Ti₃SiC₂陶瓷与TC4合金钎焊接头微观组织及性能

王 颖,夏永红,杨振文,王东坡

(天津大学 天津市现代连接重点实验室, 天津 300350)

摘 要:采用接触反应钎焊,以Ti/Ni/Ti为中间层,实现了Ti₃SiC₂陶瓷与TC4合金的连接。钎焊接头的典型界面组织为:TC4/α-Ti + β-Ti + Ti₂Ni/Ti₂Ni + Ti₃AlC + Ti₅Si₃C_x + TiC/Ti₃SiC₂。随着钎焊温度的升高和保温时间的延长,钎缝宽度增加,Ti₂Ni相含量减少。钎焊温度为980℃时,大量的Ti₂Ni相分布于反应区;连接温度为1000℃时,钎焊接头抗剪强度最高,达到82 MPa,断裂主要发生在陶瓷母材处;随着钎焊温度的继续提升,在反应区和TC4合金界面处出现明显孔洞,接头力学性能显著降低。此外,分析了钎焊接头的形成机制。

关键词: Ti₃SiC₂陶瓷;接触反应钎焊;TC4合金;界面组织;力学性能 中图法分类号:TG454 文献标识码:A 文章编号:1002-185X(2019)09-3041-07

Ti₃SiC₂陶瓷抗氧化性和耐腐蚀性好,同时还兼具 良好的导电性、耐电离辐射并且能够吸收微波,因此 它在核工业、航空航天、耐腐蚀电极等方面具有很好 的应用前景^[1-5]。钛合金不仅比强度高、弹性模量小, 而且还具有优良的耐腐蚀性和较高的应用温度,被广 泛的应用于航空、航天、医疗、化工、军事和海洋石 油等方面^[6,7]。在工程应用中,不同的材料之间需要实 现连接。将陶瓷与金属连接起来可以综合二者的优点, 获得兼具陶瓷和金属优异性能的复合构件。实现 Ti₃SiC₂陶瓷和钛合金的可靠连接,有助于 Ti₃SiC₂陶 瓷在航空、航天、医疗等领域更好的应用。

目前,Ti₃SiC₂陶瓷与金属及自身之间连接的方法 有扩散焊和钎焊。文献表明,Ti₃SiC₂陶瓷能够与 NiTi 合金及纯镍形成扩散连接^[8,9]。此外,通过添加 Ni 中间 层可以提高 Ti₃SiC₂陶瓷与 TiAl 合金扩散接头的强 度^[10]。但扩散焊中需要施加一个较大的压力和较长的 保温时间,这不利于实现复杂构件的连接^[11]。另外, 有些金属在长时间的保温过程中性能会发生一定程度 的弱化。相比于扩散焊,钎焊可以在更低的温度下实现 陶瓷与金属及自身的连接,并且该方法操作简单,无需 加压或者加一个很小的压力,具有对材料表面平整度要 求低等优点^[12,13]。采用 Ag-Cu 非活性钎料和 Ag-Cu-Ti 活性钎料成功实现了 Ti₃SiC₂陶瓷与纯铜的钎焊,但由 于钎缝中形成了复杂的金属间化合物,二者接头的强度 最高只有 62 MPa^[14]。另外, 钛基钎料^[15]、铝基钎料^[16] 以及不锈钢钎料已被尝试应用于 Ti₃SiC₂陶瓷自身的钎 焊。Ti-Ni 体系的高温钎料在钎焊金属与金属、金属与 陶瓷以及陶瓷与陶瓷方面有其明显的优势。宋雪等^[17] 采用 Ti-Ni 钎料实现了 C_f/SiBCN 陶瓷的钎焊连接,接 头中钛化合物分布均匀。采用 Ti-28Ni 共晶钎料获得了 TZM 合金与 W 颗粒增强的 ZrC 陶瓷的钎焊连接,接头 在室温和 800 ℃高温下都表现出较高的抗剪强度^[18]。 现有的文献关于 Ti₃SiC₂陶瓷钎焊连接的报道很少,对 于钎焊接头形成的机理有待进一步研究。

为此,本研究以 Ti/Ni/Ti 为中间层,通过 Ti-Ni 共晶反应形成液相与 Ti₃SiC₂ 陶瓷反应,达到 Ti₃SiC₂ 陶瓷与 TC4 合金的冶金结合。采用抗剪强度评价接头 的力学性能,主要研究界面组织和力学性能与钎焊温 度和保温时间之间的关系,以及钎焊接头的形成机理。

1 实 验

实验采用的 Ti₃SiC₂陶瓷由热等静压工艺合成,为 了提高 Ti₃SiC₂陶瓷的抗氧化性加入了少量的 Al (4%, 质量分数)。其微观组织和 X 射线衍射图谱如图 1 所 示,陶瓷母材主要由 Ti₃SiC₂相和 Ti₅Si₃C_x相组成,其 中 Ti₅Si₃C_x为 C 在 Ti₅Si₃中的固溶体^[19]。其室温抗剪 强度为(182±16) MPa。实验所用的 TC4 合金,名义成 分为 Ti-6Al-4V (%,质量分数),由 $\alpha+\beta$ 双相组织构 成。用电火花线切割机将 Ti₃SiC₂陶瓷加工成 6 mm×6 mm×6 mm,TC4 合金加工成 15 mm×10 mm×4 mm。 真空钎焊过程中,Ti₃SiC₂陶瓷置于 TC4 合金上方中间 位置,Ti₃SiC₂陶瓷与 TC4 合金之间叠放 Ti/Ni/Ti 复合

收稿日期: 2018-07-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51774214)

作者简介:王 颖,女,1981年生,博士,副教授,天津大学材料科学与工程学院,天津 300350,电话: 022-27405889, E-mail: tjuywang@163.com

中间层,中间层为纯 Ti 和纯 Ni,其中每片 Ti 箔的厚度为 60 µm, Ni 箔厚度为 30 µm。

焊接前将待连接表面用 240#、400#、600#、1000# 的 SiC 砂纸逐级打磨,然后将待焊试样放入丙酮溶液 中超声清洗 10 min,最后按 Ti₃SiC₂ 陶瓷、Ti/Ni/Ti 复 合中间层、TC4 合金的顺序依次叠放好。将装配好的 试样放入真空钎焊炉中,待真空度达到 1.0×10⁻³ Pa 后,启动加热程序。在达到钎焊温度前,在 400 和 800 ℃时各设定一个 10 min 的保温时间,目的是为了确 保炉内温度均匀。因为 Ti 和 Ni 在 942 ℃时能够发生共 晶反应生成液相,所以钎焊温度设定为 980~1040 ℃, 保温时间为 5~30 min。保温过程结束后,以 5 ℃/min 的冷却速度冷却到 400 ℃,然后随炉冷却。

焊后,用电火花线切割机将接头沿垂直于连接界面方向切开制备成金相试样,不经腐蚀直接对试样进行观察。采用带能谱(EDS)的扫描电镜(SEM,FEI NanoSEM 350)观察界面组织,并对反应产物进行成分分析。采用万能试验机(MTS Model E45.106)对室温抗剪强度进行测定,加载速度为0.2 mm/min,每个工艺参数测定4个试样,然后取平均值。压剪试验后,采用体式显微镜(VHX-2000)观察其断口形貌,并分析其断裂路径。采用 X 射线衍射分析仪(XRD; BRUKER, D8 Advance)对断口表面进行分析,进一步确定接头中的反应产物。

2 结果与分析

2.1 典型 Ti₃SiC₂/TC4 接头界面组织分析

图 2a 所示为钎焊温度为 1000 ℃, 保温 10 min 时,采用 Ti/Ni/Ti 复合中间层接触反应钎焊 Ti₃SiC₂陶 瓷与 TC4 合金获得的接头界面组织图。从图中可以看 出,接头由两个特征区组成,扩散区(I)和反应区(II)。 其中,扩散区的宽度大约为 100 μm,反应区与两侧母





Fig.1 Microstructure (a) and X-ray diffraction pattern (b) of Ti₃SiC₂ ceramic



图 2 典型 Ti₃SiC₂/TC4 接头界面组织

Fig.2 Typical BSE images of a Ti₃SiC₂/TC4 joint brazed at 1000 °C for 10 min: (a) micrograph of the joint, (b) high-magnification image of zone "b" TC4 side in Fig.2a, (c) high-magnification image of zone "c" in Fig.2b, and (d) high-magnification image of zone "d" of Ti₃SiC₂ side in Fig.2a

表1 图 2 中各点 EDS 结果

Table 1 EDS results of chemical composition at each spot in Fig.2 (at%)							
Spot	Ti	Si	С	Ni	Al	V	Possible phase
А	76.71	1.52	2.37	0.62	16.80	1.98	α-Ti,
В	67.90	1.03	2.55	16.21	5.71	6.60	Ti_2Ni , β -Ti
D	60.59	1.88	5.81	27.37	4.35	-	Ti ₂ Ni
Е	67.66	0.78	29.74	0.88	0.95	-	TiC
F	58.03	33.59	2.98	2.44	2.97	-	$Ti_5Si_3C_x$
G	66.66	2.36	10.01	0.72	19.59	-	Ti ₃ AlC



图 3 钎缝处 X 射线衍射图谱

Fig.3 XRD pattern of the reaction layer brazed at 1000 °C for 10 min

材连接良好,无明显孔洞和微裂纹。原有的中间层已 经完全参与反应,被厚度大约为 235 μm 的反应区取 代,反应区的厚度远大于原有复合中间层的总厚度, 表明在钎焊的过程中两侧的母材参与了反应。

为了更好的了解界面组织结构和不同物相的分布 形态,图 2b~2d 给出了图 2a 不同区域的局部放大图, 表 1 列出了图 2 中各个点的化学成分及其可能对应物 相。从图 2b 中可以看出,TC4 合金中的扩散区由灰色 条状的物相 A 以及分布于物相 A 之间的物相 B 组成。 能谱分析结果表明,灰色的物相 A 主要由 Ti 和少量 的 Al 组成,因此推断物相 A 为 α-Ti 相。位于灰色条 状之间的白色物相 B 含较多的 Ti,Ni 和少量的 V,结 合 Ti-Ni 二元相图可知物相 B 由 β-Ti 和 Ti₂Ni 相组成。

如图 2c 所示,从衬度的变化可以看出,钎缝由白色的物相 D,细小球状的物相 E 以及不规则形状的物相 F 组成。另外,由图 2d 可以看出,靠近陶瓷一侧的钎缝中还存在一定量的浅黑色的物相 G。根据表 1 中的能谱结果,白色物相 D 主要包含的元素为 Ti 和 Ni, 且化学计量比为 2:1,所以推测 D 为 Ti₂Ni 相。球形的物相 E 主要含有 Ti 和 C,物相 F 中 Ti 与 Si 的化学计量比为 5:3,文献[8,20]中表明 TiC 和 Ti₅Si₃C_x是 Ti 与 Ti₃SiC₂反应生成的产物,因此 E 和 F 分别为 TiC 和 Ti₅Si₃C_x。图 3 为接头逐层剥离后钎缝处的 XRD 图 谱,结果表明钎缝中存在 Ti₂Ni、TiC 和 Ti₅Si₃C_x,这 与能谱分析结果一致。此外,XRD 分析结果表明钎缝 中还存在 Ti₃AlC 相。因为浅黑色物相 G 中 Ti 与 Al 的化学计量比为 3:1,且 C 原子的含量为 10.01%,因 此物相 G 为 Ti₃AlC。综上,采用 Ti/Ni/Ti 复合中间层 钎焊连接 Ti₃SiC₂陶瓷与 TC4 合金接头典型界面组织 为:TC4/ α -Ti + β -Ti + Ti₂Ni/Ti₂Ni + Ti₃AlC + Ti₅Si₃C_x + TiC/Ti₃SiC₂。

2.2 接头界面形成机理

通过接头界面组织分析可知,采用 Ti/Ni/Ti 复合 中间层接触反应钎焊 Ti₃SiC₂陶瓷与 TC4 合金接头的 形成过程可分为 4 个阶段:

(1)固态扩散阶段:在加热的过程中,当真空钎焊炉内温度低于 Ti-Ni 共晶温度(942 ℃)时,母材与中间层及中间层与中间层相互接触的界面处发生原子间的相互扩散,为共晶反应的产生准备条件。

(2)液相形成阶段:当温度达到 Ti-Ni 共晶温度 后,Ti 箔与 Ni 箔相互接触部分满足共晶反应的条件, 液相生成。

(3)物相反应阶段:随着温度的不断升高,固态的 Ti 箔与 Ni 箔很快完全参与反应,转变为液相。当液相开始接触并润湿两侧母材后,一方面,TC4 母材向液态钎料溶解,Ni向母材扩散。另一方面,液相与Ti₃SiC₂陶瓷发生反应,可能发生以下反应:

4Ti₃SiC_{2(s)}+Ti_(l)→Ti₅Si₃C_{y(s)}+Si_(l)+8TiC_{1-x(s)}, 其中 y=8x (1a)

 $3Ti_3SiC_{2(s)} + 5Ti_{(l)} \rightarrow Ti_5Si_{3(s)} + 9TiC_{1-x(s)}$ (1b)

 $TiC_{1-x(s)} + (2-3x)Ti_{(1)} + (1-x)Al_{(1)} \rightarrow (1-x)Ti_3AlC_{(s)}$ (2)

在三元层状碳化物 Ti₃SiC₂中,Si 原子与 Ti 之间的键能很弱^[1],Ti₃SiC₂陶瓷与液相相接触时,它很容易分解为 Ti₅Si₃C_y,TiC_{1-x}和 Si 原子,方程式(1a)已被Gao和 Miyamoto 所证明^[20];另外,热力学计算表明^[14],钎焊过程中化学反应方程(1b)也可以进行。从组织中可以看出,在靠近 Ti₃SiC₂侧的钎缝中存在一些Ti₃AlC 相,但没有观察到 TiC 的存在,所以可以推测

• 3043 •

Ti₃SiC₂分解产生的 TiC_{1-x}更易与液相中的 Ti 和 Al 反应生成 Ti₃AlC。因为 Ti₅Si₃C_y为碳在 Ti₅Si₃中的固溶体,一定条件下会继续与液相中 Ti 发生反应生成 TiC_{1-x}。

(4)冷却凝固阶段: Ti₅Si₃C_x相、Ti₃AlC 相和 TiC 相先从液相中析出。最后,剩余的液相由于 Ti 与 Ni 原子比接近 2:1 而转变为 Ti₂Ni。

2.3 钎焊温度对接头界面组织和性能的影响

图 4 为保温时间 10 min 时,接头界面组织随钎焊 温度(980~1040 ℃)变化图。由图可知,随着钎焊温 度的升高,钎缝宽度不断增加,扩散区的宽度都为 100 µm 左右,反应区中的物相种类未发生变化,反应 区中 Ti₂Ni 相的含量不断减少,Ti₅Si₃C_x相、Ti₃AlC 相 和 TiC 相的量不断增加。当钎焊温度为 1020 和 1040 ℃时,在 TC4 合金与钎缝界面处出现了明显的孔洞, 且随着温度的升高孔洞的数量增加。

随着温度的升高,两侧母材参与反应的量不断 增加,这是反应区宽度增加的主要原因。Ni在TC4 合金中的扩散系数是随着温度的升高而增大的,温 度升高使得 Ni 原子向 TC4 合金中扩散量增加,此 外,Ti₅Si₃C_x与液相中的 Ti 反应生成 TiC 消耗部分 的 Ti,最终使得 Ti₂Ni 的含量减少。反应区在冷却 凝固过程中发生体积的收缩,温度升高,反应区中 高熔点物相增多,Ti₂Ni 的减少导致没有足够的液相 来弥补体积收缩,因此,孔洞会出现在 TC4 合金与 反应区的界面中。



图 4 不同温度保温 10 min 时的接头界面组织

Fig.4 Interfacial microstructures of Ti₃SiC₂/TC4 joints brazed for 10 min at different temperatures: (a) 980 °C, (b) 1000 °C, (c) 1020 °C and (d) 1040 °C

图 5 所示为保温时间 10 min,接头抗剪强度随温 度的变化。图 6 为不同温度下接头的断裂路径和断口 形貌。由图 5 可知,接头抗剪强度是随温度升高,表 现为先增后减。当温度为 1000 ℃时接头抗剪强度最 高,为 82 MPa。由图 4a 可知,当连接温度为 980 ℃ 时,接头中 Ti₂Ni 相的含量比较高,并且在靠近 TC4 一侧的反应区中呈连续状分布,Ti₂Ni 相为脆性相,此 时,在剪切力的作用下,连续的 Ti₂Ni 相处容易产生 裂纹。当连接温度为 1000 ℃时,钎缝中脆性的 Ti₂Ni 相、Ti₅Si₃C_x 相和 Ti₃AlC 相在钎缝中分散分布,TiC 颗粒弥散分布于钎缝中,接头表现出较高的抗剪强度。 从图 6b 中可以看出,接头在剪切力的作用下,裂纹先







图 6 保温 10 min 时的不同钎焊温度接头断裂路径和断口形貌

Fig.6 Fracture path and morphologies of Ti₃SiC₂/TC4 joints brazed at different temperatures for 10 min: (a) 980 °C, (b) 1000 °C, (c) 1020 °C, and (d) 1040 °C

从钎角处产生的,然后沿钎缝扩展到陶瓷基体,最后 断裂主要发生在 Ti₃SiC₂陶瓷基体中。当钎焊温度升高 到 1020 ℃及以上,接头的抗剪强度明显下降,这是 由于接头中明显的孔洞缺陷导致的。通过图 4d 和图 6d 可以推测,断裂主要沿着界面处的孔洞发生。图 7 为连接温度为 1040 ℃,保温时间为 10 min 时的接头 断口 XRD 图谱,断口中的钎缝处存在 TiC、Ti₃AlC、 Ti₅Si₃C_x以及 Ti₂Ni。

2.4 保温时间对接头界面组织和性能的影响

图 8 为钎焊温度为 1000 ℃时,接头界面组织 随保温时间的变化。由图可知,保温时间对接头界 面组织的影响与钎焊温度相似。随着保温时间延长, 钎缝宽度不断增加。另外,靠近 TC4 侧反应区中 Ti₂Ni 的含量随着保温时间的增加而减少,但钎缝中 并没有出现较大的孔洞。保温时间为 5,20,30 min 时,反应区中出现了均匀细小的孔洞,但保温时间 为 10 min 时,反应区中没有发现细小的空洞。这是 因为反应时间为 10 min 时,反应区发生的反应比较 充分。保温时间为 5 min 时,反应不够充分,是导 致细小孔洞产生的主要原因。保温时间过长,Ni 原 子在高温下向母材的扩散量增加以及反应会消耗 Ti 原子,导致靠近 TC4 合金的反应区处的 Ti₂Ni 的减 少以及该处产生细小的孔洞。图 9 为抗剪强度随保 温时间的变化,也表现为先增后减。反应区组织的 不均匀性以及反应区中的细小孔洞都会导致接头力 学性能的下降。



图 7 断口 X 射线衍射图谱

Fig.7 XRD pattern of the fracture surface brazed at 1040 $\,\,^\circ\!\! \mathbb{C}\,$ for 10 min



图 8 钎焊温度 1000 ℃时的不同保温时间接头界面组织

Fig.8 Interfacial microstructures of Ti₃SiC₂/TC4 joints brazed at 1000 °C with different holding time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, and (d) 30 min







3 结 论

1) 采用 Ti/Ni/Ti 复合中间层钎焊连接 Ti₃SiC₂ 陶 瓷与 TC4 合金时,接头的典型界面结构为: TC4/ α -Ti + β -Ti + Ti₂Ni/Ti₂Ni + Ti₃AlC + Ti₅Si₃C_x + TiC/Ti₃SiC₂。

2)随着钎焊温度的升高,钎缝宽度增加,靠近 TC4 合金一侧的钎缝中 Ti₂Ni 相明显减少。当钎焊温 度为 1020 ℃及以上时,在 TC4 合金与钎缝界面处及 该处附近钎缝中出现明显孔洞。保温时间对接头界面 组织的影响与钎焊温度的影响相似,但保温时间的增 加钎缝中没有出现较大的孔洞。

3)随着钎焊温度升高和保温时间延长,接头抗剪 强度表现为先增后减。当钎焊温度为 1000 ℃,保温 时间 10 min 时,接头抗剪强度最高,达到 82 MPa。 在剪切力的作用下,该接头发生脆性断裂,且断裂主 要发生在陶瓷母材处。

参考文献 References

- Radovic M, Barsoum M W, El-Raghy T et al. Acta Materialia[J], 2000, 48: 453
- Barsoum M W. Progress in Solid State Chemistry[J], 2000, 28(1-4): 201
- [3] Li Zhimin, Yang Zi, Zhang Maolin et al. Ceramics International[J], 2017, 43(1): 222
- [4] Tallman Darin J, He Lingfeng, Gan Jian et al. Journal of Nuclear Materials[J], 2017, 484: 120
- [5] Zhang Peng, Tungwai Lei Ngai, Andy Wang et al. Vacuum[J], 2017, 141: 235
- [6] He Peng, Zhang Jiuhai, Zhou Ronglin et al. Materials Characterization [J], 1999, 43(5): 287
- Jaroslav Fojt, Vladimir Filip, Ludek Joska. Applied Surface Science[J], 2015, 355: 52

- [8] Basu S, Ozaydin M F, Kothalkar A et al. Scripta Materialia[J], 2011, 65(3): 237
- [9] Yin X H, Li M S, Zhou L Y. Journal of Materials Research[J], 2006, 21(9): 2415
- [10] Liu Jiakun, Cao Jian, Song Xiaoguo et al. Materials and Design[J], 2014, 57: 592
- [11] Qi Xiansheng(齐先胜), Xue Xiangyi(薛祥义), Tang Bin(唐 斌) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属 材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1575
- [12] Wang N, Wang D P, Yang Z W et al. Ceramics International[J], 2016, 42(11): 12 815
- [13] Song X G, Niu C N, Hu S P et al. Journal of Materials Processing Technology[J], 2018, 252: 469
- [14] Chen Haiyan, Peng Jianke, Fu Li. Vacuum[J], 2016, 130: 56

- [15] Hadji Y, Tricoteaux A, Ben Ghorbal M G et al. Ceramics International[J], 2017, 43(9): 7290
- [16] Hadji Y, Haddad A, Yahi M et al. Ceramics International[J], 2016, 42(1): 1026
- [17] Song Xue(宋 雪), Zhang Ling(张 玲), Lin Tiesong(林铁松) et al. Transactions of The China Welding Institution(焊接学 报)[J], 2017, 38(3): 79
- [18] Han G H, Wang Y F, Zhao H Y et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials[J], 2017, 69: 240
- [19] Riley D P, O'Connor D J, Dastoor P et al. Journal of Physics D: Applied Physics[J], 2002, 35: 1603
- [20] Gao N F, Miyamoto Y. Journal of Materials Research[J], 2002, 17(1): 52

Interfacial Microstructure and Properties of Brazed Joints of Ti₃SiC₂ Ceramic and TC4 Alloy

Wang Ying, Xia Yonghong, Yang Zhenwen, Wang Dongpo

(Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Ti_3SiC_2 ceramic and TC4 alloy were successfully joined by a contact-reactive brazing technique using Ti/Ni/Ti interlayers. The results show that the typical interfacial microstructure of the TC4/Ti₃SiC₂ joint obtained at 1000 °C for 10 min is TC4/ α -Ti + β -Ti + Ti₂Ni/Ti₂Ni + Ti₃AlC + Ti₅Si₃C_x + TiC/Ti₃SiC₂. The width of the brazing seam increases and the content of Ti₂Ni phase decreases with the increased brazing temperature and brazing time. A large amount of Ti₂Ni phase is distributed in the joint brazed at 980 °C. The joint brazed at 1000 °C for 10 min is well bonded, and the maximum shear strength, 82 MPa, is obtained and the fracture occurs mainly in the Ti₃SiC₂ substrate. When the brazing temperature is further elevated, a large number of voids appear at the interface between the TC4 alloy and the brazing layer, and the shear strength dramatically decreases. Moreover, the formation mechanism of the joints was discussed. **Key words:** Ti₃SiC₂ ceramic; contact-reactive brazing; TC4 alloy; interfacial structure; shear strength

Corresponding author: Yang Zhenwen, Ph. D., Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, P. R. China, E-mail: tjuyangzhenwen@163.com