

氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷的研究进展*

解荣军 黄莉萍 符锡仁

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

摘 要

陶瓷连接技术是结构陶瓷实用化必须解决的难题之一。氧氮玻璃与氮化硅陶瓷间良好的化学相容性,保证了连接的有效性和可靠性。本文对氧氮玻璃的性能、连接机理以及结合强度的影响因素作了简要的综述。

关键词 氧氮玻璃, 氮化硅, 连接, 结合强度

分类号 TQ 163

1 引言

陶瓷连接,特别是陶瓷与金属的连接,在最近几年里得到迅速发展。由于氮化硅具有高温下高强度、抗热震、抗蠕变和抗氧化等一系列优良性能,作为结构陶瓷材料正逐步成为切削工具、发动机部件的替代材料,为了进一步扩大其应用范围和降低制造成本,非氧化物陶瓷,特别是氮化硅基陶瓷连接技术越来越引起世界各国广泛的关注和重视。

连接技术最重要的作用之一是提供低成本制造多组成部件的方法^[1~4]。由于陶瓷的成型受到部件和材料本身的限制,发展有效的连接技术就显得格外重要。大多数陶瓷,即使在高温也表现出脆性材料的特征,因此通过致密陶瓷的形变来制造复杂形状的部件是很困难的,在一些开发计划,如先进热机计划中,通过机械加工,可以制造一些单体部件,但是受到高成本、加工难度大的制约,难以实现大批量生产。而陶瓷连接技术则能够把复杂度较小的部件连接成所需各种形状的部件,这不仅大幅度地降低加工费用,而且减少了加工余量。

连接技术另外一个重要作用是可以提高陶瓷结构的可靠性^[4]。陶瓷是脆性材料,对缺陷非常敏感,与复杂部件相比,在连接形成复杂形状之前,对简单形状部件进行缺陷检验和检测是比较容易的,这样就可以大大提高部件的可靠性。

由于陶瓷连接是陶瓷制造中不可或缺的重要工艺技术,从八十年代中期开始,世界各国,包括美国、日本和欧共体国家就集中大量人力和物力从事陶瓷连接技术,特别是高温连接技术的开发。国内外研究表明,钎焊和扩散焊是连接氮化硅陶瓷两种最有效的方法^[5],但是这些方法所形成的陶瓷接头耐高温性能和抗氧化性能比较差,连接件的工作温度不超过600°C^[6],难以发挥氮化硅陶瓷优异的高温性能。因此,有必要进一步发展更加有效的连接技术和合适的焊料,而用氧氮玻璃来连接氮化硅陶瓷正是这一发展的产物。

2 氧氮玻璃用于连接的性能

氧氮玻璃出现于本世纪六十年代。氮化硅基陶瓷在液相烧结时,需要加入各种氧化物以促进致密化,残余液相在氮化硅陶瓷晶粒间形成氧氮玻璃,而晶界玻璃相对陶瓷的力学

* 1997-03-05 收到初稿, 1997-04-01 收到修改稿

性能有着相当大的影响, 因此对氧氮玻璃的研究也应运而起.

氧氮玻璃结构中 $\text{Si}(\text{O}_4)$ 四面体单元内, 部分二价的氧离子被三价氮离子取代, 形成网络结构更加紧密的 $\text{Si}(\text{O}_{4-x}\text{N}_x)$ 四面体, 氮的溶入使氧氮玻璃性能有明显的改善^[7].

(1) 当 N 含量从 0 提高到 25eq.% 时, 氧氮玻璃的热膨胀系数 (α) 由 $6\sim 7\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 下降为 $\sim 4.6\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 显微硬度由 $\sim 70\text{GPa}$ 增加到 120GPa , 杨氏模量和断裂韧性也有显著提高^[8~10]. (2) 氧氮玻璃的转变温度 (T_g) 和粘度随 N 含量的增加而增加^[8~10]. (3) 氧氮玻璃的化学稳定性也随含 N 量的增加而有所提高^[11]. 另外, 氧氮玻璃中部分 O 被 N 取代后, 形成含 N 的 $\text{Si}(\text{O},\text{N})_4$ 四面体作为异相, 自身能够成核, 只要在适当温度下的 N_2 气氛中热处理就能析晶^[11].

文献 [12] 在用 Y-Si-Al-O-N 系统的氧氮玻璃对氮化硅陶瓷的润湿研究表明, 在实验温度下, 一旦玻璃熔融, 它能迅速在氮化硅陶瓷表面铺展, 并表现出良好的润湿性, 而且会有晶相析出, 形成玻璃陶瓷.

因此, 氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷的优点可以归结为: 氧氮玻璃与氮化硅有很好的化学相容性, 其组份、粘度、流动性能、熔点可以在很大范围内控制, 而且, 许多玻璃组成在适当的条件下结晶形成玻璃-陶瓷, 能够提高接头的力学性能和抗腐蚀性能.

3 氧氮玻璃连接氮化硅的机理

在氮化硅陶瓷液相烧结过程中, 氧化物烧结助剂 (MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 等) 与氮化硅表面的 SiO_2 反应形成液相, 一方面, 液相促进氮化硅陶瓷烧结和致密化, 另一方面, 残余液相保留在氮化硅陶瓷晶粒之间, 形成晶界玻璃相. 所以氮化硅陶瓷的显微结构由 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、氧氮玻璃晶界相和少量杂质、气孔、缺陷等构成.

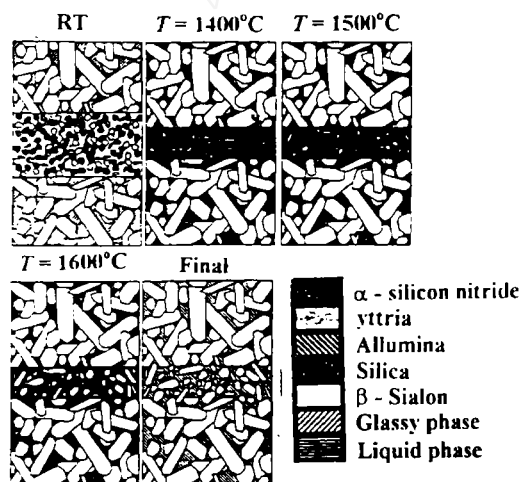
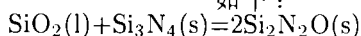


图 1 连接过程简图

Fig.1 Schematic representation of the joining process^[15]

氧氮玻璃连接氮化硅就是基于以上认识, 采用与氮化硅陶瓷晶界玻璃相组份相近的氧氮玻璃作为焊料, 其特点为: 在连接温度范围内, 氧氮玻璃与氮化硅反应, 溶解并渗透到氮化硅陶瓷晶粒间, 在毛细作用力的驱动下促进致密化, 冷却时氮化硅被牢固连接, 而瞬间液态氧氮玻璃或者消失于氮化硅中, 或者形成其它合适的耐火晶界相^[13]. 这样的接头结构与氮化硅内部结构十分类似, 相当于氮化硅的一个大晶界, 因此其性能也比较接近氮化硅陶瓷的性能.

Johnson & Rowcliffe^[14] 用氧化物玻璃连接氮化硅的研究发现, 氧化物玻璃能与氮化硅反应形成类似于热压氮化硅晶界相的反应产物, 氮化硅在玻璃液相中存在溶解-析出过程, 形成 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体; 玻璃也通过扩散渗透入氮化硅晶粒间, 并残留在氮化硅结构中的玻璃坑内. SiO_2 与 Si_3N_4 反应如下:



陶瓷结合界面结构为 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 和残余氧氮玻璃相, 接头中 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体相互编织成网络, 并使两块氮化硅陶瓷通过桥联作用连接起来.

最近, Walls & Ueki^[15] 采用 β -Sialon- 玻璃复合焊料连接 Sialon 陶瓷, 研究结果表明, 焊料中 α - Si_3N_4 晶粒在适当的连接温度下与液态玻璃反应形成 β -Sialon 晶粒, 而 β -Sialon 晶粒在连接界面的互相交织生长提高了接头的结合强度. 图 1 表示了上述过程.

图 2 是采用 Y_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 - Si_3N_4 系统的焊料, 连接无压烧结氮化硅陶瓷后, 所得到的结合区域的显微结构, 几乎看不到连接的痕迹, 结合层内的显微结构与氮化硅陶瓷内部结构十分接近, 只是晶粒尺寸较小, 该结果与图 1 相吻合.

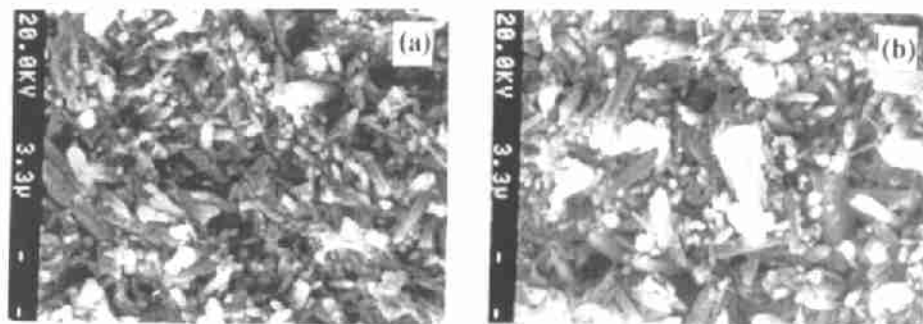


图 2 氮化硅陶瓷连接后的结合区域的扫描电镜图

Fig.2 SEM micrograph of joined silicon nitride

(a) joint zone, (b) bulk ceramic

4 用于氮化硅陶瓷连接的氧氮玻璃类型

早期用于氮化硅连接的玻璃焊料是纯氧化物玻璃, 概括地以 M - Si - O -(N) 表示其组成 ($M=\text{Mg}$, Ca , Al , Ti , Y). 氧化物玻璃依靠连接时氮化硅在液态玻璃中的溶解而形成氧氮玻璃, 但该玻璃中的 N 含量较少, 玻璃的力学性能较差, 抵抗裂纹扩展的能力较弱; 同时, 玻璃与氮化硅间的热膨胀系数相差较大 ($>4\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), 由此而在接头处产生的热应力较大, 容易在接头处发生断裂, 结合强度偏低.

表 1 氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷的抗弯强度

Table 1 Flexural strengths of joined silicon nitride with oxynitride glass

Adhesive	Joining conditions (under N_2 atmosphere)	Maximum flexural strength/MPa	Reference
$\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$	1500°C pressureless	191	16
$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1580°C pressureless	460	14
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	1450°C 45KPa pressure	290	17
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaO}$	1600°C 15MPa pressure	360	18
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-MgO-Si}_3\text{N}_4$	1600°C pressureless	513	19
β -Sialon-Glass	1600°C 2MPa pressure	650	20

随着对氧氮玻璃研究的不断深入, 人们发现氧氮玻璃中的含氮量对其性能影响极大, 特别是含氮量的增加可以降低氧氮玻璃的热膨胀系数这一结果使氧氮玻璃更加适合连接氮化硅陶瓷. 因此配制玻璃组份时, 加入 Si_3N_4 或 AlN 直接引进氮源就成为当前用于氮化硅陶瓷连接的氧氮玻璃的发展趋势, 这类氧氮玻璃以 M - Si - O - N 表示 ($M=\text{Mg}$, Ca , Al , Ti , Y).

以上两类焊料在连接温度下均为液相, 而采用玻璃-陶瓷复合焊料则出现固-液相. 复合焊料的出现, 又进一步拓宽和发展了氧氮玻璃用于氮化硅陶瓷连接的技术. 与玻璃-陶瓷相比, 纯氧氮玻璃的强度仍然较低. 另外, 大量 Si_3N_4 粉末的加入, 使得复合焊料的组成更

接近氮化硅陶瓷的组成^[16], 结合层内的结构也与氮化硅块体结构类似, 因此连接强度更加接近单体氮化硅陶瓷的强度.

表 1 列举了几种类型氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷的抗弯强度.

5 影响结合强度的因素

5.1 氧氮玻璃的组份

氧氮玻璃的组份应该尽量接近氮化硅陶瓷晶界玻璃相的组成. 晶界玻璃相对氮化硅陶瓷的力学性能, 尤其是高温力学性能影响很大, 晶界工程的目的之一就是提高晶界玻璃相的耐火度. 研究表明, Y-Al 系统的氮化硅陶瓷的高温力学性能明显优于 Mg-Al 系统的氮化硅, 因此, Y-Al 系氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷可望获得较高的结合强度^[21].

Iwamoto^[16] 等人研究指出, 在玻璃焊料中加入 α - Si_3N_4 粉末可以提高氮化硅与氮化硅陶瓷的结合强度, 这主要是因为 Si_3N_4 粉末的加入, 使玻璃的热膨胀系数更接近于氮化硅陶瓷, 减小了因热膨胀系数差异而引起的热应力, 从而有利于提高结合强度, 而且, Si_3N_4 的引入, 加速了连接过程中结合区域内的氮化进程.

Walls & Ueki^[20] 用 β -Sialon- 玻璃复合焊料连接 β -Sialon 陶瓷也得出了以上结论, 并指出, 当 β -Sialon: 玻璃等于 60:40 时, 结合强度最大.

我们分别采用 Y-Si-Al-O-N 系氧氮玻璃和该玻璃与 α - Si_3N_4 粉末的复合焊料对无压烧结氮化硅陶瓷进行连接, 结果表明, 氮化硅的结合强度随着 α - Si_3N_4 含量的增加而提高, 当 α - Si_3N_4 : 玻璃为 50:50 时, 结合强度最大, 达到 594MPa(三点法), 达到基体强度的 80%.

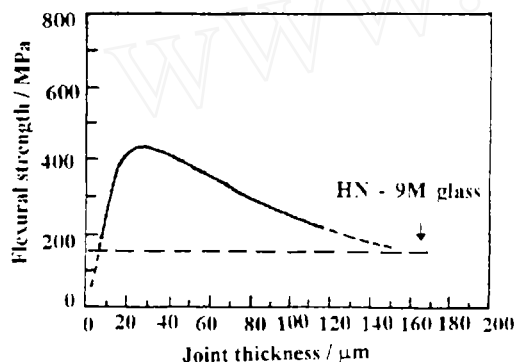


图 3 氮化硅接头强度与结合层厚度的关系

Fig.3 Dependence of flexural strength on joint thickness for Si_3N_4 ^[14]

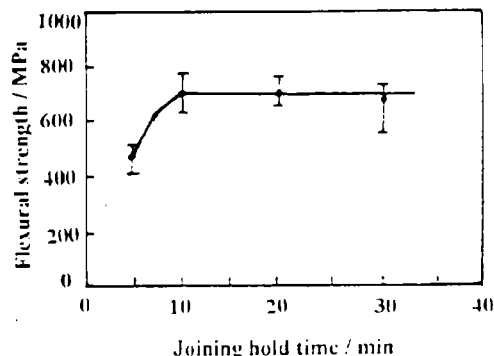


图 4 氮化硅接头强度与保温时间的关系

Fig.4 Relationship between flexural strength and joining hold time for Si_3N_4 ^[20]

5.2 结合层厚度

结合层厚度是影响连接强度的重要因素. 图 3 是抗弯强度与结合层厚度的关系曲线^[14].

当结合层厚度很小时 ($\leq 25\mu\text{m}$), $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体可能穿越结合层生长, 形成网络结构, 但是, 在 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体形成过程中, 玻璃相被完全消耗或挥发掉, 使得所形成的结构疏松多孔, 抗弯强度较低. 随着结合层厚度的增大, 更多的玻璃相残留在 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体形成的网络间, 使其结构更加紧凑、致密, 抗弯强度得以提高; 进一步增加结合层厚度 ($\geq 35\mu\text{m}$), 玻璃相越来越多, 出现玻璃相层, 使 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体难以在整个结合层区域形成网络, 达到桥联作用, 而且, 玻璃与氮化硅陶瓷热膨胀系数差异将在结合层内产生热应力, 降低了结合强度. 因此, 理想的结合层的厚度应该是使 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ 晶体在结合层玻璃基体上形成相互交织的网络.

5.3 保温时间

保温时间在一定范围内与连接强度没有很大的关系, 但是在连接温度下, 保温多长时间应该取决于氧氮玻璃的反应动力学. 文献 [20] 指出, 随着保温时间的延长, 结合层厚度有所减少, 这表明结合层中氧氮玻璃的致密化以及液相组份向氮化硅陶瓷内扩散. 图 4 说明超过一定保温时间, 抗弯强度基本上保持不变.

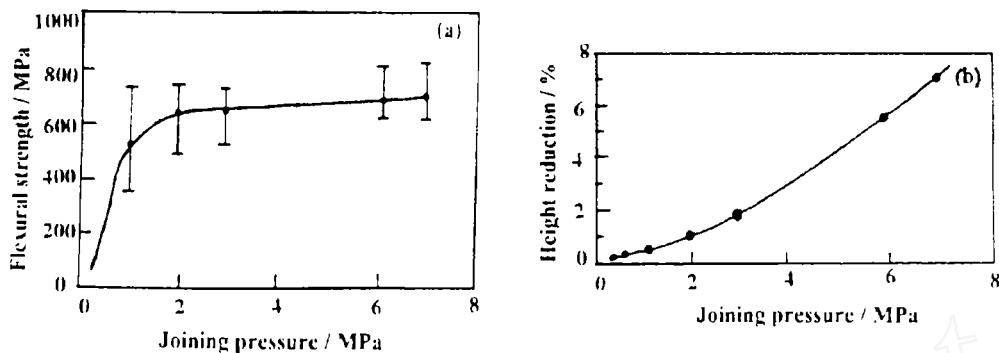


图 5 氮化硅接头强度和形变量与压力的关系

Fig.5 Flexural strength and compressive deformation of silicon nitride joint as a function of applying pressure^[20]

(a) Flexural strength; (b) Compressive deformation

5.4 外加压力

压力可以保证高粘度液态氧氮玻璃在氮化硅陶瓷连接表面上铺展, 并能够减少氧氮玻璃致密化过程中气孔生成的可能性^[15]. 压力不足时, 高粘度的焊料不容易分散, 这将引起局部的致密化, 结果使结合区域产生气孔, 导致结合强度下降; 但压力超过一定值时, 氮化硅陶瓷材料容易形变, 影响材料的最终尺寸和形状. 图 5 表示压力与抗弯强度的关系^[20].

5.5 连接温度

温度是陶瓷连接中另一个重要因素. 温度太低, 氧氮玻璃的粘度过高, 与氮化硅反应程度浅, 难以连接; 但温度太高, 超过 1650°C, 则玻璃容易渗透入氮化硅晶界, 使两块氮化硅陶瓷分离^[13], 另外, 在高温下氮化硅容易分解. 因此, 连接温度必须略高于氧氮玻璃的熔点或共晶温度, 保证液相的形成以及 α -氮化硅向 β -氮化硅的转变, 对于 Mg-Al-Si-O-N 系为 1500~1550°C, Y-Al-Si-O-N 系为 1500~1600°C^[15].

连接温度对结合层厚度有直接的影响, 文献 [12] 研究指出, 1450°C 时, 结合层厚度为 75 μm , 而在 1600°C 时, 仅为 10 μm 左右.

4 结束语

由于氧氮玻璃具有良好的物理性能和化学性能, 特别是当氧氮玻璃的组份比较接近氮化硅陶瓷晶界玻璃相的组成时, 氧氮玻璃是连接氮化硅陶瓷, 并可以保证获得较高强度的最有效的焊料之一. 据报道, 氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷的室温抗弯强度可以达到 700 MPa^[22], 甚至可以超过氮化硅陶瓷本身的强度^[23].

氧氮玻璃连接氮化硅陶瓷, 在工艺操作上比较简单, 可望在实际生产方面得到广泛的应用, 成为陶瓷部件制造过程中又一门新技术; 而且, 合适的氧氮玻璃系统以及由它析晶

而形成的玻璃陶瓷, 能够改善氮化硅连接件的高温力学性能, 最终可以开发其高温应用.

参 考 文 献

- 1 Schwartz M M. In: Schwartz M M, Ed. *Ceramic Joining*. USA: ASM International, 1990. 6-11
- 2 Nicholas M G. In: Nicholas M G, Ed. *Joining of Ceramics*. London: Chapman and Hall Ltd Publishers, 1990. 1-6
- 3 ASM International Handbook Committee. In: Schneider S J, Ed. *Engineered Materials Handbook*. Vol.4: Ceramics and Glasses. USA: ASM International, 1991. 523-531
- 4 Santella M L. *Ceramic Bulletin*, 1992, **71** (6): 947-954
- 5 Grange P, Delmon B. In: Grange P, Delmon B, Ed. *Interfaces in New Materials*. England: Elsevier Science Publishers LTD, 1991. 12-28
- 6 Dobedoe R S, Holland D. *Key Engineer. Mater.*, 1995, **99** & **100**: 233-240
- 7 Lewis M H. In: Lewis M, H, Ed. *Glasses and Glass-Ceramics*. New York: Chapman and Hall Ltd Publishers, 1989. 106-155
- 8 Becher P F. *Acta. Mater.*, 1996, **44** (10): 3881-3893
- 9 Peterson I M, tien T Y. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (7): 1977-1979
- 10 Hampshire S. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67** (3): C-46-C-47
- 11 徐家跃, 张光宇. 材料导报, 1996, **6**: 35-39
- 12 解荣军, 黄莉萍, 陈源等. 无机材料学报, 1997, **12** (6): 871-874
- 13 Baik S, Raj R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987, **70** (5): C-105-C-107
- 14 Johnson S M, Rowcliffe D J. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, **68** (9): 468-472
- 15 Walls P A, Ueki M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (9): 2491-2497
- 16 Iwamoto N, Umesaki N. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1986, **94** (8): 184-190
- 17 Yamazaki S, Kitagawa M. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1985, **93** (1): 112-117
- 18 Owada Y, Kobayashi K. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1984, **92** (12): 693-698
- 19 Tamar N, Yagi T. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 1985, **93** (3): 54-56
- 20 Walls P A, Ueki M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78** (4): 999-1005
- 21 Brittain R D, Johnson S M. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1984, **67** (8): 522-526
- 22 Peteves S. *Ceramics International*. 1996, **22**: 527-533
- 23 Loehman R E. *United States Patent*, US 4347089, 19 1982-8-31

Research Progress of Joining of Silicon Nitride Ceramics with Oxynitride Glass

XIE Rong-Jun HUANG Li-Ping FU Xi-Ren

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050 China)

Abstract

Joining of ceramics is one of the most difficult techniques which should be developed for the wider application of structural ceramics. The good chemical compatibility between silicon nitride and oxynitride glass provides the possibility to increase the effectiveness and reliability of silicon nitride joints. The properties of oxynitride glass, joining mechanism and effects on bonding strength were reviewed in this paper.

Key words oxynitride glass, silicon nitride, joining, bonding strength