

CuAgNi 钎料钎焊钨基粉末合金接头的高温行为

卢裕臻¹, 尚庆慧², 邱小明¹, 罗萃¹, 邢飞¹

(1. 吉林大学, 吉林 长春 130022)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 采用 OM、SEM 和 XRD 观察了 CuAgNi 钎料及其钎焊钨基粉末合金接头的微观组织, 对比研究了 CuAg 和 CuAgNi 钎料钎焊钨基粉末合金接头的高温剪切强度, 进一步分析了 CuAgNi 钎料钎焊接头的热疲劳性能。研究表明: Ni 对钎焊接头室温和高温下的抗剪切强度均有促进作用; 接近室温 (50 °C) 时, 钎焊接头抗剪切强度为 214.7 MPa, 比不添加 Ni 时增加了 32.37%; 400 °C 时, 抗剪切强度为 121.9 MPa, 比未添加 Ni 时增加了 91.67%; 且当温度超过 300 °C 时, 结合界面的氧化使接头的结合强度急剧下降。热疲劳试验中, 随着热循环次数的增加, 裂纹在 α -Cu 和 β -Ag 结合处萌生后逐步扩展, 使接头抗剪切强度逐步降低。

关键词: 钨基粉末合金; 钎焊; 高温性能; 热疲劳

中图分类号: TG454; TG146.4⁺11

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)08-2635-05

钨基粉末合金是一种以钨为硬质相, 以镍、铜或镍、铁等为粘结相构成的复合材料, 具有高导热, 高强度, 高密度, 低热膨胀系数与优异抗蚀性、抗氧化性和抗冲击韧性等性能^[1,2], 广泛应用于核工业、机械制造特别是压铸模具领域^[3]。钨基粉末合金替代 H13 等模具钢, 有利于提高铝合金压铸过程中的冷却速度, 能够细化晶粒, 缩短二次枝晶间距, 改善铸件性能^[4,5]。钨基粉末合金由粉末冶金工艺制备, 难以生产大尺寸和形状复杂的部件, 需要后期焊接形成复杂焊件使用。钨基粉末合金熔点高、导热性强, 普通熔化焊接时容易造成不熔合现象, 近几年钨合金焊接的研究集中于钎焊、扩散焊上, 通过对钎料及中间层合金元素的选择与优化^[6-9], 促进钎料或中间层与母材反应, 提高钎料对钨基粉末合金的润湿性及接头性能^[10], 并控制焊接温度和保温时间^[11,12], 避免母材在再结晶温度以上长时间停留发生晶粒长大^[13], 仅少数文献关注了接头的高温性能^[14,15]。

在铝合金生产中, 压铸的铝液温度可高达 700~800 °C, 铝液体填充速度可达 15 m/s^[16], 型腔表面温度可达 400~450 °C。钨基粉末合金作为铝合金压铸模具, 必须能够承受一定的机械应力外, 还要具有良好热稳定性。钎焊接头作为薄弱环节必须在高温下具有一定的强度, 且具备一定的耐热疲劳性能。根据相图, Cu-30Ag 钎料的液相线在 905~970 °C 之间, 钎焊接头具备一定的高温性能, 同时钨基粉末合金母材尚未发生晶粒长大。本研

究以 Cu-30Ag 合金作为基础钎料并加入 Ni 元素钎焊钨基粉末合金, 其可行性在之前的工作中已得到验证^[17], 研究了 CuAgNi 钎料钎焊接头的高温剪切性能, 并与未添加 Ni 时的对比, 进行了热疲劳性能测试。

1 实验

试验用钨基粉末合金的成分为 W 97%, Ni 1.7%、Fe 1.3%; 试验用钎料是将 Cu、Ag 和 Ni 金属粉末按表 1 比例配置混合, 在 TL400 型高真空钎焊炉中熔炼, 真空度 7.6×10^{-3} Pa, 熔炼温度 1050 °C, 保温 10 min。接头样品按国家标准 GB/T 11363-2008 进行钎焊; 钎焊前, 将钨基粉末合金和钎料表面依次在 1000# 的 SiC 砂纸上进行研磨; 为除去表面油污和氧化污染物, 将所有样品置于丙酮中超声波清洗 600 s, 并鼓风干燥; 钎焊过程中钎焊炉以 5 °C/min 的速率加热至 900 °C 并保温 30 min, 然后以 10 °C/min 的速率快速加热至 1050 °C, 保温时间 5 min, 之后随炉冷却。室温和 100~400 °C 剪切试验在 INSTRON-5869 型材料试验机上以 1 mm/min 的恒定速率进行, 平均剪切强度通过在相同条件下至少 3 次剪切试验来确定。

试验采用自制热疲劳试验机, 其示意图见图 1。热疲劳试验机主要由加热系统、冷却系统以及运动控制系统构成。热疲劳试验中, 加热炉炉温 600 °C, 使试样在加热炉中保温 250 s 后 (经热电偶测试试样表面温度为

收稿日期: 2018-08-23

基金项目: 吉林省科技发展计划 (20170204026GX)

作者简介: 卢裕臻, 男, 1992 年生, 博士生, 吉林大学材料科学与工程学院, 吉林 长春 130022, 电话: 0431-85094357, E-mail: luyz16@mails.jlu.edu.cn

表 1 钎料的成分组成

Table 1 Chemical composition of filler metal ($\omega/\%$)

Sample	Cu	Ag	Ni
1	70	30	-
2	65	30	5

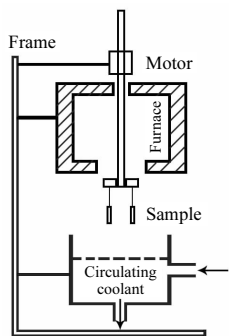


图 1 热疲劳试验机示意图

Fig.1 Schematic diagram of thermal fatigue testing machine

400 °C)，置于冷却水中 15 s 冷却至室温，此为 1 个热循环过程，包括机械运动过程用时 270 s。

采用 Zeiss Axio Scope A1 光学显微镜 (OM) 观察显微组织，试样采用线切割机从焊接接头截取，经粗磨抛光后，用 10% $K_6[Fe(CN)_4]$ 和 10% NaOH (质量分数) 混合溶液进行浸蚀。试验采用 D8 discover with GADDS X 射线衍射仪对试验样品进行物相分析，Cu $K\alpha_1$ 辐射，扫描范围 20°~90°，扫描速度 4°/min，采用 HITACHI S-3400N 扫描电子显微镜 (SEM) 观察断口形貌。

2 结果与讨论

2.1 钎料与接头组织

图 2 为 CuAgNi 钎料的微观组织及 XRD 图谱。由图可见，CuAgNi 钎料由白色基体、黑色的块状及针状组织构成，结合 X 射线衍射花样可知，钎料由黑色的 α -Cu 及白色的 β -Ag 组成，是 Ag-Cu 过共晶组织，且 Cu 峰发生偏移，说明 Ni 元素以固溶形态存在于 α -Cu 中。图 3 是 CuAgNi 钎料钎焊钨基粉末合金接头组织及 EDS 分析。由图可见，CuAgNi 钎料与钨基粉末合金界面结合致密，界面无裂纹、气孔等缺陷；钎缝由灰色的 α -Cu 及灰白相间 Ag-Cu 共晶组织构成。根据 EDS 线扫描分析，各元素在界面处仍呈梯度分布，无明显反应层。

2.2 高温剪切性能

图 4 是 CuAg 及 CuAgNi 钎料的钎焊接头在不同试验温度下的抗剪切强度。由图可见，CuAg 钎料钎焊接头在 50 °C 时抗剪切强度为 162.2 MPa；在室温至 300 °C 范围内，其抗剪切强度没有发生本质变化，随着试验温

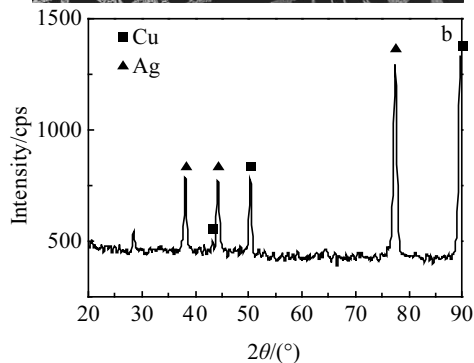
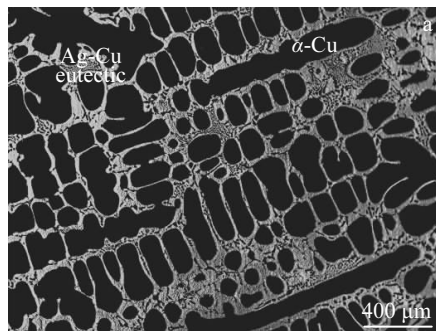


图 2 CuAgNi 钎料的微观组织及 XRD 图谱

Fig.2 Microstructure (a) and XRD pattern (b) of CuAgNi filler metals

度的升高，抗剪切强度缓慢降低，在 300 °C 时仍然保持 127.1 MPa，为初始试样的 78.34%；当试验温度超过 300 °C 时，接头抗剪切强度急剧下降，350 °C 时为 85.4 MPa，400 °C 时为 63.6 MPa，为初始试样的 39.22%。CuAgNi 钎料钎焊接头在 50 °C 时抗剪切强度为 214.7 MPa；在 300 °C 以下，与 CuAg 钎料类似，接头抗剪切强度随着试验温度呈线性降低，在 300 °C 时为 174.0 MPa，为初始试样的 81.31%；当试验温度超过 300 °C 时，接头抗剪切强度开始显著下降，在 400 °C 时为 121.9 MPa，为初始试样的 56.82%，数值接近 CuAg 钎料的 2 倍。

如上文所述，Ni 能显著促进钎焊接头的高温剪切性能。Ni 元素熔点较高，钎料中加入 Ni 能增加钎料熔点，并对钎料起到固溶强化作用，提高钎料高温强度；除此之外，Ni 与 Cu 形成单相 fcc 固溶体，层错能低，扩散激活能大，有助于提高材料的高温性能^[18]。钎料在 300 °C 以上抗剪切强度急剧降低，这种现象可以归因于结合界面的严重氧化^[19,20]。

图 5 为 CuAgNi 钎料钎焊接头高温剪切试验的断口形貌。由图可见，温度接近室温时，断口形貌全由钎料构成，由拉长韧窝和岩石状断口组成的混合断裂，断裂位置在钎缝内部；温度继续升高至 200~300 °C 时，断口形貌由裸露的钨基粉末合金母材 (A: 含 85.82% W，质量分数，下同) 以及呈岩石状沿晶断裂的钎料 (B: 81.33% Cu 和 11.68% Ni) 组成，钎料上可见裂纹扩展；温度达

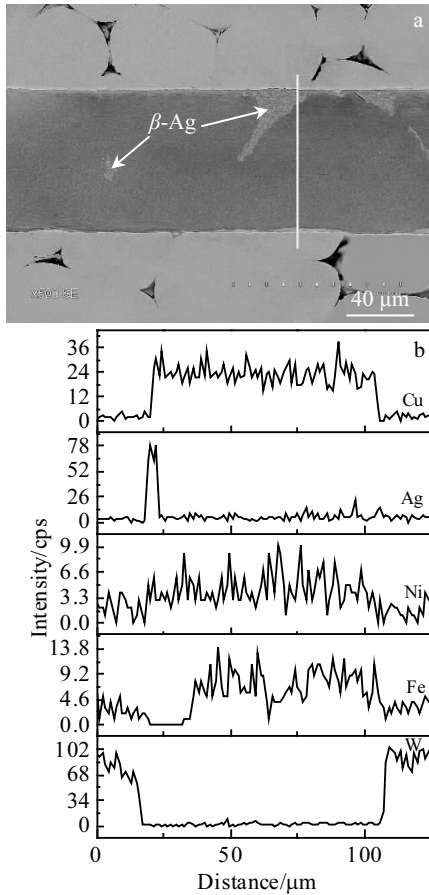


图 3 接头微观组织及 EDS 分析

Fig.3 Microstructure (a) and EDS analysis (b) of the joint

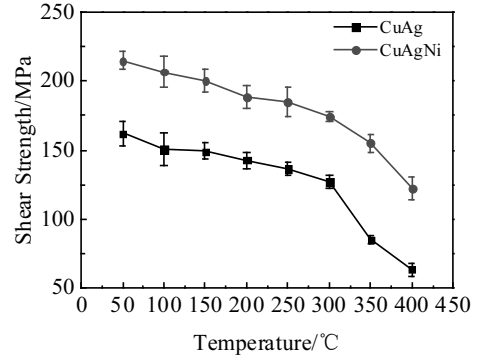


图 4 温度对钎焊接头抗剪切强度的影响

Fig.4 Effect of testing temperature on shear strength of brazed joint

到 400 °C 时, 断裂位置为钎料与钨基粉末合金母材界面处, 可见钨基粉末合金母材表面的钨颗粒, 部分钨颗粒上附着一层呈延性断裂的钎料(C: 含 75.59% Cu, 16.11% Ni 以及 1.85% W), 断口颜色较黑, 氧化明显, 氧化物严重恶化了界面的结合强度。

2.3 耐热疲劳性能

图 6 是 CuAgNi 钎料钎焊接头热疲劳试验后的残余抗剪切强度。在 500~600 °C 试验区间, 经历 500 次热循环后, 接头残余抗剪切强度随试验温度的增加而减小, 依次为 164.8, 132.5, 112.844, 105.7 和 98.6 MPa (试验温度间隔 25 °C)。图 7 是 525 °C 的试验温度下, 循环次数对钎焊接头残余抗剪切强度的影响规律。随着循环

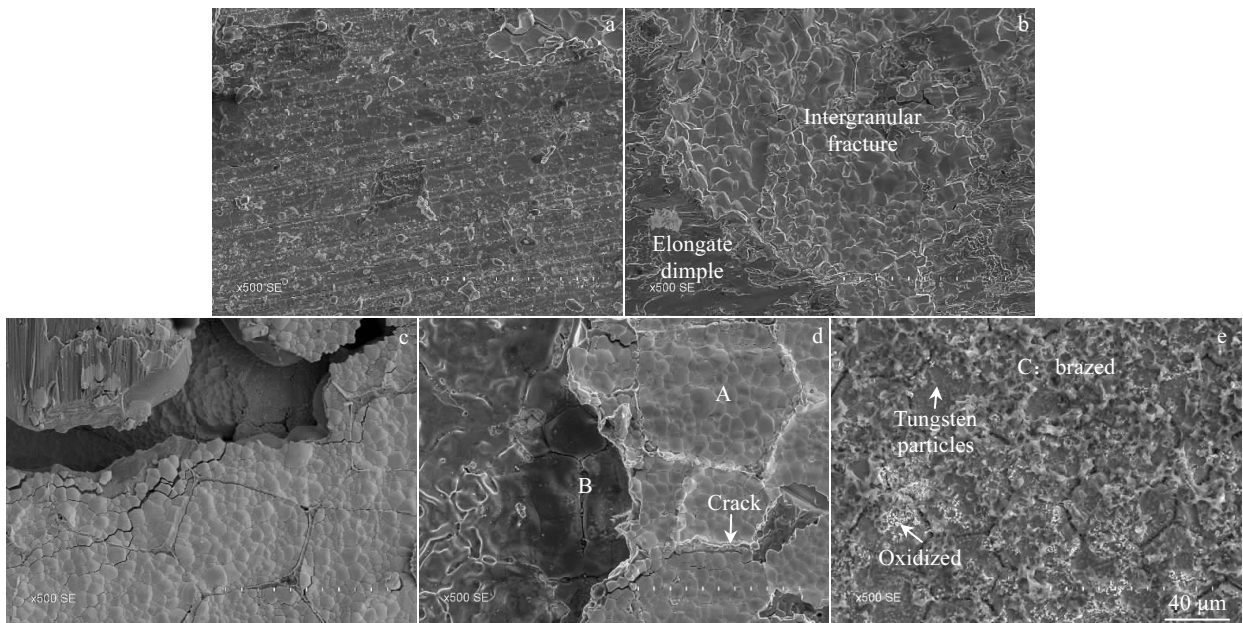


图 5 不同温度下 CuAgNi 钎料钎焊接头的断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of joint brazed with CuAgNi at different temperatures: (a) RT, (b) 100 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C, and (e) 500 °C

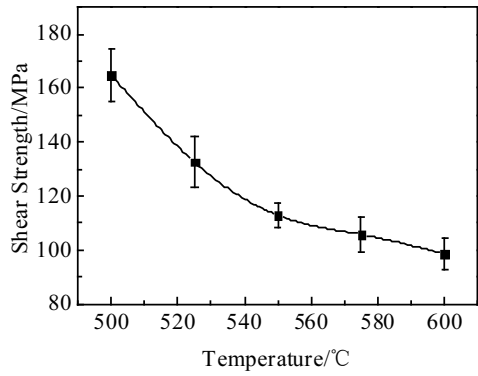


图 6 热循环温度对钎焊接头抗剪切强度的影响

Fig.6 Effect of thermal cycle temperature on shear strength of brazed joint

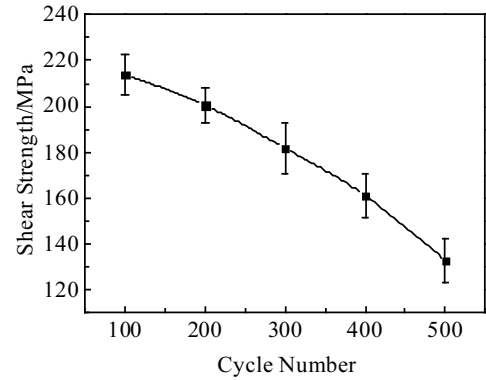


图 7 热循环次数对钎焊接头抗剪切强度的影响

Fig.7 Effect of the number of thermal cycles on shear strength of brazed joint

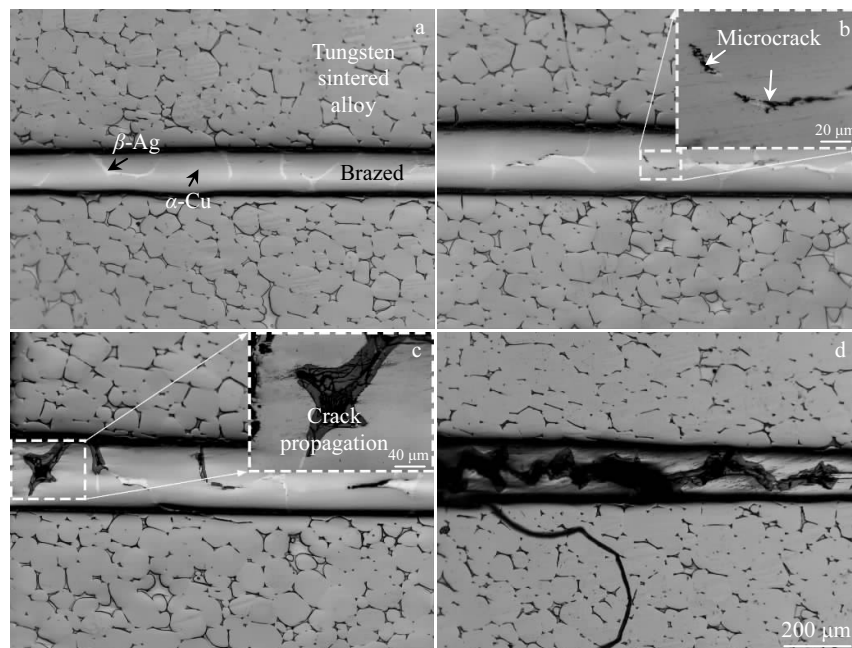


图 8 热循环后的接头微观组织

Fig.8 Microstructures of joint after different number of thermal cycling: (a) 200, (b) 300, (c) 400, and (d) 500

次数的增加,钎焊接头的残余抗剪切强度近似线性降低。每增加 100 次循环次数,钎焊接头的抗剪切强度依次为 213.84, 200.38, 181.68, 160.88 和 132.51 MPa。当循环次数增加到 500 次时,抗剪切强度仅为初始试样的一半。

图 8 是热循环过程后接头的微观组织。由图可见,接头成型良好,未见气孔等缺陷,200 次热循环以内无可见裂纹,接头未氧化仍具有金属光泽;当循环次数持续增加,钎缝中心 α -Cu 和 β -Ag 两相交界处分布有微小裂纹和孔隙(图 8c),并沿着两相交界处扩展,甚至延伸至与母材界面处(图 8d);当热循环达到 500 次时,

裂纹大量扩展,成为一线,钎缝中心断开,接头残余抗剪切强度明显下降,并在母材处出现裂纹。

3 结 论

1) Ni 对钎焊接头的高温抗剪切性能有明显促进作用,当试验温度 400 °C 时,CuAgNi 钎料钎焊接头的抗剪切强度为 121.9 MPa,接近未添加 Ni 时的 2 倍。

2) 试验温度接近室温时,钎焊接头抗剪切强度随温度变化不明显;试验温度超过 300 °C 时,断口形貌出现明显氧化特征,氧化物严重恶化了界面的结合强度,使

钎焊接头的抗剪切强度急剧降低。

3) 对 CuAgNi 钎料的钎焊接头进行了热疲劳试验, 在 500~600 °C 温度区间内, 接头残余抗剪切强度随温度的升高和循环次数的增加而降低; 钎焊接头的裂纹在 α -Cu 和 β -Ag 两相交界处萌生, 随着循环次数的增加而扩展, 最后导致接头失效。

参考文献 References

- [1] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Gong Xing(龚星) et al. *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2012, 27(1): 34
- [2] Liu Wensheng(刘文胜), Zhang Jijia(张佳佳), Ma Yunzhu(马运柱) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(7): 1284
- [3] Rieth M, Dudarev S L, De Vicente S M G et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 482
- [4] Cai Z Y, Zhang C, Wang R C et al. *Materials & Design*[J], 2015, 87: 996
- [5] Sun Xiaodong(孙晓东), Guo Jian(郭建), Huang Xiaoting(黄小婷) et al. *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2017(4): 758
- [6] De Prado J, Sánchez M, Utrilla M V et al. *Materials & Design*[J], 2016, 112: 117
- [7] De Prado J, Sánchez M, Ureña A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2017, 490: 188
- [8] Sánchez M, Garrido M A, Múnez C J et al. *Materials & Design*[J], 2014, 54: 900
- [9] Cai Q S, Liu W S, Ma Y Z et al. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2015, 48: 312
- [10] Shang J L, Yan J Z, Li N. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 611: 91
- [11] Zhong Z H, Jung H C, Hinoki T et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2010, 210(13): 1805
- [12] Zhong Z H, Hinoki T, Kohyama A. *Materials Science and Engineering A*[J], 2009, 518(1-2): 167
- [13] Olson D L, Mishra B, Wenman D W. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*[J], 2001, 22(1): 1
- [14] De Prado J, Sánchez M, Wirtz M et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2018, 252: 211
- [15] De Prado J, Sánchez M, Wirtz M et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2018, 499: 225
- [16] Kang Jinwu(康进武), You Rui(游锐), Nie Gang(聂刚) et al. *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2012, 48(12): 63
- [17] Qiu Xiaoming(邱小明), Lu Yuzhen(卢裕臻), Luo Cui(罗翠) et al. *China Patent*(中国专利), 201610564583.X[P], 2018
- [18] Shu Delin(束德林). *Mechanical Properties of Engineering Materials*(工程材料力学性能)[M]. Beijing: China Machine Press, 2015:168
- [19] Li L, Li X Q, Hu K et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 634: 91
- [20] Hong I T, Koo C H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 398(1-2): 113

High Temperature Behavior of Tungsten-Based Powder Alloy Joints Brazed with CuAgNi Solder

Lu Yuzhen¹, Shang Qinghui², Qiu Xiaoming¹, Luo Cui¹, Xing Fei¹

(1. Jilin University, Changchun 130022, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: The microstructures of CuAgNi filler metals and tungsten-based powder alloy brazing joints were investigated by OM, SEM and XRD, to compare and analyze the high temperature shear strength of tungsten based powder alloy joints brazed with CuAg and CuAgNi filler metals, and the thermal fatigue properties of the brazed joints of CuAgNi brazed filler metal were further analyzed. The results show that Ni promotes the shear strength of brazed joints at room temperature and high temperature. When the temperature is close to room temperature, the shear strength of the brazed joint is 214.7 MPa, which is 32.37% higher than that without Ni. At 400 °C, the shear strength is 121.9 MPa, which is 91.67% higher than that without Ni. Moreover, when the temperature is beyond 300 °C, the oxidation of the bonding interface causes the bonding strength of the joint to drastically decrease. In the thermal fatigue test, as the number of thermal cycle increases, the cracks gradually expand after the initiation of α -Cu and β -Ag bonding, which gradually reduces the shear strength of the joint.

Key words: tungsten-based powder alloy; braze; high temperature performance; thermal fatigue

Corresponding author: Lu Yuzhen, Candidate for Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, P. R. China, Tel: 0086-431-85094357, E-mail: luyz16@mails.jlu.edu.cn