

Al₂O₃ 陶瓷/AgCuTi/GH99 高温合金的钎焊接头力学性能

叶晓凤, 王 宇, 张恒泉, 樊宝全, 马新光, 范永明

(中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041)

摘 要: 采用 AgCuTi 钎料对 Al₂O₃ 陶瓷与 GH99 高温合金进行了钎焊连接, 研究了工艺参数 (连接温度、保温时间) 的变化对接头力学性能的影响, 并分析了不同参数下接头的断裂位置。结果表明: 保温 5 min 时, 在不同的连接温度下进行钎焊, 随着连接温度的升高, 接头的抗剪强度先增大后减小, 在 900 ℃ 时取得最大值, 为 127.24 MPa, 连接温度较低时, 主要断裂于 Al₂O₃/钎料侧, 随着温度的升高, 接头 TiNi₃ 反应层增厚, 因此还有部分断裂于 TiNi₃ 反应层/钎料界面; 在连接温度为 900 ℃ 时, 随着保温时间的延长, 接头的抗剪强度逐渐降低; 保温时间较短时, 主要断裂于 Al₂O₃/钎料界面; 保温时间过长, TiNi₃ 反应层延伸入钎料中部且厚度大大增加, 在该反应层中产生微裂纹, 造成接头强度大大降低, 此时部分断裂于钎料中部及 TiNi₃ 反应层中。

关键词: Al₂O₃ 陶瓷; GH99 高温合金; 钎焊; 抗剪强度

中图分类号: TQ174.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3564-07

Al₂O₃ 陶瓷硬度高, 具有很好的耐磨性、耐腐蚀性和耐高温性能, 可以在 1600 ℃ 高温下长期使用, 是一种很有前途的陶瓷材料, GH99 镍基高温合金是我国目前使用较为广泛的一种高温合金, 它的使用温度可达 1000 ℃ 以上, 亦是高温构件的关键材料。陶瓷材料固有的硬性和脆性使其难以加工制造或制成结构复杂的构件, 这大大限制了其在工程中的应用^[1,2], 而与金属连接起来, 获得兼具陶瓷和金属各自优异性能的陶瓷-金属复合构件, 可以发挥各自的优异性能。在具体工程应用中, 无论大尺寸样品还是复杂形状部件的制备, 陶瓷材料自身及其与其它材料的连接都是关键问题。

钎焊由于接头形式灵活、焊件变形小、质量可靠, 是实现陶瓷/金属材料连接的重要方法^[3-9]。由于陶瓷与镍基高温合金弹性模量和热膨胀系数差异大, 焊后接头中会产生较大的残余热应力, 同时, 镍基高温合金在较高钎焊温度下会向液态钎料中剧烈溶解, 并对

陶瓷侧界面反应及钎缝组织性能造成影响, 均会导致连接接头失效。因此, 合适的钎料、合理的焊接参数的选取均是关键。本研究采用 AgCuTi 活性钎料对二者进行了钎焊连接, 并研究了连接参数对钎焊接头力学性能的影响。

1 实 验

试验采用 95% Al₂O₃ 陶瓷, GH99 高温合金板 (交货状态为固溶酸洗), 采用的钎料为 AgCuTi 钎料粉末 (Ag-21Cu-4.5Ti), GH99 高温合金化学成分如表 1 所示。采用金刚石内圆切割机将 Al₂O₃ 陶瓷加工成 8 mm×8 mm×2.5 mm 大小试样, 通过电火花线切割机将 GH99 高温合金加工成 10 mm×10 mm×3 mm 与 30 mm×10 mm×3 mm 2 种大小试样。经过表面酸洗之后, 采用 200#~1000# 砂纸逐级打磨试样表面, 并在丙酮溶液中超声清洗 10 min。

本实验采用的设备主要有 ZRML-350 高真空热处

表 1 GH99 高温合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of GH99 superalloy (ω/%)

C	Mn	Si	Fe	Ti	Al	Mo	W	Co	Cr	Ni
0.052	0.015	0.15	1.105	1.365	1.995	3.900	5.620	6.900	18.160	Bal.

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 中国核动力研究设计院青年基金项目

作者简介: 叶晓凤, 女, 1988 年生, 硕士, 助理研究员, 中国核动力研究设计院, 四川 成都 610041, 电话: 028-85903813, E-mail: yxfeng0601@qq.com

理炉。钎焊炉采用钼片加热,为内热立式结构。工作真空度优于 5×10^{-3} Pa,均温区尺寸为 $\Phi 350 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$,最高加热温度为 1300°C 。采用 FP21 智能温控仪控制炉内加热、保温及降温过程。最后将装配好的试样放置于 ZRML-350 型高真空热处理炉中进行真空钎焊试验。采用梯度加热的方法设置加热速度,先由室温升至 650°C ,升温时间 40 min,保温 20 min,然后再升至 850°C ,升温时间 20 min,保温 10 min,最后升至钎焊温度、保温,最后随炉冷却,如图 1 所示。

2 结果与分析

2.1 钎焊温度对接头强度的影响

表 2 给出了各工艺参数下 Al_2O_3 陶瓷/AgCuTi/GH99 高温合金钎焊接头的抗剪切强度(τ_b)值。从表中可以看出,当钎焊温度为 900°C ,保温 5 min 时,接头的抗剪切强度值最高,为 127.24 MPa。

在保温时间为 5 min 时,在 860、880、900、920、940 $^\circ\text{C}$ 5 个温度参数下对 Al_2O_3 /AgCuTi/GH99 接头进行钎焊连接试验,得到的接头抗剪切强度随温度的变化关系如图 2 所示。从图中可以明显看出,在保温时

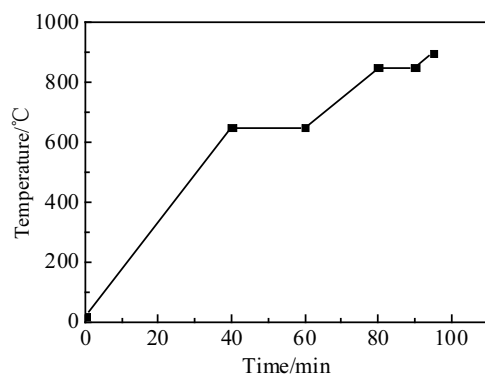


图 1 钎焊连接升温曲线

Fig.1 Temperature rise curve of brazing

表 2 不同工艺参数下 Al_2O_3 陶瓷/AgCuTi/GH99 高温合金钎焊接头的抗剪切强度

Table 2 Shear strength (τ_b) of Al_2O_3 /AgCuTi/GH99 brazed joints with different process parameters

No.	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time/min	τ_b/MPa
1	860	5	84.39
2	880	5	107.66
3	900	5	127.24
4	920	5	102.86
5	940	5	90.16
6	900	10	119.27
7	900	15	99.72
8	900	25	74.52

间为 5 min 的条件下,随着连接温度的升高,接头的抗剪切强度呈现先升高后降低的趋势,在连接温度为 900°C 时,接头抗剪切强度达到最大,为 127.24 MPa。

对断口进行分析,如图 3 所示不同连接温度的接头进行抗剪强度测试后的宏观断口照片。从图 3 可以看出,在各个温度参数下,各断口表面并未发现有明显塑性变形的痕迹,断裂均属于脆性断裂,断口表面除了残留部分陶瓷外,大部分呈现黑色形貌,黑色表面还有白色小块。在连接温度较低时,断裂绝大部分发生在陶瓷母材中,极少部分断裂于接头位置,随着连接温度的升高,残留在端口上的母材量逐渐降低,而接头位置区域越广,当温度升高至 920、940 $^\circ\text{C}$ 时,断裂位置绝大部分位于连接接头处。

对 900°C 保温 5 min 时接头的断口进行微观分析,如图 4 所示,在该参数下,断口微观形貌主要为较为连续平坦的浅色凹坑区 A 区及不连续大块状深色凸台区 B 区,如图 4a 所示,将 A 区进行放大,如图 4b 所示,浅色凹坑区主要为灰白色基底 1 及嵌入其中的灰色小团 2,对 B 区放大如图 4c、4d 所示,可以看出深色凸台区主要由具有明显撕裂形貌的灰白色凸台边缘带 3、冰糖块状 5 及块状周围较薄的浅色夹杂层 4 和 6 构成,对图 4b~4d 中的 1~6 点进行能谱分析,结果如表 3 所示。

从能谱结果可以看出,图 4 中的浅色凹坑区主要为熔化的钎料与两侧母材中的元素通过相互扩散而形成的固溶体层: Ag(s,s) (灰白色基底) 及 Cu(s,s) (嵌入其中的灰色小团),而深色凸台区边缘为 Ag(s,s) ,而凸台表面主要是剥离的 Al_2O_3 母材表面及该母材表面和钎料通过扩散和反应等机制形成的扩散层及反应物。

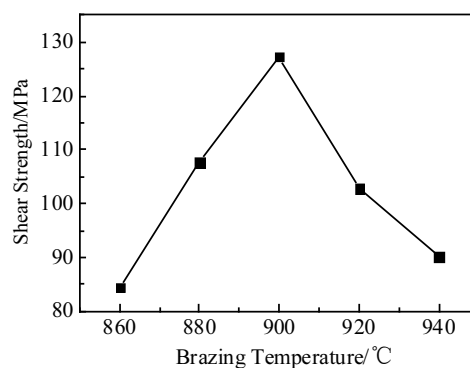


图 2 保温 5 min 不同连接温度下接头抗剪强度变化

Fig.2 Shear strength of joints at different brazing temperatures for 5 min

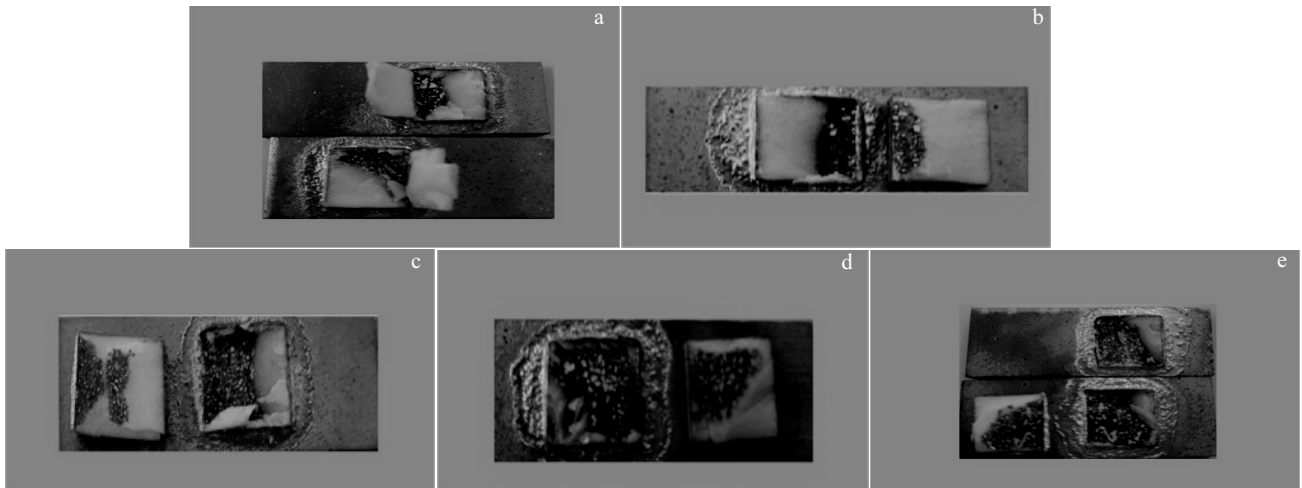


图 3 保温 5 min 不同连接温度下接头宏观断口

Fig.3 Macro-fracture morphologies of joints at different temperatures for 5 min: (a) 860 °C, (b) 880 °C, (c) 900 °C, (d) 920 °C, and (e) 940 °C

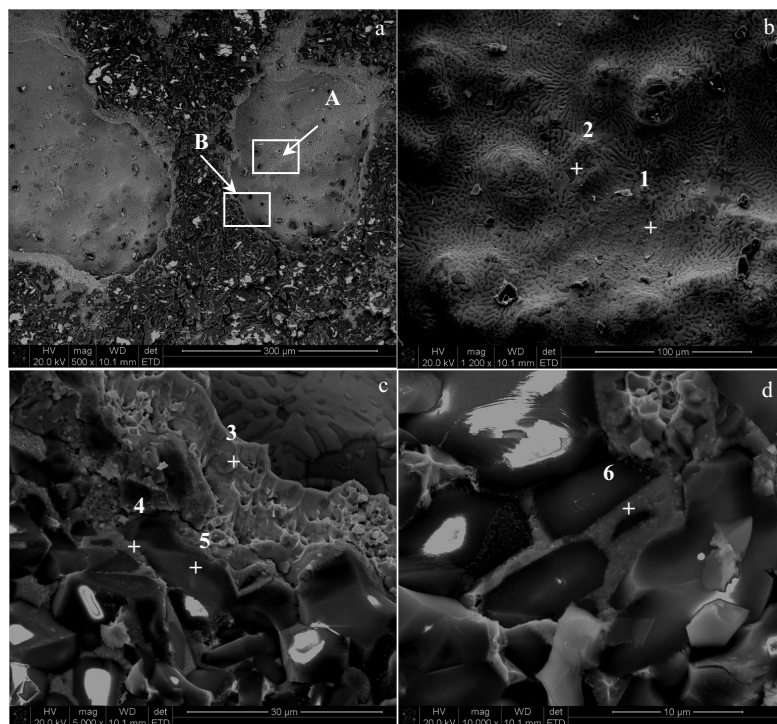


图 4 900 °C 下保温 5 min 接头微观断口

Fig.4 Micro-fracture images of joints at 900 °C for 5 min: (a) whole interface, (b) zone A, (c) zone B, and (d) candy like morphology in zone B

可以看出 B 区断裂发生于接头靠近陶瓷侧, 即 Al_2O_3 陶瓷与钎料之间 (记为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{钎料}$), 属于明显的脆性断裂特征, 此时陶瓷侧扩散和反应不充分区域成为力学性能薄弱地带加之此处应力集中严重, 在外加载荷的作用下从此处裂开, 而在扩散和反应较为充

分的地域, 裂纹扩展至钎料中, 因此在断口形貌中可见浅色凹坑, 如图 4a 中 A 区, 即为从钎缝中撕裂开的部分融化钎料层; 而进行钎焊升温过程中, 由于陶瓷的低线胀系数的物理特性, 使得陶瓷侧在高温时产生极大的应力集中, 且靠近接头的部分陶瓷母材内部

表 3 图 4 中 1~6 各点能谱 (EDS) 分析结果
Table 3 EDS results of each spot in Fig.4 (at%)

Spot	O	Al	Ti	Ni	Cu	Ag	Possible phase
1	-	-	1.74	2.31	7.78	88.17	Ag(s,s)
2	-	-	0.51	0.63	89.74	9.12	Cu(s,s)
3	1.41	0.96	2.58	0.47	18.01	76.57	Ag(s,s)
4	18.78	9.11	38.02	5.33	26.93	1.84	$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ (TiO_{3x})
5	56.95	41.96	0.31	-	0.44	0.34	Al_2O_3
6	47.39	13.71	20.72	0.38	13.64	3.41	$\text{Cu}_3\text{Ti}_3\text{O}$ (TiO_{3x})

在降温过程中产生微裂纹, 在外力作用下失效开裂, 因此在断口上残留部分陶瓷母材。

温度升高, 接头形貌仍为深色凸台区及浅色凹坑区, 但是部分凹坑区域微观形貌发生变化, 对 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 接头的微观形貌进行分析, 可以看出断口中的深色凸台仍为图 4 所示形貌, 但是凹坑部分除了有图 4 所示的形貌外, 还有很大部分的形貌如图 5 所示。

在这片凹坑区域中, 断口表面呈现多层片状或者块状的分层小块, 对其放大如图 5b 所示, 可以看出断口主要为大块状平板区域, 不同区域之间有裂开的痕迹, 有的大块状区域上分布有白亮状的小块, 对表面的白亮块进行放大如图 5c 所示。对图 5 中的各点进行能谱分析, 如表 4 所示。

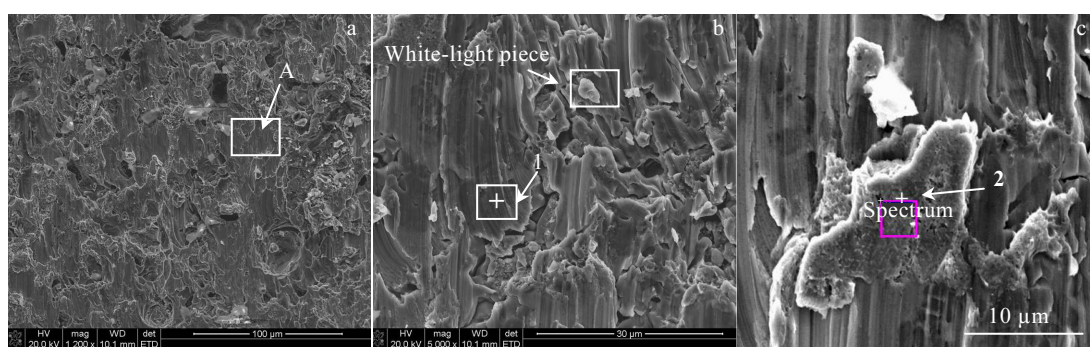


图 5 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 min 部分接头断口微观形貌

Fig.5 Micro-fracture morphologies of parts of the joint at $920\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min: (a) partial pit area; (b) enlargement of zone A in Fig.5a; (c) enlargement of small white-light piece in zone A in Fig.5a

表 4 图 5 中各点 EDS 能谱分析结果
Table 4 EDS results of each spot in Fig.5 (at%)

Spot	O	Al	Ti	Ni	Cu	Ag	Possible phase
1	-	-	25.7	64.46	7.38	2.46	TiNi_3
2	-	16.78	1.39	2.75	33.76	45.32	Ag(s,s), Cu(s,s)

对 $920\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 5 min 参数下接头的断口断面进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示。从能谱及 XRD 分析结果可知, 断裂面中存在 TiNi_3 化合物及钎料。对该参数连接接头的横截面进行观察, 如图 7 所示, 在高温合金母材与钎料之间存在一带状 TiNi_3 化合物层。因此, 可以推测这部分区域断裂于 TiNi_3 反应层与钎料之间, 由于该处硬脆的 TiNi_3 反应层与钎料中软质的银铜基体物理性质差别较大, 反应物越多越难以匹配, 在外加载荷的作用下反应层与基体发生分离并最终导致失效断裂。

综上, 接头强度随钎焊温度产生这种具有峰值的变化是由界面反应程度决定的。在较低连接温度时,

钎料融化及流动和铺展不充分, 元素扩散能力稍差, 界面反应不充分, 生成的反应层较薄且不连续, 尤其是靠近陶瓷侧, 由于钎料的渗透及原子的扩散能力稍差, 使得该处接头连接不可靠, 导致此处易成为接头薄弱区, 在外加载荷的情况下, 接头从此处开裂并断开, 断裂位置为 Al_2O_3 /钎料处, 强度较低; 随着温度的升高, 陶瓷侧元素扩散更为充分, 部分连接区域变得可靠, 强度升高; 而随着温度的进一步升高, GH99 侧的 TiNi_3 反应物增多, 降低了其在接头中缓解应力的作用, 与钎料中的软质基体更难以匹配, 结合力小更容易分离开, 此时断裂部分发生于 TiNi_3 反应层与钎料之间 (记为 TiNi_3 /钎料), 强度开始降低; 当温度较高时, GH99 侧的 TiNi_3 脆性反应层尺寸变大且逐渐延伸至钎缝中部, 强度大大降低。

此时, 随着温度的升高, 接头断裂位置呈现的变化为: Al_2O_3 /钎料处; Al_2O_3 /钎料处+小部分 TiNi_3 反应层/钎料处; 部分 Al_2O_3 /钎料处+大部分 TiNi_3 反应层/钎料处。

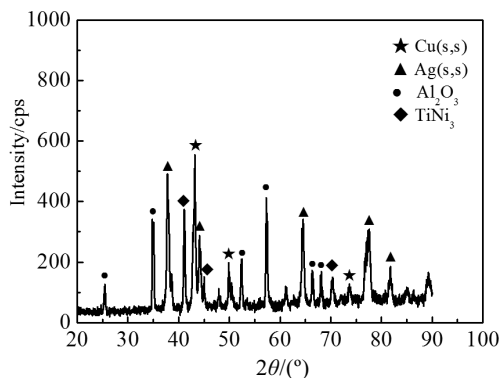


图 6 920 °C 保温 5 min 接头断口 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of the brazed joint at 920 °C for 5 min

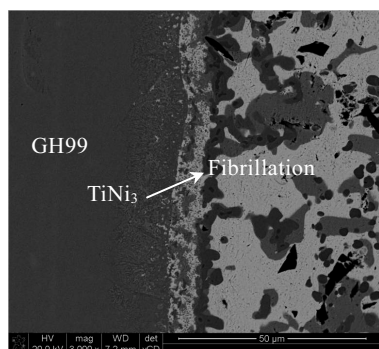


图 7 920 °C/5 min 接头横截面显微组织

Fig.7 Interfacial microstructure of the joint brazed at 920 °C for 5 min

2.2 保温时间对接头强度的影响

在连接温度为 900 °C 的情况下, 分别保温 5、10、15、25 min 对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AgCuTi}/\text{GH99}$ 接头进行钎焊连接试验, 得到的接头抗剪强度随保温时间的变化如图 8 所示。从图中可以明显看出, 在最短保温时间为 5 min 的条件下, 随着保温时间的延长, 接头的抗剪强度呈现逐渐降低的趋势。

对剪切后的断口进行观察, 得到的宏观断口如图 9 所示。从图 9 可以看出, 在各个保温时间参数下, 各断口表面也并未发现有明显塑性变形的痕迹, 断裂均属于脆性断裂, 断口表面形貌均为陶瓷和黑白交杂的连接区域。在连接时间为 5 min 时, 断口表面为大部分黑白交杂的连接区和部分陶瓷, 随着保温时间的延长, 在 10 min 时断口表面为大部分黑白交杂的连接区和极少部分陶瓷, 保温时间继续延长, 断口中的黑白交杂区域颜色变浅, 黑色区域变少, 浅色/白色块大大增多, 当保温时间为 25 min 时, 断口表面残留有陶瓷量大大增加。

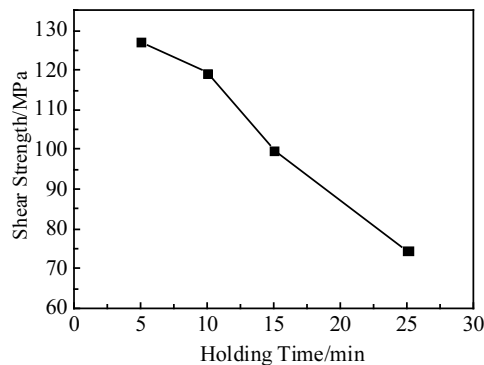


图 8 连接温度 900 °C 时, 不同保温时间对接头抗剪强度的影响

Fig.8 Shear strength of joints for different holding time at 900 °C

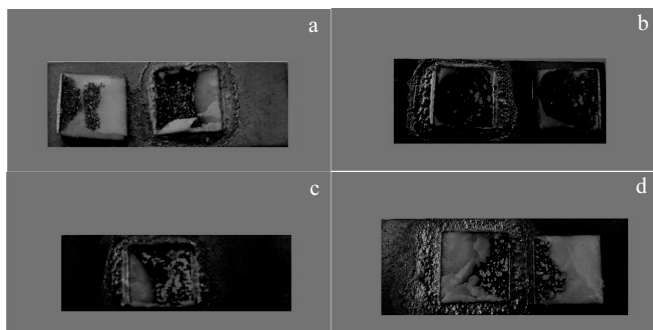


图 9 在连接温度 900 °C 下不同保温时间的接头剪切断口

Fig.9 Macro-fracture morphologies of joints for different holding time at 900 °C: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 15 min, and (d) 25 min

对不同保温时间下接头断口的微观形貌进行分析, 如图 10 所示, 当保温时间为 5 min 时断口的形貌已在上一小结分析, 断裂发生于 Al_2O_3 /钎料侧; 随着保温时间的延长, 接头断裂形貌发生改变, 此时, 之前明显的凸台区域明显减少, 断口表面呈现较为均匀的凹凸不平区域, 如图 10a 所示, 将其进行放大观察如图 10b 所示, 可以看出其为大块的银铜固溶体, 但是其形态与保温 5 min 与 10 min 时的有所变化, 此时的银铜基体上较为光滑, 未有明显的撕裂痕迹, 表面残留的周边化合物减少, 保温时间越长, 银铜基体上化合物残留的越少, 表面越光滑如图 10d 所示, 说明此时断裂直接沿陶瓷侧与钎料中部剥离开来。

结合不同保温时间下接头界面的微观形貌分析结果, 在连接温度 900 °C、保温时间为 5 min 时, 接头各元素原子的扩散已经较为充分, 陶瓷侧的液体钎料

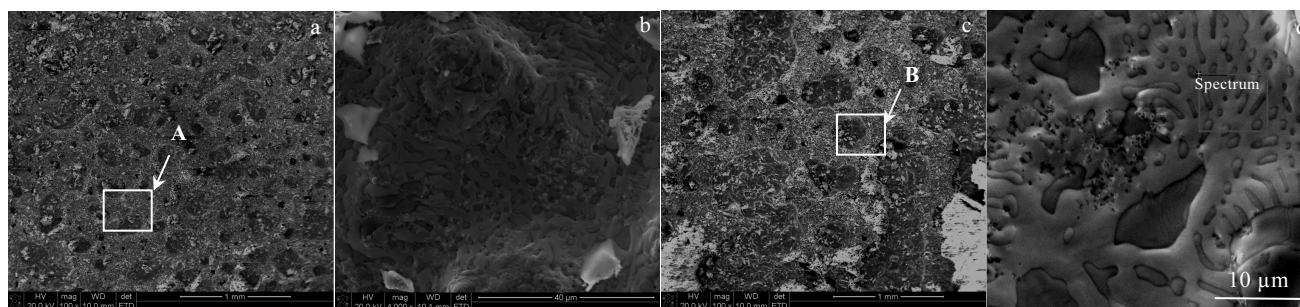


图 10 在温度 900 °C 保温 15 和 25 min 的接头断口微观形貌

Fig.10 Micro-fracture morphologies of joints at 900 °C for 15 min and 25 min: (a) 15 min, (b) zone A, (c) 25 min, and (d) zone B

的渗透及原子的扩散较好, 该处大部分区域形成了比较牢靠的连接, 而 GH99 侧形成了具有一定厚度的连续的反应层, 反应层厚度适中, 也形成了具有一定强度的可靠连接, 此时接头的连接质量较好, 强度较高, 断裂发生于 Al_2O_3 /钎料处。

而随着保温时间的继续延长, 中部的钎料与两侧母材的扩散增多, 更多的反应物生成, 钎料大大减少, 银铜基底的厚度减小, 同时接头中的脆性反应物增多, 并且部分脆性反应物延伸进钎料中部, 使得中部钎料缓解两边应力的能力减弱, 保温时间越长, 接头中的热应力越大, 使得中部钎料与周围硬质反应物产生微裂纹, 在外加载荷的作用下, 更容易分离开来, 接头的强度降低。此时断裂位置为 Al_2O_3 /钎料处+钎料中部。

保温时间为 25 min 时, 部分接头断口发现有 TiNi_3 化合物, 此时部分直接从 TiNi_3 反应层中裂开, 保温时间过长, GH99 侧脆性反应层的厚度增大明显, 此时在脆性层与两边软质金属基体间热膨胀系数差别较大, 过厚的反应层必导致该处残余应力增大, 从对接头界面进行微观观察时, 在 TiNi_3 反应层中发现的大量的微裂纹也可以说明。此时, 接头强度大大降低, 断裂位置为 Al_2O_3 /钎料处+钎料中部+ TiNi_3 反应层。

3 结 论

1) 保温 5 min 时, 在不同的连接温度下进行钎焊, 随着连接温度的升高, 接头的抗剪强度先增大后减小, 在 900 °C 时取得最大值, 为 127.24 MPa; 在连接温度为 900 °C 时, 随着保温时间的延长, 接头的抗剪强度逐渐降低。

2) 随着连接温度的升高, 接头断裂位置发生变化, 依次为: Al_2O_3 /钎料处; Al_2O_3 /钎料处+小部分 TiNi_3 反应层/钎料处; 部分 Al_2O_3 /钎料处+大部分 TiNi_3 反应

层/钎料处。

3) 保温时间较短时, 断裂主要发生于 Al_2O_3 /钎料处, 随着保温时间的延长, 部分断裂于钎料中部及 TiNi_3 反应层中。

参考文献 References

- [1] Wang Xinyang(王新阳), Li Yan(李 炎), Wei Shizhong(魏世忠) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2010, 31(5): 26
- [2] Huang Wanqun(黄万群), Li Yajiang(李亚江), Wang Juan(王 娟) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2007(4): 11
- [3] Chen Dengquan(陈登权). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2001, 22 (1): 53
- [4] Paiva O C, Barbosa M A. *Materials Science & Engineering A*[J], 2008, 480(1-2): 306
- [5] Wang Ying(王 颖), Cao Jian(曹 建), Zhang Lixia(张丽霞) *et al. Welding & Joining*(焊接)[J], 2009(2): 56
- [6] Wang Ying(王 颖). *Technical Study on Brazing of Alumina Ceramic to Kovar Alloy*(Al_2O_3 陶瓷与Kovar合金钎焊工艺研究)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006
- [7] Deng Tenghui(邓腾辉), Chen Hexing(陈和兴), Liu Fengmei(刘凤美) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2015, 44(9): 56
- [8] Wang Yifeng(王义峰). *Whisker Growth on the Surfaces of Alumina and Nickel-Aluminum Alloy and Microstructure and Properties of Their Brazing Joints*(氧化铝与镍铝合金表面生长晶须及钎焊接头组织与性能)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [9] Song Tingfeng(宋庭丰), Jiang Xiaosong(蒋小松), Mo Defeng(莫德锋) *et al. Electric Welding Machine*(电焊机)[J], 2017, 47(4): 60

Mechanical Properties of Alumina Ceramic/AgCuTi/GH99 Superalloy Brazed Joints

Ye Xiaofeng, Wang Yu, Zhang Hengquan, Fan Baoquan, Ma Xinguang, Fan Yongming
(Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, China)

Abstract: The Al_2O_3 ceramic was brazed to GH99 superalloy using AgCuTi filler alloy. The influence of the process parameters on the mechanical property of the joints was studied. The fracture location of joints under different process parameters was analyzed. The results show that when the holding time is 5 min, the shear strength of joints decreases after increasing to a maximum with the increase in brazing temperature. The maximum is obtained at 900 °C, which is 127.24 MPa. When the brazing temperature is lower, the fracture is mostly in Al_2O_3 /filler side. With the increase in brazing temperature, the TiNi_3 reaction layer is gradually thickened and parts of the fracture are in the TiNi_3 reaction layer/filler interface. At 900 °C, with the increase in the holding time, the shear strength of joint gradually decreases. The joints are mainly fractured in the Al_2O_3 ceramic/filler interface when the holding time is short. When the holding time is too long, the reaction layer extends into the middle of the solder and the thickness of TiNi_3 layer is greatly increased, and the micro crack is produced in the reaction layer, which greatly reduces the strength of the joint, and then the joint is partly fractured in the middle of the filler metal and TiNi_3 reaction layer.

Key words: Al_2O_3 ceramic; GH99 superalloy; brazing; shear strength

Corresponding author: Ye Xiaofeng, Master, Assistant Researcher, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041, P. R. China, Tel: 0086-28-85903813, E-mail: yxfeng0601@qq.com