复合材料学报 第23卷 第4期 8月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 4 August 2006

文章编号: 1000-3851(2006)04-0060-05

SiC/Co-Cr体系的润湿性研究

张巧莉[1], 李树杰*[1], 陈志军[2], 唐 华[1]
(1. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 陕西华兴航空机轮刹车系统有限责任公司 第46研究所, 兴平 713106)

摘 要: 采用座滴法研究了反应烧结SiC/Co-Cr体系的润湿性。与反应烧结SiC/纯Co体系进行对比, 研究了Cr含量、实验温度和保温时间对润湿角的影响及活性元素的作用。结果表明, 加入适量的活性元素Cr能够显著提高体系的润湿性。当体系的Cr含量分别为5%, 7%和42%时, 体系的润湿角较小, 润湿性比较好。SiC/Co-Cr体系和SiC/纯Co体系的润湿过程均属于反应性润湿, 实验温度和保温时间对体系的润湿角影响较大。微观结构研究和XRD分析表明, 对于SiC/纯Co体系, 界面区域发生了化学反应, 生成了CoSi, 减小了润湿角。加入活性元素Cr以后, 由于Cr元素与基体发生反应, 生成$Cr_{23}C_6$, 进一步降低了体系的界面能, 提高了润湿性。

关键词: 润湿性; 界面反应; 陶瓷/金属复合材料; SiC/纯Co体系; SiC/Co-Cr体系
中图分类号: TB331 **文献标识码**: A

Wettability of SiC/liquid Co with Cr additive system

ZHANG Qiaoli[1], LI Shujie*[1] CHEN Zhijun[2], TANG Hua[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China;
2. The 46th Research Institute, Shaanxi Huaxing Aircraft Wheel and Brake System Co. Ltd., Xingping 713106, China)

Abstract: The wettability of a reaction bonded SiC/Co-Cr system was studied by the sessile drop technique in high vacuum. The effect of Cr content and technological parameters including wetting temperature and dwelling time on the wettability of the system was investigated. Compared with the reaction bonded (RB) SiC/pure Co system, the wettability of the system is remarkably improved by adding active element Cr. The relatively small contact angles of the RB SiC/Co-Cr system are obtained with the Cr content of 5%, 7% and 42%, respectively. Wetting temperature and dwelling time strongly affect the contact angle. The experimental results show that the wetting processes of both RB SiC/pure Co system and RB SiC/Co-Cr system belong to reactive wetting. Microstructure study and XRD phase analysis indicate that interfacial reactions take place in the RB SiC/pure Co system, leading to the formation of CoSi, and resulting in the decreasing of the contact angle; but for the RB SiC/Co-Cr system, interfacial reactions cause the formation of $Cr_{23}C_6$, leading to the decreasing of the interfacial energy of the system, and consequently the wettability of the system is improved.

Keywords: wettability; interfacial reaction; ceramic/metal composite; SiC/pure Co system; SiC/Co-Cr system

润湿性是金属能否与陶瓷良好复合的重要条件, 直接影响到两者之间的粘着功和界面结合强度[1]。润湿性的研究对陶瓷基复合材料、金属基复合材料、硬质合金和涂层材料的生产和开发, 金属与陶瓷的焊接以及冶金过程中金属与炉渣的分离等方面有着重要意义。

活性金属钎焊是常用的陶瓷连接方法, 对于扩大陶瓷材料的应用范围, 起着十分重要的作用。目前钎焊陶瓷常用Ag-Cu-Ti系活性钎料, 但是其860 ℃的熔点决定了焊后的接头工作温度不能超过500 ℃, 极大地制约了结构陶瓷抗高温性能的发挥。因此, 材料工业的发展需要不断地研究开发新的活性钎料体系, 以期获得更好的接头高温性能。

Moorhead和Keating指出当金属和陶瓷的接触角小于70°时才能形成良好的复合结构[2]。因此钎料与SiC基体的润湿性研究对于开发新的活性钎料具有重要的指导意义。由于钴合金的工作温度比较高, 在900 ℃高温下仍然具有很好的强度[3]。对

收稿日期: 2005-08-18; **收修改稿日期**: 2005-12-15
基金项目: 国家自然科学基金(50271003); 中国航空基础科学基金(03H51024)
通讯作者: 李树杰, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事复合材料、特种陶瓷、粉末冶金、特种连接的研究 E-mail: shujieli@buaa.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

SiC/纯 Co 体系的研究也表明，体系的润湿角小于 90°且发生了化学反应[4,5]。Cr 作为强碳化物形成元素，不仅能够保证合金具备好的高温性能，而且金属 Cr 也能够与基体(SiC 陶瓷)发生界面反应从而实现与陶瓷的界面键合[6,7]。因此，Co-Cr 合金有可能是一种很有前途的高温钎料。本文中重点研究了 RBSiC/Co-Cr 体系(RBSiC 表示反应烧结 SiC)的润湿行为，为了分析对比，同时对 SiC/纯 Co 体系进行了实验研究，为进一步研制 SiC 陶瓷钎焊用高温钎料提供了实验和理论依据。

1 实验方法

实验所采用的陶瓷基体材料是 RBSiC(含 8%～12%(质量分数，下同)游离 Si)。基体加工成尺寸为 15 mm ×12 mm ×9 mm 的试样，表面用砂纸磨平，抛光，并在超声波中用酒精进行清洗。

所用 Co 粉和 Cr 粉纯度分别为 99.5%和 99.7%，粉末粒度均为 -200～-300 目。将两种粉末按不同比例在酒精中湿混均匀后干燥，压成 5 mm ×3.6 mm ×1 mm 的压坯，其质量约为 100～110 mg，置于基体上。

将试样放入 CXZ-20 高温界面性能仪的炉管中，当真空度达到 2×10^{-2} Pa 时，开始加热，实验一直在真空中进行。采用高温照相技术记录润湿过程。研究了活性元素含量、温度以及保温时间对于体系润湿性的影响，并利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱定量分析(EDX)以及 X 射线衍射(XRD)对润湿机理进行了研究。

2 实验结果及分析

实验研究了温度和保温时间对体系润湿角的影响。钎料熔化以后，开始在基体上铺展时，测量体系的润湿角，这时的润湿角称为初始润湿角 θ_0，此时的温度称为初熔温度。随着温度升高，当润湿角不再变化时，这种趋于稳定的润湿角称为最终润湿角 θ_1。当保持温度不变，随着保温时间的延长，润湿角不再变化时，此时的润湿角称为在该温度下的平衡润湿角 θ_2。

2.1 SiC/纯 Co 体系的润湿性

2.1.1 工艺参数对润湿性的影响

在 6 ℃/min 的升温速率下升温至 1420 ℃，研究了 SiC/纯 Co 体系的润湿角与实验温度的关系，如图 1 所示。由图 1 可见，润湿角随着温度的升高而明显地减小，由初始润湿角 θ_0 = 63°减至最终润湿角 θ_1 = 18°。

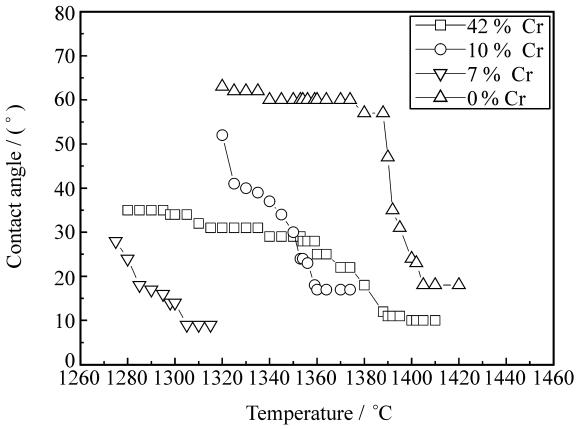


图 1 润湿角与实验温度的关系

Fig. 1 The contact angle of system as a function of temperature

在初熔温度 1320 ℃下，SiC/纯 Co 体系保温 90 min，其润湿角与保温时间的关系如图 2 所示。从中可见，润湿角随着保温时间的延长而缓慢减小，最终达到平衡润湿角 θ_2 = 57°。体系要达到平衡润湿角需要较长的时间，超过 60 min。

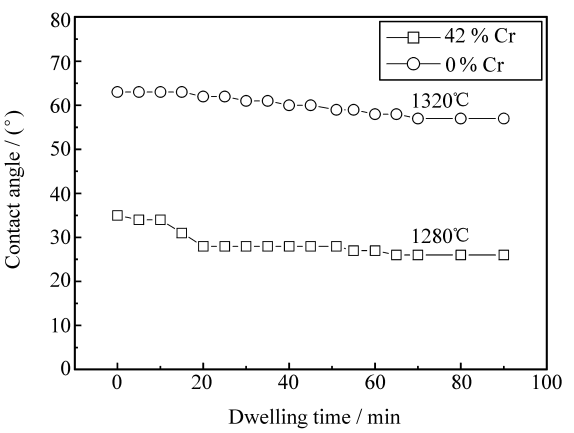


图 2 润湿角与保温时间的关系

Fig. 2 The contact angle of system as a function of dwelling time

综合分析，温度和保温时间对于 SiC/纯 Co 体系润湿角有明显的影响，根据反应性润湿的特征[8]，可以确定 SiC/纯 Co 体系的润湿过程属于反应性润湿。在发生反应性润湿的体系中，温度的升高将促进界面反应的进行，改善体系的润湿性，减小润湿角，提高粘结功。

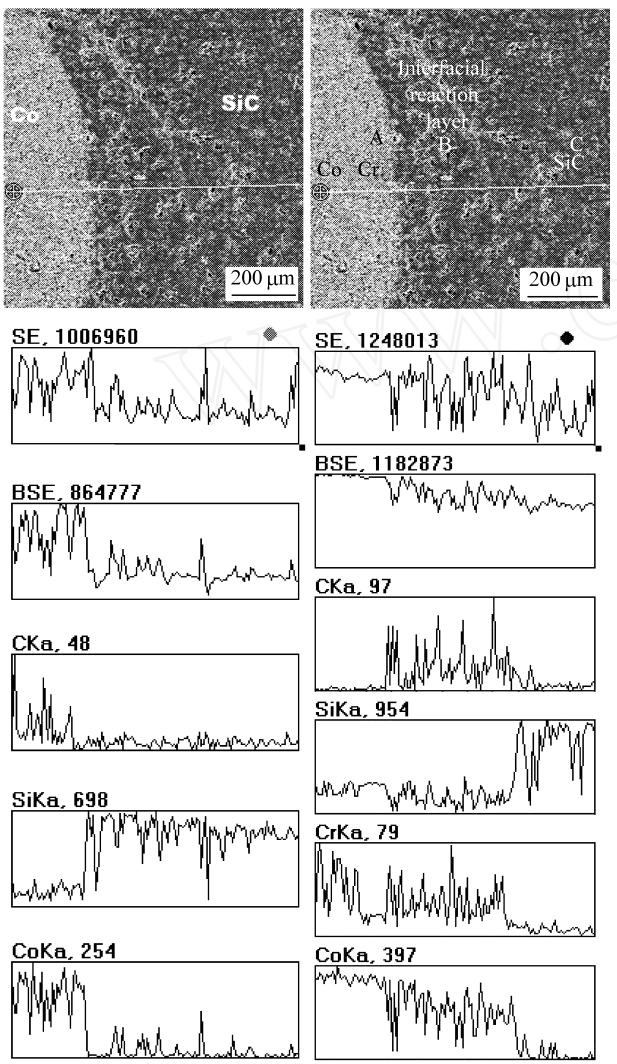
邹家生等人的研究[9]也指出，通常在一定温度下，对于反应性润湿，润湿角随时间的推移而减小，但达到稳定值(平衡)需要很长时间。这是因为

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在界面处反应产物越来越厚，原子扩散通过反应层也越来越困难。根据 Laurent 等人的实验结果[10]，一般保温时间要在 60 min 以上才能获得稳定的润湿角。

2.1.2　界面显微结构的分析

图 3(a)为 SiC/纯 Co 体系在 1420 ℃(已达到最终润湿角 θ)的润湿界面区域的微观形貌及界面各成分的 EDX 线扫描图谱。从中可以看出，界面区域发生了元素的互扩散。Co 元素向 SiC 一侧扩散，Si 元素和 C 元素则向 Co 钎料一侧扩散。



(a) SiC/pure Co system (1420 ℃)　(b) SiC/Co-5%Cr system (1355 ℃)

图 3　体系界面区域微观形貌及各元素线扫描图谱

Fig. 3　Microstructure and element distribution at the interfacial region

对试样界面区域进行了 XRD 物相分析，结果如图 4(a)所示。主要有 SiC、CoSi、Si 和 C 的衍射

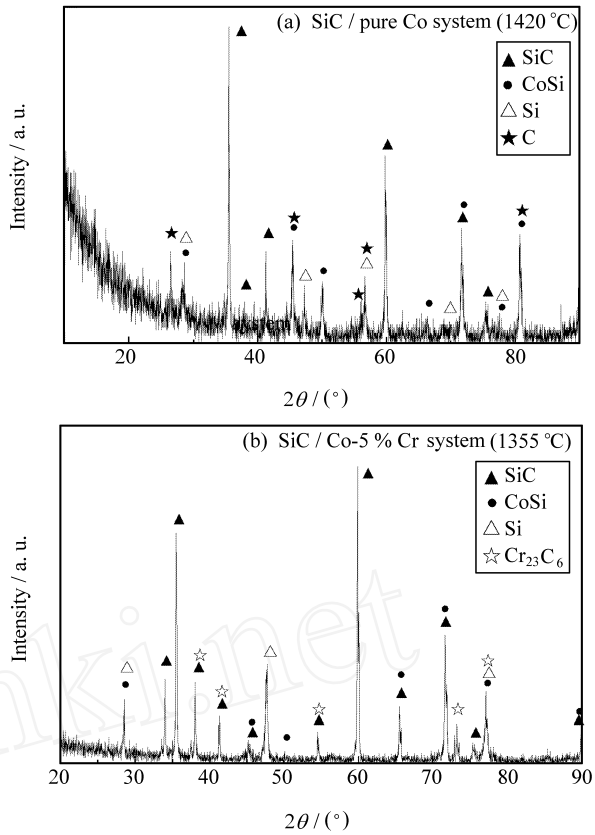


图 4　体系润湿界面区域 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the interfacial region

峰。Rabin 等人的研究指出[6]，液态金属与 SiC 的润湿过程中，体系的润湿性主要受 Si 和 C 在金属液相中的溶解度和界面反应产物的影响。在加热过程中，基体 SiC 中的 Si 和 C 元素不断溶解在液态金属 Co 中，与之发生反应，从而使得润湿角不断减小。

根据 Park 等人的分析[11]，在高温下，金属 Co 与 SiC 陶瓷能发生反应，生成 Co-Si 化合物和 C。结合图 4(a)可以看出，生成的 Co-Si 化合物即为 CoSi，游离 C 的存在也证明了润湿实验过程中发生了以下反应：

$$Co + SiC \rightarrow CoSi + C \qquad (1)$$

Lim 等人研究了 SiC/Co 体系的界面反应[5]也指出，在 1050 ℃时有 CoSi 生成，并一直保持至 1450 ℃。界面反应的发生，大大降低了界面的界面能。新界面产物的出现，也进一步改善了体系的界面结构，使得润湿角明显减小，润湿性有很大的改善。

2.2　SiC/Co-Cr 体系的润湿性

图 5 为初始润湿角 θ_0 及最终润湿角 θ_f 与体系

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

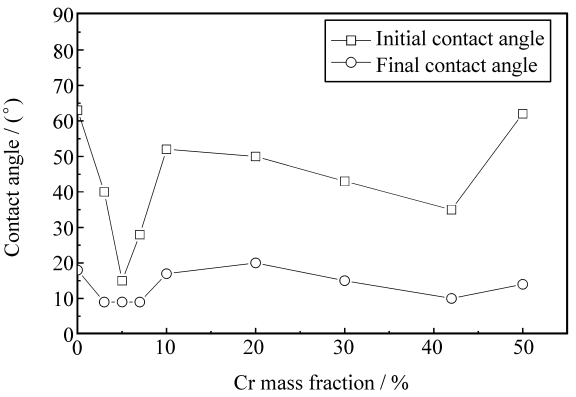


图 5 润湿角与活性元素 Cr 含量的关系

Fig. 5 The contact angle of SiC/Co-Cr system as a function of Cr content

中活性元素 Cr 含量的关系。该图显示，Cr 含量对体系的润湿角有显著影响，但变化规律比较复杂。体系的初始润湿角和最终润湿角的变化规律比较相似。适当地添加活性元素 Cr，能够显著改善体系的润湿性。其中，当 Cr 含量为 5 %、7 %和 42 %时，体系的初始润湿角分别为 15 °、28 和 35 °，最终润湿角均可达到 10 °左右，比 SiC/纯 Co 体系有明显减小。然而，当 Cr 含量超过 42 %，达到 50 %时，体系的初始润湿角和最终润湿角均有所增大。不同 Cr 含量对体系润湿性的影响机理的研究尚在进行之中。

实验温度和保温时间对 SiC/Co-Cr 体系润湿性的影响分别如图 1 和图 2 所示。与 SiC/纯 Co 体系相似，实验温度和保温时间对体系的润湿性的影响也很大，润湿过程属于反应性润湿。SiC/Co-42 %Cr 体系在 1280 ℃(初熔温度)保温了 90 min，润湿角随保温时间的延长而缓慢减小，达到平衡润湿角也需要较长的时间，超过 60 min。

为了进一步研究 SiC/Co-Cr 体系的润湿机理，选取润湿性比较好的 SiC/Co-5 %Cr 体系进行微观结构分析。其在 1355 ℃下(已达到最终润湿角 θ_f)的润湿界面区域的微观形貌及各成分的 EDX 线扫描图谱如图 3(b)所示。图中 A、B、C 三个区域的元素成分如表 1 所示。结合图 3(b)和表 1 可以看出，界面区域发生了各元素的互扩散，元素 C、Si、Co、Cr 在界面处均有一定的浓度梯度。C 和活性元素 Cr 在界面区域有所富集。

图 4(b)为上述试样界面区域的 XRD 图谱，其中主要有 SiC、CoSi、Si 和 $Cr_{23}C_6$ 的衍射峰。Park 等人的分析[11]表明，在 1473 K 的高温下，化合物 $Cr_{23}C_6$ 的生成自由能为 - 395 kJ/mol，因此，在高温下，可发生自发反应

$$Cr + C \rightarrow Cr_{23}C_6 \qquad (2)$$

活性元素 Cr 向界面扩散，直接与反应(1)产生的游离 C 发生反应，生成 $Cr_{23}C_6$，导致 Cr 在界面处的富集。同时，反应(1)的发生也伴随生成 CoSi。可见活性元素 Cr 的加入，直接参与了界面反应。从热力学角度分析，系统内自发进行的反应必然导致整个体系自由能的降低。界面反应的发生，大大降低了固液界面的界面能，改善了体系的润湿性。同时，根据界面反应产物理论[12]，界面反应产物的生成，也改变了原有的界面结构，使原来的 SiC/Co-Cr 界面变成了反应产物/Co-Cr 界面，也能够显著改善体系的润湿性，导致体系的润湿角明显减小。

表 1 图 3(b)中各区域的成分

Table 1 Spot analysis results by EDX at the positions as marked in Fig. 3(b)

Area	Element atomic fraction/ %			
	Co	Cr	Si	C
A	46.16	4.92	48.92	
B	17.54	2.79	15.42	64.25
C	2.02	0.21	70.19	27.58

3 结 论

(1) SiC/纯 Co、SiC/Co-Cr 体系的润湿过程均系反应性润湿。实验温度对体系的润湿角影响很大，随着温度的升高，体系的润湿角随之减小，直至趋于稳定达到最终润湿角。保温时间对体系的润湿角也有一定影响，在一定温度下，随着保温时间的延长，润湿角也缓慢减小，直至趋于稳定，达到平衡润湿角所需要的时间较长，超过 60 min。

(2) SiC/纯 Co、SiC/Co-Cr 体系在润湿过程中界面处均发生了元素的互扩散。

(3) SiC/纯 Co 体系界面区域的 XRD 分析表明，界面区域发生了明显的化学反应，生成 CoSi，大大减小了体系的润湿角。

(4) SiC/Co-Cr 体系中，活性元素 Cr 的含量对体系的润湿角有显著影响。当体系的 Cr 含量分别为 5 %、7 %和 42 %时，体系的润湿角较小，润湿性比较好。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(5) SiC/ Co-5 %Cr 体系界面区域的 XRD 分析表明，钎料中的活性元素 Cr 参与了界面反应，与基体中的 C 反应生成 $Cr_{23}C_6$，显著改善了体系的润湿性。

参考文献:

[1] 陈　建，顾明元，潘复生. 活性金属/陶瓷粘着功 [J]. 复合材料学报，2003，20(3)：85 - 88
Chen Jian，Gu Mingyuan，Pan Fusheng. Work of adhesion for reactive metal/ ceramics system [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003，20(3)：85 - 88

[2] Moorhead A J，Keating H. Direct brazing of ceramic for advanced heavy-duty diesels [J]. Weld，1986(65)：17 - 31

[3] 王德权，胡毅钧，李　杰. 阀门用钴基合金及堆焊工艺 [J]. 阀门，2004(2)：12 - 17.
Wang Dequan，Hu Yijun，Li Jie. Cobalt based alloy and overlay welding for valve [J]. Valve，2004(2)：12 - 17.

[4] Nogi K，Ogino K. Wettability of SiC by liquid pure metals [J]. Transactions of the Japan Institute of Metals，1988，29 (9)：742 - 747.

[5] Lim C S，Ha J S，Ryu J H. Interface formation and phase distribution induced by Co/ SiC solid state reactions [J]. Materials Transactions，2002，43(5)：1225 - 1229.

[6] Rabin B H. A review of silicon carbide/ metal interactions with relevance to silicon carbide joining，ID 83415 [R]. Idaho：EG & C Idaho Inc，1991.

[7] 熊华平，毛　唯，程耀永，等. 几种钴基高温钎料对 SiC 陶瓷的润湿与界面结合 [J]. 金属学报，2001，37(9)：991 - 996.
Xiong Huaping，Mao Wei，Cheng Yaoyong，et al. The wetting of several high-temperature brazing fillers on SiC ceramic and interfacial bonding [J]. Acta Metallurgica Sinica，2001，37(9)：991 - 996.

[8] 陈康华，包崇玺，刘红卫. 金属/陶瓷润湿性研究的综述 [J]. 材料导报，1997，11(2)：1 - 5.
Chen Kanghua，Bao Congxi，Liu Hongwei. Review of the study on the wettability of metal-ceramic [J]. Materials Science & Engineering，1997，11(2)：1 - 5.

[9] 邹家生，许如强，赵其章，等. 铝基钎料在 SiC 及 SiC_P/ 6061 复合材料上的润湿性研究 [J]. 材料开发与应用，2003，18 (4)：5 - 12.
Zou Jiasheng，Xu Ruqiang，Zhao Qizhang，et al. Wettability of aluminum base filler metals on SiC and SiC_P/ 6061 composites [J]. Development and Application of Materials，2003，18 (4)：5 - 12.

[10] Laurent V，Chatain D. Wettability of SiC by aluminum and Al-Si alloys [J]. Journal of Materials Science，1987，22(1)：244 - 250.

[11] Park J S，Landry K，Prepezko J H. Kinetic control of silicon carbide/ metal reactions [J]. Mater Sci Eng，1999，A259(2)：279 - 286.

[12] Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ ceramic systems [J]. Acta Mater，1998，46 (7)：2319 - 2327.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net