

AgCuTi 合金的组织与润湿性研究

谢明¹, 杜静², 魏明霞², 高勤琴¹, 何静¹, 陈永泰¹, 王松¹, 杨有才¹

(1. 昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106;

2. 中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043)

摘要: 采用粉末冶金技术制备 Ag-34.5Cu-1.5Ti、Ag-26.5Cu-3Ti 和 Ag-10Cu-4Ti 合金材料, 用扫描电镜(SEM)、金相显微镜(OM)、差热分析仪(DSC)和润湿角测量仪, 表征合金粉末及其材料的形貌、组织结构, 研究合金的熔点和与 TC4 钛合金的润湿性。结果表明, 通过真空雾化制粉、冷等静压、真空烧结和轧制等技术集成, 可以制备 AgCuTi 合金材料; 合金呈等轴晶组织, 金属间化合物呈颗粒状和块状分布。随着钛含量的增加, 使得 Ag-10Cu-4Ti 合金材料的固液相间隔温度最大、润湿角要小于 Ag-34.5Cu-1.5Ti 和 Ag-26.5Cu-3Ti, Ag-10Cu-4Ti 材料对 TC4 钛合金的润湿性能最好。

关键词: 粉末冶金技术; 银铜钛合金; 组织结构; 固液相温度; 润湿性

中图分类号: TB331 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)02-0055-04

Study on Microstructure and Wettability of AgCuTi Alloy

XIE Ming¹, DU Jing², WEI Mingxia², GAO Qinqin¹, HE Jing¹, CHEN Yongtai¹, WANG Song¹, YANG Youcai¹

(1. Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for

Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China;

2. AECC Shenyang Liming Aero-engine Co., Ltd, Shenyang 110043, China)

Abstract: Ag-34.5Cu-1.5Ti, Ag-26.5Cu-3Ti and Ag-10Cu-4Ti alloys were prepared by powder metallurgy method, and their morphology and microstructure were characterized by using scanning electron microscope (SEM), metallographic microscope (OM), differential scanning calorimeter (DSC) and wetting angle measuring instrument. The melting point of the alloys and the wettability of TC4 titanium alloy were also measured. The results show that AgCuTi alloy can be prepared by combining vacuum atomization, cold isostatic pressing, vacuum sintering and rolling technology integration. Meanwhile, the alloy has equiaxed grain structure and intermetallic compounds are distributed in granular and bulk. With the increase of titanium content, Ag-10Cu-4Ti alloy has the maximum temperature range between the solid and liquid phase with a minimum wetting angle which is smaller than that of Ag-34.5Cu-1.5Ti and Ag-26.5Cu-3Ti. Ag-10Cu-4Ti material has the best wettability on TC4 titanium alloy.

Key words: powder metallurgy technology; AgCuTi alloy; microstructure; temperature of solid phase and liquid phase; wettability

AgCuTi 合金材料具有适宜的固/液相线温度、优良的润湿性及较高的钎焊接头强度等性能, 主要用于陶瓷与陶瓷、金属与陶瓷, 以及碳材料之间的

钎焊连接, 如 Al_2O_3 与 CaF_2 、 Al_2O_3 与 Cu、SiC 与 TC4, 以及 Cu-C 复合金属与 Al_2O_3 间的连接等。含 Ti 的活性钎料已成为陶瓷连接的研究重点及热门方

收稿日期: 2018-08-17

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0305700)、国家自然科学基金项目(U1602275, U1602271)、云南省重大科技专项(2018ZE011, 2018ZE012, 2018ZE022, 2018ZE026)、云南省应用基础研究计划项目(2018FB088, 2017FB144)。

第一作者: 谢明, 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 稀贵金属合金材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

向^[1-2],但一直困扰 AgCuTi 合金材料推广应用的技术瓶颈在于其较低的加工成形性能,AgCuTi 合金材料加工成形性能较差的主要原因是^[3]:Ti 易于团聚,并与大多数金属反应生成脆性金属间化合物,恶化了其加工性能。

为了解决其加工性能差的问题,目前国内外采用的方法主要有^[4-5]:1) 单质金属粉末混合法:采用金属单质粉,按照一定质量分数配制,通过球磨及其他方式混合,然后应用于钎焊。这种方式的优点在于简单易操作,但由于受到金属粉粒度和密度等因素的限制,很难使单质粉末混合均匀,从而影响陶瓷钎焊接头的性能。2) 真空感应熔炼法:在真空中经由中频感应熔炼出 AgCuTi 合金锭,然后通过轧制、拉丝等塑性变形工艺达到产品应用所需尺寸,这种工艺的优点在于通过熔炼的方式可使合金致密度提高,有利于下一步的塑性加工。其缺点主要有:需要极高的真空度($<1 \times 10^{-4}$ Pa);限于中频感应的强度,很难获得成分均匀的铸锭;同时,由于 Ti 活性极高,很容易与常用的坩埚反应,在影响合金锭质量的同时,也很难实现 AgCuTi 合金材料的规模化生产。

本文采用真空雾化制粉、冷等静压、真空烧结和轧制等技术集成,制备不同的 AgCuTi 合金片材,对其组织结构进行分析表征,研究其与不锈钢的润湿性能,为 AgCuTi 合金材料的制备提供参考。

1 实验

1.1 材料制备

采用 KMVGA-10 型真空雾化设备制备 AgCuTi 合金粉末,采用 CIP350 型冷等静压设备、ZDQ-60L 型真空烧结设备等制备合金锭坯;采用轧制、真空退火处理等材料加工工艺,制备厚度 $\neq 1.0$ mm 的合金片材,进行各项组织性能检测。

1.2 合金制备工艺技术参数

真空制粉粉末粒径范围 $<50 \mu\text{m}$;粉末形状为球形和类球形;冷等静压成型压力 300 MPa;真空烧结温度 600~700℃,保温时间 3 h;真空度 $<1 \times 10^{-4}$ Pa。

表面润湿实验:基材为 TC4 钛合金(Ti-6Al-4V),真空度 $<1 \times 10^{-4}$ Pa,升温速度 10℃/min,最高温度 930℃。

1.3 材料性能表征

用 S-3400N 型扫描电子显微镜(日本日立公司)对合金粉末形貌、材料表面的组织形貌情况进行观

察和分析;用 DMI8 型金相显微镜(德国徕卡公司)进行合金的横向组织分析和研究;用 STA409 PG/PC 型差示量热扫描仪(德国耐驰公司)进行合金的固相点温度和液相点温度测量;用 OCA20 型真空润湿角测量仪(德国 dataphysics 仪器股份有限公司)观察和测量合金材料的润湿角。

2 结果与讨论

2.1 AgCuTi 合金的显微组织分析

采用扫描电子显微镜,分析了 3 种真空雾化 AgCuTi 合金粉末的外观形貌,由于粉末形貌特征相差不大,以 Ag-26.5Cu-3Ti 合金粉末形貌为代表进行分析说明,如图 1 所示。从图 1 可以看出,真空雾化制备的 AgCuTi 合金粉末外观形貌为球形和类球形,粉末粒径范围 $<50 \mu\text{m}$,粉末表面干净、无异物,粉末表面有雾化时相互碰撞留下的凹坑,及冷却凝固时留下的冷隔。



图 1 Ag-26.5Cu-3Ti 合金粉末形貌

Fig.1 Powder morphology of Ag-26.5Cu-3Ti

采用真空雾化技术制备合金粉末、冷等静压技术成形、真空烧结集成技术制备的 3 种不同成分的 AgCuTi 合金材料的金相组织分别如图 2 所示。由图 2 可知,3 种合金片材的金相显微组织为细小的等轴晶组织。由于采用真空雾化制粉、冷等静压成形、真空烧结和轧制加工等粉末冶金技术集成制备合金材料,合金粉末的粒界由于在真空烧结过程中扩散迁移消失^[6],因此,合金组织由均匀分布的无定向细小等轴晶体组成,晶粒尺寸 $<30 \mu\text{m}$ 。由 AgCuTi 三元合金相图可知^[7],AgCuTi 合金材料的显微组织主要由 α -Ag 固溶体、 α' -Cu 固溶体、银铜共晶组织、金属间化合物(CuTi_3 、 Cu_4Ti_3 、AgTi 等)组成。由于

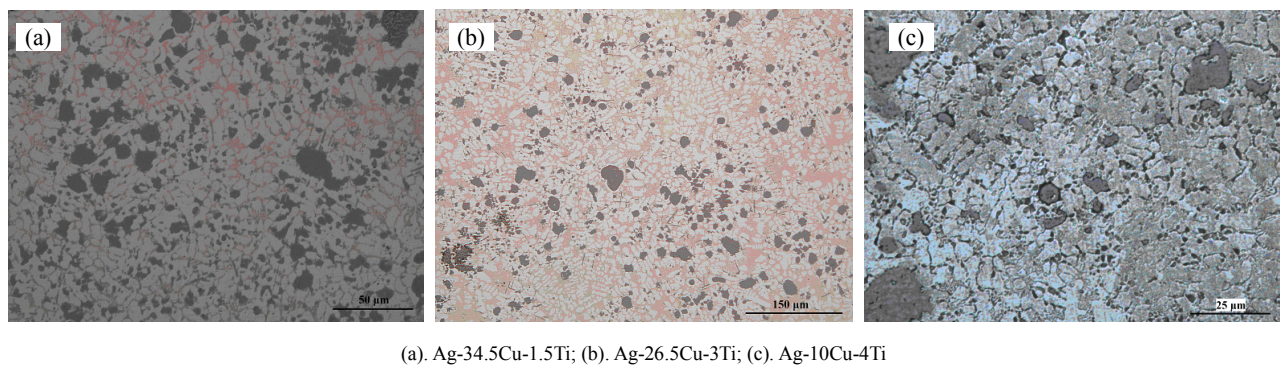


图 2 AgCuTi 合金的金相组织 Fig.2 Metallurgical structure of AgCuTi alloy

采用了粉末冶金制备技术，有效地使 Ti 原子固溶于合金基体中，解决了合金元素在凝固过程中由于组元比重相差较大，易发生聚集与偏析等问题，特别是金属间化合物偏聚严重的问题，从而获得成分、组织均匀的 AgCuTi 合金材料。随着合金元素 Ti 含量的增加，在 AgCuTi 合金中，呈颗粒状和块状分布的金属间化合物增多，并且化合物有团聚现象，这将导致合金材料加工性能的下降^[8]。

2.2 AgCuTi 合金的熔化温度特性

2.2.1 AgCuTi 合金的熔点

采用差示量热扫描仪对 3 种 AgCuTi 合金片材的热性能进行测试，确定了其熔化温度范围，结果如表 1 所列。

表 1 AgCuTi 合金的熔化温度范围

Tab.1 Melting range of AgCuTi alloy			
合金材料名称	固相点/℃	液相点/℃	固液相间隔/℃
Ag-34.5Cu-1.5Ti	770	810	40
Ag-26.5Cu-3Ti	780	805	25
Ag-10Cu-4Ti	772	825	53

由表 1 可见，3 种合金材料的熔化温度范围不同，含量不同的 Cu、Ti 合金元素的加入使材料发生了固态相变。在生成金属间化合物的同时，对材料的起始熔化温度影响差别不是很大；由于 Ti 的加入使得合金的熔化温度区间扩大，使得 Ag-10Cu-4Ti 合金材料的固、液相间隔温度最大、Ag-26.5Cu-3Ti 合金材料的固、液相间隔温度最小，这为合金材料的优选和应用工艺制定，提供了理论依据。

2.2.2 AgCuTi 合金在 TC4 钛合金表面的润湿情况

为了准确评估 3 种合金材料在 TC4 钛合金

(Ti-6Al-4V)表面的润湿情况，对 AgCuTi 合金材料的润湿角进行了测量，以润湿角的变化来评价合金材料的铺展润湿性能。测量选取的升温速度为 10℃/min，结果如表 2 所列。

表 2 AgCuTi 合金在 TC4 钛合金表面润湿角随温度变化
Tab.2 Change of the wetting angle of AgCuTi alloy on the surface of TC4 titanium alloy with the temperatures

合金材料	润湿角/(°)				
	850℃	870℃	890℃	910℃	930℃
Ag-34.5Cu-1.5Ti	121	93	41	34	25
Ag-26.5Cu-3Ti	105	88	38	31	22
Ag-10Cu-4Ti	98	83	35	27	17

表 2 的比较结果说明，随着熔化温度的升高以及合金元素 Ti 含量的增加，AgCuTi 合金材料的润湿角逐渐减小，铺展性逐渐增加。Ag-10Cu-4Ti 材料的润湿角要小于其余 2 种材料的润湿角，说明 Ag-10Cu-4Ti 材料对 TC4 钛合金的铺展润湿性能更好。对比不同 Ti 含量对 TC4 钛合金润湿性的影响发现，Ti 含量的增加，有利于该合金材料对 TC4 钛合金基材的润湿。这是由于提高合金材料中 Ti 的含量，有利于金属间化合物(CuTi₃、Cu₄Ti₃ 和 AgTi 等)的生成。这些金属间化合物的熔点低、活性大^[8]，使得合金材料的熔化温度区间扩大，降低了 AgCuTi 合金材料中的 Cu 元素和 Ti 元素与 TC4 钛合金反应的激活能。同时，随着熔化温度的升高，在 AgCuTi 合金材料与 TC4 合金界面上，形成了有利于合金材料润湿的第二相，这些新相具有与基体金属相同的结构，降低了液态金属与基体金属的固/液界面张力，从而提高了 AgCuTi 合金材料对 TC4 合金基体的润湿性。

3 结论

1) 采用真空雾化制粉、冷等静压、真空烧结和轧制等技术集成, 成功制备了 Ag-34.5Cu-1.5Ti、Ag-26.5Cu-3Ti、Ag-10Cu-4Ti 合金材料, 合金组织由均匀分布的无定向细小等轴晶体组成, 晶粒尺寸 $< 30 \mu\text{m}$ 。合金的化学成分均匀, 组织无氧化夹杂、洁净度高。

2) 随着 Ti 合金元素含量的增加, 在 AgCuTi 合金中, 呈颗粒状和块状分布的金属间化合物增多, 并且化合物有团聚现象。

3) 由于 Ti 合金元素的逐渐增加, 使得 Ag-10Cu-4Ti 合金材料的固、液相间隔温度最大, 导致 Ag-10Cu-4Ti 材料的润湿角要小于另外 2 种材料的润湿角, 说明 Ag-10Cu-4Ti 材料对 TC4 钛合金的润湿性能最好。

参考文献:

- [1] 宁远涛, 赵怀志. 银[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 147-148.
NING Y T, ZHAO H Z. Silver[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 147-148.
- [2] 胡昌义, 刘时杰. 贵金属新材料[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2015: 350-351.
HU C Y, LIU S J. Precious metals new materials[M]. Changsha: Central South University Press, 2015: 350-351.
- [3] 王义峰, 曹健, 冯吉才. 陶瓷与金属的连接方法与研究进展[J]. 航空制造技术, 2012(21): 54-57.
WANG Y F, CAO J, FENG J C. Bonding process of ceramic to metal and research prospect[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2012(21): 54-57.
- [4] FINDIK F, UZUN H. Microstructure, hardness and electrical properties of silver-based refractory contact materials[J]. Materials and design, 2003, 24(7): 489-492.
- [5] 陈登权. 陶瓷/金属钎焊用钎料及其钎焊工艺进展[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 53-55.
CHEN D Q. Progress of filler metals and brazing processes for ceramic to metal brazing [J]. Precious metals, 2001, 22(1): 53-55.
- [6] 王毅, 雷凯, 董文, 等. Ti 对 Ag-Cu 系活性钎料微观组织及性能的影响[J]. 长春工程学院学报, 2013, 14(1): 34-38.
WANG Y, LEI K, DONG W, et al. The influence of Ti on microstructure and properties of Ag-Cu system active filler metal[J]. Journal of Changchun Institute of Technology, 2013, 14(1): 34-38.
- [7] 何纯孝, 李关芳. 贵金属合金相图及化合物结构参数[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 273-274.
HE C X, LI G F. Phase diagram of precious metals and structural parameters of compounds[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 273-274.
- [8] 李秀秀, 肖代红, 申婷婷, 等. Zr 对 AgCuTi 钎料合金显微组织与力学性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(2): 191-197.
LI X X, XIAO D H, SHEN T T, et al. Effect of Zr addition on microstructure and mechanical properties of AgCuTi solder alloys[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2013, 18(2): 191-197.
- [9] 刘泽光, 陈登权, 罗锡明, 等. 镍对 56Ag-Cu 合金钎料性能的影响[J]. 贵金属, 2010, 31(4): 39-41.
LIU Z G, CHEN D Q, LUO X M, et al. Effect of Ni content on the performances of 56Ag-Cu alloy [J]. Precious metals, 2010, 31(4): 39-41.