

## 采用 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷

刘岩<sup>1,2</sup>, 黄政仁<sup>1</sup>, 刘学建<sup>1</sup>, 袁明<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 采用四元 Ag-Cu-In-Ti 焊料成功地连接了常压烧结 SiC 陶瓷。研究了钎焊温度和保温时间对碳化硅连接强度的影响, 同时通过 EPMA 和 TEM 分析连接界面的微观结构, 并且探讨了连接的原理。试验结果表明, 在 700 ~ 780℃ 试验温度范围内, 碳化硅的连接强度存在峰值, 最高四点弯曲强度达到了 234MPa, 但是连接强度随着保温时间的增加呈现单调下降趋势。接头微观结构由基体 SiC、反应层和焊料三部分组成, 连续致密的反应层紧密连接基体和焊料, 反应层由带状层、TiC 层和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 层组成, 带状层宽度约 20nm, 由 Ag、In、Si 和少量的 Ti、Cu 组成。元素线扫描结果显示焊料中的活性元素 Ti 含量在反应层内形成峰值, 活性元素 Ti 与 SiC 发生反应生成新的反应层是连接的主要因素。

**关键词:** Ag-Cu-In-Ti; SiC; 连接强度; 界面结构

**中图分类号:** TG142

**文献标识码:** A

## Brazing of SiC Ceramics Using Ag-Cu-In-Ti Filler Metal

LIU Yan<sup>1,2</sup>, HUANG Zheng-Ren<sup>1</sup>, LIU Xue-Jian<sup>1</sup>, YUAN Ming<sup>1</sup>

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Sintered silicon carbide was jointed with itself using Ag-Cu-In-Ti filler metal successfully. Interfacial microstructure was investigated by electron probe microanalysis (EPMA) and transmission electron microscope (TEM). Joining strength of SiC/SiC joints was measured by four-point flexural strength. The experimental results indicate that joining strength has a peak value with the joining temperature increasing, and the max flexural strength reaches 234MPa, however joining strength decreases monotonously with the holding time increasing. The interface of joints is composed of three parts: SiC substrate, reaction layer and filler metal. The continuous and compact reaction layer which is composed of strip layer, TiC layer and Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> layer, combines the SiC substrate and filler metal tightly. The strip layer consisting of Ag, In, Si, Cu, Ti and C elements is about 20nm in thickness. The elemental line-scanning result shows that nearly all the active element Ti concentrate in the reaction layer and the main reason for the joining is the reaction between Ti and SiC.

**Key words:** Ag-Cu-In-Ti; SiC; joining strength; interface structure

碳化硅陶瓷的连接技术近年来得到了很好的发展, 弥补了现有工艺无法制备大尺寸和形状复杂器件的缺点。不同的连接工艺被发展并且应用于 SiC/SiC、SiC/金属的连接中, 如扩散焊、钎焊、反应连接、玻璃氧化物连接以及胶结等<sup>[1-5]</sup>。在碳化硅陶瓷各种连接技术中, 含有活性元素 Ti 的 Cu 基和 Ag-Cu 基焊料受到人们关注, 例如 Cu-Ti 钎焊、Ag-Cu-Ti 钎焊等。Ti 元素的加入解决了焊料对碳化硅陶瓷的润湿问题, Lee 等<sup>[6]</sup>研究了 Cu-X (X = Ti, V, Nb, Cr) 对碳化硅陶瓷

润湿性的影响, 结果显示 Cu-5at% Ti 焊料对碳化硅陶瓷的润湿角只有 35° ~ 40°, Boadi 等<sup>[7]</sup>采用 Ag-Cu-Ti 焊料连接无压烧结碳化硅陶瓷时, 最高连接强度达到了 350MPa。按照钎焊温度划分, 此类焊料可以分为高温型, 即 Cu-Ti, 连接温度为 1050 ~ 1150℃; 中温型, 即 Ag-Cu-Ti 焊料, 连接温度为 850 ~ 950℃; 低温型, 即在 Ag-Cu-Ti 焊料的基础上添加 In 元素, 组成四元焊料 Ag-Cu-In-Ti, 连接温度在 700 ~ 800℃。四元焊料 Ag-Cu-In-Ti 具有更低的连接温度, 因此在连

接过程中对母材的热损伤小,并且可以节省能源,因此在陶瓷的连接技术中具有一定的优势. Blugan 等<sup>[8]</sup>采用 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷,获得了 461 MPa 的连接强度. 在碳化硅陶瓷的连接中,采用 Ag-Cu-In-Ti 四元焊料的报道不多,因此本工作重点研究了工艺参数对四元 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接 SiC/SiC 接头的力学性能的影响规律以及界面的微观结构,同时与以前采用 Ag-Cu-Ti 连接 SiC/SiC 接头的研究成果<sup>[9]</sup>进行比较,揭示元素 In 的加入对 SiC/SiC 接头力学性能和微观结构的影响规律.

1 实验部分

1.1 实验原料和样品的制备

实验中使用的碳化硅为自制常压烧结碳化硅,具体性能指标见表 1. 四元箔状焊料 Ag-Cu-In-Ti 厚度为 50 μm,成分为 5900Ag-27. 25Cu-12. 50In-1. 25Ti (wt%). 首先将烧结好的碳化硅陶瓷加工成 6mm × 4mm × 36mm 试样,试样连接端面 (6mm × 4mm) 用 φ80 μm 的砂轮磨削加工保证表面粗糙度  $R_a < 0.2 \mu\text{m}$ . 将样品和焊料片用丙酮在超声设备中清洗 15min,装入特制的钎焊夹具中进行连接. 钎焊后连接成一体的样品再加工成 3mm × 4mm × 72mm 标准弯曲样品进行四点弯曲强度测试.

钎焊在北京七星华创工业炉公司生产的 L6513II-7-ZM 型无油真空钎焊炉中进行,具体钎焊参数如下:温度 700 ~ 780℃,真空度高于  $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ ,保温时间为 10 ~ 60min.

1.2 力学性能和微观结构表征

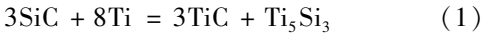
连接后的碳化硅样品进行四点 1/4 弯曲强度测试,跨距为 40mm,测试在 Instron-5566 型万能试验机上进行,样品的制备和测试过程按照 GB/T6569-2006 “精细陶瓷弯曲强度试验方法”<sup>[10]</sup>进行. 连接后的样品通过抛光、喷金处理后用于 EPMA 分析;通过磨削和减薄处理后用于 TEM 分析. 界面微观结构和元素线扫描在 JXA-8100 型电子探针上进行,加速电压为 20kV. 反应层结构和产物的测定通过 JEM-2010 型 TEM (附带 EDX) 设备完成,加速电压为 200kV. 界面反应层的厚度测量通过 Image-Pro Plus 5. 0 软件在 EPMA 照片上进行,每一反应层测量取 20 个位置,

取其平均值.

2 结果和讨论

2.1 SiC/SiC 接头微观结构

图 1 给出了 780℃、保温 10min 条件下,采用 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接的 SiC/SiC 接头的界面微观结构和相关元素线扫描的照片. 从照片中可以在 SiC 基体和 Ag-Cu-In-Ti 焊料之间存在一条明显的连续致密反应层,反应层将 SiC 基体和焊料紧紧连接在一起. 整个接头的微观结构分成三个部分:SiC 基体、反应层和焊料,焊料由深色相和白色相组成. 元素线扫描结果显示,焊料中的活性元素 Ti 浓度在反应层中达到峰值;而元素 Si 在 SiC 基体中浓度最高,反应层中浓度低于基体,而在焊料中则迅速降低;元素 In 和元素 Ag 浓度则在焊料的白色相中达到峰值,而在深色相中含量极低;元素 Cu 的分布与 In 和 Ag 恰恰相反,在焊料的深色相中浓度达到峰值,而在白色相中含量极低;元素 C 的线扫描结果呈现不规律性,主要原因是 C 元素属于轻元素,激发产生的特征射线少,另外 C 元素容易污染,因此元素 C 的能谱测定结果往往不是很准确. 根据以上相关元素线扫描的结果可以判断,反应层中包含的主要元素是 Ti 和 Si,而焊料中深色的相是 Cu 固溶体,而白色的相是 Ag 和 In 形成的固溶体. 图 2 显示了通过 TEM 观察得到的反应层微观结构和反应产物的电子衍射分析照片,从 TEM 照片和电子衍射分析结果可以发现反应层中包括黑色的带状层、TiC 层、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 层. 这一结果跟元素线扫描的分析基本一致,TiC 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 是界面反应的产物,在连接温度下,焊料熔化,焊料中的活性元素 Ti 扩散到 SiC/焊料界面处,与基体 SiC 发生化学反应<sup>[11]</sup>:



此界面反应和界面产物与采用 Ag-Cu-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷时所得到的结果是相同的<sup>[9]</sup>,但是界面反应层的厚度明显小于采用 Ag-Cu-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷所得反应层的厚度,同时在采用 Ag-Cu-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷的反应层中没有发现黑色的带状层. 根据 Akselsen<sup>[12]</sup>的研究结果,在 Ag-Cu-Ti 中

表 1 无压烧结碳化硅陶瓷性能  
Table 1 Properties of sintered SiC ceramic

Sample	Density /(g · cm <sup>-3</sup> )	Elastic modulus /GPa	Flexural strength /MPa	Toughness /(MPa · m <sup>1/2</sup> )	Coefficient of thermal expansion/(× 10 <sup>-6</sup> , K <sup>-1</sup> )
SiC	3. 10 ± 0. 01	360 ± 6	523 ± 36	3. 5 – 4. 0	2. 2 – 2. 6

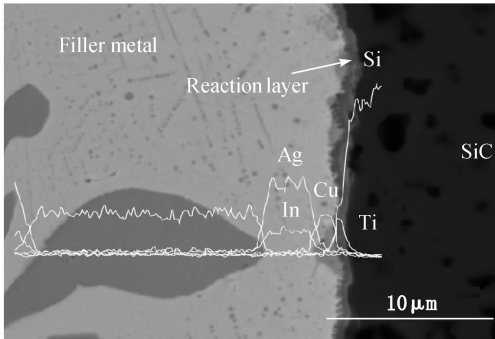


图 1 Ag-Cu-In-Ti 连接 SiC/SiC 接头界面微观结构和相关元素线扫描结果

Fig. 1 Microstructure and line-scanning results of SiC/SiC joints brazed by Ag-Cu-In-Ti filler metal

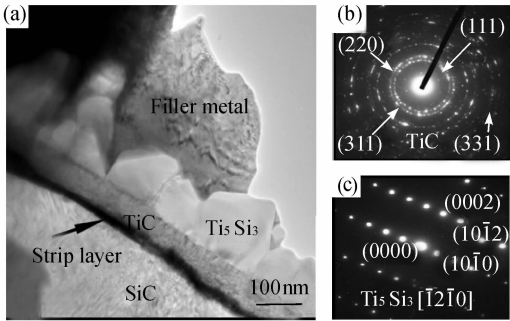


图 2 Ag-Cu-In-Ti 连接 SiC/SiC 接头反应层微观结构和反应产物的电子衍射分析结果

Fig. 2 Reaction layer microstructure and electron diffraction analysis results of reaction products of SiC/SiC joints brazed by Ag-Cu-In-Ti filler metal

(a) Reaction layer microstructure; (b) Electron diffraction of TiC; (c) Electron diffraction of  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$

添加少量 In、Sn 等元素会降低 Ti 在 Ag-Cu 基体中的饱和浓度, 另外 In 的表面能低, 会促使 Ti 与 Ag-Cu 基体发生分离, 从而提高元素 Ti 的活性, Ti 活性的增加意味着界面反应的加强和界面反应层厚度的增加; 但是在本研究中使用焊料中 Ti 元素含量 (1.25wt%) 较前面研究中采用的 Ag-Cu-Ti 焊料中 Ti 元素含量 (1.75wt%) 低, 活性元素 Ti 含量的降低导致了反应产物的减少, 导致了反应层的厚度减小. 此外, 在图 2 中可以发现在基体 SiC 和焊料中间出现了一条宽度为 20nm 左右的黑色带状层, 这种结构在同类研究中首次发现, 根据 EDX 分析结果, 如表 2 所示, 黑色带状层成分主要为 Ag、In、Cu、Ti, 还有少量的 C 和 Si, 元素 Ti 的含量高于初始成分, 但小于反应层中 Ti 的最高含量, 可能是界面反应后剩余的焊料, 其形成的原因应该与元素 In 的加入有关. 在采用 Ag-Cu-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷的研究中, 界面反应层中同样包括连续致密的 TiC 层和粗大不连续的  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层, 但是液相焊料在冷却后并没有进入 TiC

表 2 图 2(a) 中带状层 EDX 分析结果						
Table 2 EDX result of strip layer in the Fig. 2(a)						
Location	Composition/wt%					
	C	Si	Ag	Cu	In	Ti
Strip layer	1.09	10.71	64.15	6.85	12.75	4.45

层和 SiC 基体之间, 而是残留在  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层的后面, 在发生界面反应时, 只有活性元素 Ti 和反应产生的 Si 元素通过反应层进行扩散来维持反应的进行; 而在本研究中, 由于焊料中含有低表面能的元素 In, 推测在 TiC 层形成的同时, 含有 In 的焊料会进入反应层和基体 SiC 之间, 同时界面反应继续进行, 在冷却后形成了带状层的结构, 其形成的确切原因还需要进一步的验证.

2.2 SiC/SiC 接头连接强度

图 3 显示了采用 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接的 SiC/SiC 接头连接强度、反应层厚度与连接温度之间的关系. 接头的连接强度随着连接温度的升高, 先升高后下降, 最高连接强度达到了 234MPa; 然而界面反应层的厚度随连接温度的升高呈现单调增加的趋势. 碳化硅接头的连接强度与界面反应层厚度有着重要的关系, 连接温度低, 焊料对碳化硅基体的润湿性差, 界面反应较弱, 此时反应层的厚度薄, 连接强度就低; 当连接温度升高, 界面反应加剧, 界面反应层厚度增加, 界面的连接强度就相应的提高, 但是反应层厚度的增加同时带来界面残余应力的增大, 界面残余应力产生的原因是反应层产物 (带状层 + TiC 层 +  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  层) 与基体 SiC 的热膨胀系数 (CTE) 不匹配, 接头在冷却过程中产生的, 当反应层薄时, 这种因为 CTE 不匹配的残余应力的影响较小, 但是随着反应层厚度的增加, 残余应力增加, 就会导致连接强度下降. 在以上双重因素影响下, 连接强度与连接温度呈现峰值关系.

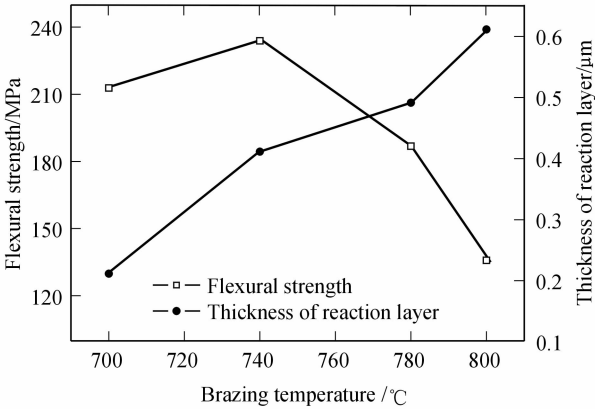


图 3 保温 10min 时 Ag-Cu-In-Ti 连接 SiC/SiC 接头中连接强度和反应层厚度与连接温度的关系

Fig. 3 Effect of brazing temperature on the joint strength and thickness of reaction layer for the SiC/SiC joints brazed by Ag-Cu-In-Ti filler metal for 10min

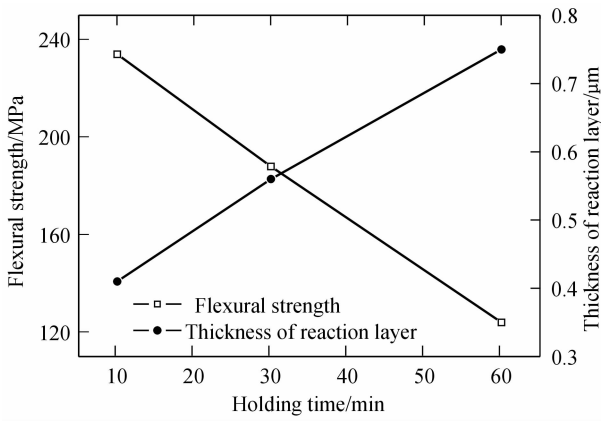


图 4 连接温度为 740℃ 时保温时间与 Ag-Cu-In-Ti 连接 SiC/SiC 接头连接强度和反应层厚度的关系

Fig. 4 Effect of holding time on the joint strength and thickness of reaction layer for the SiC/SiC joints brazed by Ag-Cu-In-Ti filler metal at 740℃

图 4 给出了 740℃ 连接温度下保温时间对连接强度和反应层厚度的影响规律, 从图中发现随着保温时间的增加, 连接强度呈现单调下降的趋势, 而反应层厚度呈现单调增加的趋势. 连接强度随保温时间增加而下降的原因主要归结为界面的残余应力的影响, 随着界面反应层厚度的增加, 反应层产物与基体 SiC 因为 CTE 不匹配而引起的残余应力增大, 接头的连接强度下降. 从以上结果可以发现, 界面的反应层厚度与连接强度之间具有最优化关系, 在本研究范围内, 当反应层厚度在 0.3 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  范围内时, 连接强度较高.

3 结论

采用 Ag-Cu-In-Ti 四元焊料连接了常压烧结碳化硅陶瓷, 根据试验结果可以得出如下结论

1) SiC/SiC 接头微观结构由三部分组成: SiC 基体、反应层和焊料. 焊料中的活性元素 Ti 在反应层中

富集, 形成明显的峰值, 同时焊料中原来的元素发生分相, Cu 形成一相, 而 Ag 和 In 形成另一相.

2) SiC 基体与 Ag-Cu-In-Ti 焊料之间存在明显的反应层, 反应层由界面反应产物  $\text{TiC}$ 、 $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  以及位于 SiC 基体和反应产物之间的带状层组成, 带状层主要成分为 Ag、In、Si 和少量的 Cu、Ti、C. 带状层的形成可能与元素 In 的加入有关.

3) 接头连接强度与连接温度之间存在峰值关系, 最大四点弯曲强度达到 234MPa, 峰值强度的出现是界面反应程度加强和残余应力双重作用的结果; 而连接强度随保温时间的增加呈现单调递减的趋势, 其原因与界面残余应力有关. 当界面反应层厚度在 0.3 ~ 0.4  $\mu\text{m}$  时, 连接强度较高.

参考文献:

[1] Liu H J, Feng J C, Qian Y Y. *Scripter Mater.*, 2000, **43**(1): 49-53.

[2] Riecardi B, Nannetti C A, Woltersdorf J, et al. *J. Mater. Sci.*, 2002, **37**(23): 5029-5039.

[3] Singh M. *J. Mater. Sci. lett.*, 1998, **17**(6): 459-461.

[4] Lee H L, Nam S W, Hahn B S, et al. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(20): 5007-5014.

[5] Wang J G, Jiang N, Jiang H Y. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2006, **26**(7): 532-536.

[6] Lee H K, Lee J Y. *J. Mater. Sci.*, 1996, **31**(15): 4133-4140.

[7] Boadi J K, Yano T, Iseki T. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**(7): 2431-2434.

[8] Blugan G, Kuebler J, Bissig V, et al. *Ceram. Int.*, 2007, **33**(6): 1033-1039.

[9] 刘岩, 黄政仁, 刘学建, 等 (LIU Yan, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2009, **24**(2): 297-300.

[10] GB/T6569-2006, 精细陶瓷弯曲强度试验方法.

[11] 李建林, 江东亮, 谭寿洪 (LI Jian-lin, et al). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2000, **15**(2): 336-340.

[12] Akselsen O M. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27**(8): 1989-2000.