

Ag—Cu—Ti活性钎料热力学分析

曲仕尧，邹增大，王新洪

(山东大学 材料科学与工程学院 济南 250061)

摘要：在陶瓷与金属的活性钎焊连接技术中, Ag—Cu—Ti合金是研究和应用最多的钎料之一。合金组元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连接能力起着重要的作用。作者借助热力学对Ag—Cu—Ti活性钎料进行了热力学分析, 重点分析了Ti的热力学活度及其与组分浓度之间的关系, 计算了各组分之间的相互作用参数。分析和计算结果表明, Ti的活度随着Cu含量的增加而减小, 随着Ag含量的增加而增大; Ag与Ti之间存在较大的排斥作用, 两者的相互作用参数为32.83 kJ/mol; 而Cu与Ti之间存在强烈的吸引作用, 其相互作用参数为-16.14 kJ/mol; Ag—Cu—Ti合金中添加某些与Cu的结合力大、与Ti的结合力小、且与合金组元不形成高熔点化合物或脆性相的合金元素, 有利于提高合金中的Ti活度。

关键词：Ag—Cu—Ti合金; 活性钎料; 活度; 热力学

中图分类号: TG402 文献标识码: A 文章编号: 0253—360X(2003)04—13—04



曲仕尧

0 序言

在陶瓷与金属的连接技术中, 活性金属钎焊法以其适用范围广、连接强度高、生产成本低、高效可靠等优点备受人们的青睐。这种方法通常采用含有适量活性元素的特殊钎料, 在真空条件下直接连接陶瓷与金属。钎焊过程中, 钎料中的活性元素在一定温度下与陶瓷发生冶金反应, 在陶瓷/钎料界面形成一定厚度的能被液态金属钎料润湿的过渡层, 从而实现陶瓷与金属的化学结合。

活性金属钎焊法的关键在于钎料, 必须保证活性钎料对被连接陶瓷和金属均具有良好的润湿性能和结合性能, 其中活性元素的类型及其在钎料中的活度起着决定性的作用。目前国内外广泛研究的活性钎料是以Ti为活性组元、以Ag—Cu共晶为基体的Ag—Cu—Ti合金^[1~3], 这种钎料对氧化物和非氧化物陶瓷如Al₂O₃、ZrO₂、SiC和Si₃N₄等均表现出良好的润湿性和连接性。但是, 这种钎料含有较多的Ag, 所以成本比较高, 其应用在一定程度上受到了限制。作者从热力学角度, 对Ag—Cu—Ti三元合金组分间的关系进行了分析研究, 重点探讨了Ti的热力学活度及其影响因素, 以期找出提高Ti活度的有效途径, 为进一步开发新型钎料提供理论依据。

1 Ag—Cu—Ti合金的Ti活度

Ag—Cu—Ti合金钎料的主要成分是Ag, 其次是Cu, 而Ti的含量比较少。由于Ag、Cu与Ti的相互作用不同, 因而对Ti的活度将产生不同的影响。

Ag—Cu—Ti三元合金为正规溶液。由合金热力学^[4]可知, N元正规溶液的摩尔Gibbs自由能表达式为

$$G_m = \sum_{i=1}^N G_i^o x_i + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i + G_m^E, \quad (1)$$

式中: G_i^o 为纯组元*i*的摩尔Gibbs自由能; x_i 为溶液组元*i*的摩尔分数; R 为气体常数; T 为温度; G_m^E 为过剩Gibbs自由能。

而溶液组元*i*的偏摩尔自由能(化学势)为

$$\bar{G}_i = \mu_i = G_m + \sum_{j=2}^N (\delta_j - x_j) \frac{\partial G_m}{\partial x_j}, \quad (2)$$

式中: μ_i 为组元*i*的化学势; δ_j 为Kronecker符号。

对于A—B—C三元正规溶液, 式(1)可写成如下形式, 即

$$G_m = (x_A G_A^o + x_B G_B^o + x_C G_C^o) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) + G_m^E, \quad (3)$$

式中: G_A^o 、 G_B^o 、 G_C^o 分别为 T (K) 温度时 A、B、C 纯组元的摩尔Gibbs自由能。

仅考虑三元溶液中两组元之间的相互作用时, 溶液的过剩Gibbs自由能^[3]为

$$G_m^E = x_B(1-x_B)\Omega_{AB} + x_C(1-x_C)\Omega_{AC} + x_B x_C W_{BC}, \quad (4)$$

式中: Ω_{AB} 、 Ω_{AC} 分别为 A—B 和 A—C 二元溶液组元间的相互作用参数; W_{BC} 为 A—B—C 三元溶液中组元 B 和 C 的相互作用参数。

将式(4)代入式(3), 得

$$G_m = (x_A G_A^o + x_B G_B^o + x_C G_C^o) + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) + x_B(1-x_B)\Omega_{AB} + x_C(1-x_C)\Omega_{AC} + x_B x_C W_{BC}。 \quad (5)$$

根据式(2), A—B—C 三元溶液中 C 组元的化学势为

$$\mu_C = G_m - x_B \frac{\partial G_m}{\partial x_B} + (1-x_C) \frac{\partial G_m}{\partial x_C}。 \quad (6)$$

假定组元的相互作用参数只是温度的函数, 则根据式(5)和式(6), 得

$$\mu_C = G_C^o + (x_B)^2 \Omega_{AB} + (1-x_C)^2 \Omega_{AC} + x_B(1-x_C)W_{BC} + RT \ln x_C。 \quad (7)$$

由式(7)以及式(8)

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i, \quad (8)$$

得

$$RT \ln a_C = (x_B)^2 \Omega_{AB} + (1-x_C)^2 \Omega_{AC} + x_B(1-x_C)W_{BC} + RT \ln x_C。 \quad (9)$$

对于 Ag—Cu—Ti 三元合金溶液, 根据式(9)即可得到溶液的 Ti 活度 a_{Ti} 与各组分之间的关系为

$$RT \ln a_{Ti} = (1-x_{Ti})^2 \Omega_{AgTi} + RT \ln x_{Ti} + (x_{Cu})^2 \Omega_{AgCu} + x_{Cu}(1-x_{Ti})W_{CuTi}。 \quad (10)$$

式(10)等号右边后两项表示组元 Cu 加入 Ag—Ti 二元溶液对 Ti 活度的影响。如果 $W_{CuTi} < 0$, 则 Cu 的加入将降低溶液的 Ti 活度。反之, 当 $W_{CuTi} > 0$ 时, Cu 的加入将提高 Ti 的活度。

2 Ag—Cu—Ti 组元间的相互作用参数

首先确定 Ag 与 Cu 的相互作用参数 Ω_{AgCu} 。Ag—Cu 二元合金也为正规溶液^[3], 采用上述推导方法得

$$RT \ln \left(\frac{a_{Ag}}{x_{Ag}} \right) = (1-x_{Ag})^2 \Omega_{AgCu}。 \quad (11)$$

根据文献[5]提供的数据(见表 1)绘出的 $RT \ln(a_{Ag}/x_{Ag})$ 与 $(1-x_{Ag})^2$ 之间的关系曲线如图 1 所示。由图可见, 两者基本呈线性关系, 直线的斜率即为 Ag 与 Cu 的相互作用参数值, 计算得

$$\Omega_{AgCu} \approx 15.80 \text{ kJ/mol}。$$

即在 1 300 K 时, Ag—Cu 溶液两组元的相互作用能约为 15.80 kJ/mol。从图中还可看出, Ω_{AgCu} 值基本不随溶液的 Ag 浓度而变化。

表 1 Ag—Cu 溶液中 Ag 的摩尔分数与活度(1 300 K)

Table 1 Mole fraction and activity of Ag in Ag—Cu solution at 1 300 K

Content x_{Ag}	0.10	0.30	0.50	0.70	0.90
Activity a_{Ag}	0.312	0.589	0.735	0.847	0.931

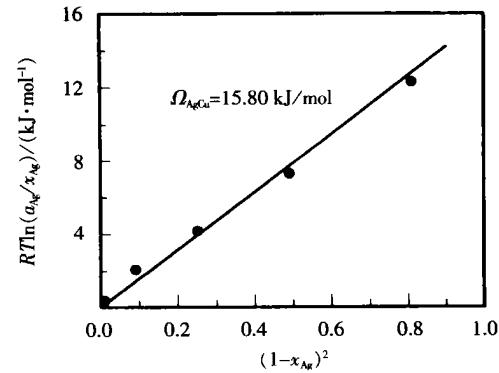


图 1 $RT \ln(a_{Ag}/x_{Ag})$ 与 $(1-x_{Ag})^2$ 之间的关系

Fig. 1 Relation of $RT \ln(a_{Ag}/x_{Ag})$ to $(1-x_{Ag})^2$

下面确定 Ti 与 Ag、Cu 的相互作用参数 Ω_{AgTi} 和 W_{CuTi} 。根据文献[6], 对于 $x_{Ti}=0.06$ 的 Ag—Ti 溶液, 1 273 K 时 Ti 的活度 $a_{Ti}=0.93$ 。利用式(11)的关系式, 可求得

$$\Omega_{AgTi} \approx 32.83 \text{ kJ/mol}。$$

对于 $x_{Cu}=0.38$ 、 $x_{Ti}=0.05$ 的 Ag—Cu—Ti 溶液, 在 1 223 K 时 Ti 的活度 $a_{Ti}=0.65$ 。将这些数据以及 Ω_{AgCu} 和 Ω_{AgTi} 之值代入式(10), 得

$$W_{CuTi}=-16.14 \text{ kJ/mol}。$$

可见, Cu 与 Ti 之间的相互作用参数为负值, 表明 Cu 加入 Ag—Cu—Ti 溶液后, 将降低溶液中 Ti 的活度。

3 分析与讨论

经过前面的热力学分析, 得到了 Ag—Cu—Ti 合金溶液中 Ti 的活度与组分浓度和温度之间的关系以及各组元之间的相互作用参数。下面着重对特定温度下组分浓度与 Ti 活度的关系做进一步分析和讨论。将 Ag、Cu、Ti 的相互作用参数值和温度 $T=1 223 \text{ K}$ 代入式(10), 得

$$\ln a_{Ti} = 3.228(1-x_{Ti})^2 + 1.554(x_{Cu})^2 - 1.587x_{Cu}(1-x_{Ti}) + \ln x_{Ti}, \quad (12)$$

式中: x_{Ti} 、 x_{Cu} 分别为合金溶液中 Ti 和 Cu 的摩尔分数。

3.1 Ti 含量对 Ti 活度的影响

采用 Ag—Cu—Ti 钎料连接陶瓷与金属时, 钎料中活性组元 Ti 的活度直接影响陶瓷与钎料的界

面反应, 进而影响钎料对陶瓷的润湿性和结合能力。如果 Ti 的活度比较低, 则钎料与陶瓷之间的化学反应将不充分, 甚至难以进行。要使钎料对陶瓷有良好的润湿能力, 必须保证活性组元有足够的热力学活度。而活性组元的活度与其有效浓度存在密切关系。图 2 是根据式(12)绘制的在 1 223 K 时 Ag—Cu—Ti 合金中 Ti 的有效浓度 x_{Ti} 与其活度 a_{Ti} 之间的关系曲线。由图可见, 活性元素 Ti 的活度随其有效浓度的增加而增大。因此, Ag—Cu—Ti 钎料必须含有足够多的活性元素 Ti, 以保证发生界面反应所需要的 Ti 活度。

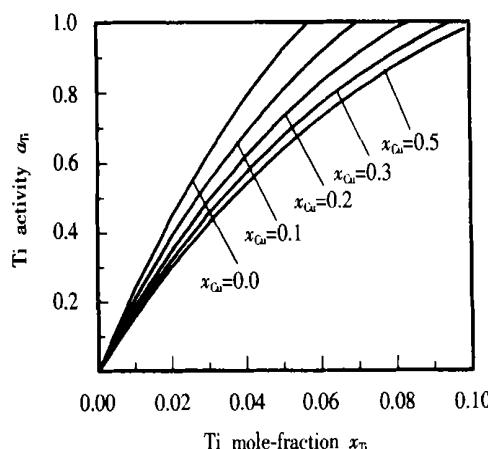


图 2 Ag—Cu—Ti 溶液的 Ti 含量对 Ti 活度的影响(1 223 K)

Fig. 2 Effect of Ti content on Ti activity in Ag—Cu—Ti solution at 1 223 K

然而, 以提高 Ag—Cu—Ti 钎料的 Ti 含量来增大活性组元的活度是有限度的。Ti 含量的增加一方面使 Ti 的活度提高, 另一方面则使钎料的熔点升高、金属间化合物增多、脆性增大、加工成形困难等。因此, 对钎料的 Ti 含量必须加以控制。应采取其它措施使 Ti 在一定的含量下具有较高的热力学活度。

3.2 基体组分对 Ti 活度的影响

除了 Ti 的含量外, 钎料基体组分对 Ti 的活度也有很大影响。由图 2 可见, Ti 含量一定时, 随着 Cu 含量的增加或 Ag 含量的减少, Ti 的活度降低。Ti 的等活度曲线(见图 3)则表明, 在 Cu 含量增加时, 要获得同样的 Ti 活度, 必须相应增加 Ti 的含量。可见, 对于 Ag—Cu—Ti 钎料, Cu 含量的增加有损于 Ti 的活度, 而 Ag 含量的增加则有利于 Ti 的活度。

表 2 列出了 Ag—Cu—Ti 合金与氧化铝基复合陶瓷在氩气保护条件下的润湿试验结果^[3]。不难看出, 合金中 Cu 的含量增加时, 合金—陶瓷的接触角增大, 润湿性下降。对于 Cu 含量最多的 $(\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60})\text{Ti}_{10}$ 合金, 即使 Ti 含量较高, 合金仍然呈

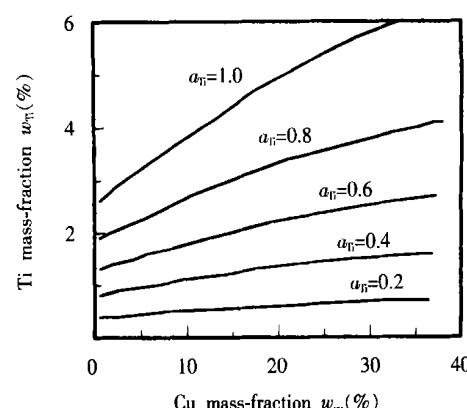


图 3 Ag—Cu—Ti 溶液的 Ti 等活度曲线(1 223 K)

Fig. 3 Ti activity curve corresponding to Ag—Cu—Ti solution at 1 223 K

球形而不润湿陶瓷。试验结果进一步证实提高 Cu 含量对 Ti 的活度会产生不利的影响。

表 2 Ag—Cu—Ti 合金与氧化铝基复合陶瓷 SG4 的润湿性(1 223 K 20 min)

Table 2 Wettability of SG4 * ceramic by Ag—Cu—Ti alloy at 1 223 K for 20 min

Brazing alloy(%)	$(\text{Ag}_{72}\text{Cu}_{28})\text{Ti}_3$	$(\text{Ag}_{60}\text{Cu}_{40})\text{Ti}_3$	$(\text{Ag}_{40}\text{Cu}_{60})\text{Ti}_3$
Contact angle $\theta(^{\circ})$	28	46	180

* Hof-pressed 50 vol % (W, Ti)C/ Al_2O_3

从前面的计算可知, Cu 与 Ti 的作用参数为 -16.14 kJ/mol , Ag 与 Ti 的作用参数为 32.83 kJ/mol 。说明 Cu 与 Ti 之间存在强烈的吸引作用, 而 Ag 与 Ti 之间存在较大的排斥作用。这是 Cu 加入钎料降低 Ti 活度而 Ag 含量增加提高 Ti 活度的主要原因。

3.3 提高 Ti 活度的途径

在 Ag—Cu—Ti 三元合金溶液中, 溶质组元 Ti 的活度不仅与本身的浓度有关, 而且与组元 Cu 的存在有关。Cu 对 Ti 活度的影响可以结合图 4 做进一步分析。当少量 Ti 存在于 Ag 液时, 每个 Ti 原子被一群 Ag 原子所包围, 形成 $\text{Ag}-\text{Ti}$ 键能原子团(图 4a)。因此, Ag 液中的 Ti 在一定条件下具有一定的活度。当 Cu 原子进入 Ag—Ti 溶液时, 由于 Cu—Ti 键能比 Ag—Ti 键能大, 所以围绕在 Ti 周围的 Ag 原子将让出一些位置给 Cu 原子。许多 Cu 原子聚集在 Ti 原子周围, 使 Ti 原子被约束得更加牢固(图 4b)。因而在其它条件相同的情况下, 含 Cu 溶液的 Ti 活度比无 Cu 溶液低。Cu 的含量越高, Ti 原子受约束的程度越严重, 其在溶液中的活度越低。

可以设想, 如果在 Ag—Cu—Ti 溶液中加入某

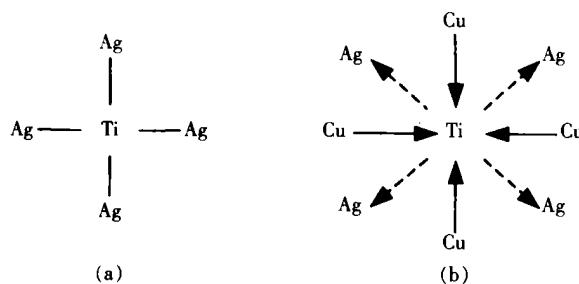


图 4 Ag—Ti 和 Ag—Cu—Ti 溶液的原子分布示意图

Fig. 4 Atomic distribution in (a) Ag—Ti and
(b) Ag—Cu—Ti solutions

种元素 M , 并且 $Cu—M$ 的键能比 $Cu—Ti$ 和 $M—Ti$ 的键能大, 则 Ti 周围的 Cu 原子将趋向于 M 周围, 从而使 Ti 周围的 Cu 原子数减少。这样, 在 Ti 含量不变的情况下, 溶液的 Ti 活度就会增大。当然, M 与 Ti 的键能应尽可能小, 且与溶液中的任何组元都不应形成高熔点化合物或脆性相。

寻找 M 元素的工作极有意义, 不仅能使活性组元 Ti 具有较低的含量和较高的活度, 而且有可能在提高 Cu 含量的同时大大降低贵金属 Ag 的含量。

4 结 论

(1) $Ag—Cu—Ti$ 合金溶液的 Ti 活度随着 Cu 含量的增加而减少, 随着 Ti 含量的增加而增大。 Cu 与 Ti 、 Ag 与 Ti 之间的相互作用能是影响 Ti 活度

[上接第 12 页]

来的, 因此提高标定的精度是提高定位精度的关键。

4 结 论

利用摄像机成像几何关系和弧焊机器人手眼关系建立了一个工件定位系统, 解决了弧焊机器人焊接工件时工件定位问题, 用该方法获得的工件位置信息可以直接下装给机器人控制器, 从而控制弧焊机器人运动, 同时也可以将工件的位置信息传给离线编程系统, 使得离线编程系统在工件定位不准的情况下不需要对工件重新进行离线编程, 为焊接机器人自主焊接奠定了基础。但应指出这种方法是针对平面工件的, 对于空间工件定位问题, 其关键在于工件特征点的提取, 是下一步研究的重点。

的主要因素。

(2) $Ag—Cu—Ti$ 合金溶液中, Ag 与 Ti 之间存在较大的排斥作用, Cu 与 Ti 之间存在强烈的吸引作用。 Ag 与 Cu 、 Ag 与 Ti 以及 Cu 与 Ti 之间的相互作用参数分别为 15.80 kJ/mol 、 32.83 kJ/mol 和 -16.14 kJ/mol 。

参考文献:

- [1] Nakamura M, Shigematsu I. Joining of carbon fiber-reinforced silicon nitride composites with 72Ag—26Cu—2—Ti filler metal [J]. J. Mater. Sci., 1996, 31: 4629~4634.
- [2] Hao H Q, Wang Y L, Jin Z H, et al. Joining of zirconia ceramic to stainless steel and to itself using Ag57Cu38Ti5 filler metal [J]. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(8): 2157~2160.
- [3] 曲仕尧. 氧化铝基复合陶瓷—金属连接界面研究[D]. 天津: 天津大学, 2001.
- [4] 石 霖. 合金热力学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- [5] 傅崇说. 冶金溶液热力学原理与计算[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [6] Paulasto M, Kivilahti J. Metallurgical reactions controlling the brazing of Al_2O_3 with $Ag—Cu—Ti$ Filler Alloys [J]. J. Mater. Res., 1998, 13(2): 343~352.

作者简介: 曲仕尧, 男, 1963 年 1 月出生, 工学博士, 副教授, 山东大学入站博士后。主要从事焊接冶金、新材料连接研究。获山东省科技进步奖 2 项, 发表论文 20 余篇。

Email: shiyoqu@163.com

参考文献:

- [1] Xu L, Oja E, Kultance P. A new curve detection method: randomized Hough transform [J]. Pattern Recognition Letters, 1990, 11(5): 331~338.
- [2] Tsal R Y. A versatile camera calibration technique for high-accuracy 3D machine vision metrology using off-the-shelf TV cameras and lenses [J]. IEEE Journal of R & A, 1987, 3(4): 323~343.
- [3] 李金泉, 陈善本, 吴 林. 一种同时标定摄像机和手眼关系的简便算法 [J]. 上海交通大学学报 (Sup), 2002, 36(12): 114~117.

作者简介: 李金泉, 男, 1971 年出生, 博士研究生。主要从事弧焊机器人焊缝视觉规划和图像处理方面的研究, 发表论文 7 篇。E-mail: iamjq@163.com