

# Ag-Cu-In-Ti 钎料钎焊 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料与 钼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 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料与钼合金的连接。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 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O} + \text{TiO} + \text{TiSi}_2 \rightarrow \text{Ag}(\text{s}, \text{s})/\text{Cu}_3\text{Ti}/\text{Cu}(\text{s}, \text{s}) \rightarrow \text{Cu}_3\text{Ti} + \text{TiO} \rightarrow \text{Mo}$ 。

**关键词:**  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料; 钼合金; 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 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料与钼合金的连接,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钼<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 $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ 复合材料与钼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,钼合金牌号为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 μm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/°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

收稿日期: 2015-03-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5990522, 50475160, 51275497, 5140105004)

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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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。

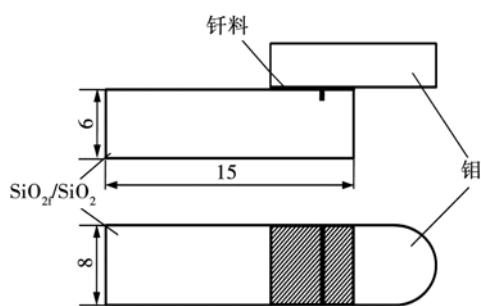


图 1  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$ -Mo 合金搭接接头示意图 (mm)

Fig. 1 Lap joint diagram of  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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、低钢)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、高钢)所得接头平均抗剪强度为 23.3 MPa; 3 号钎料(低钛、低钢)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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  复合材料的界面

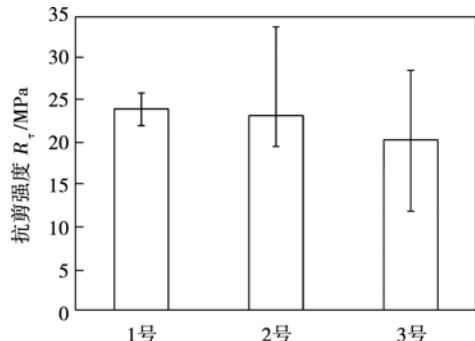


图 2 1 号、2 号及 3 号钎料对应接头的抗剪强度

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

处, 即钎料与被焊  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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,  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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,  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_{2\text{f}}/\text{SiO}_2$  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

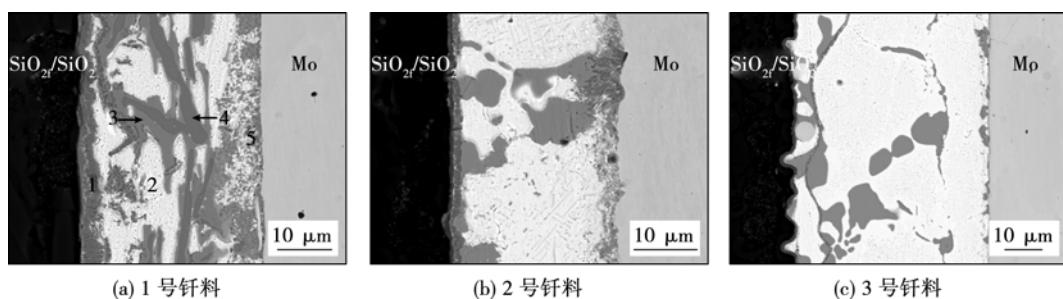
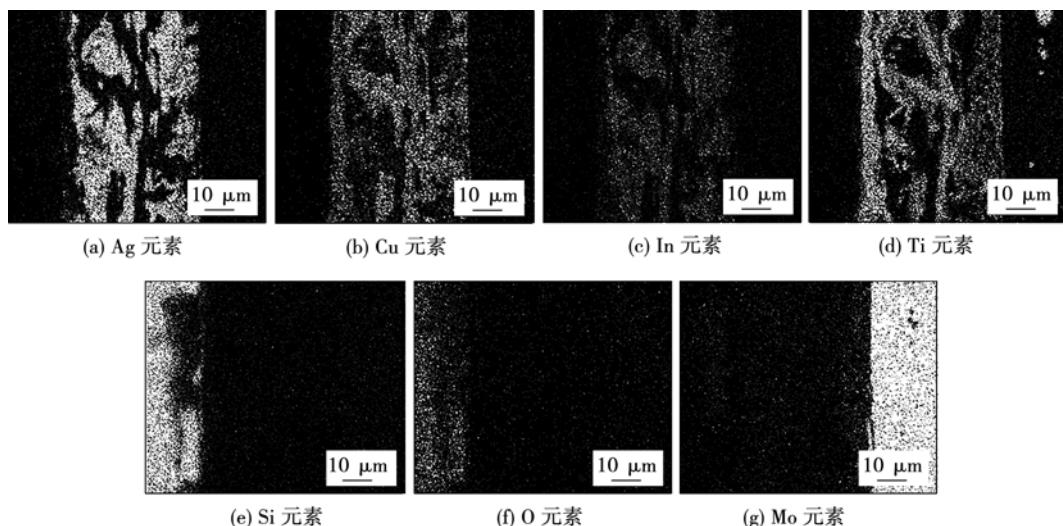
图 3  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料 - 钼合金钎焊接头显微组织Fig. 3 Microstructure of  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$ -Mo alloy joints

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)

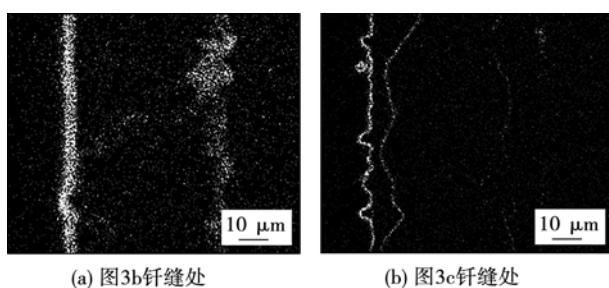


图 5 Ti 元素的面分布

Fig. 5 Area distribution maps of element Ti

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。

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

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  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  复合材料表面富集, 与  $\text{SiO}_{2f}/\text{SiO}_2$  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

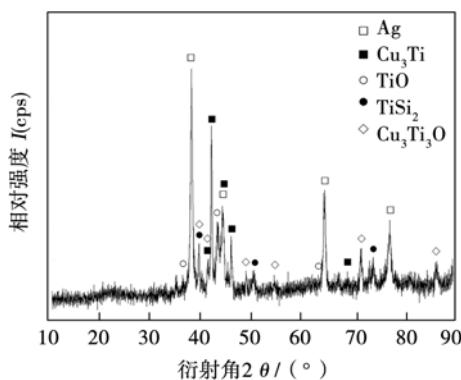


图6 1号钎料所得试样剪切断口XRD分析结果

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Cu<sub>3</sub>Ti;钼合金侧的5区与SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub>复合材料侧的1区成分类似,但不含Si元素,所含相为Cu<sub>3</sub>Ti和TiO。

综上可以得出1号钎料在800℃/10 min工艺下所得接头中从SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub>复合材料到钼合金之间的产物组成依次为SiO<sub>2</sub>→Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O+TiO+TiSi<sub>2</sub>→Ag(s,s)/Cu<sub>3</sub>Ti/Cu(s,s)→Cu<sub>3</sub>Ti+TiO→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Cu<sub>3</sub>Ti的形式块状分布在整個钎缝的基体中,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 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SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub>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℃/10 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 MPa。

(2) 活性元素Ti与SiO<sub>2</sub>发生反应Ti+SiO<sub>2</sub>→

TiSi<sub>2</sub>+TiO,从SiO<sub>2</sub>分解出来的O元素进一步与钎料中的铜和钛发生反应Ti+Cu+O→Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O。

(3) 1号钎料所得接头的产物组成依次为SiO<sub>2</sub>→Cu<sub>3</sub>Ti<sub>3</sub>O+TiO+TiSi<sub>2</sub>→Ag(s,s)/Cu<sub>3</sub>Ti/Cu(s,s)→Cu<sub>3</sub>Ti+TiO→Mo。

### 参考文献:

- [1] Xu C M, Wang S W, Huang X X, et al. Processing and properties of unidirectional SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub> composites [J]. Ceramics International, 2007, 33: 669~673.
- [2] 张大磊,亓钧雷,张丽霞,等. Cu-25Sn-10Ti活性钎焊SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub>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 SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub> 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. SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub>复合材料与TC4,Ti<sub>3</sub>Al,TiAl的钎焊[J]. 材料工程, 2012(2): 41~45.  
Chen Bo, Xiong Huaping, Mao Wei. Joining of SiO<sub>2f</sub>/SiO<sub>2</sub> composite to TC4, Ti<sub>3</sub>Al and 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. SiO<sub>2</sub>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 SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> 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