银基钎料真空钎焊钛/钢接头组织与性能研究

元琳琳^{1,2},李 彬¹,王 冉¹,祁 宇¹,焦 磊¹,齐岳峰² (1. 北京有色金属与稀土应用研究所,北京 100012; 2. 北京市电子信息用新型钎焊材料工程技术研究中心,北京 100012)

摘 要:采用 Ag-28Cu 银基钎料对钛/钢进行真空钎焊。研究钛/钢钎焊接头的拉剪强度、界面微观 组织演变与断裂行为的特征,确定不同钎焊工艺对接头拉剪强度和成分分布的影响。结果表明,钛 /钢结合界面形成不同的金属间化合物,如 CuTi、CuTi₂、Cu₄Ti₃、FeTi 等,并且接头微观组织对钎 焊试样的拉剪强度有显著影响。接头最高拉剪强度可达 100 MPa。不同钎焊条件下断口形貌发生变 化,但断裂都是发生在钛/银基合金界面上。

关键词: 银基钎料; 真空钎焊; 钛; 钢

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2017)S1-0001-06

Microstructure and Properties of Vacuum Brazed Titanium/Steel Joints Using Silver-based Filler Metal

YUAN Linlin^{1, 2}, LI Bin¹, WANG Ran¹, QI Yu¹, JIAO Lei¹, QI Yuefeng²

(1. Beijing Non-ferrous Metals and Rare Earth Research Institute, Beijing 100012, China;

2. Beijing Engineering Research Center of New Brazing Materials for Electronic Information, Beijing 100012, China)

Abstract: The Ag-28Cu silver-based filler metal was used to vacuum braze titanium/steel joints. The tensile-shear strength, microstructure and the fracture morphology of brazed joints were investigated and the effects of the different process parameters on the tensile-shear strength and the component distribution were identified. The results show that the different intermetallic compounds such as CuTi, CuTi₂, Cu₄Ti₃ and FeTi were formed in the titanium/steel interface. It was observed that the microstructures of joints have considerable effect on the tensile-shear strength of the brazed samples. The peak value of the tensile-shear strength reached to 100 MPa. All of the fracture paths after the tensile-shear tests occurred in the interface between titanium and silver-based interlayer in spite of different the fracture morphologies. **Key words:** silver-based filler metal; vacuum brazing; titanium; steel

钛及钛合金的比强度、比刚度高,抗腐蚀性能、高温力学性能、抗疲劳和蠕变性能良好,具有优良的综合性能,是一种具有发展潜力和应用前景的新型结构材料。随着钛及其合金在航天、航空、军事、化工等广泛应用,钢具有足够的强度和塑性,在许多酸碱盐溶液中化学性能稳定。钛/钢异种连接逐步得到关注,并已应用在原子能发电、航空、运输及化工领域中^[14]。然而,获得可靠的钛/钢接头极其困难,因为钛在钢中溶解度不佳,易形成大量脆性

金属间化合物,如 FeTi 和 Fe₂Ti,导致接头的结合 性能不良^[5]。

目前钛合金与钢连接的主要方法有扩散连接、 爆炸焊及钎焊^[6]。与扩散连接和爆炸焊相比,钎焊 由于钎料熔化与母材发生润湿反应,接头残余应力 较低,且在连接过程中结合区域所需压力低,可以 获得良好的钛/钢接头。

银基钎料本身具有高强度、塑性好等优点,并 且熔点适中、蒸汽压低、润湿性好、焊接接头强度

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家科技部支撑项目(2017YFB0305700)。

第一作者:元琳琳,女,博士,工程师,研究方向:材料加工工程。E-mail: 333sunny333@163.com

高,耐腐蚀性优良,可用于钎焊大部分有色金属和 几乎所有的黑色金属,是目前电子工业中的主要贵 金属钎焊材料^[7-8]。其中,Ag-28Cu合金是常用的电 子焊料,使用时对织构和力学性能没有任何要求。 Ag-28Cu共晶钎料熔点低,只有779℃共晶成分的钎 料熔点以上的流动性好,没有结晶间隙,所形成的 焊缝导热性和导电性较好,在电真空器件制造上, 它的使用量占焊料量的80%以上^[9]。

本文选用Ag-28Cu合金作为钎料钎焊工业纯钛 与低碳钢,为避免有害杂质如氧和氮的入侵,钛/ 钢合金连接在真空环境中进行。通过改变钎焊工艺 参数,研究钎焊时间、钎焊温度对接头微观结构和 力学性能的影响。

1 实验

本研究中母材分别为1.5 mm厚的工业纯钛和2 mm厚的低碳钢(化学成分如表1所示)。中间层选用 ≠50 µm的 Ag-28Cu 合金。将试样切割为10×10 mm, 用于钎焊结合界面微观结构观察。用于拉剪实验的 试样尺寸为 20×40 mm。钎料与母材用不同级别的 SiC 砂纸打磨直到 1000 级以上,并且在钎焊前用丙 酮进行超声波清洗 5 min,去除油脂与氧化膜。 拉剪实验如图1所示。钎料置于母材中间,接 头搭接宽度为2mm,用自制不锈钢夹具固定。

表1 母材名义化学成分(质量分数)

Tab.1 Mass fraction of the parent materials									/%
Alloy	Ti	Fe	С	Si	Mn	Р	S	Ν	0
CP-Ti	Bal.	0.1	0.02	_	_	—	_	0.01	0.88
0235		Bal.	0.018	0.15	0.55	0.016	0.02		



图1 钎焊接头示意图



为了避免发生氧化,实验在真空钎焊炉中进行, 真空度小于 10⁻³ MPa。随后以 10℃/min 的速度升温 至实验温度,加热到预定的时间和温度后冷却到室 温,工艺曲线如图 2 所示。将这些工艺分别标记为 (a).850℃-5 min; (b).750℃-10 min→850℃-5 min; (c).850℃-10 min; (d).750℃-10 min→850℃-10 min; (e).850℃-30 min;及(f).750℃-10 min→ 850℃-30 min。



图 2 钎焊工艺曲线 Fig.2 The brazing temperature and time profile of samples

用标准的抛光技术和侵蚀方法对钛/钢接头横 截面进行处理,钛侧用 HF-H₂O 混合液侵蚀,低碳 钢侧用 4%HNO₃ 酒精溶液侵蚀。利用带有能量分散 分光仪(EDS)的扫描电镜(Zeiss Ultra 55)观察接头的 微观结构,并确定接头上的化学浓度分布。为了确 定接头的力学性能,在拉伸试验机(CMT4105)上进 行室温下的拉伸,拉伸速度为 0.5mm/min。XRD 用 来确定剪切试验后接头断面上的相组成。

2 结果与讨论

850℃钎焊保温 5 min 时接头的 SEM 二次电子 图像见图 3。Ag-28Cu 钎料合金为典型的 Ag-Cu 共 晶结构,850℃-5min 条件下钎焊,接头结合区域仍

保留共晶结构,如图 3(a)所示,Ag-28Cu 钎料与钛 基体之间出现明显的反应层。对接头进行 EDS 线扫 描,结果见图 4。可知母材中的钛元素向钎料合金 中发生扩散,与钎料中的 Cu 发生反应,生成不同 的 Cu-Ti 金属间化合物。Ti 元素向中间层的扩散明 显高于 Fe 元素。750℃-10 min→850℃-5 min 条件 下,由图 3(b)可知,接头结合区域中的 Ag-Cu 共晶 结构消失,取而代之的是大面积的亮白色区域和一 些暗色的连续的反应层。



(a). 850°C-5 min; (b). 750°C-10 min→850°C-5 min
 图 3 钎焊接头微观结构 Fig.3 SEM microstructures of brazed joints



图 4 750℃-10 min→850℃-5 min 钎焊接头 EDS 线扫描 Fig.4 EDS line scanning result of the joint brazed at 750℃-10 min→850℃-5 min

通常钎焊过程由以下3步组成:1) 钎料随温度

升高而熔化; 2) 母材向钎料中熔解; 3) 随着冷却 钎料凝固。根据上述分析可知,钎焊接头中的成分 主要由 Ag、Cu 和 Ti 元素组成,Fe 在钎料中的溶解 度很低。根据 Ag-Cu-Ti 三元合金相图^[10]可知随着 液相冷却的一系列相关反应如下(HT 为高温相):

$$L \leftrightarrow Cu_{4}Ti_{3} (\sim 850 ^{\circ}C)$$
(1)

$$L+Cu_{4}Ti_{3} \leftrightarrow (Ag)+Cu_{3}Ti_{2}(HT) (843 ^{\circ}C)$$
(2)

$$L+Cu_{3}Ti_{2}(HT) \leftrightarrow (Ag)+Cu_{4}Ti(HT) (808 ^{\circ}C)$$
(3)

$$L+Cu_{4}Ti \leftrightarrow (Ag)+(Cu) (783 ^{\circ}C)$$
(4)

钎焊保温时间为 10 min 时,接头的微观结构如 图 5 所示,母材钛侧与钎料之间出现了明显不同的 反应层。

由图 5 可见,850℃-10 min 时,靠近 Q235 侧的 Ag-Cu 共晶区域分散着富银相以及含有少量 Ti 的 Cu 固溶体,并未观察到 Fe 与其他元素形成化合



(a). 850℃-10 min; (b). 750°C-10 min→850°C-10 min 图 5 钎焊接头微观结构 Fig.5 SEM microstructures of brazed joints

物(图 5(a))。750℃-10 min→850℃-10 min 钎焊时, 共晶区域消失(图 5(b)),出现大片亮白色富 Ag 相, 这是因为 Cu-Ti 金属间化合物的产生消耗了钎料中 大量的铜,因此导致富 Ag 相的产生。

钎焊保温时间为 30 min 时,钎焊接头微观结构 见图 6。



(a). 850℃-30 min; (b). 750°C-10 min→850℃-30 min 图 6 钎焊接头微观结构 Fig.6 SEM microstructures of brazed joints

由图 6 可见, 850℃-10 min 钎焊接头中间层中 富 Ag 相靠近 Ti 侧方向迁移, Cu-Ti 化合物在钎焊 区域更小且更分散。值得注意的是,该工艺下在 Q235 侧附近发现了 FeTi+Cu 金属间化合物。这可 能是由于钎焊时间较长。有文献报道,使用 Ag-30Cu 钎焊 Ti 与 304 不锈钢时, 在较高钎焊温度和较长钎 焊时间下可观察到 FeTi 相。钎焊温度和钎焊时间对 于该相形成起着重要作用^[11]。根据 Van Beek 等^[12] 的 Fe-Ti-Cu 三元合金相图,约 38%的 Cu 可以溶解 到 FeTi 中。750℃-10 min→850℃-10 min 钎焊接头 微观结构发生明显变化,出现树枝状深色区域,这 与 850℃-10min 时类似。随着保温时间的增长, Cu 向 Ti 中的迁移降低了共析反应温度。在冷却过程 中, 通过 β-Ti 分解, 形成薄的 α-Ti/β-Ti 层, 这与之 前的报道相一致^[13]。钎焊保温 30 min 与保温 5 min 相比, 钎料合金中 Cu 元素向母材 Ti 侧扩散增多。 根据 Ti-Cu 二元合金相图可知^[14],大量的 Cu 不溶 于 α-Ti 但溶于 β-Ti, 且最大溶解度(摩尔分数)接近 13%。

不同钎焊工艺条件下接头的拉剪结果如图 7 所示。从图 7 结果可看出钎焊升温过程和钎焊保温时间对接头拉剪性能具有显著影响。试样在 750℃-10 min→ 850℃-5 min 时获得最高拉剪力 100 MPa,最低强度则为在 850℃-30min 钎焊时的 57 MPa。可知采用 Ag-28Cu 钎料在 850℃钎焊钛钢接头时,相同升温过程时,随着钎焊时间的增长,接头强度逐渐降低。钎焊保温时间为 5 min 的接头强度明显高于钎焊时间为 30 min 的强度。这是由于随着保温时间增长,在扩散层中形成了更多的脆性金属间化合物,



致使接头强度降低。钎焊时间相同时,在 750℃即 Ag-28Cu共晶温度之前保温 10 min 的接头强度要高 于直接加热到钎焊温度并保温的接头强度。这是因 为在钎料共晶点前进行保温,能促使系统达到热力 学平衡。待到钎料共晶反应温度时,反应发生的更 完全。

此外,还可看出中间层中金属间化合物的体积 分数随着钎焊保温时间增长有所提高。这不利于提 高钎焊接头的拉剪强度。实际上,钎焊时间为30 min 的试样接头剪切强度要低于5 min 时的。因此,除 了金属化合物的种类和形态,它们在钎焊区域中的 体积分数和分布对接头剪切强度的影响也很大。

为直接确定钎焊接头断口表面上的成分,利用 XRD 对拉剪实验后钛侧断裂表面进行分析,如图 8 所示。



(a). 850℃-5 min; (b). 750℃-10 min→850℃-5 min; (c). 850℃-10 min; (d). 750℃-10 min→850℃-10 min; (e). 850℃-30 min; (f). 750℃-10 min→850℃-30 min
 图 8 不同工艺接头钛侧断裂面 XRD 分析 Fig.8 XRD spectra on titanium fracture surfaces for joint brazed of different conditions

图 8 中,在所有试样上观察到 Ag 和 Ti,以及 不同种类的 Cu-Ti 化合物,如 CuTi、Cu₂Ti、Cu₄Ti 等。此外,850℃-30 min 的试样断口除 Cu-Ti 化合 物外还存在 FeTi 相。Cu₄Ti₃在钎焊时间为 10 min 时才观察得到。

拉剪实验后,接头微观断口形貌如图9所示。 图9中,850℃-5 min接头断口为韧窝-解理和撕裂 区域混合,750℃-10 min→850℃-5 min 接头断面呈 韧窝状,说明该工艺条件下接头有一定的韧性,断 裂属于韧性断裂。钎焊工艺为 750℃-10 min→850 ℃-10 min 时,裂纹形貌为撕裂地貌与解理结构混合 状,这是由于接头区域内含有 Ag 固溶体较多。撕 裂过程在纳米尺度发生作用。其余各工艺下的断口 裂纹图案为准解理平面。值得注意的是,所有钎焊 工艺下,断裂都发生在母材 Ti 和钎料界面。这可解 释为 Cu-Ti 脆性金属间化合物的行成对接头剪切强 度产生了不良影响。解理断裂裂纹的脆性是由于接 头上脆性的 Cu-Ti 相引起,并沿着脆性相界面传播。



(a). 850℃-5 min; (b). 750℃-10 min→850℃-5 min; (c). 850℃-10 min; (d). 750℃-10 min→850℃-10 min; (e). 850℃-30 min; (f). 750℃-10 min→850℃-30 min
 图 9 不同工艺条件钎焊接头断口形貌 Fig.9 Fracture morphology observations of the joints bonded under different conditions

3 结论

本文研究采用 Ag-28Cu 钎料真空钎焊钛/钢接 头的微观结构演变,剪切强度以及断口形貌。得到 结论主要如下:

1) 直接升温到钎焊温度保温,钎焊后接头结合 区域可观察到Ag-Cu共晶结构,增加中间保温过程, 母材与钎料之间的反应更加充分,Cu-Ti 金属间化 合物的形成消耗了 Ag-Cu 共晶合金中更多的 Cu, 导致钎焊区域中共晶结构逐渐消失。母材中 Ti 元素 向中间层中扩散较为明显。

2) 通过对比分析发现,钎焊时间为 5min 的试 样拉剪强度高于钎焊时间为 30min 的。在低于钎料 熔点的 750℃保温 10min 的试样拉剪强度高于直接 升温到 850℃钎焊的试样。750℃-10min→850℃ -5min 接头拉剪强度最高,这是由于断裂发生在中 间层 Ag 固溶体含量较大的区域。

3) 本文研究的所有工艺条件下,钎焊接头上都 会形成大量的 Cu-Ti 脆性金属间化合物。断裂发生 在钛/银基钎料界面区域。

参考文献:

- 王科. 钛合金制备方法的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(2): 143-146.
 WANG K. Progress in manufacture of titanium alloy[J]. Materials review, 2014, 28(2): 143-146.
- [2] 任勇强,谢振家,尚成嘉. 低碳多相钢的组织调控与力 学性能[J]. 北京科技大学学报, 2013, 35(5): 592-600.
 REN Y Q, XIE Z J, SHANG C J. Microstructure regulation and mechanical properties of low-carbon multiphase steels[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2013, 35(5): 592-600.
- [3] 祝要民,李青哲,邱然锋,等. 钛/钢异种金属焊接的研 究现状[J]. 电焊机, 2016, 46(11): 78-82.
 ZHU Y M, LI Q Z, QIU R F, et al. Researching status of dissimilar metal welding of titanium and steel[J]. Electric welding machine, 2016, 46(11): 78-82.
- [4] 张鹏贤,李慧芳. 钛/钢异种金属感应钎焊钎料及其工 艺性能的研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(11): 212-217.
 ZHANG P X, LI H F. Brazing filler metal and high-frequency induction brazing of titanium alloy and stainless steel[J]. Hot working technology, 2013, 42(11): 212-217.

[5] 王宽,朱海平,宋振莉,等.钛钢复合板界面特征研究

述评[J]. 功能材料, 2017, 4(48): 04025-04032.

WANG K, ZHU H P, SONG Z L, et al. Review on characteristics of interface of titanium clad steel plate[J]. Journal of functional materials, 2017, 4(48): 04025-04032.

- [6] 许天才, 彭晓东, 姜军伟, 等. 钛合金连接异种材料新 技术的研究应用[J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 711-719.
 XU T C, PENG X D, JIANG J W, et al. Progress in welding of titanium alloy and dissimilar materials[J]. Chinese journal of rare metals, 2014, 38(4): 711-719.
- [7] 廖行,黄尚宇,王苇,等. Ag40Cu23Zn31In4Ni2 银基钎 料新加工工艺及其组织性能研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(23): 21-25.

LIAO X, HUANG S Y, WANG W, et al. Study on new processing technology and structure properties of Ag40Cu23Zn31In4Ni2 silver-based solder[J]. Hot working technology, 2016, 45(23): 21-25.

- [8] 陈登权,李伟,罗锡明,等. 电子工业用金基和银基中 温钎料的研究进展[J]. 贵金属, 2009, 30(3): 62-67.
 CHEN D Q, LI W, LUO X M, et al. Research progress of Au- and Ag-based mid-temperature brazing filler alloys for electronic industry[J]. Precious metal, 2009, 30(3): 62-67.
- [9] 连欣,曲文卿,李海涛,等. AgCu28 针料钎焊无氧铜晶
 界渗透行为分析[J]. 北京航空航天大学学报, 2014, 40(5): 717-720.

LIAN X, QU W Q, LI H T, et al. Grain boundary penetration behavior analysis of OFC brazed with AgCu28 brazing filler[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2014, 40(5): 717-720.

- [10] VILLARS P, PRINCE A, OKAMOTO H. Handbook of ternary alloy phase diagrams[M]. Materials Park: ASM International, 1995.
- [11] SHAFIEI A, ABACHI P, DEHGHANI K, et al. On the formation of intermetallics during the furnace brazing of pure titanium to 304 stainless steel using Ag(30-50%)-Cu filler metals[J]. Materials and manufacturing process, 2010, 25: 1333-1340.
- BEEK VAN J A, KODENTSOV A, VAN LOO F J J.Phase equilibria in the Cu-Fe-Ti system at 1123K[J].Journal of alloys and compounds, 1995, 217: 97-103.
- [13] VOORT G F. Metallography and microstructures[M]. Materials Park: ASM International, 2004.
- [14] MASSALSKI T B. Binary alloy phase diagrams[M]. Meterials Park: ASM International, 1990.