

## Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 玻璃焊料连接碳化硅陶瓷接口抗热震性能

罗朝华<sup>1,2</sup>, 江东亮<sup>1</sup>, 张景贤<sup>1</sup>, 林庆玲<sup>1</sup>, 陈忠明<sup>1</sup>, 黄政仁<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

**摘 要:** 采用水淬法对以 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 体系玻璃焊料连接的常压烧结碳化硅试条的抗热震性能进行了研究. 对不同温度下淬火后接口以及断面处微观结构进行了比较与分析, 并对比了不同淬火温度以及固定淬火温度为 150℃ 时多次热循环后连接试条的残余弯曲强度. 结果表明, 对于单次淬火, 当淬火温度为 150℃ 时, 由于热应力引起中间层内部微裂纹扩展, 导致残余弯曲强度迅速降低到(152±28) MPa. 淬火温度在 150℃~320℃ 时, 中间层内部裂纹保持在亚临界状态, 相应弯曲强度基本保持在 140 MPa. 继续升高淬火温度至 420℃ 时, 裂纹进一步扩展, 试条残余弯曲强度迅速降低至(32±8) MPa. 对于多次热循环, 当淬火温度固定在 150℃ 时, 经多次热循环, 残余弯曲强度与热循环次数变化不明显, 基本保持在 120 MPa 左右, 这说明在 150℃ 以下淬火, 连接试条具有较好的抗热循环冲击性能.

**关 键 词:** 热震性; 接口; 残余弯曲强度; 玻璃焊料

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

## Thermal Shock Behavior of the SiC-SiC Joints Joined with Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass Solder

LUO Zhao-Hua<sup>1,2</sup>, JIANG Dong-Liang<sup>1</sup>, ZHANG Jing-Xian<sup>1</sup>, LIN Qing-Ling<sup>1</sup>, CHEN Zhong-Ming<sup>1</sup>, HUANG Zheng-Ren<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructures, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Water-quenching technique was used to evaluate the thermal shock behavior of the SiC-SiC joints joined with Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass solder. The microstructure of the side view of the interface and the fracture surface of the joints after quenching were analyzed. The influence of the quenching temperature and quenching cycles from 150℃ to cool water on the residual strength of the specimens were investigated. At the quenching temperature of 150℃, the residual strength of the joint decreased to (152±28) MPa due to the propagation of the microcracks in the interlayer caused by the thermal residual stress after one thermal cycle. At the quenching temperature from 150℃ to 320℃, the cracks seemed to be in subcritical state, and the residual strength was kept around 140 MPa. When the quenching temperature was increased to 420℃ or higher, the cracks propagation became more serious, and the strength decreased to (32±8) MPa rapidly. Moreover, the residual strength was hardly affected by the quenching cycles from 150℃ to cool water which meant that the joined specimens possessed good thermal shock resistance behavior at this temperature.

收稿日期: 2011-03-25; 收到修改稿日期: 2011-06-03

基金项目: 国家自然科学基金(50990301, 51072210) National Natural Science Foundation of China (50990301, 51072210)

作者简介: 罗朝华(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: zhluo@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 江东亮, 中国工程院院士. E-mail: dljiang@sunm.shcnc.ac.cn

**Key words:** thermal shock resistance; joint; residual strength; glass solder

碳化硅是一种典型的结构陶瓷, 广泛应用于汽车、机械、航空航天等领域. 针对碳化硅陶瓷的难加工与工程应用中大尺寸以及复杂形状器件的需求之间的矛盾, 研究者们尝试了多种连接方法, 并成功应用于碳化硅陶瓷之间以及碳化硅陶瓷与金属之间的连接<sup>[1-5]</sup>.

陶瓷材料是否实现良好的结合, 一般通过连接界面处微观结构以及连接样品的室温/高温弯曲强度、剪切强度等力学性能加以表征. 但是, 当碳化硅陶瓷连接件应用于火花塞、散热片等部件中, 样品需要经历多次快速冷热循环. 由于中间层焊料与基体之间热力学性能存在差异, 经多次热循环作用后, 在中间层与基体的界面处积聚热应力, 从而导致裂纹以及接口的失效. 因此, 抗热震性也是表征陶瓷连接性能的一个重要参数. 然而, 关于陶瓷材料抗热震性能的研究主要集中在单相陶瓷材料或者复合材料, 而对于连接件的抗热震性能的报道相对较少<sup>[6-9]</sup>.

本课题组前期研究以一种 Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>(NBS)体系玻璃为焊料实现了对常压烧结碳化硅陶瓷良好的连接, 该连接体在 400℃ 以下可以保持较好的力学性能. 本工作主要针对以这种体系玻璃为焊料得到的碳化硅陶瓷连接件的抗热震性能进行研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

实验用的玻璃焊料原料为 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>, 原料粉按 3:44:53 的摩尔比球磨混合均匀, 干燥后装在 Pt 坩埚中经 1350℃ 熔制 2 h, 然后急冷得

到透明均相的玻璃. 将该玻璃粉碎后再经球磨得到粒径小于 10 μm 的粉体作为本实验中用于碳化硅陶瓷的焊料. 实验采用的碳化硅陶瓷为常压烧结碳化硅陶瓷. 玻璃焊料以及碳化硅陶瓷的一些基本性能如表 1 所示. 表 1 中 NBS 玻璃泊松比  $\nu$  通过公式(1)、(2)计算得到<sup>[10-11]</sup>.

$$\nu = 0.5 - 0.139/V_t \tag{1}$$

$$V_t = \rho \sum_{i=1}^n V_i p_i / \sum M_i p_i \tag{2}$$

其中  $V_t$  为玻璃中离子堆积密度,  $V_i$  为玻璃中各种氧化物离子堆积密度特征因子,  $p_i$  为玻璃各氧化物摩尔百分含量,  $M_i$  为玻璃各氧化物分子量,  $\rho$  为玻璃密度. 表格中  $\sigma$  为弯曲强度,  $E$  为弹性模量,  $\nu$  为泊松比,  $\lambda$  为热导率,  $\alpha$  为热膨胀系数.

1.2 实验过程

碳化硅陶瓷先加工成 18 mm×20 mm×20 mm 尺寸的方块, 20 mm×20 mm 的连接端面表面粗糙度  $R_a < 0.2 \mu\text{m}$ , 连接前碳化硅陶瓷依次经过去离子水、丙酮超声清洗 10~15 min. 用于连接的 NBS 玻璃焊料球磨后加入乙醇配成 66wt% 的浆料, 并加入 1wt% 的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)作粘结剂. 用刮刀将这种浆料均匀涂覆在碳化硅陶瓷的连接端面上, 厚度通过调节刮刀高度控制在 150 μm, 然后与另外一块待连接的 SiC 方块形成三明治的结构. 为保证连接过程中焊料与 SiC 基体之间良好的接触, 在陶瓷上面加载约为 133 Pa 的压力. 连接过程在马弗炉中进行, 1150℃ 保温 10 min. 连接后的样品再加工成 3 mm×4 mm×36 mm 弯曲强度测试用的标准试条, 然后在 600℃ 马弗炉中热处理 10 min, 以消除加

表 1 NBS 玻璃焊料与无压烧结碳化硅陶瓷性能数据  
Table 1 Properties of NBS glass and sintered SiC ceramics

Materials	$\sigma/\text{MPa}$	$E/\text{GPa}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\nu$	$\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$\alpha/(\times 10^{-6}, ^\circ\text{C}^{-1})$
NBS	182±17	44±1	2.51	0.27	1.01(100℃)	4.13(20–100℃)
					1.14(200℃)	4.29(20–200℃)
					1.31(300℃)	4.37(20–300℃)
					1.43(400℃)	4.29(20–400℃)
					1.69(500℃)	6.99(20–500℃)
SiC	523±36	360±6	3.12	0.14	117(100℃)	3.54(20–100℃)
					120(200℃)	3.53(20–200℃)
					106(300℃)	3.84(20–300℃)
					91(400℃)	4.07(20–400℃)
					79(500℃)	4.26(20–500℃)

工过程产生的应力与缺陷。

### 1.3 性能表征

抗热震性能采用水淬法测量材料的残余弯曲强度加以表征。将样品置于马弗炉中并以  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率加热到设定温度保温  $15\text{ min}$ , 使得连接件受热均匀, 然后迅速将样品放入冷水槽中( $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ )。待试样完全冷却后从水中取出、干燥, 完成一次热循环。特定温度下的多次热震实验按照以上步骤重复进行。试样水淬前后四点弯曲强度的测量在 Instron-5566 万能材料实验机上进行, 压头内外跨距分别为  $10$  和  $30\text{ mm}$ , 测试时压头移动速率为  $0.5\text{ mm}/\text{min}$ 。淬火后, 连接处以及断口微观结构采用日本 Hitachi 公司的 TM-1000 扫描电镜以及光学显微镜观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SiC/NBS/SiC 连接试条水淬后微观结构

图 1 给出了不同温度淬火后接口处横截面的微观结构, 从图中可以看出, 当 SiC/NBS/SiC 连接试样从  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  急冷到  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 在中间层和基体之间界面处仍然结合紧密、未出现裂纹。而当淬火温度升至  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 在 SiC 基体与中间层界面处首先出现微小裂纹(图 1(b))。进一步升高淬火温度到  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  及其以上时, 界面处裂纹扩展并延伸到中间层(如图 1(c), (d)所示)。裂纹产生以及其延伸的方向表明, 抗热震实验中, SiC/NBS/SiC 连接试样最薄弱的位置在基体与中间层界面处, 其次是中间层。

对于中间层来说, 从高温淬火时, 在平行于中间层方向上热应力主要由两部分构成: 一部分由于

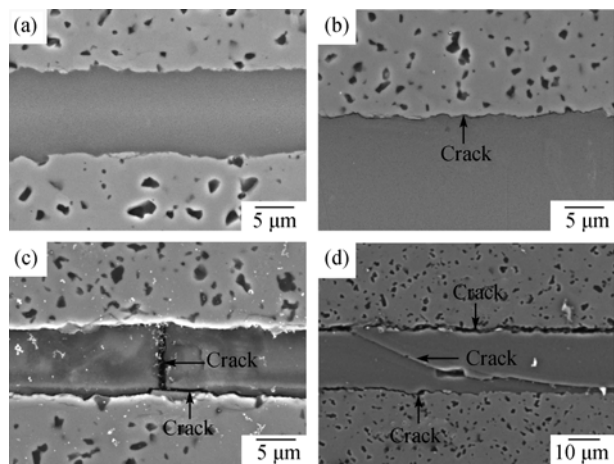


图 1 不同温度下淬火后中间层界面处微观结构

Fig. 1 Microstructures of the side view of the joint after quenching at different temperatures

(a)  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $520\text{ }^{\circ}\text{C}$

热传导需要一定时间, 在表层与里层之间存在一定温差从而产生热应力  $\sigma_1$ ; 另一部分则是由于 SiC 基体与中间层热膨胀系数以及冷却速率存在差异, 在两者之间界面处也会产生应力  $\sigma_2$ 。假设在水淬时, 试条表面瞬间降到冷水温度, 则界面处中间层受到的总应力为,

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \frac{E_g \cdot \alpha_g \cdot \Delta T}{1 - \nu_g} + \frac{E_g \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T}{1 - \nu_g} = \frac{E_g \cdot \Delta T \cdot (2\alpha_g - \alpha_c)}{1 - \nu_g} \quad (3)$$

其中下标 g、c 分别表示 NBS 中间层与 SiC 基体。

连接件从高温骤冷时, 中间层表面沿  $y$  轴方向热应力分布应该呈抛物线形, 如图 2 所示。

沿  $y$  轴方向上应力大小与  $x$  坐标轴有如下关系式:

$$\sigma_y = kx^2 + b \quad (4)$$

则中间层总的应力为:

$$F = 2 \int_0^{d/2} \sigma_y dx = \frac{k}{12} d^3 + b \cdot d \quad (5)$$

其中  $d$  表示中间层厚度, 在本实验中, 其值约为  $11\text{ }\mu\text{m}$ 。

另外, 对于三明治结构来说, 中间层平均应力可表示如下<sup>[12]</sup>,

$$\sigma_B = \frac{2E_A E_B d_A}{(1 - \nu)(2E_A d_A + E_B d_B)} (\alpha_B - \alpha_A) \Delta T \quad (6)$$

其中下标 B 表示中间层, A 表示基体材料。在本实验中, 中间层厚度相对于 SiC 基体厚度可以忽略, 因此等式(6)可简化成:

$$\sigma_B = \frac{E_B}{1 - \nu} (\alpha_B - \alpha_A) \Delta T \quad (7)$$

平衡时, 由等式(5)、(7)以及边界条件(3)可得到中间层热应力分布表达式为:

$$\sigma_y = \frac{E_g \cdot \Delta T}{(1 - \nu)} \left[ \frac{6\alpha_g}{d^2} \cdot x^2 + \left( \frac{1}{2} \alpha_g - \alpha_c \right) \right] \quad (8)$$

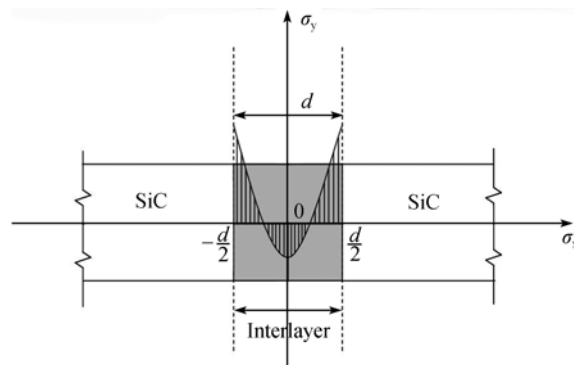


图 2 中间层沿  $y$  轴方向应力分布

Fig. 2 Stress distribution in  $y$  axis direction of the interlayer

Yamada 等<sup>[13]</sup>计算了 SiC 与 Kovar 合金连接后界面处的残余热应力, 计算结果显示, 热应力最大值出现在界面处, 其大小甚至是中间层部位的两倍.

再由表格 1 中数据分别计算 NBS 玻璃与 SiC 陶瓷第二应力断裂抵抗因子  $R' = \frac{\lambda \sigma_f (1 - \mu)}{E \alpha}$ , 很容易发现, SiC 陶瓷在实验设定淬火温度下比中间层玻璃具有更优异的抗热震性能. 因此, 水淬时, 裂纹最容易在连接层界面处产生.

图 3 是不同温度淬火后试样断面光学照片, 从图中可以看出, 接口的断裂都呈脆性断裂方式, 而且断裂裂纹主要由表面或者中间层的缺陷引起. 当淬火温度相对较低时, 裂纹较细而且裂纹长度较短(如图 3(a)). 而当淬火温度升高时, 动力裂纹扩展, 先变得细长(如图 3(b)), 而后在垂直于裂纹延展方向上粗化(如图 3(c)、(d)), 使骤冷时存储的弹性能进一步释放.

## 2.2 SiC/NBS/SiC 连接试条水淬后力学性能

图 4 给出了 SiC/NBS/SiC 连接试条从不同温度淬火后残余弯曲强度的变化. 当淬火温度在 150℃ 以下时, 骤冷后连接试条残余弯曲强度迅速降低; 淬火温度在 150~320℃ 之间, 连接试条弯曲强度变化趋于平缓; 当淬火温度继续升高至 320℃ 及以上时, 接口弯曲强度急剧降低. 从接口处微观结构来看, 150℃ 以下淬火时, 横截面界面处虽未出现明显的裂纹(如图 1(a)), 但中间层内部存在的微小裂纹会在骤冷时扩展(如图 3(a)), 从而使得连接试条弯曲强度迅速降低到(152±28) MPa. 而当淬火温度在 150~320℃ 范围时, 由于裂纹长度对淬火温差呈亚临界状态, 在该温度范围内淬火产生的热应力不足

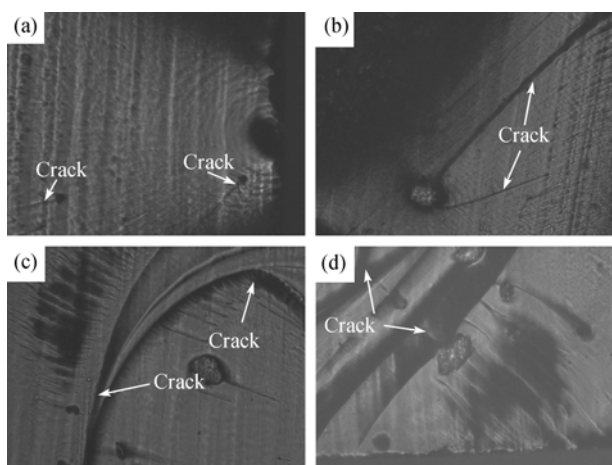


图 3 不同温度淬火后试样断面光学照片

Fig. 3 Optical photos of the fracture surface of the specimen after quenching at different temperatures

(a)150℃; (b)320℃; (c)420℃; (d)520℃

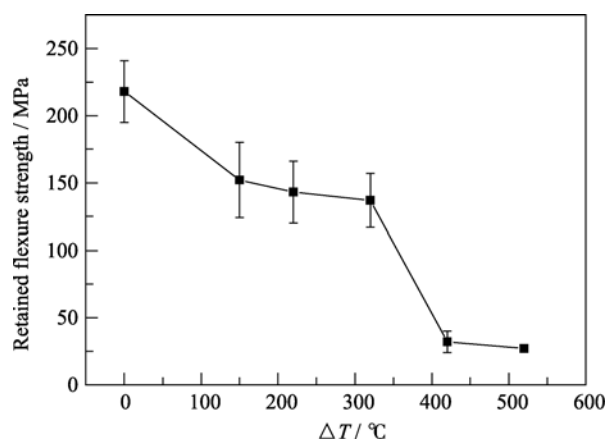


图 4 SiC/NBS/SiC 试条不同温度下淬火后残余弯曲强度  
Fig. 4 Retained flexural strength of SiC/NBS/SiC joints quenched at different temperatures

以使得裂纹重新扩展<sup>[14]</sup>. 因此, 从在该温度范围内淬火, 连接试条的弯曲强度基本保持不变. 淬火温度高于 420℃ 时, 由于热应力进一步增加, 裂纹迅速扩展, 相应的弯曲强度迅速降低到(32±8) MPa, 这与图 1(c)、(d)接口处横截面以及图 3(c)、(d)断面微观结构相对应.

图 5 是 SiC/NBS/SiC 连接试条在淬火温度为 150℃ 时的残余弯曲强度与热循环次数之间的关系, 从图中可以看出, 连接试条残余弯曲强度的降低主要发生在单次淬火之后. 在同样的温差条件下, 连接试条经过多次热循环, 其残余弯曲强度基本能保持在 120 MPa 左右, 类似结果在多孔材料的抗热震实验中也有报道<sup>[7, 15]</sup>. 产生这种现象的原因与单次淬火类似, 即是当连接试条在 150℃ 淬火时, 热应力引起连接界面处以及中间层内部微裂纹的扩展, 导致强度迅速降低. 此后, 裂纹长度处于亚临界状态, 要使裂纹继续扩展则需更大的热应力. 而相同

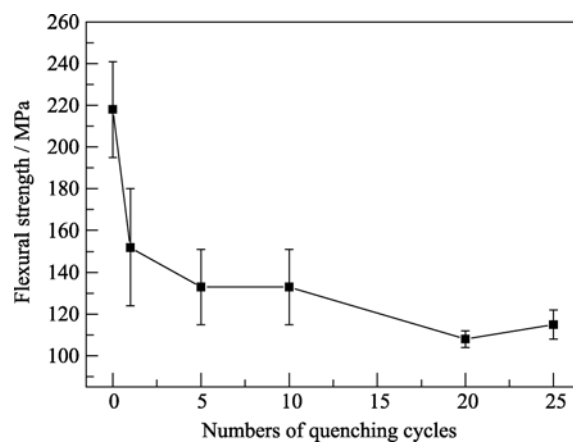


图 5 SiC/NBS/SiC 试条经 150℃ 多次热震循环后残余弯曲强度

Fig. 5 Retained flexural strength of the SiC/NBS/SiC joints after different thermal cycles at a quenching temperature of 150℃

的淬火条件下产生的热应力是一定的, 即使经多次热循环, 裂纹也不会进一步扩展. 因此, 试条经 150℃ 多次热循环后残余弯曲强度能基本保持不变.

### 3 结论

采用水淬法对 SiC/NBS/SiC 连接试条进行了抗热震性实验. 研究了连接试条在不同温度淬火后接口以及断面的微观结构, 并计算了中间层热应力分布情况. 对连接试条残余弯曲强度与淬火温度以及不同热循环次数的关系进行了分析和讨论. 实验结果表明: 连接淬火温度低于 150℃ 时, 骤冷引起试条中间层内部微裂纹扩展, 使得试条残余弯曲强度迅速降低到(152±28) MPa; 当淬火温度在 150~320℃ 之间时, 裂纹处于亚临界状态, 连接试条弯曲强度变化趋于平缓; 当淬火温度继续升高到 420℃ 及以上时, 裂纹重新扩展, 试条接口弯曲强度急剧降低到(32±8) MPa. 当淬火温度固定在 150℃, 连接试条的残余弯曲强度随热循环次数增加不明显, 基本保持在 120 MPa. 这说明以 NBS 玻璃为焊料连接的 SiC 试条在 150℃ 温度以下具有良好的抗热震性能.

### 参考文献:

- [1] Colombo P, Riccardi B, Donato A, *et al.* Joining of SiC/SiC<sub>f</sub> ceramic matrix composites for fusion reactor blanket applications. *J. Nucl. Mater.*, 2000, **278(2/3)**: 127–135.
- [2] Perham T J, De Jonghe L C, Moberly Chan W J. Joining of silicon carbide with a cordierite glass-ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1999, **82(2)**: 297–305.
- [3] Zhong Z H, Hinoki T, Kohyama A. Joining of silicon carbide to ferritic stainless steel using a W-Pd-Ni interlayer for high-temperature applications. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2010, **7(3)**: 338–347.
- [4] Singh M. A reaction forming method for joining of silicon carbide-based ceramics. *Scr. Mater.*, 1997, **37(8)**: 1151–1154.
- [5] Cockeram B V. The Diffusion Bonding of Silicon Carbide and Boron Carbide Using Refractory Metals. ASM Materials Solution 99: International Conference on Joining of Advanced and Specialty Metals, Cincinnati, OH (US), 1999.
- [6] Dimitrijevic M, Posarac M, Majstorovic J, *et al.* Behavior of silicon carbide/cordierite composite material after cyclic thermal shock. *Ceram. Int.*, 2009, **35(3)**: 1077–1081.
- [7] Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. Thermal shock resistance of *in situ* reaction bonded porous silicon carbide ceramics. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, **425(1/2)**: 326–329.
- [8] Dingyi Z, Mingliang M, Zhihao J, *et al.* The effect of molybdenum net interlayer on thermal shock resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Nb brazed joint. *J. Mater. Process. Technol.*, 1999, **96(1/2/3)**: 19–21.
- [9] Qiao G J, Zhang C G, Jin Z H. Thermal cyclic test of alumina/kovar joint brazed by Ni-Ti active filler. *Ceram. Int.*, 2003, **29(1)**: 7–11.
- [10] Makishima A, Mackenzie J D. Calculation of bulk modulus, shear modulus and poisson's ratio of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1975, **17(2)**: 147–157.
- [11] Makishima A, Mackenzie J D. Direct calculation of Young's modulus of glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 1973, **12(1)**: 35–45.
- [12] Lorenzo-Martin C, Singh D, Routbort J, *et al.* Residual stresses generated during joining of dissimilar alumina-zirconia composites by plastic deformation and its implications on mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. A*, 2009, **517(1/2)**: 78–84.
- [13] Yamada T, Satoh M, Kohno A, *et al.* Residual stress estimation of a silicon carbide-Kovar joint. *J. Mater. Sci.*, 1991, **26(11)**: 2887–2892.
- [14] Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R. 陶瓷导论, 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2010, 687–699.
- [15] She J H, Ohji T, Deng Z Y. Thermal shock behavior of porous silicon carbide ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85(8)**: 2125–2127.