

降低陶瓷与陶瓷或金属连接温度的技术*

邹贵生 杨俊 吴爱萍

(清华大学机械工程系 北京 100084)

巫世杰 顾兆旃

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 为降低陶瓷与陶瓷或金属的连接温度,目前采用的连接方法有过渡液相扩散连接、半固态连接、机械连接、粘接、钎封和陶瓷表面低温改性后低温钎焊等。本文从上述连接方法的原理设计、连接材料设计与制备、接头性能及各自的优缺点等方面综述了陶瓷与陶瓷或金属低温连接研究的现状。

关键词 陶瓷,低温连接,过渡液相扩散连接,半固态连接,表面改性

Techniques for Lowering The Bonding Temperature in Ceramic to Ceramic or Metal Bonding Research

Zou Guisheng Yang Jun Wu Aiping

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University Beijing 100084)

Wu Shijie Gu Zhaozhan

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract To lower the bonding temperature of ceramic to ceramic or metal, several methods have been used. These methods include transient liquid phase bonding, semi-solid bonding, mechanical bonding, cementation, indium sealing, low temperature soldering after ceramic surface property improvement at low temperature and so on. This paper gives a review of development in this research area, covering the aspects of design principles of bonding methods, bonding materials development, joints, properties, their advantages and disadvantages, etc.

Key words Ceramics, Low temperature bonding, Transient liquid phase bonding, Semi-solid bonding, Surface modification

前言

陶瓷本征脆性,用常规的材料制备和切削加工方法难以直接获得实际应用中所需要的各种形状复杂的构件;另外,陶瓷与金属组合成复合件时,能充

分发挥两者的综合性能,因此,陶瓷与陶瓷和陶瓷与金属的连接研究是陶瓷获得广泛应用的重要前提。

在现有的研究成果中,为提高结构陶瓷(如 Si_3N_4 、 SiC 和BN及其复合陶瓷等)接头的高温性能,

收稿日期:2002-04-13;修回日期:2002-07-12

*航天科技创新基金、清华大学骨干人才支持计划和国家自然科学基金项目:50075046

邹贵生,1966年出生,博士,主要从事新型材料连接和材料加工物理模拟研究的工作

主要采用耐高温材料进行高温连接:如用高熔点钎料钎焊和用耐热中间层扩散连接以及烧结连接,所用的连接温度都很高,甚至超过 1 200^[1]。高温连接必然会带来如下问题:(1)设备要求严格;(2)大尺寸和结构复杂的接头易产生大的内应力(严重时当接头冷却到室温状态即开裂或在接头近结合界面的陶瓷中会产生裂纹而影响构件的使用寿命);(3)连接温度超过复合陶瓷中强化相或韧化相的允许温度时会严重降低其强化或韧化效果^[2]。另外,有些场合只要求结构陶瓷件具有良好的耐磨或耐腐蚀性能,对构件的结合强度特别是高温强度要求并不很高。与结构陶瓷相比,功能陶瓷的使用性能主要是特殊的声、光、电和磁等,高温连接有可能明显降低甚至破坏其特殊性能(如透波性、超导电性),因此,应降低其连接温度,陶瓷连接件具有足够高的气密性和适当的结合强度即可。因此,研究在尽可能低的温度条件下连接的方法及其材料与工艺非常有必要,也是陶瓷连接研究的重要方向和近年来的热点与难点。本文从连接方法的原理设计、连接材料、接头性能等方面阐述目前在降低陶瓷与陶瓷或金属连接温度方面的主要连接技术,并分析指出存在的问题与发展趋势。

1 过渡液相扩散连接

过渡液相(TLP)扩散连接方法的设计宗旨是:通过连接温度下形成低温活性液相降低连接温度,又能获得耐高温接头,它结合了钎焊和扩散连接的优点。TLP扩散连接的关键是根据母材的特性设计单层或复合中间层连接材料。中间层连接材料的设计思路是:(1)在尽可能低的连接温度下,单层连接材料或复合层中的低熔点层能融化成一薄层液相,或复合层的层与层之间能相互扩散或反应形成一层薄液相,且此层液相能润湿母材并与之反应形成牢固的结合界面,以确保连接温度较低;(2)连接温度下,液相层中降低熔点的元素能快速向母材扩散而转化成高熔点的组织,或者液相层能与中间层中的高熔点层相互快速扩散并形成耐高温的金属间化合物,或以高熔点层原始成分为主的固溶体;(3)接头连接层金属熔点比连接温度高且其综合高温性能比连接前的中间层材料好^[1,2]。

TLP扩散连接方法早期主要应用于Ni基和Fe基高温合金、Ti合金、不锈钢、Al基合金的连接,以及Cu与不锈钢、Cu与Al基合金或复合材料的连接^[3],其相应的技术(如中间层的设计、连接参数和结合机理等)较成熟。其中,用TLP扩散连接方法连接Ni基和Fe基高温合金以获得耐高温结构件在航空航天中得到相当广泛的应用。

近十几年,TLP扩散连接方法开始应用于研究陶瓷—陶瓷或金属的连接。TLP扩散连接金属—金属与连接陶瓷—陶瓷或金属的区别是:在连接金属—金属时,通过扩散或反应使连接过程中被焊面之间形成的液相等温凝固的材料是被连接金属本身,而在连接陶瓷—陶瓷或金属时,由于陶瓷不可能通过扩散或反应使液相等温凝固,因此,必须专门设计一层高熔点中间层与形成的液相相匹配,保证在保温过程中两者相互作用而使液相转化成固相。另外,当连接陶瓷时,由于一般的液相金属不能润湿陶瓷表面,因此液相中必须含有对陶瓷具有一定活性的元素如Al、Ti、Zr、Cr、Pt、Nb、V、Be、Hf等。

文献[3]最早研究了用Nb/Ni/Nb、Ni/Nb/Ni、Ti/Ni/Ti和Ni/Ti/Ni复合层部分过渡液相扩散连接(PILPB)Si₃N₄陶瓷,获得了室温性能良好的接头,但对接头形成过程和结合机理未作详细研究。之后,研究人员开始设计各种不同的中间层TLP扩散连接结构陶瓷,并取得了一定的成果。目前据文献[2,4~11]报道,连接Si₃N₄—Si₃N₄的复合中间层主要有:Ti/Ni(或Ni/Kovar/Ni)/Ti,Nb/Ni/Nb,Au/Ni-20Cr/Au,Ti/Cu/Pt(或Ni)/Cu/Ti,Cu-Au-Ti/Ni/Cu-Au-Ti,Ni/Hf/Ni。连接Al₂O₃—Al₂O₃的复合中间层有:Cu/Pt(或Ni或Nb或Ni-20Cr合金)/Cu,连接SiC—SiC的复合中间层有:Cu-Au-Ti/Ni/Cu-Au-Ti。当工艺参数适当时,可获得室温强度较理想的陶瓷接头,虽从各种接头的微观组织可判断接头高温性能比中间层的综合高温性能好,但上述研究基本未作高温强度测试研究。文献[12]系统地研究了Ti/Ni/Ti复合层TLP连接Si₃N₄陶瓷时各种工艺参数对接头形成过程、微观组织、界面结合和室温与高温剪切强度的影响规律,发现连接温度和时间、Ti与Ni的匹配、连接压力等工艺因素都存在一最佳

值,当参数适当时,室温、600 和 800 剪切强度可分别达到 142 MPa、130 MPa 和 87 MPa,是目前已报道的高温强度最理想的 TLP 连接陶瓷接头。接头获得良好强化的原因是连接过程中中间层原位生成了具有一定塑性的耐高温金属间化合物 $NiTi$ 和 Ni_3Ti 层。

为进一步降低连接温度,文献[13,14]在完全等温凝固 TLP 扩散连接的基础上研究发明了一种不完全等温凝固 TLP 扩散连接新方法;其设计思路是:利用 Al 是连接陶瓷的常用活性元素且熔点低,同时,Al 又与 Ti 和 Ni 能分别形成耐高温的金属间化合物 $AlTi$ 、 Al_3Ti 和 $Ni_{15}Al_{85}$ 、 Ni_3Al 、 Ni_2Al_3 、 $NiAl$ 、 $NiAl_3$ 。研究了用 Al/Ti/Al 和 Al/Ni/Al 及 Al/Ni-Ti 合金/Al 复合层连接 Si_3N_4 陶瓷;结果发现,当采用完全等温凝固 TLP 扩散连接,即连接过程中 Al 完全与 Ti 或 Ni 反应并转化成金属间化合物,连接层金属为金属间化合物/剩余 Ti(或 Ni)/金属间化合物时,由于上述金属间化合物室温脆性较大,接头强度很低;而当采用不完全等温凝固 TLP 扩散连接时,即连接温度下 Ti 或 Ni 完全被 Al 消耗并转化成金属间化合物,同时,保温结束时其中的 Al 还有一部分保持为含少量 Ti 或 Ni 的液相,冷却到室温时连接层金属为含少量 Ti(或 Ni)的 Al 基固溶体加 Al_3Ti 或 $Ni_{15}Al_{85}$ 、 Ni_2Al_3 、 $NiAl_3$ 金属间化合物颗粒,这种状态的金属间化合物对连接层金属具有良好的室温和高温强化效果,而连接温度只需用 Al 连接陶瓷时的温度(750 ~ 800),达到了明显降低连接温度的目的。

文献[15,16]用 Sn - Ag - Re - B - Ti - Cu - Zn

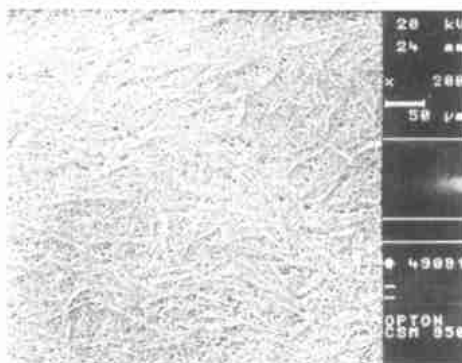
- Si 活性合金作低熔点层,用 Cu - Ti 或 Ni 作高熔点中间层,成功地在 360 连接温度下于真空和大气环境中连接了 Si_3N_4 、 Al_2O_3 陶瓷与 08MnNb,同时,为提高接头的高温强度和开焊温度,设计了在保温刚结束时施加一定的压力以确保低熔点相大部分挤出连接区的新工艺。

2 半固态连接

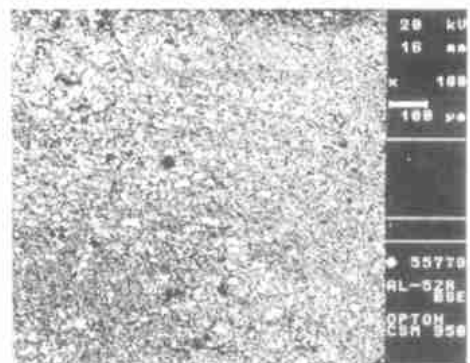
半固态连接是清华大学最新发明的连接陶瓷及其复合材料的方法,它结合了钎焊和扩散连接的主要优点,又克服了两者的不足;其设计思路是:中间层连接材料既含有低熔点的连接陶瓷的活性金属,又含有改善高温性能的高熔点相。连接温度下,低熔点相处于液态,而高熔点相处于固态,利用低熔点相与陶瓷反应并形成结合界面,并采用特殊的工艺如加压以提高连接层金属高熔点相的比例,从而达到低温连接获得耐高温接头的目的。

文献[17]研究了用含少量 Ti、Zr 和 V 的 Al 基合金加压连接 Si_3N_4 陶瓷,结果表明,连接过程中适当加压可提高连接层金属中 Al_3Ti 、 Al_3Zr 、 VAI_3 和 VAI_6 金属间化合物的含量(图 1),明显提高了连接层金属的耐热性能,但压力存在最佳值,过大的压力会导致脆性金属间化合物含量太高而降低接头的强度。

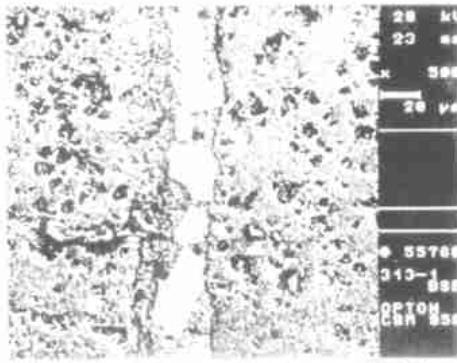
由于加压可挤出大部分低熔点相,使其均匀分布在连接区金属的周围,分布在四周的液相在连接过程中对连接区金属有良好的保护作用,上述用含少量 Ti、Zr 和 V 的 Al 基合金加压连接陶瓷的方法还成功地在大气中直接连接了 Si_3N_4 陶瓷,明显简化了连接工艺,降低了连接周期和成本。



(a) 原始连接材料组织: Al - 3% (质量分数) Ti

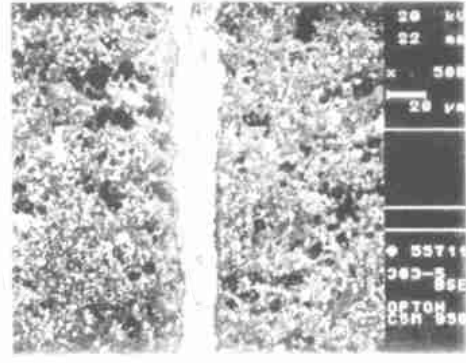


(b) 原始连接材料组织: Al - 4% (质量分数) Zr



(c) 接头微观组织:Al - 3% (质量分数) Ti 连接

$T_B = 800$, $t_B = 20$ min , $P_B = 7$ MPa。



(d) 接头微观组织:Al - 4% (质量分数) Zr 连接

$T_B = 850$, $t_B = 20$ min , $P_B = 7$ MPa。

图 1 原始连接材料组织与连接压力对接头连接层金属组织的影响

Fig. 1 Effects of original bonding materials microstructures and bonding pressure on the microstructures in bonding zone metal of joints

3 机械连接与粘接

螺栓夹持是机械连接最常用的方法;另一种机械连接就是“热套”技术,该方法利用金属线膨胀系数明显比陶瓷的线膨胀系数大的特点,将陶瓷与金属加热到适当温度,在较低的温度下将陶瓷套入金属孔中,冷却时金属收缩量比陶瓷大而将陶瓷紧紧套在金属中。机械连接能获得较高的连接强度,甚至能获得较高的气密性,其中热套法已用于部分涡轮增压转子与金属轴的连接^[18],但用机械连接所产生的夹持应力常常会产生严重的应力集中,特别不适用于大尺寸的构件连接,且热套法所获得连接件只能在远低于热套温度的环境中使用。

无机粘接^[18]相对而言可承受较高的使用温度,但强度非常低,真空密封性差,仅能用于连接不受力零件。有机粘接对低强度要求的构件连接可获得满意的效果,且适应性广^[19];其主要缺点是高温性能非常差,环境温度高于 180 时,连接迅速失效。总的来讲,粘接的最大优点是成效快、成本低。

4 低温钎封接

封接的主要目的是获得气密性良好的封接件,以发挥陶瓷特殊的功能特性。根据陶瓷与陶瓷或金属封接件使用环境温度的高低要求不同,封接所采用的方法有:先对陶瓷表面高温金属化后间接钎焊、直接用活性金属钎焊或扩散焊、TLP 扩散连接、粘接、氧化物玻璃封接、低温钎封接等^[20]。陶瓷封接

在电子行业得到广泛应用,其中 Al_2O_3 陶瓷和玻璃陶瓷的封接件占主体,且在满足气密性的前提下,一般对封接温度无特别的要求。但是在航空航天领域的某些构件、特殊的电真空器件和一些特殊的精密仪器制备中,为保持陶瓷本身的特性如透波性、绝缘性或为了结构设计的精确性,要求封接温度不能超过 200 甚至更低。钎的熔点只有 155 ,用钎封接可克服低温粘接可能带来的易老化缺点,它是陶瓷低温封接中封接性能较理想的方法。钎封有热熔钎封和冷压钎封两种。热熔钎封采用纯钎及其合金(如 In - Sn, In - Bi 合金)对陶瓷与陶瓷或金属进行钎焊,该技术已成功应用于低温杜瓦瓶的红外锗窗口与可伐金属壳体和 CO_2 激光器的红外锗窗口等精密构件的封接^[21];冷压钎封是将钎丝(0.5 mm ~ 1.0 mm)或楔型断面的钎环加热到不高于钎熔点的温度,甚至在室温下,将陶瓷(如玻璃陶瓷、 Al_2O_3 陶瓷、BN 陶瓷等)与金属或其它陶瓷连接起来,特点是:封接前钎表面必须处于洁净状态,同时在封接过程中还必须缓慢地加一定的压力,以确保钎能在封接过程中进行塑性流动,并在塑性流动过程中钎一方面变薄,同时又与陶瓷和金属发生充分反应以形成致密的结合界面^[22, 23]。由于钎本身的强度不高,封接件的强度也不高,但工艺适当时,封接件的气密性非常高。

5 陶瓷表面改性后连接

为降低连接温度,先对陶瓷表面改性之后进行低温连接是一种效果良好的方法。陶瓷表面改性的目的是提高陶瓷被连接面的化学反应活性。表面改性有高温表面改性和低温表面改性两种情况。高温表面改性主要是对被连接陶瓷面进行高温金属化如 Mn - Mo 法、各种气相沉积、等离子喷涂金属化等^[1,2,20],适合于可经历高温的陶瓷连接(如 Al_2O_3 、 SiC 、 AlN 、 Si_3N_4 陶瓷),金属化后如果连接件的强度要求不高,则可以采用低熔点的连接材料进行低温钎焊、低温扩散连接以及更低温度下的 TLP 扩散连接,上述情况有利于减少大尺寸的陶瓷与陶瓷尤其是陶瓷与金属连接的残余应力,从而提高连接件的使用寿命。低温表面改性主要是对被连接陶瓷面进行低温金属化如低温溶液中化学镀和表面刷镀等,上述方法特别有利于不能经历高温循环的陶瓷连接。文献[24]成功地在 100 以下溶液中对 Al_2O_3 和 Si_3N_4 陶瓷进行表面化学镀 Cu、Ni 和 Ni - Ti 复合层,金属化后选择适当的低熔点材料连接陶瓷与陶瓷或金属相对来讲更容易。

6 结束语

由于高温连接陶瓷与陶瓷或金属会产生大的残余应力、一些功能陶瓷的特殊性能会降低甚至完全消失等原因,在尽可能低的温度下连接非常有必要。目前已研究发明的 TLP 扩散连接、半固态连接、机械连接、粘接、钎封接和表面改性后连接等降低连接温度的方法各有优点,也存在应用局限性。降低连接温度与满足使用性能尤其是较高温度时的性能往往是一对矛盾,进一步深化研究和开发降低连接温度的方法及其相应的工艺与连接材料,有利于推动陶瓷材料特别是一些功能陶瓷如氧化物陶瓷超导材料、透波陶瓷等的广泛应用意义重大。

参考文献

- 1 邹贵生,任家烈,吴爱萍等. 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
- 2 Locatelli M R, Tomsia A P, Nakashima K. New strategies for joining ceramics for high temperature applications. Key Engineering Materials, 1995;111~112(1):157
- 3 Zhou Y, Gale W F, North T H. Modelling of transient liquid phase bonding. International Materials Reviews, 1995;40(5):181

- 4 IINO Y. Partial transient liquid-phase metals layer technique of ceramic-metal bonding. J. Mater. Sci. Letters, 1990;9(2):104
- 5 Shalz M L, Dalgleish B J, Tomsia A P et al. Ceramic joining: part I partial transient liquid-phase bonding of alumina via Cu/Pt interlayers. J. Mater. Sci., 1993;28(6):1673
- 6 Shalz M L, Dalgleish B J, Tomsia A P et al. Ceramic joining III: bonding of alumina via Cu/Ni/Cu interlayer. J. Mater. Sci., 1994;29(14):3679
- 7 Dalgleish B J, Tomsia A P, Nakashima K et al. Low temperature routes to joining ceramics for high-temperature applications. Scripta Metallurgica et Materialia, 1994;31(8):1043
- 8 Peteves S D, Paulasto M, Ceccone G et al. The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties. Acta. Mater., 1998;46(7):2407
- 9 Chen Zheng, Lou Hongqing, Zhou Fei et al. Partial transient liquid-phase bonding of Si_3N_4 with Ti/Cu/Ni multi-interlayers. J. Mater. Sci. Letters, 1997;16(3):2026
- 10 Zhai Y, North T H, Rodrigues J S. Transient liquid-phase bonding of alumina and metal matrix composite base materials. 4. J. Mater. Sci., 1997;32(6):1399
- 11 Ceccone G, Nicholas M G, Peteves S D et al. An evaluation of the partial transient liquid phase bonding of Si_3N_4 using Au coated Ni-22Cr foils. Acta. Mater., 1996;44(2):657
- 12 Wu Aiping, Zou Guisheng, Ren Jialie et al. Heat resistant joints of Si_3N_4 ceramics with intermetallic compounds formed in situ. Journal of Mater. Sci., 2001;(36):2673
- 13 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈等. 耐高温陶瓷接头的合金化——用 Al/Ti/Al 复合层连接 Si_3N_4 陶瓷. 新技术新工艺, 2000;(1):22
- 14 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈等. Al/Ni/Al 复合层连接 Si_3N_4 陶瓷及接头高温性能. 天津: 第九次全国焊接学术会议论文集, 机械工业出版社, 1999:1~172
- 15 翟阳, 任家烈, 庄丽君. 大气中低温液相过渡连接 Si_3N_4 陶瓷与低合金钢的研究. 航空材料学报, 1995;15(1):25
- 16 翟阳, 任家烈, 庄丽君. 大气中低温液相过渡连接 Al_2O_3 陶瓷与低合金钢的研究. 航空材料学报, 1994;14(4):36
- 17 Zou Guisheng, Wu Aiping, Ren Jialie et al. Solid-liquid state pressure bonding of Si_3N_4 ceramics with aluminum based alloys and its mechanism. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2001;11(2):178

(下转第 13 页)

- 11 朱冰. 低预氧化聚碳硅烷纤维热交联技术的研究. 国防科技大学硕士学位论文, 长沙, 2000
- 12 Takeda M, Imai Y, Ishikawa T et al. Properties of the low oxygen content SiC fiber on high temperature heat treatment. *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 1991; 12(7~8): 1 007 ~ 1 018
- 13 Sugimoto M, Shimoo T, Okamura K. Reaction mechanisms of silicon carbide fiber synthesis by heat treatment of polycarbosilane fibers cured by reaction (I): evolved gas analysis. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995; 78(4): 1 013 ~ 1 017
- 14 Okamura K, Sato M et al. High-temperature strength improvement of Si-C-O fiber by the reduction of oxygen content. In: *Proceedings of the 1th Japanese international SAMPE symposium*, 1989: 929 ~ 934
- 15 Okamura K, Seguchi T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane-derived SiC fibers. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1992; 2(1): 171 ~ 179
- 16 Mocaer D, Richard C et al. Si-C-N Ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilane precursors part I: The organic/inorganic transition. *J. Mater. Sci.*, 1993; 28(11): 3 049 ~ 3 058
- 17 Mocaer D, Richard C et al. Si-C-N ceramics with high microstructural stability elaborated from the pyrolysis of new polycarbosilane precursors part IV: oxygen-free model monofilaments. *J. Mater. Sci.*, 1993; 28(10): 2 615 ~ 2 631
- 18 Mazdiyasi. *Fiber-reinforced ceramic composites: materials, processing, and technology*. Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1990
- 19 Hasegawa Y. New curing method for polycarbosilane with unsaturated hydrocarbons and application to thermally stable SiC fiber. *Compos. Sci. Technol.*, 1994; 51(2): 161 ~ 166
- 20 Kasai S K, Okamura K. Manufacture of ultrahigh-strength heat-resistant silicon carbide fibers. JP Patent 05 71 017, 1993
- 21 Hasegawa Y. Si-C fiber prepared from polycarbosilane cured without oxygen. *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 1992; 2(1): 161 ~ 169

(编辑 李洪泉)

(上接第 5 页)

- 18 Suganama K, Miyamoto Y, Koizumi M. Joining of ceramics and metals. *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 1988; (18): 47
- 19 李子东. 实用粘结手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 1
- 20 刘联宝, 杨钰平等. 陶瓷—金属封接技术指南. 北京: 国防工业出版社, 1990: 2
- 21 严光, 殷维丽, 周明惠. 电真空器件的热熔钎封接技术. *红外技术*, 1989; 11(5): 213
- 22 董亚强. 钎封中钨与玻璃表面结合状态的研究. *真空电子技术*, 1994; (5): 15
- 23 Lenzen M, Collins R E. Hermetic indium metal-to-glass-tube seal. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000; 18(2): 552
- 24 张永清, 赵彭生, 任家烈. 化学镀镍 Si_3N_4 -Q235 钎焊接头的强度研究. *中国机械工程*, 1999; 10(7): 825

(编辑 任涛)