

工程陶瓷连接力学性能提升研究进展

何鹏¹, 冯青华¹, 林铁松¹, Dusan P Sekulic^{1,2}

(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. 肯塔基大学工程学院, 美国 肯塔基州 列克星敦 KY 40506)

摘要: 当前科学技术的迅速发展对工程材料的性能提出了越来越严苛的要求。工程陶瓷具有高强高硬、优异的高温性能以及耐腐蚀等众多优势, 已逐渐代替传统的工程金属材料, 被应用于一些极端环境下的各种工程结构中, 而陶瓷材料的连接成为该材料成功使用的关键技术之一。但是现有陶瓷接头性能相对于母材较低, 导致工程陶瓷连接结构性能不高主要有两大原因, 即陶瓷基体弹性应变能的积累和界面脆性反应层生成。分别综述了近年来不断涌现的缓解陶瓷基体弹性应变能和控制界面脆性反应层厚度的各种工艺方法, 具体分析了每项工艺方法的理论机理、适用条件、使用范例以及不足。并对进一步提高工程陶瓷连接结构力学性能的理论研究和工艺方法进行了展望。

关键词: 工程陶瓷; 连接结构; 力学性能; 弹性应变能; 界面脆性反应层; 研究进展

中图分类号: TQ174.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2017)02-0112-10

Research Advances on Mechanical Property Improvement of Engineering Ceramic Joints

HE Peng¹, FENG Qinghua¹, LIN Tiesong¹, Dusan P Sekulic^{1,2}

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

(2. College of Engineering, University of Kentucky, Kentucky Lexington, KY 40506, USA)

Abstract: With the rapid development of science and technology, more and more stringent requirements for the properties of engineering materials are put forward. Engineering ceramics possess multiple advantages such as high strength and hardness, excellent resistance to high temperature and corrosion. With the gradual application of the engineering ceramics in extreme environment as alternatives for traditional metallic materials, the joining techniques of these ceramics appear to be one of the critical issues before used successfully. However, currently the properties of the joints of the ceramics are much lower than that of the matrix themselves, which are mainly due to two reasons. One is the accumulation of elastic strain energy in the ceramic matrix, and the other is the formation of the brittle reaction layer at the interface. In this review, various techniques emerging in recent years are introduced for the relief of the elastic strain energy of the ceramic base materials and the control of the thickness of the brittle reaction layer at the interface, whose basic theories, condition of use, examples of application, and disadvantages are analyzed in detail. At last, an outlook is provided for the theoretical research and technical procedures for the further development of mechanical properties of the joint structures of engineering ceramics.

Key words: engineering ceramics; joining structure; mechanical properties; elastic strain energy; brittle reaction layer at the interface; research development

1 前言

当今, 科学技术的发展日新月异。人类对未知领域的认识和开发利用不断深入, 同时对工程材料的使用性能提出了日益严苛的要求。作为传统工程材料的金属由于其金属键的固有属性, 具有一些难以克服的固有缺陷, 如高温力学性能低等。而工程陶瓷为典型的分子键或分子键和离子键共存结构, 具有一些金属不具备的性能属性, 例如高

收稿日期: 2016-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(51474081, 51475103); 黑龙江省杰出青年基金(JC2015011)

第一作者: 何鹏, 男, 1972年生, 教授, 博士生导师, Email: hepeng@hit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.02.05

熔点、高强度、高硬度、耐磨损、耐腐蚀以及抗辐射,适用于一些金属无法使用的高温、高腐蚀等极端环境。

但另一方面,陶瓷材料脆性高、塑韧性差,机械加工困难,不易于成型具有复杂形状的构件,因而需要对陶瓷自身进行连接以满足复杂形状的需求;此外,高脆性会恶化陶瓷材料单独使用时抵抗应力和冲击载荷的能力,因而一般只是作为构件的一部分与具有较好塑韧性的金属进行连接整合作为一个整体。

综上所述,为了使工程陶瓷材料得到广泛应用,得到高质量的陶瓷/陶瓷和陶瓷/金属结构成为关键。由于陶瓷/陶瓷的连接一般也需要金属介质的引入,所以上述两个结构的本质都是陶瓷/金属的连接,统称为陶瓷/金属连接,此处的金属泛指金属母材和金属连接介质。现在应用最多的方法主要是固态扩散连接和液态钎焊连接两大类,可以将扩散连接中的固态中间层和液态连接中的钎料层统称为连接添加层。

然而,当前在陶瓷构件中,陶瓷/金属接头性能普遍低于母材,成为限制构件使用的薄弱环节,其影响因素可分为两大类:其一,弹性应变能在陶瓷基体大量存储;其二,脆性的界面反应层尺度不当。本文从上述两个方面入手,总结近年来最新研究成果,对改善陶瓷连接结构性能的方法进行了综述。

2 陶瓷基体弹性应变能的缓解

2.1 近界面陶瓷(弹性)残余应变能与陶瓷接头机械(断裂)强度

在陶瓷/金属连接结构中,相对于陶瓷母材金属具有较高的热膨胀系数(CTE)和较小的弹性模量(E)。在连接过程降温阶段由于材料 CTE 失配导致残余应力(简称热致残余应力或残余应力)产生,见式(1)。

$$\sigma = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} (\alpha_1 - \alpha_2) (T_b - T_0) \quad (1)$$

式中: σ —残余应力(N);

E —杨氏模量(GPa);

α —热膨胀系数(K^{-1});

T_b —固态连接中的连接温度或者液态连接中的钎料层熔点(K);

T_0 —室温(K)。

使用过程中陶瓷/金属连接结构同时受到机械载荷(即机械强度或力学性能)以及残余应力 σ 的共同作用。习惯认为残余应力一定程度上可以表征接头机械强度。即残余应力越大,其机械强度也就越小(图1),将最大张应力作为评价接头机械强度的判据。

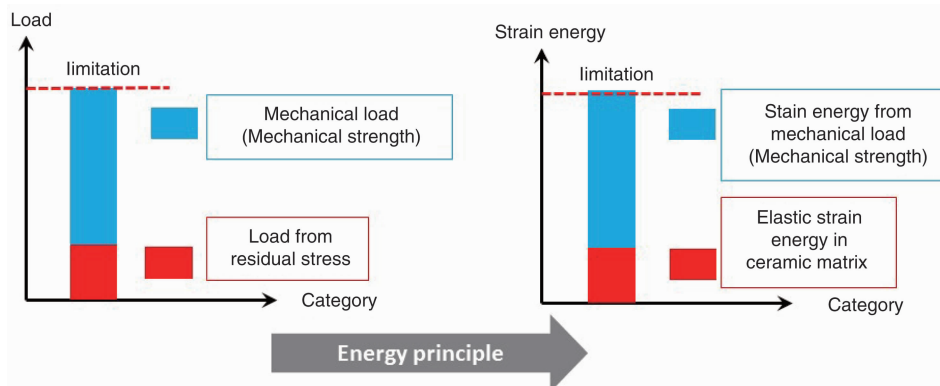


图1 接头力学性能判据演变

Fig. 1 The evolution of strength metric of joint

但是,最大张应力单独一个参数无法全面评价接头机械强度,裂纹有时并不一定起始于张应力最大的位置,例如中心裂纹^[1]。因而可以使用陶瓷母材的弹性应变能 $U_{e,c}$ 替代最大张应力作为接头力学性能的判据(公式2~6)^[2],以能量原理替代力学原理(图1),综合考虑残余应力和应变对接头强度的影响,具有更准确的指导性^[3](图2)。

针对圆柱体连接结构, Park 等^[3]推导出了弹性应变能接头和机械强度的对应关系及具体计算公式,见式(2)~(6):

$$F = 1.4 \cdot U_{e,c}^{0.92} \quad (2)$$

$$U_{e,c} = \left(\frac{\sigma_{yl}^2 r^3}{E_c} \right) \cdot f(\Pi_I, \Phi) \quad (3)$$

$$f(\Pi_I, \Phi) = 0.027 \Pi_I + 0.110 \Phi + 0.491 \quad (4)$$

$$\Pi_I = \frac{(\alpha_M - \alpha_C)(T_b - T_0)E_I}{\sigma_{yl}} \quad (5)$$

$$\Phi = 1 - \left(\frac{\alpha_M - \alpha_I}{\alpha_C - \alpha_I} \right)^M \quad (6)$$

式中: F —陶瓷母材平均断裂强度(MPa);

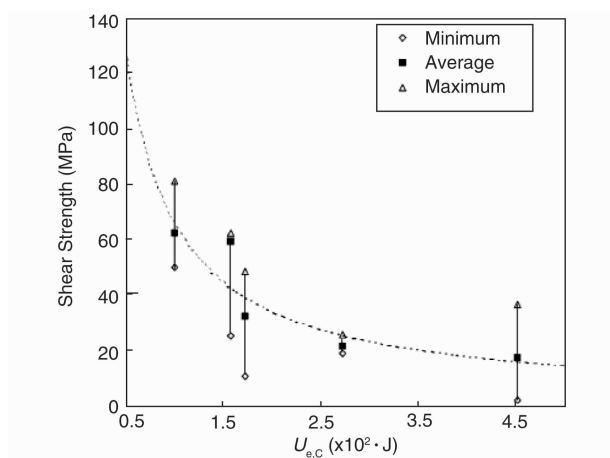
$U_{e,c}$ —陶瓷基体弹性应变能($\times 10^{-3}$, J);

r —接头半径(mm);

σ_{yl} —添加层屈服强度(MPa);

E_c —陶瓷母材弹性模量(GPa);

$f(\Pi_I, \Phi)$ —修正函数;

图 2 接头剪切强度随应变能的变化趋势^[3]Fig. 2 Shear strength vs. calculated strain energy in the ceramic^[3]

Π_1 ——添加层局部塑性应变因子；

Φ ——添加层残余应力分布均匀度因子；

α_M ——金属母材热膨胀系数($\times 10^{-6}$, K^{-1})；

α_C ——陶瓷母材热膨胀系数($\times 10^{-6}$, K^{-1})；

α_1 ——添加层热膨胀系数($\times 10^{-6}$, K^{-1})；

E_1 ——添加层弹性模量(GPa)；

m ——指数因子, $m=1$, $\alpha_1 > (\alpha_M + \alpha_C)/2$, $m=-1$, $\alpha_1 < (\alpha_M + \alpha_C)/2$ 。

公式适用于圆柱形连接结构和方形连接结构(选择合适参数代替半径)；要求母材高度与半径比值 h/r 大于 1.5, 此时忽略形状参数 h/r 的影响；要求添加层厚度 t 在母材宽度的 $1/40 \sim 1/6$ 之间, 此范围忽略添加层厚度 t 的影响。

2.2 硬/软添加层

添加层可以一定程度上降低 $U_{e,c}$, 可以液态或固态形式引入。根据材料的物理性能, 可以分为两种: 一种是具有较高 CTE 和较低弹性模量的塑韧性材料, 如 Al^[4], Ag, Cu^[5], Ni^[6], Ti, 它可以利用自身的塑性变形将 $U_{e,c}$ 转变为自身塑性应变能($U_{p,1}$)；另一种是具有较低 CTE 和较高弹性模量的硬质材料, 如 W、Mo^[7]、Nb、Al₂O₃^[8], 它可以利用较低 CTE 实现陶瓷/金属热膨胀的平稳过渡, 实现从源头减少接头 $U_{e,c}$ 的产生。

软/硬添加层的联合使用可以进一步减弱接头 $U_{e,c}$, 但是, 并非所有排列方式都会起到改良效果, 只有当添加层采取“陶瓷母材(硬)/软添加层/硬添加层/软添加层”的软/硬交替的排列才会起到弱化 $U_{e,c}$ 的效果, 而相反的排列则会起到增大接头 $U_{e,c}$ 。

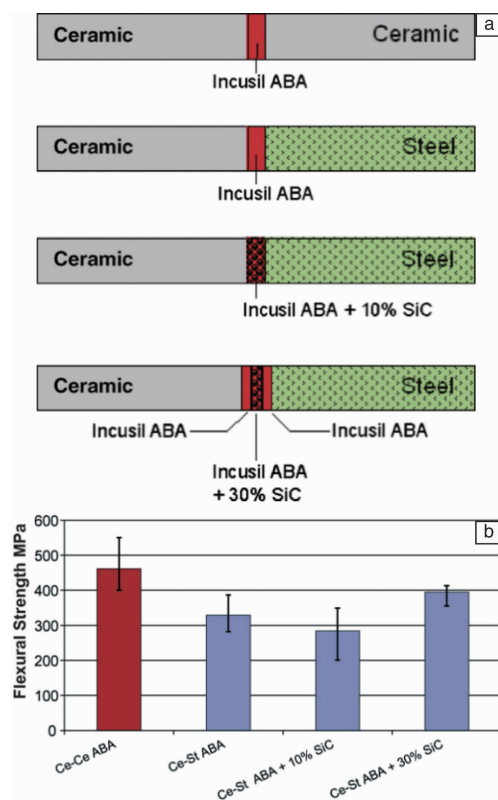
针对 Si₃N₄/Inconel 718^[3] 连接结构, 通过计算和试验表明(表 1): 将硬质添加层置于陶瓷基体和软添加层之间相较于单层软添加层会产生更大的 $U_{e,c}$, 其主要原因是具有较大屈服强度的硬质添加层不利于 $U_{e,c}$ 向 $U_{p,1}$ 的转

化和残余应力的均匀分布。

表 1 不同添加层布置对 Si₃N₄/Inconel 718 接头性能的影响Table 1 Specimen configuration and test results of Si₃N₄/Inconel 718 joints

No.	Configuration sequences of filler layer	Joint mechanical strength (MPa)		
		Min	Ave	Max
1	Si ₃ N ₄ /Inconel 718	1.50	17.0	36.2
2	Si ₃ N ₄ /0.3mm Ni/Inconel 718	10.0	32.0	48.0
3	Si ₃ N ₄ /0.3mm Ni/0.3mm W/Inconel 718	24.8	59.0	62.0
4	Si ₃ N ₄ /0.3mm W/0.3mm Ni/Inconel 718	18.24	21.0	25.0
5	Si ₃ N ₄ /0.3mm Ni/0.3mm W/0.3mm Ni/Inconel 718	49.6	62.0	80.6

Si₃N₄/14NiCr14 的连接试验^[9]也证明: 相较于单层硬质添加层, “陶瓷母材(硬)/软添加层/硬添加层/软添加层/金属母材”软/硬交替的排列模式缓解 $U_{e,c}$ 的效果较优(图 3)。

图 3 Si₃N₄/14NiCr14 接头弯曲强度随添加层种类不同的变化规律:

(a) 4 种接头结构示意图, (b) 4 种接头的弯曲强度^[9]

Fig. 3 Flexural strength results of the Si₃N₄/14NiCr14 joints with different filler arrangements: (a) schematic illustration of the four different investigated brazed joints and (b) summary of the flexural strength results of the different brazed joints^[9]

2.3 界面结构修饰

界面结构修饰是指在陶瓷母材表面或固态中间层上布置具有特定几何形状的中空结构, 来降低存储在接头附近 $U_{e,c}$ 以提高接头的力学性能。

首先, 当对陶瓷基体进行表面修饰时, 采用金属质液态钎料去填充基体中空结构, 在陶瓷表面修饰层形成一层陶瓷/金属交替三维结构, 其 CTE 介于陶瓷基体与

金属质钎料, 会减弱 $U_{e,c}$ 的产生。此外, 陶瓷表面中空结构还可以通过减小有效连接面积降低 $U_{e,c}$, 以及实现“钉扎”强化, 以上作用可共同改善接头性能。

可以利用机械切割的方式在陶瓷表面加工出矩形、等腰三角形和正弦波 3 种槽状中空结构, 并采用不同的母材和添加层, 获得了力学性能较好的接头^[10] (表 2)。

表 2 陶瓷基体表面不同中空结构对接头力学性能的影响^[10]

Table 2 Hollow structures and test shear strength of corresponding joints^[10]

Base material	Filler	Groove shape	Groove size (mm)			Shear strength ^[D] (MPa)
			Width	Height	Spacing	
C-SiC/Nb-10Hf-1Ti	TiNi	Rectangle	0.28 ^[A]	1.2	1.4	30
C-SiC/Mo	TiNi	Triangle	0.36 ^[B]	1.1	1.2	40
C-SiC/GH140	NbNi	Sinusoid	1.2 ^[C]	1.4	1.2	50
C-SiC/3YC44	NbNi	Sinusoid	1.2 ^[C]	1.4	1.2	42
C-C/Nb-10Hf-1Ti	Ti	Sinusoid	1.3 ^[C]	1.5	1.3	45
C-C/Mo	Nb	Sinusoid	1.4 ^[C]	1.6	1.4	35
C-C/Mo-20Re	Nb	Rectangle	0.5 ^[A]	1.2	0.5	32

Note: ^[A]—Width of rectangle; ^[B]—edge length of triangle; ^[C]—period of sinusoid; ^[D]—room temperature

C/C 复合材料是一种非致密材料, 在碳纤维和基体之间一般会分布微小的空隙, 研究者发现当连接该材料时发现, 这种空隙有利于液态钎料的渗入, 形成 CTE 过渡减小 $U_{e,c}$ 。为进一步强化上述效果, 可以采用机械扎

孔的方式^[11]在 C/C 母材表面加工出深浅交错分布的小孔, 并成功连接了 C/C 复合材料/TiAl 结构 (图 4)。相较于平界面, 密布小孔的界面结构提高接头强度大约 150%。

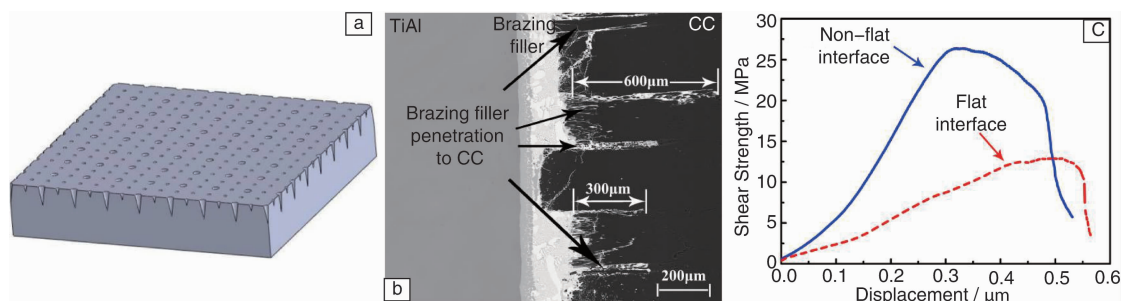


图 4 C/C 表面结构修饰及其界面组织和力学性能: (a) 锥孔分布, (b) 界面组织, (c) 抗剪强度^[11]

Fig. 4 Surface structure of C/C, microstructure and shear strength of corresponding joints: (a) cone arrangements, (b) interface microstructure and (c) shear strength^[11]

接头力学性能也因陶瓷表面中空结构的形状和排列方式的差异而不同。采用 Sn-Ag-Ti 钎料激光钎焊 SiC 与 C45E 钢^[12], 接头剪切强度因陶瓷表面结构而异: 平直界面 19.1 MPa, 浅槽结构 5.2 MPa, 深锥孔结构 24.5 MPa。当中空结构的深宽比较小时, CTE 过渡效果有限, 而另一方面增加了钎料与母材的接触面积, 界面脆性反应层增多, 降低了接头力学性能 (图 5)。因而陶瓷表面的中空结构倾向于具有较大的深宽比。采用 AgCuTi 连接 C-SiC/TC4 结

构^[13], 陶瓷基体表面圆孔的尺寸和排列方式也同样对接头机械强度有影响 (图 6), 具体机理还有待进一步研究。

陶瓷表面中空结构的加工方式有接触式的机械加工和非接触式的能量加工, 一般而言, 接触式加工引入的应力相对较大, 而结构陶瓷硬度高、脆性强, 加工过程中易出现裂纹, 所以非接触加工是未来发展的方向。陶瓷表面中空结构的形状、尺寸以及排列方式都会对接头性能产生影响。

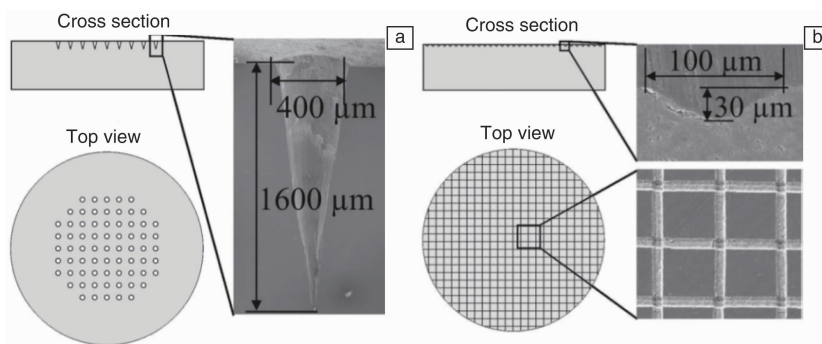


图 5 陶瓷基体表面激光结构修饰: (a) 锥孔, (b) 交错浅槽^[12]

Fig. 5 Laser induced structures on the ceramic joining surfaces: (a) cones and (b) crossed channels^[12]

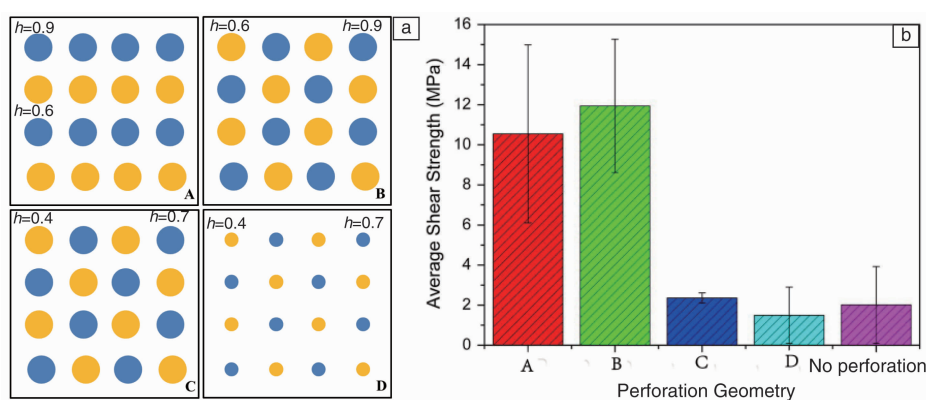


图 6 C-SiC 表面结构修饰及对应接头的力学性能: (a) 陶瓷表面结构示意图, (b) 对应不同陶瓷表面的接头剪切强度^[13]

Fig. 6 The surface structure of C-SiC and shear strength of corresponding joints: (a) schematic illustration of the different interface structures and (b) shear strength results of the different interface^[13]

其次对中间层进行结构修饰又分为两种情况: 第一种是指中空结构基本不被填充, 而第二种情况则相反。

针对第一种情况, 一般采用易于释放应变能的软中间层。习惯认为, 连接界面面积越大, 接头力学性能越好。但由公式 (3) 可知: 接触面积减小会降低存储在接头的 $U_{e,c}$, 反而在一定范围内提高了接头的力学性

能, 其次中空结构还可以阻止裂纹扩展。

采用 Ti/Cu/Ni (垂直分布有中空通道) 的多层添加层连接 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Inconel 718}$ ^[14], 其中 Ti/Cu 层较薄, 作为接触反应钎焊的媒介与 Si_3N_4 反应, 而 Ni 层 (垂直分布有中空通道) 较厚, 作为释放 $U_{e,c}$ 的媒介 (图 7)。实验

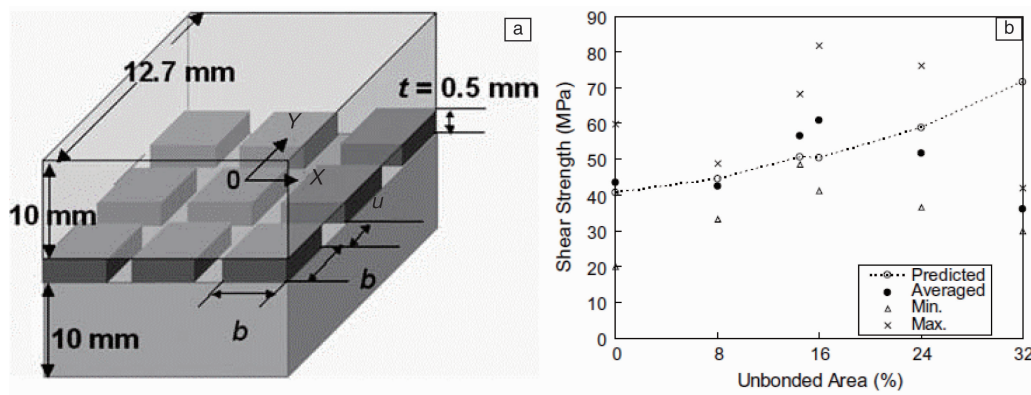


图 7 不同中空结构中间层对接头力学性能的影响: (a) 装配有中空结构中间层的方形接头, (b) 实测和预测接头剪切强度^[14]

Fig. 7 The hollow structure of Ni-interlayer and shear strength of corresponding joints: (a) schematic of a rectangular model joints with patterned interlayer and (b) shear test results and the predicted strength^[14]

发现：当 Ni 中间层通道面积占总连接界面的 16% 左右时，接头的室温剪切强度最高。

还可以采用疏松态的海绵 Ni 作为中间层^[15]对 ZrB₂-SiC/Nb 结构进行扩散连接，充分利用海绵 Ni 的非致密的形状特性，减小 $U_{e,c}$ 累积。同时还研究了中间层厚度对接头力学性能的影响，当海绵 Ni 层厚度为 4 mm 时强度最高达到 155.6 MPa。

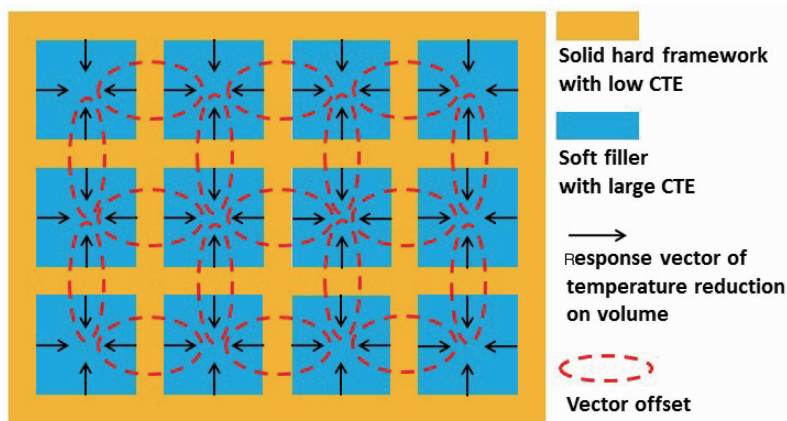


图8 固态“骨架”—软金属填充结构

Fig.8 Schematic illustration of solid net filled with soft metal

对比采用 AgCuTi/Cu mesh/AgCuTi 复合添加层和 AgCuTi/Cu foil/AgCuTi 连接 Si₃N₄/Invar^[16]，试验结果表明：相比以 Cu foil 为中间层，采用 Cu mesh 的接头室温剪切强度提高了近 80%。

Zhu 等^[17]则系统对比了采用 TiNi/Mo net 与 TiNi/Mo foil 以及 CuTiNi/Mo net 与 CuTiNi/Mo foil 为添加层连接 Al₂O₃/Nb，证明采用网状结构中间层远优于连续中间层结构。

虽然，当前虽然从理论研究和试验验证都证明了在陶瓷母材以及中间层上进行结构修饰可以一定程度上提高接头机械性能，但是对一些细节问题还缺少系统地研究，例如中空结构的不同几何形状对残余应力分布的不同影响效果和机理。

2.4 复合钎料

该方法（表3）主要从3个方面提高接头机械强度：①主要是借鉴复合材料制备的思想（公式7~8），在形成的金属质为基的接头中引入小尺度增强相（ P_s ），该增强相要求具有低 CTE 和高弹性模量 E 。单纯的金属质接头被改造为弥散分布有细小 P_s 的金属基复合材料，CTE 减小，从而缓解接头与陶瓷母材的 ΔCTE 来减小 $U_{e,c}$ 的产生；②提高了接头的弹性模量（ E ）和硬度（ H ）；③高熔点 P_s 会同时提高接头的高温性能。

$$\alpha_c^{\#} = V_s \alpha_s + (1 - V_s) \alpha_m^{\#} \quad (7)$$

式中： $\alpha_c^{\#}$ ——复合材料热膨胀系数（ $\times 10^{-6}$ ， K^{-1} ）；

而对于第二种情况，首先选择一种高熔点材料在接头构建固态“骨架”，然后使液态钎料完全将中空结构填充，钎料采用小弹性模量的软金属。该方法主要是利用软金属释放 $U_{e,c}$ 的同时，通过固态“骨架”将软金属分割成众多互不接触的独立单元，每个单元的软金属在降温时的“温度—体积响应”矢量相互抵消（图8），降低焊缝的整体 CTE、减弱 $U_{e,c}$ 。

α_s ——增强相热膨胀系数（ $\times 10^{-6}$ ， K^{-1} ）；

$\alpha_m^{\#}$ ——基体热膨胀系数（ $\times 10^{-6}$ ， K^{-1} ）；

V_s ——增强相体积含量（%）。

$$E_c^{\#} = E_m^{\#} [E_m^{\#} V_s + E_s (V_s + 1)] / [E_s V_m + E_m^{\#} (V_s + 1)] \quad (8)$$

式中： $E_c^{\#}$ ——复合材料弹性模量（GPa）；

$E_m^{\#}$ ——基体弹性模量（GPa）；

E_s ——增强相弹性模量（GPa）；

V_m ——基体相体积含量（%）。

基于上述需要，引入的 P_s 需要具备以下要求：低 CTE、高弹性模量、高硬度，与钎料基体具有良好润湿性，高熔点、小尺度、分布弥散。当前使用较多的是一些硬质金属或陶瓷相，一般以细小的颗粒状（p）、纤维状（f）或管状（t）的形态分布于金属基体上。

而且要求 P_s 与金属基体具有很好的润湿性，最好二者可以进行一定程度的物理化学反应。根据程度强弱的不同，反应可以分为两种：其一， P_s 主要构成不变，反应仅局限在 P_s /基体界面微区，例如一定程度的固溶；其二， P_s 完全生成于金属基体与初始添加相（ P_i ）的原位反应。

要最大程度降低 $U_{e,c}$ ，应严格控制增强相的比例。这主要是因为随着 P_s 的比例逐渐增多，接头 CTE 逐渐减小，陶瓷基体与接头的 ΔCTE 降低，有利于削弱 $U_{e,c}$ 的产生；另一方面，接头弹性模量和屈服强度逐步加大，不利于 $U_{e,c}$ 的释放。除却上述原因之外还有一些其他原

因可以归结于本文介绍的其他机理,比如随 P_s 增多,接头基体组织被细化、钎料流动性降低、以及和基体的反层厚度降低,这些都会对接头力学性能产生或好或坏的影响。

表 3 复合钎料增强相的种类和含量对接头力学性能的影响

Table 3 The types and contents of strength phase versus mechanical properties

Matrix	Composite brazing			Room temperature strength of joints with/without the P_s (MPa)	
	Base material	Initial filler phase P_i	Ultimate strengthening phase P_s	P_i content	Strength
Si_3N_4/Si_3N_4 [18,19]	AgCuTi	Mo	Mo	5 vol%	429.4/200 [a]
Si_3N_4/Si_3N_4 [20,21]	AgCuTi	SiC	SiC (Coverd with Ti_3SiC_2)	5 vol%	506.3/200 [a]
$Si_3N_4/42CrMo$ [22]	AgCuTi	Mo	Mo	10 vol%	587.3/114.2 [a]
$Si_3N_4/Invar$ [23]	AgCuTi	TiN	TiN	2 vol%	229/63 [b]
$Si_3N_4/42CrMo$ [24,25]	AgCuTi	TiN	TiN	5 vol%	376/188 [c]
$Si_3N_4/TC4$ [26]	AgCuTi	nano Si_3N_4	$TiN+Ti_5Si_3$	2 wt%	73.9/49.2 [b]
SiC/SiC [27,28]	AgCuTi	B_4C	$(B_4C+Ti)C+TiB$	1.5 wt%	140/92 [a]
$C-SiC/TC4$	AgCuTi	$Ti+C$	TiC	25 vol%	145/102 [b]
$C-C/TC4$ [29]	AgCuTi	nano Al_2O_3	nano Al_2O_3	0.3 wt%	27.8/- [b]
$C-C/TC4$ [30]	TiCuZrNi	C nano tube	TiC	1 wt%	38/22 [b]
$SiO_2-BN/Invar$ [31]	AgCuTi	BN	$TiN+TiB$	3 wt%	39/30 [b]
$Al_2O_3/TC4$ [32]	AgCuTi	B	TiB	40 vol% [A]	80/43 [b]
$Al_2O_3/TC4$ [33,34]	CuTi	TiB_2	TiB	40 vol% [A]	143.3/40.2 [b]

Note: [A]— P_s %; [a]—three-point bending strength; [b]—shear strength; [c]—four-point bending strength

在 AgCuTi+TiN 体系中,增强相 TiN 性质稳定,不与活性元素 Ti 反应生成新相,仅在周围进行微弱界面反应形成 TiN_{1-x} 薄层,促进 AgCuTi 对 TiN 的润湿。AgCuTi+TiN 使用 AgCuTi+TiN 复合钎料连接 $Si_3N_4/Invar$ [23], 通过利用复合材料 CTE 的计算公式 (公式 7), 得出随 TiN 含量增加,接头的 CTE 直线减小 (图 9), 有利于提高接头力学性能。在连接 $Si_3N_4/AgCuTi+TiN/42CrMo$ 结构 [24]

时,有限元模拟 (FEM) 揭示随着 TiN 含量增加接头残余应力先减小后增大,这是由接头 CTE 的降低和弹性模量的增加共同作用造成。当 TiN 含量较小时,CTE 降低对 $U_{e,c}$ 影响较大;而含量较大时,弹性模量增加的效果更大。同时,接头剪切强度先减小后增大,而且强度最大点正好重合与残余应力最小点 (图 9)。

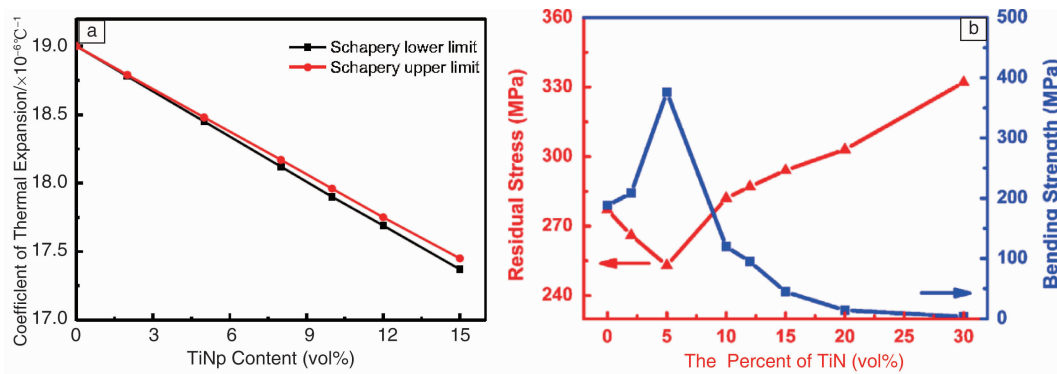


图 9 TiN_p 含量对接头物理性能的影响: (a) TiN_p 含量对 $Si_3N_4/AgCuTi+TiN/Invar$ 接头焊缝 CTE 的影响 [23], (b) TiN_p 含量对 $Si_3N_4/AgCuTi+TiN/42CrMo$ 接头最大轴向张应力和弯曲强度的影响 [24]

Fig. 9 Physical properties versus TiN_p : (a) CTE of brazing seams versus TiN_p content in $Si_3N_4/AgCuTi+TiN/Invar$ joint [23] and (b) maximum axial tensile residual stresses and four-point bending strength versus TiN_p content in $Si_3N_4/AgCuTi+TiN/42CrMo$ joint [24]

采用 $\text{Ag-Cu-Ti-TiH}_2 + \text{BN}^{[31]}$ 为钎料也可以缓解 $\text{SiO}_2\text{-BN/Invar}$ 接头的残余应力（图 10），获得比无增强相更好的接头强度。

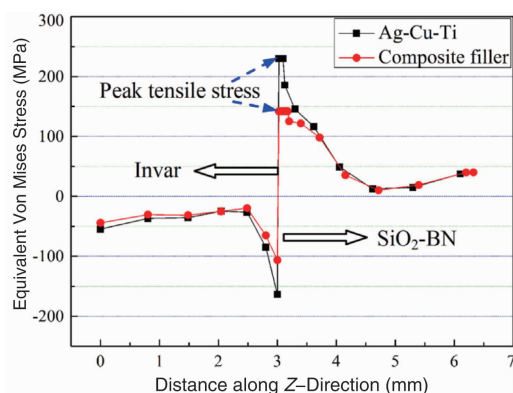


图 10 采用 Ag-Cu-Ti 和复合钎料的 Z 轴残余应力对比^[31]

Fig. 10 Comparison of residual stress distribution in Z -direction of Invar/ $\text{SiO}_2\text{-BN}$ joints brazed with Ag-Cu-Ti and $\text{Ag-Cu-Ti-TiH}_2 + \text{BN}^{[31]}$

但是，针对于相同的连接母材和金属基钎料， P_s 的种类以及其添加模式的不同都会对接头力学性能产生不同的优化效果，此方面还缺少系统研究。

2.5 全陶瓷质接头

接头的完全陶瓷化可以最大程度上减小陶瓷母材与金属添加层的 CTE 失配来降低 $U_{e,c}$ 。同时，相较于金属质接头，最大程度提高了接头的高温性能。但是，该方法只适用于陶瓷自身连接。

Pinc 等^[35] 在 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 复合陶瓷之间预置与母材成分接近的 ZrB_2 和 SiC 粉末作为中间层，然后利用放电等离子烧结（SPS）技术的强脉冲电流的等离子活化、热压和电阻加热作用，将陶瓷连接和陶瓷制备过程融为一体，

实现了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC/ZrB}_2\text{-SiC}$ 接头的无应力连接，而且由于添加层与母材组份基本一致，因而最大程度上提高了结构的高温性能。该工艺缺点：设备复杂，机理研究还不够完善。

使用活性金属 Ti 箔成功实现了亚化学计量比碳化物陶瓷 ZrC_{1-x} 的无应力连接^[36]。该实验主要是利用碳原子在碳化物陶瓷 ZrC_{1-x} 中的空位扩散以及 ZrC 与 TiC 互溶原理，形成 $\text{ZrC}_{1-x}/(\text{Zr}, \text{Ti})\text{C}_{1-x}/\text{ZrC}_{1-x}$ 平缓过渡接头。但是该方法适用材料有限，且随着碳化物母材中空位浓度的提高，母材性能下降，这也限制了此方法的应用。

综上所述，各种工艺方法均可在一定程度上降低 $U_{e,c}$ 来提高接头机械强度，针对一种连接结构，各种工艺具有其独特的优势，同样也具有其固有的不足。因而，联合使用多种方法综合各种方法的有益效果也不失为一个亟待深入的研究领域。同时，新工艺的提出也势在必行。

3 接头本身强度的调控

提高接头性能，除降低接头 $U_{e,c}$ 之外，还可以通过控制接头性能薄弱相的生成，该薄弱相是指脆性较强的界面反应层。该脆性反应层对接头机械强度起到正反两方面的作用：一是由于反应层与陶瓷基体具有 CTE 差异，反应层厚度越大，则接头 $U_{e,c}$ 越大，恶化接头力学性能；二是足够尺度的反应层可以将机械载荷转移至塑形较好的添加层中，从而优化接头性能。以此为出发点，应通过调节工艺参数和添加层成分来严格控制界面反应的进程。

首先，最常用的方法是通过减小连接时的温度和时间来减弱接头界面反应的进行，以减少界面反应化合物相的产生，特别是层状产物。当连接 $\text{ZrC-SiC/Ti/ZrC-SiC}^{[37]}$ 时，温度升高，界面反应层厚度增加（图 11），使接头剪切强度先升高后减小，在 1000°C 时达到最大值 149 MPa 。

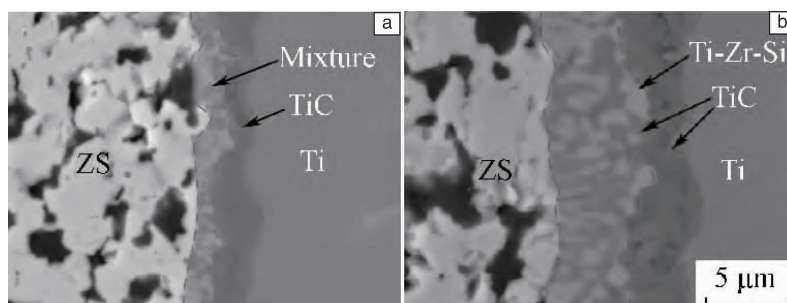


图 11 不同温度下 ZS/Ti 界面微观组织的 SEM 照片：(a) 1100°C ，(b) 1200°C ^[37]

Fig. 11 SEM images of effect of bonding temperature on microstructure of ZS/Ti/ZS joints: (a) 1100°C and (b) 1200°C ^[37]

其次，还可以通过严格控制添加层内参与界面反应的元素分布和浓度来控制界面反应。

研究发现，相较于 $\text{AgCuTi/Cu foil/AgCuTi}$ 添加层， $\text{AgCuTi/Cu mesh/AgCuTi}^{[38]}$ 连接的 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C/GH99}$ 接

头剪切强度有较大提高。其中一个原因是相较于 Ag 和 Cu ， Ti 更易和 GH99 中的 Ni 反应，因而 Ti 元素会穿过 Cu 网远离 $\text{ZrB}_2\text{-SiC-C}$ 基体，减小陶瓷基体一侧 TiC 和 Ti_3SiC_2 的生成，提高强度（图 12）。

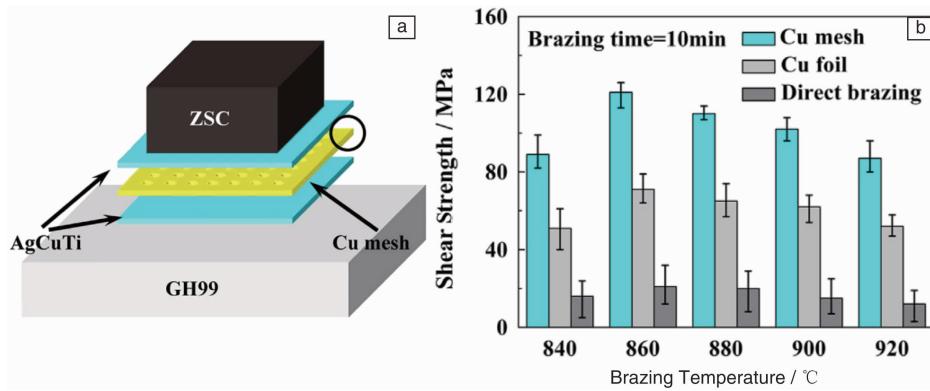


图 12 不同添加层对 ZSC/GH99 joints 对接头力学性能影响: (a) ZSC /Ag-Cu-Ti/Cu mesh/Ag-Cu-Ti/GH99 的结构示意图, (b) 3 种不同添加层 ZSC/GH99 接头力学性能^[38]

Fig. 12 Strength results of the ZSC/GH99 joints with different filler arrangements: (a) sketch of assembly configuration of ZSC/GH99 joints brazed with Ag-Cu-Ti/Cu mesh/Ag-Cu-Ti composite foils and (b) shear strength of three kinds of ZSC/GH99 joints^[38]

采用 Ag-Cu-Ti+TiN/Cu/Ag-Cu 三层中间层成功可以实现 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Invar}$ 结构^[39] 的高强度连接, 相对于单层 Ag-Cu-Ti+TiN 钎料, Cu 中间层不仅可以有效释放接头中的残余应力, 同时还可以阻止 Ti 与 Invar 脆性反应产物 Fe_2Ti 、 Ni_3Ti 的生成, 使室温剪切强度提高了 47.9%。

此外, 在使用复合钎料时, 钎料基体中的活性元素同时参与两种反应: 母材/钎料基体界面反应; 钎料基体与 P_t 反应。此时, 随着 P_t 增加, 活性元素浓度降低, 从而减缓母材的界面反应, 以调控母材界面脆性反应层的生成。例如, C-C/TiCuZrNi+C nano tube/TC4 接头^[30] 中, Ti 优先于 C nano tube 反应生成 TiC 颗粒, 可以通过调节 P_t 含量, 控制 C-C 母材侧 TiC 层厚度。

但是, 针对一个具体的接头, 究竟热致残 $U_{e,c}$ 的作用占主导, 还是自身强度起主要作用, 还缺少一个系统的量化分析, 同时也缺少一个同时融入两个因素的理论模型去解释和预测; 而且上述两个影响因素相互耦合、非常复杂, 例如不同材质和尺度的界面反应层与母材的连接具有不同的自身抗载荷能力, 但同时它还具有不同的 CTE, 从而产生不同 $U_{e,c}$, 两个因素联合控制接头性能。所以, 当前的机理研究基本还处于单个因素的独立分析, 而且是以定性分析为主, 缺少多个因素的共同和定量分析, 有待进一步的研究。

4 结 语

工程陶瓷以其高强高硬、高温力学性能优异以及耐腐蚀等众多优异性能被越来越多的应用于高强载荷、高温以及酸碱腐蚀等极端环境中。针对工程陶瓷连接结构性能较低的问题, 主要有内外两个原因限制其接头力学性能的提高, 即连接界面脆性反应层的形成和陶瓷母材弹性应变能的累积。针对以上两个因素, 人们提出许多

可行的工艺方法。

(1) 陶瓷母材弹性应变能的减弱。相较于界面附近热致残余应力, 弹性应变能更能准确的表征判断接头性能。通过采用软/硬添加层、界面结构修饰、复合钎料以及接头陶瓷化等方法, 可以从弹性应变能的产生和释放两个方面降低其在陶瓷内的累积。

(2) 界面脆性反应层厚度的严格控制。界面反应产物一般为脆性相, 是接头的薄弱环节, 其厚度应得到严格控制。可以通过连接温度 and 时间的优化、对母材/添加层界面附近活性元素的浓度进行调节两大类方法来强化该薄弱环节。

(3) 各种工艺方法都有其优势和不足, 单独一种方法作用有限, 通过多种工艺方法的综合利用可以在更大程度上提高陶瓷连接结构的力学性能。

参考文献 References

- [1] Bartlett A, Evans A G. *Acta Metallurgica et Materialia* [J], 1993, 41 (2): 497-504.
- [2] Blackwell B E. *Thesis for Doctorate* (博士论文) [D/OL]. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1996.
- [3] Park J W, Mendez P F, Eagar T W. *Acta Materialia* [J], 2002, 50 (5): 883-899.
- [4] Suganuma K, Okamoto T, Koizumi M, et al. *Journal of Materials Science Letters* [J], 1985, 4 (5): 648-650.
- [5] Chang H, Choi S C, Park S W, et al. *Journal of Materials Engineering and Performance* [J], 2002, 11 (6): 640-644.
- [6] Yuan B, Zhang G J. *Scripta Materialia* [J], 2011, 64 (1): 17-20.
- [7] Wu Mingfang (吴铭方), Ma Cheng (马骋), Yang Min (杨敏), et al. *Welding Technique* (焊接技术) [J], 2006, 35 (3): 18-19.
- [8] Shen Y, Li Z, Hao C, et al. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2012, 32 (8): 1769-1774.
- [9] Blugan G, Kuebler J, Bissig V, et al. *Ceramics International* [J],

- 2007, 33 (6): 1033–1039.
- [10] Xiong Jiangtao (熊江涛), Li Jinglong (李京龙), Zhang Fusheng (张赋升). China, 200610042815. 1 [P]. 2006–10–25. Http: //www. soopat. com/Patent/200610042815.
- [11] Wang H, Cao J, Feng J. *Scripta Materialia* [J], 2010, 63 (8): 859–862.
- [12] Südmeyer I, Hettesheimer T, Rohde M. *Ceramics International* [J], 2010, 36 (3): 1083–1090.
- [13] Hernandez X, Jiménez C, Mergia K, et al. *Journal of Materials Engineering and Performance* [J], 2014, 23 (8): 3069–3076.
- [14] Park J W, Eagar T W. *Scripta Materialia* [J], 2004, 50 (4): 555–559.
- [15] Yang W, He P, Lin T, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2013, 573: 1–6.
- [16] Tian X Y, Feng J C, Shi J M, et al. *Ceramics International* [J], 2015, 41 (1): 145–153.
- [17] Dingyi Z, Mingliang M, Zhihao J, et al. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 1999, 96 (1): 19–21.
- [18] He Y, Zhang J, Li X. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2014, 616: 107–115.
- [19] He Y M, Zhang J, Wang X, et al. *Journal of Materials Science* [J], 2011, 46 (8): 2796–2804.
- [20] Zhang J, He Y M, Sun Y, et al. *Ceramics International* [J], 2010, 36 (4): 1397–1404.
- [21] He Y M, Zhang J, Liu C F, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2010, 527 (12): 2819–2825.
- [22] He Y M, Zhang J, Sun Y, et al. *Journal of the European Ceramic Society* [J], 2010, 30 (15): 3245–3251.
- [23] Wang T, Liu C, Leinenbach C, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2016, 650: 469–477.
- [24] Wang T, Zhang J, Liu C, et al. *Ceramics International* [J], 2014, 40 (5): 6881–6890.
- [25] Wang T, Ivas T, Leinenbach C, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2015, 651: 623–630.
- [26] Zhao Y X, Wang M R, Cao J, et al. *Materials & Design* [J], 2015, 76: 40–46.
- [27] Dai X, Cao J, Liu J, et al. *Materials & Design* [J], 2015, 87: 53–59.
- [28] Dai X, Cao J, Chen Z, et al. *Ceramics International* [J], 2016, 42 (5): 6319–6328.
- [29] Zhou Y H, Liu D, Niu H W, et al. *Materials & Design* [J], 2016, 93: 347–356.
- [30] Song X, Li H, Zeng X. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 664: 175–180.
- [31] Wang Y, Yang Z W, Zhang L X, et al. *Journal of Materiomics* [J], 2016, 2 (1): 66–74.
- [32] Yang M, Lin T, He P, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2011, 528 (9): 3520–3525.
- [33] He P, Yang M, Lin T, et al. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2011, 509 (29): 1289–1292.
- [34] Yang M, Lin T, He P, et al. *Ceramics International* [J], 2011, 37 (8): 3029–3035.
- [35] Pinc W R, Di Prima M, Walker L S, et al. *Journal of the American Ceramic Society* [J], 2011, 94 (11): 3825–3832.
- [36] Pan R, Wei H, Lin T, et al. *Scripta Materialia* [J], 2016, 112: 42–45.
- [37] Song Changbao (宋昌宝), Lin Tiesong (林铁松), He Peng (何鹏), et al. *Cement and Concrete Comprise* (硅酸盐学报) [J], 2014, 42 (3): 275–279.
- [38] Tian X Y, Feng J C, Shi J M, et al. *Ceramics International* [J], 2015, 41 (1): 145–153.
- [39] Wang T, Ivas T, Lee W, et al. *Ceramics International* [J], 2016, 42 (6): 7080–7087.

(编辑 盖少飞)