

TIG 电弧作用下 Ag-Cu-Ti 钎料在 C/C 复合材料上的润湿性分析

于江^{1,2}, 刘浩然³, 赵帅彤⁴, 杨笑⁵, 张文杰⁶

(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. 山东船舶技术研究院, 威海, 264209;
3. 西南大学含弘学院, 重庆, 400700; 4. 沈阳航空航天大学, 沈阳, 110136; 5. 一汽轿车股份有限公司,
长春, 130012; 6. 威海东海船舶修造有限公司, 威海, 264209)

摘要: 通过 TIG 电弧直接加热方式实现 Ag-Cu-Ti 钎料在 C/C 复合材料上的润湿, 观察不同保温时间下润湿钎料宏观形貌, 并利用 SEM 和 EDS 研究接头微观组织和元素分布. 结果表明, 在一定保温时间下钎料发生软化, 当保温时间为 60 min 时, 钎料在 C/C 复合材料上润湿效果最好, TiC 反应层分布最均匀致密, 厚度约为 1.3 μm , 扩散层厚度最大为 5.5 μm . 在向反应界面接近的过程中, 钎料中 Cu 和 Ag 的含量和保持不变, 并有 AgTi/CuTi₃/Cu₄Ti₃ 等脆性化合物的生成. 此外, Ti 元素在近界面处发生聚集, 在聚集区有 Ti₂Cu 生成.

关键词: TIG 电弧; Ag-Cu-Ti 钎料; C/C 复合材料; 润湿

中图分类号: TG 454

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20191023002

0 序言

C/C 复合材料是一种碳纤维增强碳基体的复合材料, 因具有密度小、比强度高、耐高温、耐热冲击、耐腐蚀和耐摩擦性好等优异性能, 在火箭发动机喷嘴喉部、飞机刹车片等航空航天领域被广泛应用. 将 C/C 复合材料与其他常用材料连接具有广泛的应用前景^[1-4]. 然而, C/C 复合材料表面润湿性较差, 这势必会影响到 C/C 复合材料与同种材料或者异种材料的连接, 导致焊后接头性能较差^[5], 因此, 如何使钎料在 C/C 复合材料表面较好的润湿一直是国内外学者研究的重点^[6].

Ag-Cu-Ti 钎料熔点适中, 具有良好的强度、韧性、导电性、导热性以及抗腐蚀性, 被广泛应用于异种金属的连接^[7]. Zhang 等人^[8]通过化学沉积的方法探究了 AgCuTi 钎料在 C/C 复合材料上的润湿机制, 结果表明, 钎料中 Ag 可以促进 C 与 Ti 反应生成 TiC.

文中通过 TIG 电弧直接在 C/C 复合材料表面加热的方式探究 Ag-Cu-Ti 钎料在 C/C 复合材料上

的润湿情况, 并借助 SEM, EDS 等分析方法, 研究保温时间对 Ag-Cu-Ti 钎料在 C/C 复合材料上的润湿铺展的影响及钎料软化行为.

1 试验方法

试验选用二维编制层叠 C/C 复合材料板, 通过机械加工的方式截取成规格为 65 mm × 40 mm × 3 mm 的长方体用于后续的润湿试验. 所用钎料为 Ag-Cu-Ti 膏, 其制备方法是根据文献资料设计的配比, 如表 1 所示, 即在 Ag-Cu 共晶点处加入原子分数为 4.5% 的活性元素 Ti, 制备 Ag68.8Cu26.7Ti4.5 合金钎料粉末, 添加定量丙酮、乙二醇将其配置成膏状. 因丙酮有强烈的挥发性, 导致膏状状态不能长时间保持, 且铺展均匀性差. 因此, 对配制方法做了改良: 用制备的 Ag68.8Cu26.7Ti4.5 合金钎料粉末, 在其中加入粘结剂使其呈膏状, 粘结剂含量占总含量的 8% ~ 15%. 粘结剂的牌号为 Titd-YNJ01.

焊接设备主要包括焊接机器人、奥太氩弧焊机、

表 1 钎料中各组分的用量

Table 1 Content of the solder

粉末 Ag-Cu-Ti L_1/g	丙酮 L_2/mL	乙二醇 L_3/mL
0.23	0.1	0.09

收稿日期: 2019-10-23

基金项目: 山东省重大科技创新工程项目 (2019JZZY010366); 烟台市重点研发计划 (2019ZDCX006); 威海市产业技术研究院专项扶贫资金支持项目 (202001PTXM08).

P-20A 型智能温度控制仪表 (加热功率为 1.6 kW, 控温精度达 $\pm 0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$) 和 K 型热电偶 (测量 $0\sim 1\,300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液体蒸气 and 气体介质以及固体的表面温度). 此外, 还需四组耐火棉、丙酮、砂纸、医用棉签等若干材料.

焊前清理是保证焊接质量不可缺少的重要措施, 在焊接前, 对钨极、加热平台, 先用砂纸打磨其表面, 然后用丙酮进一步去除氧化膜. 对于 C/C 复合材料, 先用砂纸打磨后, 再放入超声波清洗机中清洗 30 min, 烘干后立即施焊, 避免因与空气接触过久形成新的氧化膜, 且避免用手直接接触母材待焊部位.

焊接装置示意图如图 1 所示, 焊接前先将 C/C 复合材料放置于加热平台上, 并将膏状 Ag-Cu-Ti 钎料涂在 C/C 复合材料表面, 随后将加热平台加热至 $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 待温度恒定后在 C/C 复合材料板上引燃 TIG 电弧, 保护气选用氩气, 试验参数如表 2 所示. 随后通过焊接机器人将 TIG 电弧缓慢移动到 Ag-Cu-Ti 钎料正上方使其熔化铺展, 待膏状钎料完全熔

化铺展后熄灭电弧, 且维持加热平台温度为 $560\text{ }^{\circ}\text{C}$, 利用耐火棉将工件包裹开始保温 (保温时间: 0, 15, 30, 60, 120 min), 保温期间持续通保护气. 待保温过程结束后, 将加热平台温度调至室温, 使工件在加热平台上缓慢冷却至室温即可.

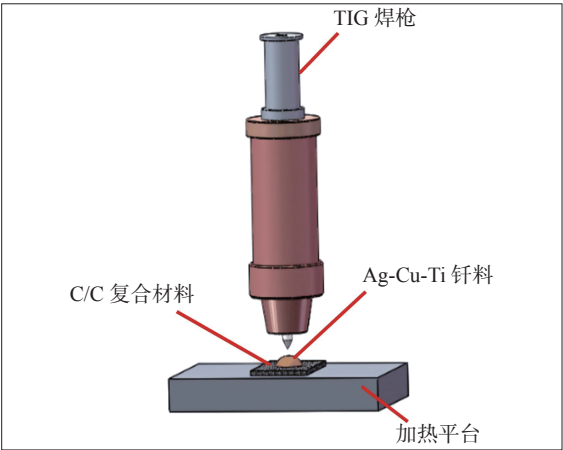


图 1 焊接示意图
Fig. 1 Welding diagram

表 2 焊接工艺参数表
Table 2 Welding parameters

焊接电流 I/A	钨极距离 L/mm	冷却速度 $v/(\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	保护气流量 $q/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	预热温度 $T_1/\text{ }^{\circ}\text{C}$	保温温度 $T_2/\text{ }^{\circ}\text{C}$
100	4	3.5	20	560	560

利用 MERLIN Compact—场发射扫描电子显微镜观察界面微观组织及断口形貌, 并用设备自带的能谱仪进行成分测试. 将制取好的每个试样沿如图 2 所示通过硬度计从最高点到反应界面的最短路径进行打点, 打点间隔为 0.03 mm , 施加载荷为 0.98 N , 加载时间 10 s .

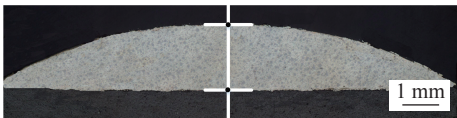


图 2 硬度测试位置示意图
Fig. 2 Hardness test position diagram

2 结果与分析

2.1 宏观形貌及分析

图 3 为不同保温时间下膏状 Ag-Cu-Ti 钎料在 C/C 复合材料表面润湿铺展宏观形貌. 从图 3 可知, 在保温时间为 $0\sim 60\text{ min}$ 时, 膏状 Ag-Cu-Ti 钎料

在电弧力的作用下熔化并由中心向四周流动, 逐渐铺展润湿, 且润湿效果较好. 但表面出现不同程度的氧化, 在未保温情况下, 润湿钎料被氧化较为严重, 当保温时间增加至 60 min 时, 因保护气原因, 工件表面被氧化程度减弱. 但当保温时间增加至 120 min 时, 试样表面氧化最为严重, 这可能是因为即使持续通保护气, 但在加热平台加热下工件仍旧被外界空气氧化. 此外, 在通过线切割处理该试样时, 润湿后的 Ag-Cu-Ti 钎料从 C/C 复合板上脱落, 其原因可能是由于界面脆性相的生成并在界面附近大量聚集, 热膨胀系数与母材相差太大, 导致界面应力集中加剧, 无法保证牢固结合.

图 4 分别为保温时间 $0\sim 60\text{ min}$ 下钎料在 C/C 复合材料表面润湿角变化, 从图中可知, 不同保温时间下润湿角均为锐角, 且润湿角随保温时间先增加后减小. 当保温时间为 30 min , 润湿角最大, 当保温时间增加至 60 min 时, 润湿角最小, 说明保温时间达到一定时刻后可促进钎料在 C/C 复合材料表面的润湿.



图3 不同保温时间下润湿宏观形貌

Fig. 3 Wetting macrography at different holding times. (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 120 min

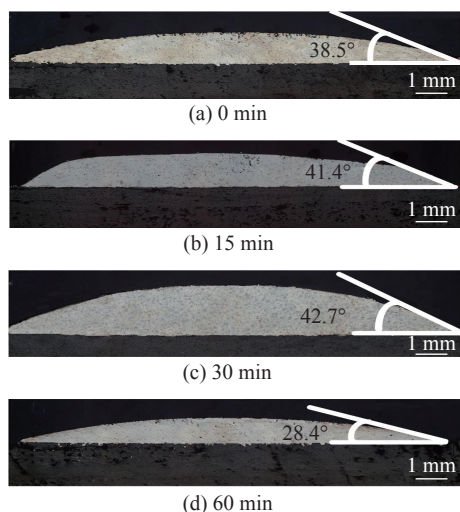


图4 不同保温时间下试验润湿界面图

Fig. 4 Experimental wetting interface diagram at different holding times. (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min

2.2 微观组织分析

图5为不同保温时间下接头微观形貌,并对图

中P1, P2, P3, P4进行EDS分析,结果如表3所示.对比不同保温时间下微观形貌,发现随着保温时间的增加,灰色区域面积增加.除此之外,在高温下,发生 $C + Ti \rightarrow TiC$ 的反应.此化合物是产生结合的必要产物,但作为一种脆性相,数量过多也会导致反应层边缘脆裂^[9].在不保温情况下,界面处没有明显的反应层,几乎无TiC生成.当保温时间增加到15, 30和60 min时,界面处出现明显的反应层,且均匀铺展在C/C界面上,说明界面有生成TiC的可能性.当保温时间从15 min增加至30 min时,反应层厚度由平均 $0.5 \mu m$ 增加至平均 $1 \mu m$.当保温时间增加至60 min时,反应层非常致密且连续分布在C/C界面上,平均厚度为 $1.3 \mu m$,反应层厚度出现不同程度的增加,界面分布较为均匀,反应效果最好.结合王毅等人^[10]的试验研究结果,从P4点扫描结果分析在钎料中伴随 $AgTi/CuTi_3/Cu_4Ti_3$ 等脆性化合物存在.

图6为不同保温时间界面的线扫描结果,线扫

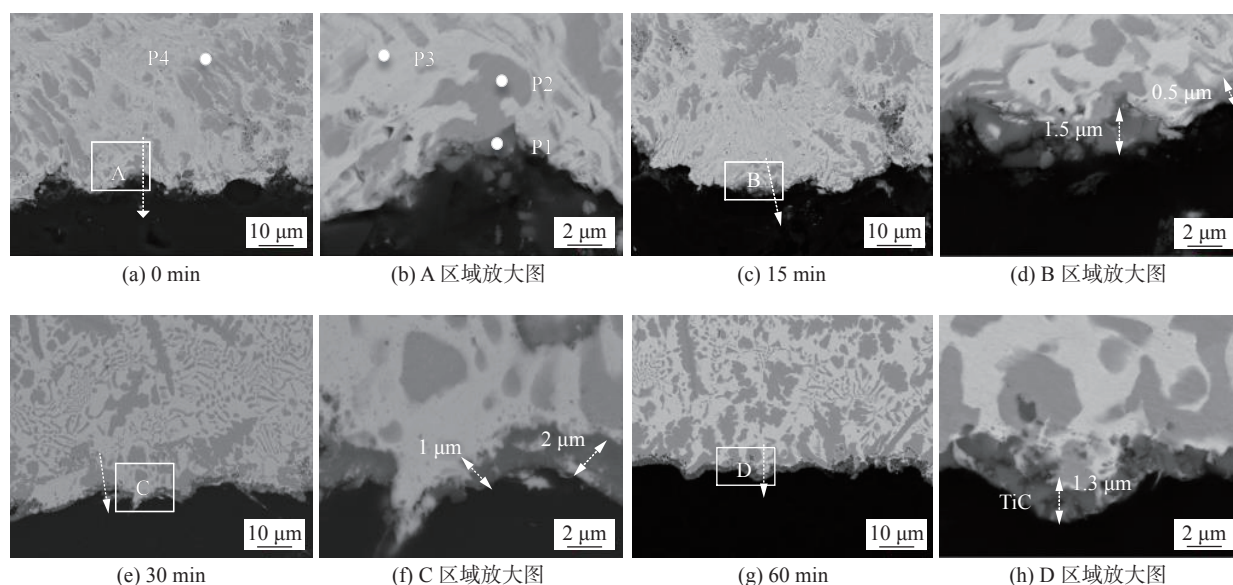


图5 不同保温时间下微观组织

Fig. 5 Microstructure at different holding times. (a) 0 min; (b) zoom-in image of the selected area A; (c) 15 min; (d) zoom-in image of the selected area B; (e) 30 min; (f) zoom-in image of the selected area C; (g) 60 min; (h) zoom-in image of the selected area D

表 3 图 5 点扫描成分结果 (原子分数, %)
Table 3 Point scanning of Figure 5

位置	Ti	Ag	Cu	C	可能的相
P1	20.61	—	—	79.39	TiC
P2	5.36	9.04	85.60	—	α' -Cu 固溶体
P3	—	65.51	34.49	—	α -Ag 固溶体
P4	49.01	8.80	42.19	—	AgTi/CuTi ₃ /Cu ₄ Ti ₃

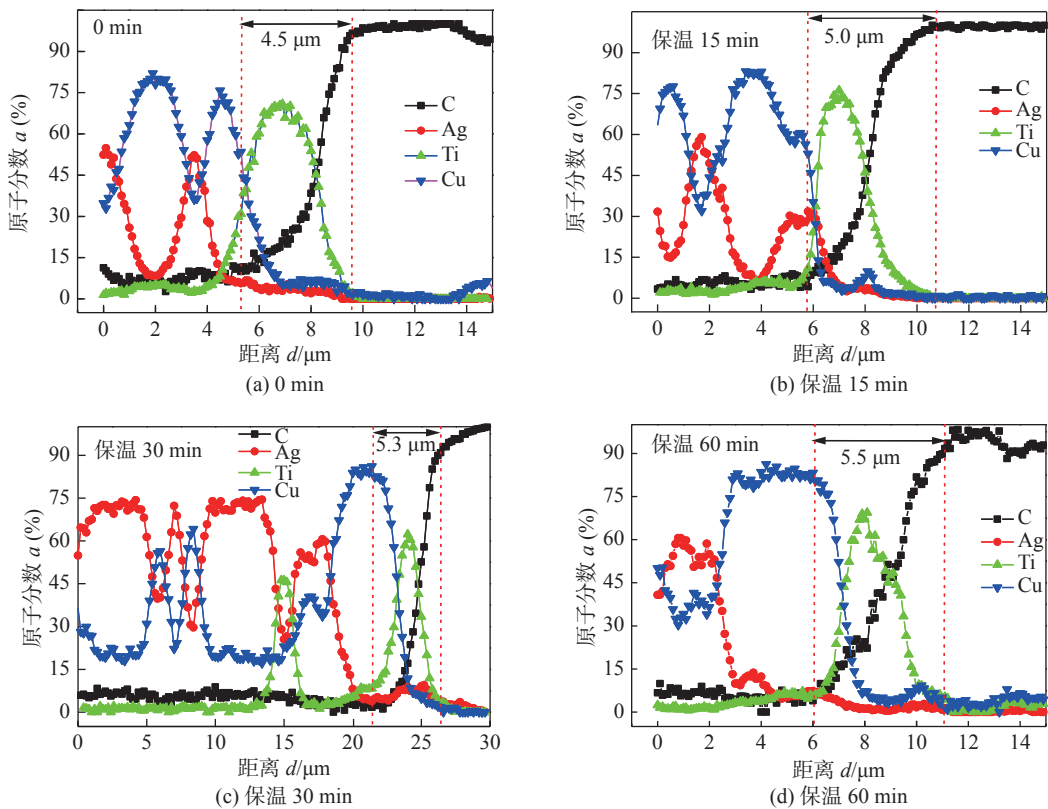


图 6 不同保温时间下线扫描结果
Fig. 6 Line scanning results at different holding times. (a) 0 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min

描方向如图 5 中箭头所示. 由图可知, 在不保温的情况下, 元素扩散层厚度为 4.5 μm , 这可能是焊接过程和降温过程共同导致的. 在焊接过程和降温过程相同的情况下, 当保温时间为 15, 30 和 60 min 时, 元素扩散层分别为 5.0, 5.3 和 5.5 μm . 相对不保温情况下元素扩散层均有不同程度增加, 但保温时间对元素扩散层的变化影响较小. 此外, 四组线扫描数据中元素的变化趋势共同说明了 Ti 元素在界面附近发生富集. 因此, 在聚集区 TiC 生成的同时伴随有 Ti_2Cu 的产生^[11].

2.3 软化性能

图 7 为钎料在不同保温时间下硬度分布示意图. 可以看出, 保温导致钎料出现不同程度软化, 这可能是因为保温时钎料发生晶粒再结晶, 使其硬度降低^[12]. 除此之外, 不同保温时间下钎料硬度曲

线出现不同程度波动, 这是因为 TiC 作为一种脆性相并未得到均匀分布, 元素也没有得到充分扩散, 造成硬度分布不均匀.

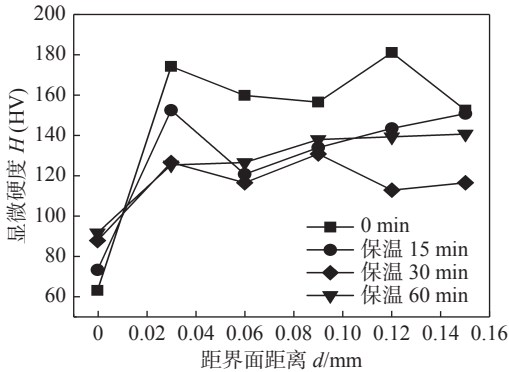


图 7 钎料在不同保温时间下的硬度分布图
Fig. 7 Hardness distribution of filler metal at different holding times

3 结论

(1) 采用 TIG 电弧直接加热的方式在 C/C 复合材料表面润湿 Ag-Cu-Ti 钎料, 分析焊后保温时间对润湿的影响. 当保温时间为 60 min 时, 润湿效果最好, TiC 反应层分布最均匀、致密, 厚度约为 1.3 μm ; 并且在保温时间下钎料发生软化致使钎料硬度降低.

(2) 在向反应界面接近的过程中, 有 AgTi/CuTi₃/Cu₄Ti₃ 等脆性化合物的生成.

(3) 不同保温时间下, Ti 元素均会发生不同程度扩散, 当保温时间为 60 min 时, 元素扩散层最大为 5.5 μm , 相对于不保温情况下仅增加了 1 μm . 保温时间对元素扩散层的变化影响较小, 且 Ti 元素在近界面处发生聚集, 在聚集区伴随有 Ti₂Cu 的产生.

参考文献

- [1] 张丽霞, 田成龙, 田晓羽, 等. 具有铈涂层的 C/C 复合材料与铌的真空钎焊 [J]. 焊接学报, 2015, 36(12): 51 – 54.
Zhang Lixia, Tian Chenglong, Tian Xiaoyu, *et al.* Research on vacuum brazing of C/C-Re composite to Nb[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(12): 51 – 54.
- [2] 冯贞伟, 高腾飞, 邵天威, 等. C/C 复合材料与镍基高温合金 GH3128 钎焊 [J]. 焊接学报, 2015, 36(12): 109 – 112.
Feng Zhenwei, Gao Tengfei, Shao Tianwei, *et al.* Brazing of C/C composite and Ni-based high temperature alloy GH3128[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(12): 109 – 112.
- [3] Sun Zhan, Zhang Lixia, Zhang Bo, *et al.* A strategy to fabricate strength-ductility enhanced braze filler reinforced by 3-dimensional graphene sponge for joining C/C composites[J]. Materials & Design, 2020, 189: 108515.
- [4] 曹健, 贺宗晶, 元钧雷, 等. 采用 (Ti/Si/Cu)f 多层箔钎焊 C/C 复合材料与 TiAl 合金 [J]. 机械工程学报, 2018, 254(9): 108 – 114.
Cao Jian, He Zongjing, Qi Junlei, *et al.* Brazing of C/C composite to TiAl alloy using (Ti/Ni/Cu)f mulTi-foil filler[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2018, 254(9): 108 – 114.
- [5] Liu Duo, Song Yanyu, Zhou Yinghao, *et al.* Brazing of C/C composite and Ti-6Al-4V with graphene strengthened AgCuTi filler: Effects of graphene on wettability, microstructure and mechanical properties[J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2018, 31(7): 1602 – 1608.
- [6] Chen Bo, Xiong Huaping, Mao Wei, *et al.* Wettability and interfacial reactions of PdNi-based brazing fillers on C-C composite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(2): 223 – 226.
- [7] Zhao Yixuan, Song Xiaoguo, Tan Caiwang, *et al.* Microstructural evolution of Si3N4 /Ti6Al4V joints brazed with nano-Si3N4 reinforced AgCuTi composite filler[J]. Vacuum, 2017, 42: 58 – 65.
- [8] Zhang Kexiang, Zhao Wenke, Zhang Fuqin, *et al.* New wetting mechanism induced by the effect of Ag on the interaction between resin carbon and AgCuTi brazing alloy[J]. Materials Science & Engineering A, 2017, 696: 216 – 219.
- [9] Nomura M, Ichimori T, Iwamoto C, *et al.* Structure of wetting front in the Ag-Cu-Ti/SiC reactive system[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(16): 3953 – 3958.
- [10] 王毅, 雷凯, 董文, 等. Ti 对 Ag-Cu 系活性钎料微观组织及性能的影响 [J]. 长春工程学院学报, 2013, 14(1): 34 – 38.
Wang Yi, Lei Kai, Dong Wen, *et al.* The influence of Ti on microstructure and properties of Ag-Cu system active filler metal[J]. Journal of Changchun Institute of Technology, 2013, 14(1): 34 – 38.
- [11] 黄超, 林铁松, 何鹏, 等. TiBW/TC4 钛合金与 C/C 复合材料钎焊头的界面组织结构 [J]. 焊接学报, 2011, 32(7): 39 – 42.
Huang Chao, Lin Tiesong, He Peng, *et al.* Microstructure of TiBW/TC4 alloy and C/C composite brazed joint[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2011, 32(7): 39 – 42.
- [12] 王庆娟, 徐长征, 郑茂盛. 高性能 Cu-Cr-Ag 合金的软化性能 [J]. 特种铸造及有色合金, 2006, 26(11): 691 – 693.
Wang Qingjuan, Xu Changzheng, Zheng Maosheng. Soften behaviors of Cu-Cr-Ag alloy with high performance[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2006, 26(11): 691 – 693.

第一作者简介: 于江, 1993 年出生, 博士研究生; 主要从事固相连接技术方面研究. Email: yujianghit@163.com.

(编辑: 张宏强)