

TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜制备及其在 SiC 陶瓷连接上的应用

赵 静¹ 徐家跃¹ 刘 岩² 吴西士² 张 辉² 黄政仁²

(上海应用技术大学 材料科学与工程学院, 上海 201418; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 201800)

摘要 采用通用型流变仪研究分散剂种类及含量、粘结剂含量和浆料固含量对浆料流变性的影响;采用 SEM、EDS 研究 SiC 接头的微观结构和相组成,探讨影响抗弯强度的因素。结果表明,分散剂蓖麻油磷酸酯的质量分数为 5%、粘结剂 PVB 的质量分数为 2.6% 及固含量的体积分数为 26% 时,浆料流变性良好,复合钎料膜韧性好,增强体分布均匀。以此膜连接 SiC 陶瓷接头的微观结构结果表明,连接界面致密无缺陷,界面反应层厚度为 0.9 ~ 1.5 μm ,增强体 TiC 均匀分散金属钎料基体中,与金属钎料无化学反应;TiC 加入可提高连接部件的抗弯强度,而抗弯强度与反应层厚度关系密切,SiC 连接部件最高抗弯强度为 92 MPa,而此时的反应层厚度为 1.5 μm 。

关键词: 复合钎料 TiC 陶瓷颗粒 流延成型 微观结构 力学性能

中图分类号: TG454

0 序 言

在某些特定的应用领域,如石油工业、微电子、航空航天、化工、运输和核能等,需使用具备高弹性模量、高热导率、耐腐蚀、低密度、耐高温、高硬度等性能优异的材料。在目前材料体系中,SiC 陶瓷被认为是最能满足这些特定应用需求的材料之一^[1]。由于 SiC 陶瓷制备技术特点,很难研制大尺寸、复杂尺寸的部件,因此,陶瓷以及陶瓷基复合材料的连接技术显得尤为重要。目前,陶瓷连接使用较多的技术途径是钎焊和扩散焊^[2]。而扩散焊连接存在着连接温度高、压力大、成本高、对设备要求高、中间层与母材难匹配以及接头高温强度波动较大等缺点,所以常常采用对陶瓷的适应性广、抗弯强度高、工艺简单的钎焊连接技术^[3]。钎焊连接主要亟待解决的两大问题:母材与钎料由于热膨胀系数不匹配而在接头处产生热应力^[4]和钎料对陶瓷表面的润湿性较差^[5]。针对钎料难润湿陶瓷表面的问题,目前,采用含有活性元素如:Ti,V,Co 等实现了陶瓷与陶瓷、陶瓷与金属的连接,有效地解决了钎料对陶瓷润湿性差的问题^[6]。其中 Ag-Cu-Ti 系钎料是应用最广泛钎料之一,而对于母材与钎料由于热膨胀系数不匹配而在接头处产生较大的热应力问题,通过在钎料中掺杂热膨胀系数较小、弹性模量较高的陶瓷颗粒如

SiC 陶瓷颗粒,或者金属颗粒如 W 颗粒等制备复合钎料可以得到有效缓解。目前复合钎料制备技术有两种:一种是将粉状钎料与掺杂颗粒通过机械混合以膏状涂敷在母材待钎焊面;另一种是将陶瓷颗粒与金属颗粒混合、干燥、过筛后干压成薄片用于陶瓷的连接。上述两种方法中存在复合钎料片厚度过大(干压薄片方法)以及复合钎料涂层厚度无法精确控制的难题,针对以上问题,文中将陶瓷成形技术中广泛应用的流延成型技术引入到陶瓷颗粒增强复合钎料的制备技术中。采用流延成型技术制备复合钎料的优点主要体现在:①复合钎料膜的厚度可以介于 30 ~ 500 μm 之间,并且可以精确控制;②复合钎料膜中陶瓷颗粒可以做到均匀分散;③钎焊连接操作非常方便。但传统的流延成型技术也有其缺点,主要是有机物含量过高,过高的有机物在后续钎焊过程中挥发会影响真空度,同时可能在连接接头处产生孔洞、裂纹等缺陷。因此控制流延成型技术中有机物的含量,是该研究的重要目标之一。通过将高弹性模量和低膨胀系数的 TiC 颗粒添加到 Ag-Cu-Ti 基体中,制备厚度均匀可控、增强体分布均匀的复合钎料膜,再将复合钎料膜应用于碳化硅陶瓷的钎料连接中,考察复合钎料膜的作用与连接机理。

1 试验材料及方法

1.1 TiC 颗粒增强 Ag-Cu-Ti 基复合钎料的制备

选用原料为 Ag 粉、Cu 粉、Ti 粉、TiC 粉(平均尺寸 2

μm),其中 Ag 粉、Cu 粉、Ti 粉质量比为 63:35.25:1.75 进行混合。采用摩尔比为 1:1 乙醇和 2-丁酮的二元混合溶液为溶剂,粘结剂采用聚乙烯醇(PVB),分散剂选取蓖麻油、蓖麻油磷酸酯和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)K-30。

试验如图 1 所示,将 Ag 粉、Cu 粉、Ti 粉、TiC 粉、溶剂以及分散剂、研磨球混合球磨 3 h,然后加入一半的粘结剂球磨 9 h,之后将剩余的粘结剂倒入浆料继续球磨 16 h。最后将浆料使用刮刀进行流延。将流延后的流延膜在室温下干燥 3 h 后取下。最后,将制备的 TiC 颗粒增强 Ag-Cu-Ti 基复合钎料膜(简称 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜)裁剪成满足后续钎焊中使用的形状。

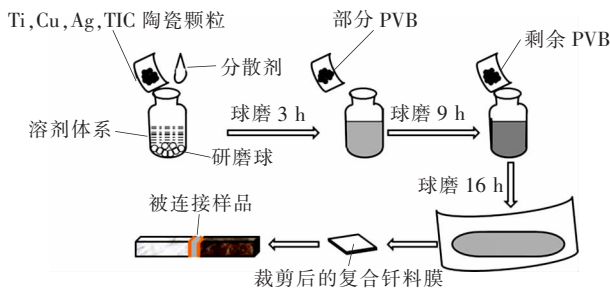


图 1 整体试验示意图

1.2 焊接过程及方法

试验所使用的母材为自制的常压烧结密度为 3.12 g/cm^3 ,弹性模量可达 $360 \pm 6\text{ MPa}$ 的 SiC 陶瓷。室温下测得的四点弯曲的平均值超过 400 MPa ,相对密度为理论密度的 99.8%。烧结后的 SiC 试条加工成 $4\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 36\text{ mm}$,然后将 $4\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的截面用金相砂纸打磨。考虑到复合钎料膜中有效成分的含量,在母材的两边增加入一层 $50\text{ }\mu\text{m}$ 厚、与复合钎料膜中 Ag-Cu-Ti 成分相同的 Cusil-ABA 箔,将加工好的 SiC 试条、剪裁好的 Cusil-ABA 箔放入丙酮溶液中超声 15 min,最后按照 SiC/Cusil-ABA/TiCp/Ag-Cu-Ti/Cusil-ABA/SiC 的顺序进行组装,如图 2a 所示。

钎焊在北京七星华创工业炉公司生产的 L6513 II-7-ZM 型无油真空钎焊炉中进行,具体钎焊参数为:温度 $900\text{ }^\circ\text{C}$,真空度高于 $8 \times 10^{-3}\text{ Pa}$,保温时间为 10 min。

TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜的浆料流变性能通过奥地利 Anton Paar 公司的 Physica MCR301 应力控制型高级旋转流变仪进行测试。通过配备有能谱仪 EDS 的 Magellan400 场发射扫描电子显微镜对复合钎料流延膜以及钎焊后接头处的微观组织形貌进行观察,将钎焊后的样品加工 $3\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 72\text{ mm}$ 进行四点弯曲强

度测试,如图 2b 所示,上跨距 20 mm,下跨距 40 mm,测试在 Instron-5566 型万能试验机上进行,样品的制备和测试过程按照 GB/T 6569—2006《精细陶瓷弯曲强度试验方法》进行。每个工艺参数下的试样测试 5 个并取其平均值。

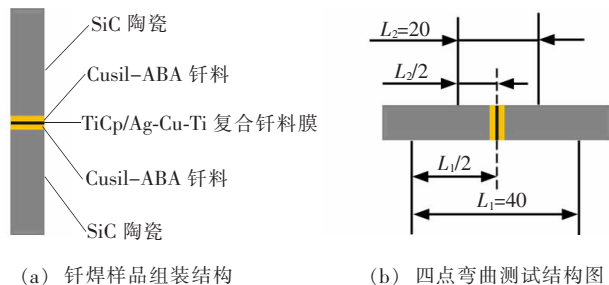


图 2 复合钎料连接 SiC 结构强度测试示意图

2 结果与讨论

2.1 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料浆料流变性能

TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料的成功制备得益于其良好的浆料流变性。故在制备的过程中对分散剂种类、分散剂含量、固含量(浆料固体颗粒体积百分比)、粘结剂含量的配比进行优化。

固含量为体积分数 22%、分散剂含量为质量分数 3%,分别以 PVP、蓖麻油、蓖麻油磷酸酯、不添加分散剂的浆料流变性的分散效果图如图 3 所示。由图 3 可以看出,在每秒 $0 \sim 1\text{ }000$ 的剪切速率范围内,该 4 种浆料粘度均呈现下降趋势,且均为先快速降低,之后缓慢降低。当剪切速率大于 $100/\text{s}$ 时,在相同的剪切速度下分散剂为蓖麻油磷酸酯的浆料的粘度最低,其次是分散剂为蓖麻油的浆料。以上说明蓖麻油磷酸酯为分散剂时分散效果最佳,蓖麻油磷酸酯是蓖麻油与磷酸酯化的产物,其分子结构中含有酯基与羧基亲水基团,同时又含有疏水长碳链,具备良好表面活性剂结构^[7],故

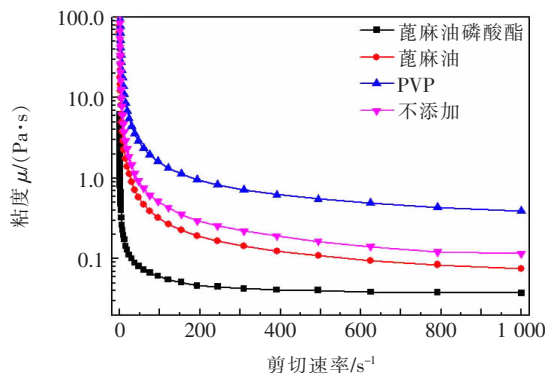


图 3 分散剂种类对浆料流变性的影响

采用蓖麻油磷酸酯为分散剂。

以蓖麻油磷酸酯为分散剂,固含量为体积分数 22%,剪切速率为 4.5/s 时分散剂的质量分数在 1% ~ 6% 时浆料粘度的变化曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出,分散剂的含量在质量分数为 1% ~ 5% 时,浆料的粘度随着分散剂的增加而下降,但当分散剂的含量在质量分数为 5% ~ 6% 时,浆料的粘度随着分散剂含量的增加而增加。这个现象表明蓖麻油磷酸酯对浆料的分散作用是由静电稳定机制和空间位阻机制决定的,其机理与文献[8]中分散剂为 PAA 相同。当分散剂含量的质量分数从 1% 增加到 5% 时,分散剂吸附在颗粒的表面,阻止了颗粒的团聚,而随着分散剂的继续增加,颗粒表面吸附达到饱和之后,多余的分散剂就会发生相互交联作用,导致浆料粘度增加。文中试验所确定的蓖麻油磷酸酯合理用量为粉体质量分数的 5%。

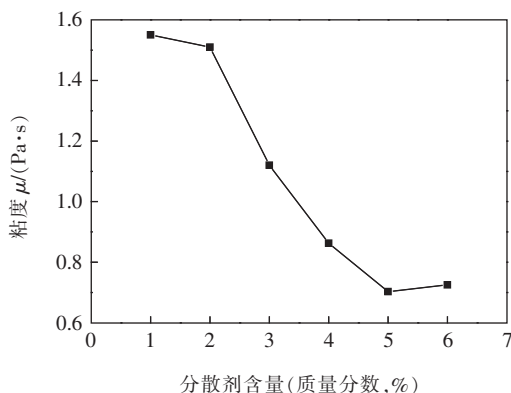


图 4 分散剂含量对浆料流变性的影响

图 5 是不同粘结剂 PVB 用量的浆料粘度与剪切速率的关系曲线。其中 PVB 的用量质量分数为 2%, 2.6%, 3%, 4%。从图 5 可以看出,在相同的剪切速率下,随着 PVB 含量的增加,浆料的粘度增大。当粘结剂含量质量分数为 2% 时,由于浆料粘度过低,流动性大,无法成膜。但当粘结剂含量质量分数为 3% 时,由于浆料粘度较高,刮刀无法刮出平整的流延膜。当粘结剂的含量质量分数为 2.6% 时,浆料的粘度适中,且易流延成膜。故确定粘结剂的含量质量分数为 2.6%。

固含量体积分数为 22% ~ 28%,蓖麻油磷酸酯含量质量分数为 5%,PVB 含量为 2.6% 时,粘度随剪切速率的变化曲线和粘度随时间变化曲线如图 6 所示。从图 6 可以看出,在相同的剪切速率下,随着固含量的增加粘度逐渐增大,高的固含量对后续的钎焊非常有利,但过高的固含量导致浆料粘度明显加大,对复合钎料膜的流延成型造成非常大的困难。综合考虑,将优

化后的固含量设计为体积分数 26%,即保证流延成型的基础上,又考虑后续的钎焊需求。

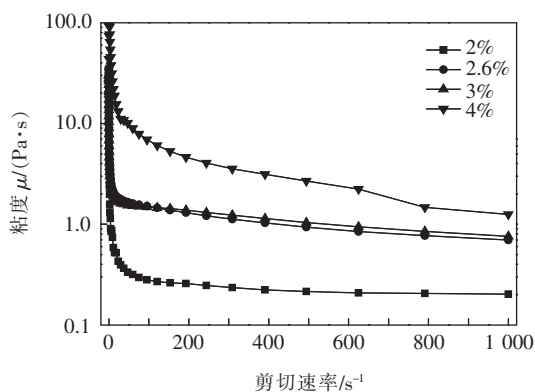


图 5 粘结剂含量对浆料流变性的影响

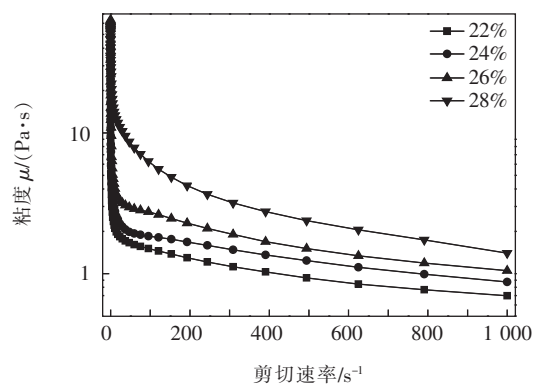


图 6 不同固含量的浆料剪切速率与粘度曲线

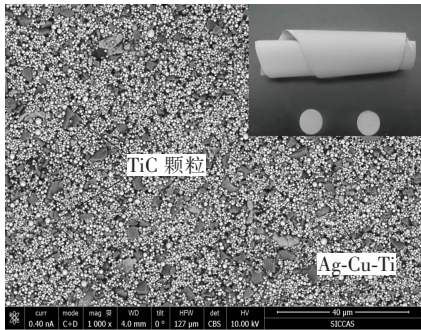
2.2 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜的微观结构分析

图 7 是 TiC 陶瓷颗粒体积分数为 30%, TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜的外观、微观组织和元素分布的面扫描照片。从图 7a 右上角宏观制备的复合钎料膜可以看出, TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜韧性非常好,可以裁切成任意形状,有利于后续的钎焊操作。同时,在复合钎料膜的制备过程中没有加入传统流延成型需要加入的塑化剂,总体有机物含量控制小于 10%,这样复合钎料膜对于真空钎焊工艺中真空度的影响非常小,同时低有机物含量的添加可以保证后续钎焊接头中无孔洞、裂纹等缺陷的出现。此外,从微观复合钎料膜的微观结构照片可以发现 TiC 陶瓷颗粒均匀地分布在 Ag-Cu-Ti 的基体中,平均尺寸在 2.5 μm 左右,而元素面扫描也进一步证实 TiC 颗粒均匀的分布状态。

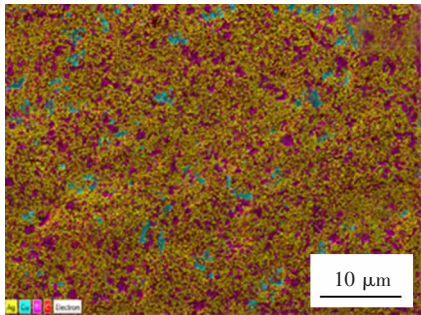
2.3 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜连接 SiC 陶瓷接头微观组织分析

图 8 和表 1 分别给出了体积分数为 30%, TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜连接 SiC 陶瓷的微观组织形貌和

点元素分布状况,其中钎焊温度为 900 ℃,保温时间为 10 min。从图 8 可以发现,钎焊界面完整,无任何缺陷,复合钎料膜中的增强体TiC颗粒随机分布在接头



(a) 微观组织



(b) EDS 扫描元素分配

图 7 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜外观、微观结构和元素面扫描照片

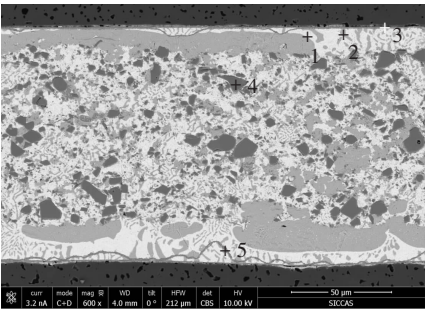
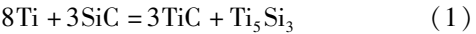


图 8 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜连接 SiC 接头微观组织形貌

表 1 点元素分布状况(原子分数,%)

位置	Ag	Cu	Ti	C	Si
1	67.8	3.8	—	16.9	11.5
2	1.5	65.7	—	25.5	7.3
3	1.1	1.1	38.9	55.9	3.0
4	0.2	—	43.5	54.2	2.1
5	6.0	9.7	44.0	14.4	25.9

的各个位置。EDS 分析显示,微观结构中白色的相是 Ag,灰色的相为 Cu,而母材 SiC 在与钎料连接界面处发生明显的分解现象,呈现蜂窝状,并且有明显的界面反应层生成,如图 8 所示。根据文献[5]的研究结果,母材 SiC 会在界面处与活性元素 Ti 发生界面反应。



在该研究中由于 Ti 元素供给充足,上述界面反应进行非常充分,可以发现 SiC/钎料界面反应层的厚度约 1.5 μm,远超过采用文献[5]中反应层的厚度,这也可能与焊接结构中加入 Cusil-ABA 箔有关,界面反应的产物应该是 TiC 和 Ti₅Si₃ 相。

除了在界面反应层发现元素 Ti 的聚集外,在靠近界面的钎料中发现了由 Ti 元素、C 元素和 Si 元素构成的带状产物(位置 5),推测应该是 Ti 元素在扩散至界面过程中与母材分解产生的 C 元素和 Si 元素形成的 C-Ti 化合物和 Ti-Si 化合物。而增强体 TiC 颗粒界面非常干净,无任何界面反应的痕迹。

2.4 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜中 TiC 含量对反应层厚度和力学性能的影响

SiC 陶瓷连接部件的抗弯强度是通过四点弯曲试验测试的。图 9 是 TiC 含量对反应层厚度和抗弯强度的影响。按照文献[9]中方法计算可知,随着 TiC 含量的增加,复合钎料膜的热膨胀系数呈下降趋势,热膨胀系数下降会导致钎料与母材之间的热膨胀系数失配程度降低,从而提高抗弯强度,但该研究中连接部件的抗弯强度变化趋势与 TiC 增强体的添加比例并不一致。连接件抗弯强度受界面残余应力影响,从更微观层次讲是界面反应产物与母材之间的热膨胀系数匹配问题,因此界面反应层的种类和厚度对连接件抗弯强度影响非常大,该研究中界面反应层的主要产物可能是 TiC 和 Ti₅Si₃。图 10 为反应层微观结构,可以看到其反应层厚度与抗弯强度变化趋势基本一致。在该试验中

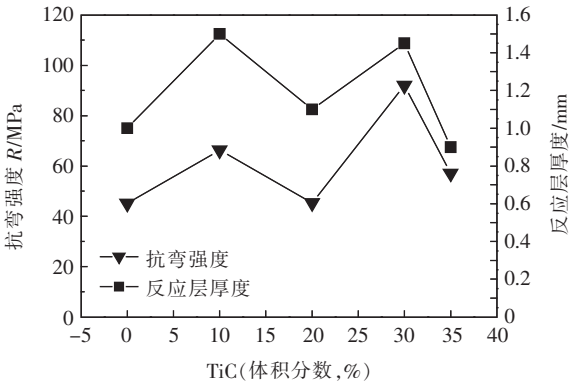
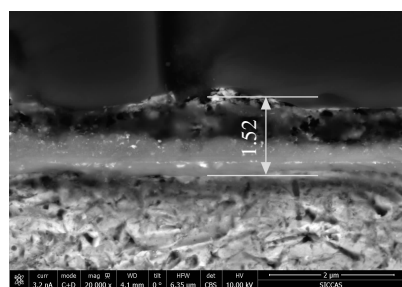
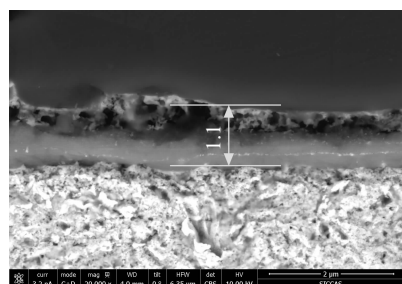


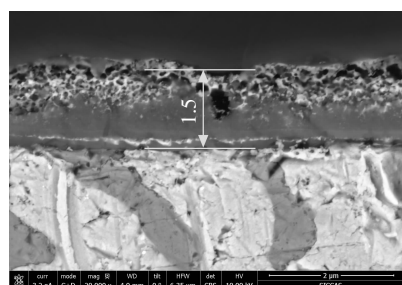
图 9 TiC 含量对反应层厚度和抗弯强度的影响



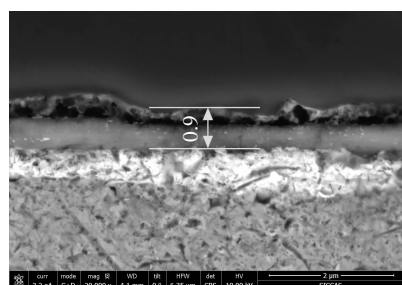
(a) 10%



(b) 20%



(c) 30%



(d) 35%

图 10 反应层厚度随 TiC 体积分数变化微观结构

最高抗弯强度达到 92 MPa,而此时获得的反应层厚度为 1.5 μm 。

3 结 论

(1)采用流延成型的方法成功地制备了厚度均匀可控、增强体分布均匀的 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜。通过流变曲线测试确定了最优分散剂为蓖麻油磷酸酯,最佳用量为质量分数 5%;粘结剂 PVB 质量分数

2.6%,固含量为体积分数 26%。

(2)制备的 TiCp/Ag-Cu-Ti 复合钎料膜柔韧性很好,可以裁切成任意形状,有机物含量的总质量分数小于 10%,并且增强体 TiC 颗粒分布均匀,对后续的钎焊操作非常有利。

(3)采用复合钎料膜连接的 SiC 陶瓷接头微观结构均匀,界面结合紧密,无任何缺陷;母材与钎料界面形成厚度约 0.9 ~ 1.52 μm 的界面反应层,增强体与钎料无界面反应发生。

(4)界面反应层的厚度与连接部件的抗弯强度之间关系密切,当采用复合钎料膜连接 SiC 陶瓷接头的最高抗弯强度为 92 MPa,此时的反应层厚度为 1.5 μm 。

参 考 文 献

- [1] 雷玉珍,宋晓国,胡胜鹏,等. SiCp/2024Al 复合材料与 SiC 陶瓷的软钎焊[J]. 焊接,2016(3):14-17.
- [2] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉:武汉工业大学出版社,1990.
- [3] Lin G B, Huang J H, Zhang H. Joints of carbon fiber-reinforced SiC composites to Ti-alloy brazed by Ag-Cu-Ti short carbon fibers[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189: 256-261.
- [4] 郭永权. Sn-Cu-Ni 系钎料的研究现状[J]. 焊接,2015(12):16-24.
- [5] Liu Y, Qi Q, Zhu Y Z, et al. Microstructure joining strength evaluation of SiC/SiC joints brazed with SiCp/Ag-Cu-Ti hybrid tapes[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(15): 1563-1571.
- [6] 杜 鹏,白 钢,邵长斌,等. Ag 基与 Cu 基钎焊硬质合金与钛合金组织及性能对比研究[J]. 焊接,2014(1):34-38.
- [7] Yu M X, Zhang J X, Li X G, et al. Optimization of the tape casting process for development of high performance alumina ceramics [J]. Ceramics International, 2015, 41: 14845-14853.
- [8] 巴学巍,李 江,潘裕柏,等. 水基流延成型制备复合结构 YAG 透明陶瓷[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(6):234-237.
- [9] Liu Yan, Qi Qian, Zhu Yunzhou, et al. Microstructure and joining strength evaluation of SiC/SiC joint with TiCp/Ag-Cu-Ti hybrid tapes[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2015, 29(15): 1563-1571.

作者简介: 赵 静,1989 年出生,硕士研究生。主要从事碳化硅陶瓷与碳化硅陶瓷或金属钎焊连接,已申请专利 1 项。