

CuMn 基钎料对 TZM 与 Kovar 合金的钎焊研究

鲁盛会, 郑剑平, 齐立君, 曲博, 王振东, 雷华桢

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 采用研制的 CuMn 基钎料对 TZM 与 Kovar 合金进行了高频真空钎焊研究。利用 DTA、氦质谱检漏仪、激光共聚焦显微镜、SEM、EDS 等分析手段, 测试了钎料的熔点、对 TZM 与 Kovar 合金润湿性, 分析了钎缝的气密性、微观组织形貌、界面组织成分等。结果表明: 在 965 °C 时, CuMn 基钎料在 TZM 与 Kovar 合金样品上的润湿角 θ 分别为 30.77° 和 12.30°。在最大钎焊感应电流为 430 A 时, 焊料对钎缝铺展均匀, 钎缝区域无裂纹、无气泡等缺陷, 焊件气密性测试漏气率优于 $6 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。钎缝中间层区域为 CuMn 基钎料凝固组织, 钎料与 TZM 反应界面区域较窄, 与 Kovar 合金的界面反应区域较宽。钎料中的 Mn、Cu 元素与 Kovar 合金中的 Fe 元素更容易相互扩散迁移发生冶金熔合反应。

关键词: TZM 合金; Kovar 合金; CuMn 基钎料; 钎焊

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)06-2054-05

TZM 合金是高温难熔金属中应用最广泛的材料之一, 其具有熔点高、强度大、硬度高、膨胀系数低、抗热震性能极好、导电、导热性良好以及耐热疲劳性能好等优点, 使该合金在核工业、航天航空、兵器装备等行业中具有广泛的应用。然而, 在大多数情况下, TZM 合金制备的部件需要与其它部件牢固连接在一起, 从而充分利用 TZM 合金的特性^[1-7]。Kovar 合金具有良好可塑性, 可切削加工性, 抗氧化性, 较容易进行钎焊或熔焊。Kovar 合金的热膨胀系数还与 TZM 合金较为接近, 将这 2 种合金进行焊接而制成相应的器件在上述领域使用不失为一种良好的选择。例如, 所焊接的器件可应用在空间核反应堆发电元件的多处关键部位(热离子接收极、复合电极等), 可作为火箭高温关键部件(火箭喷嘴、燃气管道、喷管喉衬等)、中子管电极器件、高压整流器件的关键部件等^[8-12]。

真空钎焊焊接技术是最为可靠、牢固的焊接方法之一, 其中高频真空钎焊又具有焊接效率高, 避免对整个工件的加热, 热影响区域小等独特优点。而当前针对 TZM 合金的真空钎焊的研究较少^[13,14]。为了进一步拓宽 TZM 合金的焊接方法, 扩大该合金的应用范围, 并满足特殊工作环境的需求, 开展了该研究工作。实验中, 首先制备了中子吸收截面相对较小的 Cu-Mn 基钎料, 并采用高频真空钎焊方法对 TZM 合金与 Kovar 合金进行焊接, 并对钎缝组织形貌、结构、生成物相元素组成进行了分析。通过该项工作为 TZM 合金的连接提供了新的焊接方法和实验数据。

1 实验

CuMn 基钎料以电解 Cu、电解 Mn、电解 Ni 等为原料, 在真空感应炉中熔炼, 然后浇注成铸锭, 经锻造、热轧、冷轧后, 制备成厚度为 0.2 mm 的带材备用。通过 DTA 测试钎料的熔化温度, 在高于钎料熔点测试其在 TZM 和 Kovar 合金表面的润湿效果。测试在真空炉中进行, 真空度优于 $5.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$, 在设定的最高温度点保温 3 min, 将钎料样品在母材样品上熔化、凝固后, 将试样从中间切开, 横截面朝上制成金相试样, 制出金相照片测量润湿角。

选用材料为: TZM 合金(西部金属材料)和 Kovar 合金(Kovar 4J 29, 北京北冶功能材料); 钎焊及分析设备为: 高频真空钎焊炉系统(哈尔滨工业大学联合研制), 高温真空炉(定制, 北京中科华创), 氦质谱检漏仪(HLT572 型, Pfeiffer), 激光共聚焦显微镜(OLS4100, Olympus), 扫描电镜(SEM, Supra 55, Zeiss), 能谱分析仪(EDS, XFlash Detector 5010, Bruker)。

钎焊样品的规格尺寸: TZM 合金为管状样品, 其钎焊套接部位规格为 $\Phi 23 \text{ mm}$ (内径) $\times \Phi 27 \text{ mm}$ (外径) $\times 4 \text{ mm}$ (长), Kovar 4J 29 合金也为管状样品, 其钎焊套接部位规格为 $\Phi 27 \text{ mm}$ (内径) $\times \Phi 29 \text{ mm}$ (内径) $\times 4 \text{ mm}$ (长), 套接部位的直径均为 27mm, 靠加工公差控制钎缝宽度, 宽度约为 0.02 mm。其示意图见图 1。将钎焊试样进行去油、酸洗、乙醇中超声波

收稿日期: 2019-06-19

作者简介: 鲁盛会, 男, 1980 年生, 博士, 副研究员, 中国原子能科学研究院, 北京 102413, 电话: 010-69357569, E-mail: lshuoyang@163.com

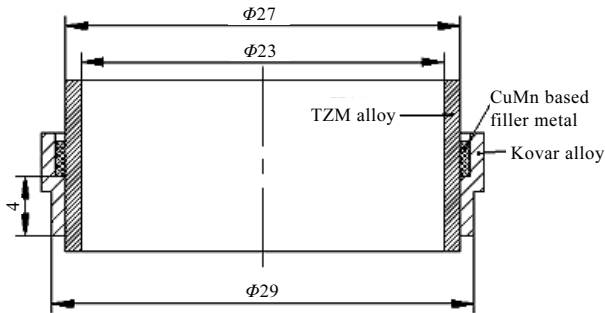


图 1 CuMn 基钎料对 TZM 和 Kovar4J29 合金的钎焊示意图
Fig.1 Brazing schematic of TZM and Kovar 4J29 alloys with CuMn-based filler metal

洗涤,并在真空炉中 1000 °C 高温除气。将钎料带放入钎缝上端的装料缝中,采用支撑工装固定后一起放入高频真空钎焊炉中进行高频感应钎焊。钎焊时,逐渐调节加大高频电源电流,当达到钎料熔化的最大额定电流时,保持 3~5 min。钎焊过程中,真空度优于 1.5×10^{-3} Pa。采用氦质谱检漏仪测量钎缝的气密性,采用激光共聚焦显微镜、SEM、EDS 分析钎缝的微观组织形貌、元素线分布和反应界面组织成分。

2 结果和分析

2.1 CuMn 基钎料在 Kovar 与 TZM 合金上的润湿角测量

常用银基钎料中含有较多银元素,其热中子吸收截面较大、蒸气压亦较高,为避免银蒸气的污染及降低热中子对钎缝的影响,提出了采用 CuMn 基钎料替代现用的银基钎料。其化学成分与相应中子吸收截面数据列于表 1。表 1 中, (n, γ) 为 n, γ 反应,俘获中子,放出 γ 光子,吸收截面单位为 barn (靶)。

通过对钎料进行差热分析,获得钎料的熔化温度为: 915~931 °C。一般情况下,钎焊温度比钎料熔化温度高 10~60 °C^[10],故设定在 965 °C 进行测量,分别测试钎料在 Kovar 合金和 TZM 合金上的润湿角,其金相剖面如图 2 和图 3 所示。

图 2a、2b 为钎料在 Kovar 合金上铺展的金相图。

表 1 CuMn 基钎料的化学成分与热中子吸收截面
Table 1 Chemical composition and thermal cross section of the CuMn base filler metal

Element	Cu	Mn	Ni	Fe
Content, $\omega/\%$	60~80	10~25	2~12	0.1~2.0
Thermal cross section (n, γ)/barn	3.77	13.2	4.8	2.35

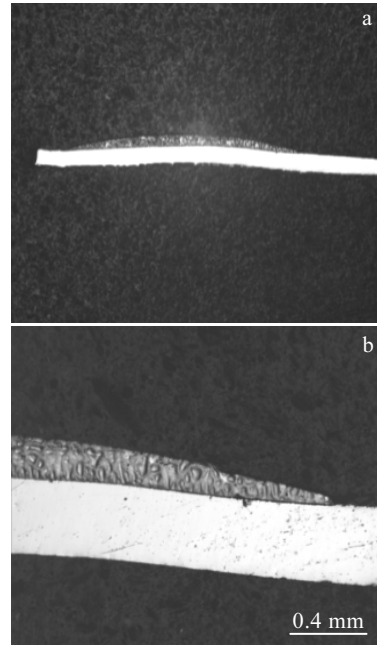


图 2 965 °C 下 CuMn 基钎料在 Kovar 合金上铺展的金相剖面图

Fig.2 Section metallographs of CuMn based filler metal spread on the Kovar alloy at 965 °C

其中图 2a 为 CuMn 基钎料熔化铺展的整体剖面图。从图中可以看出,钎料熔化后,铺展较为均匀充分。图 2b 为图 2a 的局部放大图。图 2b 中钎料铺展后形成弧形的切线与母材的夹角,即为钎料在 Kovar 合金上形成的润湿角 θ ,经测量 θ 角为 12.30°。

图 3a、3b 为钎料在 TZM 合金上的铺展金相图。其中,图 3a 为 CuMn 基钎料熔化铺展的整体剖面图。从图中可以看出,钎料在 TZM 上的熔化铺展效果与 Kovar 合金相比要差一些。图 3b 为图 3a 的局部放大图。图 3b 中钎料铺展后形成弧形的切线与母材的夹角,即为钎料在 TZM 合金上形成的润湿角 θ ,经测量 θ 角为 30.77°,润湿角较在 Kovar 合金上要大。其与 CuMn 基钎料的润湿性相对较差。从以上实验结果分析,认为该钎料的理想使用温度为 960~975 °C,保温时间 3~5 min。真空度优于 1.5×10^{-3} Pa。

2.2 高频感应电流对封接件气密性的影响

高频感应电流钎焊焊接接头的气密性不容忽视,若出现漏气情况时,关键设备或器件的工作效率、稳定性和使用寿命将受到明显影响,在核工业等领域甚至会造成较严重的事故。表 2 为按照前述工艺在不同高频感应电流下,保持 3 min,获得的高频真空钎焊样件的气密性数据。从表 2 中可以看到,在电流 ≤ 400 A 时

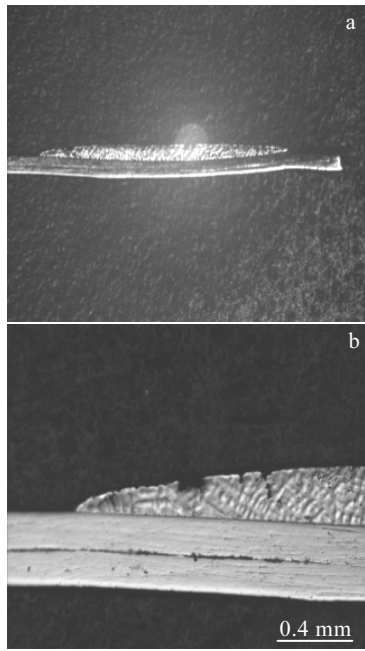


图 3 965 °C 下 CuMn 基钎料在 TZM 合金上铺展的金相剖面图

Fig.3 Section metallographs of CuMn based filler metal spread on the TZM alloy at 965 °C

钎焊接头部位或漏气或无法焊接。在 410~420 A 之间时, 样件钎缝的氦漏率较大。但是当高频电流大于 430 A 时, 氦质谱漏气率稳定在 10^{-11} Pa·m³/s 数量级, 故认为 430 A 是较为合适的高频钎焊电流。当高频感应电流高于 430 A 时, 试验样件的受热温度会进一步快速升高, 样件的热影响区会进一步扩大, 影响焊接质量。此外, 认为钎料充分熔化铺展后, 随着温度的过度升高, 由于毛细作用、润湿作用和元素界面反应等原因, 会使钎料与母材界面反应加剧, 并使钎料发生溢流现象, 容易使钎缝出现孔洞、填充不充分等焊接缺陷, 影响接头的力学性能、气密性等。

2.3 钎缝形貌和组织分析

在高频感应电流为 430 A 下获得相应的钎焊试样, 对试样进行线切割、抛光、化学腐蚀, 然后, 试样(化学腐蚀前、后)在激光共聚焦显微镜下进行观测, 结果如图 4 所示。从图 4 所示的剖面图可以看出, 钎缝区域无气孔、无裂纹, 焊接界面冶金结合较好。其中, 图 4a 与图 4c 为钎缝化学腐蚀前的激光共聚焦显微照片。图 4b 为钎缝经化学腐蚀后的激光共聚焦显微照片。从图 4a、4b 可以看出, 在腐蚀前后均能分辨出 CuMn 基钎料凝固组织与 Kovar 合金的界面反应层,

表 2 不同高频感应电流下的钎缝气密性

Table 2 Gas tightness of the weld joints at different high frequency induction currents

Brazing current/A	380	400	410	420	430	440	450
Leak-rate/(Pa·m ³)·s ⁻¹	No welding	Gas leakage	7.5×10^{-8}	8.2×10^{-10}	5.0×10^{-11}	7.7×10^{-11}	8.8×10^{-11}

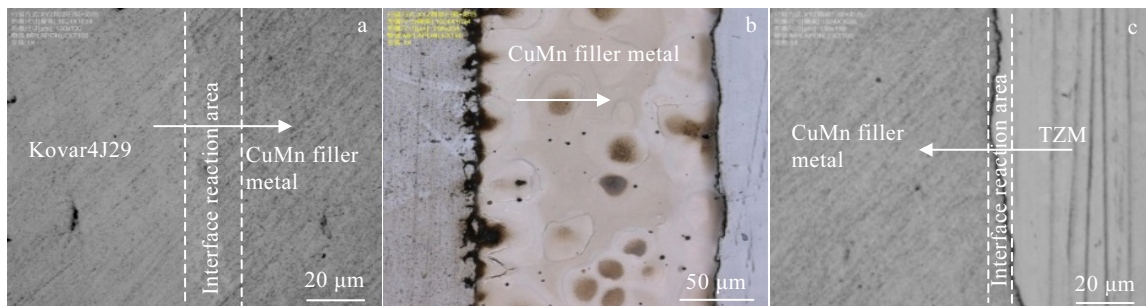


图 4 高频感应电流为 430 A 时钎缝剖面金相显微组织

Fig.4 Section metallographs of brazing weld at high frequency induced current of 430A: (a) solder/Kovar alloy reaction interface, (b) weld profile, and (c) brazing/TZM alloy reaction interface

而从图 4b、4c 可以看出, 在腐蚀前后 CuMn 基钎料凝固组织与 TZM 合金的界面反应层较窄, 究其原因, 认为 Kovar 合金的熔点与高频真空钎焊的感应加热温度较为接近, 钎焊时, 熔融的 CuMn 基钎料与 Kovar 合金中接近熔点的元素更容易发生冶金结合, 其润湿

性能也更为优良。而 TZM 合金的熔点远高于高频真空钎焊温度, 其 TZM 合金中的元素活性相对较差, 致使与熔融的钎料发生冶金结合较为缓慢, 其润湿性能相对差一些。

采用 EDS 分析方法, 分别对图 4a、4b 和 4c 中箭

头所标示位置进行元素线分布分析, 其对应的分析结果如图 5、图 6 和图 7 所示。

图 5 为 Kovar/钎料合金的界面层的 EDS 线扫描分析结果。图 5 中左边为 Kovar 合金的 Fe、Co、Ni 元素, 右边为 Cu-Mn 基钎料, 中间交错部位为界面反应层元素变化趋势。从图中可以看出, 在钎焊过程中, 钎料中的 Mn、Cu 元素与 Kovar 合金的元素在界面层互相扩散。其中, Mn 元素与 Kovar 合金相互反应活性较高, Cu 元素相对弱一些; Kovar 合金中的 Fe、Co、Ni 元素也较容易向熔化的钎料内扩散, 其中 Fe 元素与熔化钎料的反应活性较高, 更容易扩散到钎料生成新的组织。

图 6 为钎缝中间层的 EDS 线扫描分析图。中间层主要是 Cu-Mn 基钎料熔化后又重新凝固的晶粒组织, 其分析位置如图 4c 所示, EDS 线扫描选取位置贯穿了其中的一整个晶粒。图 6 的分析结果显示, 主要元素为 Cu、Mn、Ni、Fe 元素, 其中, 钎料的主元素 Cu、Mn 的含量存在波动, 但整体较为一致。

图 7 为钎料/TZM 合金界面层的 EDS 线扫描分析结果。图 7 中左边为 TZM 合金的 Mo、Ti、Zr 元素, 右边为 Cu-Mn 基钎料, 中间交错部位为界面层反应元

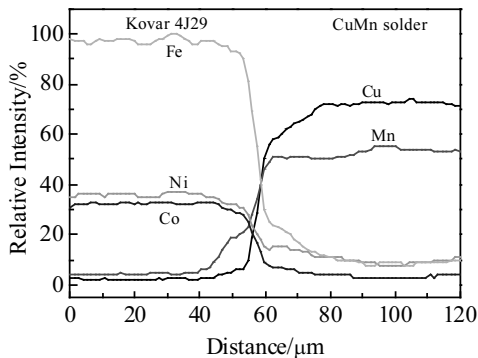


图 5 Kovar/钎料合金的界面层 EDS 线扫描

Fig.5 EDS line scanning of interfacial layer of Kovar alloy/filler metal

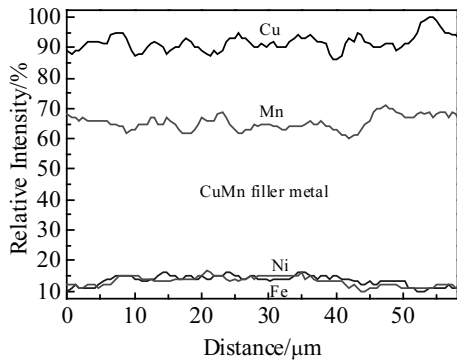


图 6 钎缝中间层的 EDS 线扫

Fig.6 EDS line scanning of welding seam interlayer

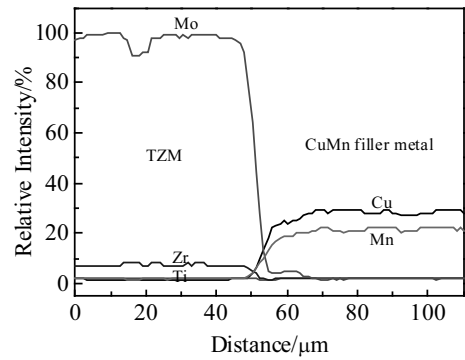


图 7 钎料/TZM 合金界面层 EDS 线扫描

Fig.7 EDS line scanning of interface layer of filler metal/TZM alloy

素变化趋势。从图中可以看出, 在焊接过程中钎料元素 Cu、Mn 向 TZM 合金组织内扩散不明显, 而 Mo 元素向熔化的钎料内扩散也不明显, 可能与 Mo 的熔点高, 反应活性相对较低有关。

2.4 钎焊冶金反应探讨

钎料中 Cu、Mn 元素的原子半径分别为: 0.128 和 0.132 nm, Kovar 合金的主元素为 Fe、Co、Ni, 这 3 种元素的原子半径比较接近, 分别为: 0.128、0.126 和 0.124 nm。文献报道^[15]原子半径相近的金属元素间大都可以任意比例固溶, 该类金属间的界面成分从一侧到另一侧连续变化, 所以 Kovar 合金母材基体与 Cu-Mn 基钎料焊接时, 从原子半径数据可以推断, 钎料中的 Cu 元素的原子半径、Kovar 合金中的 3 种元素相近, 尤其 Fe 元素的原子半径与 Cu 元素几乎相等, 很容易相互扩散, 使钎料和母材形成冶金结合。而从图 5 获得的结果可知, Mn 元素也较容易迁移到 Kovar 母材基体, 这是因为无论是母材基体或钎料本身, 在钎焊时, 表面都会存在一层几纳米厚的稀薄氧化层^[16], Cu-Mn 基钎料的氧化层主元素应为 Mn^{2+} , 因 $Mn^{2+}+2e=Mn$ 的标准电极电位为 $-1.179 V$, 远小于 $Cu^{2+}+2e=Cu$ 或 $Cu^{1+}+e=Cu$ 的标准电极电位 ($+0.34 V$ 、 $+0.52 V$), 在钎料熔化时, Mn^{2+} 的离子半径仅为 $0.067 nm$, 再考虑到离子的极性, 在钎焊时短时间内就更容易向 Kovar 合金迁移。而 $Fe^{2+}+2e=Fe$ 的标准电极电位为 $-0.44 V$, 小于 $Co^{2+}+2e=Co$ 和 $Ni^{2+}+2e=Ni$ 的标准电极电位 ($-0.277 V$ 、 $-0.250 V$), 所以 Kovar 合金表面的纳米级厚度的氧化层应为 FeO, 钎焊时, Fe 元素也就更容易与钎料迁移熔合。同理, TZM 合金中的主元素为 Mo, 其原子半径为 $0.139 nm$, 与 Mn 的原子半径最接近, 再加上氧化膜中 Mo^{3+} 的离子极性, Mo 元素与钎料中的 Mn 元素相对更容易发生相互的冶金结合。

3 结 论

1) 研制的一种 CuMn 基钎料, 其在 TZM 合金和 Kovar 合金上润湿铺展效果较好, 与 Kovar 合金润湿性优于 TZM 合金。

2) 采用 CuMn 基钎料及高频真空钎焊的方法可将 TZM 合金和 Kovar 合金进行较好的焊接, 钎焊界面呈冶金结合, 钎缝气密性良好、无气孔、无裂纹现象。钎缝中间层为 CuMn 基钎料凝固组织, 钎料与 Kovar 合金的界面反应层较宽, 与 TZM 合金的界面反应层较窄。

3) 利用 CuMn 基钎料及高频真空钎焊方法, 较适用于 Kovar 合金和钼基合金的钎焊, 具有较好的应用前景。

参考文献 References

- [1] Zhang Yongyun, Wang Ting, Jiang Siyuan *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 700: 512
- [2] Dong Di (董 帝), Hunag Hongtao(黄洪涛), Xiong Ning(熊 宁) *et al.* *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2018, 42(4): 6
- [3] Song X G, Han G H, Hu S P *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2019, 742: 190
- [4] Chan H Y, Liaw D W, Shiue R K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2004, 22(1): 27
- [5] Chuanga H W, Liawa D W, Dua Y C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 390(1-2): 50
- [6] Wang Juan, Li Yajiang, Zheng Deshuang. *Vacuum*[J], 2012, 86(12): 2054
- [7] Zheng Yi, Li Ning, Yan Jiazhen *et al.* *Materials Science and Engineering A* [J], 2016, 661: 25
- [8] Ivica Smid, Jochen Linke, Hubertus Nickel *et al.* *High Temperatures-High Pressures*[J], 1990, 22 (1): 75
- [9] Wang Zhendong(王振东), Zheng Jianping(郑剑平), Yang Qifa(杨启法) *et al.* *Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2005, 39(S1): 42
- [10] Liang Na(梁 娜), Zheng Jianping(郑剑平), Huang Hongtao(黄洪涛) *et al.* *Thermal Spray Technology*(热喷涂技术)[J], 2018, 10(1): 43
- [11] Han Guihai(韩桂海), Zhao Yixuan(赵一璇), Song Xiaoguo(宋晓国) *et al.* *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2018, 42(6): 621
- [12] Han Guihai(韩桂海), Zhao Hongyun(赵洪运), Fu Wei(付 伟) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2017, 38(1): 69
- [13] Salvoa M, Casalegno V, Rizzoa S *et al.* *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2010, 210(5): 791
- [14] Lin C C, Chen C, Shiue R K *et al.* *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29(5): 641
- [15] Hu Gengxiang(胡赓祥), Cai Xun(蔡 珣), Rong Yonghua(戎永华) *et al.* *Foundation of Material Science*(材料科学基础)[M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2010
- [16] Huang Shisheng(黄石生), Zhao Xihua(赵熹华), Xue Jiaxiang(薛家祥) *et al.* *Fundamentals of Welding Science -Fundamentals of Welding Methods and Process Control* (焊接科学基础-焊接方法与过程控制基础)[M]. Beijing: China Machine Press, 2013

Study on Brazing of TZM and Kovar Alloy with CuMn Base Filler Metal

Lu Shenghui, Zheng Jianping, Qi Lijun, Qu Bo, Wang Zhendong, Lei Huazhen

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: The CuMn-based filler metal was used to braze TZM and Kovar alloys. The melting point and wettability of the solder to TZM and Kovar alloys were tested and the gas tightness, microstructure, interfacial structure, and composition of the welds were also tested by DTA, helium mass spectrometer, laser confocal microscope, SEM and EDS. The results show that the wetting angle of Cu-Mn based filler metal on TZM and Kovar alloy sample is 30.77° and 12.30° , respectively at 965°C . When the largest induced current is 430 A, the filler metal spreads evenly on the weld and there is no crack and defects such as bubbles at the weld areas. The leakage rate test of welding are better than $6 \times 10^{-11} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$. The middle area of the weld is CuMn metallurgical solidification structure, reaction interface area between solder with TZM is relatively narrow than that with Kovar alloy. Mn and Cu in the filler metal and Fe in Kovar alloy are more likely to diffuse and migrate to each other to form the metallurgical fusion reaction.

Key words: TZM alloy; Kovar alloy; CuMn based filler metal; brazing

Corresponding author: Lu Shenghui, Ph. D., Associate Professor, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, P. R. China, Tel: 0086-10-69357569, E-mail: lshluoyang@163.com