

Ti-Si 共晶钎料的制备及其对 SiC 陶瓷可焊性

李家科^{1,2}, 刘磊¹, 刘意春¹, 张文龙¹, 胡文彬¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240; 2. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333001)

摘要: 采用海绵钛和单晶硅为原料, 通过非自耗电弧熔融技术制备 91.5Ti-8.5Si (wt%) 和 22Ti-78Si (wt%) 共晶钎料. 在真空中 1400℃ × 10min 条件下, 研究了共晶钎料对 SiC 陶瓷的润湿性能和界面反应. 结果表明: 两种共晶钎料对 SiC 陶瓷均具有良好的润湿性能, 润湿角分别约为 10° 和 25°. 在润湿实验后, 91.5Ti-8.5Si (wt%) 钎料和 SiC 陶瓷分离, 22Ti-78Si (wt%) 钎料和 SiC 陶瓷之间结合紧密. 在润湿实验的温度制度下, 用 22Ti-78Si (wt%) 钎料 (厚度为 0.2mm) 对 SiC 陶瓷进行了初步连接, 接头的抗弯强度为 72MPa. 采用 SEM、EDS、XRD 等检测手段对钎料的形貌和物相组成、钎料和 SiC 陶瓷的界面结合情况进行了表征, 揭示了钎料对 SiC 陶瓷润湿性和界面反应的机理.

关键词: 共晶钎料; SiC 陶瓷; 润湿; 界面反应; 微观结构

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Preparation of Ti-Si Eutectic Brazes and its Weldability to SiC

LI Jia-Ke^{1,2}, LIU Lei¹, LIU Yi-Chun¹, ZHANG Wen-Long¹, HU Wen-Bin¹

(1. State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China)

Abstract: 91.5Ti-8.5Si (wt%) and 22Ti-78Si (wt%) eutectic brazes with fine structure were prepared by means of the non-consumable arc-melting technology. Wetting behavior and interfacial reactions of two kinds of brazes on silicon carbide (SiC) were investigated by using the sessile drop method in vacuum at 1400℃ for 10min. The results indicate that two kinds of the brazes exhibit good wettability to SiC ceramic, and their contact angles are about 10° and 25°, respectively. After wetting, separation occurs between 91.5Ti-8.5Si (wt%) and SiC, but adhesion is good between 22Ti-78Si (wt%) and SiC. At wetting temperature system, bending strength of the joint of SiC/22Ti-78Si (wt%) /SiC with the braze thickness of 0.2mm, may reach 72MPa by tentative joining. Microstructure, phase composition and melting temperature of two kinds of the brazes and the interface of the brazes / SiC are examined by SEM, EDS, XRD and DSC, etc. Relationship between wettability of the brazes on SiC ceramic and interfacial reactions are investigated.

Key words: eutectic brazes; SiC ceramic; wettability; interfacial reactions; microstructure

SiC 陶瓷具有良好的高温抗氧化性、耐磨性和优异的机械性能, 是一种很有前途的高温结构材料. 但是由于 SiC 陶瓷具有脆性而给加工复杂部件带来一定难度, 因此, 通过 SiC 陶瓷之间的连接就可以满足制备复杂零部件的要求^[1-4]. 关于 SiC 陶瓷的连接工艺已经研制出很多方法, 如扩散连接、机械连接、超声波连接、等离子喷涂连接、物理和化学气相沉积连接和钎焊等工艺方法^[3,5-7]. 在上述的连接方法中, 由于

钎焊具有工艺简单、设备投资低以及适合生产要求等优点而被广泛应用. 目前, 关于 SiC 陶瓷的钎焊主要是应用 Ag-Cu, Cu-Au 和 Cu 基等中低温钎料, 但是钎焊接头使用温度较低 (不超过 500℃), 限制了 SiC 陶瓷的优良高温性能的应用^[8,9].

本工作利用 Ti-Si 系钎料对 SiC 陶瓷具有较好的润湿性, 采用非自耗电弧熔融技术制备 Ti-Si 共晶钎料. 研究了共晶钎料对 SiC 陶瓷的润湿性和界面反应

的机理,为SiC 陶瓷(或其复合材料)自身连接、SiC 陶瓷与金属连接开发新型高温钎料和钎焊工艺参数.

1 实验

1.1 共晶钎料的制备和润湿实验设计

采用海绵钛(纯度99.9 wt%)和单晶硅(纯度99.9wt%)为原料,在 Ti-Si 二元合金体系中选择91.5 Ti-8.5Si(wt%)(简称为钎料 A,下同)和 22Ti-78Si(wt%)(简称为钎料 B,下同)共晶点作为钎料配方的组成^[10],按照组成各配制 100g,在磁控钨极电弧炉铜坩锅中熔炼 2 次后备用.

把 SiC(中科院上海硅酸盐研究所提供)切割成 10mm×10mm×3mm 的小块,分别用 3μm 和 1μm 的金刚石研磨膏对润湿面(10mm×10mm)进行抛光.钎料被切割成 3mm×3mm×2mm 的小块,对润湿面(3mm×3mm)用 W14 和 W7 型号的 SiC 砂纸进行打磨,然后再用 3μm 和 1μm 的金刚石研磨膏进行抛光.

采用座滴法研究钎料对 SiC 陶瓷的润湿性能,在组装反应副之前,SiC 和钎料的润湿面被进一步用0.5m 的金刚石研磨膏抛光,然后在丙酮中用超声波清洗和去离子水漂洗.反应副在真空度优于 10⁻²Pa 条件下,以 10℃/min 的升温速度升到 1400℃,保温 10min 后自然冷却^[3].润湿后的试样用慢速金刚石锯从钎料/SiC 上部锯开,然后用上述的打磨和抛光程序对断面进行处理;金相观察试样在 2vol% HF + 2vol% HNO₃ (余量为水)的混和酸中腐蚀 3min.

1.2 性能表征

用 JEOL-6460 型(Akishima city, Japan)扫描电子显微镜(SEM)对钎料金相组织、钎料/SiC 的断面形貌进行观察;钎料对 SiC 的润湿角采用在 SEM 下对钎料/SiC 断面拍照,然后测量相应长度进行计算所得;用能谱仪对钎料/SiC 的界面元素浓度分布进行分析;用差示量热分析仪(C404/6/7, Germany)检测钎料的熔融温度;用高温热膨胀仪(NETZSCH, DIL-402C)对钎料的热膨胀性能进行检测;用材料试验机(ZWICKT1-FR020. A50, Germany)检测钎料和 SiC 连接试样的抗弯强度;用 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, Germany)对钎料以及钎料与 SiC 反应产物的物相组成进行分析.

2 结果与讨论

2.1 钎料的组织结构和物理性能

钎料 A、B 的 SEM 照片如图 1 所示,从图中可以看出钎料中的第二相在基体中呈立体网络状均匀分布,晶粒大小均匀.通过对钎料的 XRD 分析(图 2)可

知,钎料 A 是由 Ti₅Si₃ 和 Ti 组成,钎料 B 是由 TiSi₂ 和 Si 组成.表 1 列出了两种钎料的机械性能,从表中可以看出,钎料 A、B 具有较高的抗弯强度(分别为 571 和 218MPa)和较低的热膨胀系数(分别为10.2×10⁻⁶/℃、6.5×10⁻⁶/℃, RT-1000℃;与金属材料相比);值得注意的是,钎料 B 的热膨胀系数与一般的陶瓷材料(Al₂O₃、SiC 等)相近,这样可以减小在钎焊后与陶瓷接头处的热应力,提高接头的强度和稳定性.

图 3 为钎料 A、B 的 DSC 分析结果.从图中可以看出,两种钎料的熔点分别为 1340 和 1342℃,熔融温度范围为 31 和 34℃.对于高温钎料希望具有合适的熔融温度范围,这样有利于钎焊工艺的操作以及可以避免接头区的晶粒过分长大,从而可以获得焊接性能良好的接头^[11];而就钎料 A、B 而言,从它们的熔点和熔融温度范围来看作为高温钎料是比较合适的.此

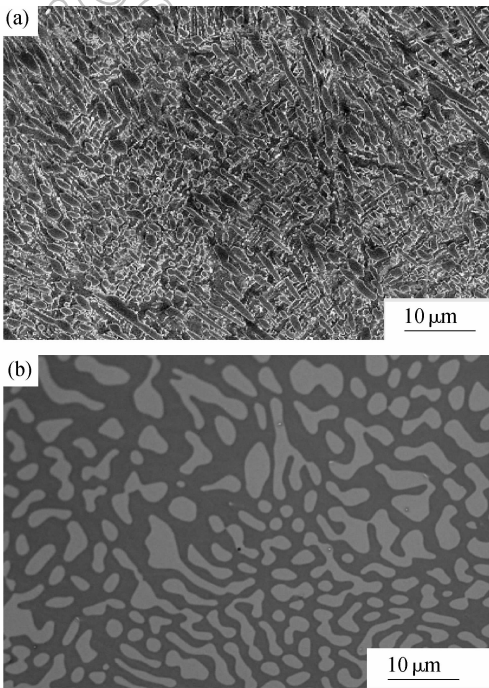


图 1 钎料 A(a)和 B(b)的 SEM 照片
Fig.1 SEM images of the brazes A (a) and B (b)

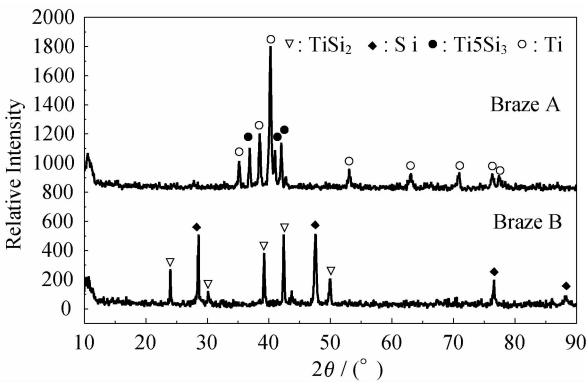


图 2 钎料 A 和 B 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of the brazes A and B

表 1 钎料的机械性能、钎料对 SiC 陶瓷的润湿的实验结果
Table 1 Mechanical performances of the brazes and experimental results of wetting of the brazes to SiC (heating condition: 1400℃ for 10min)

Number	Bending strength /MPa	CTE/ $\times 10^{-6} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (RT-1000℃)	Remarks
Braze A	571	10.2	Separation occurs between the braze and SiC
Braze B	218	6.5	Good adhesion is obtained, and no fracture occurs at the interface

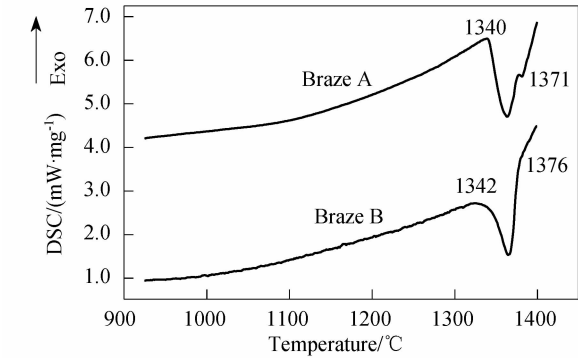


图 3 钎料 A 和 B 的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of the brazes A and B

外,据相关文献报道^[11,12],钎焊的温度一般比钎料的熔点高 20℃~60℃,故钎料 A、B 对 SiC 陶瓷润湿温度选择在 1400℃ 下进行。

2.2 钎料的润湿性能和界面反应

图 4 为钎料对 SiC 陶瓷润湿后纵截面的 SEM 照片。从图中可以看出,钎料 A、B 对 SiC 陶瓷均有良好的润湿性,润湿角分别约为 10° 和 25°;另外,从表 1 中也可知,润湿后钎料 A 从 SiC 陶瓷表面脱落,而钎料 B 与 SiC 陶瓷结合紧密,且界面处没有发生开裂现象。

图 5 为润湿实验后从 SiC 陶瓷表面脱落钎料 A 的外表面 SEM 照片,从图中可以看出由于钎料 A 和 SiC 陶瓷的剧烈反应,而使其表面已变得粗糙和疏松。图 6 为钎料 B/SiC 的断面 SEM 照片,从图中可以看出,钎料 B 和 SiC 陶瓷之间连接紧密,结合处没有明显的缺陷,且钎料 B 和 SiC 没有宏观的反应层形成。

钎料 A、B 与 SiC 陶瓷润湿实验后产生上述现象的原因为在高温条件下 SiC 与熔融钎料发生反应的结果^[1,3]。对于钎料 A 而言,由于钎料中含有大量高活性自由 Ti,在高温下与 SiC 陶瓷发生剧烈反应,从而使反应后的钎料外表面呈现粗糙和多孔。此外,从对脱落钎料 A 外表面的 XRD(图 7)分析结果中可以看出,钎料 A 和 SiC 之间反应的产物为 TiC 和 Ti₅Si₃。

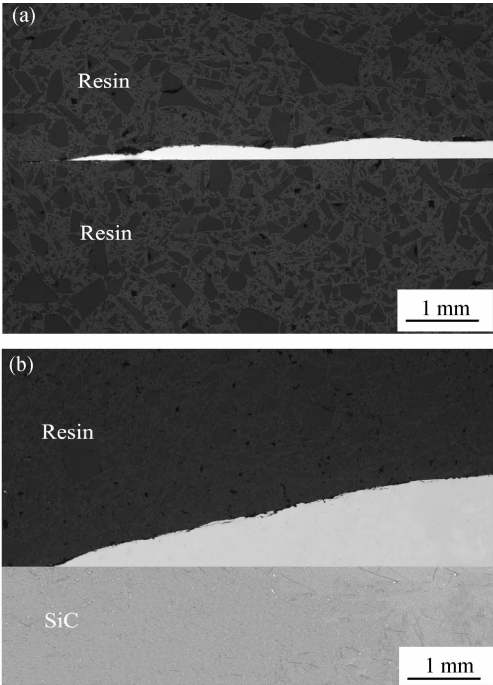


图 4 钎料 A(a)和 B(b)对 SiC 润湿后纵截面的 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of vertical cross-section for the brazes A (a) and B(b) on SiC after wetting

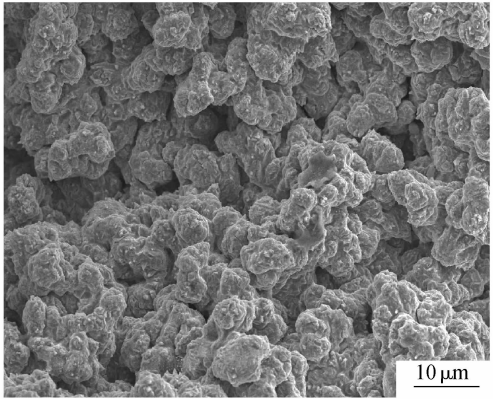


图 5 脱落钎料 A 的外表面 SEM 照片
Fig. 5 SEM image of the outside surface of the braze A sloughing from SiC

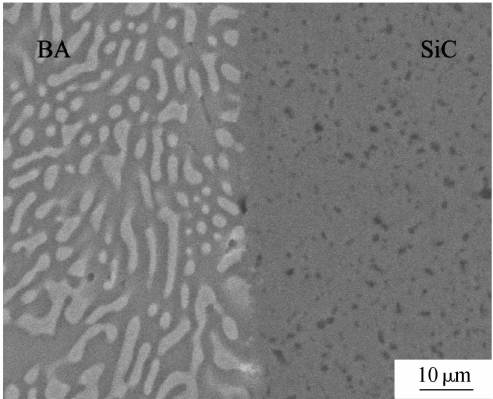


图 6 钎料 B/SiC 断面的 SEM 照片
Fig. 6 Cross-sectional SEM image of the braze B/SiC (BA: braze B)

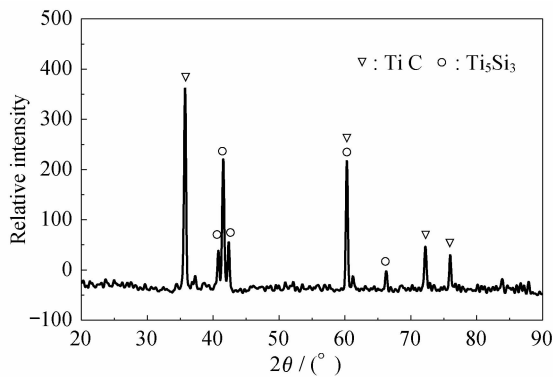


图 7 脱落钎料 A 外表面的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD pattern of the outside surface of the braze A sloughing from SiC

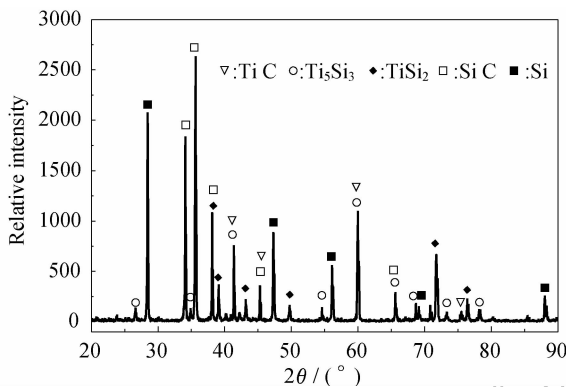


图 8 钎料 B 和 SiC 混合粉反应产物的 XRD 图谱 (1400℃ × 10min)
Fig. 8 XRD pattern of mixed powder of the braze B and SiC heat-treated at 1400℃ for 10min

而对钎料 B 而言,由于钎料中 Ti 是以化合态的形式存在,化学活性较低^[13],使钎料与 SiC 反应的速度较慢,在实验温度和反应时间条件下没有形成明显的中间层.但是,钎料 B 和 SiC 之间的这种有限界面反应,对于获得具有良好焊接性能至关重要.为了研究钎料 B 和 SiC 之间的界面反应,采用两者的混合粉在润湿实验的温度制度下进行热模拟,然后对其产物进行 XRD 分析(图 8),从分析结果可以看出钎料 B 和 SiC 之间发生了反应,生成少量的 TiC 和 Ti₅Si₃;另外,从对钎料 B/SiC 的 EDS 的区域扫描中(图 9)也可以看出,该区域由元素 Ti、Si 和 C 组成,这进一步证实了上述分析结果.

由于钎料 A、B 和 SiC 之间发生反应,在 SiC 陶瓷表面生成了具有高表面能的 TiC 产物(3860J/m²,计算值)^[14],促进了钎料对 SiC 陶瓷的润湿.另外,由于钎料 A 和 SiC 之间发生剧烈的界面反应,生成了大量的 TiC 和 Ti₅Si₃ 脆性物质,在冷却的过程中产生难以释放的热应力,导致钎料 A 和 SiC 之间发生分离.而对于钎料 B 和 SiC 之间,首先,钎料 B 和 SiC 之间发生的有限界面反应,可以使两者之间产生牢固的反

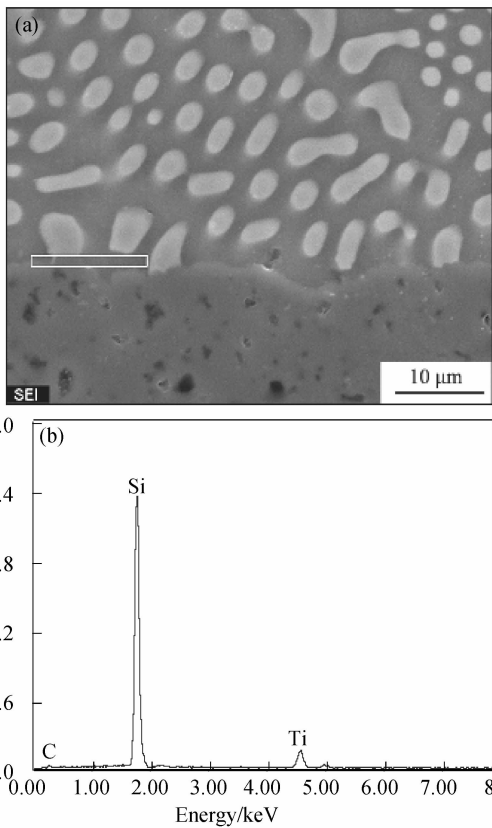


图 9 钎料/SiC 部分界面区(a)的 EDS 分析结果(b)
Fig. 9 EDS of typical interface of the braze B/SiC

应结合;其次,钎料 B 与 SiC ($\alpha = 4.8 \times 10^{-6}$, RT-800℃)^[14]之间具有较合适的热膨胀系数,这样能够减小之间的热应力;最后,钎料 B 中含有的自由 Si 对 SiC 陶瓷具有良好的化学亲和性^[15],也能够进一步促进钎料 B 对 SiC 润湿.由于上述这些有利因素,所以钎料 B 对 SiC 陶瓷具有良好的润湿性和结合性能.另外,在润湿实验温度下,用钎料 B (厚度为 0.2mm) 对 SiC 陶瓷进行了初步连接,其三点抗弯强度可达到 72MPa,断裂发生在界面处.目前,关于工艺因素对连接强度的影响及其优化正在进行之中.

3 结论

- 1) 利用非自耗电弧熔融技术可制备出晶粒细小、结构均匀的 Ti-Si 共晶钎料.钎料 A、B 的抗弯强度分别为 571 和 218MPa,热膨胀系数(RT-1000℃)分别为 $10.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 和 $6.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$;钎料 A、B 在真空中 1400℃ × 10min 条件下对 SiC 陶瓷具有良好的润湿性能,润湿角分别约为 10°和 25°;钎料 A、B 对 SiC 陶瓷为反应润湿,是高表面能 TiC 在 SiC 表面生成的结果.
- 2) 钎料 A 中含有大量的自由 Ti,导致钎料和 SiC 之间发生剧烈的界面反应,生成了大量的 TiC 和

Ti₅Si₃ 脆性产物,使两者之间产生较大的热应力,导致钎料和 SiC 陶瓷在润湿后发生分离,故钎料 A 不适合 SiC 陶瓷的高温连接。

3) 钎料 B 中的元素 Ti 以化合态形式存在,化学活性比较低,使钎料和 SiC 陶瓷之间发生有限的界面反应;其次,两者又具有较合适的热膨胀系数,减小两者之间的热应力,故钎料 B 对 SiC 陶瓷表现为具有良好的润湿性和结合性能。用钎料 B 对 SiC 陶瓷进行了初步连接,其抗弯强度可达 72MPa。因此,钎料 B 有望成为连接 SiC 陶瓷的高温钎料。

参考文献:

[1] Xiao P, Derby B. *Acta Mater.*, 1998, **46**(10): 3491-3499.

[2] 熊江涛,李京龙,张赋升,等(XIONG Jiang-Tao,*et al*). 无机材料学报(Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(6): 1391-1396.

[3] Xiong H P, Chen B, Kang Y S, *et al. Scripta Mater.*, 2007, **56**(2): 173-176.

[4] Tang W M, Zhang Z X, Ding H F, *et al. Mater. Chem. Phys.*, 2003, **80**(1): 360-365.

[5] Peteves S D, Paulasto M, Cecone G, *et al. Acta Mater.*, 1998, **46**(7): 2407-2414.

[6] Park J S, Landryk K, Perepezko J H. *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, **259**(2): 279-286.

[7] Robert W M Jr. *Mater. Design*, 1995, **16**(5): 261-269.

[8] Prakash P, Mohandas T, Dharma Raju P. *Scripta Mater.*, 2005, **52**(11): 1169-1173.

[9] Glaeser A M. *Composites Part B*, 1997, **28**(1-2): 71-84.

[10] 长崎诚三,平林真. 二元合金状态图集,第 1 版. 北京:冶金工业出版社. 2004: 35.

[11] 庄鸿寿,罗格夏特 E. 高温钎焊,第 1 版. 北京:国防工业出版社, 1989: 2-25.

[12] 邹 僖. 钎 焊. 北京:机械工业出版社, 1995: 3-5.

[13] 朱 艳,杨延清,马志军,等. 稀有金属材料与工程, 2002, **31**(4): 279-282.

[14] 李荣久主编. 陶瓷-金属复合材料. 北京:冶金出版社, 2002: 198-203.

[15] Li J G, Hausner H. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1991, **10**(21): 1275-1276.

(Continued from inside back cover)

Preparation of Amorphous Carbon-coated Nano-scale SnO ₂ and its Performance for Anode Material of Lithium ion Secondary Battery	YANG Tong-Huan, GUO Yong-Lang, ZHOU Xue-Chou, <i>et al</i> (147)
Research on the Performance of Sm _{0.2} Ce _{0.8} O _{1.9} (SDC) Prepared by Different Methods	DING Jiao, LIU Jiang, GUO Wei-Min (152)
Effects of Heat Treatment on Electrochemical Properties of V ₃ TiNi _{0.56} Al _{0.2} Hydrogen Storage Alloy	YU Zu-Xiao, LI Rong, ZHOU Shang-Qi, <i>et al</i> (157)
Fabrication of Hydroxyapatite with Three-dimensional Pore Frame by Colloidal Template Method	DUAN Xiang, WANG De-Ping, YAO Ai-Hua, <i>et al</i> (161)
Preparation and Drug Release Properties of Nanostructured CaCo ₃ Porous Hollow Microspheres ...	LI Liang, ZHU Ying-Jie, CAO Shao-Wen, <i>et al</i> (166)
Hydrothermal Synthesis of MgAlZnFeCe Hydrotalcite-like Precursors and Their Complex Oxides for Application in FCC De-SO _x	ZHAO Yue-Chang, LIU Ling, CHENG Wen-Ping, <i>et al</i> (171)
Microstructures-evolution Observation of Boron Carbide Ceramic during Sintering Process by Synchrotron Radiation X-Ray Computed Tomography	XU Feng, HU Xiao-Fang, LU Bin, <i>et al</i> (175)
Catalytic Activity of Water Gas Shift and Characteristic Analysis of Complex Network from Surface Morphology of CuO + ZnO/CeO ₂ /Al ₂ O ₃	ZHANG Zhao-Chun, ZHANG Yi-Chao, ZHANG Qi-Xian (182)
Effect of ZrO ₂ on the Structure of NiO/CeO ₂ /γ-Al ₂ O ₃ Composite Catalysts	YANG Xiu-Chun, LU Zhen-Guang, KANG Xiao-Chun, <i>et al</i> (187)
Fabrication of the Fine-patterns of YBCO Superconducting Thin Film by Sol-Gel Process ...	ZHANG Huang-Li, ZHAO Gao-Yang, PENG Hai-Jun (192)
Research on Combustion Reaction of Flying Particles during Process of Self-reactive Spray Forming Multi-phased Ceramic	WANG Jian-Jiang, LIU Hong-Wei, WEN Jin-Hua, <i>et al</i> (195)
Comparative Research on the Synthesis of Aluminum Titanate Powders by Nonhydrolytic and Hydrolytic Sol-Gel Method	WEI Heng-Yong, JIANG Wei-Hui, LIN Jian, <i>et al</i> (199)
Preparation of Ti-Si Eutectic Brazes and its Weldability to SiC	LI Jia-Ke, LIU Lei, LIU Yi-Chun, <i>et al</i> (204)