

文章编号:1673-9981(2013)02-0112-05

Si₃N₄ 陶瓷钎焊用钎料的熔化特性与元素扩散行为*

房卫萍, 易耀勇, 刘凤美, 刘正林, 李 军, 邓振华

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院)焊接技术研究所, 广东 广州 510650

摘 要:研究了微量稀土元素 Ce 以及不同 Ti 含量, 对 Si₃N₄ 陶瓷钎焊用钎料的熔化特性的影响. 结果表明:加入微量稀土 Ce, 对钎料的熔化特性影响不大;当 Ti 含量增加到 35% 时, 钎料的结晶温度区间明显变窄;钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷后发现, Ti 元素向界面结合处偏聚, 并与 Si₃N₄ 陶瓷发生化学反应;提高钎料的 Ti 含量到 35%, 钎料和界面都会生成含 Ti 量高的化合物, 且钎料脆性增大;提高 Ti 含量同时添加微量稀土元素 Ce, Ti 元素扩散得更加充分, 钎料中粗大化合物变细变小.

关键词:陶瓷钎焊;钎料;熔化特性;元素扩散

中图分类号: TG454

文献标识码: A

Si₃N₄ 陶瓷具有优良的高温力学性能和良好的耐蚀性、抗磨性且抗热震性能好, 广泛地应用于化工、冶金、航空、航天及汽车等领域中^[1]. 但由于其脆性大、延性低及难于加工等缺点, 使 Si₃N₄ 陶瓷的进一步应用受到了限制. 因此, Si₃N₄ 陶瓷与 Si₃N₄ 陶瓷的连接, 以及 Si₃N₄ 陶瓷与金属连接的研究十分活跃. 目前, 常用的连接工艺主要有扩散焊、钎焊、反应连接法等^[2-3]. 在不同的连接工艺中, 活性钎焊法因在焊料中添加了 Ti, Zr 和 Hf 等活性元素, 可以对大部分碳化物、氮化物及氧化物陶瓷直接实现陶瓷之间以及陶瓷与金属之间的连接, 逐渐成为一种有发展前景的连接工艺方法^[4]. 目前, 对连接陶瓷的活性钎焊工艺的研究主要有钎焊强度和界面显微结构的分析、界面热应力的消除与降低、界面反应的热力学和动力学及界面反应产物的控制^[5].

本文主要探讨不同元素对 Cu-Ni-Ti 活性焊料的熔化特性及钎焊氮化硅陶瓷接头的影响, 旨在为合理选择钎料成分提供依据.

1 试验材料及方法

选取 1 级电解铜、1 级海绵钛及 N6 纯镍板为钎

料的原材料, 添加微量的纯 Ce 颗粒, 其纯度为 99.9%. 钎料用量为 50.0 mg, 各原料严格按照设计的钎料成分进行配料, 然后用 WK-I 型非自耗真空电弧炉进行熔炼, 反复熔炼 5 次以保证合金成分均匀. 所制得的钎料试样为 Cu-12Ni-25Ti, Cu-12Ni-35Ti 和 Cu-12Ni-35Ti-0.1Ce, 对应的编号分别为 1 号试样、2 号试样和 3 号试样.

试验所用陶瓷为热压烧结 Si₃N₄ 陶瓷片, 尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm, 经金刚石液研磨后与钎料一起置于无水乙醇中清洗, 清洗后将钎料放在 Si₃N₄ 陶瓷面上, 水平置于真空钎焊炉中, 钎焊温度为 1200 ℃, 保温时间为 10 min, 真空度为 6.7×10⁻³ Pa.

用 STA409PC 型分析仪对钎料的熔化特性进行热分析, 按照国家标准 GB/T 11364-2008 进行润湿性能检测, 用带有能谱分析的电子探针对连接界面的显微组织及元素分布进行观察和分析, 同时定点分析显微组织的基体成分及出现的化合物成分.

2 试验结果与分析

2.1 熔化特性

熔化特性是钎料的一个重要性能指标, 钎料的

收稿日期:2013-02-26

* 基金项目:广东省高新技术产业项目-工业攻关(2010B010800037);广州市科技计划项目-国际科技交流与合作专项(2012J5100046)

作者简介:房卫萍(1983-),女,广东连南人,硕士.

熔点应低于被焊母材,且应具有较窄的结晶温度区间.本试验用 STA409PC 型分析仪对三种钎料进行 DSC 分析,其结果列于表 1.

表 1 Cu-Ni-Ti 合金钎料的熔化温度				
Table 1 Melting temperature of Cu-Ni-Ti filler				
试样	成分	固相线 温度/℃	液相线 温度/℃	结晶温度 区间/℃
1 号	Cu-12Ni-25Ti	981.6	1064.9	83.3
2 号	Cu-12Ni-35Ti	934.3	946.9	12.6
3 号	Cu-12Ni-35Ti-0.1Ce	934.5	946.5	12.0

由表 1 可知:2 号样品中的 Ti 含量比 1 号样品多增加了 10%,其固相线温度和液相线温度均比 1 号钎料的低,结晶温度区间也明显减小,仅为 12.6℃;3 号钎料在 2 号的基础上,添加了 0.1%的 Ce,其固相线温度和液相线温度与 2 号的基本相同,结晶温度区间仅缩小了 0.6℃,这说明微量稀土 Ce 元素对钎料的熔化温度影响不大.从熔化特性考虑,对 Si₃N₄ 陶瓷来说,2 号和 3 号钎料均是比较理想的钎

焊材料.

2.2 润湿性能

通过测量钎料在 Si₃N₄ 陶瓷上的铺展面积,对三种钎料的润湿性能进行分析.根据公式 $K=\frac{D-H}{D}\times 100\%$ ^[6],计算出它们的铺展系数.式中 K 为铺展系数、H 为钎料在母材表面铺展后的高度、为与钎料体积相等的球体的直径,其中 V 为试验中使用的钎料的质量与密度的比值.

图 1 为钎料的铺展情况.从图 1 可见:1 号钎料未完全铺展开(图 1(a));随着钎料中 Ti 含量的提高,钎料的铺展面积扩大,但表面出现裂纹(图 1(b));当在钎料中添加微量 Ce 元素时,钎料铺展面积明显扩大,并且钎料的铺展表面圆润、光滑(图 1(c)).表 2 为三种钎料的润湿性能.由表 2 可知,随着钎料中 Ti 含量的提高,钎料的铺展系数及铺展面积均增大,当钎料中添加微量 Ce 元素时,钎料的铺展系数明显提高,达 0.97.由此可知,3 号钎料的润湿性能较理想.

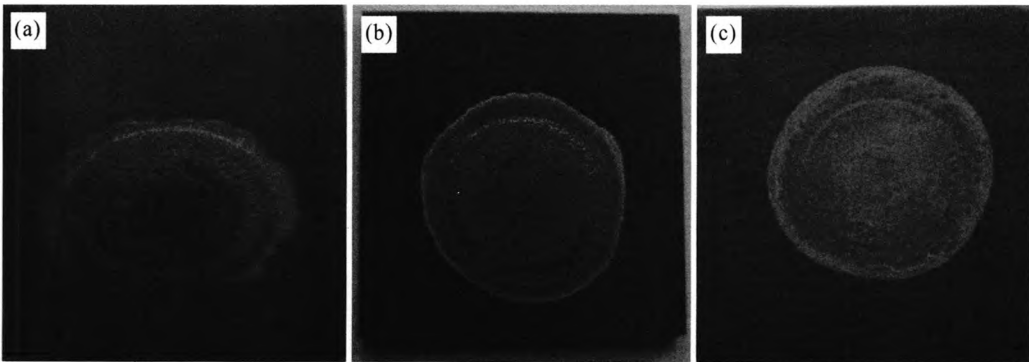


图 1 钎料的铺展情况
(a)1 号钎料;(b)2 号钎料;(c)3 号钎料
Fig. 1 Spread area of the brazing filler metal
(a) 1# brazing filler metal;(b) 2# brazing filler metal;(c) 3# brazing filler metal

表 2 Cu-Ni-Ti 合金钎料的润湿性能		
Table 2 Wetting properties of Cu-Ni-Ti filler		
试样	铺展面积/mm ²	铺展系数
1 号	125.67	0.8823
2 号	136.08	0.9360
3 号	136.09	0.9700

2.3 显微组织与元素扩散

图 2 为 1 号钎料的二次电子扫描形貌图,从图 2 可见,钎料基体上分布着两种组织 A 和 C,其中组织 A 呈白色,组织 C 呈灰色.

表 3 为图 2 中组织 A 和 C 及钎料基体 B 的成分含量.由表 3 可知,B 为钎料基体,是 Cu-Ni-Ti 固溶体,其中 Cu 含量较高.组织 A 中的 Ti 和 Ni 的含量均高于组织 C 中的.

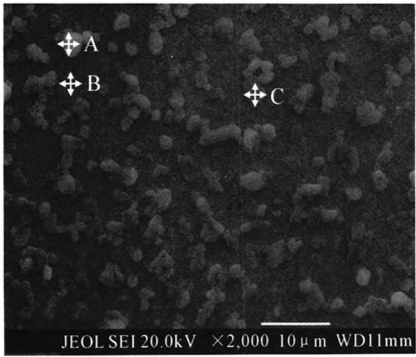


图2 1号钎料形貌

Fig.2 Microstructure of 1# brazing filler metal

表3 图2中组织A和C及基体B的成分含量

Table 3 Component content of A,C organizations and B base metal in fig.2

组织	成分含量 w/%		
	Ti	Ni	Cu
A	33.30	28.53	38.17
基体 B	26.59	10.88	62.53
C	30.30	16.47	53.23

图3为1号钎料钎焊Si₃N₄陶瓷接头的形貌图,表4为图3中组织D和E的成分含量.从图3和表4可知,1号钎料真空钎焊Si₃N₄陶瓷后,基体仍为Cu-Ni-Ti固溶体,但钎料中的组织分布状况发生了明显地变化.在界面连接处生成了新的组织D,该组织中含有少量Si元素,而Ti含量较高,呈深灰色,呈大片块状分布于界面连接处.钎料内部也出现了另一种新的组织E,其Cu含量高达88%,呈浅白色带状分布于钎料之中.钎料的内部及连接界面处还生成了少量的灰黑色组织,呈针状和条状.这些表明,用1号钎料钎焊Si₃N₄陶瓷时,钎料内部各元素发生了剧烈运动,进行了重新分布,并且形成了新的组织.

图4为用2号钎料钎焊Si₃N₄陶瓷的接头组织形貌图.从图4可见,较1号钎料,灰黑色组织呈块状分布,且数量有所增加.大片块状深灰色组织也有所增加且变粗大,而浅白色带状组织消失,同时钎焊接头处出现了裂纹.这说明,提高钎料中Ti的含量,钎料内部和陶瓷界面都会生成含Ti量高的组织,且钎料的脆性增大.

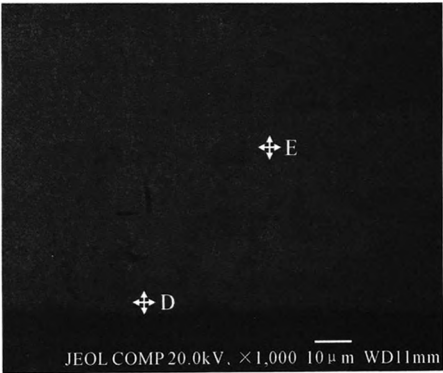


图3 1号钎料钎焊Si₃N₄陶瓷接头形貌

Fig.3 Microstructure of Si₃N₄ ceramic joint in 1# brazing filler metal

表4 图3中组织D和E的成分含量

Table 4 Component content of D,E region in fig.3

组织	成分含量 w/%			
	Si	Ti	Ni	Cu
D	4.89	43.73	9.23	42.15
E	—	11.01	1.14	87.85

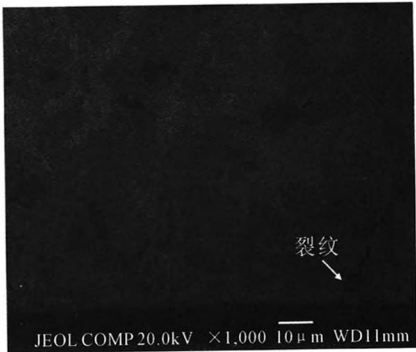


图4 2号钎料钎焊Si₃N₄陶瓷接头形貌

Fig.4 Microstructures of Si₃N₄ ceramic joint in 2# brazing filler metal

根据相关文献资料报道,添加微量稀土元素可细化晶粒,提高钎料的润湿性能^[7-8].3号钎料在2号钎料的基础上添加了0.1%的Ce元素.图5为用3号钎料钎焊Si₃N₄陶瓷的接头组织形貌,其中图5(b)是图5(a)方框区域的放大图.表5为图5中组织F,G和H的成分含量.从图5及表5可见,较2号钎料,3号钎料中粗大的深灰色组织有所细化,且该组织包裹着一种新的组织F,其Ti含量高达78%,组织F呈圆形颗粒状分布在深灰色组织之

中. 3 号钎料中的灰黑色组织较 2 号钎料相比有所变细、变小,部分呈针状分布于深灰色组织边界处. 在钎料中添加微量稀土元素 Ce 后,会形成一种新的组织 G,其呈亮白色,呈针状嵌在深灰色组织之中,对深灰色组织的长大起到一定的阻碍作用,进而达到细化效果. 用 3 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷,其连接界

面反应层厚度较用 2 号钎料的有所增加,反应层组织 H 的 Ti 含量高达 87.5%,说明钎料中添加微量稀土元素后,不会影响活性元素 Ti 的扩散能力. 因此,3 号钎料的润湿性能比较理想,与表 2 所示是一致的.

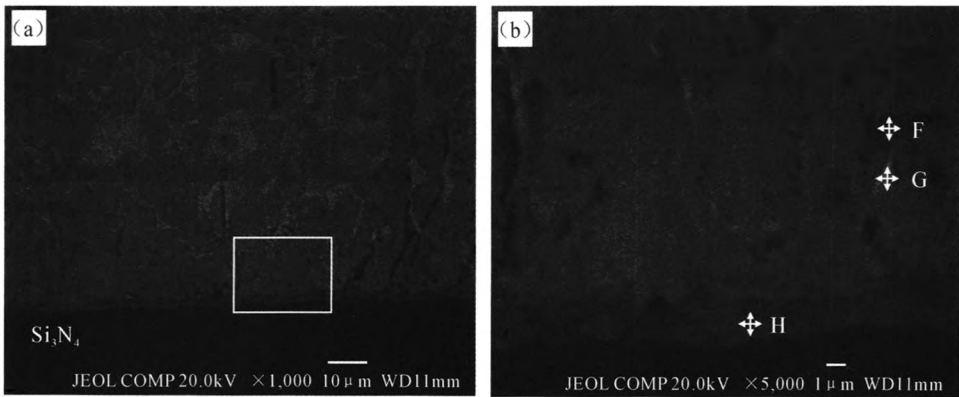


图 5 3 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷接头形貌
(a) 接头形貌;(b) 方框区域放大图
Fig. 5 Microstructures of Si₃N₄ ceramic joint in 3# brazing filler metal
(a) the morphology of welding joint; (b) the maplify image of the square area

表 5 图 5 中组织 F,G 和 H 的成分含量

Table 5 Component content of F,G,H region in fig. 5

组织	成分含量 w/%				
	Si	Ti	Ni	Cu	Ce
F	2.71	77.61	6.00	13.67	—
G	3.16	29.99	9.21	56.44	1.20
H	4.15	87.57	2.55	5.73	—

由于用 2 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷,出现裂纹,因此本文只对 1 号和 3 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷的元素扩散进行了分析. 图 6 为用 1 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷的元素扩散分析图. 从图 6 可见,钎料与陶瓷在界面结合处发生反应,并且形成深灰色的化合物薄层. 此薄层中含有大量 Si 和 Ti 元素,而 Ni 和 Cu 元素的含量很少. 说明在钎焊过程中,钎料中的活性元素 Ti 扩散能力较强,大部分扩散到界面处,甚至有极少部分扩散到陶瓷中.

图 7 为用 3 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷元素扩散分析图. 从图 7 可见,与 1 号钎料相比,3 号钎料的 Ti

元素扩散得更加充分,扩散到 Si₃N₄ 陶瓷内部的 Ti 更多. Ce 元素分布在钎料与陶瓷反应生成的中间界面层之中. Cu 和 Ni 元素几乎均匀分布于整个钎料中,但在靠近 Si₃N₄ 陶瓷界面处有所减少. 说明添加微量稀土元素,有利于 Ti 元素向 Si₃N₄ 陶瓷扩散.

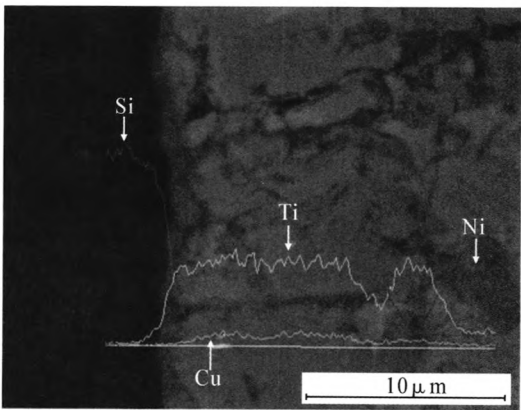


图 6 1 号钎料钎焊 Si₃N₄ 陶瓷元素扩散情况
Fig. 6 Element diffusion behavior of Si₃N₄ ceramic joint in 1# brazing filler metal

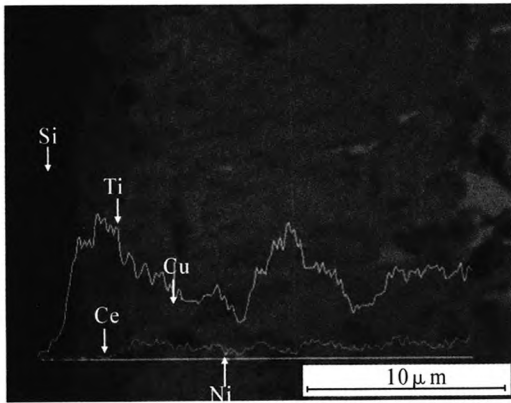


图7 3号钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷元素扩散情况

Fig. 7 Element diffusion behavior of Si_3N_4 ceramic joint in 3# brazing filler metal

3 结论

(1) Ti 含量增加到 35% 时, Cu-Ni-Ti 钎料的固相线温度约 934 °C, 液相线温度约 947 °C. 钎料的结晶温度区间明显变窄, 约为 13 °C. 微量稀土元素 Ce 的加入, 对钎料的熔化特性影响不大.

(2) 提高 Ti 含量的同时, 添加微量稀土元素 Ce, 可以明显提高钎料在 Si_3N_4 陶瓷上的润湿性能, 钎料的铺展面积约 1.36 cm^2 , 铺展系数达 0.97, 且铺展表面圆润、光滑.

(3) 显微组织观察显示, Cu-Ni-Ti 钎料钎焊 Si_3N_4 陶瓷之后, Ti 元素向界面结合处偏聚, 并与 Si_3N_4 陶瓷发生化学反应. 提高钎料的 Ti 含量到

35%, 钎料和界面都会生成高 Ti 含量的化合物, 且钎料脆性增大. 提高 Ti 含量同时添加微量稀土元素, Ti 元素扩散得更加充分, 钎料中粗大的深灰色化合物有所细化, 灰黑色化合物变细变小.

参考文献:

- [1] 梁凯, 熊腊森. 先进的结构陶瓷材料及其钎焊连接技术的研究进展[J]. 现代焊接, 2006(8): 11-22.
- [2] 李家科, 刘磊, 刘意春, 等. 先进结构陶瓷与金属材料钎焊连接技术的研究进展[J]. 机械工程材料, 2010, 34(4): 1-4.
- [3] 刘岩, 黄政仁, 刘学建, 等. 活性钎焊法连接碳化硅陶瓷的连接强度和微观结构[J]. 无机材料学报, 2009, 24(2): 297-300.
- [4] 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.
- [5] ZHANG J, ZHOU Y, NAKA M. Interfacial microstructure of the $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ joint brazed with Cu-Pd-Ti filler alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(4): 261-265.
- [6] 何鹏, 马鑫, 程耀永, 等. GB/T11364-2008 钎料润湿性试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [7] 马天军, 康慧, 曲平. Ti 基钎料中添加混合稀土对 TC4 合金钎焊性能的影响[J]. 航空精密制造技术, 2005, 41(1): 57-59.
- [8] XU X P, TIE X R, YU Y Q. The effects of rare earth on the fracture properties of different metal-diamond composites[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 187-188: 42.

Melting characteristics and element diffusion behavior of brazing filler metal for Si_3N_4 ceramic brazing

FANG Weiping, YI Yaoyong, LIU Fengmei, LIU Zhenglin, LI Jun, DENG Zhenhua

Institute of Welding Technology, Guangdong General Research Institute for Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: The influence of trace rare earth Ce and different Ti content on melting characteristics of brazing filler metal and the interface microstructure were studied. The results indicate that adding trace rare earth Ce to brazing filler metal has no obviously impact on melting characteristics. When Ti content increased to 35%, the crystallization temperature range reduce significantly. The Ti elements partially diffuse and segregate at the interface, reacting with Si_3N_4 ceramics. Increasing Ti content to 35%, A compound containing high Ti was formed in the filler metal and at the interface, resulting in the brazing filler metal brittle. Increasing the content of Ti as well as adding trace Ce, the Ti element diffuses more adequately and the coarse compound become smaller.

Key words: ceramic brazing; brazing filler metal; melting characteristics; element diffusion