

SiC 陶瓷与钛合金 (Ag-Cu-Ti)-SiC_p 复合钎焊接头组织结构研究

林国标¹, 黄继华¹, 毛建英², 李海刚²

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 航天科技集团公司一院七〇三所, 北京 100000)

摘要: 用合金化的 Ag-Cu-Ti 粉及 SiC 粉组成的混合粉末钎料, 真空无压钎焊 SiC 陶瓷和 Ti 合金。研究表明, 在 Ag-Cu-Ti 粉末钎料中加入 15vol%~30vol% SiC 粉末能明显降低接头热应力, 获得完整的 SiC 颗粒增强的复合接头。加入的 SiC 颗粒、SiC 陶瓷母材均与连接层中的 Ti 起反应, 形成表面反应层 Ti₃SiC₂ 及分布于 Ag-Cu-Ti 合金中的 Ti-S 化合物, 随 SiC 颗粒增加, 反应层变薄。连接层中的 Cu 元素与连接的 Ti 合金相互扩散, 形成 Cu-Ti 相界面扩散带。

关键词: SiC 陶瓷; Ti 合金; 连接; 复合接头

中图分类号: TG407

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2005)06-0024-05

碳化硅陶瓷具有优异的高温强度、良好的耐腐蚀抗氧化及耐磨性能, 是应用于高温场合的一种重要的材料, 其中烧结 SiC 陶瓷性能较高, 反应烧结 SiC 陶瓷次之, 再结晶 SiC 陶瓷由于没有加入反应助剂性能较低。与其他陶瓷材料一样, SiC 陶瓷也存在延性和冲击韧性低、加工性能差等缺点, 将 SiC 陶瓷和金属连接在一起使用可以获得彼此互补的优势, 有利于扩大 SiC 陶瓷的应用, 研究比较多的为烧结 SiC 陶瓷连接, 连接的主要方法有扩散焊^[1-3]和钎焊^[4,5]。扩散焊需要焊接件、中间层表面光滑平整, 需要较高的焊接压力, 对连接表面的加工和连接设备要求高。比较而言, 钎焊对表面加工精度要求较低, 可在无压或小压力下进行焊接, 接头形状尺寸适应性广, 工艺成本相对较低等优点, 因此, 具备更大的应用范围和发展前景。目前业已研究的 SiC 陶瓷与 Cu、Ni 和 Ti-Al 合金钎焊连接^[4,5], 使用的为箔状 Ag-Cu-Ti 合金并辅以一定的焊接压力。Ag-Cu-Ti 活性钎料对大部分陶瓷和金属均有很好的润湿性和连接性, 但它的高温性能较差。为了提高钎焊接头的高温性能, 近些年来也发展了一些高温活性钎料如 Pd-Ni-Ti、Cu-Ni-Ti 和 Si-Ti 等^[6-8], 但相应的钎焊温度较高, 大多高于 1200℃。对于某些金属如钛合

金与 SiC 陶瓷的连接, 为避免焊接过程中金属母材组织结构的变化, 使用较低钎焊温度 Ag-Cu-Ti 钎料仍是一种比较好的选择。金属和陶瓷连接还面临着一个共同的问题, 即由于两者热膨胀系数通常差别较大, 容易在接头中产生较大的热应力^[9]。目前, 降低钎焊接头热应力方法主要有两种: 一种是加入软性金属夹层如 Ni 和 Cu 等^[8,10], 通过其塑性变形, 缓解接头的热应力; 另一种是降低连接层的热膨胀系数, 目前这方面已作了一些研究。如通过自蔓延高温合成办法在连接层中形成低膨胀系数 TiC^[11] 或形成 TiC 含量呈梯度变化的连接层^[12], 该方法需要高温连接, 目前尚在研究发展过程中; 或直接加入低膨胀系数的增强相, 如在在 63Ag-34Cu-2Ti-1Sn 活性钎料中加入适量的碳短纤维用来连接氧化铝陶瓷和不锈钢^[13]、在适当含 Ti 量的 Ag-Cu-Ti 活性钎料中加入 15vol% Al₂O₃ 粉末连接 Al₂O₃ 陶瓷^[14], 接头强度均获得了提高。这些说明在金属钎料中加入低膨胀系数的增强相是一种很有发展前途的方法。但不同的增强相有不同的作用效果, 且与连接的具体母材有关, 寻找合适增强相, 并研究其对接头结构、界面反应的影响, 对于降低热应力提高接头强度和利用增强相强化改善接头高温性能具有重要意义。

SiC 陶瓷与钛合金的可靠连接在航空航天领域具有重要应用价值, 本工作在无压或小压力下, 研究了在 Ag-Cu-Ti 合金粉末中添加 SiC 颗粒对 SiC 陶瓷与钛合金的复合钎焊连接。初步考察了 SiC 颗粒的作用, 分析研究了 SiC 颗粒的界面反应及其反应产

收稿日期: 2005-01-15; 修订日期: 2005-04-11

基金项目: 武器装备预研基金项目 (51418050503QT0203);

高等学校博士学科点专项科研基金 20030008014

作者简介: 林国标 (1964), 男, 高级工程师。

物和加入的 SiC 颗粒对接头组织结构的影响。

1 实验方法

焊接母材为市售的再结晶 SiC 陶瓷与 TC4 钛合金。再结晶 SiC 为厚 7mm 的板材, 密度为 $2.60\text{g}/\text{cm}^3 \sim 2.70\text{g}/\text{cm}^3$, 气孔率为 15% ~ 16%, 纯度大于 99%, 室温抗弯强度 80 ~ 90MPa。用金刚石锯片将 SiC 陶瓷切成 $30\text{mm} \times 25\text{mm} \times 7\text{mm}$ 大小的方块, 棒状的钛合金用线切割切成圆柱体, 尺寸为 $\phi 15\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。钛合金表面用 60 目砂纸打磨, 将钛合金、SiC 陶瓷用酒精清洗干净。Ag-Cu-Ti 合金粉末成分 (wt%) 为 67.6Ag-26.4Cu-6Ti; 根据每种组分的密度进行换算, 计算加入一定体积百分比的 SiC 颗粒。加分散剂、粘接剂, 将粉末混合均匀成膏状后涂在 SiC 陶瓷与钛合金之间, 控制好预置间隙, 用金属丝捆扎予以固定。添加的 SiC 颗粒的平均粒度约 $8\mu\text{m}$, Ag-Cu-Ti 合金粉末粒度 - 320 目, 纯度均大于 99%。实验是在真空条件下完成的, 真空度高于 $6 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 温度 920°C , 保温时间 30min 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率 $\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

用扫描电镜能谱对连接层、反应界面进行了观察分析。将形成接头一侧的 SiC 陶瓷母材完全剥离并磨至连接层的中心部位, 用 X 射线衍射对连接层进行物相分析。

2 实验结果与讨论

用 Ag-Cu-Ti 合金粉末连接 SiC 陶瓷与钛合金的不同焊接工艺 (焊接温度 $890 \sim 920^\circ\text{C}$, 保温时间

为 10 ~ 30min) 实验表明, 冷却到室温后, 接头从靠近连接层的陶瓷中自行开裂, 但形成的钎料对陶瓷和钛合金均表现有很好的润湿性和连接性 (图 1a)。图 1a 上层为 SiC 陶瓷, 其中黑色为 SiC 晶粒, 晶粒之间为渗入陶瓷中的 Ag-Cu-Ti 钎料, 中层为钎料, 下层为钛合金, 靠近焊料的 SiC 陶瓷中可见有裂缝, 裂缝的上下均有钎料, 但裂缝未被钎料所填充, 说明该裂缝是在冷却过程中产生的热应力所造成的。弹塑性力学有限元分析表明, 金属和陶瓷连接, 最大热应力在近连接层的陶瓷中^[3], 再结晶 SiC 陶瓷孔隙度高、晶粒粗大, 晶粒之间又没有连接相, 其强度和韧性较低, 当近连接层的陶瓷中应力达到陶瓷所允许的应力极限, 即发生裂纹的扩展而断裂。在同样工艺条件下, 于 Ag-Cu-Ti 合金粉末中加入 15vol% ~ 30vol% 的 SiC 粉末颗粒, 则能形成具有一定强度的完整接头。图 1b 显示了在 $920^\circ\text{C} \times 30\text{min}$ 焊接工艺下, 加入的 15vol% SiC 颗粒在获得的接头连接层中的分布以及连接层与 SiC 陶瓷的结合情况, 连接层中的黑色颗粒经能谱分析即为 SiC, 由图可见 SiC 呈比较均匀的弥散分布, 连接层渗透到 SiC 陶瓷的孔隙中并与 SiC 陶瓷形成了良好的结合, 结合界面没有出现开裂。SiC 的热膨胀系数大大低于 Ag-Cu-Ti 合金, 加入 SiC 颗粒后降低了连接层与 SiC 陶瓷热膨胀系数差, 形成了由钛合金到连接层到 SiC 陶瓷热膨胀系数梯度变化的过渡层, 实验结果表明, SiC 颗粒的加入显著降低了接头热应力, 形成了完整的接头。

图 2 为上述焊接形成的 Ag-Cu-Ti+15vol% SiC

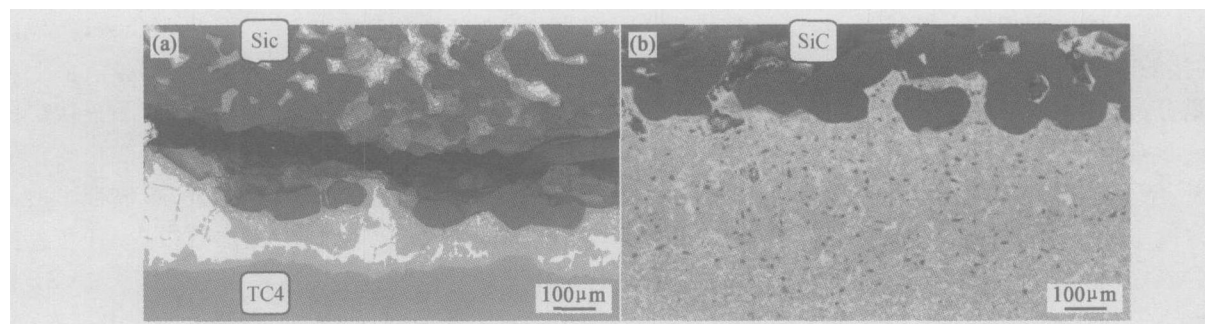


图 1 Ag-Cu-Ti 和 Ag-Cu-Ti+SiC 连接的接头局部显微组织

Fig 1 Micrographs of the partial joints brazed with Ag-Cu-Ti or Ag-Cu-Ti+SiC

(a) Ag-Cu-Ti (b) Ag-Cu-Ti+SiC

连接层背散射像, 图 3 为连接层中心部位的 X 衍射图谱。由图 3 可见, 连接层中存在 Ag 相, Cu_3Ti , SiC, Ti_3SiC_2 , Ti_3Si 化合物相。结合能谱和 X 衍射结果, 图 2a 连接层组织中黑色颗粒为 SiC, 图 2b 为 SiC 颗粒放大相, 黑色的 SiC 颗粒周围有一明显的反

应层, 能谱分析成分 (at%) 为: 28.91Si+68.44Ti+1.42Cu+0.23Ag 能谱定性确定含有碳, 根据上述 X 射线衍射结果, 该相应为 Ti_3SiC_2 。周围灰色基体上的黑色小颗粒能谱分析含 Ti 和 Si 应为 X 衍射中的 Ti_3Si 相。图 2a 和 b 中灰色的基体为 Cu-Ti 相, 据图

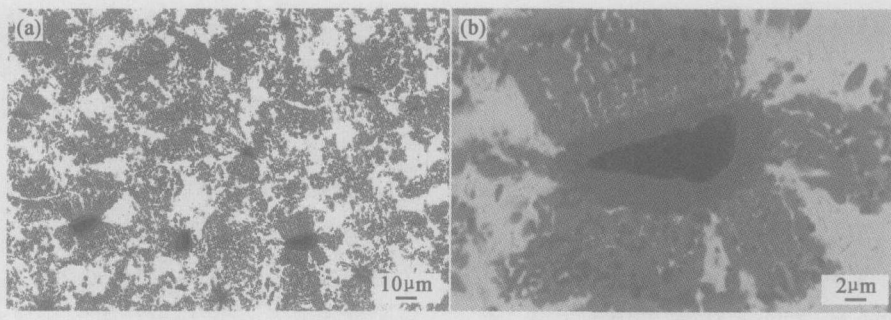


图 2 Ag-Cu-Ti+15vol% SiC连接层显微组织

(a)连接层内; (b) SiC颗粒

Fig 2 Microstructure of Ag-Cu-Ti+15vol% SiC interlayer

(a) interlayer (b) a SiC particle

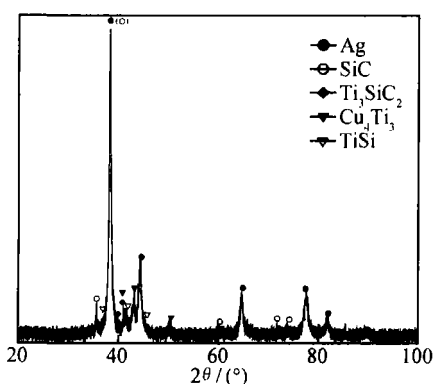


图 3 Ag-Cu-Ti+SiC连接层 X衍射图谱

Fig 3 X-diffraction pattern of the Ag-Cu-Ti+SiC interlayer

3结构应为 Cu_4Ti_3 相,能谱分析表明,还含有少量 Ag 及由钛合金基体扩散来的 Al 元素。图 2a 中白色及图 2b 中最浅色组织为 Ag 相,其中固溶少量 Cu

图 4a 为 Ag-Cu-Ti+15vol% SiC 连接层与 SiC 陶瓷母材界面区域放大相。由图可见,陶瓷母材与连接层的接触面也存在反应层,其背散射像与图 2b 类似,能谱分析其成分与 SiC 颗粒周围反应层基本一样,进一步观察其附近,也散布与图 2b 中形态类似的 Ti-Si 合金相,根据能谱分析结果应分别为 Ti_3SiC_2 和 TiSi 相。图 4b 为 Ag-Cu-Ti+15vol% SiC 连接层与钛合金界面区域的组织结构,上面为 TC4 钛合金,下面为连接层,钛合金中形成了扩散带,钛合金与连接层的界面不是直线,连接层中邻近界面区域主要为 Ag 相(图中的白色)和 Cu_4Ti_3 相(图中的灰色)。Ag-Cu-Ti 三元合金的室温平衡组织为 Ag 相和 Cu_4Ti_3 相,根据三元成分不同, Cu_4Ti_3 相可为多种,如 Ti_3Cu_4 , CuTi_3 , Cu_3Ti_3 , Cu_4Ti_3 , Cu_4Ti_3 ^[15]。上述的组织分析也验证连接层中 Ag 相和 Cu_4Ti_3 相为基本组成相。能谱分析表明,钛合金中的扩散带内 Ag 及其他元素含量很少,主要为 Cu-Ti 二元化合物。

根据 Ti-Cu 二元相图^[16], Ti-Cu 化合物按 Ti 含量由高往低排,为 Ti_3Cu , CuTi_3 , Cu_3Ti_3 , Cu_2Ti_3 和 Cu_4Ti_3 。结合扩散规律和能谱分析结果,图 4b 中的界面扩散带物相(从上往下)为:第一层为 TC4 钛合金基体,成分(w%)为 Ti-6Al-4V;第二层为黑色和灰色交替相间区域,黑色相能谱分析成分(w%)为 86.09Ti-7.82Al-1.99V-2.18Cu-1.92Ag,灰色相能谱分析成分(a%)为 67.95Ti+3.47Al+0.64V-25.69Cu-2.26Ag。由于相的尺寸小,检测的结果可能相互有影响,不十分准确,但从结果看,成分有明显差别,前者与钛合金基体成分接近,判断为钛合金相,后者的原子比与 Cu_4Ti_3 化合物中 Ti_3Cu 最接近,应为 Ti_3Cu 相;第三层为下面的薄层,能谱成分(a%)为 65.24Ti-2.56Al+29.65Cu-2.55Ag,应为 Ti_3Cu 相;第四层为下面大片的浅灰色相,能谱成分(a%)为 49.92Ti-0.58V-45.53Cu-3.97Ag,应为 TiCu 相,附近白色区域为 Ag 相,能谱成分(a%)为 8.38Cu-91.62Ag。观察图片,第四层可视为连接层的一部分。由上可见,钛由钛合金基体向连接层中扩散,铜由连接层向钛合金中扩散,形成 Cu 和 Ti 含量逐步变化的扩散反应梯度带。除了基体钛合金相外,扩散带中由钛合金扩散进入的 Al 和 V 所占比例很少,且在各反应层中呈逐渐降低趋势。在本实验的接头中,Ag 和 Ti 不形成化合物,Ag 也基本不向钛合金中扩散,Ag 和 Cu 相比较,Ti 倾向于与 Cu 形成化合物,说明 Cu 有更高的活度,根据 Ag-Cu-Ti 三元相图^[15],当 Cu 含量小于约 3.5a% 时,Ti 和 Ag 有可能形成 AgTi_3 化合物。钎料粉末的起始成分为 Ag-Cu 共晶加少量的 Ti,根据三元相图^[15],在 920°C 下,扩散未进行前连接层基本上为液相,Cu 向钛合金中固相扩散应低于 Ti 向连接层液相扩散,随着 Ti 向连接层中扩散时间延长,使得界面附近连接层液相大量增加,而

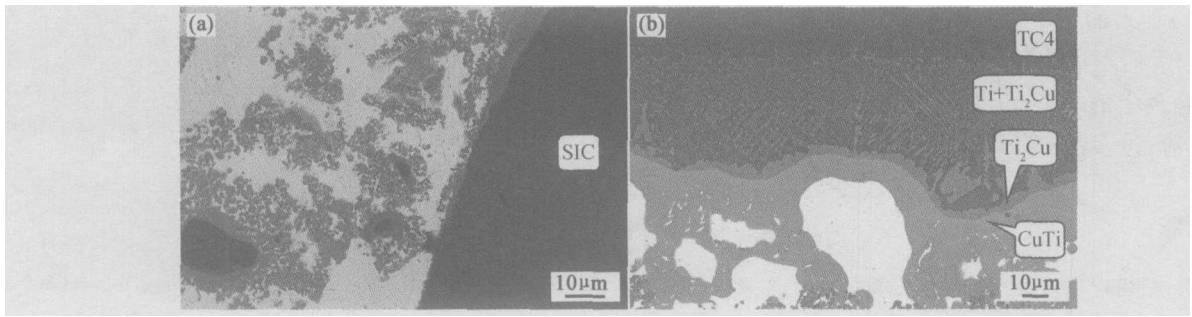


图 4 Ag-Cu-Ti+15vol% SiC 连接层的界面反应区域背散射像
(a) 与 SiC 陶瓷界面; (b) 与钛合金界面

Fig 4 Backscattered electron images of interfacial zone of Ag-Cu-Ti+15vol% SiC interlayer with SiC ceramics or Ti+alloy
(a) with SiC ceramics (b) with Ti+alloy

SiC 颗粒没有随着扩散而迅速向界面附近迁移, 致使界面附近连接层中没有 SiC 颗粒。Ti 也会由界面附近向整个连接层扩散, 与 SiC 颗粒、SiC 陶瓷母材表面发生界面反应, 形成如上分析的 Ti_2SiC_2 和 Ti_3Si 化合物, 反应剩余的 Ag-Cu-Ti 液相在冷却过程中形成以上分析所见的连接层中的 Ag 相, CuTi 相和 Cu_4Ti_3 相。

随着 SiC 含量的增加, 图 5 所示的含 30vol% SiC 颗粒连接层的背散射放大相, 虽 SiC 颗粒反应生成物的基本形态与图 2b 15vol% SiC 含量的 SiC 反应类似, 但颗粒周围的反应层明显变薄。比较 SiC 陶瓷母材与连接层的反应, 也发现类似规律。图 6 为不含 SiC 颗粒的 Ag-Cu-Ti 与 SiC 陶瓷母材的反应, 由图可见, SiC 陶瓷的晶粒表面形成了均匀反应层, 反应层附近连接层中散布有黑色的 Ti_3Si 化合物, 图中两种不同衬度灰色相为不同含 Ti 量的 Cu-Ti 相, 白色为 Ag 相。与之相比较的图 4a 为 Ag-Cu-Ti+15vol% SiC 的连接层与陶瓷母材的界面, 该界面反应连接层为不连续的, 且厚度不一致。连接层中 SiC 颗粒含量增加导致连接层和陶瓷母材的界面反应层变薄和不均匀, 将会降低连接层和陶瓷母材的结合强度。过多的 SiC 颗粒存在, 使得 Ag-Cu-Ti 液相不足以润湿所有的 SiC 颗粒, 阻碍连接层的致密化和合金化, 如 SiC 颗粒达 60vol% 时, 焊料反应不完全, 其外观保持为烧结前的形状和颜色, 沿着焊料与陶瓷的界面能剥离开, 显微观察表明连接层较疏松, 孔隙度大, 连接层与陶瓷之间基本上无连接反应。另外, SiC 颗粒体积的增加, 也使得焊接时形成的连接层流动性变差, 连接层变厚 (图 1b), 但适量的 SiC 并在一定的焊接压力作用下则影响不大。综上分析, 一方面 SiC 颗粒的加入会降低接头的热应力, 另一方面过多的加入, 会降低连接层与陶瓷母材

的结合强度及连接层本身的强度, 综合两方面考虑, 加入 SiC 的体积量不宜超过 30%。

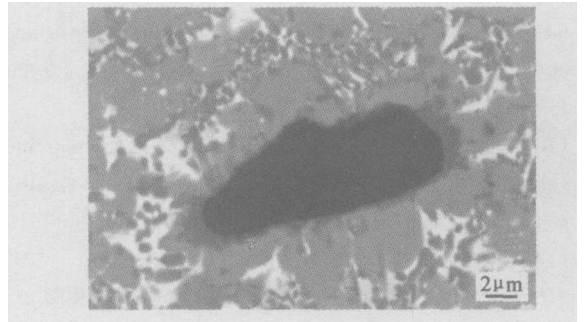


图 5 Ag-Cu-Ti+30vol% SiC 连接层中 SiC 颗粒
Fig 5 Micrograph of the SiC particle in Ag-Cu-Ti+30vol% SiC interlayer

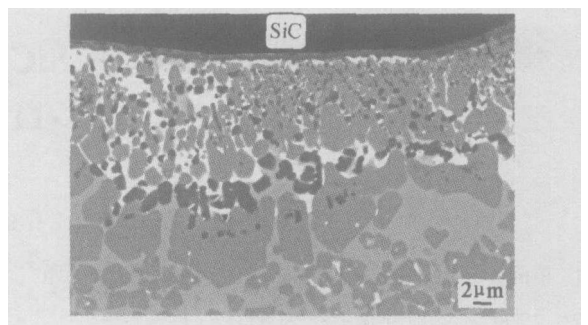


图 6 Ag-Cu-Ti 与 SiC 陶瓷的界面区域
Fig 6 Micrograph of the zone including interface between Ag-Cu-Ti interlayer and SiC body

3 结 论

(1) 用合金化 Ag-Cu-Ti 粉及 SiC 粉组成的混合粉末真空无压钎焊 SiC 陶瓷和 Ti 合金, 能形成 SiC 颗粒均匀分布, 且与基体 Ag-Cu-Ti 合金结合良好的复合材料连接层。加入 15vol% ~ 30vol% SiC 粉末, 能明显降低接头热应力, 形成完整的复合接头。

(2)加入的 SiC 颗粒、SiC 陶瓷母材与连接层中的 Ti 起反应形成表面反应层 Ti_3SiC_2 及分布于 Ag-Cu-Ti 合金中的 Ti+Si 化合物。随 SiC 颗粒增加, 反应层变薄, 过多的 SiC 颗粒对接头的强度不利。

参考文献:

- [1] 刘会杰, 玛吉才, 钱乙余, 等. SiC 陶瓷与 TC4 钛合金反应钎焊的研究 [J]. 焊接, 1998, (11): 22-25.
- [2] 冀小强, 李树杰, 马天宇, 等. 用 Zr/Nb 复合中间层连接 SiC 陶瓷与 Ni 基高温合金 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(3): 305-310.
- [3] TOSHIIRO YAMADA, MOTOHIRO SATOH, AKIOMI KOHNO, *et al*. Residual stress estimation of a silicon carbide-kovar joint [J]. Journal of Materials Science, 1991(26): 887-2892.
- [4] FUJIO TAMAI, MASAAKI NAKA. Microstructure of interface of SiC/Cu-Ag-Ti/Cu Ni [A]. Proceeding of Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and Their Joints [C]. Japan, 2002. 634-639.
- [5] LIU Hu-jie, FENG Ji-cai, QIAN Yi-yu. Microstructure and strength of the SiC/TiAl joint brazed with Ag-Cu-Ti filler metal [J]. Journal of Materials Science Letters, 2000, 19(14): 1241-1242.
- [6] TILLMANN E, LUGSCHEIDER E, SCHLIMBACH K, *et al*. Heat-resistant active brazing of silicon nitride [J]. Welding Journal, 1998, 77(3): 103-109.
- [7] RICCARDI B, NANNETTI C A, WOLTERS DORF J, *et al*. Joining of SiC based ceramics and composites with Si-16Ti and Si-18Cr eutectic alloys [J]. International Journal of Materials & Product Technology, 2004, 20(5-6): 440-451.
- [8] 熊华平, 李晓红, 毛唯, 等. Cu-Ni-Ti 系合金钎料对 Si_3N_4 陶瓷自身及其与金属的连接研究 [J]. 材料科学与工艺, 1999(7): 148-152.
- [9] AKSELSEN O M. Advances in brazing of ceramics [J]. Journal of Materials Science, 1992(27): 1989-2000.
- [10] WOO-CHUN LEE. Joining of nickel-based Inconel 600 alloy to alumina using Ag-Cu-Ti alloy and soft metals [J]. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15(1): 29-31.
- [11] LI Shu-jie, DUAN Hu-ping, LIU Shen, *et al*. Interdiffusion involved in SHS welding of SiC ceramic to itself and to Ni-based superalloy [J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2000(18): 33-37.
- [12] 孙德超, 柯黎明, 邢丽, 等. 陶瓷与金属梯度过渡层的自蔓延高温合成 [J]. 焊接学报, 2000, 21(3): 44-47.
- [13] ZHU Ming-guang, CHUNG D D L. Improving the strength of brazed joints to alumina by adding carbon fibres [J]. Journal of Materials Science, 1997, 32(20): 5321-5333.
- [14] 杨建国, 方洪渊, 万鑫. Ag-Cu-Ti 活性钎料加入 Al_2O_3 陶瓷颗粒对 Al_2O_3 陶瓷钎焊接头性能的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2001, 9(Supplement): 676-678.
- [15] VILLARS P, PRINCE A, OKAMOTO H. Handbooks of Ternary Alloy Phase Diagrams [M]. ASM, 1997. 2353-2359.
- [16] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 574.

Microstructures of SiC/Ti Alloy Joints Brazed with (Ag-Cu-Ti)-SiC_p Interlayer

LI N Guo-biao¹, HUANG Ji-hua¹, MAO Jian-ying², LI Hai-gang²

(1. School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. 703 Institute of the First Academy of CASC, Beijing 100000, China)

Abstract By using the mixed powder of alloying Ag-Cu-Ti and 15vol% ~ 30vol% SiC powders as vacuum non-pressure brazing material, the joints of SiC ceramics/Ti alloy with SiC reinforced Ag-Cu-Ti interlayer were acquired. Experimental results demonstrate that the SiC particles evidently reduce the thermal stress of the joints; the Ti in the interlayer react with SiC particles and SiC ceramic body, forming Ti_3SiC_2 reactive layers and Ti+Si compound distributing in Ag-Cu-Ti alloy. With the increase of the amount of SiC particles, the reactive layers become thin. The inter-diffusion between the Cu element in the interlayer and the Ti element in Ti alloy results into the formation of interfacial Cu-Ti phase diffusion layers.

Key words SiC; Ti alloy; bonding; composite brazing