

# Ag-Cu-In-Ti 钎料钎焊 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料与 铝合金的接头组织及机理

邹文江, 陈 波, 李文文, 熊华平

(北京航空材料研究院 焊接与塑性成形研究所, 北京 100095)

**摘 要:** 设计了3种 Ag-Cu-In-Ti 钎料, 在 800 °C/10 min 工艺下实现了  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与铝合金的连接。室温下测试了接头的抗剪强度, 通过扫描电镜、电子探针、能谱仪和 X 射线衍射仪分析了接头的微观组织和界面产物。结果表明, 1 号钎料所得接头平均抗剪强度最高, 为 24.1 MPa, 其中 Ti 元素发挥了活性作用而富集在母材两侧的反应层, 与  $\text{SiO}_2$  发生反应为  $\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiSi}_2 + \text{TiO}$ , 伴随反应为  $\text{Ti} + \text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ , 并有一部分以  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  的形式块状分布在钎缝中, 提高了接头的强度。1 号钎料接头产物依次为  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{TiO} + \text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ag}(s, s)/\text{Cu}_3\text{Ti}/\text{Cu}(s, s) \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti} + \text{TiO} \rightarrow \text{Mo}$ 。

**关键词:**  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料; 铝合金; 抗剪强度; 组织; 机理

**中图分类号:** TG 454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)12-0073-04

## 0 序 言

$\text{SiO}_{2f}$  纤维增强  $\text{SiO}_2$  基体的  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料具有抗热冲击性能强、介电性能优良、韧性好、可靠性高和对裂纹缺陷不敏感等优点, 是制备天线罩的一种理想材料<sup>[1]</sup>。在  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复材的实际应用过程中, 往往会遇到与自身或金属的连接问题, 常用的连接方法包括机械连接、粘接和钎焊<sup>[2]</sup>等。机械连接方法虽然简单, 但会使接头复杂化并增加系统的重量, 难以保证气密性, 满足不了某些特殊使用要求; 粘接方法能够满足复杂结构的设计要求, 但是接头耐温能力较差, 难以达到复合陶瓷更高温度的使用要求; 硬钎焊方法一般能大幅提高接头的使用温度, 还能保证接头强度、满足复杂结构设计要求, 所以是连接  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料的可选工艺方案。

关于线膨胀系数相差十几倍甚至几十倍的  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与金属钎焊连接的相关研究报道较少<sup>[3]</sup>, 因此研究  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与铝合金的连接, 无论是推动两者在航空、航天、电子等领域的应用, 还是拓宽线膨胀系数相差极大的异种材料的钎焊研究, 都有重要的意义。

有文献采用 Ag-Cu-In-Ti 钎焊 SiC 陶瓷自身及其与金属钎<sup>[4]</sup>, 但其选用钎料活性元素 Ti 含量很

低, 接头的连接情况并不理想。文中在  $\text{SiO}_2$  陶瓷/金属相关钎焊研究<sup>[5, 6]</sup>的基础上, 向 Ag-Cu-Ti 合金中加入降熔元素 In, 设计了3种成分比例的 Ag-Cu-In-Ti 低熔点合金作为钎料, 用以研究  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与铝合金真空钎焊接头组织及机理。

## 1 试验方法

试验中所使用的材料为  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  陶瓷基复合材料, 铝合金牌号为 TZM, 名义成分为 Mo-(0.4 ~ 0.55)Ti-(0.07 ~ 0.12)Zr-(0.01 ~ 0.04)C。钎料为自行设计的3种 Ag-Cu-In-Ti 合金(成分及固、液相线温度见表1), 通过快淬技术制成厚度约为 50  $\mu\text{m}$  的急冷态箔带。其中, 1 号钎料所含 Ti 元素较高, In 元素较低, 可称为高钛、低铟钎料, 同理 2 号为高钛、高铟钎料, 3 号为低钛、低铟钎料。

表 1 Ag-Cu-In-Ti 钎料化学成分及固、液相线温度  
Table 1 Chemical compositions and melting point of Ag-Cu-In-Ti brazing fillers

编号	元素含量 $w$ (质量分数, %)				固、液相线温度 $T/^\circ\text{C}$	
	Cu	In	Ti	Ag	固相线	液相线
1	15 ~ 26	9 ~ 16	4.1 ~ 6.9	余量	648.8	738.9
2	15 ~ 26	13 ~ 20	4.1 ~ 6.9	余量	640.5	741.0
3	18 ~ 29	9 ~ 16	3.2 ~ 4.0	余量	659.7	734.4

相关文献表明, 在被焊陶瓷表层加工出梯度结

构能有效缓解陶瓷/金属接头的残余热应力<sup>[7]</sup>,故文中采用机械的方法在  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料表层加工出沟槽并填入钎料以降低焊后接头的残余热应力. 在  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  试块表面开出宽 0.4 ~ 1.0 mm、深 1.0 ~ 2.0 mm 的窄槽,将顶部加工成圆弧的钼合金试块搭接在  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  开槽的面上,搭接面积约为 8 mm × 5 mm,两层 Ag-Cu-In-Ti 钎料铺展在被焊面,槽中填满钎料,图 1 为搭接接头示意图.

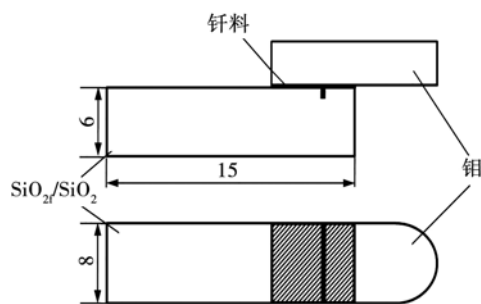


图 1  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ -Mo 合金搭接接头示意图 (mm)

Fig. 1 Lap joint diagram of  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  composite to Mo alloy

试样在装配前用砂纸对被焊面进行打磨,打磨后将母材与钎料置于丙酮中进行超声清洗并吹干. 将装配好的样品置于真空炉中以 10 °C/min 的加热速度升温至钎焊温度,炉内热态真空度不低于  $1.0 \times 10^{-2}$  Pa,保温结束后再随炉冷却到室温. 对连接所得到的试样进行室温抗剪强度的测试,并通过电子探针 (EPMA)、能谱仪 (EDS) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 分析了接头的微观形貌及界面反应产物.

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 接头强度

根据表 1 中钎料的固、液相线温度选择钎焊工艺为 800 °C/10 min,所得接头的抗剪强度见图 2,其中,1 号钎料(高钛、低钨)所得接头的平均抗剪强度最高且数据最为集中,为 24.1 MPa;2 号钎料(高钛、高钨)所得接头平均抗剪强度为 23.3 MPa;3 号钎料(低钛、低钨)所得接头平均抗剪强度为 20.4 MPa. 对比发现,适当增加钎料中 Ti 元素的含量有利于提高钎焊接头的抗剪强度,此外 2 号接头抗剪强度虽然与 1 号接近,但数据比 1 号分散许多,这可能是 In 元素含量较多且与其它元素熔点差距大,导致钎料均匀性较差,从而性能波动大.

观察各个接头剪切试验后的断口形貌,发现钎焊接头均断裂在钎料与  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料的界面

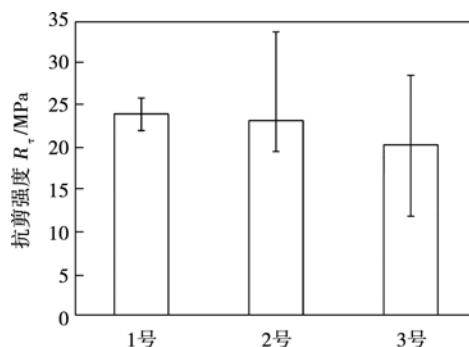


图 2 1 号、2 号及 3 号钎料对应接头的抗剪强度

Fig. 2 Shear strength of joins brazed with No. 1, 2, 3 brazing fillers

处,即钎料与被焊  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  的界面是连接接头的薄弱环节.

### 2.2 接头微观组织及相组成

3 种 Ag-Cu-In-Ti 钎料钎焊  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与钼合金所得的接头微观组织如图 3 所示,可以看出 3 种接头中钎料都与两侧母材结合良好,接头中靠近  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧均形成了具有一定厚度的反应层,靠近钼合金侧也分布着一些灰色的反应扩散层. 1 号钎料所得接头与两侧母材结合最为致密,钎缝为白色基体中分布着大量的深灰和浅灰色块状相, $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧反应层厚度大约为 5  $\mu\text{m}$ ,钼合金侧的灰色相较为浓密. 2 号钎料所得接头钎缝中的灰色相明显减少,且没有深灰色的块状相出现, $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧反应层厚度大约为 3  $\mu\text{m}$ ,钼合金侧的灰色相比 1 号略微减少. 3 号钎料所得接头组织主要以白色基体为主,灰色相变得更少,且  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧反应层厚度减小到 1  $\mu\text{m}$  左右,钼合金侧的灰色相十分零散、稀少.

图 4 为与图 3a 相对应的钎缝处元素面分布能谱,其中  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与钼合金接头界面的白色区域主要含 Ag, In 两种元素,而灰色相主要含 Cu 和 Ti 元素. 图 5 为与图 3b, c 相对应的钎缝处 Ti 元素的面分布,与图 4d 对比发现,1 号钎料所得接头  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧 5  $\mu\text{m}$  厚的反应层为富钛相并含有一定量的 Cu 元素,2 号和 3 号钎料所得的富钛相宽度依次变窄. 1 号钎料接头在钎缝中心区域分布着大量 Ti 元素,而 2 号和 3 号钎料接头在钎缝中心区域基本没有 Ti 元素的存在,2 号钎缝 Ti 元素富集在母材两侧界面,3 号钎缝 Ti 元素仅主要出现在  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧的界面反应层.

对图 3a 中各特征区域进行 EPMA 分析,得到各区域的元素含量见表 2. 结合图 4 中的元素面分布

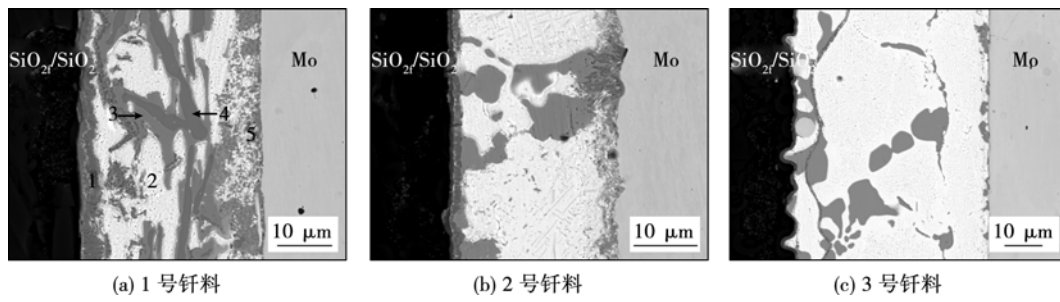


图 3  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  复合材料-钼合金钎焊接头显微组织

Fig. 3 Microstructure of  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$ -Mo alloy joints

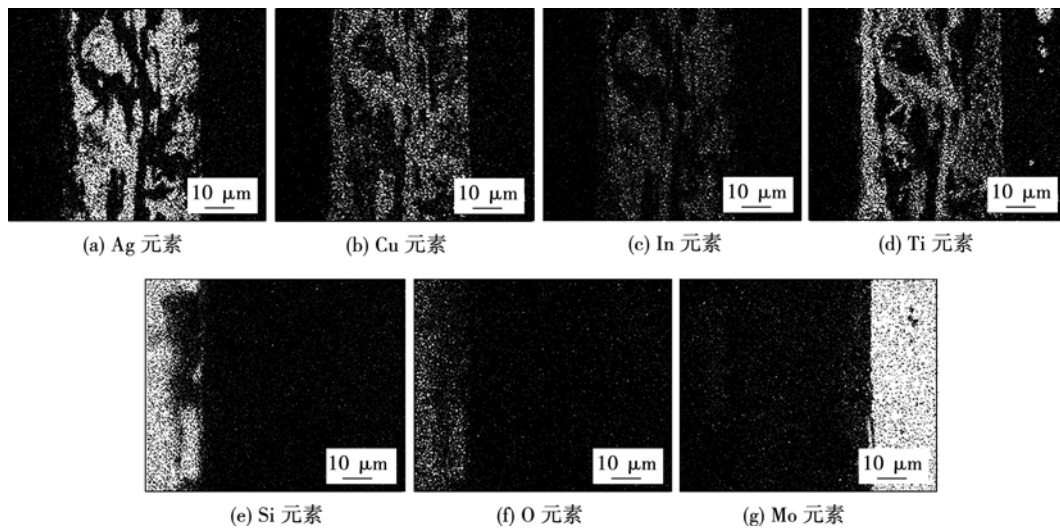
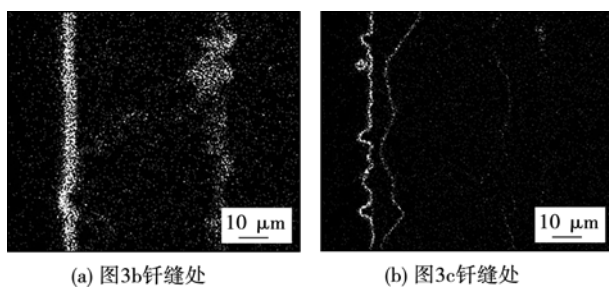


图 4 对应图 3a 中各元素的面分布

Fig. 4 Area distribution maps of elements within joint brazed with No.1 brazing filler (Fig. 3a)



(a) 图3b钎缝处

(b) 图3c钎缝处

图 5 Ti 元素的面分布

Fig. 5 Area distribution maps of element Ti

表 2 对应图 3a 中特征区域的 EPMA 分析结果

Table 2 EPMA analyzed results of microzones marked in Fig. 3a

微区	元素含量 $a$ (原子分数, %)							推断物相
	Ag	Cu	In	Ti	Si	O	Mo	
1	1.6	34.1	1.7	41.7	6.3	14.7	—	Cu-Ti, Ti-Si, Ti-O
2	75.4	8.9	1.1	0.5	—	14.1	—	Ag(s, s)
3	7.0	71.6	0.1	19.1	—	2.2	—	Cu(s, s)
4	1.4	60.4	—	35.1	—	3.1	—	Cu-Ti
5	2.7	49.6	1.8	28.3	—	17.6	0.1	Cu-Ti, Ti-O

和表 2 中的数据可得 1 区有 Cu, Ti, Si 和 O 元素的富集, 推测生成了 Cu-Ti 相、Ti-Si 相和 Ti-O 相; 2 区的白色基体主要含 Ag 元素, 判断应为银基固溶体; 浅灰色 3 区主要由 Cu, Ti 和 Ag 元素组成, 由于铜占 70% 以上, 推断为铜的固溶体; 深灰色 4 区由 Cu 和 Ti 两种元素组成, 推测该区物质为 Cu-Ti 相; 钼合金侧的扩散反应层 5 区是比 1 区更为稀疏的浅灰相, 主要元素为 Ti, Cu 和 O, 故其所含相可能为 Cu-Ti 相和 Ti-O 相。

对 1 号钎料试样的剪切断口进行了 XRD 分析, 所得结果见图 6, 可以看出 1 区所含物相为  $\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ ,  $\text{TiO}$  和  $\text{TiSi}_2$ 。由此可见, 钎焊时 Ti 元素向  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  复合材料表面富集, 与  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  发生反应的化学式为  $\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{TiSi}_2 + \text{TiO}$ 。同时从  $\text{SiO}_2$  中分解出来的 O 元素还可以进一步与钎料中的铜和钛发生如下反应  $\text{Ti} + \text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ 。

2 区作为钎缝的基体是由银的固溶体组成, 其中固溶了少量的 Cu, In 和 O 元素; 图 3a 中浅灰色的

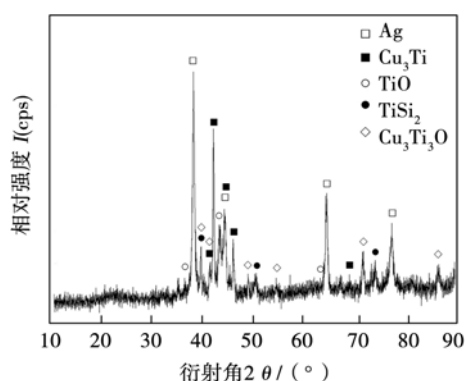


图 6 1 号钎料所得试样剪切断面 XRD 分析结果

Fig. 6 XRD spectra of the fractured surface of joint brazed with No. 1 brazing filler

3 区域是铜基固溶体,深灰色的 4 区的 Cu-Ti 相为  $\text{Cu}_3\text{Ti}$ ;钎合金侧的 5 区与  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料侧的 1 区成分类似,但不含 Si 元素,所含相为  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  和  $\text{TiO}$ 。

综上可以得出 1 号钎料在  $800\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$  工艺下所得接头中从  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料到钎合金之间的产物组成依次为  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{TiO} + \text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ag}(s,s)/\text{Cu}_3\text{Ti}/\text{Cu}(s,s) \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti} + \text{TiO} \rightarrow \text{Mo}$ 。

从上面的分析可知,1 号钎料所得钎缝中的 Ti 元素不仅部分富集在母材两侧的反应层中,而且还有部分以  $\text{Cu}_3\text{Ti}$  的形式块状分布在整个钎缝的基体中,从而提高了整个钎缝的强度。文献表明,钛在液态银、铜、钢中的溶解焓分别为  $-55$ ,  $-78$  和  $-46\text{ kJ/mol}$ <sup>[8]</sup>,可见钛在钢中应具有最大的活度,因此焊接过程中在钢含量较高的 2 号钎料中,钎料熔化后活性元素 Ti 相比于 1 号钎料更容易发挥其活性作用而向被焊的  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料表面富集,而在钎料层中没有明显的富集,这正与图 5a 的面扫描结果相符合。2 号钎料的 Ti 元素对钎缝基体的强化作用减弱,这可能是 2 号钎料接头抗剪强度数据稳定性不如 1 号钎料的原因。

### 3 结 论

(1) 在  $800\text{ }^\circ\text{C}/10\text{ min}$  工艺下采用 1 号钎料 Ag-(15~26)Cu-(9~16)In-(4.1~6.9)Ti 所得到的接头平均抗剪强度最高,达到  $24.1\text{ MPa}$ 。

(2) 活性元素 Ti 与  $\text{SiO}_2$  发生反应  $\text{Ti} + \text{SiO}_2 \rightarrow$

$\text{TiSi}_2 + \text{TiO}$ ,从  $\text{SiO}_2$  分解出来的 O 元素进一步与钎料中的铜和钛发生反应  $\text{Ti} + \text{Cu} + \text{O} \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ 。

(3) 1 号钎料所得接头的产物组成依次为  $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{TiO} + \text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ag}(s,s)/\text{Cu}_3\text{Ti}/\text{Cu}(s,s) \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti} + \text{TiO} \rightarrow \text{Mo}$ 。

### 参考文献:

- [1] Xu C M, Wang S W, Huang X X, *et al.* Processing and properties of unidirectional  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  composites [J]. *Ceramics International*, 2007, 33: 669–673.
- [2] 张大磊, 仝钧雷, 张丽霞, 等.  $\text{Cu-25Sn-10Ti}$  活性钎焊  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与 Invar 合金 [J]. *焊接学报*, 2014, 35(3): 53–56.  
Zhang Dalei, Qi Junlei, Zhang Lixia, *et al.* Active brazing of  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  and Invar alloy using Cu-25Sn-10Ti filler alloy [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2014, 35(3): 53–56.
- [3] 陈 波, 熊华平, 毛 唯.  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料与 TC4,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$  的钎焊 [J]. *材料工程*, 2012(2): 41–45.  
Chen Bo, Xiong Huaping, Mao Wei. Joining of  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  composite to TC4,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  and  $\text{TiAl}$  [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(2): 41–45.
- [4] Schwartz M M. *Ceramic Joining* [M]. Ohio: ASM International, 1990.
- [5] 刘 多, 张丽霞, 何 鹏, 等.  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  glass ceramic to TC4 alloy [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2009, 30(2): 117–120.
- [6] Liu H B, Zhang L X, Liu D, *et al.* Interface microstructure analysis of  $\text{SiO}_2$  glass ceramic and Ti-6Al-4V alloy joint brazed with Ti-Zr-Ni-Cu alloy [J]. *Materials Science and Technology*, 2010, 26(2): 188–192.
- [7] 熊华平, 吴世彪, 陈 波, 等. 缓解陶瓷/金属连接接头残余热应力的方法研究进展 [J]. *焊接学报*, 2013, 34(9): 107–112.  
Xiong Huaping, Wu Shibiao, Chen Bo, *et al.* Progress of methods for decreasing thermal stresses in ceramic/metal joints [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2013, 34(9): 107–112.
- [8] Miedema A R, Boer F R, Boom R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys [J]. *Calphad*, 1977, 1(4): 341–359.

**作者简介:** 邹文江,男,1988 年出生,硕士,助理工程师。主要从事钎焊及扩散焊技术研究。Email: 1140zwj@163.com

**通讯作者:** 熊华平,男,研究员。Email: xionghuaping69@sina.cn