

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷二次部分瞬间液相连接模型

邹家生, 初雅杰, 许志荣, 陈 铮

(华东船舶工业学院焊接系, 江苏 镇江 212003)

摘要: 在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷 PTLP 连接的基础上, 提出了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷二次 PTLP 连接中间层设计的一般规律为 T $\bar{y}$ Cu $\bar{X}$  (X 为 Ni, Pt, Au, Pd 等), X 与 Cu 在固相和液相均是完全互溶的; 分析了陶瓷二次 PTLP 连接过程并建立了连接模型, 阐述了利用该模型选择连接参数的方法。

关键词: 氮化硅; 二次 PTLP 连接; 中间层; 数值模型

中图分类号: TG406 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2004)03-0043-05

用于陶瓷材料的部分瞬间液相(PTLP)扩散连接, 与金属材料的 TLP 扩散连接一样, 也能充分结合活性钎焊和固相扩散连接的优点, 具有在较低连接温度下制备耐热接头的能力, 这对易于产生高残余应力的陶瓷/陶瓷(金属)连接具有十分重要的意义。目前用于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷 PTLP 连接的中间层有 T $\bar{y}$ N $\bar{y}$ Ti<sup>[1]</sup>, T $\bar{y}$ Cu/Ti<sup>[2]</sup>, Au/Ni+20Cr/Au<sup>[3]</sup>, Nb/N $\bar{y}$ Nb, Cu+Au+T $\bar{y}$ N $\bar{y}$  Cu+Au+Ti, N $\bar{y}$ Hf/Ni 等<sup>[4]</sup>。为了进一步提高接头的耐热性, 陈铮博士提出了采用 T $\bar{y}$ Cu/Ni/Cu/Ti 多层中间层的二次 PTLP 连接新方法<sup>[5,6]</sup>, 该方法在 PTLP 连接的基础上, 通过两步加热保温的工艺过程和复合中间层的选择, 不但能有效地阻止脆性化合物的形成, 提高连接强度, 而且 Ni 层的加入能显著提高接头的耐高温性能。近年来, 虽然一些学者已分别采用不同中间层对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷进行了 PTLP 连接试验, 得到了一些具体的试验数据, 但与发展至今已比较成熟的活性钎焊和扩散连接相比, PTLP 连接和二次 PTLP 连接的研究仍然处于早期阶段。目前, 迫切需要从科学的角度对该新技术开展广泛深入的研究, 包括界面行为、连接过程(中间层熔化、液相区扩大、等温凝固和固相成分均匀化)的动力学、连接参数优化选择(连接温度、时间和中间层厚度)的理论模型。为此, 本文基于前人的研究结果和 TLP 连接模型, 提出 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷二次 PTLP 连接过程模型和分析。

## 1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Cu/Ni/Cu/Ti/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 二次 PTLP 连接中间层设计

考虑到残余应力对连接强度的影响, 用于陶瓷 PTLP 连接的中间层应尽可能避免脆性化合物的形成。但问题是实际的中间层设计往往很难同时满足多种要求。如对已经研究过的 T $\bar{y}$ N $\bar{y}$ Ti 和 T $\bar{y}$ Cu/Ti 两种中间层, 前者用 Ni 作为 PTLP 连接中间层的基体材料, 接头具有较好的高温性能, 但却难以避免 Ni+Ti 脆性化合物的形成; 而对于后者, 根据相图, 在共晶温度以上进行 PTLP 连接使液相区等温凝固后, 不会形成 Cu+Ti 化合物层, 仅仅在冷却后可能会析出少量 Cu<sub>3</sub>Ti, 但 Cu 作为中间层的基体材料又难以满足接头的高温应用。因而在中间层的设计上还有待进一步的发展。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/T $\bar{y}$ N $\bar{y}$ T $\bar{y}$ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> PTLP 连接时, T $\bar{y}$ Ni 相互扩散形成的最大液相区宽度  $W_{max}$  取决于 Ti 箔的厚度、连接温度和 Ti+Ni 相图,  $W_{max}$  可表示为<sup>[7]</sup>:

$$W_0 C_B \rho_B = W_{max} C_{L\alpha} \rho_L \quad (1)$$

其中,  $\rho_B$  和  $\rho_L$  分别为金属 Ti 和液态合金(含 Ti 量为  $C_{L\alpha}$ ) 的密度;  $C_B$  为金属 Ti 的纯度;  $W_0$  为 Ti 箔厚度。

研究表明<sup>[8]</sup>, 在 Ni+Ti 液相区增宽的过程中, 如果考虑 Ti 与陶瓷的界面反应, 则液相区最大宽度  $W_{max}^R < W_{max}$ 。根据上式, 如果在 Ti 箔与 Ni 片之间插入一层 Cu 箔, 其厚度大于  $W_{max}$ , 即 T $\bar{y}$ Cu/Ni/Cu/Ti 多层中间层, 通过 Ti 层和 Cu 层厚度以及连接温度的控制, 就能保证在温度为  $T_1$  (介

收稿日期: 2004-01-31; 修订日期: 2004-03-20

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2001087)

作者简介: 邹家生(1965-), 男, 博士研究生, 副教授。

于 Cu-Ti 共晶温度和 Cu 的熔点之间) 进行的连接过程中 Cu 层不会完全熔化, 这时 Cu 与 Ni 之间为固相界面, 由于 Ni 通过固态 Cu 层的扩散较慢, 从而可能基本阻止 Ni 向液体合金中的溶入, 也就可能避免 Ni-Ti 脆性化合物的生成。第一次 PTLP 连接后, 再提高温度至  $T_2$  (介于 Cu 的熔点和 Ni 的熔点之间) 进行第二次 PTLP 连接。这时, 等温凝固的 Cu-Ti 固溶体层和第一次 PTLP 连接中尚未熔化的固态 Cu 层就全部熔化, 由于 Cu-Ni 为匀晶相图, 并且这时 Ti 原子已大部分被界面反应所消耗, Cu-Ti 液体合金的含 Ti 量较低, 这时 Ni 向液相区溶入, 如果形成 Ti-Cu-Ni 三元化合物或 Ni-Ti 化合物, 其数量也应是有限的, 故二次 PTLP 连接的等温凝固以及随后的固相成分均匀化始终以 Ni-Cu 固溶体为基体。可以估计, 如果延长第二次 PTLP 连接时间或进行后热处理仅会大幅度提高接头的耐热性和高温强度, 而不会形成化合物脆性相层降低连接强度。

根据上述分析, 用于二次 PTLP 连接的中间

层可包括: Ti/Cu/X (X 为 Ni, Pt, Au, Pd 等), X 与 Cu 在固相和液相均是完全互溶的。

## 2 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$ 二次 PTLP 连接过程模型

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$  二次 PTLP 连接过程大体可分为七个阶段: 第一阶段, Cu-Ti 液相的形成及 Ti 和 Cu 的不断溶解直至 Ti 全部消失; 第二阶段, Ti 在液相中均匀化和 Cu 继续溶入液相; 第三阶段, Cu 继续溶入和液相等温凝固; 第四阶段, 随着温度的进一步升高, Cu-Ti 合金层和未熔化的 Cu 层全部熔化, Ni 溶入液相; 第五阶段, 液相区增宽, 成分均匀化; 第六阶段, 第二次液相等温凝固; 第七阶段, 固相成分均匀化。 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$  二次 PTLP 连接过程和界面结构如图 1 所示。

分析认为, 第一次 PTLP 连接过程与 TLP 连

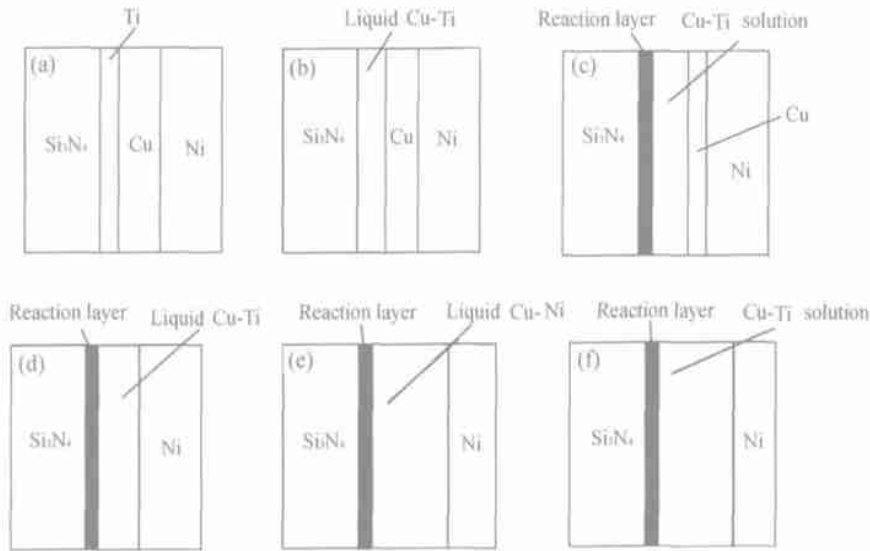


图 1  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$  二次 PTLP 连接过程示意图

(a) 初始状态; (b) 第一次 PTLP 连接; (c) 第一次 PTLP 后的界面结构; (d) 第二次 PTLP 开始, 等温凝固层和固态 Cu 层全部熔化; (e) 液相区增宽; (f) 第二次等温凝固后

Fig. 1 Course of PTLP bonding of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Ti}/\text{Cu}/\text{Ni}/\text{Cu}/\text{Ti}/\text{Si}_3\text{N}_4$

(a) Original state; (b) The first PTLP; (c) Interfacial structure of the first PTLP

(d) The second PTLP start, isothermal solidification layer and solid Cu melt completely;

(e) zone of liquid widens; (f) After the second isothermal solidification

接相类似, 但不同的是还要考虑界面反应对连接过程的影响。由于 Ti 箔厚度远小于 Cu 箔厚度,

故在共晶温度以上的高温下 Ti 箔的熔化过程迅速发生, 可忽略 Ti 箔完全熔化前固态 Ti 箔与陶

瓷的反应。Ti 在 Cu 中的溶解度较小, 等温凝固形成的  $\text{Cu-Ti}$  固溶体中 Ti 的含量很低且与陶瓷之间为固相反应, 因而可以认为,  $\text{Cu-Ti}$  固溶体与陶瓷之间不再发生显著的界面反应。换言之, 我们仅仅考虑从成分均匀化阶段开始(Ti 箔完全熔化后) 到等温凝固过程结束之间的界面反应对连接过程的影响。

图 2 示意地表示了  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B/A/C/A/B/Si}_3\text{N}_4$  第一次 PTLP 连接的几个阶段, 并把反应层分为两部分来考虑: 一是在液相区成分均匀化过程中形成的, 其厚度用  $Z_2$  表示; 另一是在等温凝固过程阶段形成的, 其厚度用  $Z_3$  表示。

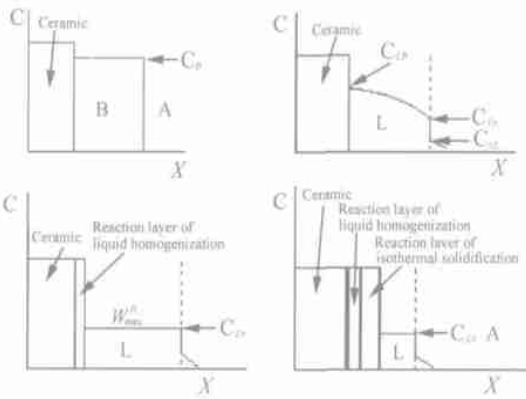


图 2 陶瓷第一次 PTLP 连接过程反应层的形成  
Fig. 2 Formation of reaction layer of the first ceramic PTLP bonding

根据质量平衡原理, 一次 PTLP 连接中形成的液相区最大宽度  $W^{R1}_{\max}$  可用下式计算:

$$W_0 C_B \rho_B = W^{R1}_{\max} C_{L1} \rho_L + Z_2 C_R \rho_R \quad (2)$$

其中,  $W_0$  为金属箔 B 的厚度;  $C_B$  为 B 组元的百分浓度;  $\rho_B$  为金属箔 B 的密度;  $C_{L1}$  为液体合金中 B 组元的平均百分浓度;  $\rho_L$  为 A-B 液体合金的平均密度;  $C_R$  为反应层中 B 组元的平均百分浓度;  $\rho_R$  为反应层的平均密度。

第一阶段,  $W_0$  厚度为的中间层 B 的溶解时间  $t_1$  可表达为<sup>[9]</sup>:

$$t_1 = \frac{W_0^2}{4K_1^2 D_L} \quad (3)$$

假设反应层生长因子  $k_p$  不随液体合金的成分而变化,  $Z_2$  可根据下式进行计算:

$$Z_2 = k_p \sqrt{t_2} = k_p \sqrt{\frac{W^{R1}_{\max} - W_0}{4K_2^2 D_{\text{eff}}}} = k_p \frac{W^{R1}_{\max} - W_0}{2K_2 \sqrt{D_{\text{eff}}}} \quad (4)$$

其中:

$$t_2 = \frac{(W^{R1}_{\max} - W_0)^2}{4K_2^2 D_{\text{eff}}} \quad (5)$$

式中,  $D_{\text{eff}}$  为有效扩散系数, 取决于过程的控制因素, 如原子在液相中的扩散, 或在固相中的扩散, 或原子在界面的反应。Poku<sup>[9]</sup> 认为  $D_{\text{eff}}$  可表达为:

$$D_{\text{eff}} = D_L^{0.7} D_S^{0.3} \quad (6)$$

$D_L$  和  $D_S$  分别为液相和固相中的相互扩散系数。

将式(4)代入式(2), 得到  $W^{R1}_{\max}$  的表达式如下:

$$W^{R1}_{\max} = \left[ \frac{C_B \rho_B + m C_R \rho_R}{C_{L1} \rho_L + m C_R \rho_R} \right] W_0 = n W_0 \quad (7)$$

式中,

$$n = \frac{C_B \rho_B + m C_R \rho_R}{C_{L1} \rho_L + m C_R \rho_R} \quad (8)$$

$$m = \frac{k_p}{2K_2 \sqrt{D_{\text{eff}}}} \quad (9)$$

由此可得液相区成分均匀化时间为:

$$t_2 = \frac{[(n-1)W_0]^2}{4K_2^2 \sqrt{D_{\text{eff}}}} \quad (10)$$

在第一次 PTLP 连接的等温凝固过程中, 界面反应和等温凝固将同时进行, 该阶段形成的反应层厚度  $Z_3$  和等温凝固层的厚度  $\xi$  可分别用式(11)和(12)计算:

$$Z_3 = k_p \sqrt{t_3} \quad (11)$$

$$\xi = 2K_3 \sqrt{D_S t_3} \quad (12)$$

式(2), (10), (12) 中的  $K_1, K_2$  和  $K_3$  对特定的连接材料系统在给定的温度下均为无量纲常数。

因此, 第一次 PTLP 连接中液相区完全等温凝固时间应根据下式进行计算(参见图 3):

$$Z_3 + \xi = W^{R1}_{\max} \quad (13)$$

将式(11)和(12)代入式(13), 得到:

$$t_3 = \left[ \frac{W^{R1}_{\max}}{k_p + 2k_3 \sqrt{D_S}} \right]^2 = \left[ \frac{n W_0}{k_p + 2k_3 \sqrt{D_S}} \right]^2 \quad (14)$$

第一次 PTLP 连接后, 再提高温度至  $T_2$  (介于 Cu 的熔点和 Ni 的熔点之间) 进行第二次 PTLP 连接。这时, 等温凝固的  $\text{Cu-Ti}$  固溶体层和第一次 PTLP 连接中尚未熔化的固态 Cu 层就全部熔化, 形成  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{反应层}/\text{Cu-Ti 液体层}/\text{Ni}$  的界面。等温凝固的  $\text{Cu-Ti}$  固溶体层其厚度为  $\xi$

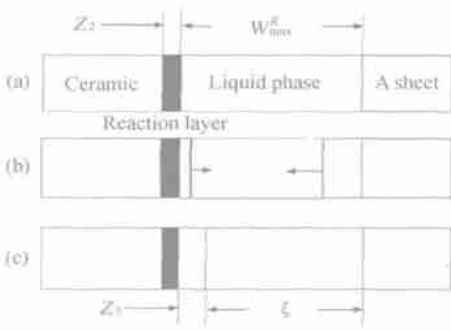


图3 陶瓷一次 PTLP 连接界面反应和等温凝固同时进行的示意图

(a) 等温凝固开始; (b) 等温凝固进行中, 箭头表示界面移动方向; (c) 等温凝固结束

Fig. 3 Process of reaction of interfacial layer of the first ceramic PTLP and isothermal solidification proceed at the same time  
(a) isothermal solidification begin;  
(b) isothermal solidification is proceeding, arrow-head show the direction of interface moving; (c) isothermal solidification over

而未熔的固态 Cu 层厚度  $W_x$  为:

$$W_x = W_0 + W_1 - W_{\max}^1 \quad (15)$$

根据质量平衡原理, 第二次 PTLP 连接中形成的液相区最大宽度  $W_{\max}^{R2}$  可用下式计算:

$$W_{\max}^{R2} C_{L\alpha} \rho_L = (W_0 + W_1 - W_{\max}^1) C_{Cu} \rho_{Cu} + \xi C_{Cu-Ti} \rho_{Cu-Ti} \quad (16)$$

其中,  $W_0$  为 Ti 箔(B)的厚度;  $W_1$  为初始 Cu 箔(A)的厚度;  $C_{Cu}$  为 Cu 组元的百分浓度;  $\rho_{Cu}$  为金属箔 Cu 的密度;  $C_{L\alpha}$  为液体合金中 Cu 组元的平均百分浓度;  $\rho_L$  为液体合金的平均密度;  $C_{Cu-Ti}$  为 Cu-Ti 固溶体层中 Cu 组元的平均百分浓度;  $\rho_{Cu-Ti}$  为 Cu-Ti 固溶体层的平均密度。

此时, 液态成分均匀化时间  $t_4$  可表达为:

$$t_4 = \frac{(W_{\max}^{R2} - W_x - \xi)}{4K_2^2 D_{\text{eff}}^2} \quad (17)$$

随着 Ni 不断扩散进入液相区, 液相区的熔点随之升高, 开始发生等温凝固, 最终液相区全部消失, 形成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /反应层/Cu-Ti 固溶体/Ni 的界面。液相区完全等温凝固所需时间  $t_5$  可用下式计算:

$$t_5 = \frac{W_{\max}^{R2^2}}{4K_5^2 D_{\text{eff}}} \quad (18)$$

式中,  $K_4$  和  $K_5$  对特定的连接材料系统在给定的温度下均为无量纲常数;  $D_{\text{eff}}$  为有效扩散系数, 取决于过程的控制因素。

### 3 二次 PTLP 连接模型的应用

在活性钎焊和固相扩散连接中, 为了获得高的接头强度, 连接温度和时间必须进行优化。研究表明<sup>[8,9]</sup>: 连接参数对接头强度的影响常常是由于形成了不同厚度的反应层, 与陶瓷的最高连接强度相对应, 反应层厚度有一最佳值。设最佳反应层厚度为  $Z_c$ , 则:

$$Z_2 = Z_3 = Z_c \quad (19)$$

将方程(4), (11)和(14)代入上式, 得到:

$$W_0 = \frac{Z_c}{k_p \left[ \frac{n-1}{2K_2^2 \sqrt{D_{\text{eff}}}} + \frac{n}{k_p + 2k_3 \sqrt{D_s}} \right]} \quad (20)$$

对于  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{B}/\text{A}/\text{C}/\text{A}/\text{B}/\text{Si}_3\text{N}_4$  二次 PTLP 连接, 应保证活性元素在第一次 PTLP 连接过程中就基本消耗掉。在前面模型建立时, 已假定反应层主要在第一次 PTLP 连接过程中形成。当第一次 PTLP 连接后形成的等温凝固层与陶瓷不再发生明显界面反应时: 对于特定的陶瓷连接, 在一定连接温度时, 首先应根据实验结果和文献的数据确定最佳反应层厚度  $Z_c$ , 目的是获得高的连接强度; 根据  $Z_c$  再选择最佳金属箔厚度  $W_0^C$  (中间层中靠近陶瓷的金属层 B, 本文模型中认为 B 是活性元素 Ti), 目的是保证接头耐热性; 根据选定的  $W_0^C$  就可决定第一次 PTLP 连接时间, 然后再由式(17)和(18)确定第二次 PTLP 液相均匀化和等温凝固时间。实际的第二次 PTLP 连接时间应确保二次 PTLP 等温凝固过程完全进行, 即第二次 PTLP 连接时间应大于  $t_4 + t_5$ 。根据本文提出的模型并按如上顺序选择参数, 可以同时保证连接强度和接头耐热性。

假如第一次 PTLP 连接形成的等温凝固层中仍然具有较高的活性元素含量, 则反应层在第二次 PTLP 连接过程中仍能形成。那么, 第一次 PTLP 连接中形成的反应层厚度就不能超过  $Z_c$ 。通过连接参数的适当调整, 使第一次 PTLP 连接后形成的反应层厚度小于  $Z_c$ , 这样, 在随后的二次 PTLP 连接过程中, 活性元素 Ti 仍能与陶瓷继续反应, 使反应层增厚, 通过调整二次 PTLP 连接参数, 使反应层厚度逐渐接近  $Z_c$ , 从而保证连接强度和接头耐热性。

在以上的分析中, 尽管没有具体分析连接温度的影响, 但  $K_2, K_3, K_4, K_5, D_{\text{eff}}, D_s, k_p$  和  $C_{L\alpha}$  等均为温度的函数, 借助文献和有关实验数据, 这

些参量均可用数值解的方法加以确定, 因此, 改变连接温度并不影响模型的描述和模型的应用。

## 4 结 论

(1) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷二次 PTLP 连接中间层设计的一般规律为 Ti/Cu/X (X 为 Ni, Pt, Au, Pd 等), X 与 Cu 在固相和液相均是完全互溶的;

(2) 建立了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷二次 PTLP 连接的数学模型, 阐述了利用该模型选择连接参数的方法: 首先确定最佳反应层厚度  $Z_c$ ; 根据  $Z_c$  再选择最佳金属箔厚度  $W_0^c$  (中间层中靠近陶瓷的金属层 B, 本文模型中认为 B 是活性元素 Ti); 根据选定的  $W_0^c$  就可决定第一次 PTLP 连接时间, 然后再确定第二次 PTLP 液相均匀化和等温凝固时间。

### 参考文献:

- [1] LINO Y. Partial transient liquid-phase metals layer technique of ceramic-metal bonding[J]. Journal of Materials Science Letters, 1990, 9(10): 104-106.
- [2] 邹家生, 翟建广, 初雅杰, 等. Ti 箔厚度对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Cu/Ti-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 部分瞬间液相连接界面结构及强度的影

响[J]. 焊接学报, 2003, 24(6): 19-22.

- [3] CECCONE G., NICHOLAS M G, PETEVES S D. An evaluation of the partial transient liquid phase bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> using Au coated Ni+22Cr foils[J]. Acta Mater, 1996, 44(2): 657-661.
- [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] CHEN Zheng, ZHOU Fei, LOU Hong-qing. Partial transient liquid phase bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with Ti/Cu/Ni multi-interlayer[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16: 2026-2028.
- [6] 陈铮, 楼宏青, 李志章. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti/Cu/Ni 二次部分瞬间液相连接[J]. 材料研究学报, 1999, 13(3): 313-315.
- [7] LIU S, OLSON D L. Modelling of brazing processes that use coatings and interlayers[J]. Weld J, 1991(8): 207-211.
- [8] 陈铮, 楼宏青, 赵其章, 等. 陶瓷/陶瓷(金属)部分瞬间液相连接[J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(2): 186-191.
- [9] POKU I T, DOLLAR M, MASSALSKI T B. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint[J]. Metall Trans(A), 1988, 19(3): 675-685.

## Model of double partial transient liquid phase bonding with Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic

ZOU Jiā-sheng, CHU Yǎ-jie, XU Zhī-rong, CHEN Zheng

(East China Shipbuilding Institute, Zhenjiang 212003, China)

**Abstract:** A designed multi-interlayer principle of Ti/Cu/X (X is Ni, Pt, Au, Pd etc) is put forward on the basis of partial transient liquid phase bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic. However, X and Cu have mutual solubility both in solid and in liquid. The process of double partial transient liquid phase bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic is investigated. A model of double partial transient liquid phase bonding of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic is set up, by which the method of selecting parameters is shown.

**Key words:** silicon nitride; double PTLP bonding; interlayer; numerical model