

Zr对 (Ag-Cu-Ti)-SiC_p 钎焊 SiC 陶瓷/钛合金 连接层组织结构的影响 *

林国标 黄继华 张华

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 使用 Ag-Cu-Ti 合金粉、SiC 粉和 Zr 粉组成的混合粉末钎料, 真空无压钎焊再结晶 SiC 陶瓷与 Ti 合金, 观察 Zr 加入前后接头连接层组织结构的变化, 研究了 Zr 的作用. 结果表明, Zr 加入前, 连接层主要由 Ag、SiC、Cu-Ti、Ti₃SiC₂ 和 Ti-Si 相组成. Zr 加入后, 连接层主要由 SiC、Ti_{1-x}C、Ti-Si、AgTi 和 AgCu₄Zr 相组成. Zr 的加入提高了连接层中 Ti 的活度, 使 SiC 颗粒表面反应层 Ti₃SiC₂ 转变, 生成了 Ti_{1-x}C 和 Ti-Si 相; 提高了 Ti 与 SiC 颗粒的反应速度, 使 SiC 颗粒减少; 促进 Ti 与 Ag 的反应, 生成了 AgTi. Zr 的加入导致连接层流动性的改善、连接层与 SiC 陶瓷界面结合强度的提高和接头热应力的降低, 适量 Zr 的加入使接头剪切强度明显提高 (达 23.6 MPa).

关键词 材料合成与加工工艺, Zr, 钎焊, (Ag-Cu-Ti)-SiC_p 连接层

分类号 TG407

文章编号 1005-3093(2006)02-0176-05

Effects of Zr on the microstructure of (Ag-Cu-Ti)-SiC_p interlayer between SiC ceramic and Ti-alloy

LIN Guobiao HUANG Jihua** ZHANG Hua

(School of Material Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

* Supported by The Pre-research Fund for Weapon Equipment of Master Equipment Department No.51418050503QT0203 and Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education. Manuscript received April 11, 2005; in revised form December 31, 2005.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62334859, E-mail: jihuang47@sina.com

ABSTRACT The recrystallized SiC ceramic was brazed to Ti-alloy with no pressure by using the mixed powder of alloying Ag-Cu-Ti, SiC and Zr powders as interlayer. The influence of the addition of Zr on the microstructure of the joining layer was investigated. Before Zr addition the joining layer mainly consists of Ag phase, Cu-Ti, Ti₃SiC₂ and Ti-Si phases. After Zr addition the joining layer mainly consists of Ti_{1-x}C, Ti-Si, AgTi and AgCu₄Zr phases. The activity of Ti in the joining layer is enhanced by the Zr addition, resulting in the transition of Ti₃SiC₂ into Ti_{1-x}C and Ti-Si phases, increase of the reaction speed of Ti with SiC, decrease of SiC particles and formation of AgTi phase; Zr addition improves the fluidity of the joining layer, increases the bond strengths of the joining layer to SiC ceramic particles, decreases thermal stress in joint and increases the joint strength to 23.6 MPa.

KEY WORDS synthesizing and processing technics, Zr, brazing, (Ag-Cu-Ti)-SiC_p interlayer

SiC 陶瓷具有优异的高温强度和良好的耐腐蚀、抗氧化、耐磨性能, 是制作高温结构零部件的最有希望的材料之一. 烧结 SiC 陶瓷的性能较高, 反应烧结 SiC 陶瓷次之, 再结晶 SiC 陶瓷因没有加入反应

助剂性能较低. 因陶瓷材料固有的本征脆性和不易加工性, 在应用中需要与金属结构材料连接. 例如, SiC 陶瓷与钛合金的可靠连接在航空航天领域具有重要的应用价值. 目前, 陶瓷与金属连接的主要方法有扩散焊^[1~3]和钎焊^[4~6]. 扩散焊要求焊接件和中间层表面光滑平整, 需要较高的焊接压力; 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, 具有接头形状尺寸适应性广, 工艺成本相对较低等优点. Ag-Cu-Ti 活性钎料已经成功地用于陶瓷和

* 武器装备预研基金 51418050503QT0203 和高等学校博士学科点专项科研基金资助项目.

2005年4月11日收到初稿; 2005年12月31日收到修改稿.

本文联系人: 黄继华, 教授

金属的连接^[4~6],适用于 SiC 陶瓷与 Cu、Ni、TiAl 合金之间的焊接^[5,6].使用 Ag-Cu-Ti 钎料连接 SiC 陶瓷与钛合金,为了避免钛合金在焊接过程中发生组织性能的变化,钎焊温度不能高于 950 ℃.但是,Ag-Cu-Ti 合金钎料的高温性能比较差.近年来也发展了一些高温钎料,但其钎焊温度过高^[7,8];同时,作为金属材料的 Ag-Cu-Ti 合金不能有效地缓解焊接母材-陶瓷与金属热膨胀系数相差悬殊而产生的巨大接头热应力.例如,用 Ag-Cu-Ti 连接 Si₃N₄ 与 45 钢,最大接头热应力可达 300~400 MPa^[9].这种热应力大于陶瓷与陶瓷连接时连接层与陶瓷之间产生的热应力^[10].热应力的存在使接头的强度降低,甚至使接头开裂^[10,11].在金属连接层中引入低膨胀系数的陶瓷增强相,降低连接层的热膨胀系数,能缓解连接层或金属母材与陶瓷母材之间的热膨胀失配,提高接头的强度;同时,陶瓷增强相的良好复合化有可能提高接头的高温性能.在 Ag-Cu-Ti 活性钎料中加入 Al₂O₃ 粉末用于 Al₂O₃ 陶瓷之间连接^[12]或加入 SiC 粉末用于烧结 SiC 陶瓷之间连接^[13],能提高接头的室温强度.对于再结晶 SiC 陶瓷与 TC4 钛合金的 (Ag-Cu-Ti)-SiC_p 复合钎焊,随着 SiC 含量的增加,连接层的流动性变差,Ag-Cu-Ti 合金与 SiC 颗粒、SiC 陶瓷基体的界面结合效果也变差^[11].Zr 在 1100 ℃和高压下可与 SiC 进行界面扩散反应,适量 Zr 的加入可降低 Ag-Cu 合金液相对 ZrB₂ 陶瓷的润湿角^[14,15].本文研究 Zr 对 (Ag-Cu-Ti)-SiC_p 钎焊 SiC 陶瓷/钛合金连接层组织结构的影响.

1 实验方法

实验用焊接母材为再结晶 SiC 陶瓷和 TC4 钛合金.再结晶 SiC 的密度为 2.60~2.70 g/cm³,气孔率为 15~16%,纯度大于 99%,室温抗弯强度 80~90 MPa,尺寸为 30 mm×25 mm×7 mm.TC4 钛合金的组成(质量分数,%)为 Ti-6Al-4V.钎焊使用的合金化粉末钎料成分(质量分数,%)为 67.6Ag-26.4Cu-Ti,平均粒度约 1.1 μm,SiC 粉末的平均粒度约 8 μm,Zr 粉平均粒度约 1 μm,纯度均大于 99.9%.

将直径 15 mm 的钛合金棒切割成 5 mm 厚的圆柱体,焊接面用 60 目砂纸研磨,以除去表面氧化层,与 SiC 陶瓷块一起用酒精清洗干净.根据每种组份的密度换算成体积百分比,在 Ag-Cu-Ti 合金粉末中加入 30% 的 SiC 颗粒和 15% 的 Zr 粉(体积分数).在配好的粉末中加入分散剂和连接剂并研磨、混合均匀成膏状,涂在 SiC 陶瓷与钛合金之间,控制好焊料预置间隙后用金属丝捆扎固定.钎焊连接在 VQB-335 型多功能真空钎焊炉内进行,真空度高于 6×10⁻³ Pa,焊接温度为 920 ℃,保温时间 30 min.

在电子万能试验机上进行压剪试验,将断裂时的剪切力除以接头连接面积即得剪切强度.用 LEO-1450 扫描电镜的背散射像、能谱分析连接层的组织和成分.将接头的 SiC 陶瓷母材完全剥离,用 X-射线衍射分析连接层的相组成.

2 结果与讨论

图 1 是以 Ag-Cu-Ti-30%SiC-15%Zr 真空钎焊再结晶 SiC 陶瓷与 TC4 钛合金形成的接头连接层的背散射相,图 2 为其 X 衍射图谱.连接层中存在多种相(图 1a),有 Ag、SiC、Cu₄Ti₃、TiC、Ti₈C₅、Ti₃SiC₂、TiSi、TiAg(图 2),白色的为 Ag 相,固溶少量的 Cu,灰色基体相为 Cu₄Ti₃ 相.由于使用的 Ag-Cu-Ti 合金粉末 Ti 含量比较低,连接层中的大部分 Ti 来自于焊接过程中 Ti 合金的扩散.在焊接温度下 Ag-Cu-Ti 合金粉末形成连接层的 Ag-Cu-Ti 液相^[4],Ti 迅速在其中扩散和溶解,连接层中的 Zr、SiC 颗粒与液相发生作用.图 1a 中黑色颗粒为加入的 SiC 颗粒的残留,SiC 颗粒周围颜色较浅的反应层,能谱分析表明其组成(原子分数,%)为:78.76Ti-1.77Cu-1.30Ag-15.23Si-2.94Zr,定性分析表明还有少量的 C,X 射线衍射结果表明该相为 Ti₃SiC₂.图 1b 为连接层局部放大相,有 AgTi 相,比白色 Ag 相颜色稍浅的相,其成分(原子分数,%)为:12.88Ag-67.89Cu-2.53Ti-12.11Zr,根据 Ag-Cu-Zr 三元相图^[15,16],该相为 AgCu₄Zr.在图 1a, b, c 中有很多围成一圈的小黑点,能谱分析结果表明应为 X-衍射图谱中的 TiC 或 Ti₈C₅,可以表示为 TiC_{1-x}.图 1a 中有些 SiC 颗粒周围有这种围成一圈的 TiC_{1-x} 晶粒,有些 SiC 颗粒则周围尚未形成,也有些 TiC_{1-x} 晶粒圈内没有 SiC 颗粒,图 1c 是这种情况的放大背散射像,圈内颜色较深的相.能谱分析结果表明其成分(原子分数,%)为:54.41Ti-4.08Cu-0.67Ag-32.14Si-8.70Zr,是 Ti₅Si₃ 相.根据文献[6]的结果,Ag-Cu-Ti 与 SiC 反应生成该相,但是本文的 X 衍射结果表明,这个相不明显,可能生成量比较少.图 1c 中 TiC_{1-x} 晶粒圈的形态与 SiC 颗粒周围的类似,圈内可能也有 SiC 颗粒,粒度较小,与 Ti 完全反应掉生成 TiC 和 Ti-Si 相.图 1d 为 SiC 颗粒附近的典型组织,取像位置如图 1a 中“口”所示,图中细小的黑色点状和长棒状,能谱分析表明主要含 Si、Ti,X 衍射结果表明为 SiTi 相,圆点状可能为长棒状的截面;另外,白色 Ag 相中有微小黑点,应为 SiTi 相.以上分析表明,Si 与 Ti 相互作用可形成 Ti₅Si₃ 和 TiSi 相,统一表示为 Ti-Si 相.加入的 Zr,除了生成 AgCu₄Zr 相外,其余的主要分布在 Cu-Ti 相、Ti-Si 相和 SiC 颗粒表面的反应层中.

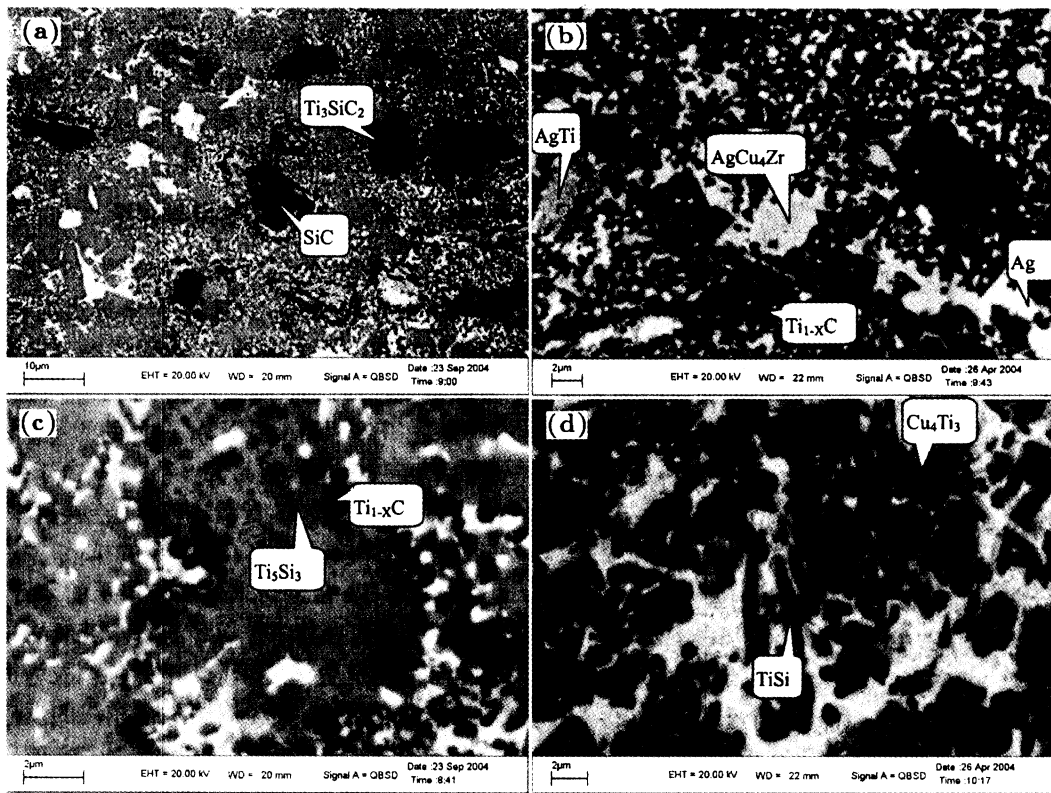


图 1 Ag-Cu-Ti-Zr-SiC 连接层背散射相

Fig.1 Backscattered electron image of the interlayer of Ag-Cu-Ti-Zr-SiC (a) low magnification, (b) high magnification, (c) a zone involving TiC, (d) magnification of the zone near SiC grain as "□" shown in (a)

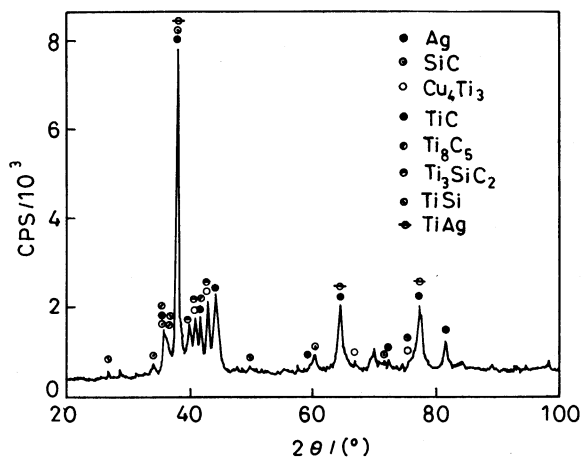


图 2 Ag-Cu-Ti-Zr-SiC 连接层 X 衍射图谱

Fig.2 X-diffraction pattern of the interlayer of Ag-Cu-Ti-Zr-SiC

由于 SiC 颗粒的大小不同和所处的反应环境不尽相同等因素的影响,图 1a 呈现了不同的 SiC 颗粒处于不同的反应阶段,包括从开始 SiC 颗粒周围没有 TiC_{1-x} 晶粒,只有表面反应层 Ti_3SiC_2 和附近 Ag

相、Cu-Ti 相基体中 Ti-Si 相;到反应层外围有 TiC_{1-x} 晶粒圈;直至圈内 SiC 颗粒完全消失,反映了连接层中的 Ti 与 SiC 颗粒逐步反应过程.在焊接温度下,连接层液相 (Ag-Cu-Ti-Zr) 包裹 SiC 颗粒,反应开始时,连接层中的 Ti 与 SiC 颗粒形成表面反应层 Ti_3SiC_2 和 Ti-Si 相;随着反应的进行, Ti_3SiC_2 分解成 TiC_{1-x} 和 Ti-Si 相,伴随着 Ti_3SiC_2 分解,新的 Ti_3SiC_2 在 SiC 颗粒表面重新形成,直至 SiC 颗粒反应消失, Ti_3SiC_2 相不复存在,整个 SiC 颗粒转变成 TiC_{1-x} 和 Ti-Si 相.

图 3 为连接材料中不加 Zr、SiC 含量相同所得到的连接层的 X 衍射图谱.可以看出,连接层中存在 Ag、SiC、 Ti_3SiC_2 、 Cu_4Ti_3 、TiSi 相.图 4 为连接层的典型组织,显示了 SiC 晶粒周围有一薄层反应层 Ti_3SiC_2 ,及其周围 Ag 相 (白色)、Cu-Ti 相 (灰色)、Ti-Si 相 (深灰色).在背散射像、能谱分析和 X 衍射图谱中均没有发现有 $Ti_{1-x}C$ 生成.在加 Zr 时的组织中,除了这些相外,还有 $Ti_{1-x}C$ 、AgTi、 $AgCu_4Zr$ 相.

根据 Zr-Ti 二元相图^[17],Zr-Ti 在 1500 °C 以下相当宽的温度范围内可固态扩散互溶.因此,如能谱分析,加入 Zr 后连接层中有 Ti 的地方,或多或少有

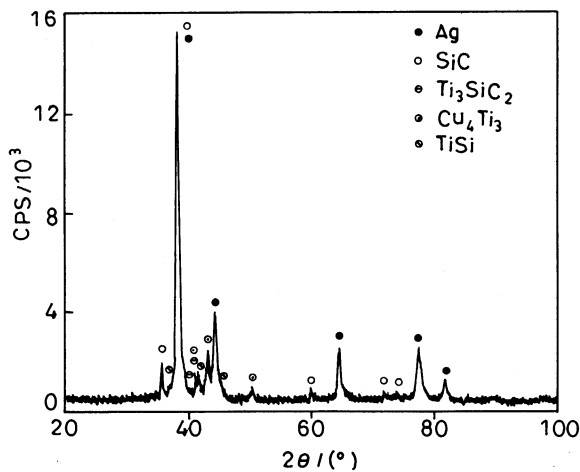


图 3 Ag-Cu-Ti-SiC 连接层 X 衍射图谱

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

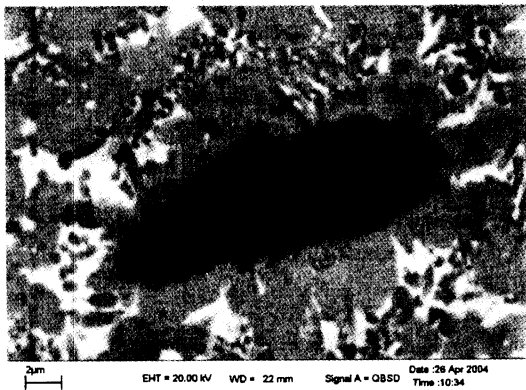


图 4 Ag-Cu-Ti-SiC 连接层的典型组织

Fig.4 Typical micrograph of the interlayer of Ag-Cu-Ti-SiC

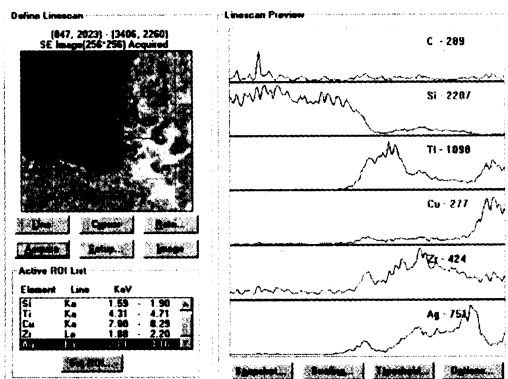
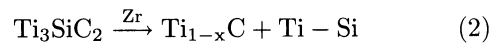
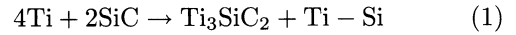


图 5 Ag-Cu-Ti-SiC-Zr 连接层与 SiC 陶瓷界面元素线扫描

Fig.5 Elemental line scan image crossing the interface between a SiC particle and the Ag-Cu-Ti-SiC-Zr interlayer

一定量的 Zr. Zr 作为活性元素参与 SiC 颗粒的界面作用, 在分布中与 Ti 距离比较近的是 Zr, 其它元素离界面较远(图 5). Zr 加入前后连接层组织结构的变化及 Zr 元素分布表明, Zr 作为一种活性元素其加入提高了 Ti 的活性, 促使 SiC 颗粒表面反应层 Ti_3SiC_2 进一步转变生成 $Ti_{1-x}C$ 和 Ti-Si 相. 其反应可表示为



包覆 SiC 颗粒表面反应层 Ti_3SiC_2 的不断消耗打破了反应 (1) 的平衡, SiC 颗粒的反应速度大大加快, 直至某些颗粒消失. 同时, Ti 的活性提高也使反应 (1) 容易进行, 反应加快, 反应层增厚. 以上结果表明, 在不加 Zr 的情况下, Ag 不与 Ti 起反应; 当 Cu 的含量较高时, 没有 AgTi 化合物生成^[16]. Zr 的加入提高了 Ti 的活性, 也促进了 Ti 与 Ag 的反应生成了一些 AgTi 化合物.

在浓度不变的情况下, 活度的提高源于活度系数的增大, 可见 Zr 的加入提高了 Ti 的活度系数. 在 Ag-Cu-Ti 合金中, 钛的活度系数是铜与银含量比值的函数, 随着 Cu 含量的增加, Ti 活度系数减小, 随着 Ag 含量的增加 Ti 活度系数增大^[18,19]. 根据元素的电负性^[17], Zr 与 Ti 的活性相当, 都高于 Ag 和 Cu, Zr 的加入使 Ag-Cu-Ti 合金的整体活性提高, 因而使 Ti 的活度系数增大.

根据上述分析, Zr 的加入促进了 SiC 陶瓷的反应, 改善了 Ag-Cu-Ti 合金基体与 SiC 陶瓷颗粒、陶瓷基体界面的结合状况. 同时, 由于 SiC 颗粒的减少, 连接层的流动性变好, 对多孔再结晶陶瓷基体的渗透性也变好, 因而提高了接头的强度; 残余的 SiC 颗粒和反应生成的 Ti_3SiC_2 、 $Ti_{1-x}C$ 、Ti-Si 相均具有比金属低的热膨胀系数, 使连接层的热膨胀系数降低, 缓解了陶瓷和金属母材之间热膨胀失配, 减少了接头的热应力, 从而使接头的强度提高. 实验表明, 在钎料 Ag-Cu-Ti-30%SiC 中, 加入 15% 的 Zr 粉, 接头最大剪切强度提高一倍左右, 达到 23.4 MPa.

3 结 论

使用 Ag-Cu-Ti 合金粉、SiC 粉和 Zr 粉组成的混合粉末钎料, 真空无压钎焊再结晶 SiC 陶瓷与 Ti 合金, Zr 的加入提高了连接层中 Ti 的活性, 使 SiC 颗粒表面反应层 Ti_3SiC_2 转变, 生成了 $Ti_{1-x}C$ 和 Ti-Si 相; 提高了 Ti 与 SiC 颗粒的反应速度, 使 SiC 颗粒减少; 促进 Ti 与 Ag 的反应, 生成了 AgTi. Zr 的加入改善了连接层的流动性, 提高了连接层与 SiC 陶瓷界面结合强度, 降低了接头的热应力, 适量 Zr 的加入

使接头剪切强度明显提高.

参 考 文 献

- 1 JI Xiaoqiang, LI Shujie, MA Tianyu, ZHANG Yan, Journal of the Chinese Ceramic Society., **30**(3), 305(2002)
(冀小强, 李树杰, 马天宇, 张艳, 硅酸盐学报, **30**(3), 305(2002))
- 2 H.J.Liu, J.C.Feng, Y.Y.Qian, Scripta Mater., **43**, 49(2000)
- 3 J.J.Kim, J.W.Park, T.W.Eagar, Materials Science and Engineering, **A344**, 240(2003)
- 4 S.Mandal, A.K.Ray, A.K.Ray, Materials Science and Engineering, **A383**, 235(2004)
- 5 Huijie Liu, Jicai Feng, Yiyu Qian, Journal of Materials Science Letters, **19**(14), 1241(2000)
- 6 F.Tamai, M.Naka, Proceeding of Designing of Interfacial Structures in Advanced Materials and Their Joints, (Japan, 2002) p.634
- 7 B.Riccardi, C.A.Nannetti, J.Woltersdorf, E.Pippel, T.Petrisor, International Journal of Materials & Product Technology, **20**(5~6), 440(2004)
- 8 LU Shanping, DONG Xiuzhong, WU Qing, GUO Yi, Chinese Journal of Materials Research, **12**(3), 295(1998)
(陆善平, 董秀中, 吴庆, 郭义, 材料研究学报, **12**(3), 295(1998))
- 9 LEI Yongping, HAN Fengjuan, XIA Zhidong, FENG Jicai, Transactions of the China Welding Institution, **24**(5), 33(2003)
(雷永平, 韩丰娟, 夏志东, 冯吉才, 焊接学报, **24**(5), 33(2003))
- 10 Shujie Li, Huiping Duan, Shen Liu, Yonggang Zhang, Zijiu Dang, Yan Zhang, Chengang Wu, International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, **18**, 33(2000)
- 11 LIN Guobiao, HUANG Jihua, MAO Jianjing, LI Haigang, Journal of Aeronautical Materials, **25**(6), 24(2005)
(林国标, 黄继华, 毛建英, 李海刚, 航空材料学报, **25**(6), 24(2005))
- 12 YANG Jianguo, FANG Hongyan, WAN Xing, Materials Science and Technology, **9**(Suppl.), 676(2001)
(杨建国, 方洪渊, 万鑫, 材料科学与工艺, **9**(Suppl.), 676(2001))
- 13 W.B.Hanson, Materials Technology, **14**(2), 53(1999)
- 14 K.Bhanumurthy, R.S.Fetzerb, Composites, Part A, **32**, 569(2001)
- 15 M.L.Muolo, E.Ferrera, R.Novakovic, A.Passerone, Scripta. Materialia., **48**, 191(2003)
- 16 P.Villars, A.Prince, H.Okamoto, *Handbooks of Ternary Alloy Phase Diagrams*, (3) (ASM, ASM Internatinal, 1997) p.2353~2359, 2373~2375
- 17 YU Jueqi, YI Wenzhi, CHEN Bangdi, CHEN Hongjian, *Handbooks of Binary Alloy Phase Diagrams*, (Shanghai, Shanghai Scientific & Technical Publishers, 1984) p.574, 705
(虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 陈宏鉴, 二元合金状态图集 (上海, 上海科学技术出版社, 1984) p.574, 705)
- 18 LI Rongti, PAN Wei, CHEN Jian, LIAN Jie, Materials Science and Engineering, **A335**, 21(2002)
- 19 M.Paulasto, F.J.J.Vanloo, J.K.Kivilahti, Journal of Alloys and Compounds, **220**, 136(1995)