

# Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的连接研究进展

郑仕远 曹优明 胡德斌

(渝西学院化学与环境科学系 重庆永川 402168)

陈 健

(清华大学材料科学与工程系 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室 北京 100084)

**摘 要** 在系统介绍陶瓷与陶瓷、金属的连接方法基础上,重点评述了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的直接钎焊法和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的间接钎焊法的连接工艺进展及其存在的问题和解决的措施,同时对目前研究较少的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的玻璃焊法也进行了评述,并简介了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的固相压力扩散焊法。

**关键词** 氮化硅 连接 钎焊 金属化

## The Development of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Joining Process

Zheng Shiyuan, Chen Jian<sup>#</sup>, Cao Youming, Hu Debing

(Department of Chemistry and Environment Science, Western Chongqing University, Yongchuan 402168 <sup>#</sup>State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** In this paper, a systematic description of joining techniques of ceramic to itself and with metal, especially the development of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic direct brazing method, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic indirection brazing method, as well as the existing problem and resolving method were introduced; in the meantime, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic solid phase pressure diffusion soldering method and the rarely studied joining technique of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic glass-soldering method were also discussed.

**Key words** Silicon nitride, Joining, Brazing, Metallization

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷具有耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优点,在高温结构材料领域中占有非常特殊的地位。但由于其脆性大、延性低、难以变性和切削加工困难等缺点,使得 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的进一步应用受到了限制。若将 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷与金属连接起来,可以发挥各自的优点,弥补各自的不足,而 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 的连接,可以克服 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 难以加工的缺点,有利于制备复杂形状的部件。因此 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷与金属、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的连接,作为高科技项目,近年来的研究十分活跃。特别是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 作为陶瓷发动机整机材料的使用目前仍面临诸多困难,因此 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的连接受到前所未有的重视。欧美、日本等国成功地解决了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷与钢材料的连接问题,制造出了汽车涡轮增压器转子<sup>[1]</sup>和汽车引擎的涡轮壳体<sup>[2]</sup>。近年来由于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷刀具的功效和经济效益都较好,使陶瓷刀片与金属刀杆的连接已成为刀具生产者迫切需要解决的问题<sup>[3]</sup>。本文评述了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的连接工艺研究进展。

郑仕远 男, 38 岁, 副教授, 从事结构陶瓷的金属化研究。E-mail: xiemu\_80@sohu.com

2002-01-04 收稿, 2002-09-25 修回

## 1 陶瓷的连接方法概况

金属与陶瓷连接技术大规模的发展始于上世纪 40 年代。从 1935 年到 1939 年,德国西门子公司 Wattery 和德律风根公司的 Pulfrich 分别独立地发明了陶瓷表面喷涂一层高熔点金属(如 Ni、Mo、W 等混合物)的金属化处理之后进行钎焊的方法,以制造陶瓷电子管,这便是著名的德律风根法。到了 50 年代, Nolte 等<sup>[1,2]</sup>发明了用于陶瓷表面金属化的 Mo-Mn 法,后经 Cole、Folyd 和 Denton 等的改进,已经成为电子工业中氧化物陶瓷最基本的连接方法。差不多在 Nolte 等发明 Mo-Mn 法的时候, Bondley 在 1947 年发明了 TiH<sub>2</sub> 活性金属法,后经 Bender 等的改进,该方法发展成为 Cu-Ag-Ti 法<sup>[4]</sup>,由于该类钎料在多种陶瓷表面均能实现良好的润湿和粘附,同时又具有良好的可加工性,故在金属与陶瓷的直接钎焊中被大量使用,成为一种重要的方法。

就陶瓷与陶瓷、陶瓷与金属的连接技术而言,现主要分为以下三大类<sup>[5]</sup>:第一类是钎焊法,它由 Mo-Mn 法、活性金属法、陶瓷熔接法、一氧化铜法、非晶体合金法、超声波钎焊法、激光活化钎焊法组成;第二类是熔焊法,它由激光焊法、电子束焊接法、电弧焊接法组成;第三类是固相连接法,它由气体-金属共晶法、各向同时加压法(HIP)、附加电压连接法(Field Assisted Bonding)、反应连接法(Reaction Bonding)、扩散连接法组成。此外,还有超声波压接、微波连接、摩擦压接、玻璃焊法、粘连及机械连接等方法<sup>[6,7]</sup>。目前,尚待继续开发与研究的方法还有过渡液相连接法、反应成形法和反应烧结法等。

在这些 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的连接技术中,研究较为成熟,应用较多的方法是钎焊和扩散连接;研究较少的是玻璃焊法。

## 2 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷钎焊法

### 2.1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷直接钎焊法的研究进展

通过在钎料中加入活性元素,例如 Ti、Zr、V、Nb 等,使其在焊接温度下与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 反应生成类金属的硅化物和氮化物,从而改变液态钎料与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间的界面能,提高界面粘附功,实现钎料对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面的润湿,这是 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 直接钎焊法的主要原理。由于直接钎焊法使用面广,连接性能稳定,因此越来越受到重视,成为目前研究和应用最多的方法。

目前的研究主要集中在钎料的活性组分上。对 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷可用的钎料活性组分元素除 Ti、Zr 外,通常还有 Al、Cr、Be、V、Nb、Ta、Hf 等,在此基础上形成的活性钎料更是多达数百种。主要系列有: Ag-Cu-Ti、Cu-Ti、Cu-Zr、Ti-Ni、Al-Si、Co-Ti、Sn-Ti、Zr-Cu-Ni、Ti-Ni-P、Ti-Zr-Nb、Ti-Zr-B、Ti-Ag-Be、Cu-In-Ti、Ag-Cu-In-Ti、Ag-Cu-Pb-Ti、Ti-Pb-Al-Be 等。其中, Ag-Cu-Ti 钎料中 Ti 元素易与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 反应生成稳定化合物,可使 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 连接件几乎达到与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 块料相同的室温强度<sup>[8]</sup>,价格相对便宜,但其较低的熔化温度限制了连接件的使用,一般而言,在氧化环境中的使用温度仅为 400~500℃<sup>[9]</sup>。为了提高 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 连接件的使用温度,寻找高温活性钎料的工作逐步集中到贵金属的活性钎料上来,如 Pd-Cu-Ti、Au-Pd-Ti、Cu-Pt-Ti-Nb 等。Paulasto 等<sup>[10]</sup>用 Pd-Cu-Ti 作焊料连接 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷的室温强度为 157MPa(四点弯曲),600℃ 时强度仍可达到 105MPa(四点弯曲),但由于成本方面的原因,这类焊料的广泛应用也受到限制。

1985 年, Naka 等<sup>[11]</sup>在研究 Cu-xTi(x=5(wt)%~50(wt)%)焊料连接 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷时发现,当连接

工艺条件为 1100°C、0.5h 时,随着 Ti 含量的增高,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件的强度从 200MPa(四点弯曲)逐渐提高到 500MPa,并且这个强度可以保持到 500°C 不发生改变。对界面的 SEM 观察表明,随着 Ti 含量的增高,界面反应生成的柱状  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  向焊料内部扩展,且互相交叉,从而提高了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  连接的强度。这个研究结果突破了以往认为钎料中 Ti 含量过高会增加脆性,从而不易产生塑性变形来释放应力的观点。同时,由于使用该钎料可提高连接陶瓷的使用温度,部分弥补了贵金属钎料带来的价格偏高而不易推广的缺点。

除了对 Ti 基活性组分的钎料进行研究之外,对含有其它活性组分的研究工作也在进行。其中 Ni-Cr-Si 的研究尤其受到重视,主要的原因是 Si 的存在可以减缓  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与钎料之间的反应,同时 Cr 可与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应生成 CrN,并且 Ni-Cr 合金具有较好的高温性能<sup>[8]</sup>。除此之外, Nakao 等<sup>[8]</sup>还系统研究了 Cu-5%Cr, Cu-1%Nb 和 Cu-3%Ni 作为钎料的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 Mo 连接(连接温度 1300°C),探讨了不同活性元素对连接性能的影响,研究表明:在相同的连接工艺下, Cu-3%Ni 的效果最好。

在活性元素的活度研究中, Nicholas 等<sup>[12]</sup>首先提出:在 Cu-Ti-M (M=Sn、In、Ag、Au、Ga、Ni) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系中,那些具有较低的液态表面张力且对 Ti 的溶解度较低的金属,对 Ti 的活度贡献最大,如 Sn、In、Ag;而 Au、Ni 和 Ga 对 Ti 的活度几乎没有什么影响。Pak<sup>[13]</sup>等具体测定了 Ag-Cu-Ti-Sn(In) /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系中 Ti 的活度, Sn 和 In 的加入并不提高 Ti 的活度,而 Ag 的加入却具有显著的效果,与 Nicholas 等<sup>[12]</sup>的结论不完全一致。必须指出的是,上述结论均是对金属 /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  体系而言,而对金属 /  $\text{Si}_3\text{N}_4$  体系的研究由于热力学数据的相对缺乏而尚未开展。

对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与钎料界面反应的研究表明,一般来说,经过一定时间的反应之后,界面都存在明显的层状结构,并且这些层状反应产物的生长遵循抛物线法则。Nakao 等<sup>[8]</sup>的研究表明,存在一个力学性质最佳的反应层厚度,过薄或过厚都对连接的力学性质不利。

## 1.2 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷间接钎焊法

先对陶瓷连接件的表面进行金属化处理,再在连接件(陶瓷-陶瓷或陶瓷-金属)之间夹上金属层而实施陶瓷连接的方法是陶瓷间接钎焊法的基本原理。依陶瓷金属化方法对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷间接钎焊法进行分类,它主要有烧结粉末金属法、气相沉积法、熔盐热析出反应法;以烧结粉末金属法研究得最早,其中又以 Mo-Mn 法最著名。但是 Mo-Mn 法多用于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与金属的连接上。

1981 年, Kohno 等<sup>[14]</sup>用烧结粉末金属法成功地实现了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面的 Fe-Ni 和 Ni-Cr-Si 金属化。具体方法是将这些金属粉末调制成膏状物涂敷在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面,于  $10^{-2}$  Pa 真空度下,在 1423~1523K 温度范围内进行烧结。研究发现,在金属粉末中加入 Si 和 C 可以促进这些金属调制的膏状物对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的润湿,而加入 B 则没有任何效果。对于 Fe-Ni-Cr,随着 Ni 含量的上升,该金属粉末调制的膏状物对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的润湿性明显改善,并且可显著降低金属涂敷膏的熔点。对施加 Fe-Ni-Cr 金属层  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  的连接实验表明,该方法可以成功实现  $\text{Si}_3\text{N}_4$  之间的连接,最大连接强度可达 200MPa。

有关气相沉积法在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷连接中的应用鲜见报道。1993 年, Samandi 等<sup>[15]</sup>用 MEVVA(Metal Vapour Vacuum Arc Ion Source)离子源直接注入活性元素 Ti 到陶瓷(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷)中,使陶瓷表

面对非活性钎料的润湿性获得显著的改善。直到 1994 年才有离子束表面改性  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷与钢焊接的报道, 张济忠等<sup>[16]</sup>采用离子束辅助沉积(IBAD)镀膜机及真空电弧注入机(MEVVA)在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷表面沉积金属化深度约 150nm 的 Ti、Cu、Mo 等金属膜, 然后在真空度高于  $10^{-3}\text{Pa}$  的高温真空炉中, 采用 0.1mm 厚的 Ag-Cu 合金在  $800\sim 830^\circ\text{C}$  与 45#钢进行焊接, 连接件的剪切强度最高达到 220MPa。

Chen 等<sup>[17]</sup>对熔盐热析出反应沉积 Ti 金属膜在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 45#钢连接中的应用进行了研究, 连接实验表明, 该方法不仅成功用于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  与 45#钢的连接, 而且由于对  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷预先进行金属化处理, 降低了连接所需的温度, 进而降低连接界面的应力水平, 因此有利于制备高性能的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷金属连接件。

在间接钎焊法中, 阐明陶瓷金属化的作用是非常必要的。陶瓷金属化不仅能改善钎料的润湿性, 而且还可以在高温钎焊时对陶瓷保护, 使陶瓷不发生分解产生空洞<sup>[18,19]</sup>。Tillmann 等<sup>[20]</sup>用 Ag-Cu-Ti 钎料在  $133.3\times 10^{-5}\text{Pa}$  的真空中,  $900^\circ\text{C}$  将陶瓷涂覆 10min 后, 再用 Pd-Ni-Ti 钎料在  $1250^\circ\text{C}$  钎焊时, 有效地防止了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的分解。

### 2.3 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷钎焊法的问题与对策

$\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的间接钎焊法和直接钎焊法都共同存在两个主要问题。一是反应层(钎料与陶瓷反应形成或陶瓷的金属化层)的脆性或反应层与基体的不匹配(晶格系数、膨胀系数不同), 导致反应层与基体陶瓷的粘着不牢。迄今为止, 尚无良好的对策。而另一是热应力。这可通过降低冷却速度或应用金属中间层(塑性材料或线膨胀系数适合于陶瓷的材料)的途径获得了解决, 例如, Lugscheider 等<sup>[18]</sup>与楚见新等<sup>[21]</sup>分别采用 Ag-Cu-Ti 钎料的一系列不同的活性钎料实验表明: 活性钎料直接钎焊陶瓷或陶瓷与金属可以获得良好的接头。

### 2.4 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷钎焊法的主要研究方向

在钎焊法的研究领域中, 最为重要的研究方向是反应层反应机理的精细描述, 是改善接头力学性能的理论基础。活性钎焊法的研究工作异常活跃, 近年来, 主要集中在以下几个方面: 开发新的活性钎料; 对界面反应过程进行更深入细致的研究; 耐高温接头的制造; 针对热应力问题进行陶瓷与金属接头的优化。

在新的活性钎料开发中, 低应力钎料<sup>[22]</sup>、以 Zr 为活性元素的活性钎料<sup>[23,24]</sup>、低熔点活性钎料<sup>[25]</sup>、钎料优化改进<sup>[26]</sup>和减少脆性相的方法<sup>[27]</sup>仍然是研究的主旋律, 值得关注或借鉴。

对界面反应过程的研究中, Elsayy 等<sup>[28]</sup>用 Ag-Cu-1.75Ti 钎料在 Ar 气中钎焊  $\text{Si}_3\text{N}_4$  和 Cu, 探讨了被焊材料表面状态及钎焊工艺对接头强度的影响, 发现表面越光滑, 抗剪切强度和剪切功越高。

Tillmann<sup>[20]</sup>、Peteves<sup>[29]</sup>、Selverian<sup>[19]</sup>、见山克己<sup>[30]</sup>等在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的耐高温接头制造中获得了较好的效果。

针对热应力问题进行陶瓷与金属接头的优化研究相对较少, Tinsley 等<sup>[31]</sup>用有限元方法分析轴对称结构陶瓷与金属接头的残余应力发现, 将陶瓷与金属的连接面由平面改为圆弧面(陶瓷为凸面, 金属为凹面)时, 可显著降低接头中的残余应力, 并证实陶瓷面凸起量越大, 接头抗拉强度越高。

3 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷固相压力扩散焊法

固相压力扩散焊接是在一定温度和压力下使待焊样的表面相互接触，并通过塑性变形扩大待焊表面的物理接触，然后经过较长时间的原子相互扩散来实现结合的一种方法。与其它方法相比较，扩散焊法具有以下优点：(1)接头质量好。扩散焊接头的显微组织与母材接近或相同，在焊缝中不存在各种熔化焊缺陷，也不存在具有过热组织的热影响区。扩散焊的主要工艺参数（温度、压力、时间、表面状态和气氛）易于控制，因此在批量生产时接头质量较稳定；(2)零部件变形小。因扩散时所加压力较低，工件多数是整体加热，随炉冷却，故零部件变形小，焊后工件一般不需要进行加工；(3)可焊接大断面接头；(4)可焊接其它方法难以焊接的材料。对于塑性差和熔点高的同种材料，或对于相互不溶解或在熔焊时会产生脆性金属间化合物的异种材料等，均可采用固相压力扩散焊的方法进行焊接。

最早开展用扩散焊法实现陶瓷与金属连接工作的是美国及日本，主要目的是解决一些电子器件的封接问题。上世纪 60 年代初期，各国的研究重点是借助烧结粉末法于陶瓷金属化层来实现陶瓷与金属的扩散焊接。从 70 年代开始，由于焊接设备、水平的大幅度提高，实验条件得到了极大改善，人们把研究重点逐步转移到利用扩散焊的方法(加或不加中间层)连接金属与陶瓷及陶瓷与陶瓷方面上来。

Nakamura 等<sup>[32]</sup>用类似于固相扩散焊的方法成功制出了高强度的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 连接件。具体方法是，将抛光呈镜面的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 相对叠置(尺寸是 15mm×15mm×20mm)，施以 20 MPa 的轴向压力，10atm N<sub>2</sub> 气氛中 1500℃ 保温 1h，所得连接件的四点弯曲强度可达 300MPa，该强度可保持到 1000℃；若在 10atm N<sub>2</sub> 中，1750℃ 对连接件退火处理 1h，则室温四点弯曲强度可达 1000MPa，在 1000℃ 时强度仍有 500 MPa 以上。

对于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与金属之间不加中间层的直接连接，要求试样的表面非常平整和清洁，以保证在高温和压力的作用下达到原子接触，进而实现原子跃迁。间接连接则是在 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与金属或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 之间加入塑性好的金属中间层，在一定的温度和压力下实现连接。与直接连接相比，间接扩散连接对工件的连接面要求相对较低，同时由于间接扩散连接的连接温度降低，避免了显微组织的长大，减少了不同材料连接时的物理性能变化梯度，因此是目前扩散连接中研究和应用最多的方法。表 1 列出了近年来 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/金属的扩散连接工艺参数及强度。

表 1 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/金属的扩散连接工艺参数及强度数据

连接材料	工艺参数	中间层	强度 (MPa)
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /Invar	727~870℃, 7min, 0~0.15MPa	Al	110~200*
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	770~986℃, 10min, 0.15MPa	Al	320~490**
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1550℃, 40~60min, 0~0.15MPa	ZrO <sub>2</sub>	175**
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / WC-Co	610℃, 30min, 5 MPa	Al	208*
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / WC-Co	1050~1100℃, 3~6h, 3~5 MPa	FeNiCr	>90*

\*四点弯曲强度 \*\*三点弯曲强度

对固相压力扩散焊法而言，影响接头强度的因素包括：连接温度、时间、压力和气氛、材料线膨胀系数的匹配、表面状态以及退火处理。连接温度的提高会使陶瓷的性能发生变化<sup>[33,34]</sup>或出现脆性相而导致接头性能降低<sup>[35]</sup>；连接时间会影响反应层的厚度<sup>[36]</sup>和反应产物<sup>[37]</sup>，时间延

长会使脆性相出现而导致接头抗剪强度降低<sup>[38]</sup>；连接压力的提高，接头强度提高到一个稳定值，在文献[33]中条件下，Al 与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的最佳压力为 4MPa；连接环境气氛对接头强度也有影响，文献[39]的条件下， $\text{N}_2$  压力的提高有提高抗弯强度的效果(1MPa 氮气氛，抗弯强度为 380MPa；0.1MPa 氮气氛，抗弯强度为 220MPa)；线膨胀系数不匹配、粗糙表面的局部压力引起的脆性破坏等均会降低接头的力学性能；当然，退火处理可显著改善界面组织，提高接头抗弯强度，达到与陶瓷母材相同的强度<sup>[32]</sup>。

综上所述，通过固相压力扩散焊法来获取优异接头强度的措施是保证连接温度、时间、压力和气氛的最佳组合，线膨胀系数的匹配，表面的光滑以及有效的退火处理。

#### 4 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 陶瓷玻璃焊接

一般使用 Cu-Ag-Ti 钎料连接的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /金属或  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$  连接件，其使用温度很难超过 600°C。同时，普通钎料较低的抗腐蚀性也限制了采用钎料连接在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的使用范围。尽管已有研究表明采用 Pd、Au 等贵金属可提高连接件的使用温度和抗腐蚀性，但由于这些材料价格昂贵，无疑会极大地提高  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷连接件的成本，因此无法进行大范围的工业应用。

由于  $\text{Si}_3\text{N}_4$  属于强共价键化合物，烧结较为困难，一般需要加入一些氧化物(如  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$  等)，在烧结温度下，这些氧化物与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  粉体表面的  $\text{SiO}_2$  及  $\text{Si}_3\text{N}_4$  形成液相，使  $\text{Si}_3\text{N}_4$  通过液相烧结的方式达到致密化，而这些液相则以玻璃相的形式存留在晶界上。因此  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷可以看作是  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒通过氧氮玻璃相互结合在一起的一个块体，用氧氮玻璃连接反应正是基于以上认识形成的。

最早研究  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的玻璃焊接的是 Johnson 和 Rowcliffe<sup>[40]</sup>。其中，采用预合成的  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃作为  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的连接剂。所制得的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷连接的结构研究发现， $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  玻璃能与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  反应形成类似于热压  $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶界相的反应物， $\text{Si}_3\text{N}_4$  在玻璃液相中溶解，析出  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  晶体，玻璃同时也通过扩散进入  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷晶界。当玻璃连接层的厚度为 30 $\mu\text{m}$  时， $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷连接件的四点弯曲强度达 460MPa。

1992 年，Walls 等<sup>[41]</sup>采用  $\beta$ -Sialon 玻璃复合材料连接 Sialon 陶瓷，研究结果表明，焊料中  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  晶粒在连接温度与液态玻璃反应生成  $\beta$ -Sialon 晶粒，而  $\beta$ -Sialon 晶粒在连接界面的相互交织生长提高了接头的结合强度。在连接的起始时间内，接头的连接强度随连接时间的增加而提高，但当时间超过 10min 后，强度不再变化。连接试件所受到的压力对接头强度的影响也呈现出相同的规律，接头的四点弯曲强度可达 650MPa。表 2 列出了目前采用玻璃连接的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的工艺参数和强度。

表 2 玻璃连接的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的工艺参数和强度数据

体系	工艺参数 ( $\text{N}_2$ 气氛)	最大强度/MPa
$\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$	1500°C	191
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1580°C, 45min	460
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$	1600°C, 15MPa	360
$\beta$ -Sialon-Glass	1600°C, 2MPa, 10min	650
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1450°C	290

从表 2 可以看出, 玻璃连接  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的工艺参数及强度都较好, 但对其强度的来源机理未作深入的研究。Chen 等<sup>[42]</sup>提出了提高强度的机理: 对接头强度的贡献主要是界面玻璃连接层在晶化处理过程的微晶化。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷玻璃焊接的研究方向主要集中在新玻璃体系的开发和强度来源机理的深入细致研究等两方面。

## 5 结束语

在结构陶瓷的连接技术中, 正在开发之中的连接方法还有三种: 陶瓷的过渡液相连接法(又名 PTLPB: Partial transient liquid phase bonding), 陶瓷的反应成形法(reaction forming approach), 反应烧结法(reaction sintering process)。陶瓷的过渡液相连接法兼具扩散焊与钎焊的优点, 可在较低温度下连接而又能保留高温下使用的潜力, 成功应用于  $\text{SiC}$  陶瓷与  $\text{Al}$ <sup>[43]</sup>的连接上; 而陶瓷的反应成形法与反应烧结法不仅克服了用金属中间层钎焊或扩散连接陶瓷时接头的使用温度低于母材的缺点, 而且还解决了因金属与陶瓷母材线膨胀系数不匹配所产生应力而致使接头性能削弱的问题, 尤其是接头组织可设计更显该法的优异<sup>[44]</sup>; 反应烧结法(reaction sintering process)获取的效果见文献<sup>[45]</sup>。虽然用上述三种连接方法实施  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/金属、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的连接的报道尚少, 但方法的应用前景引起了材料科学家极大的兴趣, 可望有所突破和进展。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/金属、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的连接, 在近 30 年, 特别是在最近 10 年中, 取得了较大的进步。然而, 由于陶瓷、金属连接所涉及的范围十分广泛, 不仅有连接的工艺问题, 还有连接过程中焊料、铺展的动力问题, 连接界面结构及界面应分布问题等。因此,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/金属、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的连接进一步的研究, 不仅对于改进连接工艺, 提高连接性能, 而且对于拓宽和深化对材料结构式的认识, 都具有十分重要的意义。

## 参考文献

- [1] K Suganuma. Joining of Ceramics. M G Nicholas (Ed.) London: Chapman and Hall, 1990: 173~192.
- [2] S J Glass, J P Pollinger, R E Loehman. Acta Mater., 1998, 46: 2393~2399.
- [3] J G Baldoni, S T Buljian. Ceramic Cutting E D Tools. Whitney (Ed.) New Jersey: Noyes Pub., 1994: 191~215.
- [4] S D Peteves, G Ceccone, Paulasto. Acta Mater., 1996, 51: 48~76.
- [5] 曾 乐. 现代焊接技术手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1993.
- [6] J A Fernie, P L Threadgill, M N Watson. Progress in Joining of Advance Materials. Welding & Metal Fabrication, 1991, 59(4): 179~184.
- [7] W Hanson, J Fernie. Material World, 1998, 6(9): 534~536.
- [8] Y Nakao, Nishimoto, K Saida. Trans. of JWRI, 1990, 21: 135~143.
- [9] R R Kappor, T W Eagar. Metall. Trans. B, 1989, 20B: 919~923.
- [10] M Paulasto, G Ceccone, S D Peteves. Scripta. Mater., 1997, 36: 1167~1173.
- [11] M Naka., I Okamoto. Trans. of JWRI, 1985, 14(1): 55~59.
- [12] M G Nicholas, T M Vanentine, M J Waite. J. Mater. Sci., 1990, 15: 2197~2206.
- [13] J J Pak, M L Santella, R J Fruehan. Metall. Trans. (B), 1990, 21B: 349~355.
- [14] A Kohon, S Hioki, T Yamada. Ceram. Trans. 1981, 31: 125~130.
- [15] M Samandi, M Gudze, P Evans. Nuclear Instruments and Methods in Physics, Research B, 1997, 127/128: 669~692.
- [16] 张济忠 等. 真空科学与技术, 1994, 14: 446~448.
- [17] J Chen, W Pan, Y Huang. Mater. Lett., 1998, 35: 90~94.
- [18] E Lugscheider. Methods for Brazing Materials & Manufacturing Processes, 1993, 8(2): 219~238.
- [19] J H Selverian. Welding Journal, 1992, 71(1): 25-S~33-S.
- [20] W Tillmann. Welding Journal, 1997, 76(8): 300-S~304-S.
- [21] 楚见新, 林晨光, 叶 军. 材料导报, 1994, (1): 26~29.
- [22] J M Gao. Welding Journal, 1992, 71(1): 21-S~24-S.

- [23] J H Kim, Y C Yoo. *Journal of Materials Science Letters*, 1997,16(14): 1212~1215.
- [24] R E Lohman, A P Tomsia. *Journal of the American Ceramic Society*, 1994,77(1): 271~274.
- [25] D Huh, D H Kim. *Journal of Material Research*, 12(4): 1048~1055.
- [26] O C Paiva, M A Barbosa. *Journal of Materials Science*, 1997, 32:653~659.
- [27] W Olesi ska, W K Wlosi ski. *Key Engineering Materials*, 1997,132~136:1746~1749.
- [28] A H Elsawy, M F Fahmy. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998,77(1-3): 266~272.
- [29] S D Peteves, G Ceccone, Paulasto. *Acta Mater.*, 1998, 46(7):2407~2414.
- [30] 见山克己, 水谷正义. *日本金属学会志*, 1996, 60(5): 497~503.
- [31] N D Tinsley. *Materials and Manufacturing Processes*, 1998,13(4): 491~504.
- [32] M Nakamura, I Shigematsu, M Nakanishi et al. *Journal of Material Science Letters*, 1997,16(20): 1654~1655.
- [33] M I Osendi. *Key Engineering Materials*, 1997, 132~136(3): 1750~1753.
- [34] R H Vegter, G Den Ouden. *Journal of Materials Science*, 1998, 33:4525~4530.
- [35] B T J Stoop, G Den Ouden. *Metallurgical and Materials Transactions (A)*, 1995,26A(1): 203~208.
- [36] O M Akselsen. *Journal of Materials Science*, 1992,27:569~579.
- [37] 冯吉才, 刘玉莉, 张九海. *材料科学与工艺*, 1998, 6(1):5~7.
- [38] M H El-Sayed, M Naka. *Journal of Materials Science*, 1998,33(11): 2869~2874.
- [39] M Nakamura, I Shigematsu. *Journal of Materials Science Letters*, 1997, 16(12): 1030~1032.
- [40] S M Johnson, D J Rowcliffe. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985,68:468~472.
- [41] P A Walls, M. Ueki. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75:2491~2497.
- [42] J Chen, W Pan, Y Huang. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1997, 16:1486~1488.
- [43] A C Ferro, B Derby. *Journal of Materials Science*, 1995, 30:6119~6135.
- [44] P Colombo, V Sglavo, E Pippel et al. *Journal of Materials Science*, 1998, 33(9): 2405~2412.
- [45] R Torrecillas, M A Sainz, J S Moya. *Scripta Metallurgical et Materialia*, 1994,31(8): 1031~1036.