June 2012

添加 Zn 对 AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷 表面润湿性的影响

雷敏、张丽霞、李宏伟、冯吉才

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室,哈尔滨 150001)

摘 要: 分别采用 AgCu 共晶钎料和 AgCu 共晶钎料中添加 30% (质量分数) Zn 的 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面进行润湿试验. 结果表明 Zn 元素的添加显著改善了 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿性; AgCu 钎料润湿 TiC 金属陶瓷时 "从近钎料外表面 到钎料/陶瓷界面 组织依次为 Ag(s.s) + Cu(s.s) / (Cu "Ni) + Ag(s.s) / TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) + Cu(s.s) + Cu(s.s) / TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) + Cu(s.s) / TiC 金属 + Ag(s.s) + Cu(s.s) / T

关键词: 润湿性; 界面组织; 金属陶瓷; 钎料

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253 - 360X(2012)06 - 0019 - 04



雷納

0 序 言

利用自蔓延高温合成的 TiC 金属陶瓷 ,是在40% (质量分数)的金属镍基体上弥散分布60% (质量分数)的 TiC 颗粒. 其中 TiC 颗粒硬而脆 ,而金属镍相对软而有韧性 ,这种组成形式使得 TiC 金属陶瓷具有高硬度、良好的抗蠕变性能及优异的高温性能 因此成为了一种重要的结构材料. 而在 TiC 金属陶瓷的实际使用中 ,需要将其与金属连接在一起 ,制成陶瓷和金属复合构件 ,从而发挥二者的性能优势.

在陶瓷与金属的连接中,钎焊是一种较为重要的连接方法^[1-5],AgCuTi 钎料是陶瓷钎焊领域较为普遍采用的活性钎料^[1-3,5,6]. 经过大量试验发现,传统的 AgCuTi 钎料在 TiC 金属陶瓷表面润湿性差^[7],但在 AgCu 钎料中添加 Zn 元素可以改善AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿性.

文中分别采用 AgCu 钎料和 AgCu 钎料中添加 30% Zn(质量分数) 熔炼制成的 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面进行了润湿试验 ,通过研究上述两种 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿性及钎料与 TiC 金属陶瓷界面的微观组织 ,分析了 Zn 元素的添加改善

收稿日期: 2011 - 04 - 18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50705022)

AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷表面润湿性的原因.

1 试验方法

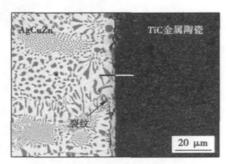
试验中使用的镍基 TiC 金属陶瓷是采用自蔓延高温并结合准等静压方法研制而成. AgCu 共晶钎料(以下简称 AgCu 钎料) 是商业购买的 AgCu 共晶粉末 粒度为 200 目,纯度为 99.9%; 锌粉粒度为200 目,纯度为 99.9%; AgCuZn 钎料是采用上述商业购买的 AgCu 共晶粉末和锌粉以质量比为 3.5:1.5 配制,为防止钎料成分不均匀,将其球磨混合2 h,再通过高真空感应熔炼炉反复进行 3 次熔炼而制成.

试验前用线切割机将 TiC 金属陶瓷切割成尺寸为 $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的试件 将 AgCuZn 钎料合金切成尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 试片. 润湿试验之前 ,用 Si_3N_4 砂纸打磨钎料表面 ,并将金属陶瓷待焊表面按照 80 号 -220 号 -400 号 -600 号 -800 号 -1000 号的顺序逐级打磨抛光,然后将金属陶瓷和钎料用丙酮浸泡超声清洗后风干. 将试件装配后放入德国 OCA20 接触角测量仪中,当真空度为 2×10^{-3} Pa 时,以 20 °C /s 的速度加热到 850 °C ,保温 10 min,保温结束后炉冷. 每个成分的钎料需要做 $3\sim5$ 个润湿试验,以保证试验结果的稳定. 润湿

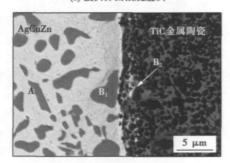
过程中,用接触角测量仪对润湿角进行测量;润湿结束后用扫描电镜(SEM,S-4700)观察反应产物的形态及分布,用能谱仪(EDS,TN4700)对试件各区域成分进行测定.

2 试验结果及分析

真空条件下,采用 AgCu 钎料和 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面进行润湿试验后测得 AgCu 钎料 在陶瓷表面的润湿角为 120.6°,AgCuZn 钎料在陶瓷表面的润湿角为 33.9°,可以看出 AgCuZn 钎料在陶瓷表面的润湿性明显优于 AgCu 钎料. 为从微观角度分析锌添加改善 AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷表面润湿性的原因,对这两种钎料与陶瓷界面的微观组织进行了观察分析。图 1 为 AgCu 钎料/TiC 金属陶瓷界面的微观组织形貌。



(a) 接头界面微观组织



(b) 接头界面组织放大

图 1 AgCu 钎料/TiC 金属陶瓷界面微观组织 Fig. 1 Microstructure of AgCu/TiC cermet interface

由图 1 可见,由于 AgCu 钎料和陶瓷的线胀系数及弹性模量存在较大差别,冷却过程中在 AgCu 钎料和陶瓷界面附近产生了较大残余应力,导致裂纹出现. 沿着图 1a 中实线由左向右进行线扫描,结果如图 2 所示,发现近界面处 Cu 原子和 Ni 原子有极少量的变化,证实在界面附近 Cu 原子和 Ni 原子有极少量的溶解和扩散. 由图 1b 的微观放大图显示在靠近界面的 B, 区中有零星的白色组织. 为分

析界面处可能生成的反应产物 对图 1b 界面附近的 不同特征组织进行能谱分析,分析结果如表1所示. 由该表可知 界面内各相中 Ni 元素含量均比较低, 这说明: (1) TiC 金属陶瓷内金属 Ni 元素向钎料中 溶解量相对较少 但这里需要特别指出的是 B₁ 区域 中的黑色相 Ni 元素含量比其它相组织中 Ni 元素含 量高; (2) 各区黑色相主要由大量 Cu 元素、少量 Ag 元素或 Ni 元素组成,而白色相主要由大量 Ag 元素 和少量 Cu 元素组成 ,由 Ag-Cu 二元相图和 Ag-Cu-Ni 三元相图可知,黑色相应为铜基固溶体(以下用 Cu(s.s)表示),而白色相应为银基固溶体(以下用 Ag(s.s)表示) 但需要说明的是 B₁ 区的黑色相应 该是含有少量 Ni 元素的铜基固溶体(以下用(Cu, Ni) 表示), 而远离界面的 A 区中黑色相应该是含有 少量 Ag 元素的 Cu(s.s); (3) 由于 B_2 区域中也存 在少量的 Cu(s.s) 和 Ag(s.s) ,说明钎焊过程中,液 态 AgCu 钎料向陶瓷发生少量扩散.

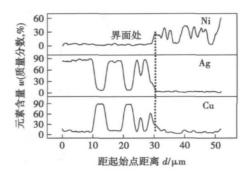


图 2 界面线扫描元素分布图 Fig. 2 Element scanning of interface

表 1 近界面处不同区域组织的元素含量(质量分数 ,%)

Table 1 Elemental analysis of microstructure in different zones near interface

	区域	Ag	Cu	Ni	Ti
A	ſ 黑色相	13.0	83.1	3.1	0.8
	自色相	88.7	8.6	1.8	0.9
B_1	ſ 黑色相	6.4	85.9	5.7	2.0
	自色相	88.9	5.7	2.0	3.4
B_2	_「 黑色相	3.6	85.4	3.3	7.7
	白色相	91.9	3.3	1.2	3.6

图 3 为远离界面处 ,近 AgCu 钎料外表面处的 微观组织. 该微观组织呈现典型的均匀共晶组织 ,由能谱分析可知 ,其为 AgCu 共晶组织 ,即黑色条纹为 Cu(s,s) ,白色基体为 Ag(s,s) ,其与图 1b 的 A 区组织相同. 综上 ,从近 AgCu 钎料外表面到 AgCu / TiC 金属陶瓷界面 组织可以依次表示为 Ag(s,s) +

Cu(s.s) (近钎料外表面及 A 区) /(Cu ,Ni) + Ag(s.s) (B_1 区) /TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) + Cu(s.s) (B_2 区) /TiC 金属陶瓷. 当采用 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面进行润湿后 ,从近钎料外表面到 AgCuZn 钎料/陶瓷界面处的微观组织如图 4 所示. 由图 4a 可以发现 在近 AgCuZn 钎料外表面除了有类似于图 3 中的 Ag(s.s) + Cu(s.s) 共晶组织外 ,还有一种黑色组织(a区) 较 AgCu 共晶花纹粗大 ,由表 2 所示的能谱分析结果说明该组织中除含有大量的 Cu 元素外 ,Ni 元素含量也相对较高. 由 Ag-Cu-Ni 三元相图 ,可以确定粗大的黑色组织为(Cu ,Ni) 固溶体. 由表 2 可知 ,在钎料内部和界面处的不同相组织中 ,

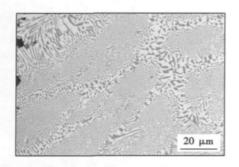
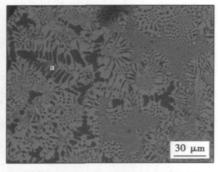
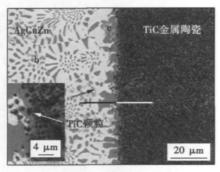


图 3 近 AgCu 钎料外表面处的微观组织 Fig. 3 Microstructure near outside surface of AgCu brazing alloy



(a) 近AgCuZn钎料外表面处的微观组织



(b) 接头界面微观组织

图 4 AgCuZn 钎料/TiC 金属陶瓷接头界面微观组织 Fig. 4 Microstructure of AgCuZn/TiC cermet interface

锌含量均非常少,这是由于锌在真空环境下挥发严重,因此界面产物分析中Zn元素的含量被忽略不计.

由图 4b 可知,靠近界面的钎料内部(b 区) 主要呈现出典型的共晶花纹,结合表 2 及 Ag-Cu 二元相图可知,此组织为 Cu(s,s) 和 Ag(s,s) . 而在界面处的 c 区主要是由黑色组织组成的一个反应层,由表 2 显示该组织中含有大量的 Cu 元素和较多的 Ni 元素,由 Ag-Cu-Ni 三元相图可以确定该组织为(Cu , Ni) 固溶体.

表2 AgCuZn 钎料与 TiC 金属陶瓷各反应层中元素的 含量(质量分数 %)

Table 2 Chemical content in reaction zones of AgCuZn and TiC cermet

反应层		Ag	Cu	Zn	Ti	Ni
	a	7.0	85.8	1.6	0.8	4.8
b	ſ 黑色相	8.3	88.6	0.0	1.1	2.0
	{黑色相 白色相	85.4	7.9	3.8	0.5	2.4
	c		82.9			7.6

沿着图 4b 中的实线由左向右进行线扫描 结果如图 5 所示. 发现近界面处 Ni ,Ag ,Cu 元素含量发生显著变化 ,证实钎焊过程中 TiC 金属陶瓷中的 Ni 元素、AgCu 钎料中的 Ag 元素和 Cu 元素在界面处也发生了溶解和扩散行为. 综上 ,从近 AgCuZn 钎料外表面到 AgCuZn/TiC 金属陶瓷界面 ,组织可以依次表示为 Ag(s.s) + Cu(s.s) + (Cu ,Ni) (近钎料外表面) /Ag(s.s) + Cu(s.s) (b 区) /(Cu ,Ni) (c 区) /TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) + Cu(s.s) /TiC 金属陶瓷.

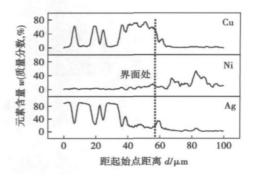


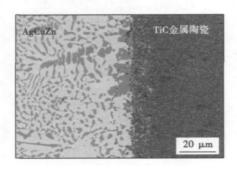
图 5 界面线扫描元素分布图 Fig. 5 Element scanning of interface

通过上述分析可知,采用 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面进行润湿时,钎料/TiC 金属陶瓷界面

处溶解的 Ni 元素较多. 由于基体 Ni 元素被溶解, TiC 颗粒漂浮进液态钎料中,最终弥散分布于界面,如图 4b 所示. 在冷却过程中,界面上的(Cu ,Ni) 固溶体呈层状分布,并以块状形式向钎料中长大.

对比 AgCu 钎料和 AgCuZn 钎料润湿 TiC 金属陶瓷组织可知 ,后者在界面上(Cu ,Ni) 固溶体呈层状生长 ,而前者在界面上(Cu ,Ni) 固溶体弥散分布在 Ag(s. s) 中; 另一方面 ,后者在近钎料外表面区域存在与钎料共晶组织形态明显不同的块状(Cu ,Ni) 固溶体 ,说明界面处 Ni 元素的溶解和扩散现象比前者剧烈. 而文中的润湿试验是在相同的工艺条件下进行的 ,初步推断 AgCu 钎料和 AgCuZn 钎料得到上述不同结果是真空下 Zn 元素的挥发促进了界面处镍的溶解和扩散 ,从而改善了钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿性.

为证实这一推断,改用氩气保护方法进行润湿试验. 试验测得 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿角为 82°. 与真空条件下测得的 33.9°润湿角相比. 氩气保护下 AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿性明显变差. 对比氩气保护下(图6)与真空条件下(图4)得到的界面微观组织发现,二者界面上(Cu,Ni)固溶体分布状态明显不同:真空条件下界面上的(Cu,Ni)固溶体呈层状分布; 氩气保护下 (Cu,Ni)固溶体只是以不连续的块状形态分布 与 AgCu 钎料/TiC 金属陶瓷界面类似. 这说明 Zn 元素的挥发受到抑制后,界面上 Ni 原子的扩散和溶解明显下降,这也验证了之前所做推断.



3 结 论

(1) 采用相同的钎焊工艺 在真空条件下 'AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿角为 120.6°, AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的润湿角为 33.9°; 在氩气保护下 'AgCuZn 钎料在 TiC 金属陶瓷 表面的润湿角为 82°. 钎料中 Zn 元素的添加及真空 挥发明显改善了 AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷表面的 润湿性.

- (2) 采用 AgCu 钎料润湿 TiC 金属陶瓷后 ,从近AgCu 钎料外表面到 AgCu/TiC 金属陶瓷界面 ,组织依次表示为 Ag(s.s) + Cu(s.s) /(Cu ,Ni) + Ag(s.s) /TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) /TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) /TiC 金属陶瓷后 ,从近AgCuZn 钎料外表面到 AgCuZn/TiC 金属陶瓷界面 ,组织依次表示为 Ag(s.s) + Cu(s.s) + (Cu ,Ni) / Ag(s.s) + Cu(s.s) /(Cu ,Ni) /TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) + Cu(s.s) /TiC 金属陶瓷 + Ag(s.s) + Cu(s.s) /TiC 金属陶瓷 .
- (2) Zn 元素在真空下的挥发促进了界面处 TiC 金属陶瓷中的 Ni 原子向钎料侧的大量溶解和扩散,使得界面处(Cu,Ni) 固溶体呈层状生长,因此添加 Zn 元素的 AgCu 钎料在 TiC 金属陶瓷表面润湿性得以改善.

参考文献:

- [1] Valette C , Devismes M F , Voytovych R , et al. Interfacial reactions in alumina/CuAgTi braze/CuNi system [J]. Scripta Materialia , 2005 , 52: 1 6.
- [2] 王全兆,刘 越,张玉政,等. TiC/NiCr 金属陶瓷与1Cr13 不锈钢的真空钎焊[J]. 焊接学报,2006,27(8): 43-46.
 Wang Quanzhao, Liu Yue, Zhang Yuzheng, et al. Vacuum brazing between TiC/NiCr cermets and 1Cr13 stainless steel [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2006, 27(8): 43-46.
- [3] 李卓然,顾 伟,冯吉才.陶瓷/AgCuTi/不锈钢钎焊连接界面组织与结构[J].焊接学报,2009,30(7):1-4. Li Zhuoran, Gu Wei, Feng Jicai. Interface structure of ceramic/AgCuTi/stainless steel brazed joint[J]. Transactions of the China Welding Institution,2009,30(7):1-4.
- [4] 张万红,李 宁. Al_2O_3 陶瓷/钢钎焊工艺[J]. 焊接学报, 2010 ,31(11): 97 –100. Zhang Wanhong ,Li Ning. Brazing process of alumina ceramic to steel. Transactions of the China Welding Institution , 2010 ,31 (11): 97 –100.
- [5] Liu D, Zhang L X, Feng J C, et al. Interface evolution of SiO₂ glass ceramic and Ti-6Al-4V alloy joint brazed with Ag-Cu-Ti Alloy [J]. Materials Science and Technology, 2011, 27(1): 310 313.
- [6] Paulasto M, kivilahti J K. Formation of interfacial microstructure in brazing of Si₃ N₄ with Ti-activated Ag-Cu filler alloys [J]. Scripta Metallurgica et Materialia , 1995 , 32(8): 1209 – 1214.
- [7] 张丽霞. TiC/Ni 金属陶瓷与45 钢的钎焊连接机理及界面生长行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2005.

作者简介: 雷 敏 ,女 ,1986 年出生 ,博士研究生. 主要从事新材料及异种材料的连接. Email: lei_min@ yahoo. cn

通讯作者: 张丽霞 友 副教授. Email: zhanglixia_hit@163.com

ellipsoid heat source was employed to simulate the metal-inert gas welding. The measured as-welded deflection data of ten real rail floors at the production site was highly coincident with the numerical simulation results. The results proved that, the thermo-mechanical coupling analysis and the dynamic material properties were two essential factors in the high precision simulation of high speed rail floor, which could lay a digital workplace for the improvement of the current process and further development of the new-type assembly.

Key words: high speed rail floor; hollow extruded shape of aluminum alloy; as-welded deflection; thermo-mechanical coupling

Influence of Zn addition on wettability of AgCu brazing alloy on TiC cermet LEI Min , ZHANG Lixia , LI Hongwei , FENG Jicai (State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining , Harbin Institute of Technology , Harbin 15001 , China) . pp 19 – 22

Abstract: Wetting experiments of AgCu eutectic brazing alloy and AgCuZn brazing alloy with 30wt. % Zn addition were performed on TiC cermet. Based on observation of wetting angles of the two brazing alloys on the cermet and interfacial microstructure, it is found that wettability of brazing alloy on TiC cermet is greatly improved by Zn addition. When AgCu brazing alloy was adopted, the microstructure was Ag(s.s) + Cu(s.s) /(Cu,Ni) + Ag(s.s) /TiC cermet + Ag(s.s) + Cu(s.s) /TiC cermet from the near exterior surface of the alloy to the cermet. However, when Zn was added into AgCu brazing alloy, the microstructure was $Ag(s. s) + Cu(s. s) + (Cu_{s}Ni) / Ag(s. s) + Cu(s. s) /$ (Cu Ni) /TiC cermet + Ag(s.s) + Cu(s.s) /TiC cermet. And it's shown that evaporation of Zn in the vacuum improves dissolution and diffusion of Ni at the interface and the wetting angle of the brazing alloy on the cermet decreases from 120.6° to 33.9°.

Key words: wettability; microstructure; cermet; brazing alloy

Interfacial characteristic and property of Ti/Al dissimilar alloys joint with arc welding-brazing LV Shixiong 1 , JING Xiaojun 1 , HUANG Yongxian 1 , CHENG Jinli 2 , ZHENG Chuanqi 1 (1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining , Harbin Institute of Technology , Harbin 150001 , China; 2. Xi'an Space Engine Factory , Xi'an 710100 , China) . pp 23 – 26

Abstract: Ti/Al dissimilar alloys were successfully joined by AlSi5 filler metal and TIG-AC arc , and the joints with the characters welding and brazing were gained. The interfacial microstructure and property of Ti/Al welding brazing joints were analyzed by optical microscope (OM) , scanning electron microscopy (SEM) , energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and tensile test. The results indicate that interfacial layers exhibit club-shaped , diamond-shaped and coniform-shaped respectively , with welding current changes from 30 A to 60 A. The excessive heat input resulted in oversized column interfacial layer , cold cracks were produced during cooling stage under influence of welding stress. TiAl₃ is the main phase of the interfacial layer , which is a typical supersaturated solid solution of Si element. The strength-current curve exhibits two peak values. The maximum average tensile strength is 103 MPa with welding current of

30 A , while the curve exhibits the second peak value with welding current of 60 A due to the decreasing of arc energy density.

Key words: Ti/Al dissimilar alloys; are welding brazing; intermetallic compound; mechanical property

Research of microstructure and mechanical behavior of welded joint of AZ91 magnesium alloy LIU Zhengjun , ZHAO Fudong , SU Yunhai , QI Yiuhong (Material Science and Engineering , Shenyang University of Technology , Shenyang 110000 , China) . pp 27-30

Abstract: The AC TIG was applied on AZ91 magnesium alloy plate (in 5mm thickness). The effect of different welding currents on microstructure and properties of surfacing layer was investigated by X-ray diffraction (XRD), Optical Microscope (OM), Scanning Electron Microscope (SEM), and Tensile Tester. The results show that with the increasing of welding current, the form of welding seam become bad and the grain growth get coarse. At the same time, gas porosity and crack are easy to by produced, which reduce the properties of the joint. The microstructure of the weld zone is composed of α -Mg matrix and β -Al12Mg17 phase. When the welding current is 100A, the mechanical properties of welded joints reach maximum, at this point tensile strength is 252 MPa, percentage elongation is 6.9%.

Key words: welding current; magnesium alloy; TIG; structure property

Effect of heat input on the microstructure and properties of weld metal welding in a 800 MPa grade heavy steel plate with narrow gap groove WEI Jinshan , QI Yanchang , PENG Yun , TIAN Zhilin (State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products , Central Iron & Steel Research Institute , Beijing 100081 , China) . pp 31 – 34

Abstract: The heavy steel plates with narrow gap groove were welded by gas metal arc welding under three heat inputs, and the effects of heat input on microstructure and properties of the weld metal were investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy, and transmission electron microscopy. The results indicate that the microstructure of the three weld metal consist predominantly of lath martensite, carbide free bainite, M-A constituent and retained austenite. The amount of martensite decreases with the increasing of the heat input. As the heat input increases, bainite nucleation rate decreases, resulting in coarser bainite, and C diffuses the farther distance, resulting in variation of retained austenite morphology from strip to block. The strength of weld metal drops with the increasing of heat input, while the toughness is not sensitive to heat input.

Key words: heat input; weld metal; microstructure; properties

Loading pressure numerical analysis on radial friction lap welding joint of steel pipe $\,$ ZHANG Yan 1 , QIN Guoliang 2 , ZHANG Chunbo 1 , ZHOU Jun 1 , ZHAO Yushan 1 (1. Harbin Welding Institute China Academy of Machinery Science & Technology , Harbin 150080 , China; 2. Institute of Advanced Welding Technology , Shandong University , Jinan 250061 , China) . pp 35 – 38