

SiC 陶瓷真空钎焊接头显微组织和性能

Microstructure and Mechanical Property of Vacuum Brazed SiC Ceramic Joint

冯广杰,李卓然,朱洪羽,徐 慨

(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)

FENG Guang-jie, LI Zhuo-ran, ZHU Hong-yu, XU Kai

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 在高真空条件下采用 Ti-35Zr-35Ni-15Cu(质量分数/%)钎料对 SiC 陶瓷进行了钎焊连接,研究了接头界面组织的形成过程以及工艺参数对接头性能的影响。结果表明:钎料与 SiC 陶瓷发生了复杂的界面反应,生成了多种界面产物。当钎焊温度为 960℃,保温时间为 10min 时, SiC 陶瓷侧形成了连续的 TiC 和 $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ 层,同时 $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ 向钎缝中心生长呈长条状。SiC 陶瓷到接头钎缝中心的显微组织依次为: SiC/TiC/ $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ /Zr(s,s)/Ti(s,s) + $Ti_2(Cu, Ni)/(Ti, Zr)(Ni, Cu)$ 。钎焊温度为 960℃,保温时间为 30min 时,长条状的 $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ 贯穿了整个接头。钎焊接头强度随着钎焊温度的升高和钎焊时间的延长都呈现先增大后减小的趋势。当钎焊温度为 960℃,保温时间为 10min 时,接头的剪切强度最高,达到了 110MPa。

关键词: SiC 陶瓷;真空钎焊;显微组织;剪切强度

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.01.001

中图分类号: TG454 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)01-0001-05

Abstract: SiC ceramic was brazed in vacuum with Ti-35Zr-35Ni-15Cu (mass fraction/%) filler metal. The formation of interfacial structure and effects of technological parameters on joint shear strength were studied. The results show that a series of interface products form owing to the complex interface reactions between the SiC ceramic and filler metal. When the brazing temperature is 960℃ for 10min, TiC and $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ layers form on the SiC ceramic side. $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ grows towards to the middle of the joint and shows a long strip shape. Microstructure from SiC ceramic to the middle of the joint can be indicated as SiC/TiC/ $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ /Zr(s,s)/Ti(s,s) + $Ti_2(Cu, Ni)/(Ti, Zr)(Ni, Cu)$. When the brazing temperature is 960℃ for 30min, long strip shape $Ti_5Si_3 + Zr_2Si$ runs through the entire joint. Shear strength of the brazed joint firstly increases then decreases with the rising of the brazing temperature and holding time. The maximum shear strength of the joint with 110MPa is obtained at brazing temperature 960℃ for 10min.

Key words: SiC ceramic; vacuum brazing; microstructure; shear strength

SiC 陶瓷材料具有较高的硬度、强度和热传导能力,较低的线膨胀系数以及较好的热稳定性、耐磨性、耐腐蚀性和抗蠕变性^[1-3],是一种理想的高温耐蚀材料,并广泛应用于密封材料、研磨介质、防弹板、喷嘴、磁力泵泵件、高温耐蚀部件等。SiC 陶瓷材料虽然性能优异,但其自身的脆性使复杂工件的加工变得困难,严重制约了其应用的进一步拓展。为了解决这一问题,目前人们通常将 SiC 陶瓷制成简单部件,再通过 SiC 陶瓷自身或与其他材料进行连接间接组成复杂工件,以最大程度地发挥其性能的优势^[4,5]。

目前, SiC 陶瓷有多种连接方法,如钎焊^[6,7]、扩散

焊^[8]、局部过渡液相连接^[9]和自蔓延连接^[10]等。由于 SiC 陶瓷的化学稳定性较高,原子扩散速率较慢,其扩散连接需要较高的温度和很长的保温时间。宋昌宝等^[8]采用 Ti 活性中间层对 ZrC-SiC 复合陶瓷进行了扩散连接,利用活性元素 Ti 与陶瓷反应在 20MPa 及 1000℃保温 30min 条件下获得了良好的接头。Locatelli 等^[9]用 Cu-Au-Ti/Ni/Cu-Au-Ti 复合中间层在 950℃下对 SiC 进行局部过渡液相连接,发现接头强度的分散性很大,少量接头中出现了陶瓷与中间层的不良接触,接头室温强度最高达 390MPa,最低为 130MPa。相对于其他连接方法,钎焊连接比较成熟,

在钎料中添加活性元素可以明显改善钎料在陶瓷上的润湿性^[11-13]。钎焊过程中,钎料熔化可以明显提高原子活性,促进界面反应的发生^[14,15],缩短保温时间。因此,钎焊连接具有连接接头性能稳定、可靠性高、适用面广等优点。本工作采用活性钎料 Ti-Zr-Ni-Cu 对 SiC 陶瓷进行了真空钎焊,研究了界面组织结构及其反应机理,并分析了工艺参数对界面微观组织以及接头性能的影响。

1 实验材料与方法

实验所用母材为反应烧结 SiC 陶瓷,其微观组织如图 1 所示,图中白色相为 Si,灰黑色相为 SiC。连接所用钎料化学成分为 Ti-35Zr-35Ni-15Cu(质量分数/% ,下同)。在连接前,首先将 SiC 陶瓷切割成 25mm×8mm×7mm,10mm×8mm×7mm 两种尺寸,分别用作强度试样和金相试样。SiC 陶瓷钎焊设备为辐射加热真空扩散焊机,钎焊工作室真空度可达 1.33×10^{-4} Pa,连接后采用扫描电子显微镜(SEM, S-4700)对接头显微组织形貌进行观察,并进行局部区域能谱分析,确定接头的界面组织和结构。利用电子万能试验机(INSTRONMODEL 1186)对接头进行剪切实验,从而获得接头的室温剪切强度。

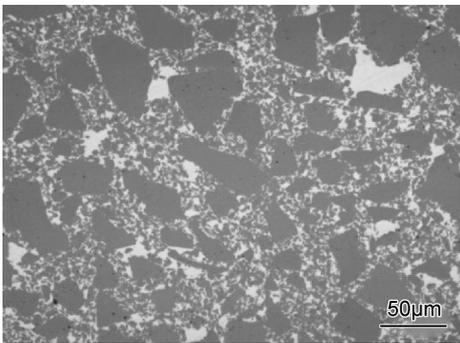


图 1 SiC 陶瓷的显微组织 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of SiC ceramic microstructures

2 结果与讨论

2.1 SiC 钎焊接头的显微组织

在钎焊温度 960℃,保温时间 10min 条件下,利用 Ti-35Zr-35Ni-15Cu 对 SiC 陶瓷进行真空钎焊连接,图 2 为钎焊接头的显微组织形貌。可以看出,钎焊接头界面良好,接头中并不存在裂纹、微孔等缺陷,钎料与 SiC 陶瓷间产生了明显的界面层,形成了较好的结合。

对接头显微组织进行观察,可将钎焊接头连接区大致分为三个区域,即靠近 SiC 陶瓷较薄反应层区,称

为 A 层;钎缝中心含有块状组织的区域称为 C 层;A 层及 C 层之间含有条状组织的区域称为 B 层(如图 2 所示)。对界面生成产物分析发现,钎焊接头中共含有六种组织:紧邻 SiC 陶瓷沿界面连续分布的黑色薄层 1;与 1 相邻相对较厚的灰色层状组织 2;沿钎缝界面断续分布的灰白色层状组织 3;钎缝中部大块状深灰色相 4;钎缝中部剩余浅灰色相 5 以及由钎缝界面向内部生长的条状灰色相 6。结合上述分析可知,接头区域 A 层含有相 1;B 层中包含相 2,3;C 层中包含相 4,5,6。

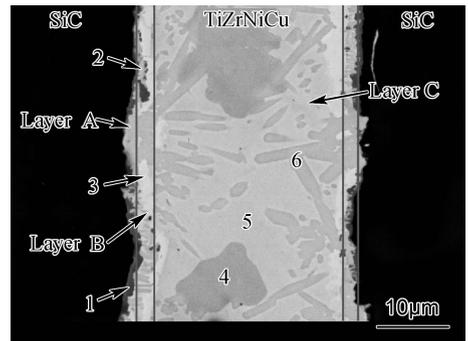


图 2 SiC 陶瓷真空钎焊接头微观组织

Fig. 2 Microstructures of SiC ceramic vacuum brazed joint

对 SiC 陶瓷钎焊接头进行相分析,利用 EDS 对接头中各相区进行能谱分析,给出了接头各相的平均化学组成,结果如表 1 所示。由能谱分析结果可知,A 层中薄层相 1 主要含有 Ti,C 两种元素,且原子比接近 1:1,初步确定为 TiC。深灰色层状组织 2 主要含有 Si, Ti 和 Zr,结合 Ti-Si 二元相图和 Zr-Si 二元相图,初步确定为 Ti_5Si_3 与 Zr_2Si 的混合物。

表 1 钎焊接头 EDS 能谱分析(原子分数/%)

Table 1 EDS analysis of the brazed joint(atom fraction/%)

Phase region	C	Si	Zr	Ti	Ni	Cu	Possible phase
1	49.30	2.20	2.00	46.00	0.03	0.02	TiC
2	5.50	48.20	24.30	22.30	0.10	0.10	$Ti_5Si_3 + Zr_2Si$
3	5.10	12.10	49.70	28.60	2.10	2.40	Zr(s,s)
4	0.30	1.20	5.80	50.10	22.50	20.10	$Ti(s,s) + Ti_2(Ni,Cu)$
5	0.10	2.90	32.10	22.50	21.50	20.90	$(Ti,Zr)(Ni,Cu)$
6	0.20	42.30	25.70	23.50	4.00	4.30	$Ti_5Si_3 + Zr_2Si$

B 层中呈层状断续分布的白色组织 3,主要含有 Zr 和少量 Ti,且颜色越亮的区域 Zr 原子含量越大,由 Ti-Zr 二元相图可知,在低于 1500℃ 的温度范围内 Ti, Zr 可固态扩散互溶,初步确定为 Ti 元素的 Zr 基固溶体,记为 Zr(s,s)。C 层块状深灰色相 4 中主要含有

Ti, Cu, Ni, 根据 Ti-Cu-Ni 三元合金相图, Ti, Cu, Ni 会发生共晶反应: $L \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu} + \text{Ti}_2\text{Ni}$, 但由能谱分析结果可知相 4 中 Cu, Ni 元素含量高于 Ti-Cu-Ni 三元共晶 Ti-10.2Cu-20.1Ni 中的元素含量, 因此推测此处发生了过共晶反应, 故深色块状组织 4 可能为过共晶产物 $\text{Ti}(s, s)$, Ti_2Cu 和 Ti_2Ni 的混合物。白色组织 5 中 Ti 元素含量减少, Zr 元素含量提高, Cu 元素和 Ni 元素含量基本不变, 推测该组织区为 ZrCu , ZrNi , TiCu 和 TiNi 的混合物, 即钎料层残余的未参加反应的 TiZrNiCu 钎料, 记作 $(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{Ni}, \text{Cu})$ 。条状化合物组织 6 是从 B 层中的层状组织 2 向内生长出来的, 结合能谱分析结果可知, 与 B 层化合物 2 成分基本相

同, 推测依然为 Ti_5Si_3 与 Zr_2Si 。综上所述, SiC 陶瓷到接头钎缝中心的显微结构依次为: $\text{SiC}/\text{TiC}/\text{Ti}_5\text{Si}_3 + \text{Zr}_2\text{Si}/\text{Zr}(s, s)/\text{Ti}(s, s) + \text{Ti}_2(\text{Cu}, \text{Ni})/(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{Ni}, \text{Cu})$ 。

2.2 工艺参数对接头力学性能的影响

工艺参数不同, 接头界面各原子的扩散能力和元素含量不同, 导致界面产物种类、数量、分布比例也不同, 对接头性能产生一定的影响。图 3 为钎焊温度和保温时间对接头剪切强度的影响, 由图 3 可知, 接头强度随着钎焊温度升高和保温时间延长都呈现了先增大后降低的趋势。钎焊温度 960°C , 保温时间 10min 时, 接头的剪切强度最高为 110MPa。

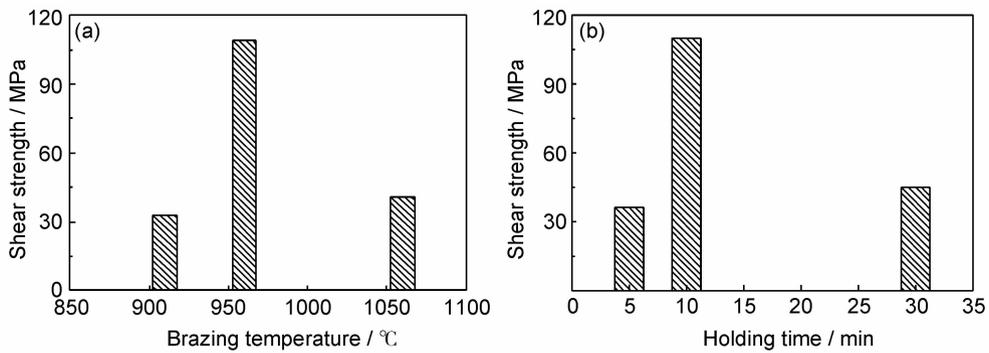


图 3 钎焊温度(a)与保温时间(b)对接头强度的影响

Fig. 3 Effects of brazing temperature (a) and holding time (b) on joint strength

图 4 与图 5 分别为不同钎焊温度和保温时间下接头的微观形貌。可以看出, 钎焊温度和保温时间对接头显微组织影响显著, 且钎焊温度升高与保温时间延长对接头显微组织有相似的影响趋势。

对图 4 与图 5 分析发现, 随着钎焊温度升高或保温时间延长, 接头显微组织发生了明显变化。当钎焊温度 910°C 或保温时间 5min 时, 钎料与母材反应不充分, TiC 层较薄, 反应层不连续, 界面结合较差, 因此, 焊接接头强度较低。当钎焊温度提高到 960°C 或保温时间延长到 10min 时, 界面反应程度增大, TiC 反应层

厚度增加, 同时 SiC 与 TiC 层的界面逐渐变得连续, 并且凹凸不平。界面几何特征的变化必定会导致界面强度的变化, 一是由于这种凹凸状的界面有利于增加机械结合力; 二是随界面不平度的增加, 使 SiC 与 TiC 层之间的接触面积也随之增大, 从而提高整个界面的结合力, 接头强度提高。所以在此参数下, 钎焊接头的剪切强度最高达到了 110MPa。

当钎焊温度继续升高到 1060°C 或保温时间延长到 30min 时, 界面反应程度进一步提高, TiC 反应层的厚度达到最大。但由于 TiC 的热膨胀系数约是 SiC 的

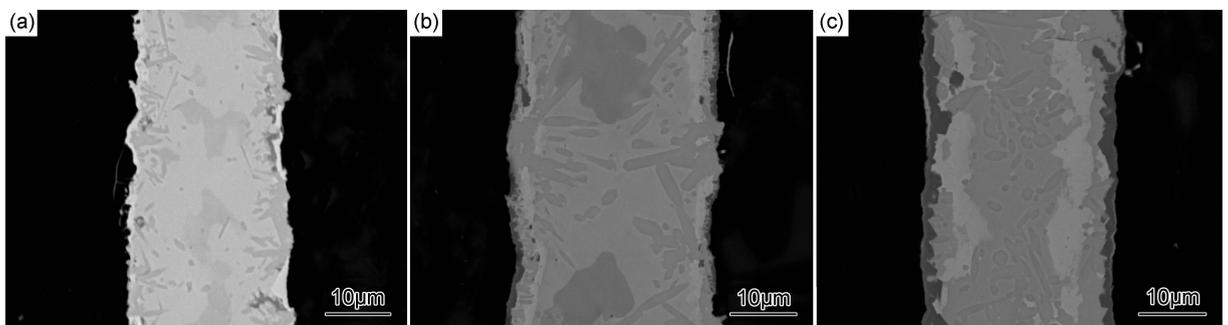


图 4 不同钎焊温度下接头的微观形貌 ($t=10\text{min}$) (a) 910°C ; (b) 960°C ; (c) 1060°C

Fig. 4 Microstructure morphology of joints at different brazing temperatures ($t=10\text{min}$) (a) 910°C ; (b) 960°C ; (c) 1060°C

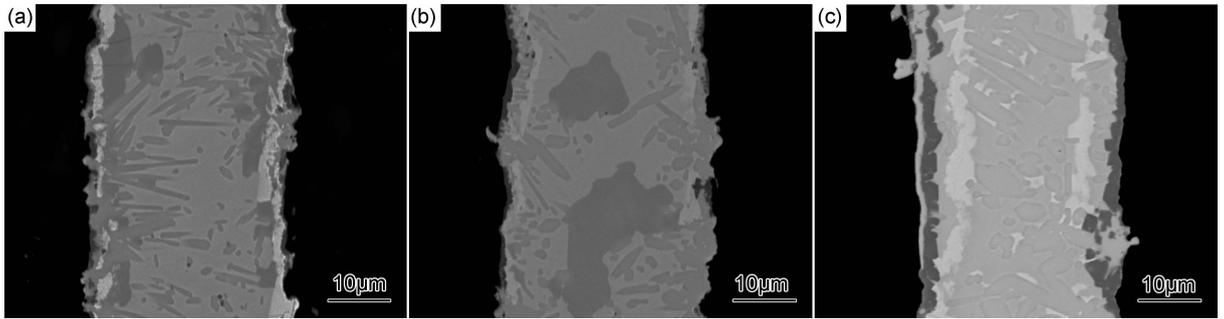


图5 不同保温时间下接头的微观形貌($T=960^{\circ}\text{C}$) (a)5min;(b)10min;(c)30min

Fig. 5 Microstructure morphology of joints for different holding time($T=960^{\circ}\text{C}$) (a) 5min;(b)10min;(c)30min

两倍,因此 SiC/TiC 界面处产生了很大的残余应力,甚至会在界面处产生微观裂纹,导致此参数下强度测试时断裂发生在该层(如图6所示),使钎焊接头强度降低。另外,由于钎焊温度过高,保温时间过长,硅化物过于粗大。Ti₅Si₃与Zr₂Si的混合物长大伸入到钎缝中部,而且在有些区域形成了块状,个别甚至贯穿了

整个钎缝。界面在原有的Ti₅Si₃+Zr₂Si基础上,又生成了大量的金属间化合物TiSi₂贯穿了整个钎缝。因此,在接头剪切强度测试时该金属间化合物成为接头的薄弱环节,接头极易在此处发生脆性断裂,钎焊接头强度相对960°C、保温时间10min时明显降低。

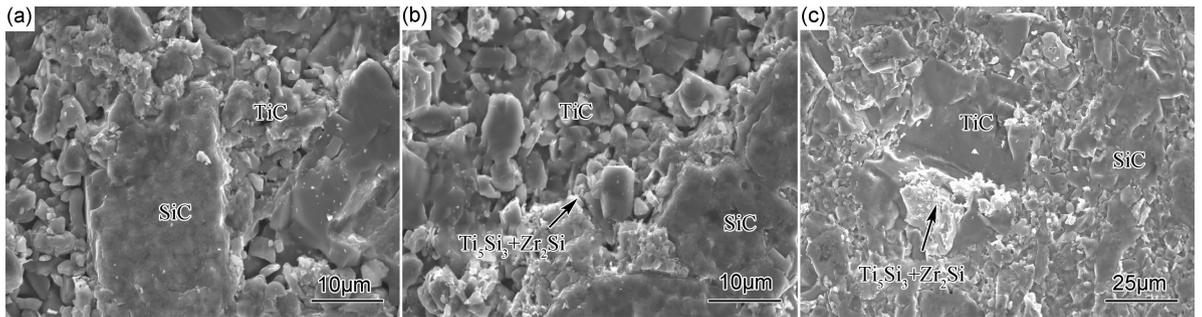


图6 不同工艺参数下钎焊接头断面形貌 (a)960°C,10min;(b)1060°C,10min;(c)960°C,30min

Fig. 6 Fracture morphology of brazed joints at different technological parameters

(a)960°C,10min;(b)1060°C,10min;(c)960°C,30min

3 结论

(1)采用 Ti-Zr-Ni-Cu 钎料对 SiC 陶瓷进行了真空钎焊,获得了高强度的钎焊接头。

(2)SiC 陶瓷钎焊接头的界面产物主要有 TiC, Ti₅Si₃, Zr₂Si, Zr(s, s), Ti(s, s) + Ti₂(Cu, Ni) 和 (Ti, Zr)(Ni, Cu)。接头从 SiC 陶瓷到钎缝中心的显微组织依次为: SiC/TiC/Ti₅Si₃+Zr₂Si/Zr(s, s)/Ti(s, s) + Ti₂(Cu, Ni)/(Ti, Zr)(Ni, Cu)。

(3)随着钎焊温度的升高和保温时间的延长接头剪切强度都呈现先增大后减小的趋势。当钎焊温度为 960°C,保温时间为 10min 时,接头的剪切强度最高达到 110MPa。

参考文献

[1] XIE Y P, CHENG L F, LI L J, et al. Fabrication of laminated

SiCw/SiC ceramic composites by CVI[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(10):1701-1706.

[2] 张志金,于晓东,王扬卫,等. 三维网络碳化硅多孔陶瓷的制备[J]. 航空材料学报, 2012, 32(4): 57-61.

ZHANG Zhi-jin, YU Xiao-dong, WANG Yang-wei, et al. Preparation of reaction-formed porous SiC ceramics[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(4):57-61.

[3] WANG W, LIAN J B, RU H Q. Pressureless sintered SiC matrix toughened by in situ synthesized TiB₂: process conditions and fracture toughness[J]. Ceramics International, 2012, 38(3): 2079-2085.

[4] 杨利伟,鲍赫. 空间光学遥感器 SiC 反射镜连接技术综述[J]. 光机电信息, 2010, 27(12): 56-61.

YANG Li-wei, BAO He. Summarization of joining technologies of SiC mirror of space optical remote sensor[J]. OME Information, 2010, 27(12):56-61.

[5] XIONG H P, LI X H, MAO W, et al. Wetting behavior of Co based active alloys on SiC and the interfacial reactions[J]. Materials Letters, 2003, 57(22-23):3417-3421.

- [6] LI Z R, WANG Z Z, WU G D, et al. Microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC ultra-high-temperature ceramic composites joint using TiZrNiCu filler[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2011, 16(8):697-701.
- [7] 李卓然,王征征,吴广东,等. ZrB₂ 高温陶瓷钎焊接头的界面组织和性能[J]. 材料工程, 2010, (10):73-76.
LI Zhuo-ran, WANG Zheng-zheng, WU Guang-dong, et al. The microstructure and mechanical property of the ZrB₂-based ultra-high-temperature ceramic composites joints[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (10):73-76.
- [8] 宋昌宝,林铁松,何鹏,等. ZrC-SiC 复合陶瓷扩散焊接头界面组织及力学性能 [J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(3):275-279.
SONG Chang-bao, LIN Tie-song, HE Peng, et al. Microstructure and mechanical property of diffusion bonded ZrC-SiC joint[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2014, 42(3):275-279.
- [9] LOCATELLI M R, TOMSIA A P, NAKASHIMA K, et al. New strategies for joining ceramics for high-temperature applications[J]. Key Engineering Materials, 1995,111-112:157-190.
- [10] WANG X Z, WANG J, WANG H. Synthesis of a novel preceramic polymer (V-PMS) and its performance in heat-resistant organic adhesives for joining SiC ceramic[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12):3415-3422.
- [11] 陈波,熊华平,程耀永,等. 采用 Ag-Cu-Ti 钎料钎焊 C_f/SiC 接头的组织和强度[J]. 材料工程, 2010, (10):27-31.
CHEN Bo, XIONG Hua-ping, CHENG Yao-yong, et al. Microstructure and strength of C_f/SiC joints with Ag-Cu-Ti brazing fillers[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, (10):27-31.
- [12] YANG Z W, ZHANG L X, TIAN X Y, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of TiAl and C/SiC joint brazed with TiH₂-Ni-B brazing powder[J]. Materials Characterization, 2013, 79:52-59.
- [13] 刘岩,黄政仁,刘学建,等. 采用 Ag-Cu-In-Ti 焊料连接碳化硅陶瓷[J]. 无机材料学报, 2009, 24(4):817-820.
LIU Yan, HUANG Zheng-ren, LIU Xue-jian, et al. Brazing of SiC ceramics using Ag-Cu-In-Ti filler metal[J]. Journal of Inorganic Materials, 2009, 24(4):817-820.
- [14] SINGH M, ASTHANA R, SHPARGEL T P. Brazing of ceramic-matrix composites to Ti and Hastealloy using Ni-base metallic glass interlayers[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 498(1-2):19-30.
- [15] LIN G B, HUANG J H, ZHANG H. Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites to Ti-alloy brazed by Ag-Cu-Ti short carbon fibers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189(1-3):256-261.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51075101)

收稿日期:2013-05-07;修订日期:2014-07-16

通讯作者:李卓然(1971-),男,博士,副教授,主要从事新材料及异种材料连接方面的研究,联系地址:黑龙江省哈尔滨市南岗区哈尔滨工业大学材料科学与工程学院(150001),E-mail:lizr@hit.edu.cn