

171-176

活性金属部分瞬间液相连接氮化硅陶瓷的研究*

周飞

(江苏理工大学材料系, 镇江 212013)

李志章

(浙江大学材料系, 杭州 310027)

摘要 采用 Ti/Cu/Ti 多层中间层在 1273 K 温度下进行氮化硅陶瓷部分瞬间液相连接, 考察了保温时间对连接强度的影响, 并对连接界面进行了 SEM, EPMA 和 XRD 分析。结果表明, 通过 Cu-Ti 二元扩散促使液相与氮化硅发生界面反应, 形成 $Si_3N_4/TiN/Ti_5Si_3+Ti_5Si_4+TiSi_2/TiSi_2+Cu_3Ti_2(Si)/Cu$ 的梯度层。保温时间影响接头反应层厚度, 从而影响接头的连接强度。根据活性金属部分瞬间液相连接陶瓷的界面行为, 建立了活性金属部分瞬间液相连接陶瓷的理论模型。该模型较好地解释了 Ti/Cu/Ti 和 Ti/Ni/Ti 连接氮化硅陶瓷的异同点和连接工艺参数的选择。

关键词 活性金属, 部分瞬间液相连接, 氮化硅, 连接强度, 界面反应

中图分类号 TG454, TG113.26

文献标识码 A

陶尧

连接

钎焊

文章编号 0412-1961(2000)02-0171-06

STUDIES ON THE PARTIAL TRANSIENT LIQUID PHASE BONDING OF SILICON NITRIDE WITH ACTIVE METAL

TQ174.b2
TG454

ZHOU Fei

Department of Materials Science, Jiangsu University of Science & Technology, Zhenjiang 212013

LI Zhizhang

Department of Materials Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Correspondent: ZHOU Fei, Tel: (0511)8791332, E-mail: zhoufei@jsust.edu.cn

Manuscript received 1999-07-16, in revised form 1999-10-25

ABSTRACT The partial transient liquid phase (PTLP) bonding of silicon nitride was carried out at 1273 K with Ti/Cu/Ti multi-interlayer. The effect of bonding condition and interfacial reaction on the joint strength was investigated and the interfacial microstructures were observed and analyzed using SEM, EPMA and XRD respectively. It was shown that Cu-Ti liquid alloy forms on the surface of silicon nitride and reacts with silicon nitride on the interface at 1273 K to form $Si_3N_4/TiN/Ti_5Si_3+Ti_5Si_4+TiSi_2/TiSi_2+Cu_3Ti_2/Cu$ gradient interface. The joint strength increases with the increase of the holding time. When the holding time is longer than 25 min, the further increase of holding time causes the decrease of joint strength. According to the microstructural analyses, the joint strength is controlled by the thickness of reaction layer, which is affected by the bonding conditions. Based on the interfacial behavior of PTLP bonding of ceramic with active metal, a theoretical model for PTLP bonding of ceramic with active metal was suggested. The model may explain the difference between Cu-Ti and Ni-Ti during PTLP bonding of silicon nitride and be used to choose the bonding parameters.

KEY WORDS active metal, partial transient liquid phase bonding, silicon nitride, joining strength, interface reaction

目前, 活性金属钎焊和固相扩散连接是陶瓷/金属(陶瓷)连接的常用工艺方法。但活性金属钎焊的接头难以保证高温强度; 固相扩散连接虽满足高温接头强度, 但较高的连接温度和压力易造成材料的变形和破损。因此, 必须开发融

合活性金属钎焊的方便灵活和固相扩散连接易于制备耐热接头优点的连接方法, 来满足陶瓷/金属(陶瓷)高温连接强度的需要。另外, 由于陶瓷与金属的热膨胀系数和弹性模量相差较大, 易在连接界面附近产生很大的残余应力, 从而削弱连接强度。为了实现陶瓷/金属(陶瓷)的可靠连接, 人们提出缓冲界面应力的陶瓷/金属(陶瓷)部分瞬间液相连接 (PTLP bonding) 工艺^[1-4]。活性金属部分瞬间液相连接陶瓷的中间层主要为 Ti/Ni/Ti^[1,2]。由于 Ni 与 Ti 反应

* 收到初稿日期: 1999-07-16, 收到修改稿日期: 1999-10-25

作者简介: 周飞, 男, 1969年生, 讲师, 博士

生成 NiTi 共晶脆性相, 导致接头连接强度较低, 而 Cu 是较好的缓冲层材料^[5], 如果接头中存在中间层 Cu, 将起到释放残余应力的作用。

本文采用 Ti/Cu/Ti 多层中间层进行 Si₃N₄ 陶瓷的部分瞬间液相连接, 研究保温时间对界面反应和连接强度的影响, 并建立具有界面反应的陶瓷/金属(陶瓷)部分瞬间液相连接的理论模型, 来描述活性金属部分瞬间液相连接陶瓷的过程。

1 实验材料及方法

实验采用气压烧结的 β-Si₃N₄ 陶瓷, 尺寸为 19 mm×19 mm×6 mm, Cu 和 Ti 的纯度大于 99.8%, Cu 的厚度为 0.8 mm。用丙酮将 Ti 粉制成浆料, 然后在 Si₃N₄ 陶瓷的连接面上涂上厚 0.2 mm 的 Ti 粉涂层。按 Si₃N₄/Ti/Cu/Ti/Si₃N₄ 的顺序装入夹具中进行连接, 连接压力为 0.16 MPa, 通 Ar 气保护, 达到连接温度 1273 K 后, 分别保温 15、25、35 和 60 min。用 SEM, EPMA 和 XRD 对接头进行微观分析, 用四点弯曲的方法测定接头的室温和高温弯曲强度, 弯曲强度数据均为同一工艺条件下 3 个试样的平均值。

2 实验结果与分析

2.1 保温时间对反应层厚度和接头强度的影响

表 1 显示连接温度为 1273 K 时, 保温时间对反应层厚度和接头强度的影响。随着保温时间的增加, 反应层厚度和连接强度逐渐增加。超过理想保温时间后, 强度又逐渐下降。有限元分析表明, 界面形成反应层后, 改变了残余热应力的分布, 反应层厚度太厚, 有利于产生 I 型裂纹^[6], 从而降低连接强度。

另外, 由表 1 可知, 与 Ag-Cu-Ti 合金钎焊氮化硅的高温接头强度^[7]相比, Ti/Cu/Ti 部分瞬间液相连接氮化硅的高温接头强度得到很大的改善。

2.2 界面的微观形貌

根据 Ellingham 图可知, 每摩尔 N₂ 参与反应形成 Si₃N₄ 和 TiN 时的生成自由能为

$$\Delta G^{\circ}(\text{Si}_3\text{N}_4) = -396.48 + 0.2066T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (1)$$

$$\Delta G^{\circ}(\text{TiN}) = -679.14 + 0.1915T \quad (\text{kJ/mol}) \quad (2)$$

由式 (1) 和 (2) 可知, Si₃N₄ 没有 TiN 稳定。当 Ti 与 Si₃N₄ 在高温接触时, Ti 将与 Si₃N₄ 中的 Si 和 N 反应, 生成 TiN 和 Ti 的硅化物。图 1 显示 1273 K 下保温 35 min 时, Si₃N₄/Ti/Cu 的接头剖面的扫描电镜照片和元素的面扫描分析图像。通过对比可以发现, 近邻氮化硅陶瓷的反应层中几乎不含有 Cu, 但 Ti 的含量明显高于 Si 的含量; 第二反应层则含有 Ti, Si 和 Cu。这表明, TiN 优先在界面上生成和长大, 反应中释放的 Si 原子通过 TiN 层向 Cu-Ti 合金侧扩散, 并在 TiN/Cu-Ti 合金界面处生成硅化物相。

断面金属侧表面的 XRD 如图 2 所示。在断面面上, 界面反应产物为 TiN, Ti₅Si₃, Ti₅Si₄ 和 TiSi₂ 相 (见图 2a)。随后向钎料层进行剥层 XRD 分析, 当全部磨去灰色反应物时 (磨去约 10 μm 表层后的样品), 出现金黄色的表面, 此时反应产物为 TiSi₂ 和 TiN (见图 2b)。若继续剥层分析 (累计磨去约 20 μm 表层后的样品), 界面反应产物为 Cu₃Ti₂ 和 TiSi₂ 相 (见图 2c)。根据陶瓷/金属的层状过渡模型, 结合图 1 的 EPMA 分析, 可以认为反应过程中形成 Si₃N₄/TiN/Ti₅Si₃+Ti₅Si₄+TiSi₂/TiSi₂-Cu₃Ti₂/Cu 的梯度层结合界面。

当温度低于 1273 K 时, Si₃N₄ 与 Ti 反应速率很低。此时 Ti/Cu 间发生扩散反应, 在界面上先形成 CuTi 相, 而不是 Cu₃Ti₂^[8]。因此 Cu/Ti 间形成液相的温度应该 1255 K, 而不是由 Cu-Ti 二元相图得到的共晶点温度。当温度达到 1273 K 后, Ti 将与 Si₃N₄ 反应, 同时 Cu/Ti 间的液相区向 Cu 侧推移。由于 Ti 的扩散溶解速率高于 Cu, 这样在 Si₃N₄/Cu 之间形成富 Ti 的 Cu-Ti 二元液相。随着保温时间的延长, Cu 进一步溶解到液相中, 使液相体积增大。达到成分均匀化后, 随着 Ti 与氮化硅反应的进行, 液相中 Ti 含量下降, 液相出现等温凝固, 最终完成界面连接^[7]。

3 活性金属部分瞬间液相连接 Si₃N₄ 的理论模型

3.1 假设的提出

用 Ti/Ni/Ti, Ti/Cu/Ti 部分瞬间液相连接氮化硅陶瓷时, 当温度低于 973 K 时, 界面并不发生固相反应, 而在

表 1 保温时间对反应层厚度和连接强度的影响

Table 1 Effect of holding time at 1273 K on the reaction layer thickness and joining strength

Holding time min	Reaction layer thickness, μm	Test temperature K	Bonding strength MPa	Fracture location
15	10.54	298	150	Interface
25	13.60	298	250	Interface and ceramic
25	13.60	773	150	Interface
25	13.60	873	30	Interface
35	16.09	298	200	Interface and ceramic
60	21.07	298	50	Ceramic

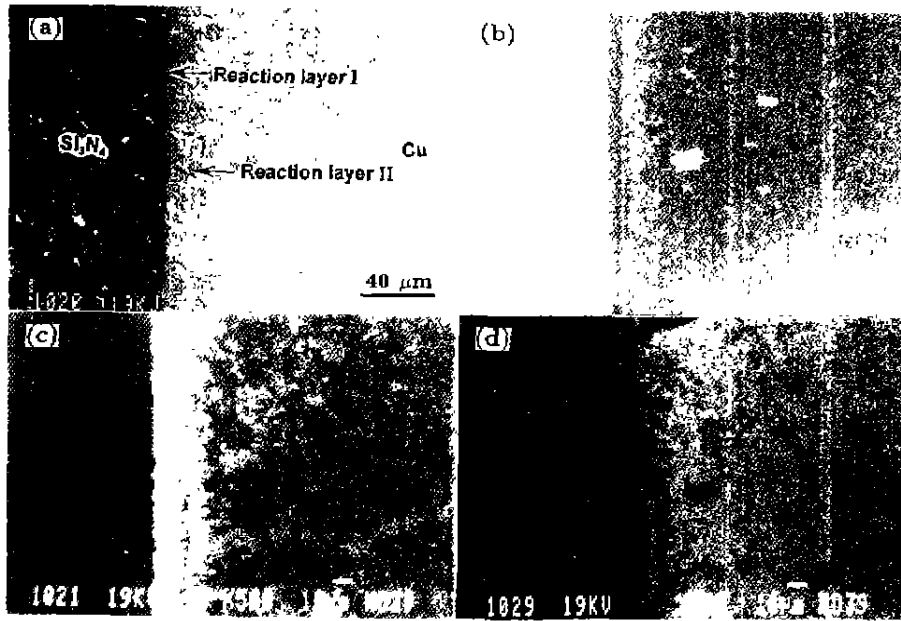


图 1 $Si_3N_4/Ti/Cu$ 的接头剖面的扫描电镜照片和 Si, Ti, Cu 的面扫描分析图
Fig.1 Microstructure and element area distribution images of Si, Ti and Cu for Si_3N_4/Cu joint at 1273 K for 35 min
 (a) SEM image (b) Si (c) Ti (d) Cu

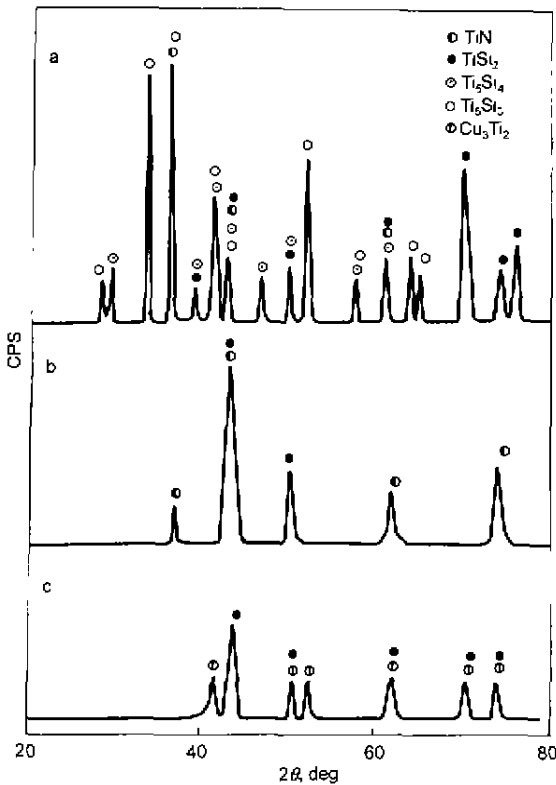


图 2 断面金属侧表面的剥层 XRD 分析

Fig.2 XRD patterns of the fracture surface at 1273 K for 25 min
 a: fracture surface b: after 10 μm polishing
 c: after 20 μm stripped

973—1273 K 之间, 固相反应速率又很缓慢^[9], 加热中主要发生 Ti 与 Cu(Ni) 之间界面的相互作用, 达到连接温度后, 界面将发生^[10]: (1) 活性组元的熔化和液相区的形成; (2) 液相区增宽和成分均匀化; (3) 等温凝固, (4) 固相成分均匀化 因此, 提出以下假设:

(1) 厚度很小的活性组元 Ti 箔瞬时熔化, 此时可忽略活性组元 Ti 与陶瓷的界面反应;

(2) Ni, Cu 溶入 Ni-Ti 和 Cu-Ti 溶液中, 遵循 Fick 扩散定律;

(3) Ti 与陶瓷反应, 符合化学计量规律;

(4) 等温凝固形成的固溶体中活性元素含量较低, 此时可忽略固溶体与陶瓷间的界面反应.

在上述假设的基础上, 仅考虑从成分均匀化到等温凝固之间的界面反应对连接过程的影响.

3.2 液相区的均匀化和最大宽度

在活性金属部分瞬间液相连接陶瓷时, 其组合顺序为陶瓷/Ti/(Cu,Ni)/Ti/陶瓷 (见图 3a). 达到连接温度后, 界面发生活性组元的熔化和液相区的形成 (见图 3b). 在液相形成后, 为了达到钎焊温度时固液成分平衡, Cu 和 Ni 开始向 CuTi 和 NiTi 溶液中扩散溶解, 如图 3c 所示. 此时, 溶解引起固液界面的位移 L_1 为^[10].

$$L_1 = K_1 \sqrt{4D_e t} \tag{3}$$

D_e 为 Cu(Ni) 在液相中的溶解扩散系数, K_1 为固液界面位移参数, t 为时间. 此时, 根据 Ti 的质量变化, t 时刻

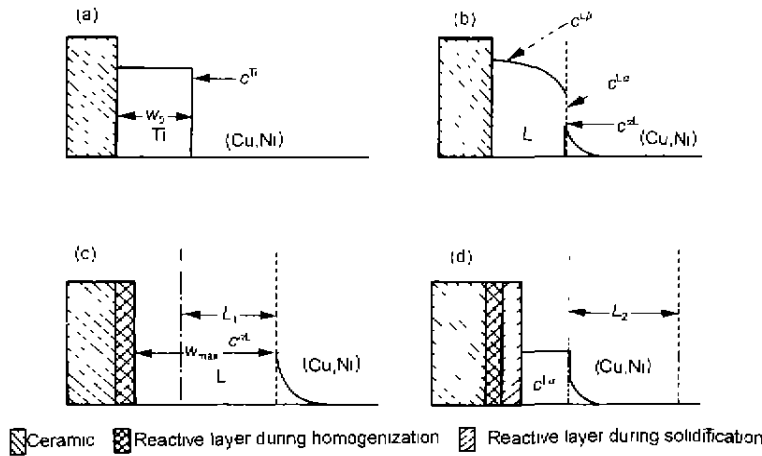


图3 活性金属部分瞬间液相连接陶瓷的界面迁移示意图
Fig.3 Schematic diagram of migration of the interface for active metal PTLP of ceramic

- (a) configuration prior to temperature being raised to T_B
- (b) dissolution of the active metal B and formation of liquid
- (c) homogenization of the liquid (d) isothermal solidification

的液相浓度为

$$c = \frac{w_0 \rho_{Ti} - z_1 c_R \rho_R}{w_0 \rho_{Ti} - z_1 c_R \rho_R + L_1 \rho_M} \quad (4)$$

式中 z_1 为反应层的厚度, c_R 为反应产物中 Ti 的浓度, ρ_R 为反应产物的密度, ρ_M 为 Cu 或 Ni 的密度, w_0 为活性组元的宽度, ρ_{Ti} 为 Ti 的密度. 当液相中 Ti 的成分达到固液平衡时 Ti 的浓度 $c^{L\alpha}$ 时, 液相区达到最大 (见图 3c 和 4), 此时因金属溶入而产生的位移为

$$L_1 = \frac{w_0 \rho_{Ti} (1 - c^{L\alpha}) - z_1 c_R \rho_R (1 - c^{L\alpha})}{\rho_M c^{L\alpha}} \quad (5)$$

若反应层的生长符合抛物线规律, 即

$$z_1 = k_p t^{\frac{1}{2}} = k_0 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \cdot t^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

式中 k_p 为反应层的成长因子, Q_1 为反应层生长的激活能, k_0 为常数, R 为气体常数. 由式 (3), (5) 和 (6) 得到形成最大液相区的时间为

$$t_1 = \left(\frac{A w_0}{k_1 \sqrt{4D_e} + k_p B}\right)^2 \quad (7)$$

其中,

$$A = \frac{\rho_{Ti} (1 - c^{L\alpha})}{\rho_M c^{L\alpha}};$$

$$B = \frac{(1 - c^{L\alpha}) c_R \rho_R}{\rho_M c^{L\alpha}}$$

此时, 液相区的最大宽度为

$$w_{\max} = w_0 + L_1 - z_1 \quad (8)$$

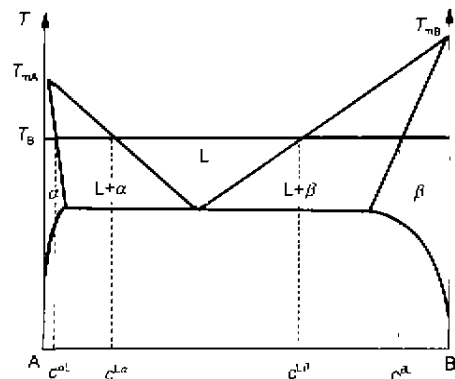


图4 二元共晶相图示意图
Fig.4 Schematic A-B eutectic phase diagram

将式 (5) 和 (8) 联立, 得

$$w_{\max} = w_0 \left[1 + \left(\frac{\rho_{Ti}}{\rho_M c^{L\alpha}} - \frac{\rho_{Ti}}{\rho_M} \right) - z_1 \left[\frac{c_R \rho_R (1 - c^{L\alpha})}{\rho_M c^{L\alpha}} + 1 \right] \right] \quad (9)$$

由式 (6), (7) 和 (9) 联立得

$$w_{\max} = \frac{w_0}{\rho_M c^{L\alpha}} \left\{ \rho_M c^{L\alpha} + \rho_{Ti} (1 - c^{L\alpha}) - \frac{k_p \rho_{Ti} (1 - c^{L\alpha}) [\rho_M c^{L\alpha} + c_R \rho_R (1 - c^{L\alpha})]}{2k_1 \sqrt{4D_e} \rho_M c^{L\alpha} + k_1 \rho_R c_R (1 - c^{L\alpha})} \right\} \quad (10)$$

若界面没有发生反应, 则 $k_p=0$, 式 (10) 与文献 [6] 的解析式相同. 式 (10) 第三项反映了成分均匀化过程中界面反应

层对 w_{\max} 的影响. 这表明: 液相最大宽度 w_{\max} 与活性组元的初始宽度 w_0 成线性关系. 活性元素与陶瓷发生反应, 对界面液相的形成起抑制作用, 从而降低液相的最大宽度.

3.3 液相等温凝固

当界面液相达到最大宽度后, 界面反应使液相的浓度发生变化, 为了使液相浓度与金属保持平衡, 在保温过程中, Cu 和 Ni 随着反应层的生长, 以 Ni_3Ti 和 Cu_3Ti_2 的形式析出, 此时固液界面位移 L_2 为 (见图 3d)^[6]

$$L_2 = k_2 \sqrt{4D_s t}$$

D_s 为固相中的扩散系数, k_2 为界面迁移常数, 表示为^[4]

$$k_2 \exp(-k_2^2) (1 + \operatorname{erf} k_2) \sqrt{\pi} = \frac{c^{\alpha L} - c^0}{c^{\alpha L} - c^{\alpha L}}$$

此时液相中 Ti 的浓度为

$$c_1 = \frac{w_{\max} \rho_L c^{\alpha L} - z_2 c_R \rho_R}{w_{\max} \rho_L - z_2 c_R \rho_R - L_2 \rho_M} \quad (11)$$

式中 ρ_L 为液相的密度, z_2 为等温凝固时反应层的厚度. 当 Ti 的浓度达到 $c^{\alpha L}$ 时, 等温凝固结束. 此时, 界面位移是

$$L_2 = [(c^{\alpha L} - c^{L\alpha})(w_0 \rho_{\text{Ti}} - z_1 c_R \rho_R) + z_2 c_R \rho_R c^{L\alpha} (1 - c^{\alpha L})] / (\rho_M c^{\alpha L} c^{L\alpha}) \quad (12)$$

若等温凝固时, 界面反应层的生长也符合抛物线规律.

则等温凝固所需时间为

$$t_2 = \left[\frac{(c^{L\alpha} - c^{\alpha L})(w_0 \rho_{\text{Ti}} - z_1 c_R \rho_R)}{k_p c_R \rho_R c^{L\alpha} (1 - c^{\alpha L}) - k_2 \sqrt{D_s} \rho_M c^{\alpha L} c^{L\alpha}} \right]^2 \quad (13)$$

由式 (4), (5) 和 (13) 联立得

$$\left. \begin{aligned} t_2 &= \left(\frac{E w_0}{C D} \right)^2 \\ C &= k_p c_R \rho_R (1 - c^{\alpha L}) \\ &\quad - 2k_2 \sqrt{D_s} \rho_M c^{\alpha L} \\ E &= 2k_1 \sqrt{D_s} \rho_{\text{Ti}} (c^{\alpha L} - c^{L\alpha}) \\ D &= 2k_1 \sqrt{D_s} \rho_M c^{L\alpha} + k_p c_R \rho_R (1 - c^{L\alpha}) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

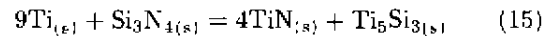
若界面没有反应发生, 则 $k_p=0$. 式 (14) 与文献 [10] 的解析式相同. 由上式可知, 随着反应层的生长, 界面迁移也随着增加. 这表明, 活性元素在陶瓷表面吸附与反应, 加速了溶剂元素的析出, 对界面迁移起到有效的加速作用. 所以, 活性金属 PTLP 连接陶瓷的完全等温凝固时间小于非活性金属 PTLP 连接的完全等温凝固时间.

4 讨论

4.1 Ti/Cu/Ti 和 Ti/Ni/Ti 多层中间层 PTLP 连接 Si_3N_4 陶瓷的理论分析

在 1273 K 下保温 25 min 的条件下, 用 Ti/Cu/Ti 中间层 PTLP 连接 Si_3N_4 陶瓷, 可获得 250 MPa 的接头; 而

文献 [7] 在 1323 K 下保温 60 min 的条件下, 用 Ti/Ni/Ti 中间层 PTLP 连接 Si_3N_4 陶瓷, 仅获得 158 MPa 的接头, 并且前者得到的界面液相区宽度明显低于后者测得的结果^[11,12]. 由于 Ti 在 Cu 中的熔化焓为 -78 kJ/mol, 而在 Ni 中的熔化焓为 -170 kJ/mol. 液相形成后, Ti 优先与 Ni 形成 Ni-Ti 化合物而失去活性. 因此, Cu-Ti 液相中 Ti 的活度大于 Ni-Ti 液相中 Ti 的活度. Ti 的活度提高, 有利于 Ti 在 Si_3N_4 表面的富集和反应. 若 Ti 与氮化硅的反应符合化学计量规律, 即



则反应层中 Ti 的含量为

$$c_R = \frac{9M_{\text{Ti}}}{9M_{\text{Ti}} + M_{\text{Si}_3\text{N}_4}} \quad (16)$$

$M_i (i=\text{Ti}, \text{Si}_3\text{N}_4, \text{TiN}, \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_4)$ 为反应物质的原子量或分子量. 这样, 反应层的密度为

$$\rho_R = c_R \rho_{\text{Ti}} + (1 - c_R) \rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} \quad (17)$$

通过查表计算得: $c_R=0.755$, $\rho_R=4.20$ g/cm³.

若将表 2 中的数据代入式 (3) 和 (8) 得

$$\left. \begin{aligned} \text{Cu-Ti, } L_1 &= 4.56w_0 - 1.12t^{1/2} \\ w_{\max} &= 5.55w_0 - 1.47t^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

$$\left. \begin{aligned} \text{Ni-Ti, } L_1 &= 0.32w_0 - 0.016t^{1/2} \\ w_{\max} &= 1.62w_0 - 0.11t^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

表 2 连接材料常数
Table 2 Constants of bonding materials

Group	T_B K	$c^{\alpha L}$ (%)	$c^{L\alpha}$ (%)	k_p $\mu\text{m}^2/\text{s}^{1/2}$	ρ_M g/cm ³
Cu-Ti	1273	1.875	10	0.351 ^[11]	Cu: 8.96
Ni-Ti	1323	45	61.67	0.074 ^[7]	Ni: 8.9, Ti: 4.5

比较式 (18) 和 (19) 可知: 在 Ti 箔厚度相同时, 若无 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ 的界面反应, Cu-Ti 系形成液相区宽度大于 Ni-Ti 系的液相区宽度; 若存在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}$ 的界面反应, 则 CuTi/ Si_3N_4 的界面反应对 Cu-Ti 液相形成的抑制作用大于 NiTi/ Si_3N_4 的, 从而导致 Cu-Ti 液相区宽度低于 Ni-Ti 液相区宽度. 在等温凝固期间, NiTi/ Si_3N_4 的界面形成连续的反应层, 提高了接头强度. 但保温时间过长, 在界面易形成脆性的反应层^[12], 降低了连接强度. 微观分析表明: 对于 CuTi/ Si_3N_4 体系, 由于 Cu-Ti 的 k_p 大, 其最佳反应层厚度易在较短时间内形成; 而 NiTi/ Si_3N_4 体系, 由于 Ni-Ti 的 k_p 小, 形成最佳反应层厚度需要较长时间 (延长

到等温凝固期间)^[7]。正是两者最佳反应层厚度形成的时间不一样，导致最高连接强度所对应的保温时间也不一样

4.2 陶瓷 / 金属 PTLP 连接参数的选择

在活性金属钎焊陶瓷中，界面反应层厚度是影响连接强度的关键因素。要获得较高的连接强度，必须控制界面反应层厚度。在连接温度为 T_B 时，连接强度最高时对应的保温时间和反应层厚度以及 Ti 箔厚度各为 $t_{B,c}$ 、 z_c 和 $w_{0,c}$ 。由于金属箔的熔化是瞬间的，如忽略其熔化时间 t_0 ，则连接时间 t_B 就应大于 $t_1 + t_2$ ， t_1 和 t_2 分别由式 (6)、(7) 和 (14) 计算，这样连接时间为

$$t_B + t_1 + t_2 = c_1 w_{0,c}^2 \tag{20}$$

此时，界面反应层厚度 z_c 为

$$z_c = z_1 + z_2 = c_2 w_{0,c} \tag{21}$$

其中 c_1 和 c_2 为综合代数式。式 (20) 和 (21) 表明，在温度 T_B 进行陶瓷部分瞬间液相连接时，保温时间和反应层厚度都是活性金属 Ti 箔厚度的函数。对于连接温度的影响，由图 5 可知，连接温度升高，引起界面元素的扩散系数和反应常数的增加。若要获得最佳反应层厚度 z_c 来改善接头连接强度，必须降低连接保温时间 $t_{B,c}$ 。为了获得最高的连接强度，必须控制 Ti 箔厚度 w_0 。由图 6 可知，若 $w_0 < w_{0,c}$ ，则 $t_B < t_{B,c}$ ； $z < z_c$ 。这表明活性元素的含量较少，保温时间较短，界面上未形成连续分布的反应层，陶瓷 / 金属的界面结合强度低，导致接头强度下降。若 $w_0 > w_{0,c}$ ，则 $t_B > t_{B,c}$ ； $z > z_c$ 。这表明活性元素的含量增多和保温时间增加，在界面上易形成脆性的反应层^[12]，并产生有利于 I 型裂纹扩展的热应力^[6]，从而降低连接强度。

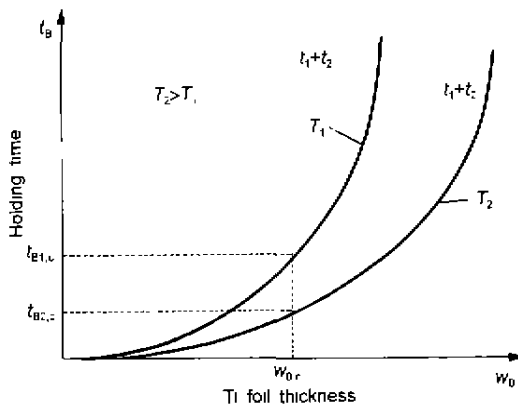


图 5 Ti 膜厚度连接温度与保温时间的关系

Fig.5 Relationship between Ti foil thickness, joining temperature and holding time

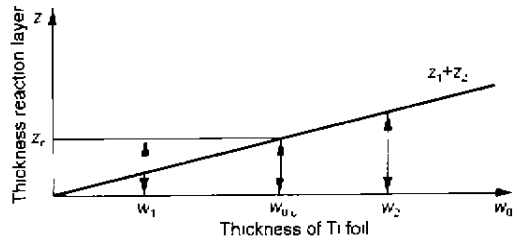


图 6 Ti 箔厚度对界面反应层厚度的影响

Fig.6 Effect of the thickness of Ti foil on the thickness of interface reaction layer

5 结论

(1) 用 Ti/Cu/Ti 进行 Si_3N_4 陶瓷的部分瞬间液相连接，在 1273 K 下保温 25 min 时的接头强度可达到 250 MPa。Cu/Ti 扩散后形成的液相与氮化硅反应，形成 $Si_3N_4/TiN/Ti_5Si_3 + Ti_5Si_4 + TiSi_2 / TiSi_2 + Cu_3Ti_2/Cu$ 的梯度层界面。

(2) 根据界面变化行为，建立了活性金属部分瞬间液相连接陶瓷的理论模型。结果表明，活性元素与陶瓷的界面反应对界面液相区的扩大起抑制作用。在等温凝固过程中，活性元素在陶瓷表面的吸附反应，对固液界面的迁移起到有效的加速作用。该理论较好地解释了 Cu/Ti 和 Ni/Ti 二组元在连接氮化硅陶瓷时实验结果相异的原因，并可以优化连接工艺参数，从而改善接头的连接强度。

参考文献

- [1] Liao Y. *J Mater Sci Lett*, 1988; 7: 981
- [2] Chen Z, Zhao Q Z, Lou H Q, Zhou F, Li Z Z, Luo Q F. *J Chin Ceram Soc*, 1998; 26(1): 39 (陈 铮, 赵起章, 楼宏青, 周 飞, 李志章, 罗启富. *硅酸盐学报* 1998; 26(1): 39)
- [3] Ceccone G, Nicholas M G, Peteves S D, Tomsia A P, Dalgleish B J, Glaeser A M. *Acta Mater*, 1998; 44(2): 657
- [4] Shalz M L, Dalgleish B J, Tomsia A P, Cannon R M, Glaeser A M. *J Mater Sci*, 1994; 29: 167
- [5] Bao F H, Ren J L, Zhou Y H. *J Chin Weld*, 1990; 11(4): 200 (包芳涵, 任家烈, 周运鸿. *焊接学报*, 1990; 11(4): 200)
- [6] Zhou F. *Ph D Dissertation*, Zhejiang University, 1998 (周 飞. 浙江大学博士学位论文, 1998)
- [7] Chen Z. *Ph D Dissertation*, Zhejiang University, 1997 (陈 铮. 浙江大学博士学位论文, 1997)
- [8] Xu L Y, Zhuang Y Z. *Acta Metall Sin*, 1988; B24: 269 (徐乐英, 庄育智. *金属学报*, 1988; B24: 269)
- [9] Xian A P, Si Z Y. *Acta Metall Sin*, 1988; B24: 427 (冼爱平, 斯重遥. *金属学报*, 1988; B24: 427)
- [10] Poku I T, Dollar M, Massalski T B. *Met Trans*, 1988; A19: 794
- [11] Zhou F, Li Z Z, Luo Q F. *J Zhejiang Univ*, 2000 (in press) (周 飞, 李志章, 罗启富. *浙江大学学报*, 2000 已接收)
- [12] Tamai F, Naka M. *J Weld Soc Jpn*, 1996; 14(2): 327