

# 陶瓷与金属异种材料连接技术研究现状

逯春阳 马志鹏 姜海成 张茗瑄 于海洋

(东北石油大学 材料科学与工程系,黑龙江 大庆 163318)

**摘要** 陶瓷与金属的连接构件可充分互补其各自性能上的不足,改变了单一的复杂陶瓷零件成型困难与使用过程中抵抗冲击载荷能力差的现状。连接方法降低了陶瓷与金属的连接构件的制造成本,在众多领域上有潜在的应用前景。其相应的连接方法包括钎焊连接、自蔓延高温合成连接和固相扩散连接等。以五种常见的陶瓷为例,分析了陶瓷与金属连接的难点,对陶瓷与金属异种材料的连接现状进行了论述。重点介绍了陶瓷与金属的连接机理、工艺特点及研究现状,并对发展趋势进行了展望。

**关键词:** 陶瓷 合金化 活性钎料 金属 润湿性

**中图分类号:** TG454

## 0 前言

作为一种新型的结构材料,陶瓷材料具有高强度、高硬度、耐高温、耐腐蚀、耐磨损等特点。它在航空航天发动机、装甲防护、导弹壳体等军事领域发挥着重要的作用,同时,在核电站等领域具有较大的市场潜力<sup>[1]</sup>。然而,由于陶瓷材料加工性能差、抗冲击能力弱,制造大尺寸复杂零件的难度大,很难单独用作大尺寸结构构件,通常需把陶瓷材料与金属材料连接以形成陶瓷和金属复合部件<sup>[2-4]</sup>。

因为陶瓷材料的结构、物理和化学性质不同于金属材料,陶瓷材料难以或不能被熔融金属润湿,所以陶瓷与金属的连接有别于通常的金属和金属连接。此外,陶瓷材料还存在着导热系数低、抗热震性差、热膨胀系数小、连接接头残余应力大等一系列问题<sup>[5]</sup>。所以在连接过程中还需要严格控制陶瓷/金属连接接头的加热和冷却速率。

目前,连接陶瓷材料的主要方式有扩散连接、部分瞬间液相连接、自蔓延高温合成连接和钎焊连接等<sup>[6]</sup>。扩散连接、部分瞬态液相连接和自蔓延高温连接等方法都要求有较高的连接温度,连接结束后在陶瓷与金属的接头处会产生较大的残余应力,以至于影响连接界面的结合强度和整个接头的力学性能。陶瓷与金属之间的钎焊连接可分为两类:一是陶瓷表面先金属化

处理,然后使用传统的钎料进行连接<sup>[7]</sup>。陶瓷表面的金属化方法主要包括化学镀、钼-锰金属化法、离子注入和气氛沉积等。二是使用含有活性金属的钎料直接钎焊连接陶瓷与金属<sup>[8-9]</sup>。活性金属钎焊不需要在陶瓷表面上进行预金属化,并且过程相对简单。钎料中最常使用的活性元素是Ti,其次是Zr, V, Cr等<sup>[10]</sup>。在钎焊过程中,一方面活性金属元素与陶瓷表面反应形成具有一定厚度的反应层,且反应层中的产物大部分具有与金属相同或相似的结构,可以被熔融金属所润湿;另一方面,在活性金属钎焊材料和陶瓷之间发生界面反应形成新的化学键,也强化了两者的冶金结合。活性钎焊工艺具有操作工艺简单、连接强度高、接头再现性好等优点,被广泛应用于中低温领域连接的陶瓷构件。

对上述各种连接方法的分析表明,如何实现陶瓷与金属的可靠连接已成为陶瓷材料高性能化的关键。文中针对陶瓷-金属连接接头的组织及力学性能分别综述了氧化物陶瓷、碳化物陶瓷、氮化物陶瓷、硼化物陶瓷以及复合陶瓷和金属材料连接的研究现状。

## 1 氧化物陶瓷与金属的连接

氧化物陶瓷以 $Al_2O_3$ 陶瓷和 $ZrO_2$ 陶瓷为代表。 $Al_2O_3$ 陶瓷具有优异的绝缘性、良好的导热性能、较低的介质损耗和较高的电阻率,是最为常用的一种结构陶瓷<sup>[11-13]</sup>。 $ZrO_2$ 陶瓷是一种具有优异物理化学性能的新型陶瓷材料,它是耐火材料、高温结构材料和电子材料的重要原料。 $ZrO_2$ 陶瓷不仅成为科学研究领域的

收稿日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674090); 2017年省级大学生创新创业训练计划资助项目(201710220055)。

研究热点,而且在现代工业生产中也得到了广泛的应用<sup>[11]</sup>。

天津大学李潇一<sup>[12]</sup>利用活性钎焊法在 1 020 °C 连接了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷和 Ni 合金,钎缝两侧界面出现比较明显的化学反应层和物理润湿层,化学反应层包括 TiO, TiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 等 Ti 的氧化物,AlTi, TiAg, AgTi<sub>3</sub> 和 CuTi 等金属间化合物和 Cu<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O 和 Cu<sub>3</sub>TiO<sub>4</sub> 等 Cu-Ti-O 化合物,在 1 020 °C 时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni 接头最大剪切强度为 103 MPa。当钎焊的温度升至 1 060 °C 时,ZrO<sub>2</sub> 陶瓷和 Ni 合金钎焊连接接头的界面产物发生了变化,由于温度升高是 Zr 元素抑制 Ti 元素的扩散、延缓反应的进行。Ti 的氧化物剩下 TiO 和 TiO<sub>2</sub>,金属间化合物为 Cu<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>3</sub>Cu, Ti<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> 和 TiAg, Cu-Ti-O 化合物中只发现了 Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O,另外 Ni 元素取代了 Cu-Ti-O 化合物中的 Cu 元素生成了 NiTiO<sub>3</sub>,此时 ZrO<sub>2</sub>/Ni 接头的最大剪切强度达到了 124 MPa。

通过采用 Ag-Cu-Ti 粉末对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷表面进行活性金属化处理,哈尔滨工业大学的任伟等人<sup>[13]</sup>实现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 5005 铝合金的低温连接。结果表明,当在 600 °C 保温 1 min 时,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/5005 铝合金接头钎缝中 5005 铝合金侧由二种组织构成,分别为 α-Al 枝晶和晶间渗入的 Al-Ag-Cu 三元共晶组织。α-Al 枝晶上有板条状初晶 Si 出现,钎缝中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷侧有弥散分布的过共晶 Al-Si 组织。接头中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与钎缝的界面处由化学反应层构成,经鉴定该反应层为 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O 相,此时接头的最大抗剪强度达到 52 MPa。说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/5005 铝合金接头界面的 α-Al 枝晶和 Ti<sub>3</sub>Cu<sub>3</sub>O 反应层是实现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 5005 铝合金可靠连接的关键。

昆明理工大学邓腾辉等人<sup>[14]</sup>采用自行设计制备的 Cu-Sn-Ti-Ni 活性粉末钎料,在 890~930 °C 保温 5~20 min 的条件下,对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 Cr12 钢进行真空钎焊试验,利用 SEM 和 EDS 对钎焊连接接头的微观组织和成分进行了分析。研究表明:Cu-Sn-Ti-Ni 钎料与两侧母材润湿并形成了良好的冶金界面结合。从钎缝组织可以看出,在钎焊过程中 Cr12 钢母材中的 Fe 元素向钎缝中进行了扩散,钎缝中的活性元素 Ti 分别向两侧 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷和 Cr12 钢母材扩散并在界面聚集,在 Cr12 钢母材与钎缝界面发生反应生成了 TiFe<sub>2</sub> 和 TiC 化合物。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷/Cr12 钢接头在 890 °C 和 10 min 的条件下实现最高抗剪强度 118 MPa。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 Cu 合金的连接件在电子工业中有着

广泛的应用,目前各国学者主要研究通过活性钎焊的方式实现 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 Cu 合金之间的连接。为了保证连接接头的力学性能,可以降低 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 Cu 合金的连接温度。但是在较低温度条件下,钎料难以实现对陶瓷的润湿,需要对陶瓷进行预金属化处理,然后实现陶瓷与 Cu 合金的连接<sup>[15]</sup>。

哈尔滨工业大学付伟等人<sup>[16]</sup>采用涂抹 Sn0.3Ag 0.7Cu-4%Ti 金属化涂料的方法对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷做金属化处理,在陶瓷表面得到结合良好的金属化层。在钎焊温度 600 °C、保温时间 5 min 时,利用 Sn0.3Ag 0.7Cu 钎料实现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 Cu 的连接。试验结果表明,利用金属化方法得到了均匀且与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷结合良好的金属化层,并实现了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷与 Cu 的间接连接,钎焊连接接头抗剪强度为 14 MPa,断裂发生于接头中 Cu 侧的金属间化合物层。

在针对氧化物陶瓷与金属之间的连接问题上,大多数研究采用氧化物陶瓷表面金属化的方法来解决氧化物陶瓷表面难以润湿的问题。这样,金属和氧化物陶瓷具有更强的结合力,并且可以在金属和氧化物陶瓷之间的界面处形成冶金结合。

## 2 碳化物陶瓷与金属的连接

碳化物陶瓷应用较多的是 SiC 陶瓷和 TiC 陶瓷。SiC 陶瓷是良好的高温材料,具有良好的导热性、热稳定性、耐腐蚀性、耐磨性、耐辐射,主要应用于热电偶的套管、浇注金属的浇道口、火箭喷嘴、高温轴承及核燃料包封材料等结构<sup>[17]</sup>。由于没有适合于 SiC 陶瓷的金属化工艺,SiC 陶瓷和金属钎焊常常采用与 SiC 陶瓷热膨胀系数相近的 Mo 合金或高延性的 Cu 合金作为过渡层以消除残余应力<sup>[18]</sup>。

河北工业大学任欢<sup>[19]</sup>先通过对 SiC 陶瓷表面镀 Cu 和镀 Ni,再利用 CuNi 合金作为中间层与不锈钢进行真空钎焊。当钎焊温度为 860 °C 时,SiC 陶瓷/不锈钢接头拉伸强度达到最大值 15 MPa。而采用 Ag45CuNi 中间层时 SiC 陶瓷/不锈钢接头可以获得较高的连接强度。保温时间对接头室温强度呈现出一种先增后减的影响,当钎焊保温时间为 15 min 时,可以获得最佳结合强度的接头,抗拉强度可达 97 MPa。

哈尔滨工业大学刘会杰等人<sup>[20]</sup>利用 Cu 箔作为中间层对 SiC 陶瓷与 TC4 钛合金进行了接触反应钎焊。研究表明,在 1 273 K 保温 5 min 的条件下,SiC 陶瓷/TC4 钛合金接头强度可高达 186 MPa,实现了 SiC

陶瓷与 TC4 钛合金的紧密结合。

北京有色金属研究总院吕宏等人<sup>[21]</sup>在 1 020 ~ 1 100 °C 下使用 Cu 基钎料钎焊了 SiC 陶瓷与金属 Nb, 并对 SiC/Nb 接头的微观组织和高温强度进行了研究, 同时分析得出了界面物质的形成机理。通过研究结果发现, Cu 基钎料与 SiC 陶瓷钎焊连接接头界面存在一层较厚的过渡层, 性质介于金属与陶瓷之间。Cu 基钎料可以在过渡层上实现润湿铺展, 进而可以实现 SiC 陶瓷和 Nb 合金的连接。这种层状过渡层结构抗弯强度对降低连接残余应力十分有利, 在 500 °C 进行高温 3 点弯曲试验测试, SiC/Nb 接头的抗弯强度可高达 290 MPa, 且接头强度随钎焊温度升高而增大。

哈尔滨工业大学张丽霞等人<sup>[22]</sup>采用 NiCrSiB 钎料钎焊连接 TiC 陶瓷和铸铁, 并分析了接头的界面组织和测试了接头的抗剪强度。发现 TiC 从陶瓷母材侧扩散到钎料与母材的界面处, 并进入 NiCrSiB 钎料内部, 生成了 Ni, Fe 和 Ni 基固溶体组织。当 TiC 陶瓷和铸铁在 1 273 K 连接 20 min 时, 其接头的抗剪强度最高可达 79 MPa。

张丽霞等人<sup>[23]</sup>采用有限元数值模拟方法研究了 TiC/Ni/铸铁接头的应力分布问题。研究发现, 当采用 Ni 基钎料时, TiC/Ni/铸铁接头冷却到室温时钎缝端点上集中了剪应力, 导致接头的连接强度下降。当在 1 323 K 连接时, TiC/Ni/铸铁接头的抗剪强度达到 82 MPa, 温度升高到 1 323 K 时其接头抗剪强度下降到 79 MPa, 温度继续升高, 其接头抗剪强度也接着下降。

另外, 哈尔滨工业大学冯吉才等人<sup>[24]</sup>用 BAg45CuTi 钎料对自蔓延高温合成的 TiC 陶瓷与中碳钢进行了真空钎焊。研究结果表明, 接头的 TiC 陶瓷侧界面处组织为 Cu-Ni 固溶体和 Ag 基固溶体, 接头的中碳钢侧界面处组织为 Cu 基固溶体、Cu-Ni 固溶体和 (Cu-Ni) + (Fe-Ni) 混和相。在连接温度为 850 °C, 保温时间为 10 min 时 TiC 陶瓷/中碳钢接头连接强度达到最大值为 121 MPa。

从以上研究可以看出, SiC 陶瓷金属化研究比较少, 目前通常的研究方法是采用热膨胀系数与 SiC 陶瓷相近的金属作为过渡层, 以消除连接接头的残余应力, 实现 SiC 陶瓷与不同金属的冶金连接。SiC 陶瓷和金属钎焊时, 若机械强度要求不高, 可以用 Ag 基钎料进行钎焊, SiC 陶瓷/金属接头的强度在 100 MPa 左右; 以 Cu 为过渡层时进行连接, SiC/金属接头的结合强度可

达 200 MPa 以上; 以 Mo 为过渡层时进行连接, 采用 Ag-Ti 系活化钎料, SiC 陶瓷/金属接头的结合强度则高达 150 MPa。

### 3 氮化物陶瓷与金属的连接

氮化物陶瓷主要有 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷、BN 陶瓷和 AlN 陶瓷。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷具有高硬度、耐腐蚀、耐磨损和抗热震等良好的技术指标<sup>[25]</sup>, 并且能耐除氢氟酸以外的其他酸和碱性溶液的腐蚀, 以及抗熔融有色金属的侵蚀, 是制造新型陶瓷发动机的重要材料<sup>[26]</sup>。

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷常用 AgCuTi 活性钎料进行钎焊<sup>[27-29]</sup>。美国北爱荷华大学的 Eisawy 等人<sup>[27]</sup>较早使用 Ag 35.25Cu-1.75Ti 钎料连接了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷与金属 Cu, 实现了有效冶金结合, 并且发现在钎焊过程中适当在母材上施加压力会增加 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷/Cu 接头的剪切强度。

哈尔滨工业大学张杰等人<sup>[28]</sup>采用 AgCuTiPd 活性钎料真空钎焊连接 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷与 40CrMo 钢。研究结果表明: 在 1 020 °C 钎焊 10 min 时 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/40CrMo 接头中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷侧界面组织为 TiN 相, 40CrMo 钢侧组织为 Fe-Ti 化合物相, 钎缝中以 Cu 固溶体和 Ag 固溶体为主。当活性钎料中 Pd 的含量为 10% (原子分数) 时, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/40CrMo 接头的弯曲强度达到最高为 245 MPa。

哈尔滨工业大学高硕遥等人<sup>[29]</sup>在 AgCuTi 合金中混合不同比例的 WC 颗粒作为钎料钎焊连接 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和 42CrMo 钢。在 1 173 K 保温 10 min 后 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/42CrMo 接头钎缝中含 15% (体积分数) WC 颗粒, 此时 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/42CrMo 接头具有最高三点弯曲强度, 可达 361 MPa。

美国威斯康辛大学斯托特分校 Asthana 等人<sup>[30]</sup>采用两种 Pd 基钎料连接 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和 Cu/Mo/Cu 三明治复合材料。研究发现: 65Pd-35Co 钎料更适合连接 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 与 Cu/Mo/Cu 复合材料, 接头中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 侧界面呈现出明显的反应层。而采用 60Pd-40Ni 钎料进行钎焊, 接头中 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 侧界面处形成了 10 μm 以上的反应层, 并有裂纹形成在反应层上。

首尔大学 Kang 等人<sup>[31]</sup>研制了新型的 Au-Ni-Cr-Fe 钎料体系, 钎料中的 Fe 和 Cr 元素固溶于 Ni 中可形成固溶体。使用这种钎料钎焊 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷与金属时, Fe 和 Cr 元素可起到固溶强化作用, 同时可降低 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷/金属接头的屈服强度, 并可提高接头的韧性。

韩国全北国立大学 Seo 等人<sup>[32]</sup>利用 Ti-Ag-Cu 钎料加 Cu 箔连接了 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和不锈钢。结果表明, 由于 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷和不锈钢两种材料之间热扩散系数的差

异,随着钎焊温度的增加,导致  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /不锈钢接头弯曲强度逐渐降低。

德黑兰大学 Hadian 等人<sup>[33]</sup> 研制了两种 Ni 基钎料,分别为  $\text{MoNi}_{20.35}\text{Cr}_{10.04}\text{Si}$  和  $\text{Ni}_{18.4}\text{Cr}_{18.95}\text{Si}$ ,并采用两种 Ni 基钎料钎焊连接了  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷与金属 Mo。研究发现当使用  $\text{MoNi}_{20.35}\text{Cr}_{10.04}\text{Si}$  钎料钎焊  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷和金属 Mo,在 1 300 °C 钎焊 1 min 时  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Mo 接头钎缝中出现裂纹,接头最大的弯曲强度仅为 55 MPa。

氮化物陶瓷与金属的连接方法很多,而活性钎焊是研究最多的一种方法。通常采用不同的活性钎料搭配来减弱陶瓷与金属热膨胀系数不同而导致的热应力较大的现象,来达到增强连接接头的塑性与韧性等性能指标的目的。

#### 4 硼化物陶瓷与金属的连接

硼化物陶瓷包括  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$  和  $\text{HfB}_2$  等,现在使用最多的是  $\text{TiB}_2$ ,它具有耐高温、抗腐蚀等诸多优良性能,故其用途十分广阔<sup>[34]</sup>。用连接方法将  $\text{TiB}_2$  陶瓷和金属连接在一起制成结构陶瓷复合构件,在航天航空、装甲材料中也具有良好的应用前景<sup>[35]</sup>。

日本大阪大学 Miyamoto 等人<sup>[36]</sup> 利用 B, C 和 Ti 混合粉末作为钎料通过自蔓延高温合成(SHS) 制备了  $\text{Mo-TiB}_2\text{-Mo}$  和  $\text{Mo-TiC-Mo}$  三明治式陶瓷与金属的接头。 $\text{Mo-TiB}_2\text{-Mo}$  接头和  $\text{Mo-TiC-Mo}$  接头的连接强度分别为 20~40 MPa 和 10 MPa。

武汉理工大学刘建平<sup>[37]</sup> 以 Ti 粉、B 粉、Fe 粉为钎料,采用 SHS 连接技术,通过给连接件快速加压,制备了界面结合良好的  $(\text{TiB}_2+\text{Fe})\text{Fe}$  构件。

武汉理工大学何代华<sup>[38]</sup> 通过中间层的 SHS 反应可将  $\text{TiB}_2$  陶瓷/金属 Fe 连接在一起,在界面处元素进行扩散,界面结合处存在一定厚度的过渡区域。并在  $\text{TiB}_2$  陶瓷与金属 Mo 连接时表示不论中间层 Mo 含量多少,在连接界面处均存在一定厚度的过渡层,接合处有元素的扩散发生,在 1 500 °C 温度和 30 GPa 压力下均可将  $\text{TiB}_2$  陶瓷与金属 Mo 连接在一起。

因为硼化物陶瓷具有强共价键性、化学惰性和高熔点,所以硼化物陶瓷与金属的连接不同于其它传统陶瓷与金属的连接。其它传统的连接工艺如钎焊和扩散焊都很难用于硼化物陶瓷与金属的连接。而 SHS 连接技术利用燃烧反应放出的热量,可使硼化物陶瓷与金属的表面出现局部高温,有利于接触面的扩散,再配

合适的钎料,从而可连接硼化物陶瓷与金属,并制备出具有硼化物陶瓷与金属综合性能的工程结构材料。

#### 5 复合型陶瓷与金属的连接

作为工程构件往往尺寸较大,但使用单一类型陶瓷,性能常常不能满足要求,因此复合型陶瓷应运而生。复合型陶瓷主要由二种或二种以上的不同种陶瓷混和烧制而成,主要包括:  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合陶瓷、 $\text{ZrC-SiC}$  复合陶瓷、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合陶瓷等。

哈尔滨工业大学杨卫岐<sup>[39]</sup> 将  $\text{ZrB}_2$  与 SiC 成一定比例混和烧制成  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  复合陶瓷,用 Ti 箔为中间层连接金属 Nb。研究发现在 900 °C 时生成 TiB 相。1 000 °C 时陶瓷侧接头中形成由  $(\text{Ti, Zr})_5\text{Si}_3$ ,  $(\text{Ti, Zr})_2\text{Si}$  和  $\beta\text{-(Ti, Zr, Si)}_{ss}$  组成的连续反应层,该反应层将 Ti 与陶瓷隔离。靠近 Nb 侧的接头 Ti 和 Nb 的互扩散形成  $\beta\text{-(Ti, Nb)}_{ss}$ ,该相显著改善了接头的韧性。在 600 °C 和 800 °C 下,  $\text{ZrB}_2\text{-SiC/Ti/Nb}$  扩散连接接头的最高抗剪强度分别为 104 MPa 和 83 MPa。

哈尔滨工业大学宋昌宝<sup>[40]</sup> 采用 Ti-Ni 复合中间层对  $\text{ZrC-SiC}$  复合陶瓷与金属 Nb 进行了连接,分析了金属母材 Nb 向 Ti-Ni 液态合金中溶解对界面反应的影响规律。试验结果表明: Ti-32Ni 可实现  $\text{ZrC-SiC}$  复合陶瓷与金属 Nb 的可靠连接。在连接温度为 1 050 °C、保温 10 min 条件下,  $\text{ZrC-SiC/Ti-32Ni/Nb}$  接头的室温及 800 °C 高温剪切强度分别达到 141 MPa 和 82 MPa。

广东工业大学的吴士永等人<sup>[41]</sup> 研究复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与 304 不锈钢连接,在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷中添加  $\text{ZrO}_2$  作为第二相,来提高陶瓷的热膨胀系数,缓解接头内的残余应力。研究发现,  $\text{ZrO}_2$  能够和焊料中的 Ti 元素发生反应,生成非化学计量比的 Zr 的氧化物,降低了陶瓷母材的强度。复合陶瓷与 304 不锈钢连接,随着添加  $\text{ZrO}_2$  的含量增加 0%~30% (体积分数),接头的力学性能先增加后降低,氧化锆含量为 20% (体积分数) 的复合氧化铝陶瓷在连接温度为 900 °C、保温时间为 5 min 时,接头剪切强度最高,为 194 MPa。在复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与铝合金连接时,由于铝合金的熔点低,限制了复合  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与铝合金的连接温度,导致在直接钎焊的情况下陶瓷侧润湿性差难以形成可靠的反应层,无法得到完整的接头。

复合型陶瓷与金属的连接主要依靠 Ti, Zr 等活性元素来改善陶瓷表面与钎料的润湿性。活性元素是保证其良好润湿性的关键,润湿过程符合反应润湿机

理。

## 6 结论

综合上述内容,陶瓷与金属的连接方法中应用最广泛的主要是钎焊、自蔓延高温合成连接和固相扩散连接。其中钎焊主要扩大了陶瓷与金属接头的应用范围,应用于热膨胀系数差异较大或不易润湿的陶瓷与金属连接中,如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与 Cr12, SiC 陶瓷与 AISI304 不锈钢等。自蔓延高温合成连接在  $\text{TiB}_2$  陶瓷/金属 Fe 的连接中减小了母材热影响区作用,降低了能耗及连接接头的残余应力。硼化物陶瓷与金属连接中结合面易产生脆性相,主要应用在较高温度与压力环境下进行的固相扩散连接,其连接接头质量稳定,连接强度高,耐蚀性好,实现了大面积连接。复合型陶瓷与金属 Nb 和 304 不锈钢连接主要依靠活性元素来改善陶瓷表面与钎料的润湿性。

## 参考文献

- [1] 翟阳. 陶瓷与陶瓷/陶瓷与金属连接新材料新工艺的研究[D]. 北京: 清华大学硕士学位论文, 1995.
- [2] 杨伟群, 李树杰. 陶瓷/金属的连接工艺[J]. 航空制造工程, 1998(1): 17-19.
- [3] 黄万群, 李亚江, 王娟, 等. 陶瓷/金属钎焊与扩散连接的研究现状[J]. 焊接, 2007(4): 11-13.
- [4] 刘会杰, 李广. 陶瓷与金属扩散连接的研究现状[J]. 焊接, 2000(9): 7-12.
- [5] 王洪潇. 氧化铝陶瓷与金属活性封接技术研究[D]. 辽宁大连: 大连交通大学硕士学位论文, 2006.
- [6] 陈登权. 陶瓷/金属钎焊用钎料及其钎焊工艺进展[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 53-56.
- [7] 付伟.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷反应金属化及其与紫铜钎焊工艺及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2015.
- [8] 刘毅, 江国锋, 许昆, 等. 中间层金属对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{1Cr18Ni9Ti}$  钎焊接头组织及剪切强度的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(2): 209-215.
- [9] 王颖, 杨振文, 杨振文, 等. Invar 合金与  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷钎焊接头界面组织和性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(2): 339-343.
- [10] 周英豪, 刘多, 雷玉珍, 等. 复合活性钎料钎焊 Cu 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的接头组织及性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2016, 48(11): 69-74.
- [11] 钱耀川, 丁华东, 傅苏黎. 陶瓷-金属焊接的方法与技术[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 98-100.
- [12] 李潇一. 氧化物陶瓷与金属的活性钎焊工艺及其机理研究[D]. 天津: 天津大学硕士学位论文, 2009.
- [13] 任伟, 张丽霞, 郝通达, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与 5005 铝合金的高频感应钎焊[J]. 焊接学报, 2015, 36(6): 35-38.
- [14] 邓腾辉, 陈和兴, 刘凤美, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与 Cr12 钢活性钎焊接头的组织和性能探讨[J]. 热加工工艺, 2015(9): 56-58.
- [15] Do Nascimento R M, Martinelli A E, Buschinelli A J A. Recent advances in metal-ceramic brazing [J]. Cermica, 2003, 49(312): 178-198.
- [16] 付伟, 宋晓国, 赵一璇, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷与紫铜的间接钎焊[J]. 焊接学报, 2015, 36(6): 27-30.
- [17] 余继红, 江东亮. 碳化硅陶瓷的发展与应用[J]. 陶瓷工程, 1998(3): 3-11.
- [18] 郭泽亮. 陶瓷与金属接合技术[J]. 材料开发与应用, 1994(6): 41-44.
- [19] 任欢. SiC 陶瓷与不锈钢层状材料的连接技术[D]. 天津: 河北工业大学硕士学位论文, 2014.
- [20] 刘会杰, 冯吉才, 钱乙余, 等. SiC 陶瓷与 TC4 钛合金反应钎焊的研究[J]. 焊接, 1998(11): 22-25.
- [21] 吕宏, 康志君, 楚建新, 等. 铜基钎料钎焊 SiC/Nb 的接头组织及强度[J]. 焊接学报, 2005, 26(1): 29-31.
- [22] 张丽霞, 冯吉才, 李卓然, 等. TiC 陶瓷/NiCrSiB/铸铁钎焊接头的界面组织和强度分析[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(2): 116-118.
- [23] 张丽霞, 冯吉才, 李卓然, 等. 连接温度对 TiC 陶瓷/铸铁钎缝处剪应力的影响[J]. 焊接学报, 2002, 23(4): 6-8.
- [24] 冯吉才, 靖向萌, 张丽霞, 等. TiC 金属陶瓷/钢钎焊接头的界面结构和连接强度[J]. 焊接学报, 2006, 27(1): 5-8.
- [25] 翟华璋, 李建保, 吴疆, 等. 发动机高温部件的陶瓷材料应用及性能测试[J]. 材料工程, 2010(6): 78-83.
- [26] 郭景坤. 关于先进结构陶瓷的研究[J]. 无机材料学报, 1999, 14(2): 193-202.
- [27] Elsayy A H, Fahmy M F. Brazing of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic to copper [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 77(1-3): 266-272.
- [28] 张杰, 朱玲斌, 杨世伟. 钎料中 Pd 含量对钎焊  $\text{Si}_3\text{N}_4/40\text{CrMo}$  接头组织和性能的影响[J]. 煤矿机械, 2006, 27(12): 72-74.
- [29] 高硕遥. Ag-Cu-Ti+WcP 复合钎料连接  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷/42CrMo 钢的接头组织和性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2010.
- [30] Asthana R, Singh M. Evaluation of Pd-based brazes to join silicon nitride to copper-clad-moldenum [J]. Ceramics International, 2009, 35: 3511-3515.
- [31] Kang S, Kim H J. Design of high-temperature brazing alloys

- for ceramic-metal joints [J]. *Welding Journal*, 1995, 74 (9): 289s-295s.
- [32] Seo D W, Lim J K. Effects of strain rate and temperature on fracture strength of ceramic/metal joint brazed with Ti-Ag-Cu alloy [J]. *KSME International Journal*, 2002, 16(9): 1078-1083.
- [33] Hadian A M, Drew R A L. Distribution and chemistry of phases developed in the brazing of silicon nitride to molybdenum [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, 19(8): 1623-1629.
- [34] 向军辉, 肖汉宁. TiB<sub>2</sub> 材料的研究现状及其应用 [J]. *陶瓷工程*, 1996(4): 40-44.
- [35] 何代华. TiB<sub>2</sub> 陶瓷与金属的 SHS 反应焊接 [D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2002.
- [36] Miyamoto Y, Nakamoto T, Koizumi M, et al. Ceramic-to-metal welding by a pressurized combustion reaction [J]. *Journal of Materials Research*, 1986, 1(1): 7-9.
- [37] 刘建平. (TiB+Fe)/Fe 叠层梯度材料的 SHS/QP 制备 [D]. 武汉: 武汉理工大学硕士学位论文, 2001.
- [38] 杨卫岐. ZrB<sub>2</sub>-SiC 陶瓷连接接头中原位 TiB 晶须生长机制及增强机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学硕士学位论文, 2014.
- [39] 宋昌宝. ZrC-SiC 陶瓷与 Nb 瞬时液相扩散连接工艺及界面反应机理 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士学位论文, 2014.

作者简介: 逯春阳, 1995 年出生, 硕士研究生。主要从事异种材料焊接方面的研究工作, 已发表论文 1 篇。

## 制氢转化炉炉管老化机理与焊接修复研究进展

李松林<sup>1</sup> 张淑华<sup>2</sup> 孔康骞<sup>1</sup> 曹逻炜<sup>3</sup> 程方杰<sup>1</sup>

(1. 天津大学材料科学与工程学院, 300350; 2. 航天科工深圳(集团)有限公司电气研究院, 518048; 3. 中国特种设备检测研究院, 北京 100029)

**摘要** 制氢转化炉作为石化装置关键静设备, 由于服役条件复杂, 在服役过程中炉管常常发生失效。以典型炉管材料为对象, 结合炉管材料的金相组织与焊接性能, 对材料的老化机理以及焊接修复技术的研究成果和发展现状进行了总结梳理, 重点介绍了炉管材料金相组织的演变过程及其对焊接性能的影响、常用焊接方法、异种钢焊接工艺和性能恢复技术的研究情况, 最后归纳了炉管材料焊接修复面临的主要问题及解决方法。

**关键词:** 转化炉管 组织演变 异种钢焊接 性能恢复

**中图分类号:** TG455

### 0 前言

随着国家对环保要求的不断提高, 制氢工艺广泛运用于石化行业中。石化行业制氢装置主要是以轻质烃类在高温、高压和催化条件下与水蒸气发生反应, 最终生成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的生产装置, 制氢转化炉是制氢装置的核心设备, 而炉管则是这些设备的核心<sup>[1]</sup>。通常制氢转化炉炉管的设计寿命为 1×10<sup>5</sup> h,

除了炉管内流通的高温 H<sub>2</sub>, CO 等气体会缩短其使用周期, 压力、温度等诸多因素的变化同样会带来不利影响, 造成炉管在未达到生命周期就发生各种形式的损伤<sup>[2]</sup>。

目前, 对于制氢转化炉炉管材料服役损伤失效的问题, 研究者从炉管材料金相组织在服役过程中发生的演变得出导致炉管材料破坏的老化机理; 在焊接修复方面主要针对焊接性在服役前后的变化, 分别采取直接焊接修复和热处理恢复性能后再进行焊接的办法开展试验研究, 并取得了长足的进步, 为石化行业制氢设备的安全、长周期运行发挥了重要作用。

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0210401)