

缓冲层化学成分对钎焊连接强度的影响^{*}

黄小丽
(北京信息工程学院)

林 实 肖纪美
(北京科技大学)

摘 要 在 ZrO_2 与 40Cr 钢之间分别加入缓冲层 Ni、4J33、Ti 和 Cu 进行钎焊连接。结果发现: 缓冲层 4J33 和纯 Ni 的化学元素会破坏钎料对陶瓷的浸润性, 从而影响了钎料与 ZrO_2 的界面反应, 导致 ZrO_2 /40Cr 钢连接失败。而缓冲层 Cu 和 Ti 不会影响钎料对陶瓷的浸润性, 又能释放接头的残余应力, 可提高 ZrO_2 /40Cr 钢接头强度。

关键词: 钎焊连接 ZrO_2 40Cr 钢 缓冲层 化学成分

0 序 言

金属与陶瓷的钎焊有两大基本问题, 其一是钎料对陶瓷的浸润性, 即钎料/陶瓷界面化学反应; 其二是陶瓷、金属的热膨胀系数差异大, 导致很大的热残余应力。目前已经认识到在金属与陶瓷之间插入缓冲层可有效地减小这种应力, 从而提高接头强度^[1, 2]。但对于缓冲层的选择目前考虑得较多的是缓冲层的力学和物理性能, 而忽略了其化学成分对钎料进而对接头强度的影响^[3, 4]。 ZrO_2 是常用的结构陶瓷, 40Cr 钢具有一定的高温性能, 可用作发动机涡轮轴等, 与陶瓷连接后可得到更广泛的应用。故本文选择 ZrO_2 与 40Cr 钢进行钎焊连接, 通过插入不同的缓冲层来认识缓冲层的化学成分对接头强度的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

本试验所用材料的物理和力学性能见表 1, 其中 ZrO_2 用 2.4% MgO 作稳定剂, 还加入了微量的 Al_2O_3 以促进烧结和提高致密度。40Cr 钢和 4J33 的化学成分列于表 2 中。活性钎料 Ag66Cu30Ti4 轧成 0.1mm 厚的薄片, ZrO_2 和 40Cr 钢切成 $3mm \times 4mm \times 20mm$ 的形状。

表 1 试验用材料的物理、力学性能
Table 1 Physical and mechanical properties of tested materials

Material	M. P. K	α / $10^{-6}K^{-1}$	$\sigma_{0.2}$ /MPa	E /GPa	δ_5 (%)	$B_s^{①}$ /MPa
ZrO_2	2953	11		240		300
40Cr	1673	14.4	402	200	21.5	
4J33	1723	8.34	310	180	30	
Ni	1728	13.3	148	210	47	
Ti	1665	10	100	114	72	
Cu	1356	17	60	124	48	
Ag66Cu30Ti4	1083	20.27			74	

①Bs Four—point bend strength

* 本文为国家自然科学基金资助项目, 项目号为 958700408。

表 2 4J33 和 40Cr 钢的化学成分(%)
Table 2 Composition of 4J33 and 40Cr steel (%)

Material	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Fe
4J33	≤0.05	≤0.03	≤0.4		32.5~34.0	13.6~14.8	Remains
40Cr	0.42	0.42	0.65	1.0			Remains

1.2 试验方法

先用金相砂纸抛光所有待焊表面,并用丙酮仔细清洗。试样接头按 ZrO₂/钎料/缓冲层/钎料/40Cr 钢的顺序组装,然后固定在钎焊专用夹具中。钎焊在 CZL—150 程控真空炉内进行,真空度为 1.67×10⁻³Pa,缓慢加热试样至 1133K,保温 5min 后炉冷至室温。接头强度按四点弯曲法在 IS—2000 试验机上测定,压头速度为 0.5mm/min,上跨距为 10mm,下跨距为 30mm,测定在室温和大气中进行。利用扫描电镜 S—250MK3 和 Link ISIS 能谱仪分析试样接头的组织和成分。

2 试验结果及分析

2.1 钎料与 ZrO₂ 的界面反应

将两个 Φ2mm、高 2.5mm 的圆柱体钎料分别放在两个 10mm×10mm 的 ZrO₂ 陶瓷片上,真空加热至 1133K,保温 5min 后炉冷至室温。将其中一试样沿垂直于界面的方向切开,经研磨喷碳后在扫描电镜下可清楚地看到反应层,如图 1 所示。局部成分分析表明,反应层含 Cu、Ti 和 O。再用机械法去除另一试样的软质钎料层,界面反应层呈亮灰色。通过 X 射线衍射分析知界面反应产物为 Cu₂Ti₄O,且为唯一的反应产物。

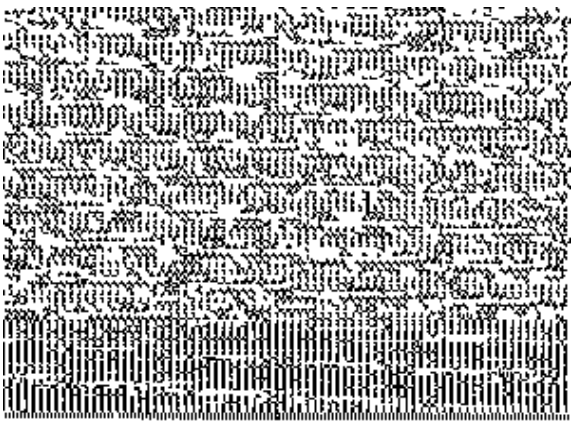


图 1 Ag66Cu30Ti4 钎料与 ZrO₂ 的界面反应层
Fig. 1 Interface reaction layer between Ag66Cu30Ti4and ZrO₂

2.2 缓冲层材料

ZrO₂ 和 40Cr 钢在 1133K 的直接钎焊连接强度为 65MPa。分别选择四种材料 4J33、Ni、Ti 和 Cu 作缓冲层材料,加入缓冲层后的接头强度列于表 3 中,可见插入 Ti 和 Cu 可增加 ZrO₂/40Cr 钢接头强度,而 Ni 和 4J33 反而降低了接头强度。

表 3 加缓冲层后的 ZrO₂/40Cr 钢接头强度

Table 3 Joint strength of ZrO₂/40Cr before and after insertting buffer layer

Buffer	Thickness/ mm	Joint strength/ M Pa
Ni	0.3	0
4J33	0.3	17
Ti	0.3	70
Cu	0.3	145

图 2(a)是 ZrO₂/40Cr 钢直接钎焊的接头剖面组织,成分分析表明 40Cr 钢几乎不溶于钎料,故钎料的成分变化甚微,对 ZrO₂ 的浸润性不受影响。此时,钎料与 ZrO₂ 发生了化学反应,反应层十分明显,结头是牢固的,断裂发生在近缝区陶瓷中,但由于 ZrO₂ 与 40Cr 钢的热膨胀性能匹配较差,接头的热残余应力得不到有效的松弛,故连接强度并不高。图 2(b)是 ZrO₂/Ni/40Cr 钢接头的 ZrO₂/Ni 界面,钎料组织已完全失去了 Ag—Cu 共晶花纹的特征,呈不规则的黑白块状。钎料与 Ni 的界面非常粗糙,Ni 被钎料大量溶解,成分分析表明钎料中含 Ni 量很高。这些 Ni 元素与钎料中的 Ti、Cu 元素发生了强烈的化学反应,生成了 Cu—Ni—Ti 三元化合物,即钎料中的黑块(白块的主要成分是 Ag)。此时的钎料含 Ti 量极低,无法与 ZrO₂ 发生化学反应,其浸润性受到破坏,故与 ZrO₂ 没有发生任何作用,Ni 与 ZrO₂ 未形成连接,所以接头强度为零。图 2(c)是 ZrO₂/4J33/40Cr 钢接头的 ZrO₂/4J33 界面的二次电子像,没有界面反应物生成,钎料中有一条蜿蜒的河流状物,对其进行局部成分分析可知,它含 Ti、Fe、Ni、Co 和少量的 Cu。在钎焊过程中,部分 Fe、Ni 和 Co 元素从 4J33 扩散进入钎料,并和钎料中的 Cu、Ti 元素反应,形成一种复杂的化合物,即图中的河流状物,从而减少了钎料中的实际含 Ti 量,改变了钎料的成分。此时的钎料只能与 ZrO₂ 发生微弱的化学反应,故界面连接失败。ZrO₂/Ti/40Cr 钢接头的 ZrO₂/Ti 界面的剖面组织见图 2(d),Ti 的边缘有部分溶解,致使这部分钎料变成了富 Ti 区。由 Ti—Ag 二元相图可知,焊后冷却时,这部分钎料转变成了 α—Ti。与 ZrO₂ 发生化学反应消耗掉大部分 Ti 后剩余的液相含 Ag 量很高,最终转变成了含微量 Cu 和 Ti 的 Ag 固溶体,即钎料中的大片白色区域。此时钎料的平均含 Ti 量增加,Ag—Cu 共晶花纹消失,但并未影响钎料对 ZrO₂ 的浸润性,故 ZrO₂/Ti 界面结合牢固,由于缓冲层 Ti 可松弛部分接头残余应力,所以 Ti 片的加入可提高 ZrO₂/40Cr 钢连接强度。图 2(e)是 ZrO₂/Cu/40Cr 钢接头的 ZrO₂/Cu 界面显微组织,Cu 大量溶解于钎料中,钎料也严重熔蚀了 Cu,以致钎料与 Cu 片之间的界限已不明显。

焊后冷却时,液相中的 Cu 以先共晶相形式析出,即钎料中的大黑块。剩余的液相以 Ag—Cu 共晶的方式结晶,呈典型的共晶花纹。钎料中 Cu 含量的增加只是对钎料起稀释作用,并不影响钎料对 ZrO₂ 的浸润性,钎料与 ZrO₂ 仍然发生化学反应从而形成了牢固的 ZrO₂/Cu 界面。同时 Cu 能有效地释放接头残余应力,故插入 Cu 能获得高的接头强度。

2.3 缓冲层厚度

图 3 给出了接头强度与缓冲层 Cu 和 Ti 厚度 *h* 的关系。从图中可看出随着缓冲层厚度增加,接头强度也提高。当厚度增加到一定值后,接头强度最大,厚度继续增加,强度下降。对缓冲层 Ti,最大接头强度为 120MPa,对应的厚度是 1.0mm,而缓冲层 Cu 的最大接头强度值为 155MPa,对应的厚度是 0.4mm。

随着中间层厚度增加,它在整个接头中所占的比例越来越大,逐渐变成了陶瓷与缓冲层的直接钎焊,而中间层良好的弹、塑性可释放残余应力,使陶瓷中的应力越来越小。但同时中间层的热膨

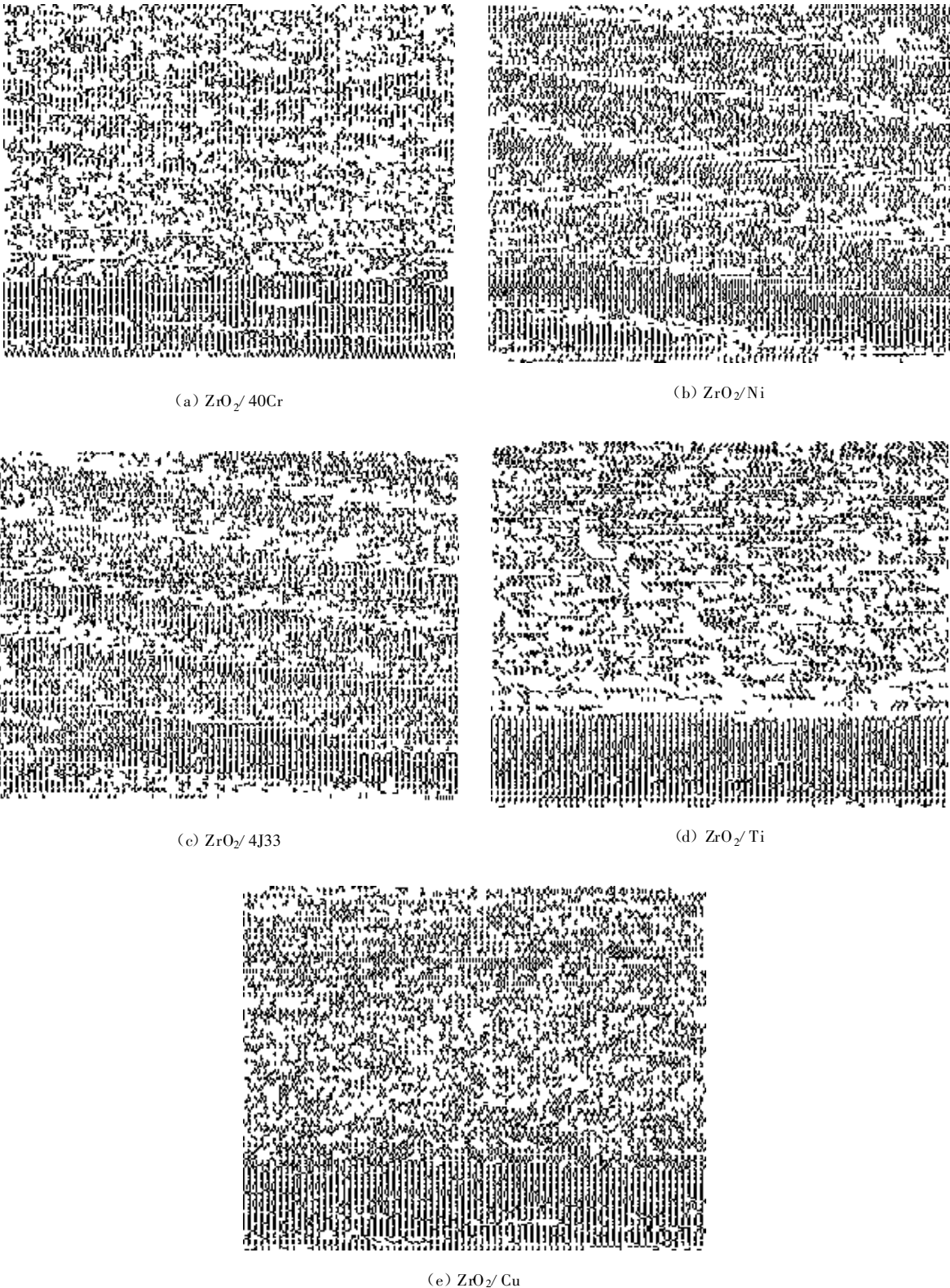


图 2 ZrO₂/40Cr 钢有无缓冲层的接头显微组织
Fig. 2 Joint microstructure of ZrO₂/40Cr without and with buffers

胀系数往往较高, 故在热膨胀匹配上又越来越不利, 致使陶瓷中的残余应力越来越大。这两种趋势综合的结果就导致了残余应力随缓冲层厚度的变化出现一极小值。在界面结合牢固的前提下, 陶瓷中残余应力小就意味着接头强度高。所以接头强度随缓冲层厚度的变化呈抛物线规律, 存在一最佳厚度 h_m , 此时可获得最高接头强度。

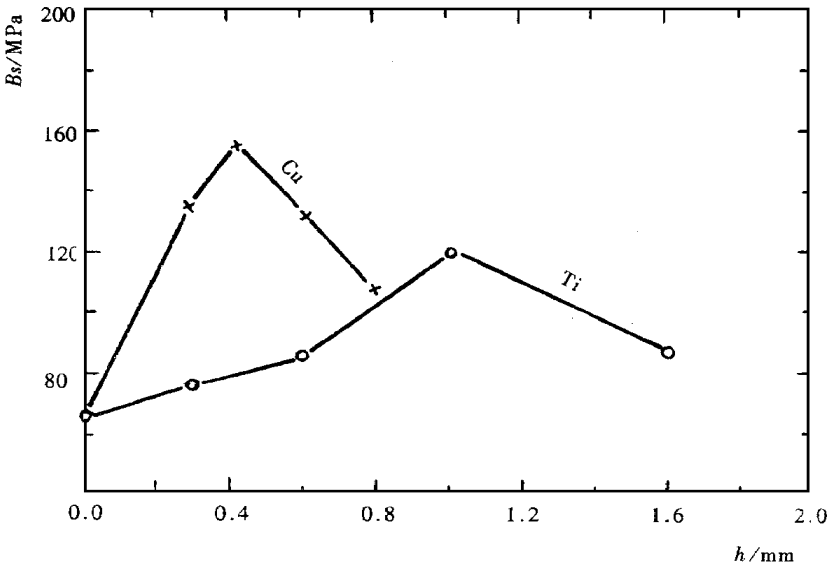


图 3 接头强度与缓冲层厚度的关系
Fig. 3 Thickness of buffer vs. joint strength

3 结 论

- (1) 活性钎料 Ag66Cu30Ti4 与 ZrO_2 的界面反应产物为 Cu_2Ti_4O 。
- (2) 缓冲层 4J33 和纯 Ni 破坏了钎料对陶瓷的浸润性, 因而使 $ZrO_2/40Cr$ 钢连接失败。
- (3) 缓冲层 Ti 和 Cu 不影响钎料对陶瓷的浸润性, 又能松弛接头残余应力, 可使 $ZrO_2/40Cr$ 钢连接牢固。

(1998-03-23 收到初稿, 1998-07-28 收到修改稿)

参 考 文 献

1 黄小丽. ZrO_2 与金属的钎焊连接. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 1995.
2 冼爱平. 金属—陶瓷界面的润湿和结合机制. [博士学位论文]. 沈阳: 沈阳金属研究所, 1991.
3 Osamu Kimura, et al. J. Am. Ceram Soc, 1993, 76(3): 57~59
4 AI-PING XIAN. J. Mater. Sci, 1992, 27: 1560~1566

Effect of Chemical Composition and Thickness of Buffer on Brazing Joint Strength

Huang Xiaoli

(Information Engineering College Beijing)

Lin Shi, Xiao Jimei

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract ZrO_2 and 40Cr steel were brazed by insertting buffer Ni, 4J33, Ti and Cu separately. The chemical composition of 4J33 and Ni would damage the wetting property of the brazing alloy to ceramic, and affect the interface reaction between the active solder and ZrO_2 , so ZrO_2 /40Cr steel can not be bonded. Cu and Ti would not affect the wetting ability of $\text{Ag}_{66}\text{Cu}_{30}\text{Ti}_4$, and release the residual stress, so the high joining strength can be obtained.

Key words braze joining, ZrO_2 , 40Cr steel, buffer, chemical composition

作者简介 黄小丽, 33 岁, 博士, 讲师, 1983 年毕业于东北工学院物理系, 1989 年获东北工学院材料系硕士学位, 1995 年在北京科技大学材料物理系获博士学位。曾经主持过国家“七·五”攻关项目的子课题和国家自然科学基金资助项目以及一些基础理论课题的研究。在《材料科学与工程》、《兵器材料科学与工程》、《河北理工学院学报》等刊物上发表论文近十篇。