Ni-Ti-Mo 钎料连接 SiC 陶瓷的微观组织与性能研究

江柏均1 吴江3 辛成来2 颜家振3* 石浩江4 李宁3

(1. 成都大学 机械工程学院 成都 610106; 2. 成都大学 建筑与土木工程学院 成都 610106; 3. 四川大学 机械工程学院 成都 610065; 4. 中国核动力研究设计院 反应堆燃料及材料重点实验室 成都 610213)

Microstructure and Properties of SiC Ceramics Connected by Ni-Ti-Mo Filler

JIANG Bojun¹, WU Jiang³, XIN Chenglai², YAN Jiazhen^{3*}, SHI Haojiang⁴, LI Ning³

 School of Mechanical Engineering, ChengDu University, Chengdu 610106, China; 2. School of Architecture and Civil Engineering, ChengDu University, Chengdu 610106, China; 3. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
 Science and Technology on Reactor Fuel and Materials Laboratory, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610213, China)

Abstract To alleviate the residual stress in SiC ceramic brazing joints and enhance their mechanical properties at room temperature, a Ni-Ti-Mo brazing filler was employed to join SiC ceramics. The results demonstrate that the SiC/Ni-Ti-Mo/SiC joint exhibits excellent bonding, with a dense and pore-free weld. The joint consists of two distinct regions: the interface reaction area and the weld center area. The microstructure of the interface reaction area is characterized by the (Ti, Mo)C phase, while the weld center area comprises Ni₂Si and Ni₃Si₂ phases, along with a significant amount of (Ti, Mo)C particles. The (Ti, Mo)C phase, which is extensively formed in the joint, has a thermal expansion coefficient similar to that of the SiC ceramic base material. This reduces the residual stress of the joint and improves its mechanical properties. The average shear strength of the joints is 176 MPa at room temperature, with fractures occurring within the base metal.

Keywords Brazing, Ni-Ti-Mo filler, SiC ceramics, Mechanical properties, Coefficient of thermal expansion

摘要 为了缓解 SiC 陶瓷钎焊接头中的残余应力,提高接头的室温力学性能,采用 Ni-Ti-Mo 钎料来连接 SiC 陶瓷。结果 表明: SiC/Ni-Ti-Mo/SiC 接头结合良好,焊缝致密无孔洞。接头由界面反应区和焊缝中心区两个区域组成,界面反应区的微观 组织为(Ti, Mo)C 相,焊缝中心区的微观组织为 Ni₂Si 和 Ni₃Si₂ 以及大量的(Ti, Mo)C 颗粒。接头中大量生成的(Ti, Mo)C 相 与 SiC 陶瓷母材的热膨胀系数相近,能降低接头的残余应力,提高了接头的力学性能。接头的平均室温剪切强度达为 176±17 MPa, 且断裂方式为母材断裂。

关键词 钎焊 Ni-Ti-Mo 钎料 SiC 陶瓷 力学性能 热膨胀系数 中图分类号: TG454 文献标识码: A doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202405007

SiC 陶瓷以其高熔点(约 2700℃)、耐氧化性和 低密度等优异性能而被广泛应用。这些特性赋予 其出色的高温稳定性、耐热性和抗辐射性^[1-2],使其 被视为在航空航天和核反应堆领域具有巨大潜力 的材料。然而,因为 SiC 陶瓷本身的脆性,导致其加 工性能不好,所以采用合适的连接技术来连接显得 至关重要^[3]。目前 SiC 陶瓷与其自身的连接方法有 钎焊、扩散焊、前驱体连接、玻璃相连接等^[4]。与其他连接方法相比,钎焊适用性广泛,能够满足各种形状和尺寸的 SiC 零件的不同连接需求。

Ni 基钎料以其出色的高温性能和抗腐蚀性而 被广泛应用, 但接头焊缝中很容易生成石墨相^[5]。 刘自豪等^[6]使用 NiTi 基钎料成功连接了 SiC 陶瓷, NiTi 基钎料与 SiC 的反应时, Ni-Ti 合金液相中的

^{*}联系人: E-mail: yanjiazhen@scu.edu.cn

Ti优先发生反应,界面将优先生成TiC,消耗了C 元素,成功消除了焊缝中的石墨相,接头平均室温 剪切强度为 125 MPa。Anurag Kamal 等^[7] 发现在 Ni-30Si 钎料中添加 8% 的 Mo 可以有效抑制石墨的产 生,将石墨转化为 Mo₂C+Ni₃Mo₃C 相,接头的剪切强 度为 107 MPa, 比含石墨的接头高出近三倍。 Zikang Wang 等^[8] 制备了 Ni-Mo 填充合金用于钎焊 SiC 陶瓷。Ni₃Mo₃C 和 Ni₂Si 化合物在钎焊接缝的 中心,接头的强度为室温下为 174±11 MPa, 当试验 温度为 700℃、800℃、900℃ 时,强度保留率分别 为 92.5%、 79.8%、 67.2%, 认为高熔点相的形成发挥 了重要作用。上述研究都成功连接了 SiC 陶瓷,但 也存在一些不足,使用 Ni-30Si 钎料中添加 8% 的 Mo得到的接头剪切强度较低; Ni-Mo填充合金用 于钎焊 SiC 陶瓷,其保温时间过长,达40 min。因此, 为了提高接头的力学性能,减少其钎焊保温时间, 采用 Ni-Ti-Mo 钎料对 SiC 陶瓷真空钎焊。

1 实验材料及方法

实验所用母材为 SiC 陶瓷为无压烧结法制备, 尺寸为 15 mm×10 mm×5 mm。首先,使用 800 目和 1500 目的金刚石磨盘对母材进行打磨,然后进行超 声波清洗。接着,将 Ni-Ti-Mo 膏状钎料均匀涂抹在 待焊接的 SiC 陶瓷表面上。随后,将涂有钎料的两 块 SiC 陶瓷按图 1(a) 所示进行搭接。钎焊实验在 VQS-335 真空钎焊炉中进行,钎焊工艺步骤如下: 首先以 10℃/min 的速度升温至 450℃ 并保温 5 min; 然后以 10℃/min 的升温速度加热至 1350℃ 并保温 10 min,以确保液态钎料与母材充分反应。随后随 炉冷却至室温进行取样,钎焊过程中的真空度始终 保持在 5×10⁻³ Pa 以下。



图1 SiC 接头制备及力学性能实验。(a)SiC 接头搭接图,(b) 力学性能测试图

Fig. 1 Fabrication and mechanical properties test of SiC joint.(a) Schematic diagram of joint, (b) schematic diagram of mechanical properties test

随后,使用扫描电子显微镜(SEM)和能量色散 光谱仪(EDS)对制备的 SiC 接头进行微观形貌表征; 采用 X 射线衍射仪(XRD)对断面进行物相分析;使 用万能试验机以 0.5 mm/min 的速度测试 SiC 接头 的力学性能。为确保数据准确性,如图 1(b)所示, 进行了 4 次测试以获取平均值。

2 实验结果与分析

2.1 SiC/Ni-Ti-Mo/SiC 接头焊缝微观组织分析

图 2 为 SiC/Ni-Ti-Mo/SiC 钎焊接头微观组织的 SEM 图片。钎料在两块陶瓷的表面铺展,接头连续且致密,没有发现裂纹和孔洞,表明实现了良好的连接,从图 2(b)中可以看出焊缝由两个区域组成,一个是 Ti、Mo 与 SiC 形成的界面反应区,宽度约为 10 µm (标记为区域 A);另一个是由 Mo、Ni、Ti 和 Si 组成的焊缝中心区,宽度约为 26 µm (标记为区域 B)。



图2 SiC 钎焊接头 SEM 图。(a)焊缝区域图,(b)局部放大图 Fig. 2 SEM images of SiC brazing joints. (a) View of weld area, (b) the drawing of partial enlargement

图 3 是接头中焊缝区域元素分布图,可以看到 焊缝区域 A 中存在着大量的 C、Ti、Mo 元素,焊缝 区域 B 中存在着大量的 Ni、Si 元素。C、Ti 和 Mo 元素在焊缝两侧的富集表明可能在区域 A 生成 Ti-Mo-C 化合物; Ni 和 Si 元素在焊缝中心的富集表明



- 图3 SiC 接头焊缝元素分布图。(a)C, (b)Si, (c)Ti, (d)Ni, (e)Mo
- Fig. 3 Element distribution diagram of SiC joint weld seam. (a) C, (b) Si, (c) Ti, (d) Ni, (e) Mo

可能在区域 B 生成了 Ni-Si 化合物。

为了探究焊缝中微观组织,观察焊缝界面反应 区和焊缝中心区的形貌,如图 4 所示。在界面反应 区存在两种大量的颗粒相(标记为点 1 和点 2);在 焊缝中心区有两种不同衬度的相(标记为点 3 和点 4)和一些颗粒相(标记为点 5)。根据表 1 的 EDS 数 据和图 5 的 XRD 图谱看,在区域 A 和区域 B 中的 颗粒相(点 1、点 2 和点 5)为(Ti, Mo)C 相,即区域中 黑色、灰色颗粒相都为(Ti, Mo)C 相,但由于放大倍 数过大,在标定的时候有些许偏差导致点 5 的其他 元素过高。区域 B 内存在两种不同衬度的相,分别 为 δ -Ni₂Si 相(标记为点 3)和 Ni₃Si₂ 相(标记为点 4)。



图4 SiC 接头焊缝微观组织。(a)界面反应区,(b)焊缝中心区 Fig. 4 Microstructure of SiC joint weld seam. (a) The interface reaction area, (b) the weld center area



Tab. 1 Composition analysis results of each point in the weld seam (/%)

点	С	Si	Ti	Ni	Мо	可能的相
1	57.98	2.01	34.28	0.72	5.01	(Ti, Mo)C
2	58.18	2.27	35.47	1.05	3.03	(Ti, Mo)C
3	38.56	20.62	2.86	37.46	-	δ -Ni ₂ Si
4	28.93	27.24	1.92	41.16	0.19	Ni_3Si_2
5	49.54	11.08	22.51	12.39	4.24	(Ti, Mo)C



2.2 焊缝形成的机理性分析

随着界面反应的进行,母材中大量的 Si 元素 和 C 元素向焊缝扩散, Si 元素与液态钎料中的 Ni 元素发生反应,生成 Ni-Si 化合物^[9-10];当 C 元素与 液态钎料中的 Ti 元素反应时,会生成 TiC^[11+12], Mo 没有直接参与反应,而是取代了部分 Ti 原子,生成 碳化物(Ti, Mo)C 相^[13-14],在界面反应区形成了(Ti, Mo)C 层。随着时间的推移,界面反应区形成了(Ti, Mo)C 层。随着时间的推移,界面反应区逐渐增厚, 最终达到约 10 μm,阻碍了母材与液相中元素之间 的扩散。随着温度的降低,液相中先析出亚稳态 θ-Ni₂Si 相^[15-16],然后 θ-Ni₂Si 相再通过一个共析反应生 成 δ-Ni₂Si 和 Ni₃Si₂ 组织^[7],该组织为共析组织。

2.3 接头剪切强度测试

将 Ni-Ti-Mo 钎料制备的 SiC 接头进行剪切实 验,接头的剪切强度如表 2 所示,平均剪切强度为 176 MPa。虽然母材 SiC 和界面处组织的热膨胀系 数不一样,存在残余应力,但是断裂方式为母材断 裂,如图 6 所示,这表明连接材料与 SiC 陶瓷之间有 良好的结合力^[17]。在完全弹性的条件下,残余应力 可由式 (1)^[18] 计算:

$$\sigma = \frac{E_{\rm i} \times E_{\rm j}}{E_{\rm i} + E_{\rm j}} \times \Delta T \cdot (\alpha_{\rm i} - \alpha_{\rm j}) \tag{1}$$

其中 *E* 是弹性模量 (GPa), 下标 i 和 j 分别表示两侧 的母材, α 和热膨胀系数线性相关。焊缝中心区生 成了 δ -Ni₂Si 和 Ni₃Si₂ 相, 两种 Ni-Si 相的热膨胀系 数(10-15×10⁻⁶ k^{-1[19]})与母材 SiC 陶瓷相差过大(热 膨胀系数为 4.4×10⁻⁶ k^{-1[20]}), 界面反应区生成了热膨 胀系数与 SiC 陶瓷接近的 TiC (热膨胀系数为 7.4×10⁻⁶ k⁻¹)和 MoC(热膨胀系数为 5.6×10⁻⁶ k⁻¹)的 固溶体(Ti, Mo)C 相。根据式 (1) 可知, 接头内各相 的热膨胀系数差值越小, 残余应力水平也越低。因 此, 界面反应区生成的 (Ti, Mo)C 相缓解了接头的 残余应力, 有效提高了接头的连接强度。

表 2 SiC 钎焊接头的剪切强度

Tab. 2 Shear strength of SiC brazing joints

		-			
接头编号	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	平均剪切强度
剪切强度/MPa	160	203	176	165	176±17

和刘自豪等^[6]使用 NiTi 基钎料连接 SiC 陶瓷 得到的接头对比,剪切强度提高了约 41%,区别在 于本研究使用的是含 Mo 的 NiTi 基钎料。而 Mo 的 热膨胀系数(4.8×10⁻⁶ k⁻¹)接近于 SiC 陶瓷,使得焊



图6 剪切后接头图 Fig. 6 Joint diagram after shearing

缝中生成了大量的(Ti, Mo)C相,降低了残余应力; Mo的固溶会导致晶格畸变,从而引起固溶强化效 应,固溶强化提高材料的硬度和强度;Mo的加入可 能会影响TiC的晶粒生长过程,导致晶粒细化,晶 粒越细,材料的强度越高^[21]。

3 结论

(1)采用 Ni-Ti-Mo 钎料成功实现了 SiC 陶瓷的 有效连接,钎焊工艺在 1350℃ 下保温 10 min,焊缝 致密、连续且无明显孔洞。焊缝两侧界面反应区组 织为(Ti, Mo)C,焊缝中心区组织为大量的颗粒状 (Ti, Mo)C 相、δ-Ni₂Si 相和 Ni₃Si₂ 相。

(2)对 Ni-Ti-Mo 钎料连接的 SiC 陶瓷接头进行 剪切强度测试。结合计算残余应力的公式和测试 结果可知,由于焊缝中生成了低热膨胀系数的大量 颗粒状(Ti, Mo)C 相,降低了接头的残余应力。SiC 陶瓷接头的平均强度为 176±17 MPa,且断裂方式为 母材断裂。

参考文献

- Li Z, Wei R, Wen Q, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC ceramic joints vacuum brazed with in-situ formed SiC particulate reinforced Si-24Ti alloy[J].
 Vacuum, 2020, 173: 109160
- [2] Shi H, Peng H, Chai Y, et al. Effect of Zr addition on the interfacial reaction of the SiC joint brazed by Inconel 625 powder filler[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(13): 6238–6247
- [3] Wu J, Yan J, Peng H, et al. Reaction mechanism and mechanical properties of SiC joint brazed by in-situ formation of Ti₃SiC₂[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2024, 44(6): 3777–3783

- [4] Li H X, Zhong Z H, Zhang H B, et al. Microstructure characteristic and its influence on the strength of SiC ceramic joints diffusion bonded by spark plasma sintering[J]. Ceramics International, 2018, 44(4): 3937–3946
- [5] Ming A, Li C, Liu Y, et al. Understanding the oxidation behavior of TiAl alloy joints brazed using Ti and Ni based filler[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 2033–2044
- [6] Liu Z H, Yan J Z, Li N, et al. Microstructure and properties of vacuum brazing SiC ceramics with NiTi+Ni filler[J]. Hot Working Technology, 2023, 52(19): 20–23 (刘自豪, 颜家振, 李宁, 等. NiTi+Ni 钎料真空钎焊 SiC 陶瓷的微观组织及性能 [J]. 热加工工艺, 2023, 52(19): 20–23 (in Chinese))
- Kamal A, Shukla A K, Shinde V M, et al. Effect of Mo addition on interfacial microstructure and mechanical property of SiC joint brazed by an Ni-Si filler[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2024, 107(5): 2861–2876
- [8] Wang Z, Liu Y, Zhang H, et al. Joining of SiC ceramics using the Ni-Mo filler alloy forheat exchanger applications[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2021, 41(15): 7533-7542
- [9] Wang Z K, Liu Y, Yang J J, et al. Microstructure and mechanical properties of SiC/SiC joints brazed with Nibased high-temperature filler[J]. Welding & Joining, 2023(2): 8-16(王子康,刘岩,杨金晶,等. Ni 基高温钎 料连接 SiC 陶瓷的微观结构和力学性能 [J]. 焊接, 2023(2): 8-16 (in Chinese))
- [10] Shi H, Chai Y, Li N, et al. Interfacial reaction mechanism of SiC joints joined by pure nickel foil[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(15): 5162–5171
- [11] He H, Lu C, He Y, et al. Characterization of sic ceramic joints brazed using Au-Ni-Pd-Ti high-temperature filler alloy[J]. Materials, 2019, 12(6): 931
- [12] Leinenbach C, Transchel R, Gorgievski K, et al. Microstructure and mechanical performance of Cu-Sn-Tibased active braze alloy containing in situ formed nanosized TiC particles[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 24(5): 2042–2050
- [13] Deng X, Cui J, Zhang G. Effects of TiC powder characteristics and sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of TiC-20Mo-10Ni cermets[J]. Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 2023, 54(12); 4940–4951
- [14] Wang X, Cheng L F, Fan S W, et al. Microstructure and

properties of 2D C/SiC composite/GH783 joint brazed with Cu-Ti+Mo composite filler[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(09): 1544–1548 (王兴, 成来 飞, 范尚武, 等. Cu-Ti+Mo 连接 2D C/SiC 复合材料与GH783 的接头微结构与性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(09): 1544–1548 (in Chinese))

- [15] Tellouche G, Mangelinck D, Hoummada K, et al. Further insights into the growth mechanism of the non-stoichiometric θ-Ni₂Si phase[J]. Vacuum, 2021, 187: 110075
- [16] Panciera F, Mangelinck D, Hoummada K, et al. Direct epitaxial growth of θ-Ni₂Si by reaction of a thin Ni(10at.% Pt) film with Si(100) substrate[J]. Scripta Materialia, 2014, 78-79: 9–12
- [17] Zhong Z, Hou G, Zhu Z, et al. Microstructure and mechanical strength of SiC joints brazed with Cr₃C₂ particulate reinforced Ag-Cu-Ti brazing alloy[J]. Ceramics International, 2018, 44(10): 11862–11868

- [18] Peteves S D, Nicholas M G. Evaluation of brazed silicon nitride joints: microstructure and mechanical properties[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1996, 79(6): 1553-1562
- [19] Tian W B, Sun Z M, Zhang P, et al. Brazing of silicon carbide ceramics with Ni-Si-Ti powder mixtures[J]. Journal of the Australian Ceramic Society, 2017, 53(2): 511–516
- [20] Ma Q, Chen Y W, Chen S J, et al. Microstructural and mechanical characterizations of SiC-304SS joints brazed with Cu-10TiH2 filler[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024, 28: 3076–3083
- Zhang G , Xiong W , Yang Q , et al. Effect of Mo addition on microstructure and mechanical properties of (Ti, W)C solid solution based cermets[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2014, 43: 77–82