

SiO₂ 陶瓷-TC4 接头陶瓷侧的界面行为

刘 多^{1,2}, 牛红伟², 宋晓国¹, 冯吉才¹, 赵洪运²

(1. 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;
2. 哈尔滨工业大学(威海) 山东省特种焊接技术重点实验室, 威海 264209)

摘 要: 采用 AgCu/Ni 复合中间层钎焊 SiO₂ 陶瓷与 TC4 合金, 形成良好接头; 采用组织均匀, 熔点为 909.1 ℃ 的自制 AgCuTiNi 活性钎料对 SiO₂ 陶瓷进行钎焊, 形成良好接头. 通过扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射分析 (XRD) 等手段对上述两种钎焊试件的界面组织进行分析, 研究 Ti 元素的活度对 SiO₂ 陶瓷-TC4 接头陶瓷侧界面行为的影响. 结果表明, TC4/AgCu/Ni/SiO₂ 陶瓷接头的典型界面结构为 TC4 合金/Ti(s, s) + Ti₂(Ni, Cu) + Ti₂(Cu, Ni)/Ti₄O₇ + Ti-Si₂/SiO₂ 陶瓷; AgCuTiNi/SiO₂ 陶瓷试件的典型界面结构为 Ti₂(Cu, Ni)/Ti(s, s) + Ti₂(Ni, Cu) + Ti₂(Cu, Ni)/Ti₄O₇ + TiSi₂/SiO₂ 陶瓷. 钎焊温度为 970 ℃, 保温时间相同时, 随着 Ti 元素活度的增强 SiO₂ 陶瓷侧反应层厚度明显增加. 钎焊温度为 970 ℃, Ti 元素活度相同时, 随着保温时间的延长, SiO₂ 陶瓷侧反应层厚度增加.

关键词: SiO₂ 陶瓷; TC4 合金; 活性钎料; 钎焊; 界面结构

中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20151124003

0 序 言

SiO₂ 玻璃陶瓷具有质量轻、抗弯强度高、断裂韧性好、热膨胀性能可调、耐磨、耐腐蚀、热稳定性好和绝缘性能好等特点, 被广泛应用于航空航天、光学、电子与微电子、化学与生物医药等领域^[1-4], 是一种极具应用前景的结构材料.

在玻璃陶瓷的应用中, 许多是将其与自身或金属材料连接制备成复杂结构件的方式. SiO₂ 陶瓷和 TC4 (即 Ti-6Al-4V) 合金常应用于航空航天行业中, 因此在实际应用中需要通过一定的连接工艺将两者相连接. 活性钎焊相比于胶接和机械连接具有连接牢固、气密性好等特点^[5-6]. 活性钎焊能够利用活性元素与陶瓷的反应, 解决陶瓷难润湿的问题, 形成连接可靠的接头.

活性元素 Ti 的活度是影响钎料/陶瓷界面反应的关键因素, 对钎料与陶瓷的润湿性和结合能力有重要的作用. 如果 Ti 元素的活度比较低, 钎料与陶瓷之间的化学反应将不充分, 甚至难以进行. 钎料中活性元素 Ti 有足够高的热力学活度才能保证钎料与陶瓷有良好的润湿能力. 而活性元素 Ti 的活度

与其有效浓度存在密切关系. 根据文献[7]所述, 活性元素 Ti 的活度随其有效浓度的增加而增加. 因此可以通过研究 Ti 元素的有效浓度来反映 Ti 元素活度对钎焊反应的影响. 文中通过合理选择工艺参数范围, 采用 AgCu/Ni 复合中间层和 AgCuTiNi 活性钎料进行钎焊试验, 研究 Ti 元素的活度对钎焊接头陶瓷侧界面行为的影响, 并分析两种钎料对接头陶瓷侧反应行为的影响.

1 试验方法

试验中使用的钎焊母材为 SiO₂ 陶瓷和 TC4 合金. 使用的钎料为箔状 Ag72-Cu28 (质量分数, %, 下同) 钎料, 自制 Ag12.73-Cu10.66-Ti56.61-Ni19.99 活性钎料和 Ni(99.9) 箔.

自制钎料的成分比是根据文献[8]中 TC4/AgCu/Ni/SiO₂ 接头钎缝中参与反应的 Ag 元素、Cu 元素、Ni 元素和 Ti 元素 (来自 TC4) 所占比例进行配比. 制取 AgCuTiNi 钎料时首先将 Ag72-Cu28, Ti (99.9) 和 Ni 箔先后用 1.5HF-2.5HNO₃-5HCl-91H₂O (体积比) 和丙酮超声清洗 30 min, 然后将钎料在真空熔炼炉中熔炼 10 次获得钎料锭, 最后经真空甩带成带状钎料.

将 SiO₂ 陶瓷和 TC4 合金分别切成 5 mm × 5 mm × 5 mm 和 20 mm × 10 mm × 3 mm, 焊前打磨母材及钎料的待焊面, 超声清洗 15 min. 将试件按照要求

收稿日期: 2015-11-24
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51505105); 山东省自然科学基金资助项目(ZR2014EEQ001); 哈尔滨工业大学科研创新基金资助项目(HIT.NSRIF.201119)

装配好,放入真空度为 5×10^{-3} Pa 的钎焊炉中进行钎焊. 钎焊温度为 970 ℃,保温时间分别为 5,20 和 35 min. 采用扫描电子显微镜(SEM)观察界面微观组织;能谱仪(EDS)测定反应产物成分;旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)对界面产物进行物相分析,进一步确定反应产物;通过差热分析(DSC)测定钎料的热性能,升温速度为 20 ℃/min.

2 结果与讨论

2.1 AgCuTiNi 钎料的分析

AgCuTiNi 钎料的背散射图像如图 1a 所示,钎料中 Ag 元素、Cu 元素、Ti 元素和 Ni 元素组成的化合物均匀分布,说明钎料的组织均匀. 对图 1a 中 4 个区域进行能谱分析,推测亮白色的可能为 Ag(s,s) (1 区),块状灰色的可能为 $Ti_2(Cu, Ni)$ 化合物(2 区),浅灰色的可能为 $Ti(s,s) + Ag(s,s)$ 的混合组织(3 区),深黑色的可能为 Ti_2Ni 化合物(4 区). 为进一步确定钎料的生成相,对其进行了 XRD 分析,验证了 EDS 分析结果,钎料中含有大量的 Ti_2Ni , $TiCu_4$, Ti_2Cu 化合物和少量的银基固溶体及钛基固溶体.

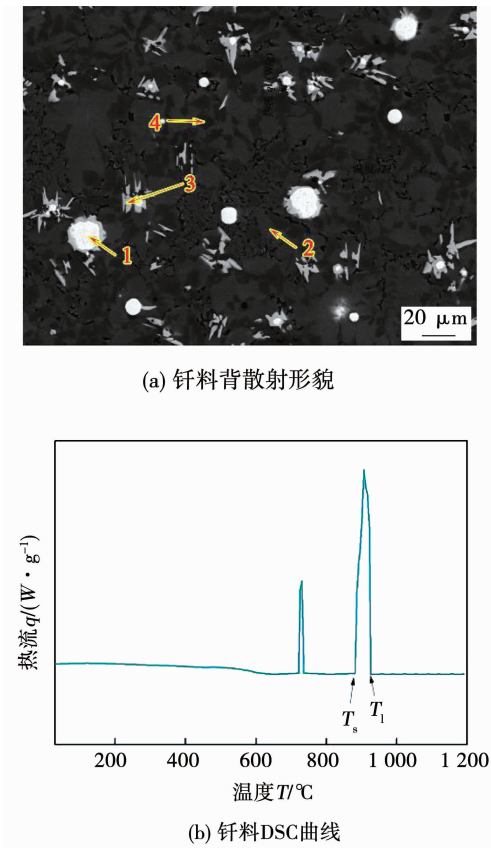


图 1 AgCuTiNi 钎料
Fig. 1 AgCuTiNi filler metal

图 1b 为钎料的 DSC 曲线,钎料加热过程中在 722.2 和 909.1 ℃ 有吸热峰. 根据相图分析可知,钎料在 722.2 ℃ 发生的吸热反应是晶型转变,在 909.1 ℃ 发生的吸热反应为熔化吸热. 钎料在 T_s (886.25 ℃) 开始熔化,到 T_l (921.4 ℃) 完全熔化. 试验钎焊温度为 970 ℃,高于钎料熔点 50 ℃,可以确保钎料与母材之间发生充分的相互作用.

2.2 接头界面结构

图 2 是钎焊温度为 970 ℃,保温时间为 5 min 的 TC4/AgCu/Ni/SiO₂ 接头和 AgCuTiNi/SiO₂ 试件形貌. AgCu/Ni 和 AgCuTiNi 钎料钎焊试件可以分为 I, II 和 III 三个区域. 钎料熔化后,在 SiO₂ 陶瓷侧均形成反应层.

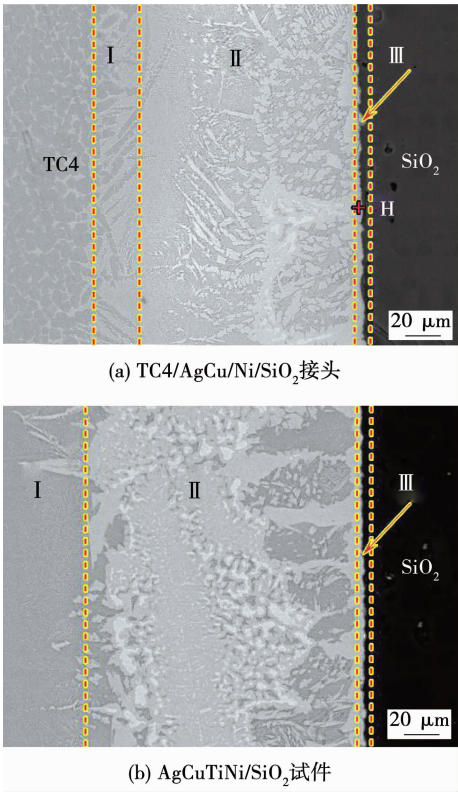


图 2 钎焊温度 970 ℃ 保温时间 5 min 的接头形貌
Fig. 2 Microstructure of joints at 970 ℃ - 5 min

对 TC4/AgCu/Ni/SiO₂ 接头和 AgCuTiNi/SiO₂ 试件中的 I, II 和 III 区进行能谱分析,初步确定可能的产物. 由于 III 区较窄,产物种类较为复杂,对 AgCuTiNi/SiO₂ 试件中的 III 区进行 XRD 分析,结果如图 3 所示. 在用 AgCu/Ni 复合中间层钎焊 TC4 和 SiO₂ 的过程中,钎料熔化后,TC4 溶解到液态钎料中,大量的 Ti 元素扩散到焊缝中,并且与 Cu 和 Ni 元素发生反应,由于 Ti 元素具有活性,它扩散到 SiO₂ 陶瓷侧,与陶瓷发生反应,形成黑色较薄的 $Ti_4O_7 + TiSi_2$ 反应

层,实现 TC4 与 SiO₂陶瓷的冶金结合,得到成形良好的接头. 在用 AgCuTiNi 钎料钎焊 SiO₂陶瓷的过程中,钎料熔化后液态钎料中大量 Ti 元素扩散到 SiO₂陶瓷侧与其反应,同样生成 Ti₄O₇ + TiSi₂层.

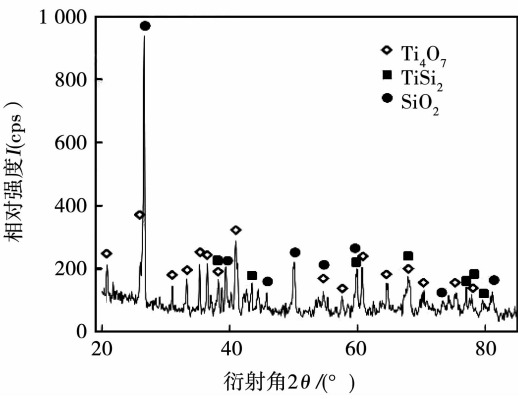


图 3 图 2b Ⅲ 区 XRD 衍射花样
Fig. 3 XRD patterns of Ⅲ zone in Fig. 2b

综上所述,钎焊温度为 970 ℃,保温时间为 5 min 时,用 AgCu/Ni 钎焊 TC4 与 SiO₂接头的界面结构为 TC4 合金/Ti(s,s) + Ti₂(Ni,Cu) + Ti₂(Cu,Ni)/Ti₄O₇ + TiSi₂/SiO₂,用 AgCuTiNi 钎料钎焊 SiO₂陶瓷试件的界面结构为 Ti₂(Cu,Ni)/Ti(s,s) + Ti₂(Ni,Cu) + Ti₂(Cu,Ni)/Ti₄O₇ + TiSi₂/SiO₂.

2.3 保温时间对试件界面结构的影响

在钎焊 SiO₂陶瓷的过程中,保温时间对液态钎料中 Ti 元素的有效浓度具有很大影响,进而影响接头陶瓷侧的组织形貌和界面结构. 因此,文中研究保温时间对接头陶瓷侧界面组织的影响,固定其它参数,改变保温时间进行试验. 由图 4 可知,随保温时间的延长,陶瓷侧反应层的厚度增加. 为确定保温时间对陶瓷侧反应化合物的影响,对该层中 H 点进行能谱分析. 结果表明,保温时间只改变接头陶瓷侧组织形貌,对陶瓷侧的反应层的相组成没有影响.

活性元素 Ti 的活度随其有效浓度的增加而增加,而 Ti 元素的有效浓度随保温时间的延长而增加. 因此,可以通过 SiO₂陶瓷侧反应层的厚度反映 Ti 元素活度. 图 5 为 TC4/AgCu/Ni/SiO₂接头和 Ag-CuTiNi /SiO₂试件陶瓷侧反应层厚度对比,随保温时间延长,两类试件陶瓷侧反应层的厚度的增加速率都变小,而同一保温时间下两类接头陶瓷侧反应层厚度差逐渐变小. 当保温时间较短时,在 TC4/AgCu/Ni/SiO₂钎焊过程中,钎料中 TC4 的 Ti 原子溶解量较少,且大部分 Ti 原子要与 Cu,Ni 原子形成化合物,Ti 元素有效浓度低使其活性较低,所以与陶瓷

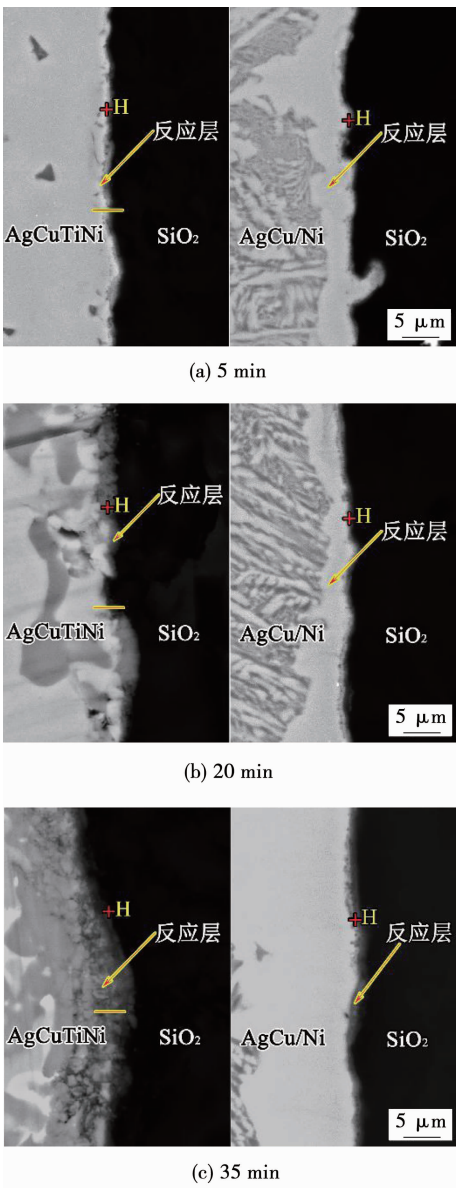


图 4 不同保温时间下 AgCuTiNi/SiO₂试件和 TC4/AgCu/Ni/SiO₂接头陶瓷侧界面组织
Fig. 4 Interfacial microstructure of AgCuTiNi/SiO₂ sample and TC4/AgCu/Ni/SiO₂ joint brazed at 970 ℃

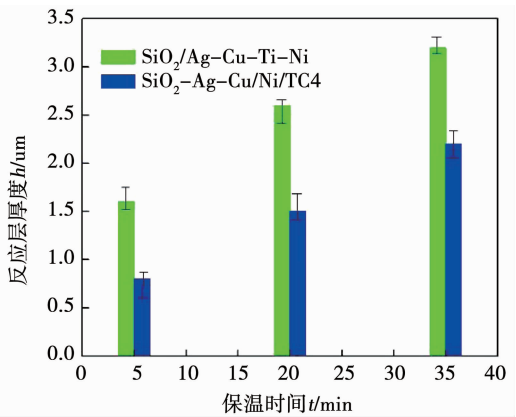


图 5 钎焊接头陶瓷侧反应层厚度的对比
Fig. 5 Thickness comparison of reaction layers in brazing joints

侧形成的反应层较薄;当保温时间较长时,钎料中来自 TC4 的 Ti 原子溶解量足够与钎料中的 Cu 和 Ni 原子生成化合物,且 Ti 元素与陶瓷侧反应,形成反应层的厚度受保温时间的影响变小. 在 AgCuTiNi/SiO₂钎焊过程中,钎料熔化后 Ti 元素的有效浓度较大且保持不变. 接头中的 Ti 元素与陶瓷侧形成反应层的厚度只与保温时间有关,并且 Ti 元素的活性对钎焊反应的进行有很大影响.

3 结 论

(1) 自制 AgCuTiNi 活性钎料的组织均匀,钎料中含有大量的 Ti₂Ni, TiCu₄, Ti₂Cu 化合物和少量的银基固溶体及钛基固溶体. 由 DSC 曲线可得,钎料加热过程中在 722.2 和 909.1 ℃有吸热峰.

(2) TC4/AgCu/Ni/SiO₂陶瓷接头的典型界面结构为 TC4 合金/Ti(s,s) + Ti₂(Ni,Cu) + Ti₂(Cu,Ni)/Ti₄O₇ + TiSi₂/SiO₂陶瓷, AgCuTiNi/SiO₂陶瓷试件的典型界面结构为 Ti₂(Cu,Ni)/Ti(s,s) + Ti₂(Ni,Cu) + Ti₂(Cu,Ni)/Ti₄O₇ + TiSi₂/SiO₂陶瓷.

(3) 钎焊温度为 970 ℃,保温时间相同时,TC4/AgCu/Ni/SiO₂与 AgCuTiNi/SiO₂的钎缝中 Ti 元素活度不同,陶瓷侧均反应生成 Ti₄O₇ + TiSi₂反应层,而随着 Ti 元素活度的增强 Ti₄O₇ + TiSi₂反应层厚度明显增加. 钎焊温度为 970 ℃,Ti 元素活度相同时,随着保温时间的延长 SiO₂陶瓷侧反应层厚度增加.

参考文献:

[1] 张俊杰,张丽霞,亓钧雷,等. TC4 合金与 SiO₂复合材料钎焊接头界面结构及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42 (12): 2598 - 2601.

Zhang Junjie, Zhang Lixia, Qi Junlei, *et al.* Research on the interfacial structure and mechanical properties of TC4-SiO₂ composite brazed joint[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42 (12): 2598 - 2601.

[2] 刘 多,张丽霞,何 鹏,等. SiO₂玻璃陶瓷与 TC4 钛合金的活性钎焊[J]. 焊接学报, 2009, 30(2): 117 - 120.

Liu Duo, Zhang Lixia, He Peng, *et al.* Active brazing of SiO₂ glass ceramic to TC4 alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(2): 117 - 120.

[3] Feng J C, Liu D, Zhang L X, *et al.* Effects of processing parameters on microstructure and mechanical behavior of SiO₂/Ti-6Al-4V joint brazed with AgCu/Ni interlayer[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(6): 1522 - 1528.

[4] Liu H B, Zhang L X, Wu L Z, *et al.* Vacuum brazing of SiO₂ glass ceramic and Ti-6Al-4V alloy using AgCuTi filler foil[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 498(1): 321 - 326.

[5] Liu D, Zhang L X, Feng J C, *et al.* Microstructure and fracture behavior of SiO₂ glass ceramic and TC4 alloy joint brazed with TiZrNiCu alloy[J]. Journal of Central South University, 2009, 16 (5): 0713 - 0718.

[6] Yang Z W, Zhang L X, Ren W, *et al.* Interfacial microstructure and strengthening mechanism of BN-doped metal brazed Ti/SiO₂-BN joints[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33 (4): 759 - 768.

[7] 曲仕尧,邹增大,王新洪. Ag-Cu-Ti 活性钎料热力学分析[J]. 焊接学报, 2003, 24(4): 13 - 16.

Qu Shiyao, Zou Zengda, Wang Xinhong. Thermodynamic analysis of a Ag-Cu-Ti active brazing alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2003, 24(4): 13 - 16.

[8] 刘 多. 基于 AgCu/Ni 中间层的 SiO₂陶瓷与 TC4 钛合金钎焊工艺及机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.

作者简介: 刘 多,女,1982 年出生,博士,副教授. 主要从事新材料及异种材料的钎焊研究. 发表论文 30 余篇. Email: liuduo0376@163.com

通讯作者: 牛红伟,女,硕士研究生,工程师助理. Email: niuhongwei7788@sina.com