

PZT 压电陶瓷与 TC4 合金钎焊连接界面结构设计

肖海英^{1,2}, 张书野¹, 杜勿默¹, 林盼盼¹, 林铁松¹

(1. 哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 压电陶瓷由于具有逆压电效应被应用于超声电机的制造中, 为克服超声电机制造过程中采用有机物粘接方式出现的接头导电性差、易老化和连接精度低等问题, 本工作采用磁控溅射方式对 PZT 压电陶瓷进行表面金属化以提高 PZT 压电陶瓷与 TC4 钛合金之间的焊接性并探究了不同金属化层对钎焊接头微观组织的影响。结果表明: Ag 与母材之间的结合力较差, 未焊合位置出现于 Ag 层与母材的结合处。当使用 Ti/Ag 作为金属化层时, 由于 Ag 与 Ti 的结合力较差, 未焊合易出现于 Ti 与 Ag 的结合处。当金属化层为 Ni/Ag 时, Ni 可与钎料形成 Ni—Sn 层, 提高接头的连接可靠性。最终确定母材表面金属化层选用复合金属层即母材/Ti/Ni/Ag 结构, 并对该连接接头典型微观组织进行了分析。结果表明, 该复合金属层可提高金属化层与母材之间的结合力并实现 PZT 陶瓷母材与 TC4 合金之间的有效连接。连接界面微观组织结构为 $\beta\text{-Sn}/\text{Ag}_3\text{Sn}/\beta\text{-Sn}+\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Ni}_3\text{Sn}+\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{Ni}+\alpha\text{-Ti}/\text{PZT}$ 。

关键词: 钛锆酸铅陶瓷; 磁控溅射; 表面金属化; 钛六铝四钒合金; 间接钎焊

中图分类号: TG425 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)09-2430-09

网络出版时间: 2022-08-12



Structure Design of Brazed Joint Interface Between PZT Piezoelectric Ceramic and TC4 Titanium Alloy

XIAO Haiying^{1,2}, ZHANG Shuye¹, DU Wumo¹, LIN Panpan¹, LIN Tiesong¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Piezoelectric ceramics are used in the manufacture of ultrasonic motor because of its inverse piezoelectric effect. However, some problems of poor joint conductivity, easy aging and low connection accuracy caused by organic bonding in the manufacture of ultrasonic motor need to be solved. In this paper, the surface of PZT piezoelectric ceramics was metallized via magnetron sputtering to improve the weldability between PZT piezoelectric ceramic and TC4 titanium alloy. The results show that the bonding force between Ag and base metal is poor, and the unwelded position appears at the junction of Ag layer and base metal. The welding is easy to occur at the junction of Ti and Ag when Ti/Ag is a metallized layer due to the poor bonding force between Ag and Ti. Ni and solder can form Ni—Sn layer to improve the joint reliability when the metallized layer is Ni/Ag. A composite metal layer, that is, the base metal/Ti/Ni/Ag structure, was selected as a metallized layer on the base metal surface, and the typical microstructure of the joint was analyzed. The results show that the composite metal layer can improve the bonding strength between the metallized layer and the base metal and realize the effective bonding between the BASE metal of PZT ceramics and TC4 alloy. The microstructure of the interface is $\beta\text{-Sn}/\text{Ag}_3\text{Sn}/\beta\text{-Sn}+\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Ni}_3\text{Sn}+\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{Ni}+\alpha\text{-Ti}/\text{PZT}$.

Keywords: lead zirconate titanate ceramics; magnetron sputtering; surface metallization; Ti6Al4V titanium alloy; indirect brazing

收稿日期: 2021-10-25。 修订日期: 2021-11-19。

基金项目: 国家自然科学基金(51975150 和 51974101); 黑龙江省自然科学基金(LH2020E037); 云南省重大科技专项云南省稀贵金属材料基因工程(一期 2020)-贵金属材料专业数据库建设及应用示范(I 期)(202002AB080001-1)。

第一作者: 肖海英(1976—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 林铁松(1978—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2021-10-25. Revised date: 2021-11-19.

First author: XIAO Haiying (1976—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xhyhit@hit.edu.cn

Correspondent author: LIN Tiesong (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: hitjoining@hit.edu.cn

压电陶瓷是目前最重要的智能材料之一,可将机械能转换为电能,电能转换为机械能^[1]。基于压电陶瓷的逆压电效应,其在电机^[2]、执行器^[3]以及传感器^[4]等领域中有着广泛的应用。钛锆酸铅陶瓷即 PZT 压电陶瓷,是锆酸铅和钛酸铅组成的二元连续固溶体。由于其具有优良的压电性、热稳定性以及较大的机械品质和机电耦合系数, PZT 压电陶瓷得到了较为广泛的应用^[5]。

超声电机在 20 世纪 80 年代被提出,其利用逆电压效应和摩擦耦合将电输入信号转换为机械输出。从电机振动状态可分为共振型与非共振型。非共振压电马达虽然具有纳米级的分辨率但它的最高速率只有几十毫米每秒^[6-9],共振压电马达可以获得更高的速度,而谐振式压电马达也被称为压电超声马达^[10],利用压电陶瓷的逆压电效应,将输入的电能量转化为机械能^[11],从而具有响应速度快、无电磁场感应、低速大转矩等优点^[12]。近年来,有关于超声电机的研究内容主要集中于运动方式、摩擦、电路、结构设计与控制等方面^[13-15],影响超声电机质量的定子一体化连接目前多采用有机物黏结的方式,该方式存在精度不高、易老化、连接不紧密等缺点,而焊接方式受限于陶瓷与金属之间较大的物理化学性质差异不易于实现二者的可靠连接,故目前研究当中对电机中压电陶瓷与金属定子之间的连接问题少有涉及。

钎焊是陶瓷与金属连接的常用方式,其主要机理是毛细作用,根据连接之前表面是否进行预金属化处理可分为直接钎焊和间接钎焊。潘瑞等^[16]采用直接钎焊方式使用 AgCuTi 钎料对 2Si—B—3C—N 陶瓷实现自身的良好连接;宋昌宝等^[17]采用 Ti—Ni 高温钎料对 ZrC—SiC 复合陶瓷进行钎焊连接,通过调节钎料成分实现了对界面反应速率的控制。由于采用直接钎焊方式连接压电陶瓷与金属会在连接接头中产生较大的残余应力从而产生裂纹,且连接温度过高会使压电陶瓷失去压电性,因此考虑低温间接钎焊,间接钎焊工艺采用陶瓷表面金属化以及陶瓷钎焊 2 步,陶瓷表面金属化可以改善钎料在母材表面的润湿性。林盼盼等^[18]采用磁控溅射方式对 AlN/P/Al 复合材料及 6061 铝合金表面沉积一层 Ni 层或 Ti/Ni 层以改善母材表面的润湿性。结果表明:金属层与基体间的结合力受磁控溅射功率的影响。目前,有关于压电陶瓷与金属定子的钎焊连接并不多见,因此对压电陶瓷表面金属化进行探究实现压

电陶瓷与金属定子之间的有效连接以提高超声电机质量具有重要意义。

1 实验

1.1 材料

压电陶瓷母材为商用 PZT 压电陶瓷,主要成分为锆酸铅和钛酸铅的二元连续固溶体,试验用金属选用 Ti6Al4V(TC4)钛合金,是一种 $\alpha+\beta$ 型钛合金,成分组成为 Ti-6Al-4V。钎料为电子制造行业中常用的商用钎料 SAC305 预成型焊片,厚度为 50 μm ,主要成分为 Sn96Ag3.0Cu0.5。

1.2 磁控溅射与钎焊连接

磁控溅射 Ti、Ni、Ag 靶纯度均超过 99.995% (质量分数),在进行磁控溅射镀膜试验之前,需对母材进行预处理。首先,采用电火花线切割对将 TC4 合金切割为 5 mm×5 mm×2 mm 尺寸,将切割好的金属母材依次用 200#、400#、800#、1 000#砂纸进行打磨,去除表面污渍及氧化物层,之后将打磨好的金属母材置于无水乙醇中进行超声清洗 2 次,共 30 min。将清洗之后的母材放置于烘干箱中烘干备用。陶瓷母材的切割采用金刚石线切割的方式,尺寸为 5 mm×5 mm×3 mm,将切割好的陶瓷块置于无水乙醇中清洗 4 次,每次 15 min,之后同样放置于烘干箱中烘干备用。

将完成预处理的陶瓷与金属母材放置于磁控溅射装置的样品板上以进行磁控溅射试验。完成母材表面金属化后,将母材与钎料如图 1 所示进行装配后置于桌面式回流焊炉空气氛围下钎焊。

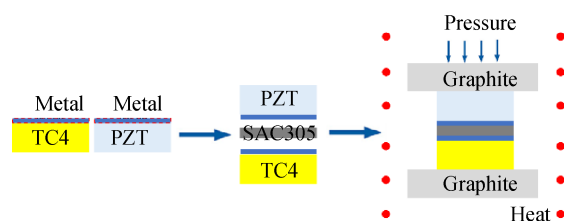


图 1 钎焊试验件装配图

Fig. 1 Assembly drawing of brazing test piece

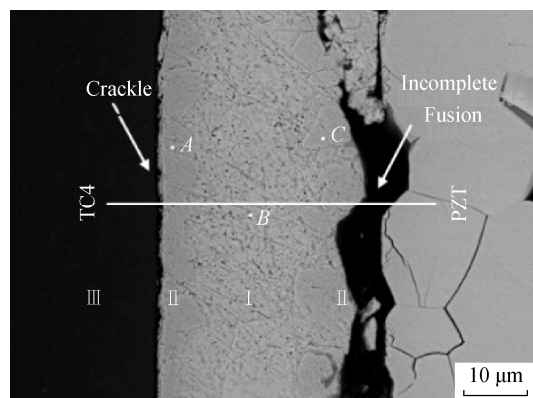
1.3 样品表征

采用 HITACHI 公司的 SU5000 型扫描电子显微镜对接头微观组织进行观察,并使用其自带的 EDS 能谱仪对元素组成进行测定。采用 AG-X Plus 型电子万能试验机测定接头的剪切强度。利用 X 射线衍射来进行样品中的物相分析,从而确定钎焊接头中具体的物相种类。

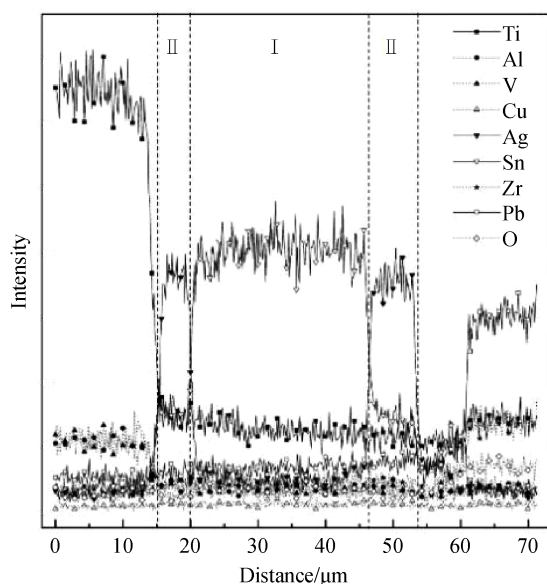
2 不同金属化层对 PZT/TC4 钎焊接头微观组织的影响

2.1 母材表面溅射 Ag 层的接头微观组织

Ag 是压电陶瓷表面常用的电极金属材料, Ag 具有优良的导电性, 同时 SAC305 钎料对 Ag 具有良好的润湿性。通过磁控溅射方式对母材表面进行金属化, 在母材表面沉积一层厚度约为 2 μm 的 Ag 层。之后采用 SAC305 钎料进行母材与金属的钎焊连接。其中, 连接温度 $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温时间 $t=3\text{ min}$, 得到的钎焊接头微观组织如图 2 所示。由图 2 可知, 整个接头主要由 3 个区域构成, III 区为 TC4 钛合金和 PZT 压电陶瓷母材区域; I 区和 II 区构成整个焊缝区域, 厚度约为 30 μm , 其左右 2 侧为靠近母材



(a) Microstructure images



(b) Element line distribution

图 2 母材表面沉积 Ag 层的钎焊接头微观组织

Fig. 2 Microstructure of brazed joint with Ag layer deposited on the surface of base metal

区域的灰色反应层, 厚度约为 5 μm , 中心区域为灰白色的焊缝基体相, 厚度约为 20 μm 。其中, 在焊缝靠近陶瓷侧出现了较大范围的未熔合区域, 同时位于焊缝靠近金属母材侧可以观察到明显的裂纹。

为确定各元素在接头中的分布情况以及钎缝中不同区域的相组成, 对钎缝区域进行横向元素线扫描以及 EDS 点分析, 结果如图 2 以及表 1 所示。

表 1 图 2 中钎缝接头各点能谱分析

Table 1 Energy spectrum analysis results of each point in Fig. 2

Points	x/%			Possible phase
	Sn	Ag	Cu	
A	24.55	75.45		Ag_3Sn
B	99.41	0.39	0.20	$\beta\text{-Sn}$
C	24.34	74.62	1.04	Ag_3Sn

x—Mole fraction.

结果表明, 点 A 与点 C 的 Sn 与 Ag 摩尔数比例接近 1:3, 结合 Sn—Ag 相图, 判断该相为 Ag_3Sn , 为钎缝 2 侧的反应层, 由母材表面的 Ag 与 SAC305 钎料在钎焊过程中反应形成。而钎缝中点 B 处的 Sn 元素含量接近 100%, 判断该处为单一 Sn 元素组成的 $\beta\text{-Sn}$ 相。Sn 为钎料的基体元素, 以 $\beta\text{-Sn}$ 形式存在钎缝中部。

钎焊连接过程中的冶金反应过程可作如下描述 (见图 3): SAC305 钎料与 Ag 层直接接触, 首先, 与 Ag 层反应。陶瓷侧钎料中的 Sn 与 Ag 发生冶金反应生成 Ag_3Sn , 由于在界面处存在浓度梯度, Ag 元素会不断向焊缝中心扩散, Ag_3Sn 层会逐渐变厚。随着焊接时间的延长, Ag 层变薄。由于 Ag 与陶瓷

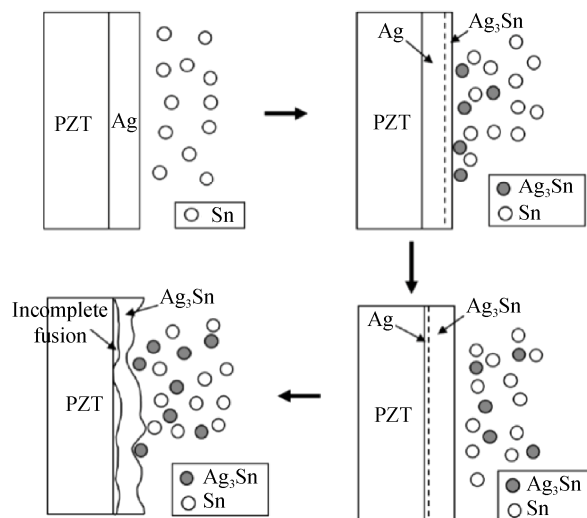


图 3 钎焊过程陶瓷侧界面反应示意图

Fig. 3 Schematic diagram of ceramic side interface reaction in brazing process

直接的结合主要为机械结合力, Ag 更倾向与钎料发生冶金反应, 最终全部和 Sn 反应生成 Ag_3Sn 反应层, 分布在焊缝 2 侧。由于 Ag 层全部反应, 陶瓷母材表面直接与 Ag_3Sn 和液态钎料接触, 而钎料难以直接在陶瓷母材表面润湿, 所以造成大范围的未焊合区域。

金属母材侧的界面反应与陶瓷侧类似, Ag 层与母材的结合力比较差, 难以形成牢靠的表面膜层。最终在钎焊过程中, Ag 层全部与钎料反应, 并脱离母材表面, 最终钎料无法完成对母材表面的润湿。这与焊缝界面在金属母材侧出现裂纹的现象所吻合。

2.2 母材表面溅射 Ti/Ag 层的接头微观组织

采用母材表面单独溅射 Ag 的方式, 由于其与母材的结合力较差, 钎焊过程中金属化层易脱离母材表面从而出现较大范围的未熔合区域, 因此考虑选用与母材结合力更好的活性金属元素。选用连接陶瓷与金属的常用活性元素 Ti 作为母材表面金属化膜层, 可有效提高金属化界面与母材的连接效果, 同时为防止 Ti 氧化, 在 Ti 层表面沉积 1 层厚度为 100 nm 的 Ag 层, 采用 SAC305 作为钎料对陶瓷母材与金属进行钎焊连接, 在钎焊温度 $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、保温时间 $t=3\text{ min}$ 条件下, 得到的钎焊接头微观组织及元素面分布情况如图 4 所示。

由图 4 可知, 接头分为 4 个区域, 金属和陶瓷母材分布于 2 侧构成 III 区和 IV 区, 在钎缝 2 侧可以观察到 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右的黑色反应层, 这一区域为 II 区, 钎缝中心区域为灰色基体相和灰白色条状相, 根据以上分析判断灰色基体为 $\beta\text{-Sn}$, 灰白色条状相为 Ag_3Sn 相, 二者共同组成 I 区, 钎缝整体宽度约为 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。在 I 区与 II 区的界面处, 存在一定的未焊合区域, 接头成型并不完整。结合接头元素面分布情况可知, Sn 元素为钎缝中的基体元素, 其大量分布在 I 区, Ag 元素在钎缝 2 侧边缘处形成了厚度较薄的反应层, 并呈条状在 I 区大量分布, Ti 元素基本分布于 II 区域, 形成了较为明显的含 Ti 层。未焊合区域位于 Ag 层与 Ti 层的交界处, 而 Ti 层母材结合强度较高, Ti 层与母材处结合紧密并未出现裂纹等缺陷, 故 Ti 元素与陶瓷母材的结合强度可以满足要求。文献[19]表明, Ti 与 Ag 很难形成金属间化合物, Ag 层与 Ti 层之间并未形成化学键, 二者之间的结合力不强。在钎焊过程中, Ag 层首先与 SnAgCu 钎料反应生成 Ag_3Sn , 由于存在浓度梯度, 随着时间的延长, Ag 会逐渐向钎缝中心区域扩散反

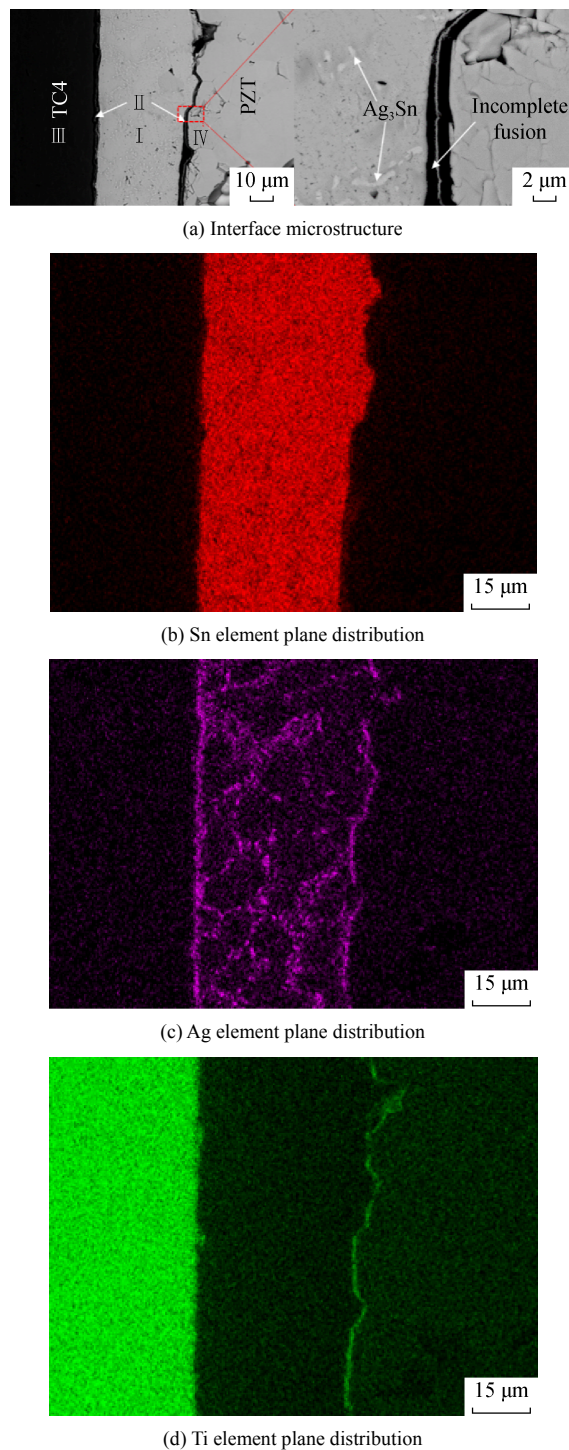


图 4 母材表面沉积 Ti/Ag 层的钎焊接头微观组织
Fig. 4 Microstructure of brazed joint with Ti/Ag layer deposited on the surface of base metal

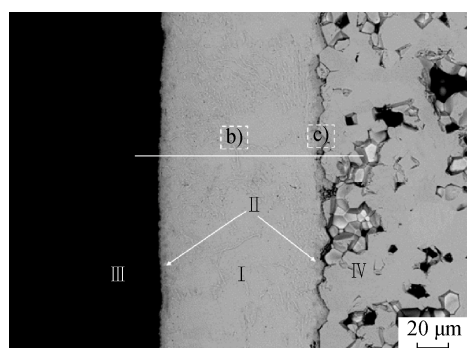
应, 当 Ag 层大部分与 SnAgCu 钎料反应后, Ag 层逐渐脱离 Ti 层, 从而导致钎焊接头出现了大范围的未焊合区域。因此, Ti 层与陶瓷母材之间结合力强, 二者之间可以形成紧密的结合, 在 Ti 层与陶瓷母材界面并未发现裂纹等缺陷。但是 Ag 层与 Ti 层之间的结合力不强, 二者的结合位置是薄弱地带。在钎

焊过程中, Ag 层容易从 Ti 层上脱落, 造成接头出现大范围的未焊合区域。

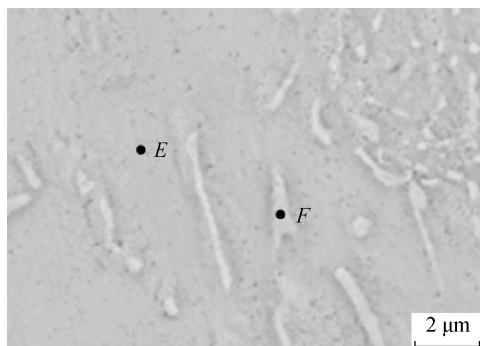
2.3 母材表面溅射 Ni/Ag 层的接头微观组织

选用复合金属结构对母材表面进行磁控溅射镀膜时, 除考虑镀层金属与母材之间的连接性之外, 还要保证镀层之间的连接性以实现过渡。因此选用对 Ag 结合力更好的 Ni, 在母材表面沉积 1 层厚度约为 $1\ \mu\text{m}$ 左右的 Ni 金属化层, 由于 Ni 易被氧化选择在 Ni 层表面沉积厚度约为 100 nm 的 Ag 层, 以防止 Ni 被氧化。

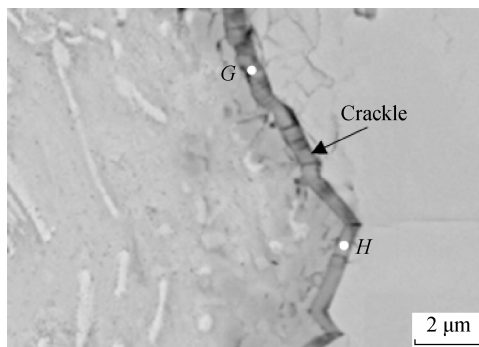
采用 SAC305 对陶瓷与母材进行钎焊, 温度 $T=250\ ^\circ\text{C}$, 保温时间 $t=3\ \text{min}$, 得到钎焊接头微观组织如图 5 所示。



(a) SEM photograph



(b) Local amplification in Fig. 5(a)



(c) Local amplification in Fig. 5(a)

图 5 母材表面沉积 Ni/Ag 层的钎焊接头微观组织

Fig. 5 Microstructure of brazed joint with Ni/Ag layer deposited on the surface of base metal

由图 5 可知, 钎焊接头可分为 4 个区域, 2 侧分别为 TC4 钛合金与 PZT 压电陶瓷, 2 侧母材构成 III 区; I 区与 II 区为钎缝区域, 其中: II 区分布于 2 侧, 为较薄的 1 层灰色反应层, 厚度为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$; 钎缝中心区域为 I 区, 由灰白色基体相组成, 在基体相中包含一些浅灰色的长条相。

结合接头区域线扫描结果可知(见图 6), 金属母材中的 Ti 元素含量在母材与焊缝的界面处发生突变, 含量快速下降, 可见金属母材与钎料之间的反应并不明显。同时在陶瓷 1 侧的 Pb 元素的变化也比较明显说明陶瓷母材在钎焊过程中并未发生明显的元素扩散情况。Ni 元素主要存在于焊缝 2 侧的 II 区, 而 Sn 元素在 I 区大量分布, 判断焊缝 2 侧深灰色反应层为母材表面的 Ni 层与钎料反应所生成的反应层, 并对钎缝进行 EDS 元素点分析以及 XRD 扫描测试以确定物相成分。

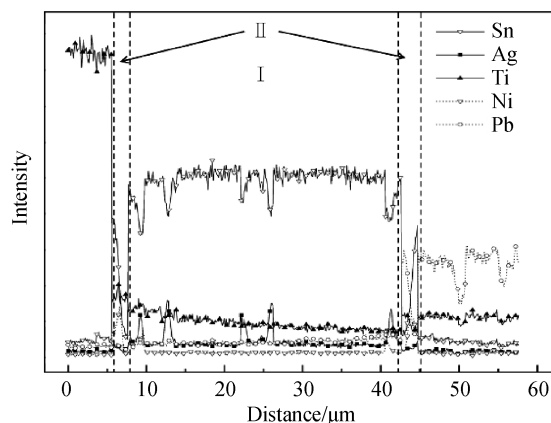


图 6 钎焊接头线扫描结果

Fig. 6 Element line scanning of brazed joints

根据 EDS 点分析结果(表 2)可以看出, 钎缝 2 侧存在较为明显的反应层, 钎缝基体区域呈灰色, 同时在陶瓷侧存在一定裂纹。对点 E 进行 EDS 能谱分析, 可知其为钎料中的 Sn 在钎焊过程中所形成的 $\beta\text{-Sn}$ 相。在焊缝各个区域都存在着大量的浅灰色条状相, 根据分析可以确定, 该物相主要是由 Ag 与 Sn 组成的 Ag_3Sn 。在焊缝 2 侧均存在一层深色反应层, 焊缝 2 侧的反应层主要由 Ni、Cu、Sn 这 3 种元素所构成。反应层中存在着 2 种不同的相, 对这 2 种相分别进行能谱分析, 点 G 处的 Ni 与 Sn 元素摩尔个数比接近 3:1, 故反应层中颜色较深的相可能为 Ni_3Sn 。点 H 处的 Sn 元素含量相对较高, 其次为 Ni 元素, 推测该处为另一种 Ni-Sn 相。结合钎焊接头界面 XRD 结果(见图 7)可确定点 G、点 H 相分别为 Ni_3Sn 与 Ni_3Sn_4 。综上所述, 在母材表面沉积 Ni

层和 Ag 层的方式可以显著改善接头的连接效果,但仍然有裂纹存在。接头界面组织为 TC₄/Ni-Sn/Ag₃Sn/ β -Sn/Ag₃Sn/Ni-Sn/PZT。

表 2 图 5 中钎缝接头各点能谱分析

Table 2 Energy spectrum analysis results of each point in Fig. 5

Points	x/%				Possible phase
	Sn	Ag	Cu	Ni	
E	99.42	0.18	0.21	0.19	β -Sn
F	24.70	74.54	0.38	0.38	Ag ₃ Sn
G	28.38	0.44	1.56	69.62	Ni ₃ Sn
H	58.25	0.88	3.25	37.62	Ni-Sn

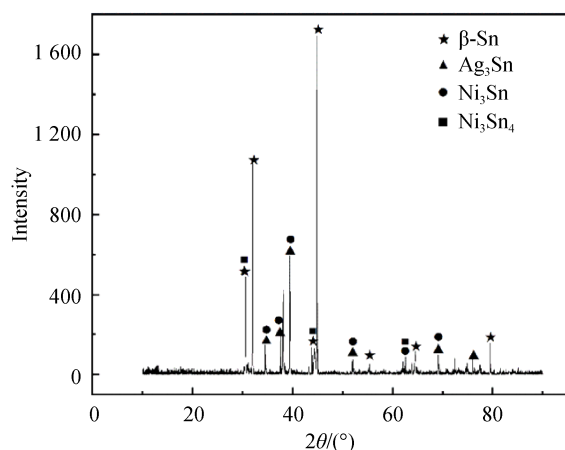


图 7 钎焊接头界面的 XRD 谱

Fig. 7 XRD pattern of brazing joint interface

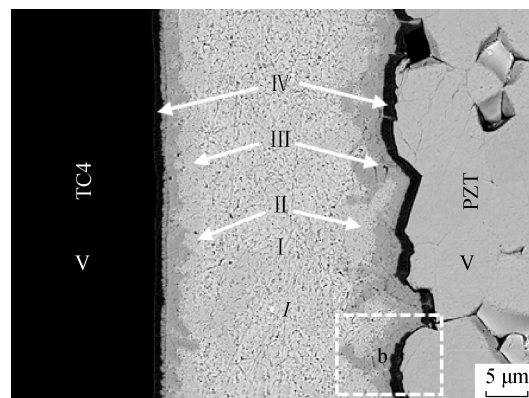
2.4 母材表面溅射 Ti/Ni/Ag 层的接头微观组织

Ti 作为活性金属可与 PZT 陶瓷与 TC4 金属母材之间形成较为紧密的结合,但 Ag 与 Ti 层之间的结合力较差,可选用 Ni 作为母材与金属化层之间的过渡金属以提升复合金属层之间的结合力。Ag 层作为外侧焊接层,与钎料直接接触并发生冶金反应,同时可保护内部 Ti、Ni 不被空气氧化,因此母材表面的预金属化选用复合金属层即母材/Ti/Ni/Ag 结构。

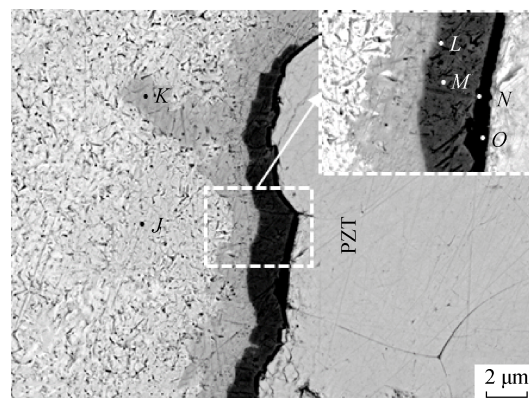
用磁控溅射方式在陶瓷与金属母材表面依次沉积 200 nm Ti、2 μ m Ni 以及 2 μ m Ag,用 SAC305 钎料对 PZT 压电陶瓷与 TC4 钛合金进行钎焊连接,钎焊温度 $T=250$ $^{\circ}\text{C}$,保温时间 $t=1$ min,得到的钎焊接头微观组织如图 8 所示。

由图 8 可知,该钎焊接头成型较为良好,不存在裂纹与未焊合等缺陷。由中部至外侧可划分为 5 个区域,其中: V 为陶瓷与金属母材; I-IV 共同组成了钎缝区域; I 区位于钎缝中心区域,为灰白色基体相,其厚度约占钎缝整体厚度的 1/2;从 I 区向

2 侧发展存在不同的连续反应层,其平均厚度为 2~3 μ m 且 II 区的反应层有向钎缝中心扩散的趋势; III 区位于 II 的外侧,由深灰色的连续反应层组成;最外侧区域为 IV 即钎缝与母材过渡位置,其为黑色反应层,由于元素颜色衬度关系与 TC4 颜色较为接近均表现为黑色,故 PZT 陶瓷侧的 IV 区并不是裂纹或未焊合,厚度约为 2 μ m。对钎焊接头进行元素线分布扫描如图 7 所示。由图 9b 可以看出,陶瓷母材中的 Zr, Pb 元素并未发生明显的扩散。故推测钎焊过程中陶瓷并未直接与钎料发生冶金反应。由图 9c 可以看出, Sn 元素主要存在于 I 区中,在 I 区与 II 区的界面处含量发生突变,含量降低,而在 III 区中 Sn 的含量又开始增多,但 Sn 元素几乎没有出现在 IV 区。与 Sn 元素相反, Ag 元素在 I 区中的含量要少于 II 区, Ag 元素没有在 III 区和 IV 区中发现。根据图 9d, Ni 元素主要存在与 III 区和 IV 区,且 Ni 元素在 IV 区的含量要高于 III 区。Ti 元素在焊缝其它区域基本不存在, Ti 元素在 IV 区的含量显著高于其它区域。



(a) SEM photograph



(b) Local amplification in Fig. 8 (a)

图 8 母材表面沉积 Ti/Ni/Ag 的钎焊接头微观组织
Fig. 8 Microstructure of brazed joint with Ti/Ni/Ag layer deposited on the surface of base metal

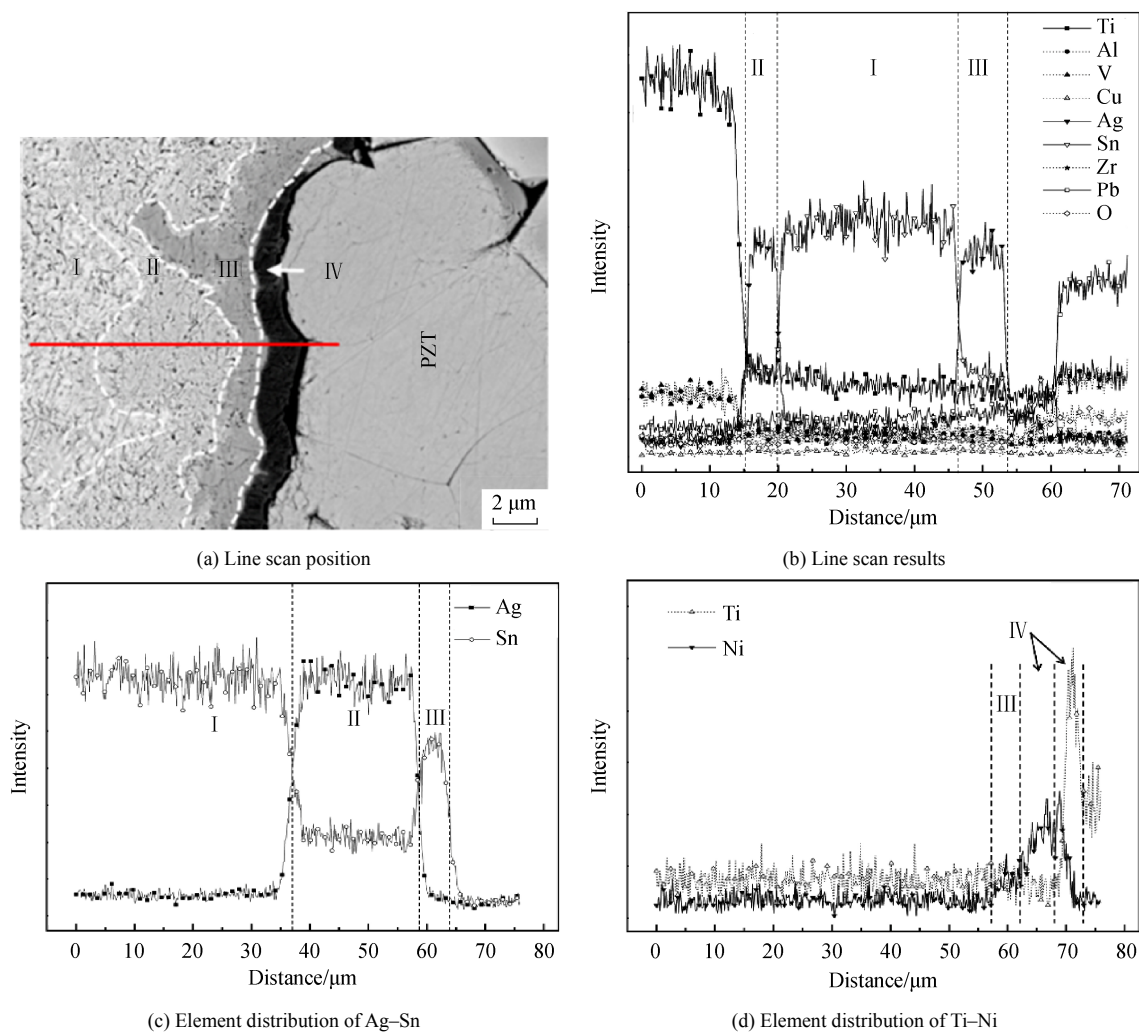


图9 钎焊接头组织陶瓷侧线扫描结果

Fig. 9 Microstructure of brazed joint and lateral scanning results of ceramic

为进一步确定焊缝中不同区域中的具体成分,对焊缝不同区域进行 EDS 能谱分析并对钎焊接头进行 XRD 分析,分析结果如表 3 与图 10 所示。由表 3 与图 10 可见:点 *I* 处为焊缝中心区域的基体相,点 *I* 主要为 Sn 元素,为钎料中基体元素 Sn 形成的 β -Sn 相;点 *J* 位于 II 区灰色的反应层区域,主要由 Sn 元素和 Ag 组成,且 Ag:Sn 的摩尔数比约为 3:1,故点 *J* 处为 Ag_3Sn 相;点 *K* 在 III 区中,主要含有 89.05% (摩尔分数) Sn 和 9.44% Ni,根据 Ni—Sn 相图可知,Sn 元素含量较多时, Ni—Sn 主要产物为 Ni_3Sn_4 ,因此,点 *K* 的可能相为 Ni_3Sn_4 和 β -Sn。IV 区主要由 2 层反应层所组成,根据图 9d 可以确定,IV 区中的 Ni 元素从左到右先增加后减少,而 Ti 元素则是逐渐增多。对 IV 区不同位置进行 EDS 能谱分析,点 *L* 处位于 III 区与 IV 区的交界处,点 *L* 处含有 15.19%Sn 和 80.23%Ni,根据 Ni—Sn 相图以及钎焊接头 XRD 扫描结果,该处主要相组成为 Ni_3Sn 与

Ni。点 *M* 中主体元素为 Ti,说明点 *L* 处是未与钎料反应的 Ni 层。点 *N* 中 Ni:Ti 的摩尔数比约为 1:2,根据 Ni—Ti 相图与 XRD 结果可知,此处相为 Ti_2Ni 。点 *O* 中 Ti 元素含量增长到 70.16%,Ni 含量降低至 25.44%,根据 Ni—Ti 相图与 XRD 扫描结果判断为 α -Ti 和 Ti_2Ni 。

表3 钎缝接头各点 EDS 能谱分析结果

Table 3 Energy spectrum analysis results of each point

Points	x/%					Possible phase
	Sn	Ag	Cu	Ni	Ti	
<i>I</i>	99.01	0.37		0.61		β -Sn
<i>J</i>	24.31	75.52	0.17			Ag_3Sn
<i>K</i>	89.05	0.94	0.47	9.44	0.10	$\text{Ni}_3\text{Sn}_4\beta$ -Sn
<i>L</i>	15.19	0.15	0.23	80.23	4.18	$\text{Ni}_3\text{Sn}, \text{Ni}$
<i>M</i>	8.16	0.10	0.31	90.27	1.16	Ni
<i>N</i>	4.63	0.18	0.35	37.82	57.02	Ti_2Ni
<i>O</i>	3.91	0.34	0.15	25.44	70.16	α -Ti, Ti_2Ni

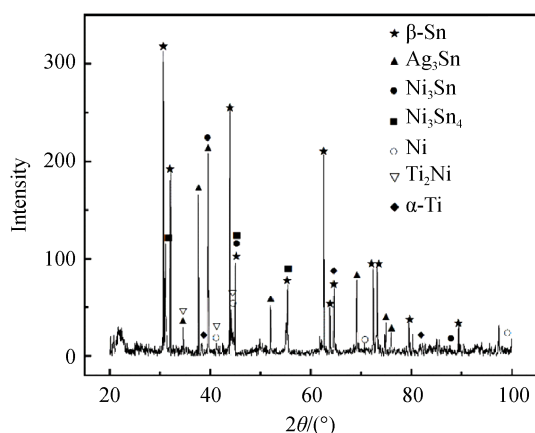


图 10 钎焊接头界面 XRD 谱

Fig. 10 XRD pattern of brazing joint interface

综上所述,在陶瓷侧接头,界面微观组织结构: β -Sn/Ag₃Sn/ β -Sn+Ni₃Sn₄/Ni₃Sn+Ni/Ti₂Ni/Ti₂Ni+ α -Ti/PZT 压电陶瓷。

3 不同金属化层对 PZT/TC4 钎焊接头性能的影响机理

对采用不同金属化层对母材表面预金属化的接头进行力学测试。图 11 为不同金属化层下的接头剪切强度,其中,钎焊温度均为 $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$,保温时间 $t=1\text{ min}$ 。由图 11 可见,不同金属化层对接头力学性能的影响十分显著。

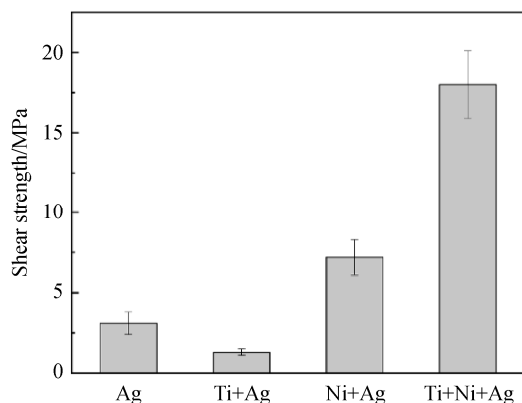


图 11 不同金属化层下的接头剪切强度

Fig. 11 Shear strength of joints under different metallization layers

当金属化层结构为 Ni/Ag 时,接头剪切强度为 7.2 MPa,当母材表面金属化层结构为 Ti/Ag 层时,接头强度最低为 1.3 MPa。根据不同的金属层对应的剪切强度变化并结合微观组织分析可知:Ag 与母材之间的结合力差是钎焊接头强度低的重要原因,且断裂性质基本为脆性断裂,接头剪切强度很低,只

有 3.1 MPa。Ni 与母材之间的结合力较强,且 Ni 的加入对接头剪切强度的提升较为明显。Ti 虽然可以与母材之间形成紧密的结合,但由于 Ti 与 Ag 的结合力较差,在二者之间产生较大范围的未焊合区域,因此接头的剪切强度未能得到提升。

当选择金属化层为 Ti/Ni/Ag 结构、Ti 层厚度为 200 nm、Ni 层厚度为 1 μm 时,接头的剪切强度得到了显著提升,达到了 18 MPa,这是因为部分 Ti 原子可以夺取 PZT 压电陶瓷中的 O 而在其表面形成氧化物,这些氧化物在陶瓷母材表面呈网状结构分布^[20],而金属化层原子位于网状结构之中,即 Ti 的氧化物形成了过渡骨架结构,提高了金属化层在陶瓷表面的结合力。

结合以上分析可知,钎焊过程所发生的冶金反应如下(图 12): 1)钎焊过程初期,Sn 首先与 Ag 层反应生成 Ag₃Sn 相,同时 Ni 层与 Ti 层之间发生扩散反应,在二者界面处反应生成 Ti₂Ni,当 Ag 层全部与 Sn 反应生成 Ag₃Sn 后,Sn 扩散至 Ni 层附近,二者反应生成 Ni—Sn 化合物,在靠近 Ni 层的位置 Ni 的浓度较高,主要是 Ni₃Sn 相和 Ni₃Sn₂ 相,在远离 Ni 层的位置 Sn 的浓度较高,且 Ni—Sn 相中, Ni₃Sn₄ 的反应 Gibbs 自由能最低,因而 Ni₃Sn 相和 Ni₃Sn₂ 相将会转变为 Ni₃Sn₄ 相; 2)随着保温时间的继续延长, Ni 层逐渐被 Sn 消耗殆尽, Ni 层将全部转变为 Ni—Sn 相,此时 Sn 元素扩散至 Ti—Ni 相附近。Sn 元素与 Ti₂Ni 反应, Sn 元素夺取 Ti₂Ni 相中的 Ni 元素生成 Ni—Sn 相, Ti 元素将重新转变为 α -Ti。

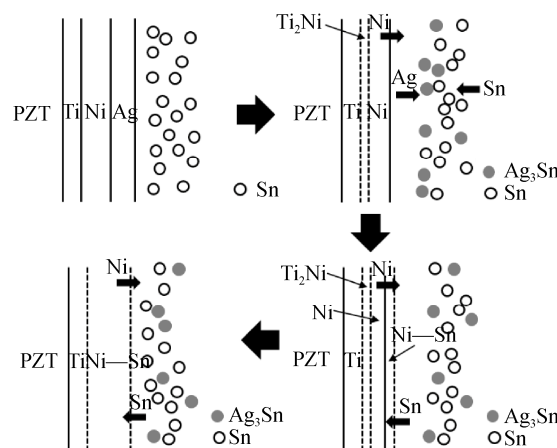


图 12 钎焊过程陶瓷侧界面反应

Fig. 12 Ceramic side interface reaction during brazing

4 结论

1) Ag 层可提高 SAC305 钎料在母材表面的润湿性,且与钎料反应的主要产物为 Ag₃Sn,但 Ag 与

母材之间的结合力较差, 易在结合处出现开裂、未焊合情况。Ti 层与母材之间可以形成紧密的结合, 界面不存在开裂、未焊合等缺陷, 但在钎焊过程中 Ti 与 Ag 的结合力较差, 易在二者之间发生开裂。Ni 层与母材的结合力相较于 Ag 层更强, 且与 Ag 的结合性强于 Ti, 可一定程度上提升接头可靠性, 但 Ni 与母材之间仍存在少量的裂纹。

2) 选择 Ti/Ni/Ag 复合金属化层对母材表面进行金属化, 可提高金属化层与母材之间的结合力并实现 PZT 陶瓷母材与 TC4 合金之间的有效连接。连接界面微观组织结构为 $\beta\text{-Sn}/\text{Ag}_3\text{Sn}/\beta\text{-Sn}+\text{Ni}_3\text{Sn}_4/\text{Ni}_3\text{Sn}+\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{Ni}/\text{Ti}_2\text{Ni}+\alpha\text{-Ti}/\text{PZT}$ 。该界面结构相较于 Ag、Ti/Ag 以及 Ni/Ag, 界面组织成型良好, 不存在开裂与未焊合等现象, 界面层间金属过渡稳定且可与钎料发生稳定的冶金反应, 接头剪切强度提升幅度超过 100%。因此进行 PZT 压电陶瓷与 TC4 合金间接钎焊时, 母材表面预金属化选用母材/Ti/Ni/Ag 结构。

参考文献:

- [1] LIU W F, LU C, Li S T. Prospective of $(\text{BaCa})(\text{ZrTi})\text{O}_3$ lead-free piezoelectric ceramics[J]. Crystals, 2019, 9(3): 179.
- [2] WANG J T, YIN W, YANG Z G, et al. Design and experimental performance of a low-frequency piezoelectric motor based on inertia drive[J]. Sens Actuat A: Phys, 2020, 304: 111854.
- [3] YAN S, SUN C, CUI Q, et al. Dielectric, piezoelectric and dc bias characteristics of Bi-doped PZT multilayer ceramic actuator[J]. Mater Chem Phys, 2020, 255: 123605.
- [4] LI H L, ZHANG Y, ZHOU J J, et al. Phase structure and electrical properties of $x\text{PZN}-(1-x)\text{PZT}$ piezoceramics near the tetragonal/rhombohedral phase boundary[J]. Ceram Inter, 2015, 41(3): 4822–4828.
- [5] 黄翔. PZT基压电陶瓷的结构、性能及多层器件研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2019.
HUANG Xiang. Structure, properties and multilayer devices of PZT-based piezoelectric ceramics (in Chinese, dissertation). Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2019.
- [6] DENG J, LIU Y, LIU J, et al. Development of a planar piezoelectric actuator using bending-bending hybrid transducers[J]. IEEE T IND Electron, 2019, 66(8): 6141–6149.
- [7] XU D, LIU Y, SHI S, et al. Development of a nonresonant piezoelectric motor with nanometer resolution driving ability[J]. IEEE–Asme T Mech, 2018, 23(1): 444–451.
- [8] LIU Y, WANG L, GU Z, et al. Development of a two-dimensional linear piezoelectric stepping platform using longitudinal-bending hybrid actuators[J]. IEEE T IND Electron, 2019, 66(4): 3030–3040.
- [9] MOHAMMAD T, SALISBURY S P. Design and assessment of a Z-axis precision positioning stage with centimeter range based on a piezoworm motor[J]. IEEE–Asme T Mech, 2015, 20(5): 2021–2030.
- [10] TIAN X Q, QUAN Q Q, WANG L, et al. An inchworm type piezoelectric actuator working in resonant state[J]. IEEE Access, 2018, 6: 18975–18983.
- [11] LIU Y, CHEN W, LIU J, et al. A high-power linear ultrasonic motor using bending vibration transducer[J]. IEEE T Ind Electron, 2013, 60(11): 5160–5166.
- [12] 陈建毅, 林星陵. 新型直线超声波电动机的研究进展[J]. 微特电机, 2016(44): 97–101.
CHEN Jianyi, LIN Xingling. Small Spe Electr Mach(in Chinese), 2016(44): 97–101.
- [13] WATSON B, FRIEND J, YEO L. Piezoelectric ultrasonic micro/milli-scale actuators[J]. Sens Actuator A Phys, 2009, 152(2): 219–233.
- [14] LU D H, LIN Q X, CHEN B X, et al. A single-modal linear ultrasonic motor based on multi vibration modes of PZT ceramics[J]. Ultrasonics, 2020, 107: 106158.
- [15] TIAN X, LIU Y, DENG J, et al. A review on piezoelectric ultrasonic motors for the past decade: classification, operating principle, performance, and future work perspectives[J]. Sens Actuat A Phys, 2020, 306: 111971.
- [16] 潘瑞, 林铁松, 何鹏, 等. AgCuTi钎料钎焊2Si–B–3C–N陶瓷接头的微观组织及力学性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(12): 1719–1725.
PAN Rui, LIN Tiesong, HE Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(12): 1719–1725.
- [17] 宋昌宝, 林铁松, 何鹏, 等. Ti–Ni钎料钎焊连接ZrC–SiC复合陶瓷接头的界面组织[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(3): 298–303.
SONG Changbao, LIN Tiesong, HE Peng, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(3): 298–303.
- [18] 林盼盼, 马典, 李昊岳, 等. AlN_p/Al 复合材料与6061Al低温连接组织演变机理及力学性能[J]. 材料工程, 2020, 48(10): 133–140.
LIN Panpan, MA Dian, LI Haoyue, et al. J Mater Eng(in Chinese), 2020, 48(10): 133–140.
- [19] 张斌斌. Ti–Ag基合金的组织结构与生物性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
ZHANG Binbin. Microstructure and biological properties of Ti–Ag based alloys for biomedical applications (in Chinese, dissertation). Harbin: Harbin Engineering University, 2011.
- [20] 何梅. PZT压电陶瓷磁控溅射金属化的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
HE Mei. Study of sputtering metallization of PZT piezoelectric ceramic (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2015.