

自蔓延高温合成连接技术研究进展

李卓然 冯吉才 曹健

(哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

文 摘 从金属材料的自蔓延高温合成(SHS)连接以及金属与陶瓷的SHS连接的角度综述了SHS连接技术的发展现状,介绍了SHS连接的特点及其焊接工艺。

关键词 自蔓延高温合成,连接,工艺

Progress in Self-propagating High-temperature Synthesis Joining

Li Zhuoran Feng Jicai Cao Jian

(State Key Lab. of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Recent development of self-propagating high-temperature synthesis(SHS) joining is reviewed in terms of SHS joining of metal as well as metal with ceramic. And SHS joining characteristic and process are introduced.

Key words Self-propagating high-temperature synthesis(SHS), Joining, Process

1 前言

自蔓延高温合成(SHS)又称燃烧合成(CS),可用于制备不同类型材料的新工艺^[1]。目前该工艺不仅用来合成材料,而且广泛地与一些传统工艺结合在一起,发展成为一系列的实用技术,如SHS熔铸涂层、SHS离心铸造、SHS焊接等^[2~5]。尤其是SHS在材料连接领域的应用,必将为新兴材料的连接开辟一条新路。

SHS焊接是指利用SHS反应的放热及其产物来焊接受焊母材的技术,即以反应放出的热量为高温热源,以SHS产物为焊料,在焊接件间形成牢固连接的过程。根据被焊母材来源不同,SHS焊接可分为一次焊接和二次焊接:一次焊接是指被焊接的母材或部件是在焊接过程中同时原位合成的焊接工艺,即在焊接过程中通过自蔓延反应得到的生成物即是焊料,也是基体的焊接工艺;而二次焊接则是指焊接现存的母材或部件的工艺,也即被焊母材在焊

接前已经准备好,通过焊料的自蔓延反应来将其焊接在一起的工艺^[6]。

SHS焊接工艺具有以下特点^[1,4]。

(1)焊接时可利用反应原料(配制的梯度焊料)直接合成梯度材料来焊接异种材料,从而可能解决陶瓷-金属接头处的残余应力问题。

(2)焊料中可以加入增强相,如增强粒子、短纤维、晶须等,以构成复合焊料。

(3)在反应中产生用于焊接的能量,从而可以节约能源;在某些高放热体系中,可以达到常规加热方法达不到的高温(3 000 ~ 4 000),反应时间极短,生产效率高。

(4)可方便地进行一次焊接和二次焊接。

(5)对于某些受焊母材的焊接,可采用与制备母材工艺相似的焊接工艺,从而可使母材与焊料有很好的物理、化学兼容性。

(6)SHS焊接过程中的局部快速放热,可减小母

收稿日期:2003-08-25

李卓然,1971年出生,博士研究生,主要从事新材料及异种材料连接的研究工作

材的热影响区,避免热敏感材料微观组织的破坏,利于保持母材的性能。

2 SHS 连接工艺

首先根据母材或接头的性能要求,配制粉末焊料。中间反应层的成分设计应首先考虑生成的反应产物类型和能否发生稳定的 SHS 反应。在此方面,应重点分析反应的绝热燃烧温度 T_{ad} 。 T_{ad} 是指燃烧合成反应进行时所放出的热量全部用于体系的升温而使体系所能达到的最高温度,是一个理论极限值,它体现了反应过程放热的多少。Z. A. Munir 等人^[7]在研究了大量化合物的 SHS 过程认为,如果 T_{ad} 小于 1 800 K,那么体系反应放出的热量不足以使 SHS 过程自动持续下去。对于梯度功能材料(FGM)焊料,可采用数层混合粉末构成。在配粉过程中,可在原料中加入起增强作用的添加剂构成复合焊料以增强焊缝区的强度;也可加入惰性添加剂构成复合焊料,以降低燃烧温度,控制高温对母材、增强相的热损伤。配制粉末时一般要考虑加入 B、C 等发生反应释放热量较大的元素,为了反应易于发生,通常添加某些低熔点金属。

将配制好的混合粉末压制成药,置于被焊材料的对接面之间,然后加热引发焊料发生 SHS 反应,同时施加一定的压力,进行焊接。SHS 焊接一般在真空条件下进行,图 1 是 SHS 焊接装置示意图。

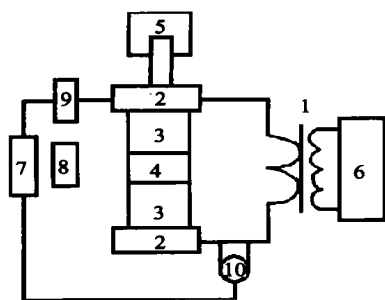


图 1 SHS 焊接装置示意图

Fig. 1 Assemblage schematic for SHS joining

- 1- 变压器;2- 电极;3- 试样;4- 焊料;5- 气缸;
6- 电流控制系统;7- 记录系统;8- 发光二极管;
9- 位移探测器;10- 电流表。

SHS 焊接的影响因素很多,包括反应原料的组成、反应原料的粒度及其分布、原坯相对密度;焊接过程中的加热方式和速率;反应的点燃温度和燃烧

温度;燃烧波的传播模式;焊料层的厚度;外压的大小和加压的时间;母材的温度和表面处理状态;反应气氛、反应产物的均匀化过程以及接头的冷却速率和冷却环境等^[8]。

3 SHS 连接研究现状

3.1 金属材料的 SHS 连接

俄罗斯在 SHS 连接方面开展工作较早,他们首先对金属材料的 SHS 连接过程进行了研究。V. A. Shcherbakov 等人^[2]利用 Ti、Mo 金属和 C、B 非金属的适当配比组成焊料,采用热爆模式,研究了石墨、W、Mo 高温合金、硬质合金、工具钢的材料 SHS 焊接过程,结果如表 1 所示。实验中选用了 Zr - Ni、Ni - Al、Zr - Ni - C 等多种 SHS 反应体系,这些成分的反应填充物均可以实现硬质合金与钢的 SHS 焊接。SHS 连接方法对于金属材料之间的连接比较容易获得高强度的连接,例如对 W - Mo 连接接头的强度可达到 320 MPa;而若连接母材中存在非金属,由于金属与非金属的性能差异较大,因此连接相对困难。

M. Ohyanagi 等人^[9]利用 Ti - C 粉末的 SHS 反应作为热源来引发钎料 Ag - Cu - Ti 与金刚石和 Cu - W 合金的接口反应,快速的焊接金刚石与金属,由于 SHS 是局部放热,还可以避免母材中裂纹的扩展。用上述方法获得的金刚石/Cu - W 合金的结合接口完好,其剪切强度可达到 200 MPa,这足以满足金刚石切割刀具对连接强度的要求。

C. Pascal 等人^[10,11]对 NiAl 与 Ni 基超合金的 SHS 连接进行了研究。采用了等分子比混合的 Ni 粉和 Al 粉为中间层实现了这两种材料的原位连接。对连接偶[(压实的 Ni + Al)/Ni 基超合金基体]加热到 920 K 时发生了 Ni + Al → NiAl 的放热反应。该反应使填充物的温度迅速升高并且很快达到了绝热条件下 NiAl 的熔化温度(1 950 K)。极大的热量迅速传递给了母材基体并且使其表面熔化,这能够提高填充物在母材表面的润湿性并能够部分溶解 NiAl 化合物。他们也对 NiCrAlY 与 Ni 基超合金的 SHS 连接进行了研究。研究的目的是寻找一种新方法,在 Ni 基超合金基体上应用 SHS 方法产生耐蚀合金 NiCrAlY。实验表明,NiCrAlY 层为 - NiAl (溶解了少量的 Cr) 沉淀分散于 NiCr 固溶体矩阵结构。接头的显微硬度测试结果与通常的 NiCrAlY 涂层基本相当。连接的机械性能比预期的还要好。

宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

表 1 高温材料 SHS 连接结果

Tab. 1 Results of SHS joining of high-temperature materials

焊接材料	SHS 体系	混合物相对密度	连接电流/A	连接强度/MPa	产物	断裂位置
W - Mo	Mo - 80 ,B - 20	0.77	600	180 ~ 200	Mo ₂ B ₅	焊缝
W - Mo	Mo - 64 ,B - 16 ,Cu - 20	0.85	850	270 ~ 320	Mo ₂ B ₅ - Cu	焊缝
Graphite - Graphite	Ti - 86 ,C - 14	0.6	900	70	TiC _x	母材
W - Graphite	Ti - 86 ,C - 14	0.7	1 000	70	TiC _x	母材
Mo - Graphite	Ti - 86 ,C - 14	0.75	1 100	60	TiC _x	母材
Nb - 10X18H10T	Nb - 70.9 ,Ni - 10 ,C - 9.1	0.8	1 500	130 ~ 150	NbC - Ni	焊缝
Zr - 10X18H10T	Zr - 79.6 ,C - 10.4 ,Ni - 10	0.8	1 200	90 ~ 110	ZrC - Ni	焊缝

Nitta 等人^[12]研究了铸铁与铜的 SHS 焊接。实验中采用了预压实的 Ni - Al 元素粉末混合物为焊料,对球墨铸铁和铜合金进行了 SHS 试验。在焊料中发生了剧烈的 SHS 反应,反应热被用于两种母材之间的连接。通过变换不同粒度的 Al 粉研究了填充物粒度对反应的影响。结果表明,只有应用 Ni - 25 % (原子分数) Al 填充物可实现连接。随着 Al 颗粒尺寸的减小,SHS 反应产物的孔隙率减少,反应产物中 Ni₃Al 的含量相对增加。

K. Taughi 等人^[13]用 Al 和 Ti 混合粉末压制成的金属薄片(1 mm 厚)作为中间层材料,进行了具有 +₂ 全层片状组织的 Ti - 47 % (原子分数) Al 的 SHS 反应连接,其性能要优于单元素 Al 粉或 Ti 粉制作的金属薄片。研究结果表明,虽然连接层经反应后形成由 Ti₂ 和 TiAl₃ 组成的不均匀组织,但接头经 1 573 K 下的热处理后,其微观组织与母材无异,且接头的室温和高温(1 073 K)拉伸强度都与母材的强度相当,达到 400 MPa 以上,断裂发生在基体或接近接头的相晶界。

美国的 T. T. Orling 等人^[3]研究了 Inconel 600 金属的 SHS 连接过程及工艺参数对连接结果的影响。实验中采用的工艺参数范围如下:加热速率 0.5 ℃/s ~ 2 ℃/s,连接温度 500 ℃ ~ 1 300 ℃,保温时间 2 min ~ 60 min 和采用的压力 8.8 MPa ~ 82.7 MPa。重点考察了反应产物、反应的程度、连接完整性和填充金属密度随工艺参数变化规律。发生的 SHS 反应主要是 3Ni + Al → Ni₃Al。结果表明,对于反应点火温度之上的所有温度(T₁),在液相形成的地方(639.9 ℃)连接整体性较好。反应程度和产物密度随着连接温度的增加而增加,而延长保温时间和

增大连接压力对其影响较小,加热速率对连接结果没有明显的影响。

胡道雄等人^[14]对 Ni₃Al 的 SHS 焊接进行了研究并分析了接头的形成机理。采用一次焊接模式实现了 Ni₃Al 与 3Ni - Al 粉系原位合成产物之间的焊接。微观分析的结果表明,其接头形成机理为接口互反应。

J. A. Hawk 等人^[15]在真空热压机上研究了如图 2 所示的金属夹心结构的 SHS 焊接,利用铝与金属(Ni、Ti、Fe 和不锈钢)在接头之间发生的反应来焊接金属。

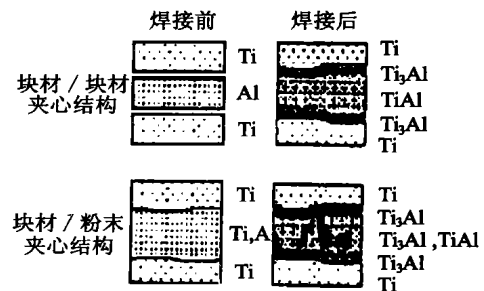


图 2 金属夹心结构的 SHS 焊接示意图

Fig. 2 SHS joining schematic of metal sandwich structure

韦维等人^[16]将 SHS 技术引入焊接领域,即利用 SHS 反应放出的巨大热量,在合成材料的同时施加一定的压力,使得合成材料与基体材料之间形成连接。以 20 钢/NiAl/1Cr18Ni9Ti 为焊接模型,对反应的点燃温度和最高燃烧温度及接头致密度等进行了测定。研究发现,坯料的 SHS 反应的点燃温度及反应可达到的最高燃烧温度受许多因素的影响,随着坯料致密度增大,点燃温度降低,坯料致密度对最高

燃烧温度影响不大。当坯料致密度一定时,焊接接头致密性与施加压力成正比。SHS 焊接的焊缝与基体之间存在合金元素的扩散,其结合形式是形成金属间化合物的冶金过渡层。

3.2 金属与陶瓷的 SHS 连接

随着航天航空工业的发展,新型的陶瓷材料获得了广泛的应用。实际应用中往往要求实现金属与陶瓷的连接,而陶瓷与金属在组织结构和物理化学

性能方面的不匹配决定了其不易用常规方法实现连接。由于 SHS 连接可以极大程度地减少连接应力且连接高效节能,因此该方法适用于异种材料的连接。目前 SHS 连接研究材料的工作重点已经逐渐转移到了金属与陶瓷的 SHS 连接上,并已经取得了一定的成果,如表 2 所示。可以发现,金属与陶瓷的 SHS 连接结果比较理想,尤其是通过获得梯度过渡层可以实现高强度连接。

表 2 金属与陶瓷的 SHS 连接研究现状

Tab. 2 Research on SHS joining of metals and ceramics

焊料层成分	连接母材	工艺参数	研究内容	文献
Ti - B - Fe 粉	TiB ₂ 陶瓷与 Fe	60%理论密度压坯	连接接头及机理	[17]
Ti - B 粉	Mb 与 TiB ₂ 陶瓷	焊接压力为 3 GPa	Mb - TiB ₂ 拉伸强度 40 MPa	[18]
Ti - C 粉	Mb 与 TiC 陶瓷	焊接压力为 3 GPa	Mb - TiC 拉伸强度 10 MPa	[19]
C - Ti - Ni - Al 粉	SiC 陶瓷与 Ni 基高温合金	-	连接工艺	[20]
Ti - C - Ni 粉	SiC 陶瓷与高温合金	-	梯度过渡结构	[21]
Ti - C - Ni 粉	SiC 陶瓷	Ti - C - 10Ni	弯曲强度 98 MPa ~ 128 MPa	[22 ~ 25]
Ti - Ni - Al - C 粉	SiC 陶瓷与 Ni 基高温合金	连接压力 10 MPa	连接接头	[26, 27]
Al - TiO ₂ - B ₂ O ₃ 粉	(Al ₂ O ₃ + TiB ₂) / Al 复合陶瓷与 Al	60%理论密度压坯, 973 K 预热	连接接头及工艺参数的影响, 强度 7.92 MPa	[28]

综合上述结果可以发现,各国学者陆续对不同种材料的 SHS 连接进行了研究,研究的工作重点主要在材料的连接性能及连接接头方面。对于 SHS 连接金属与陶瓷的连接机理仍然没有进行深入研究,这是由于 SHS 连接过程是一个高度非平衡过程,而且 SHS 反应在瞬间完成,缺乏合理的分析测量手段。

4 结语

SHS 作为一种高效、无污染的新工艺技术,目前已经广泛地应用于连接领域。SHS 焊接可用来焊接同型和异型的难熔金属、耐热材料、耐蚀氧化物陶瓷或非氧化物陶瓷和金属间化合物。SHS 焊接工艺已成功地用于钼和钨、钼和石墨、钨和石墨、钛和不锈钢、石墨和石墨的工程化焊接中。

参考文献

- Messler R W JR, Orling T T. Fundamentals of the SHS joining process. Proceedings of the 1993 MRS Symposium on Joining and Adhesion of Advanced Inorganic Materials, 1993; 314 (2) : 177 ~ 182
- Shcherbakov V A, Shteiberg A S. SHS welding of refractory materials. Inter. International. SHS, 1993; 3(4) : 357 ~ 369
- Orling T T, Messler R WJR. Process parameter effects in

pressurized combustion synthesis joining. J of Materials Synthesis & Processing, 1994; 2(5) : 315 ~ 325

- Messler R W JR, Zurbuchen M A. Welding with self-propagating high-temperature synthesis. Welding Journal, 1995; 74 (10) : 37 ~ 41

- 冀小强, 李树杰, 马天宇等. 用 Zr/Nb 复合中间层连接 SiC 陶瓷与 Ni 基高温合金. 硅酸盐学报, 2002; 30(3) : 305 ~ 310

- 段辉平, 李树杰, 刘登科等. 自蔓延高温合成焊接. 焊接, 1999; (9) : 6 ~ 9

- Munir Z A. Synthesis of high-temperature material by self-propagating combustion methods. Am. Ceram. Soc. Bull., 1988; 67(2) : 342

- Orling T T, Messler R WJR. Process parameter effects in pressurized combustion synthesis joining. J of Materials Synthesis & Processing, 1994; (5) : 315 ~ 225

- Ohyanagi M et al. Instantaneous bonding of diamond and metal by SHS reaction heat. Inter. J SHS, 1992; (2) : 325 ~ 330

- Pascal C, Marini-Ayral R M, Tedenac J C. Joining of nickel monoaluminide to a superalloy substrate by high pressure self-propagating high-temperature synthesis. Journal of Alloys and Compounds, 2002; 337(1 ~ 2) : 221 ~ 225

(下转第 17 页)

化. 材料保护, 1998; 31(3): 22~24

34 邓志威, 薛文彬等. 铝合金表面微弧氧化技术. 材料保护, 1996; 29(2): 15~16

35 薛文彬, 邓志威, 来永春等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形成过程及其特性. 电镀与精饰, 1996; 18(5): 3~6

36 邓志威, 来永春, 薛文彬等. 微弧氧化材料表面陶瓷化机理的探讨. 原子核物理评论, 1997; 14(3): 193~195

37 薛文彬, 邓志威, 来永春等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜的形貌及相组成分析. 北京师范大学学报, 1996; 32(1): 67~70

38 薛文彬, 邓志威, 来永春等. 铝合金微弧氧化过程中的能量转换的实验研究. 表面技术, 1997; 26(3): 21~23

39 孔庆山, 尚久琦. 等离子体增强电化学表面陶瓷化技术. 材料保护, 1995; 28(7): 21~22

40 左洪波, 郝相君, 孔庆山, 李欣. 一种新型表面改性技术——等离子体增强电化学表面陶瓷化(PECC). 中国表面工程, 1999; 43(2): 38~40

41 薛文彬, 来永春, 邓志威等. LY12 铝合金等离子体氧化陶瓷膜的相分布及显微硬度分析. 材料科学与工艺, 1999; 7(2): 18~20

42 刘兆晶, 左洪波, 束术军等. 铝合金表面陶瓷膜层形成机理. 中国有色金属学报, 2000; 10(6): 859~863

(编辑 任涛)

(上接第4页)

11 Pascal C, Marin Ayril R M. Simultaneous synthesis and joining of a NiCrAlY layer to a superalloy substrate by self-propagating high-temperature synthesis. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2001; 9(6): 375~381

12 Nitta Yasuhiro, Ikenaga Akira, Makoto Kawamoto. SHS joining of cast iron and Cu alloy. Bulletin of the University of Osaka Prefecture. Series A Engineering and Natural Sciences, 1996; 45(2): 105~109

13 Taughi K, Ayada M, Ishihara KN, Shingu P H. Near-net shape processing of TiAl intermetallic compounds by pseudo-HIP-SHS. In: Processings of the TMS '95 Annual Meeting on Carma. Titanium Aluminides, Nevada, USA, 1995: 619~626

14 胡道雄等. Ni₃Al 的 SHS 焊接——接头形成机理分析. 焊接技术, 2001; 30(2): 13

15 Hawk J A et al. Self-propagating, high-temperature synthesis as a technique to join metals. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993; 314: 183~194

16 韦维, 张建强, 施雨湘. 自蔓延高温合成(SHS)焊接试验. 机械工程材料, 2000; 24(3): 8~10

17 刘建平. (TiB₂ + Fe)/Fe 叠层梯度材料的 SHS/QP 制备. 武汉: 武汉理工大学, 2001

18 何代华, 付正义, 王皓, 张金咏. 自蔓延高温合成技术焊接制备 (TiB₂ + Fe)/Fe 结构材料. 陶瓷学报, 2001; 22(3): 147~152

19 Yoshinari Miyamoto, Takashi Naka Mto, Mitsue Koizumi. Ceramic-to-metal welding by a pressurized combustion reaction. J. Mater. Res., 1986; 1(1): 7~9

20 Messler R W J R, Orling T T. Ceramic and metal jointed by functionally gradient alloy. Advanced Materials & Processes, 1995; 147(6): 48~50

21 孙德超, 柯黎明, 邢丽等. 陶瓷与金属梯度过渡层的自蔓延高温合成. 焊接学报, 2000; 21(3): 44~47

22 Rabin B H, Moore G A. Reaction processing and properties of SiC-to-SiC joints. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993; 314: 197~203

23 Rabin B H. Joining of fiber-reinforced SiC composites by in situ reaction methods. J. Mater. Sci. & Eng., 1990; A130(1): 1~5

24 Rabin B H. Joining of SiC/SiC composites and dense SiC using combustion reaction in the Ti-C-Ni system. J. Amer. Ceram. Soc., 1991; (1): 131~135

25 Rabin B H, Moore G A. Joining of SiC-based ceramics by reaction bonding methods. Journal of Materials Synthesis and Processing, 1993; 1(3): 195

26 李树杰, 刘深, 段辉平等. SiC 陶瓷/SiC 陶瓷及 SiC 陶瓷/Ni 基高温合金 SHS 焊接中的接口反应及微观结构研究. 硅酸盐学报, 1999; 127(6): 757~762

27 段辉平, 李树杰, 张永刚等. SiC 陶瓷与镍基高温合金的热压反应烧结连接. 稀有金属, 1999; 23(5): 326~329

28 赵金龙, 董国峰, 高钦. (Al₂O₃ + TiB₂)/Al 复合陶瓷与 Al 连接的研究. 大连理工大学学报, 1997; 37(6): 742~744

(编辑 任涛)