

活性钎焊法连接碳化硅陶瓷的连接强度和微观结构

刘岩^{1,2}, 黄政仁¹, 刘学建¹, 陈健^{1,2}

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用三元 Ag-Cu-Ti 活性焊料连接常压烧结碳化硅陶瓷, 研究了反应温度、保温时间等钎焊工艺对碳化硅陶瓷连接强度的影响, 分析了连接界面的微观结构和反应产物. 实验结果表明, 在实验范围内, 钎焊温度和保温时间对碳化硅陶瓷的连接强度均有峰值, 四点弯曲强度最高达到 342MPa, 随着钎焊温度的升高, 界面反应层厚度增加, 连接强度提高, 但过高的钎焊温度引起焊料的挥发而使连接强度下降. 焊料中的活性元素 Ti 与碳化硅发生反应在连接界面形成均匀致密的反应层, 反应层厚度约 1 μ m, XRD 和 EDX 能谱分析结果表明反应产物是 TiC 和 Ti₅Si₃.

关键词: Ag-Cu-Ti 焊料; 碳化硅; 连接强度; 微观结构

中图分类号: TG142

文献标识码: A

Joining Strength and Microstructure of Sintered SiC/SiC Joints Prepared by Active Brazing Process

LIU Yan^{1,2}, HUANG Zheng-Ren¹, LIU Xue-Jian¹, CHEN Jian^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Sintered SiC ceramics were brazed with itself by ternary Ag-Cu-Ti filler metal foil. Effects of brazing parameters such as temperature, holding time on joining strength, together with interface microstructure and reaction products were investigated. Experimental results indicate that joining strength has peak value with the increasing of brazing temperature and holding time, and the max four-point bending strength of SiC/SiC joints reaches 342MPa. The joining strength increases first with the increasing of brazing temperature and holding time due to thickening of the reaction layer, then decreases due to evaporation of the filler metal. A uniform compact reaction layer of about 1 μ m thickness is found at the interface between SiC and filler metal, which is formed by the reaction of active element Ti of filler metal and SiC substrate. TiC and Ti₅Si₃ are confirmed as the reactive products by XRD and EDX.

Key words: Ag-Cu-Ti filler metal; SiC; joining strength; microstructure

碳化硅陶瓷具有高强度、高热导率、耐腐蚀等特性, 成为结构陶瓷领域的重要材料. 但碳化硅陶瓷受制备工艺和设备的限制, 很难制备出大尺寸和复杂形状的器件, 因而陶瓷的连接工艺成为解决这一问题的有效手段, 通过陶瓷的连接工艺可以制备出形状复杂、大尺寸的碳化硅部件, 如汽轮机部件、核反应堆保护外壳、大口径光学部件等, 极大的扩展了碳化硅陶瓷的应用范围.

不同的碳化硅连接工艺成为研究的热点, 常用的连接工艺主要有扩散焊、钎焊、氧化物焊料法、反应连接法等^[1-4]. 陶瓷与陶瓷连接需要解决的问题主要集

中在焊料对陶瓷的润湿性和界面因热膨胀系数差异而产生的热应力上, 在不同的连接工艺中, 活性钎焊法因在焊料中添加了 Ti、Zr 和 Hf 等活性元素, 可以实现对大部分碳化物、氮化物、氧化物陶瓷的润湿, 从而直接实现陶瓷之间以及陶瓷与金属之间的连接, 逐渐成为一种有发展前景的连接工艺方法. 目前活性钎焊工艺连接陶瓷的研究重点主要包括^[5]: (1) 钎焊工艺对连接强度和界面显微结构的影响; (2) 如何消除或降低焊料和母材之间因热膨胀系数不匹配而产生的热应力; (3) 界面反应的热力学、动力学以及界面反应产物的控制. 本文探讨了工艺参数控制和界面

微观结构对 Ag-Cu-Ti 活性焊料连接常压烧结碳化硅陶瓷连接强度的影响,期望建立宏观性能与微观结构之间的关系.

1 实验部分

1.1 实验过程

实验用碳化硅陶瓷为自制常压烧结碳化硅陶瓷,具体性能指标如表 1 所示. 将烧结好的试样首先加工成 $6\text{mm} \times 4\text{mm} \times 36\text{mm}$, 试样连接端面 ($6\text{mm} \times 4\text{mm}$) 用粒度为 $80\mu\text{m}$ 的砂轮磨削加工,保证表面粗糙度 $R_a < 0.2\mu\text{m}$. 实验中采用的三元 Ag-Cu-Ti 活性焊料为箔状,厚度为 $50\mu\text{m}$,具体性能指标如表 2 所示. 将试样和焊料片用丙酮在超声设备中清洗 15min,装入特制的钎焊夹具中进行连接. 钎焊后连接成一体的试样再加工成 $3\text{mm} \times 4\text{mm} \times 72\text{mm}$ 标准弯曲样品进行四点弯曲强度测试.

钎焊在北京七星华创工业炉公司生产的 L6513II-7-ZM 型无油真空钎焊炉中进行,具体钎焊参数如下:温度 $860 \sim 940^\circ\text{C}$,真空度高于 $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$,保温时间为 $10 \sim 60\text{min}$.

1.2 性能与界面微观结构的表征

钎焊后的碳化硅陶瓷试样进行四点 $1/4$ 弯曲强度测试,测试在 Instron-5566 型万能材料试验机上进行,试样的制备和测试过程按照 GB/T6569-2006“精细陶瓷弯曲强度实验方法”进行^[6]. 连接后的碳化硅样品经抛光处理后,采用日本 JEOL 公司的 JXA-8100 型电子探针(带 Oxford 能谱仪)分析连接界面的显微结构和成分;连接界面物相分析在 Rigaku 公司的 D/Max-2500V 型 X 射线衍射仪上进行,取样时沿着与连接面平行的方向切割样品,将切割后的连接面与砂轮面倾斜一定的角度磨削,保证物相分析的样品端面既有金属焊料,又有碳化硅陶瓷露出,这样可以保证在分析厚度的范围内尽量准确地鉴别出新相.

2 结果和讨论

2.1 钎焊温度和保温时间对碳化硅陶瓷连接强度的影响

图 1、2 分别显示了钎焊温度和保温时间对连接强度的影响,图 3 为在不同钎焊温度下保温 10min 所制备的试样在强度测试后断口的宏观照片. 从图 1 可以看出,钎焊温度对碳化硅陶瓷连接强度的影响明显,焊料的液相线温度为 815°C ,设定起始连接温度为 860°C ,在实验范围内以 40°C 为间隔取点,可以发现低温段 860°C 碳化硅陶瓷的连接强度较低,样品断裂的部位在连接界面上,焊料在断裂后保持完整的片状,如图 3(a) 所示;而当钎焊温度升高到 900°C 时,碳化硅陶瓷的四点弯曲强度提高到 288MPa ,此时弯曲强度样品的断裂部分均在连接界面以外的陶瓷上,如图 3(b) 所示;但当温度继续升高到 940°C 时,强度则下降到了 253MPa . 钎焊温度对连接强度的影响主要体现在界面反应进行的程度,熔化的焊料在较低的温度下对碳化硅陶瓷润湿性不如高温时强,较低的润湿性导致界面反应进行不充分,界面的连接强度与界面反应之间密切相关,充分的润湿性保证充分的界面反应,从而保证界面的高强度,这可以从后面界面反应的微观结构照片中反应层的厚度得到证实. 但当温度进一步升高到 940°C ,强度下降,这跟焊料中 Ag 产生一定的挥发而在焊料中留下一些孔洞有关. 保温时间与连接强度在实验范围内也具有峰值关系, 900°C 钎焊温度下,保温 30min 时强度出现最大值,此后再进一步延长保温时间连接强度反而出现下降,如图 2 所示. 根据 Boadi 等^[7]的研究结果,过长的保温时间在界面可能形成 Ti_3SiC_2 相,而 Ti_3SiC_2 相属于脆性相,可能造成界面性能的恶化,但在本研究中没有发现 Ti_3SiC_2 相,连接强度下降的原因可能是长时间保温造成焊料中的 Ag 产生一定的挥发.

表 1 无压烧结碳化硅陶瓷性能
Table 1 Properties of sintered SiC ceramic

	Density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Elastic modulus /GPa	Flexural strength /MPa	Toughness /($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Coefficient of thermal expansion /($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)
SiC	3.10 ± 0.01	360 ± 6	523 ± 36	$3.5 \sim 4.0$	2.6

表 2 三元 Ag-Cu-Ti 焊料性能
Table 2 Properties of ternary Ag-Cu-Ti filler metal

	Composition /%	Density /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Point of liquid / $^\circ\text{C}$	Point of solid / $^\circ\text{C}$	Coefficient of thermal expansion /($10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)
Ag-Cu-Ti	63Ag-35.25Cu-1.75Ti	9.8	815	780	18.4

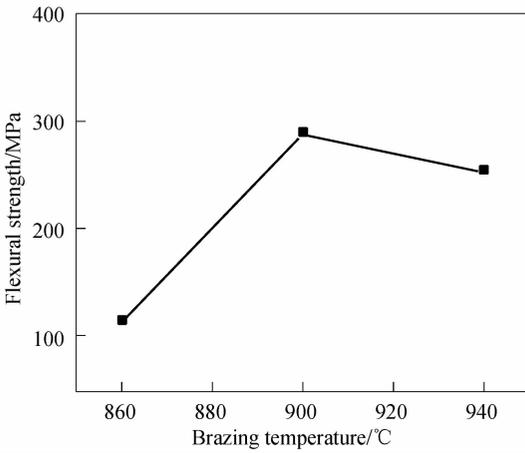


图 1 钎焊温度对碳化硅陶瓷连接强度的影响
Fig. 1 Effect of brazing temperature on joining strength of SiC/SiC joints

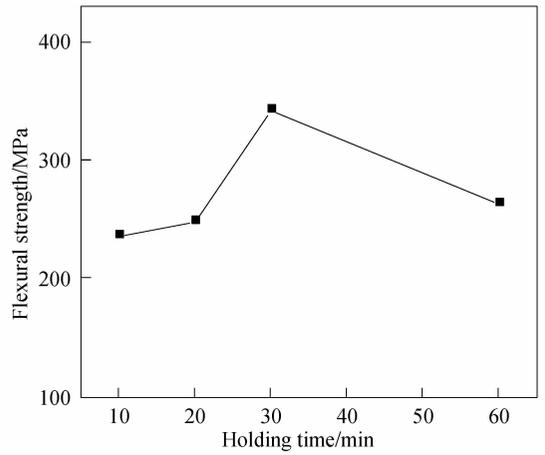


图 2 钎焊温度为 900°C 时保温时间对碳化硅陶瓷连接强度的影响
Fig. 2 Effect of holding time on joining strength of SiC/SiC joints brazed at 900°C

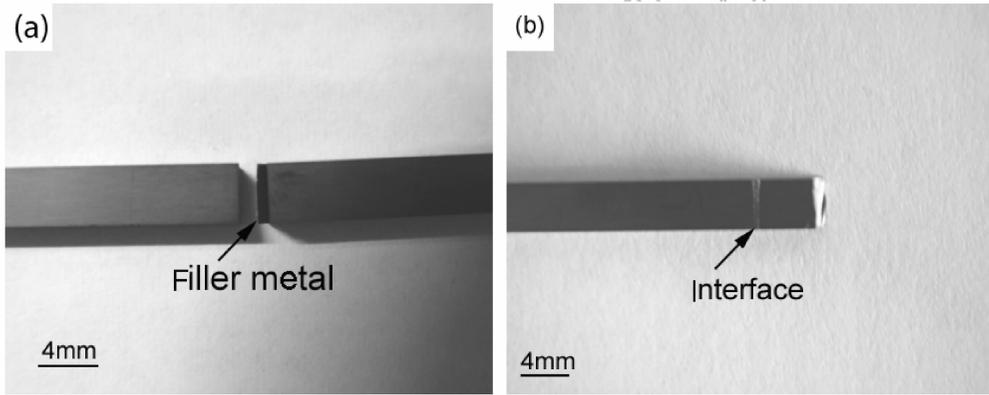


图 3 不同钎焊温度下保温 10min 制备样品断口照片
Fig. 3 Fracture face photographs of SiC species brazed at different temperatures for 10min
(a) 860°C; (b) 900°C

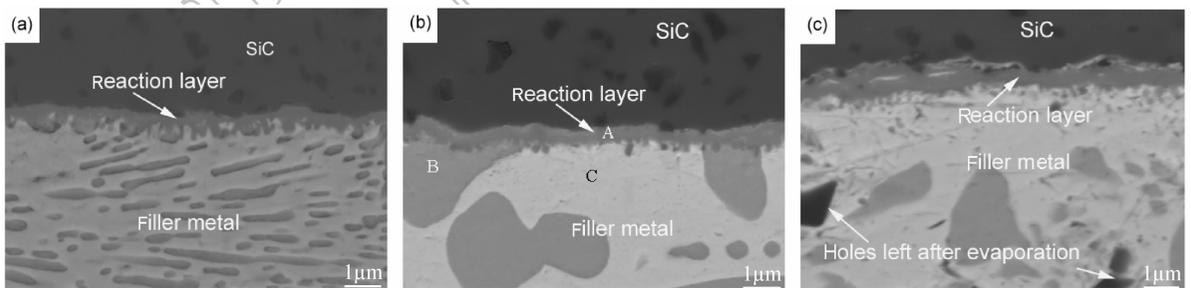


图 4 不同钎焊温度下保温 10min 制备的 SiC/SiC 接头连接界面微观结构
Fig. 4 Interface microstructures of SiC/SiC joints brazed at different temperatures for 10min
(a) 860°C; (b) 900°C; (c) 940°C

2.2 碳化硅陶瓷钎焊界面微观结构和物相分析

图 4 为不同钎焊温度下碳化硅与焊料之间界面的微观结构照片,从照片中清楚发现连续致密的反应层,在实验范围内的各钎焊温度下均出现了明显的界面反应层,但在较低的温度下焊料的融合程度不是很好,焊料对碳化硅陶瓷的润湿性不如高温阶段,

界面反应层厚度薄(图 4(a)),因而连接强度较差;当温度升高后,焊料熔化充分,焊料对碳化硅陶瓷的润湿性增强,界面反应加剧,反应层明显变厚(图 4(b)),这也是温度升高后连接强度提高的主要原因;但钎焊温度达到 940°C 时,焊料中的 Ag(白色相)出现挥发现象,在焊料中留下非常明显的孔洞(图

4(c)), 导致连接强度出现一定程度的下降, Boadi 等^[7]在采用 Ag-Cu 片 + Ti 片钎焊常压烧结碳化硅陶瓷的研究中也发现了类似的结果。

图 5 为连接界面处的 XRD 图谱, 界面相中除碳化硅、金属相外, 还出现了两个新相: TiC 和 Ti_5Si_3 , 这两个新相为界面反应的产物。根据 SiC 和 TiC 的热力学数据^[8]

$$\Delta G^0(\text{SiC}) = -53.4 + 0.0069T \text{ (kJ/mol)} \quad (1)$$

$$\Delta G^0(\text{TiC}) = -183.1 + 0.0101T \text{ (kJ/mol)} \quad (2)$$

可以发现, 在高温下 TiC 具有比 SiC 更低的自由能, 更加稳定, 因此在钎焊温度下可以发生如下反应^[9]:



焊料中的活性元素 Ti 扩散至界面处, 碳化硅与 Ti 结合生成 TiC, 同时释放出元素 Si, 元素 Si 又与焊料中的 Ti 元素反应生成 Ti_5Si_3 相, TiC 相和 Ti_5Si_3 相构成了反应层。能谱分析也证明了这一点, 图 4(b) 界面结构中三元素成分分析结果如表 3 所示。从能谱分析的结果可以看到, 焊料中的活性元素 Ti 主要集中在反应层中, 同时反应层中 Si 元素的含量也高于焊料中其他部位, 这说明反应产物主要集中在反应层中, 焊料中颜色深的相主要为 Cu 元素, 包含少量的 Ag 和扩散进去的 Si, 颜色浅的相为 Ag, 包含少量的 Cu 和扩散进去的 Si。扩散到焊料中的 Si 元素没有发现与焊料中的 Ag 和 Cu 形成化合物。

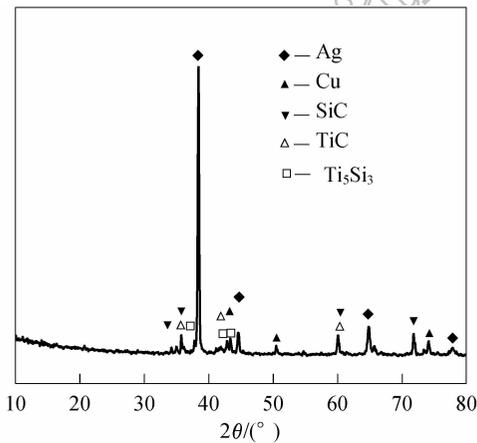


图 5 900°C/10min 条件下制备的碳化硅陶瓷接头 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of SiC/SiC joints brazed at 900°C for 10min

表 3 900°C/10min 钎焊条件下 SiC 连接界面能谱分析结果
Table 3 Interfacial EDX result of SiC/SiC joints brazed at 900°C for 10min

Position	Composition/at%				
	Ag	Cu	Ti	C	Si
Location A	3.14	1.83	26.8	52.4	15.83
Location B	2.57	92.57	-	-	4.71
Location C	86.61	10.22	-	-	3.18

3 结论

1) 采用三元 Ag-Cu-Ti 焊料可以实现常压烧结碳化硅材料的有效连接。在实验范围内, 连接强度与钎焊温度和保温时间均有峰值关系, 最高四点弯曲法强度达到 342MPa。

2) 在实验温度范围内, 常压烧结碳化硅陶瓷与 Ag-Cu-Ti 焊料界面均可以形成连续致密的反应层, 反应层厚度随钎焊温度的升高而增加, 从而提高了连接强度, 但过高的温度引起 Ag 元素的挥发, 导致强度出现一定程度的降低。

3) 界面反应层的主要元素为 Ti、Si 和 C, 反应的产物为 TiC 和 Ti_5Si_3 两相, Ti 元素扩散至与 SiC 相邻的界面处与碳化硅发生化学反应, 生成更加稳定的 TiC 相, 产物 Si 与 Ti 继续反应生成 Ti_5Si_3 相。

参考文献:

- [1] Li J Q, Zhu G M, Xiao P. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2003, **22**(10): 759-761.
- [2] Prakash P, Mohandas T, Raju P D. *Scripta Mater.*, 2005, **52**(11): 1169-1173.
- [3] Lee H L, Nam S W, Hahn B S, et al. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**(20): 5007-5014.
- [4] Singh M. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, **17**(6): 459-461.
- [5] Zhang J, Zhou Y, Naka M. *Trans. Nonferrous Met. China*, 2005, **15**(4): 261-265.
- [6] GB/T6569-2006, 精细陶瓷弯曲强度实验方法.
- [7] Boadi J K, Yano T, Iseki T. *J. Mater. Sci.*, 1987, **22**(7): 2431-2434.
- [8] 程兰征, 章燕豪. 物理化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1987: 251-252.
- [9] Naka M, Feng J C, Schuster J C. *Metall. Mater. Trans. A*, 1997, **28A**: 1385-1390.