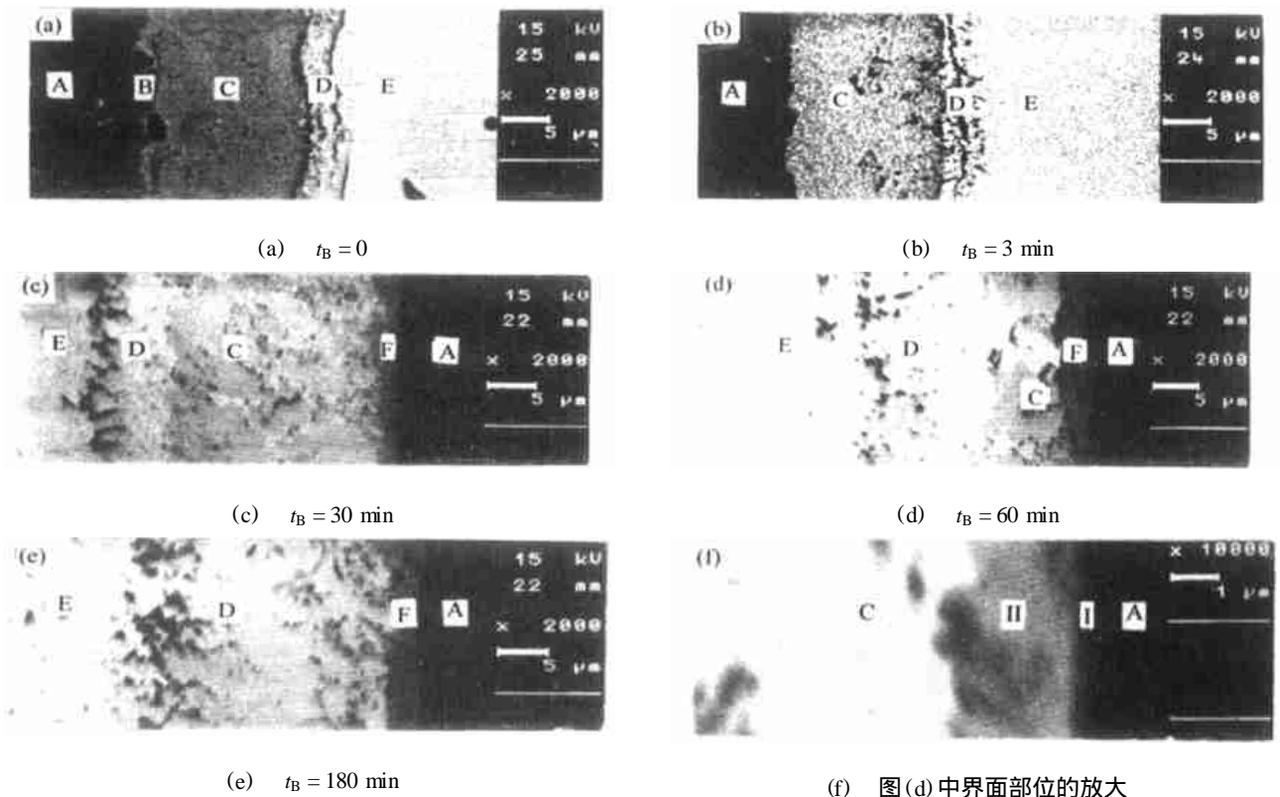


图 1 连接时间对接头显微组织的影响

Fig. 1 Effect of bonding time on microstructure of joints

A: Si₃N₄; B: Ti₂Ni + NiTi; C: NiTi; D: Ni₃Ti; E: Ni; F: 反应层, 分为区域 I 及区域 II。

图 1 表明, 1 050 连接时, 保温时间不到 3 min 时 Ni - Ti 过渡液相就已完成了形成、均匀化和等温

凝固过程。根据 Ti - Ni 相图, 1 050 保温时, 若有液相存在, 则冷却到室温时, 连接层金属中有 Ti₂Ni

相;保温 3 min 冷却的接头室温时无 Ti_2Ni 相,推测接头保温到 3 min 时已无液相,且由于液相存在时间短,在此期间连接层金属还来不及与 Si_3N_4 陶瓷发生充分反应,因此在连接层金属与陶瓷之间未能形成明显的反应层[图 1(a)、图 1(b)];只有当液相完全凝固后在连接层金属与陶瓷之间进一步发生固态扩散反应才能逐渐形成明显的反应层[图 1(c)~(f)]。用 SEM 高倍观察反应充分的接头界面组织[图 1(f)]还可以发现,反应层明显分两层,用步进式掠射法和常规 XRD 法分析表明,紧邻陶瓷的反应层(I)和与连接层金属相连的反应层(II)分别为薄层 TiN 和厚层($Ti_5Si_3 + Ti_5Si_4 + Ni_3Si$)^[7]。接头室温剪切试验结果(图 2)表明,ILP 存在期间形成的界面结合强度很低,接头强度几乎为 0,只有在 ILP 存在期间形成的界面反应基础上进一步发生充分的固态扩散反应,才能形成高强度的连接层金属/陶瓷结合界面($t_B = 60$ min),对应接头才能达到高强度(60 min $t_B = 120$ min)。上述结果表明,ILP 扩散连接陶瓷时接头的形成过程与 ILP 扩散连接金属—金属时在 ILP 存在期间就能形成高强度结合界面的接头形成过程有根本性的区别。

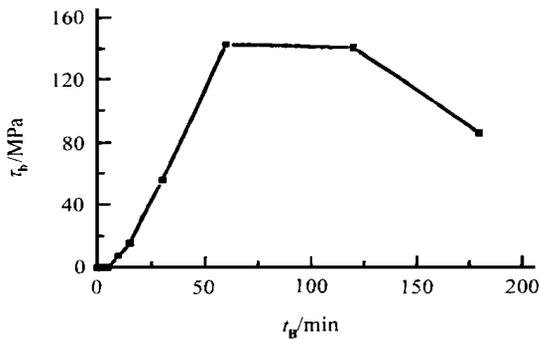


图 2 连接时间对接头室温剪切强度的影响

Fig. 2 Effect of bonding time on room temperature shear strength of joints

3.2 连接压力对接头显微组织和接头强度的影响

试验中还发现,当连接温度为 1 050 时,按一般的钎焊工艺连接,即连接过程中不施加压力时,陶瓷根本无法实现连接,只有当连接过程中施加一定的压力才能获得强度较高的接头(如图 3 所示)。当其它条件不变,连接压力对接头显微组织的影响如图 4 所示。对比图 1(d)与图 4 表明,当连接压力小

于 2.5 MPa 时,随压力增加时,界面反应层厚度增加(当连接压力为 0 时,接头冷却到室温时沿连接层金属/陶瓷界面自然脱开,难以制备各接头组织观察试样,但可以推测,相应的界面反应层一定很薄),当连接压力超过 2.5 MPa 后,界面反应层的厚度增加缓慢。

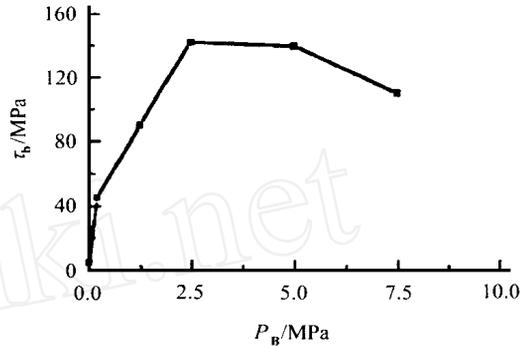
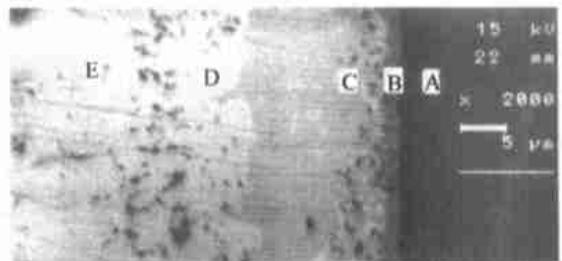
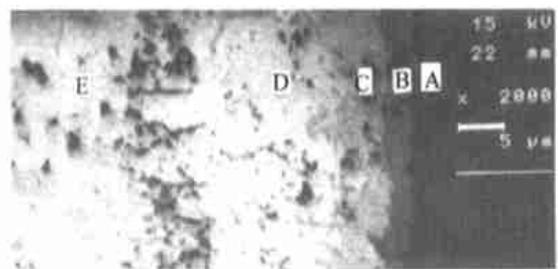


图 3 连接压力对接头室温剪切强度的影响

Fig. 3 Effect of bonding pressure on room temperature shear strength of joints



(a) $P_B = 1.25$ MPa, $t_B = 60$ min



(b) $P_B = 5.0$ MPa, $t_B = 60$ min

图 4 连接压力对接头显微组织的影响

Fig. 4 Effect of bonding pressure on microstructure of joints

A: Si_3N_4 ; B: 反应层; C: $NiTi$; D: Ni_3Ti ; E: Ni 。

3.3 连接压力在 ILP 扩散连接陶瓷对接头形成的作用机制

用 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接陶瓷,当 Ti 箔的厚度只有 20 μm 时,TLP 存在时间很短,在 TLP 存在期间形成的结合界面强度和接头强度太低。如果连接过程中不加压力,即使再延长保温时间,陶瓷也难以实现连接;只有在连接过程中施加足够的压力,并在液相完全凝固后通过进一步固态扩散反应才能形成高强度结合界面,说明连接压力对接头的形成起到必不可少的作用。

用中间层金属钎焊陶瓷时,与钎焊金属的一个重要区别是液态中间层金属润湿陶瓷并在陶瓷表面上铺展需要的时间较长(一般大于 30 min)^[9,10],所以,当连接时间太短时,特别是当液态中间层金属对陶瓷的润湿角大于 90° 时,中间层金属与陶瓷不可能形成牢固的结合界面。用复合中间层 TLP 扩散连接陶瓷时,为缩短复合中间层通过互扩散反应转变成耐高温连接层金属所需要的时间以及为提高中间层金属的熔点,设计复合中间层时一般有一个共同特点即复合中间层在具体的连接条件下形成的 TLP 层很薄(< 30 μm)^[1~4,5~7]其结果必然是连接过程中 TLP 存在的时间很短,尽管 TLP 与一般液态钎料金

属一样,其中的活性元素的活度相对比固态金属中的活度高,但 TLP 还来不及充分铺展和润湿陶瓷(即 TLP 与陶瓷在界面上未达到连续的接触)就转变成固态金属,如果连接过程中不施加足够的压力,则 TLP 完全凝固后近陶瓷的固态连接层金属会出现很多大的孔洞,这种状态与中间层金属直接固态扩散连接陶瓷且连接压力不足时的状态相似(采用固态扩散连接,压力不足时不能使中间层金属发生大面积的塑性变形,中间层金属与陶瓷接触不紧密,两者之间的界面存在很多空隙),在随后的保温过程中由于孔洞体积大而数量多,难以通过固态体扩散来愈合。然而,当 TLP 扩散连接过程中施加一定的压力时,能大幅度提高液态金属对陶瓷的铺展性,TLP 完全凝固后在连接层金属与陶瓷之间的孔洞明显减少且其体积变小,除有孔洞的部位外,绝大部分连接层金属与陶瓷界面已达到了原子级接触,换言之,在连接层金属与陶瓷之间已形成了大量的扩散通道,为随后的固态扩散反应提供了必要条件。用 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接 Si_3N_4 陶瓷时,不同压力和连接时间的接头剪切断面形貌如图 5 所示。

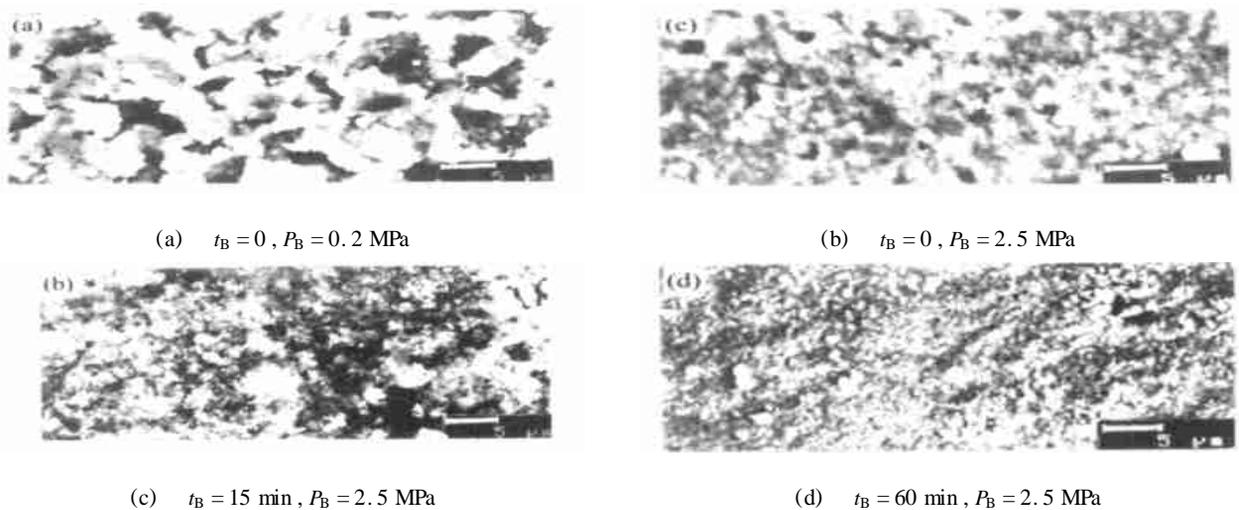


图 5 连接压力和时间对接头断面形貌的影响

Fig. 5 Effect of bonding pressure and bonding time on joints' fractographs

连接压力小且保温时间短的接头沿陶瓷/连接层金属界面分开,连接层金属侧断面呈现很多大的孔洞[图 5(a)],说明连接过程中 TLP 完全凝固后近陶瓷的连接层金属存在很多体积大的孔洞。而当连

接压力足够大时,在保温时间同样短的情况下,断面上的孔洞数量少且体积小[图 5(b)],说明连接过程中 TLP 完全凝固后近陶瓷的连接层金属存在的孔洞数量少且体积小;在这种情况下,随保温时间延长,

连接层金属与陶瓷之间的少而小的孔洞能通过固态体扩散和表面扩散得到愈合[图 5(c)~(d)],并同时形成结合界面,当保温时间足够长时,界面上的孔洞全部愈合,界面结合强度很高,相应的接头剪切时在界面、近界面陶瓷和反应层中断裂都有发生,且在连接层金属侧断口上留下了被撕下的小块陶瓷[图 5(d)]。

Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接陶瓷时,施加压力会提高 TLP 对陶瓷的铺展性,从而增加固态扩散通道,使反应层增厚,界面结合强度提高;但压力过大后,由于过渡液相被挤出连接区,使接头中的 NiTi 层减少而使接头的室温强度有所下降。因此,TLP 扩散连接 Si_3N_4 陶瓷时施加的压力存在一个适当的范围,过大和过小都不利于接头强度的提高。

4 结论

(1) 用 Ti/Ni/Ti 复合层 TLP 扩散连接 Si_3N_4 陶瓷,当 Ti 的厚度较小(如 20 μm)时,TLP 存在时间很短。与 TLP 扩散连接金属的接头形成过程不同,TLP 扩散连接陶瓷时,TLP 来不及与陶瓷发生充分反应并形成高强度结合界面就已完全凝固,为获得高强度的结合界面,必须进一步发生固态扩散反应。

(2) TLP 扩散连接陶瓷时,只有当连接过程中施加足够的压力,才能保证 TLP 在其存在期间充分铺展陶瓷表面,并在 TLP 完全凝固后在连接层金属与陶瓷之间形成大量扩散通道,为固态扩散反应提供

必要条件。

参考文献

- 1 Locatelli M R, Tomsia A P, Nakashima K. New strategies for joining ceramics for high temperature application. Key Eng. Mater., 1995;111~112:157~190
- 2 Shalz M L, Dalgleish B J, Tomshia A P. Ceramic joining: Part I partial transient liquid-phase bonding of alumina via Cu/Pt/Cu multilayer. J. Mater. Sci., 1994;29(12):1673~1684
- 3 Shalz M L, Dalgleish B J, Tomshia A P. Ceramic joining: Part III bonding of alumina via Cu/Nb/Cu multilayer. J. Mater. Sci., 1994;29(14):3679~3690
- 4 Tuur-Poku I, Dollar M, Massalski T B. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint. Metal. Trans. A, 1988;19A(3):675~686
- 5 邹贵生,吴爱萍,任家烈等.耐高温陶瓷-金属连接研究的现状及发展,中国机械工程,1999;10(3):30~32
- 6 IINO Y. Partial transient liquid phase metals layer technique of ceramic-metal bonding. J. Mater. Sci. Lett., 1990;9(2):104~106
- 7 邹贵生.金属间化合物强化陶瓷接头的连接新方法及其机理,博士学位论文,北京:清华大学,2000:27~80
- 8 Hansen M, Anderko K. Constitution of binary alloy (II). New York: McGRAW-Hill Book Company, INC, 1958:807
- 9 Naka M, Taniguchi H, Okamoto I. Heat resistant brazing of ceramics (Report III)-brazing of SiC using Ni-Ti filler metals, Trans. of JWRI, 1990;19(1):25~31
- 10 Nogi K. Wetting phenomena at high temperature (Part III). Trans. of JWRI, 1993;22(1):183~188

欢迎订阅《粘接》杂志

中国科技论文统计用刊,是胶粘剂行业创刊最早的科技期刊

国内外公开发刊,邮发代号 38-40

双月刊,大 16 开本,64 页,全年订价 42 元

全国各地邮局均可订阅,还可向编辑部直接订阅,可整订,还可破期订阅

《粘接》杂志向您及时报道国内外最新粘接理论和研究成果以及新产品和实用粘接技术。设有研究论文与报告、新产品新工艺、综述与专论、应用技术、信息、专利等栏目。

采用激光照排、胶版印刷、外观精美、内容丰富、信息量大,是从事胶粘剂研究、生产、应用人员的良师益友。

编辑部地址:湖北省襄樊市春园东路 8 号

邮编:441003

电话:0710-3341118 转 8003

传真:0710-3340918