

原位 TiB 增强 ZrB₂-SiC 接头的界面组织和力学性能

杨卫岐¹, 何 鹏¹, 林铁松¹, 贾德昌²

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学 特种陶瓷研究所, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 以 Ag-Cu 共晶箔和 Ti 箔的叠层箔片为中间层, 实现了 ZrB₂-SiC 复合陶瓷自身的连接。扫描电镜和能谱分析表明: 液态钎料中的 Ti 能够与 ZrB₂ 反应, 在陶瓷表面原位生成了具有定向分布的 TiB 晶须, 接头的典型界面结构为 ZS/TiB(Ag(s,s))/TiCu(AgCu₄Zr)/Ag(s,s)/TiCu(AgCu₄Zr)/TiB(Ag(s,s))/ZS。研究了不同温度下接头的组织演化规律, 发现 ZrB₂ 在液态钎料中的分解温度为 860 °C, TiB 晶须的生成温度为 880 °C。接头在 900 °C 下保温 10 min 获得最高抗剪强度 134 MPa。较高的强度主要得益于原位 TiB 晶须阵列对陶瓷表面应力的调节, 以及形成陶瓷向焊缝中心的梯度过渡。

关键词: ZrB₂; 陶瓷; 钎焊; 微观结构; 力学性能

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)04-0901-05

ZrB₂-SiC 复合陶瓷具有高熔点、高硬度、良好的导电性和导热性, 可以作为超高温结构材料和功能材料, 应用于苛刻环境中工作的耐热或导电部件, 如高超音速飞行器前缘、发动机热端以及极端环境中运行的电极和电子元器件等^[1-3]。但是由于 ZrB₂-SiC 陶瓷本身具有较高的硬度和脆性, 加工成大型复杂构件存在较大难度。因此实现 ZrB₂-SiC 陶瓷之间的可靠连接是其在工程领域广泛应用的前提。目前陶瓷与陶瓷之间最常用的连接方法为钎焊法, 由于中间层采用热膨胀系数较高的金属钎料, 导致接头在焊接完成后在焊缝附近极易产生较大残余应力, 对陶瓷焊接件服役过程中的稳定工作造成隐患。为此, 科研工作者从焊接工艺和钎料组成入手, 采用多种方法缓解接头应力, 如在钎料中添加低热膨胀系数、高弹性模量的增强相^[4]; 采用多层中间层形成梯度过渡等^[5]。但是由于外加相的化学不相容以及工艺本身的复杂性, 在一定程度上限制了其在工程领域的实际应用。

为了克服陶瓷钎焊连接中存在的问题, 本研究从 ZrB₂-SiC 陶瓷组成特点出发, 提出原位反应连接法, 即利用钎焊过程中 ZrB₂ 与 Ti 的反应在 ZrB₂-SiC 陶瓷表面原位制备出具有定向分布的 TiB 晶须阵列。TiB 具有较低的热膨胀系数和较高的模量, 其分布于陶瓷表面可以形成陶瓷向金属的梯度过渡, 缓解接头应力。此外, 原位反应生成物与基体的界面简单、结合良好,

能够通过 TiB 自身较高的模量实现载荷的转移和裂纹偏转, 增强接头韧性。试验中采用 Ag-Cu 共晶箔和 Ti 箔作为钎料中间层, 研究了不同温度下接头的组织演变规律, 分析了原位 TiB 晶须的生长机制, 并对原位增强接头的力学性能进行了分析。

1 实 验

实验所用 ZrB₂-20 vol% SiC 陶瓷 (ZS) 采用热压烧结制备, 其中 ZrB₂ (纯度>98%, 丹东市化工研究所有限责任公司) 和 SiC (纯度>99%, 秦皇岛一诺新材料开发有限公司) 的粒径分别为 5 和 6 μm, 烧结温度为 2000 °C, 压力为 30 MPa。将制备好的 ZS 用电火花线切割加工成 5 mm×5 mm×2 mm 的金相试样和 6 mm×6 mm×4 mm 的测强度试样。陶瓷的待焊面用 800# 金刚石磨盘打磨, 并用丙酮超声清洗 5 min。钎料中间层采用 Ag-Cu 共晶箔 (73Ag-27Cu, 质量百分数, 100 μm) 和 Ti 箔 (40 μm) 的叠层箔片。焊接试样叠放次序为 ZS/Ti/Ag-Cu/ZS, 将装配好的样品置于真空钎焊炉中, 抽真空至 3×10⁻³ Pa, 以 15 °C/min 升至 750 °C, 保温 5 min, 再以 10 °C/min 升至 820~920 °C, 保温 10 min, 最后以 5 °C/min 降至室温完成焊接。

将 ZS/Ti/Ag-Cu/ZS 接头截面用 800#、1000# 金刚石磨盘打磨抛光进行金相制样。采用扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S-4700) 和能谱分析 (EDS) 研究接

收稿日期: 2013-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (50975062, 51105107, 51275135, 51021002); 黑龙江省自然科学基金项目 (QC2011C044); 高等学校博士学科点专项科研基金优先发展领域课题 (20112302130005)

作者简介: 杨卫岐, 男, 1984 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86412974

头界面组织和生成相成分。采用 X 射线衍射仪 (XRD, JDX-3530M) 确定接头断口相组成。采用 Instron-5569 型万能试验机测试接头的室温抗剪强度, 加载速度为 0.5 mm/min, 测试结果为 6 个样品的平均测量值。

2 结果与讨论

2.1 界面组织分析

在钎焊升温过程中, Ag-Cu 共晶箔首先熔化并包裹在 Ti 箔表面, 随着保温时间的延长, Ti 原子不断溶解进入液态钎料中, 促进了其在 ZS 表面的润湿铺展。在 880 °C 保温 10 min 的 ZS/ZS 接头典型界面结构如图 1a 所示。从图中可以看出钎料熔化后在 ZS 表面形成良好连接, 根据接头中各相的分布和形貌, 接头组织可分为 4 部分: ZS 界面反应层, 包括 Ti-Si-C 化合物、TiB 晶须、Ag 基固溶体、Ti-Cu 化合物等; Ag-Cu-Ti 反应层, 钎料中的 Ag 主要存在于该反应层中, 富 Ag 化合物和富 Cu 化合物呈条状交替分布; Ti-Cu 化合物层; 富 Ti 化合物层, 该层主要是未完全反应的 Ti 箔形成的富 Ti 化合物。

ZS 界面组织如图 1b 所示。ZS 界面主要由黑色 SiC 相和灰色 ZrB₂ 相组成。钎焊条件下, 液态钎料中的 Ti 与 SiC 反应生成大量深灰色化合物, 该化合物主要分布在 SiC 表面及靠近 ZS 的反应层中。能谱分析 (表 1) 表明, 此化合物主要包含 Ti、Si、Cu 和少量 Zr, 结合 Ti-Si-C 三元相图和 Ti-Cu 二元相图分析, 该深灰色化合物为 Ti₃SiC₂ 和 Ti₂Cu 的混合相。由于 SiC 的热稳定性较差, 它与钎料中的 Ti 剧烈反应, 部分生成的化合物深入到 ZS 内部形成“锚定”结构 (如图 1b 所示), 该结构增加了接头强度。ZrB₂ 表面主要为白色的银基固溶体层, 固溶体层的厚度约为 2 μm, 其间分布了大量的具有针状结构的 TiB 晶须。靠近 Ag 基固溶体外侧为灰色 (B 相) 和深灰色 (C 相) 条状化合物, 通过对 B 点进行能谱分析发现该相中含有大量 Ag、Cu、Zr 元素, Zr 元素的出现说明 ZrB₂ 在钎焊条件下发生了大量分解, 结合 Ag-Cu-Zr 三元相图可以推知该相为 AgCu₄Zr 化合物。结合表 1 和 Ti-Cu 二元相图可知 C 相为 TiCu 相。钎料中过量的 Ti 与 Cu 形成了大量的 TiCu 相, 它们一部分与 AgCu₄Zr 交替分布在 B 层, 另一部分则连续分布于 C 层 (图 1a)。

为了进一步考察各元素在界面处的分布, 对 ZS 界面组织进行 EDS 面分布分析, 结果如图 2 所示。Ag 主要分布于 ZS 表面和 AgCu₄Zr 条状化合物中, 其中 ZS 表面处 Ag 含量较高, 主要以 Ag 基固溶体的形式存在于 TiB 间隙。Cu 大量分布于界面区附近, 存在形式为 TiCu 和 AgCu₄Zr, 而在靠近 ZS 界面处, Cu

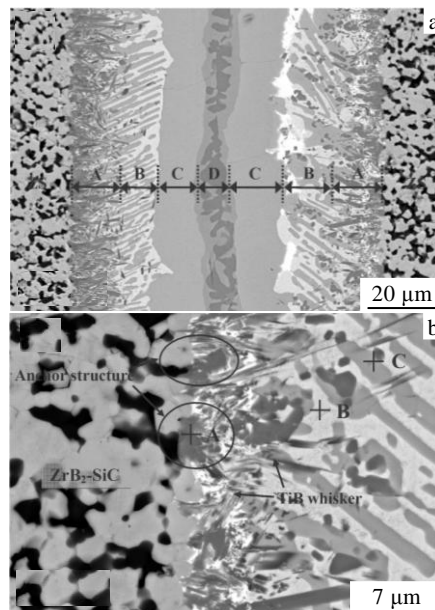


图 1 采用 AgCu/Ti 中间层钎焊 ZS/ZS 接头的界面组织
Fig.1 Backscattered electron micrographs of ZS/ZS joints brazed at 880 °C for 10 min: (a) microstructure of the joints and (b) interfacial microstructure of ZS

表 1 图 1b 中 ZS/ZS 接头界面能谱分析
Table 1 Average chemical compositions of ZS/ZS joint by EDS in Fig.1b

Points	Elements (at%)					Possible phase
	Ti	Cu	Ag	Zr	Si	
A	73.59	7.15	0.50	2.64	16.12	Ti ₃ SiC ₂ /Ti ₂ Cu
B	2.77	67.77	14.96	14.50	-	AgCu ₄ Zr
C	46.59	49.40	2.66	0.91	0.44	TiCu

含量明显减少。Si 在界面处含量较少, 主要分布在 SiC 表面的反应层和靠近界面的 Ti₃SiC₂ 中。Ti 元素大量分布在 ZS 界面处, 说明 Ti 是参与界面反应的主要元素, Ti 一方面与 ZrB₂ 反应生成大量垂直于 ZrB₂ 的 TiB 晶须, 另一方面与 SiC 反应生成 Ti₃SiC₂ 和 TiC, 而 AgCu₄Zr 中 Ti 含量相对较少。Zr 的分布与 Ag 相似, 但是在靠近 ZS 界面处分布较少。这是由于界面处 Cu 含量相对较少, 分解出的 Zr 原子不能单独与 Ag 发生反应, 当 Zr 原子扩散至 TiCu 富集区时, 与 Ag 和 Cu 共同反应生成了 AgCu₄Zr 相。

2.2 钎焊温度对界面组织的影响

不同温度下接头的界面组织如图 3 所示。焊接温度不仅影响界面反应程度, 还会影响元素在钎料中的扩散。当温度较低时, Ti 箔未完全溶解 (图 3a, 3b), AgCu 共晶箔熔化后只在接头一侧形成液相。Ag-Cu 共晶液相中的 Cu 原子扩散至 Ti 表面形成多种 Ti-Cu

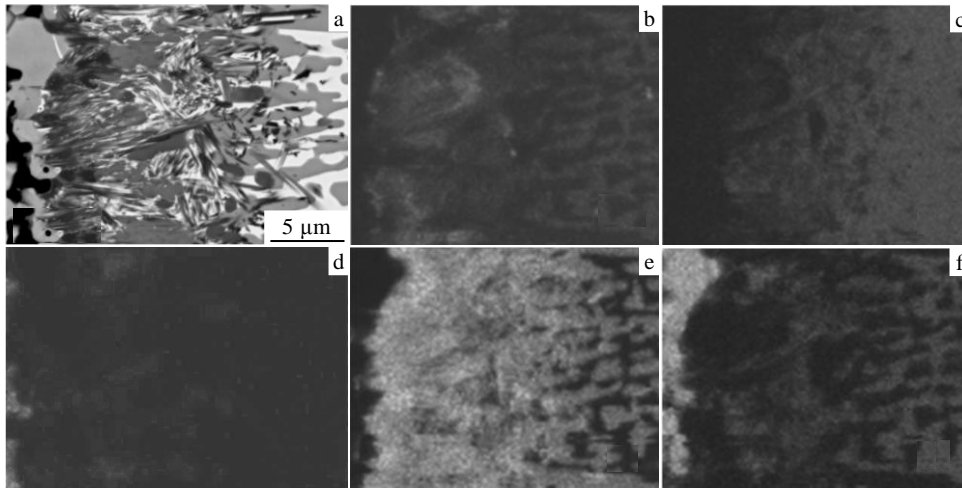


图 2 ZS 界面元素面分布

Fig.2 Element distribution of ZS interface: (a) SEM image, (b) Ag, (c) Cu, (d) Si, (e) Ti, and (f) Zr

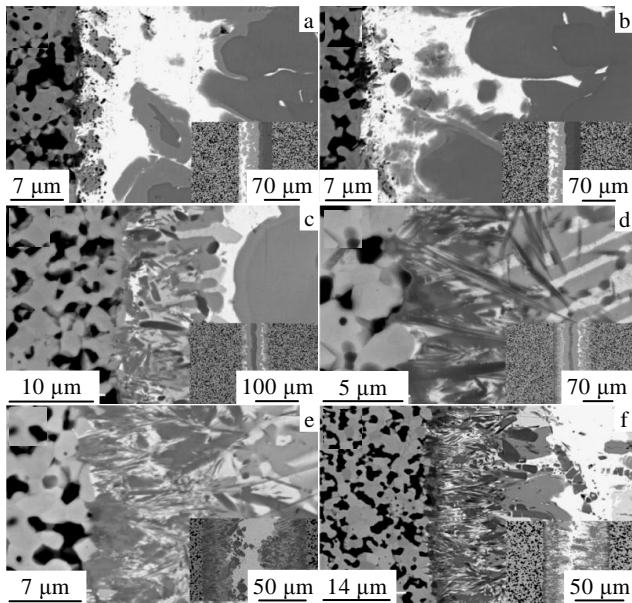


图 3 不同温度下 ZS 界面组织演化

Fig.3 Morphologies of ZS/ZS joints brazed at different temperatures: (a) 820 °C, (b) 840 °C, (c) 860 °C, (d) 880 °C, (e) 900 °C, and (f) 920 °C

化合物。ZS 表面主要为 Ag 基固溶体，从 Ti 箔溶解出的 Ti 原子优先与 ZS 表面的 SiC 发生反应，生成纳米尺寸的 Ti-Si 相和 TiC。一部分扩散至 ZS 表面的 TiCu 相吸附在 SiC 表面，为 SiC 界面反应提供 Ti 原子。此外，ZS 表面足够浓度的 Cu 和 Ag 能够促进 ZrB₂ 的分解。当温度升至 860 °C 时（图 3c），界面反应程度明显增加。从接头的整体形貌来看，以 Ag-Cu 共晶为主的液态钎料在 ZS 两侧表面均形成了良好铺展，处于

焊缝中间的富 Ti 层厚度明显减小。在 ZS 界面处，纳米尺寸的 Ti-Si 相随着温度的升高不断长大合并，形成条状或棒状的 Ti₃SiC₂ 相。值得注意的是，ZS 附近出现了灰色的 AgCu₄Zr 相，其与 TiCu 相成片状交替分布，形成了初始的 B 层结构。AgCu₄Zr 的出现证明了 ZrB₂ 在 860 °C 发生了分解，但是分解量较少，释放出的 B 原子还不足与 Ti 反应形成 TiB 晶核，B 原子主要以间隙原子的形式存在于 TiCu 相和 Ag 基固溶体中。温度升高至 880 °C 时（图 3d），焊缝中间富 Ti 层进一步减小，此时 ZS 界面处已明显形成针状的 TiB 晶须。从图 3d 可以观察到部分 TiB 从 TiCu 相内部生长，这可能是由于 ZrB₂ 分解初期释放的 B 原子大量固溶于 TiCu 中，且 TiCu 中 Ti 含量较高，TiB 在 TiCu 内部形核并长大。当温度升高到 900 °C 时（图 3e），富 Ti 中间层完全溶解，Ti、Cu 原子大量扩散至 ZS 界面参与反应，界面处析出的化合物将 Ag 基固溶体推至焊缝中间处。在 ZS 界面，TiB 晶须进一步长大并且部分向焊缝中心漂移。ZS 界面处的 TiB 晶须间隙仍然存在大量 Ag 基固溶体，这是因为钎焊温度下液态 Ag-Cu 共晶受到 TiB 间隙毛细作用控制，其流动性受到限制，降温后与 TiB 共同存在于 ZS 表面。Ag 具有良好的塑性和延展性，而 TiB 具有较高的弹性模量（440 GPa）和较低的热膨胀系数（8.5×10⁻⁶ K⁻¹[6]）。TiB 晶须和 Ag 共同存在于 ZS 表面形成软/硬交替的组织结构，这种结构一方面可以通过自身的塑性变形吸收部分残余应力，另一方面由于 Ag 中含有大量 TiB，界面总的热膨胀系数得到降低。Ag 存在于 ZS 表面还能够对 Ti 原子扩散起到一定的阻隔作用，防止了 ZrB₂ 过度分解。当温度进一步升至 920 °C 时，焊缝中的 Ag 完全消耗，

在焊缝中心和 ZS 界面处生成了大量 $AgCu_4Zr$ 相。此外, SiC 的大量分解导致接头中生成大量块状 $Ti-Si$ 化合物和 TiC , 这些脆性化合物导致接头强度降低。

2.3 钎焊温度对接头力学性能的影响

不同焊接温度 ZS/AgCu/Ti/ZS 接头的剪切强度如图 4 所示。在焊接温度较低时 (820 和 840 °C), 接头强度较低, 这是由于低温时液态钎料不能在其中一侧的 ZS 表面形成良好润湿。当温度升高至 860 °C 时, 接头强度显著升高, 这主要得益于两侧 ZS 界面均形成了较好连接, 但是钎缝中间仍存在较厚的富 Ti 层和 Ti-Cu 反应层, 这些相增加了接头脆性。接头在 900 °C 钎焊获得了最大剪切强度 (134 MPa)。钎焊温度的升高促进了钎缝中心富 Ti 层的溶解。此外, 在钎焊温度高于 880 °C 后能够在 ZS 界面原位生成垂直于界面的 TiB 晶须, 针状的 TiB 可以调节接头应力分布, 实现载荷传递, 还可以对裂纹起到阻止和偏转的作用, 增加了接头韧性。在 900 °C 时, 焊缝中心的富 Ti 层被 Ag 基固溶体所取代, 接头形成了自 ZS 向焊缝中心的梯度过渡, 该结构有效地缓解了接头应力。而且接头中心较厚的 Ag 基固溶体层还赋予了接头良好的韧性。当温度继续升高至 920 °C 时, Ag 基固溶体全部反应生成了 $AgCu_4Zr$ 相, 接头韧性降低。

在 900 °C 保温 10 min 的接头断口组织如图 5a 所示。从图中可以看出断裂区域主要包括 Ag 基固溶体层、ZS 基体和 ZS 界面反应区。断口的 XRD 分析如图 6 所示。测试表明断口组织主要包含 Ag 和多种 Ti-Cu 化合物。从 Ag(s, s) 区域的放大图可以看出 Ag 基固溶体发生了明显的撕裂滑动痕迹, 说明接头主要以韧性断裂为主, Ag 的塑性滑动变形能够吸收大量断裂能, 避免载荷直接传递到 ZS 基体引起脆性断裂。断口的界面反应层所占比例较小, 从图 5b 可以看出大量拔出的 TiB 晶须。虽然 ZS 界面主要为脆性的

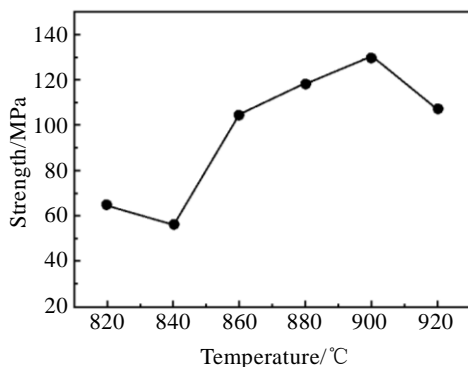


图 4 不同连接温度对接头剪切强度的影响

Fig.4 Effect of joining temperature on shear strength of the joints

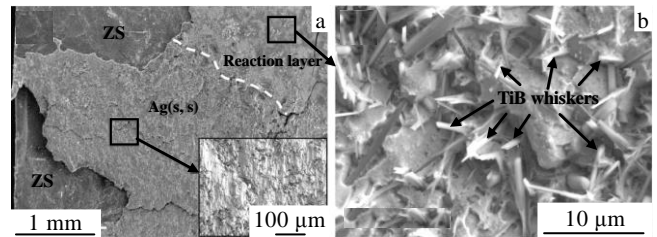


图 5 钎焊温度为 900 °C 的接头断口

Fig.5 Fracture of the joints brazed at 900 °C: (a) macrofracture of the joints and (b) fracture surface of TiB reinforced region

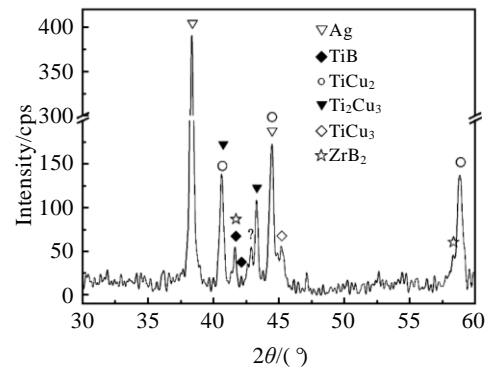


图 6 图 5 中接头断口 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of the fracture surface in Fig.5

$AgCu_4Zr$ 和 $TiCu$ 相, 但是由于原位生成的 TiB 晶须与周围相具有较高的结合力, 断裂过程中 TiB 能够起到桥连的作用并且偏转裂纹扩展方向, 从而避免裂纹沿着 ZS 表面化合物层扩展形成脆性断裂。

3 结 论

1) 以 Ag-Cu 共晶箔和 Ti 箔的叠层箔作为中间层, 成功实现了 ZS 陶瓷自身连接。Ti 含量较高的中间层能够与 ZrB_2 反应, 在 ZS 表面原位生成具有定向分布的 TiB 晶须阵列。

2) ZS 中热稳定性较差的 SiC 优先与液态钎料发生反应。 ZrB_2 的分解温度为 860 °C, 分解产物主要为 $AgCu_4Zr$ 。TiB 原位生成的温度为 880 °C, 随着温度升高, TiB 生成量逐渐增多, 分布趋于混乱。

3) 接头在 900 °C 连接获得最高的抗剪强度 134 MPa, 断口组织主要为 Ag 基固溶体层及少量 ZS 基体和 ZS 界面反应区。

参考文献 References

[1] Fahrenholtz W G, Hilmas G E. *J Am Ceram Soc*[J], 2007, 90(5): 1347

- [2] Wang Mingfu(王明福), Wang Chang'an(汪长安), Wei Lei(尉磊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(S2): 913
- [3] Yang W Q, Lin T S, He P *et al. J Alloy Compd*[J], 2012, 527(25): 117
- [4] Yang J G, Fang H Y, Wan X. *J Mater Sci Technol*[J], 2005, 21: 782
- [5] Liu G W, Valenza F, Muolo M L *et al. J Mater Sci*[J], 2010, 45(16): 4299
- [6] He P, Yang M X, Lin T S *et al. J Alloy Compd*[J], 2011, 509(29): 289

Interfacial Microstructure and Properties of In-situ TiB Reinforced ZrB₂-SiC Joints

Yang Weiqi¹, He Peng¹, Lin Tiesong¹, Jia Dechang²

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Institute for Advanced Ceramics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The ZrB₂-SiC ceramics were joined to themselves using Ag-Cu eutectic/Ti lamination as interlayer. The SEM and EDS analyses demonstrate that ZrB₂ could react with Ti in brazing alloy to form an in situ TiB whisker array with preferred orientation. The typical microstructure of the joint is ZS/TiB(Ag(s,s))/TiCu(AgCu₄Zr)/Ag(s,s)/TiCu(AgCu₄Zr)/TiB(Ag(s,s))/ZS. The microstructural evolution at various brazing temperatures was investigated. It is revealed that the ZrB₂ decomposing temperature is 860 °C and TiB formation temperature is 880 °C. The maximum shear strength of 134 MPa is obtained when joining at 900 °C for 10 min. The high strength mainly benefits from stress accommodation by TiB and gradient transition from the ceramic to the seam center.

Key words: ZrB₂; ceramic; brazing; interfacial microstructure; mechanical performance

Corresponding author: Lin Tiesong, Ph. D., State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86403422, E-mail: hitjoining@hit.edu.cn