

陶瓷高温活性钎焊研究综述

胡军峰 杨建国 方洪渊 万鑫

(哈尔滨工业大学先进焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

文 摘 就陶瓷高温活性钎料研制的一些基本原则和要求进行了分析和讨论,以 Al_2O_3 、 Si_3N_4 这两种典型陶瓷为研究对象,对其钎焊时的界面反应、润湿性能、接头强度等作了综述,并给出了相应高温活性钎料的成分配比、钎焊工艺、接头强度等参数,以供实际钎焊时参考。

关键词 高温活性钎料, Al_2O_3 , Si_3N_4 , 界面反应, 润湿性能, 接头强度

Overview of High Temperature Active Brazing for Ceramics

Hu Junfeng Yang Jianguo Fang Hongyuan Wan Xin

(Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract The fundamental principles of the developing of the high temperature active brazing-filler-metal are analysed and discussed. As two kinds of very important high temperature structure ceramics, Al_2O_3 and Si_3N_4 used widely, the interfacial reactions, wettability and joint strength of these ceramics are summarized. And such the correlative parameters as brazing reaction products, brazing process and joint strength are also reviewed.

Key words High temperature active brazing-filler-metal, Al_2O_3 , Si_3N_4 , Interfacial reactions, Wettability, Joint strength

1 前言

高温结构陶瓷是应用在高温状态下的一类陶瓷材料,其熔点比高温合金高 500 以上,在耐磨性、抗腐蚀性、热稳定性、抗氧化性方面都优于高温合金,密度却比高温合金小,故高温结构陶瓷是最有潜力代替高温合金的材料^[1]。但是高温结构陶瓷材料具有塑性差、冷加工性能差等缺点,一般不单独使用,而是和其它类型的材料(如金属材料)组合在一起,以连接体的形式使用。活性钎焊是连接陶瓷/金属最常用的,高温活性钎焊是活性钎焊中较重要而又有待深入研究的一种,要获得具有优异的高温性能的接头,对高温活性钎料合金提出了更高的要求,但迄今为止,大部分活性钎料都为银基钎料。银基钎料熔点低、抗氧化能力差,接头的使用温度一般不

超过 500^[2],这对应用于更高温度场合的陶瓷接头显然不能满足要求;因此研制出性能优越的高温活性钎料成了当前应用高温结构陶瓷的一个十分迫切的要求。本文对高温活性钎料的研制原则、方法进行了讨论分析,给出了一些常用高温活性钎料的成分配比及钎焊工艺参数,并对典型的氧化物陶瓷 Al_2O_3 、非氧化物陶瓷 Si_3N_4 的高温活性钎焊研究等进行了综述、分析和展望。

2 高温活性钎料的研究概述

2.1 研究的原则及要求

高温活性钎焊的成败主要取决于应用的高温活性钎料是否达到要求。具体而言,假设高温活性钎焊的陶瓷/金属接头工作温度不低于 950,则该活性钎料应满足如下要求^[3]:

收稿日期:2003-01-02

胡军峰,1978 年出生,硕士研究生,主要从事焊接方面的研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

— 1 —

- (1) 钎料的熔化温度不低于 1 100 ；
- (2) 钎料为共晶或近共晶成分,以保证钎料具有狭小的熔化范围,熔化钎料具有良好的流动性；
- (3) 钎料对陶瓷具有良好的润湿性；
- (4) 钎料的力学性能和陶瓷材料的力学性能良好匹配；
- (5) 钎料合金和陶瓷材料具有良好的冶金相容性；
- (6) 钎料接头(尤其是在高温下)具有良好的稳定性和抗氧化性。

基于以上要求,在研制高温活性钎料的过程中,钎料合金元素之间的相图和各个元素的物理化学性能是研制高温活性钎料的重要依据。实践表明,如果在相图中钎料和母材形成固溶体组织,钎焊后均能形成固溶体。固溶体组织具有良好的强度和塑性,对接头性能是有利的。如果在相图上形成共晶的材料时,则钎焊获得的钎缝仍为共晶型组织^[4],共晶组织性能也具有较好的力学性能,且工艺性良好,是最常见的钎缝组织。

对常用的钎料合金元素的物理化学性能进行分析和选择,是正确的选择钎料合金成分的关键步骤。一般倾向于选择韧性好、强度高、线膨胀系数小的材料作为钎料成分,但是一般线膨胀系数小的材料,其韧性却比较差,因而在选择钎料成分时就要有所侧重。例如:陶瓷活性钎焊的一个主要问题就是如何缓解钎焊后接头中的残余应力问题,尤其在高温下,这个问题更加突出,这主要是由于钎料金属和陶瓷的线膨胀系数相差太大而引起。在设计高温活性钎料时,在同等的条件下,一般倾向于选择线膨胀系数小的金属元素作为钎料合金中的成分,或于钎料和母材之间置一中间层,以减小接头中的残余应力。

2.2 各种典型的高温活性钎料系概述

高温活性钎料和一般的活性钎料一样,都含有活性元素 Ti、Zr 或 Hf, Ti、Zr 或 Hf 的氧化物和碳化物等,它们对陶瓷具有一定的活性,在一定的温度下能直接和陶瓷发生反应^[5]。高温活性钎料从含有元素的种类上可分为一元高温活性钎料、二元高温活性钎料、多元高温活性钎料等。一元高温活性钎料如 Ti、V 等活性元素^[6,7],能直接钎焊陶瓷并形成有效的连接;但由于这类元素的熔化温度较高,硬度高,脆性大,钎焊后接头的强度低,容易脆断,一般仅作

为多元钎料中的活性成分,很少单独用作钎料。二元系钎料以 CuTi、NiTi 为主,这类钎料蒸气压较低,钎焊温度较高,可在 1 200 ~ 1 800 的范围内使用。最常用的多元系钎料是三元系,三元系钎料主要是 Ti - Cu - Bi、Ti - V - Cr、Cu - Ni - Ti、Ti - Zr - Ta 等。其中 49Ti - 49Cu - 2Be 具有与不锈钢相近的耐腐蚀性,并且蒸气压较低,可以在防泄漏防氧化的中空密封接头中使用。在 Ti - V - Cr 系钎料中,V 的含量为 30 % (质量分数,下同)时,熔化温度最低(1 620),Cr 的加入能有效缩小熔化温度范围,在钎焊过程中,低熔点组分不易偏析^[8]。用 Cu - Ni - Ti 钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷,接头的室温强度很高,而高温强度不甚理想^[9~11]。不含 Cr 的 Ti - Zr - Ta 系钎料,已成功地用于直接钎焊氧化镁和氧化铝陶瓷,这种钎料获得的接头能工作在高于 1 000 的条件下^[12]。以上钎料基本都不含有贵金属,价格相对不高。国外^[13~15]在研究高温活性钎料时较多的设计了含有贵金属或以贵金属 Pt、Au、Ag - Pd 为基的多元钎料成分,到目前为止获得的最好结果是 41Ni - 34Cr - 25Pd 和 Au - (33 - 35)Ni - (3 - 4.5)Cr - (1 - 2)Fe - (1 - 2)Mo 两种钎料。使用前一种钎料获得的 Sialon/ Sialon 连接接头,弯曲强度从室温至 700 可一直稳定在 300 MPa 以上。使用后一种钎料钎焊 Si₃N₄/ Incoloy909 (一种 Fe 基低膨胀合金)获得的接头在 650 温度以下强度值较高,且比室温略有下降;但这两种钎料的价格比较昂贵,实际生产中难以推广。

3 典型陶瓷高温活性钎焊的特点

氧化物陶瓷 Al₂O₃ 和非氧化物陶瓷 Si₃N₄ 是最常用的两种典型高温结构陶瓷,其高温活性钎焊各有特点。下面对这两种陶瓷实际高温活性钎焊的反应机理、润湿性能、接头高温性能等方面进行综述、分析,这对实际陶瓷高温活性钎焊有一定的参考价值。

3.1 Al₂O₃ 陶瓷高温活性钎焊

许多学者在研究用 Ti 活性钎料钎焊 Al₂O₃ 时指出:根据热力学平衡,钎焊时 Ti 元素不能和 Al₂O₃ 反应形成 Ti_xO_y,因为 Al₂O₃ 比 Ti_xO_y 更稳定。但在实际钎焊过程中,大部分 Al₂O₃ 钎焊接头中正是形成了 Ti 的氧化物层而实现对 Al₂O₃/ 金属的连接;因此这在理论和实验上似乎产生了矛盾。许多学者对

这个问题进行了研究并提出了自己的见解: K. S. Bang 认为^[16]在界面反应热力学计算时必须考虑 Al 在钎料中溶解度的影响; R. M. Donasciment 等^[17]根据处于不同位置的 Al_2O_3 自由能的差异,从宏观的角度解释了在界面处形成 Ti 氧化物原因;西口等^[18]基于量子力学并用 AES 价电子分析,从微观上说明了 Al_2O_3/Ti 发生反应的原因。综合以上研究,分析认为:第一, Al_2O_3 陶瓷处在高温下,本身并不稳定,有趋于分解的趋势;第二,活性元素在陶瓷表面富集,引起了陶瓷表面化学势的变化,加剧了 Al_2O_3 分解这一趋势,并在微观上 Al_2O_3 开始分解,最终使得界面反应能够进行。

基于界面反应及其规律对于陶瓷钎接头的重要性,研究陶瓷在不同钎料和不同钎焊工艺下的反应产物及规律仍将是研究高温活性钎焊的重点。K. S. Bang 等^[16]用 CuTi 钎料钎焊 Al_2O_3 /金属接头,以研究界面反应及其动力学因素。研究表明, TiO 反应层随着时间的延长成抛物线规律生长,其生长的控制因素是从 Al_2O_3 中分解出的 O 原子的扩散;随着 TiO 向钎料中心的生长,消耗紧靠 TiO 层的复杂氧化物 Cu_3Ti_3O 。万传庚等^[19]研究了 Ti 元素含量对 PdCu - Ti 钎料合金与 Al_2O_3 界面反应的影响,随着 Ti 含量增加,界面处沉淀的氧化物性质按 Ti_3O_5 Ti_2O_3 TiO 的顺序变化。作者指出,只有在界面处生成 TiO,其界面吸附功才最高,结合得最好。梁超等^[20]用 Ti - Zr - Fe 系高温活性钎料钎焊 Al_2O_3/Nb 接头, Ti 和 Zr 作为活性元素。研究发现,活性元素 Ti 有向 Al_2O_3 界面偏聚的趋势,而活性元素 Zr 则向 Nb 界面偏聚,目前的机理尚不明确。

另外,朱定一等^[21]在研究 Al_2O_3 陶瓷/Ni - Ti 钎料的界面反应微观机理时提出了不同的界面反应机理。一般认为,在界面反应中, Al_2O_3 通过分解成 Al 和 O, O 再和 Ti 发生反应生成 Ti_xO_y 。而他们认为是界面上的 Al_2O_3 中的 O 通过扩散和 Ni - Ti 中的 Ti 发生强烈的作用,而 Al 原子几乎处于原位不动,界面处是一种缺 O 的 Al_2O_{3-x} 结构,其分析得到的界面微观结构为: Al_2O_{3-x} (HCP)/TiO (FCC) TiO (BCC)/Ti (HCP)/Ti₂(Ni, Nb)。

大部分用含 Ti 活性钎料钎焊 Al_2O_3 陶瓷时,都是通过界面反应生成 Ti_xO_y 层以形成陶瓷和钎料金属的连接^[22~25],但是并不是所有的钎焊接头中都

能生成 Ti_xO_y 层以形成连接。吴铭方^[26]、Z. - S. Yu 等^[27]用 Cu - Ti - Zr 活性钎料钎焊 Al_2O_3 时观察到紧靠 Al_2O_3 界面的一层反应层为 Cu_2Ti_4O ,并且整个接头成分中没有 Ti_xO_y 。这可能有两个方面的原因:(1)生成的 Ti_xO_y 的量很少,没有检测到;(2)反应初期生成的 Ti_xO_y 随着反应的进行和 Cu、Ti 等进一步反应,最终生成 Cu_2Ti_4O 。强度测试表明,正是由于这一层复杂氧化物的生成,使得接头强度较高。其在不同的钎焊工艺下得到的界面结构如图 1 所示。

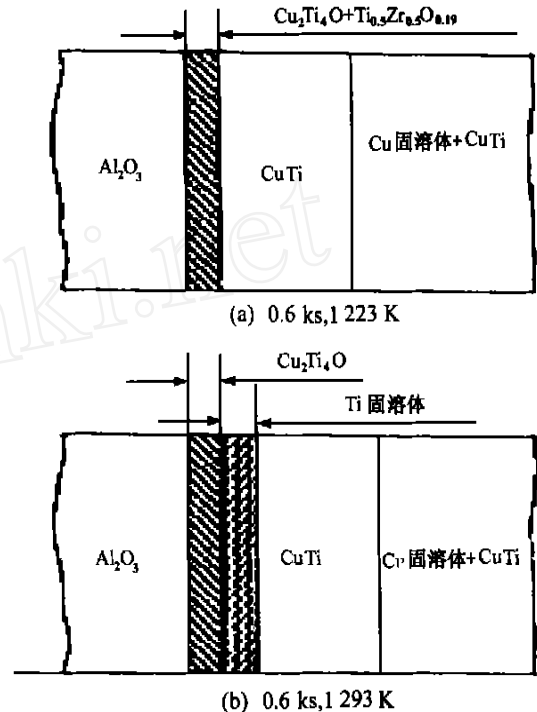


图 1 不同钎焊工艺下 CuTiZr 钎焊 Al_2O_3 获得的反应层的组织结构形貌

Fig. 1 Different microstructural models and reaction-generated compounds of Al_2O_3 ceramic with CuTiZr filler metal under different brazing parameters

在钎焊实验中, Al_2O_3 陶瓷母材性质对于界面反应的影响很少被重视,但在有些情况下,母材纯度的不同对于钎料润湿性、界面反应、接头强度等有很大的影响。纯度低的 Al_2O_3 陶瓷中含有较多 MgO 、 SiO_2 等玻璃相,而纯度高的 Al_2O_3 中则相对较少。Y. Fukaya^[28]、F. M. Hosking^[29]等认为玻璃相含量的差异导致界面反应、界面反应层组织和形貌的差异,最终改变了钎料在陶瓷表面润湿性能和接头的强度。

表 1 为一些 Al_2O_3 高温活性钎焊相应的钎料、钎焊工艺参数、反应产物及接头强度等参数。

表 1 钎焊 Al₂O₃ 陶瓷的典型钎料、工艺参数、反应产物及接头强度Tab. 1 Typical brazing-filler-metal, brazing parameter, reaction product and joint strength of brazed Al₂O₃

钎焊系统	工艺参数	典型反应产物	接头强度/MPa	参考文献
Al ₂ O ₃ /Ti/Al ₂ O ₃	1 800 ,4 min	TiO		[16]
Al ₂ O ₃ /Cu ₈₀ Ti ₂₀	1 027 ,20 min	TiN, Ti ₃ Cu ₃ O		[16]
Al ₂ O ₃ /Ni ₄₉ Ti/Al ₂ O ₃	1 350 ,20 min	Al ₂ O _{3-x} , Ti ₂ O, TiO		[21]
PdCuTi/Al ₂ O ₃		Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅ , TiO		[19]
Al ₂ O ₃ /Cu ₇₇ Ti ₁₈ Zr ₅ /Nb	1 020 ,10 min	Cu ₂ Ti ₄ O, CuTi, Cu 固溶体	剪切强度 146	[26]
Al ₂ O ₃ /Cu ₇₀ Ti ₂₅ Zr ₅ /Nb	1 020 ,10 min	Cu ₂ Ti ₄ O, CuTi, Cu 固溶体	剪切强度 162	[27]
Al ₂ O ₃ /Fe ₆₅ (Ti ₆₆ Zr ₃₄) ₃₅ /Nb	1 250 ,10 min	Nb ₂ Ti, Nb ₂ Zr, Nb ₂ (Ti, Fe)	剪切强度 130	[20]
Al ₂ O ₃ /(80-82)Au(15-18)Ni0.7Mn(1-3)V	1 020 ,5 min	AlVO ₃ , AlV ₂ O ₄	拉伸强度 105	[29]

3.2 Si₃N₄ 陶瓷的高温活性钎焊的研究

Si₃N₄ 陶瓷在高温下具有高硬度、良好的抗热冲击性及较高的高温强度,是近 20 年来发展起来的最重要的高温结构陶瓷之一;所以 Si₃N₄ 陶瓷的高温活性钎焊已经得到较多的研究。

Tillman^[30]等在钎焊 Si₃N₄ 陶瓷时发现,在高温和高真空度下, Si₃N₄ 陶瓷能发生自分解。其反应式为: Si₃N₄(s) → Si(s) + N₂(g), 在这个反应中,产生了大量的脆性元素 Si,扩散到钎料中形成大量的脆性硅化物,这对钎焊接头是十分不利的,并且恶化了母材的性能。Tillman 等^[31]在钎焊 Si₃N₄ 之前,先在较低的温度(900)时用 Ag₁₉.5Cu₃Ti₅In 钎料预金属化 Si₃N₄ 陶瓷表面,使陶瓷和钎料之间先生成 TiN 反应层。这一反应层在 1 200 钎焊温度下保持稳定。这一工艺有效地控制了 Si₃N₄ 陶瓷的自分解并在很大程度上改善了陶瓷的润湿性能,但也大大增加了钎焊成本。许多学者为了尽量避免 Si₃N₄ 陶瓷的自分解,在钎料中加入脆性降熔元素 Si、B 等以降低钎焊的温度,这一举措从某种意义上说是不可取的。首先,能大量生成脆性化合物,使界面反应变得更加复杂和难以控制,在许多情况下都降低接头的强度。其次,降低了钎焊温度的同时也降低了接头的使用温度,这与 Si₃N₄ 应用于高温场合的研究初衷是相违背的。当然,假如添加脆性元素的量合适,能达到钎焊温度较低而接头高温性能优异的效果,则这种方法还是比较值得研究,因为这种方法简化了钎焊工艺,降低了钎焊成本;但事实上脆性元素的量很难确定。

钎料在陶瓷上良好的润湿性能是实现有效冶金连接的必要前提条件,而润湿性的好坏也是判别实际钎焊时所选择钎料是否合适的最基本的标准,它

直接关系到钎焊接头的性能。在实际钎焊过程中影响润湿性能的因素很多,其中,活性元素的含量是影响钎料在陶瓷表面润湿性能最直接、最显著的因素。例如, D. H. Kim 等^[32]用 CuTi 钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷,当 Ti 含量从 0 增加到 50%,润湿性能得到了很大的提高。假如钎料中活性元素含量不变,则活性元素存在状态是影响钎料在陶瓷表面润湿性能的关键因素,当活性元素以单质的形式存在于钎料中时,钎料容易润湿陶瓷。陆善平等^[33]研究了 Co-Ti 钎料在 Si₃N₄ 陶瓷上的润湿性能,所用钎料为 Co-20Ti 和 Co-73.3Ti,前者不能浸润 Si₃N₄ 陶瓷,因为钎料中的大量活性元素 Ti 和 Co 生成 Co-Ti 化合物,化合后的 Ti 元素很难向陶瓷表面偏聚和陶瓷反应生成反应层,故该钎料对陶瓷的润湿性能很差。而 Co-73.3Ti 由于以单质形式存在的活性元素含量高,故能够润湿陶瓷。吴斌等^[34]用 CuNiTi 钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷。Ni 元素的加入,主要是为了提高钎焊温度及钎焊后接头的高温性能。但 Ni 含量过高,则大量消耗 Ti,形成大量的 Ni-Ti 化合物,降低了钎料中 Ti 的活性,进而恶化了钎料对陶瓷的浸润性,并使钎料的脆性大大增加,降低了钎焊接头的强度。故在保证钎料熔点的前提下,应尽可能降低钎料中 Ni 的含量。熊华平等^[35,36]用 Fe 元素代替部分 Ni 元素的方法以提高活性元素的活性,这是由于活性元素在 Ni、Co、Fe 中的活性逐渐提高;随着含 Ti 量的增加,合金的润湿性能逐渐改善,含 Ti 量为 24%~29% 时,合金的润湿角达到 27.3 度。另外, M. Samandi^[37]等利用金属蒸气离子电弧为能源将活性元素 Ti 植入陶瓷表面,使陶瓷的表面金属化,从而提高了钎料在陶瓷表面的润湿性能,连接强度也得到了很大的提高,这种方法实际上类似于陶瓷表面预金属化

的方法。

综合以上对于润湿性能的影响因素,在实际钎焊中,改善钎料在陶瓷表面的润湿性能可以从两个方面处理:(1)增加活性元素的含量,并设法提高钎料中活性元素的活性;(2)在陶瓷表面进行金属化预处理。

陶瓷的高温活性钎焊最终是希望得到具有优异高温性能尤其是高温强度的钎焊接头。高的接头强度不仅取决于陶瓷和钎料间的连接强度,而且也取决于钎料本身的强度。增强钎料本身的强度,一方面通过控制钎料成分的比例,尽量减少接头中有损接头强度的组织出现,减少接头内部本身的缺陷。另一方面可以参考复合材料增强的原理,通过固溶强化等方法提高钎料本身的强度。例如 M. Naka 等^[38]用 AlCu 钎料钎焊 Si_3N_4/Si_3N_4 。在该钎料中,当 Cu 的含量从 32.8% 到 100% 变化时,接头强度严重恶化,这是由于 Cu 的组织结构由(固溶体+相)转变为脆性的(+₂)相的缘故。钎焊实验表明,当 Cu 的含量为 1.7% (原子分数)时,接头强度最高,达 186.3 MPa,并能够保持到 630 K。S. Bang^[39]等研制了 Au-Ni-Cr-Fe 这种新型的钎料体系,用于钎焊 Si_3N_4 陶瓷/金属接头,钎料中的 Fe、Cr 元素固溶于 Ni 中形成固溶体,起固溶强化作用,并降低了屈服强度,提高了韧性。实验结果表明:正因为这种固溶强化作用,使得钎焊后的接头的强度较高。另外,可以采用复合钎焊的方法,在钎料中复合入一定体积分数的作为增强相的各种形态的高温合金、碳纤维、

陶瓷等以提高钎料的强度。这不同于以上的强化方法,它只是在宏观上增强了钎料的强度,复合增强相并没有以原子的形式参与到反应中,钎焊后增强相的内部成分和组织结构基本保持原状,但复合增强相和钎料中的其它成分的结合还有待深入研究。Andrew Cullison^[40], L. Martens^[41], Zhu Minguang^[42]等用此方法钎焊陶瓷,获得了很好的接头强度。

另外,Chuangeng Wan 等^[9-11,43]分别用膏状、合金熔炼的片状和快速冷凝制造的箔状 Cu-Ni-Ti 钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷,分别得到不同的接头强度(见表 2)。他们指出,即使是同一种钎料,同一种钎焊工艺参数,由于钎料制造工艺的不同导致钎焊后接头的强度相差很大,故有必要对钎料的制造工艺进行深入的研究。从本质上看,即要尽可能地提高钎料合金的纯度和内部组织的致密性、均匀性,尽量减少钎料中本身的组织缺陷。

表 2 不同制造工艺的钎料钎焊 Si_3N_4 获得不同的钎焊接头强度

Tab. 2 Joint strength of brazed Si_3N_4 with different brazing-filler-metals

钎料	钎焊工艺	钎料制造工艺	抗拉强度/MPa	参考文献
		合金熔炼	133.2	[9]
CuNiTi	1 353 K, 10 min	膏状	333.8	[10]
		快速冷凝	402	[11]
		快速冷凝(加中间层)	268(723 K)	[43]

Si_3N_4 高温活性钎焊相应的钎料、钎焊工艺参数、反应产物及接头强度等参数见表 3。

表 3 钎焊 Si_3N_4 陶瓷的典型钎料、工艺参数、反应产物及接头强度

Tab. 3 Typical brazing-filler-metal, brazing parameter, reaction product and joint strength of brazed Si_3N_4

钎焊系统	工艺参数	典型反应产物	接头强度	参考文献
$Si_3N_4/Co_{73.3}Ti$	1 240 ,5 min	Co_2Ti, Co_3Ti		[33]
$Si_3N_4/AlCu_{1.7}/Si_3N_4$	1 100 ,60 min	AIN, Cu(固溶体+相)	剪切强度 186.3 MPa (650 K)	[38]
$Si_3N_4/Cu_{50}Ti_{50}/Si_3N_4$	1 020 ,30 min	TiN, $Ti_5Si_3, CuSiTi$	剪切强度 175 MPa	[32]
$Si_3N_4/CuTiZr$	1 080 ,5 min	$Ti_5Si_4, Zr_5Si_2, ZrN, TiN$		[33]
$(Cu_{85}Ni_{15})_{80}Ti_{20}/Si_3N_4$	1 100 ,10 min	TiN, NiTi, $Ti_5Si_3, TiSi$	连接强度 289 MPa	[34]
$Si_3N_4/Pd_{58}Ni_{39}Ti_3/Si_3N_4$	1 250 ,20 min	TiN, TiSi, $Ni_3Si, Pd_2Si, PdSi$	四点弯曲强度 117 MPa	[30]
$Si_3N_4/Pt_{55}Cu_{43}Ti_2/Si_3N_4$	1 250 ,10 min	$Ti_3Cu_4, Ti_2Cu_3, TiCu_4$		[31]
$Si_3N_4/Pd_{51}Cu_{43}Pt_4Ti_2/Si_3N_4$	1 280 ,10 min	TiN, TiSi, CuPd, $Cu_3Pd, TiCu$		[31]
$Si_3N_4/NiFeCoCrTi/Si_3N_4$	1 220 ,10 min	FeNiCoCrTiSi 复杂化合物, TiN		[35]
PY6 - Ni - Incoloy/ Au (33 - 35)	1 050 ~ 1 150	Au - rich	扭转强度 35.8 N m(650)	[14]
Ni (3 - 4.5) Cr (1 - 2) Fe (1 - 2) Mb/ Al_2O_3		Ni - rich	43.1 N m(室温)	

4 结语

高温活性钎焊与一般活性钎焊的差别主要体现在高温上,“高温”应该包括两个方面的含义:第一,钎焊的温度高;第二,接头具有优异的高温性能。经过以上的综合分析,作者认为,今后高温活性钎焊的研究应该着重以下几个方面。

(1) 润湿性能、界面反应等虽然已被广泛研究,但仍有一些现象没有合理的解释,并且考虑到它对于接头性能的至关重要性,这仍将是研究高温钎焊的重点方向之一。

(2) 许多高温活性钎料所含的活性元素含量都很高,这造成钎焊后的接头硬度很高而脆性很大,很难控制接头性能,因而选择合适的钎料合金系,在保证良好工艺条件及接头性能的前提下降低活性元素的含量,故对于活性元素的含量还要深入研究。

(3) 研究如何提高钎料本身的性能,尤其是在高温环境下的接头性能。可以参考复合增强材料的增强方法和复合钎焊的方法。

(4) 可以研究钎焊温度较低而接头高温性能较好的高温活性钎料,这在理论上是可行的,但关于这一方面的研究较少。

(5) 一般研究者只重视接头的高温强度,事实上,高温结构陶瓷接头一般应用的条件比较复杂苛刻,对接头的高温抗氧化性、抗腐蚀性、抗蠕变性等有一定的要求,所以也应重视接头这些性能的研究。

能获得较好接头高温强度的钎料一般都含有贵金属或以贵金属为基,钎料价格昂贵,在实际工业生产中难以推广,故有必要大力研究不含贵金属的高温活性钎料。

参考文献

- 1 张弈琦. 工程陶瓷/金属高温活性钎焊. 见:王守业,王麟书. 第九次全国焊接会议论文集,第九次全国焊接会议,哈尔滨,1999:67~70
- 2 陆善平,郭义,陈亮山. (Ni-Ti)/Si₃N₄、(BNi-2+Ti)/Si₃N₄ 界面交互作用及其润湿性. 见:王守业,王麟书. 第八次全国焊接会议论文集,第八次全国焊接会议,北京:机械工业出版社,1997:274~276
- 3 庄鸿寿,罗格夏特 E. 高温钎焊. 北京:国防工业出版社,1989:25
- 4 庄鸿寿. 钎焊手册. 北京:机械工业出版社,1999:13~14
- 5 刘联保. 陶瓷—金属封接技术指南. 北京:国防工

业出版社,1990

- 6 El-Sayed M H, Naka M, Schuster J C. Interfacial structure and reaction mechanism of AlN/Ti joints. J. Mater. Sci., 1997; 32(10): 2 715 ~ 2 721
- 7 El-Sayed M H, Naka M. Structure and strength of AlN/V bonding interfaces. J. of Mater. Sci., 1998; 32(11): 2 869 ~ 2 874
- 8 任耀文. 真空钎焊工艺. 北京:机械工业出版社,1993:215
- 9 熊华平,万传庚,周振丰. Cu-Ni-Ti 合金钎料对 Si₃N₄ 陶瓷的润湿和连接. 金属学报, 1999; 35(5): 527~530
- 10 Chuangeng Wan, Huaping Xiong, Zhengfeng Zhou. Joining of Si₃N₄/Si₃N₄ with CuNiTiB paste brazing filler metals and interfacial reactions of joints. J. Mater. Sci., 1999; 4(12): 3 013 ~ 3 019
- 11 熊华平. CuNiTi 急冷钎料对 Si₃N₄ 陶瓷的连接. 中国有色金属报, 1999; 9(4): 764~768
- 12 Mizuhara H, Mally K. Ceramic-to-metal joining with active brazing filler metal. Welding J., 1985; 64(10): 27~32
- 13 Okamura H. Brazing ceramics to metals. Welding Int., 1993; 7(3): 236~242
- 14 Kang S, Kim H J. Design of high-temperature brazing alloys for ceramic-metal joints. Welding J., 1995; 74(9): 289s~295s
- 15 Tillmann W, Lugscheider E, Schlimbach K, Manter C, In-daocher J E. Heat-resistant active brazing of silicon nitride. Part 2: Metallurgical characterization of the braze joint. Welding J., 1998; 77(3): 103s~109s
- 16 Bang K S, Liu S. Interfacial reaction between alumina and Cu-Ti filler metal during reactive metal brazing. Welding J., 1994; 73(3): 54s~60s
- 17 Do Nascimento R M, Martinelli A E, Buschinelli A J D A, Klenin A N. Brazing Al₂O₃ to sintered Fe-Ni-Co alloys. J. Mater. Sci., 1999; 34(23): 5 839~5 845
- 18 西口公之. 活性金属とラミツクスとの界面における原子间结合状态に关する考察. 熔接学会论文集, 1993; 11(1): 126~130
- 19 万传庚, Kritsalis P, Opuos N E. 高温钎料 PdCu-Ti 在氧化铝陶瓷上的润湿性及界面反应. 焊接学报, 1994; 15(4): 209~213
- 20 梁超, 蒋成禹. Al₂O₃/Ti-Zr-Fe 钎料/Nb 界面组织及强度. 华东船舶工业学院学报, 2000; 15(3): 51~54
- 21 朱定一, 金志浩, 王永兰, 浩宏奇. Al₂O₃/Ni-Ti 钎料反应界面形成的微观机理. 焊接学报, 1998; 19(4): 94~98
- 22 Karlsson. Metallic oxides with the structure of high speed steel carbide. Nature, 1951; 168(9): 558~563

- 23 Wu M F, Yu Z S, Liang C, Wang F J, Qi K. Interfacial microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-6Al-4V}$ joints brazed with $(\text{Ag}_{72}\text{Cu}_{28})_{97}\text{Ti}_3$ filler metal. *Mater. Sci. & Tech.*, 2002; 18(3): 341 ~ 344
- 24 Paiva O C, Barbosa M A. Production bonding strength and electrochemical behaviour of commercially pure $\text{Ti}/\text{Al}_2\text{O}_3$ brazed joints. *J. Mater. Sci.*, 1997; 32(3): 653 ~ 659
- 25 Paiva O C, Barbosa M A. Brazing parameters determine the degradation and mechanical behavior of alumina/titanium brazed joints. *J. Mater. Sci.*, 2000; 35(7): 1 165 ~ 1 175
- 26 吴铭方, 于治水, 王凤江, 祁凯. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_{70}\text{Ti}_{25}\text{Zr}_5/\text{Nb}$ 界面结构及强度. *硅酸盐学报*, 2001; 29(4): 335 ~ 339
- 27 Yu Z S, Wu M F, Liang C, Wang F J, Qi K. Interfacial morphology and strength of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ joints brazed with Cu-Ti-Zr filler metal. *Mater. Sci. Tech.*, 2002; 18(1): 99 ~ 102
- 28 Fukaya Y, Kobayashi T, Hirai. Joining of Al_2O_3 and steel using a $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu} + \text{Ag-Cu-Ti}$ joining method. *Welding Int.*, 1991; 5(3): 230 ~ 235
- 29 Hosking F M, Cadden C H, Yang N Y C, Gass S J, Stephens J J, Vianco P T, Walker C. Microstructural and mechanical characterizations of actively brazed alumina tensile specimens. *Welding J.*, 2000; 78(6): 222s ~ 230s
- 30 Tillmann W, Lugscheider E, Schlömbach K, Manter C, In-daecher J E. Heat-resistant active brazing of silicon nitride. part 1: mechanical evaluation of braze joints. *Welding J.*, 1997; 76(8): 300s ~ 304s
- 31 Tillmann W, Lugscheider E, Schlömbach K, Manter C, In-daecher J E. Heat-resistant active brazing of silicon nitride. part 2: metalurgical characterization of the braze joint. *Welding J.*, 1998; 77(3): 103s ~ 109s
- 32 Kim D H, Hwang S H, Chun S S. The wetting, reaction and bonding of silicon nitride by Cu-Ti alloys. *J. Mater. Sci.*, 1991; 26(12): 3 223 ~ 3 234
- 33 陆善平, 董秀中, 吴庆, 郭义. $\text{Cu-Ti, Co-Ti, Ti-Zr-Cu}$ 高温钎料在氮化硅陶瓷上的润湿性能和界面连接. *材料研究学报*, 1998; 12(3): 295 ~ 298
- 34 吴斌, 周家生, 赵其章, 楼宏青. 用 Cu-Ni-Ti 钎料连接 Si_3N_4 陶瓷的试验研究. *华东船舶工业学院学报(自然科学版)*, 2001; 15(1): 82 ~ 85
- 35 熊华平, 毛唯, 程耀永, 李晓红. 几种钴基钎料对 SiC 陶瓷的润湿与界面结合. *金属学报*, 2001; 37(9): 991 ~ 996
- 36 Xiong Huaping, Mao Wei, Yao Yong, Li Xiaohong, Wanlin Guo. Effect of elements Cr and Ti in the newly-designed $\text{CoFeNi}(\text{Si, B})\text{-Cr-Ti}$ system brazing alloys on the wetting behavior of alloys on Si_3N_4 . *J. Mater. Sci. Letters*, 2001; 20(18): 1 681 ~ 1 684
- 37 Samandi M, Gudze M, Evans P. Application of ion implantation to ceramic/metal joining. *Nuclear instruments and methods in physics research B71128*, 1997: 669 ~ 672
- 38 Naka M, Kubo M, Okamoto I. Joining of silicon nitride with Al-Cu alloys. *J. Mater. Sci.*, 1987; 22(12): 4 417 ~ 4 421
- 39 Kang S, Kim H J. Design of high-temperature brazing alloys for ceramic-metal joints. *Welding J.*, 1995; 74(8): 289s ~ 295s
- 40 Andrew Cullison. Dissimilar materials joined by brazing. *Welding J.*, 1999; 95(12): 49, 50
- 41 Martens L. Strength and microstructure of brazed cemented carbide and silicon nitride joints. *Journal of Materials Processing Technology*, 1996; 58(12): 13 ~ 19
- 42 Zhu Minguang, Chung D D L. Improve the strength of brazed joints to alumina by adding carbon fibers. *J. Mater. Sci.*, 1997; 32(20): 5 321 ~ 5 333
- 43 Wan C G, Xiong H P, Zhou Z F. Joining of Si_3N_4 to 1. 25Cr0.5Mo steel using rapidly solidified CuNiTiB foils as brazing filler metals. *Welding J.*, 1997; 76(12): 522s ~ 525s

(编辑 任涛)

运输机胶带纵向撕裂保护装置

国内大型胶带运输行业中, 胶带纵向撕裂所造成的巨大损失一直是难以解决的问题。

本成果研发的运输机胶带纵向撕裂保护装置的技术特性为胶带内预置电感线圈, 通过电磁发生器, 将信号作用于胶带一端, 另一端由传感器接受。当胶带纵向撕裂时, 线圈断裂, 传感器检测不到应有的时序信号, 通过电子电路切断运输机总电源, 从而达到保护胶带的作用。本成果主要应用于矿山运输业中大型胶带运输机的胶带纵向撕裂保护, 体积小、质量轻、成本低、具有良好的可靠性。有望广泛应用于冶金、煤炭等行业, 具有良好的经济效益与社会效益。

(辽宁工程技术大学, 0418-3350543)

·李连清·