

K9 玻璃与 2507 不锈钢的真空钎焊

丁业立¹, 牛红伟², 刘多³, 刘积厚², 雷玉珍³

(1. 山东交通学院, 山东 威海 264200; 2. 江苏理工学院, 江苏 常州 213001;
3. 哈尔滨工业大学(威海) 山东省特种焊接技术重点实验室, 山东 威海 264209)

摘要: 采用不同 Ti 含量的 SnAgCu- x %Ti 复合钎料对 K9 玻璃与 2507 不锈钢进行了真空钎焊, 研究了 Ti 含量对接头界面组织和力学性能的影响。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 和光学数码显微镜 (OM) 对钎焊接头组织结构进行了分析, 用万能材料试验机对接头进行了剪切试验测试得到其力学性能, 并对断口界面进行了分析。结果表明, 接头界面典型组织结构为 2507 不锈钢/FeSn₂/FeSn/Sn(s.s)/Ti-Sn/K9 玻璃。随着复合钎料中 Ti 含量的增加, 接头界面中 Ti-Sn 化合物增多, 且剪切强度升高。在钎焊温度为 675 °C, 保温时间为 10 min 时, 接头室温剪切强度最高达 7.3 MPa。钎焊接头断裂于 K9 玻璃并延伸至钎料中。

关键词: K9 玻璃; 2507 不锈钢; 真空钎焊; 界面组织; 剪切强度
中图分类号: TG454

0 前言

K9 玻璃是一种陶瓷光学硼硅酸盐玻璃, 具有优良的光学性能、良好的化学稳定性、密度低、极高的玻璃转变温度 ($T_g \approx 719$ °C)、低成本等优点。因而, 它是常用的光学和微系统材料, 可在 K9 玻璃上制作微米、纳米尺度的微结构和微器件, 可用作高功率激光系统中的光学基板、光学器件的窗口材料、激光器和光学器件的透镜和棱镜, 并且已广泛应用于商业光学领域和航空航天领域^[1-3]。

然而, K9 玻璃属于脆性材料, 是典型的难加工材料^[4]。因此, 为拓展 K9 玻璃在光电子、微波技术、衍射光学元件等众多领域的应用, 需要将其与自身或金属材料连接制备成复杂结构件。K9 玻璃常用于与不锈钢连接的结构件, 其中, 2507 双相钢的点腐蚀指数高于 40, 属于超级双相不锈钢, 具有极佳的耐腐蚀性和强度特性。因此, 将 K9 玻璃与 2507 不锈钢相连接对 K9 玻璃在众多领域的应用至关重要。钎焊相比于胶接和机械连接具有连接牢固、气密性好等特点, 相比于其他焊接方法具有温度低、操作简易和能够缓解焊接接头残余应力等优点^[5-7]。其中, 活性钎焊能利用活性元素与玻璃的反应, 解决玻璃难润湿的问题, 形成可靠的

接头^[8-10]。

采用含有不同质量分数活性元素 Ti 的 SnAgCu-Ti 复合钎料对 K9 玻璃与 2507 不锈钢进行了真空钎焊连接试验, 分析了 Ti 含量对接头界面组织和力学性能的影响。

1 试验方法

试验所用母材为 K9 玻璃与 2507 不锈钢。其中, 2507 不锈钢为商用轧制双相不锈钢板; K9 玻璃是用 K9 料制成的玻璃制品, 其化学成分(质量分数, %) 如下: 69.13% SiO₂, 10.75% B₂O₃, 10.40% Na₂O 和 6.29% K₂O 等。所用钎料为锡基钎料粉末 Sn0.3Ag0.7Cu, 将 SnAgCu 钎料和 Ti 粉混合, 并通过机械球磨法获得 Sn0.3Ag0.7Cu- x %Ti (质量分数, %, 简称 SnAgCu- x %Ti), 其中 $x=0, 1, 2, 3, 4$ 。图 1 为复合钎料的二次电子 (SE) 照片, 从图中可以看出 SnAgCu 粉和 Ti 粉混合均匀, 活性元素 Ti 含量的变化未对金属粉末的形貌产生影响。

开始试验前, 首先将 K9 玻璃和 2507 不锈钢母材分别加工成尺寸为 5 mm × 5 mm × 5 mm 和 20 mm × 10 mm × 5 mm 的试块, 用于焊后接头的界面组织观察和力学性能测试。然后, 将 K9 玻璃和 2507 不锈钢的钎焊面进行打磨抛光处理, 并将待焊试样放入丙酮里超声清洗 10 min。依自下而上的顺序将 2507 不锈钢/钎料/K9 玻璃进行装配, 所铺钎料厚度大约 70 μm。最后将装配试件放入真空钎焊炉中进行钎焊试验。

收稿日期: 2018-09-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51505105)

doi: 10.12073/j.hj.20180917003

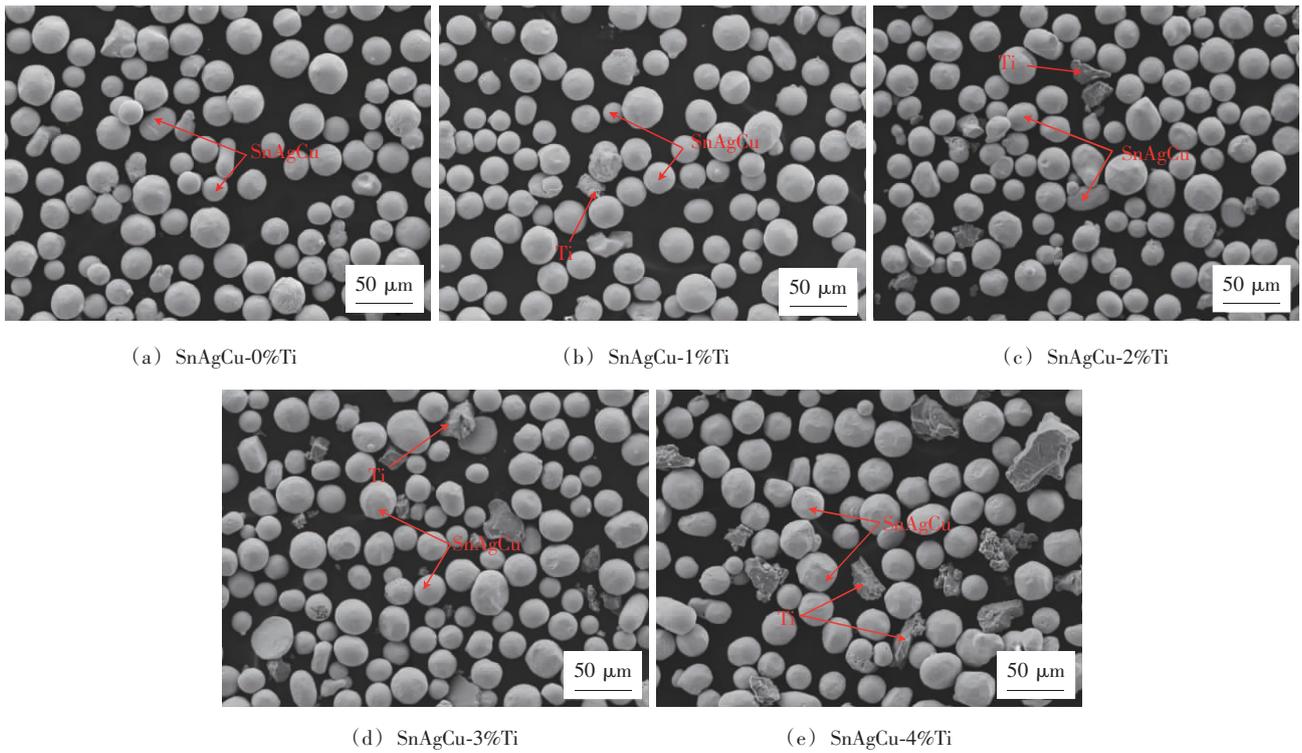


图1 不同钛含量的 SnAgCu-x%Ti 复合钎料微观形貌

钎焊工艺曲线如图2所示,首先,以 20 °C/min 的升温速率升到 500 °C,并保温 10 min,等炉腔内的温度均匀后,再以 10 °C/min 的升温速率升到钎焊温度 675 °C,并保温 10 min,随后,以 5 °C/min 的降温速率降到 200 °C,并随炉冷却至室温。整个钎焊过程的真空度低于 3×10^{-3} Pa,并在 C/C 复合材料表面施加 1 MPa 的压力以保证母材与钎料的良好接触。

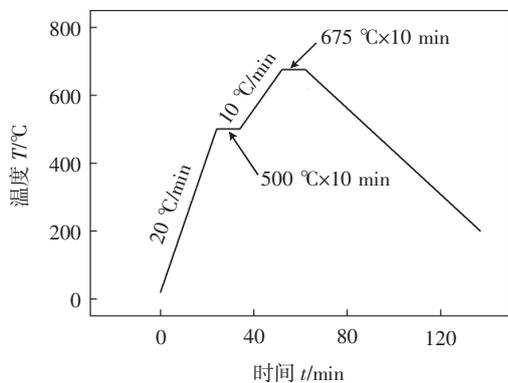


图2 钎焊试验的工艺曲线

为了观察钎焊接头界面组织以及确定界面反应产物,采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss, MER-LIN Compact) 观察接头界面组织形貌,采用能谱 (EDS) 分析界面反应产物的化学成分,并根据相图推断其产物的种类;采用 Instron 5967 万能材料试验机

对钎焊接头的剪切强度进行测试,压头移动速度为 0.5 mm/min,记录接头断裂时所施加的最大载荷,钎焊接头剪切强度按公式进行计算。同一钎焊工艺参数下所获得的钎焊接头取 4~6 个做剪切测试,从而得到该试验参数条件下所获得的接头的平均剪切强度值;结合接头剪切强度,采用 SEM 以及光学数码显微镜 (OM, OLYMPUS, DSX510) 对剪切后的断口界面进行观察和分析,并进一步确定 Ti 含量对接头断裂位置与断裂形式的影响。

2 试验结果与分析

2.1 钎焊接头的界面组织结构

图3为采用 SnAgCu-4%Ti 复合钎料在 675 °C,保温 10 min 条件下获得的接头界面组织。从图中可以看

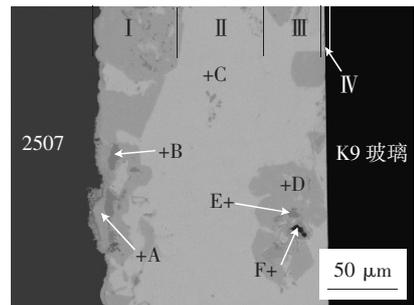


图3 接头典型界面结构 (SnAgCu-4%Ti, 675 °C / 10 min)

出,接头连接良好,组织均匀致密,没有裂纹和孔洞,钎料与两侧母材发生反应生成多种化合物。接头整体分为四个区域:其中,I区为毗邻2507不锈钢母材侧的扩散层或反应层;II和III区为钎缝中心区;IV区为靠近K9玻璃侧的反应层。为确定各个区域的具体物相组成,对各个区域进行组织放大并进行了EDS能谱分析。结合图3和表1中的能谱分析结果可知,从左至右,I区包括两种不同的相,其中灰色相(A点)为带状,毗邻2507不锈钢,深灰色相(B点)分布在浅灰色相(A点)中,A点和B点主要由Fe,Sn两种元素组成,且两者原子比分别约为1:2和1:1,根据Fe-Sn二

元相图,可推断其分别为 $FeSn_2$ 和 $FeSn$ 相。II区分布在钎缝中心,含有一种浅灰色相(C点),其中含有大量的Sn元素和少量的Ag,Cu,Ti三种元素,可推断其为 $Sn(s,s)$ 。在III区中黑色相(F点)、包围黑色相生成的深灰色相(E点)和灰色相(D点)分布在浅灰色相 $Sn(s,s)$ 中。其中,D点和E点所含主要元素为Ti,Sn,根据其原子比例和Ti-Sn二元相图,可推断D点和E点分别为 Ti_6Sn_5 和 Ti_2Sn 相;F点的主要组成为Ti元素,含有少量的Ag,Sn,Cu元素,可推断其为 $Ti(s,s)$ 。IV区为钎料与K9玻璃的反应层,是接头形成冶金结合的关键。

表1 图3接头各点成分分析结果(原子分数,%)

位置	Ag	Sn	Ti	Cu	Fe	Cr	可能相
A	0.62	64.27	1.51	0.07	29.62	3.91	$FeSn_2$
B	—	46.88	0.21	0.31	46.45	6.15	$FeSn$
C	0.07	99.26	0.38	0.29	—	—	$Sn(s,s)$
D	0.68	44.63	54.31	0.38	—	—	Ti_6Sn_5
E	1.28	32.09	64.76	1.87	—	—	Ti_2Sn
F	0.18	1.92	97.76	0.14	—	—	$Ti(s,s)$

综上所述,采用 $SnAgCu-4\%Ti$ 复合钎料在 $675\text{ }^\circ\text{C}$,保温10 min条件下所获得的钎焊接头界面组织为2507不锈钢/ $FeSn_2/FeSn/Sn(s,s)/Ti-Sn/K9$ 玻璃。

2.2 Ti含量对接头界面组织的影响

采用Ti含量(质量分数,%)分别为0%,1%,2%,

3%,4%的 $SnAgCu-x\%Ti$ 复合钎料,在 $675\text{ }^\circ\text{C}$,保温10 min条件下,钎焊2507不锈钢与K9玻璃,所获得的接头界面组织如图4所示。从图中可以看出,钎焊接头连接良好,随着Ti含量的增加,接头的界面组织结构变化不大,但各区变化各有不同。当复合钎料中的Ti

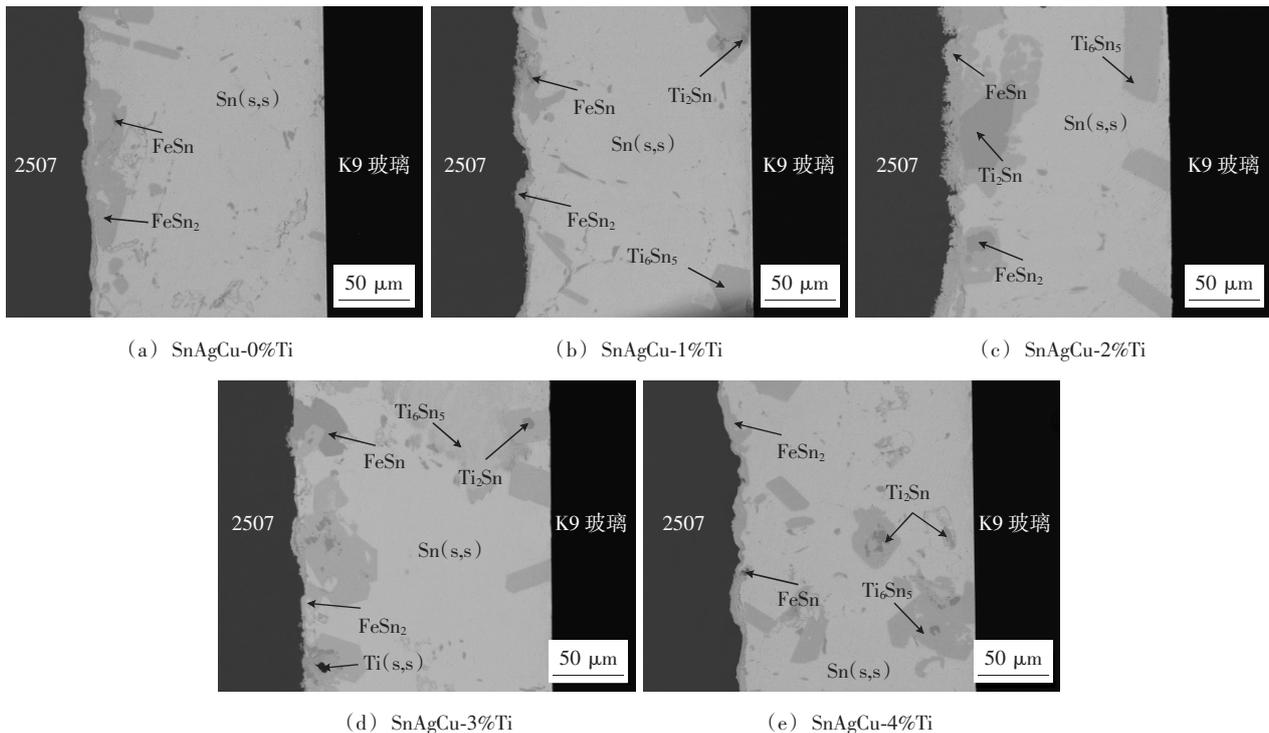


图4 不同钛含量的2507不锈钢/ $SnAgCu-x\%Ti$ /K9玻璃钎焊接头界面组织($T=675\text{ }^\circ\text{C}$, $t=10\text{ min}$)

含量为 0% 时,钎焊接头中毗邻 2507 不锈钢生成的 Fe-Sn 化合物较厚,并且在钎缝中存在着大量的 Sn(s,s)。在钎焊过程中,当钎料熔化后,2507 不锈钢中的 Fe,Cr 元素和 K9 玻璃中的 Si,O 元素溶解扩散至熔融的复合钎料中,其中一部分 Cr 元素随温度的升高扩散到 K9 玻璃表面,因而促进了熔融钎料在 K9 玻璃表面的润湿和铺展。随着 Ti 含量的增加,熔融钎料中的各种元素在浓度梯度的驱动力下相互扩散,使钎缝中的元素分布逐渐均匀,且熔融钎料中的元素相互发生反应。因此,复合钎料与两侧母材的反应程度增加,靠近 2507 不锈钢侧的 Fe-Sn 化合物增多并逐渐变得弥散分布,复合钎料与 K9 玻璃形成反应层增厚,并且钎料中的 Ti 与 K9 玻璃的反应相种类增多,促进了接头紧密连接;反应区 III 中有 Ti-Sn 化合物生成并增多,且弥散分布在 Sn(s,s) 中,接头界面组织均匀化程度提高。然而,复合钎料中的 Ti 含量过高时,钎缝中生成了 Ti(s,s)。

综上所述,Ti 元素的加入对接头界面组织产生了重要影响。随着 Ti 含量的增加,钎缝中 Fe-Sn 化合物增多并逐渐变得弥散分布,Sn(s,s) 中弥散分布的 Ti-Sn 化合物增多,促进了钎焊接头的连接。

2.3 钎焊接头的剪切强度及断口分析

为分析 SnAgCu-x%Ti 钎料中 Ti 含量对 2507 不锈钢-K9 玻璃钎焊接头力学性能的影响,在室温条件下,利用 Instron5967 万能材料试验机对不同 Ti 含量在

675 °C,保温 10 min 条件下所获得的钎焊接头进行剪切强度测试,其结果如图 5 所示。从图中可以看出,随着复合钎料中 Ti 含量的增加,剪切强度逐渐提高。当 SnAgCu-Ti 复合钎料中 Ti 含量为 4%,钎焊温度为 675 °C,保温时间为 10 min 时,钎缝中弥散分布着大量的 Fe-Sn 化合物和 Ti-Sn 化合物,复合钎料与 K9 玻璃形成的反应层较厚,因此,钎焊接头获得的最大剪切强度为 7.3 MPa。

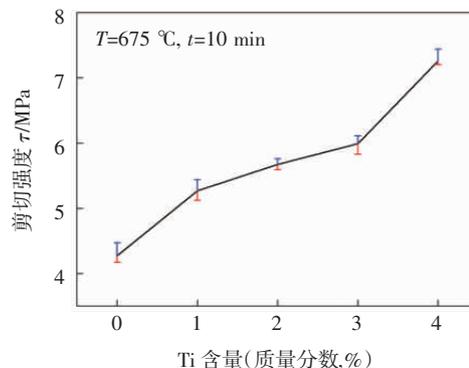


图 5 Ti 含量对接头剪切强度的影响

为了研究接头性能与界面组织之间的关系,对不同钛含量的接头断口进行了分析。图 6 为采用 Ti 含量分别为 0%,2%,4% 复合钎料所得钎焊接头断口不锈钢侧的正面照片。从图中可以看出,沿着施加剪切力的方向,钎焊接头都断裂于 K9 玻璃处并延伸至钎料中。随着 Ti 含量的增加,钎焊接头剪切强度逐渐提高,

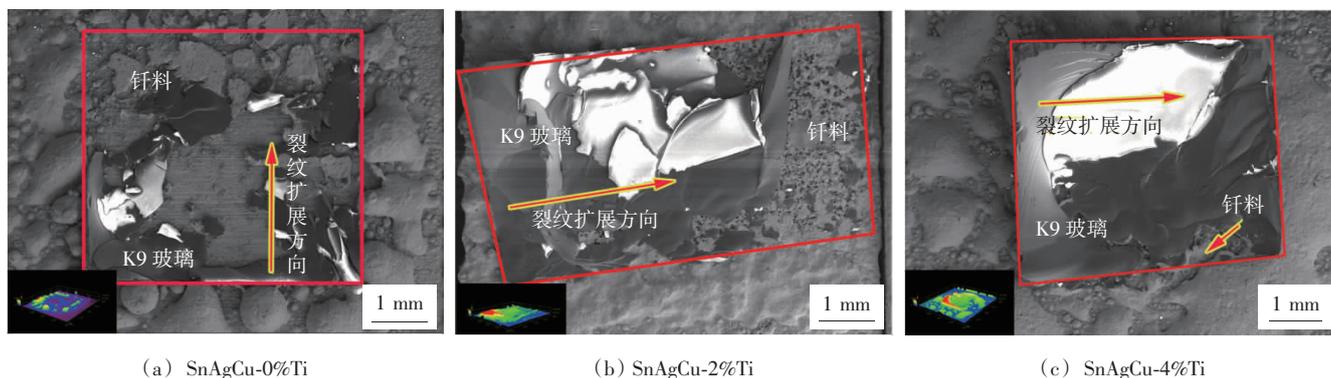


图 6 Ti 含量对接头断裂路径的影响($T = 675\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 10\text{ min}$)

断裂位置向 K9 玻璃中偏移。

3 结论

(1) 采用不同 Ti 含量的 SnAgCu-x%Ti 复合钎料在 675 °C/10 min 的条件下,实现了 K9 玻璃与 2507 不锈钢的真空钎焊,接头典型界面组织为 2507 不锈钢/FeSn₂/FeSn/Sn(s,s)/Ti-Sn/K9 玻璃。

(2) 随着复合钎料中 Ti 含量提高,界面组织中 Fe-Sn 化合物增多并逐渐变得弥散分布,Sn(s,s) 中弥散分布的 Ti-Sn 化合物增多,接头组织均匀化程度提高,剪切强度提高。

(3) 钎料中 Ti 含量为 4% 时,在 675 °C/10 min 的条件下,接头获得最大剪切强度为 7.3 MPa。钎焊接头

[下转第 11 页]

3 结论

(1) 薄壁钛合金的低速激光焊工艺窗口较窄,需要对激光能量进行严格的控制;高速激光焊接技术扩大了激光能量的工艺范围。

(2) 焊缝宽度随着离焦量的增加而增大,离焦量的增加减少了激光的能量密度,需要采用提高激光功率的方式增大熔透。

(3) TC4 薄壁钛合金高速激光焊接中,采用较大流量的保护气体可以得到更好的保护效果,较小流量的背面保护气体也可得到质量良好的焊缝。

(4) 激光大角度斜向焊接存在明显的激光反射作用,需要降低焊接速度和提高激光功率以控制良好的焊缝成形。

参考文献

- [1] 张喜燕,赵永庆,自晨光. 钛合金及应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 李亚江,刘坤. 钛合金在航空领域的应用及其先进连接技术[J]. 航空制造技术, 2015, 486(16): 34-37.
- [3] 刘全明,张朝晖,刘世锋,等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-4.
- [4] 王牛俊. 钛及钛合金焊接特性与工艺要点分析[J]. 中国设备工程, 2017(18): 209-210.
- [5] 史吉鹏,王红阳,杨林波,等. 钛合金激光-TIG复合焊接保护状态对焊缝成形及性能影响[J]. 焊接学报, 2017, 38(2): 61-65.
- [6] 王志,胡芳友,崔爱永,等. 激光焊接技术的研究现状及发展趋势[J]. 新技术新工艺, 2016(3): 42-44.
- [7] 王晶,王俊恒,林久,等. 激光焊接技术的发展及研究现状[J]. 东方电气评论, 2013, 27(4): 21-26.
- [8] 高晓龙,刘晶,张林杰,等. Nd:YAG激光器焊接钛合金薄板的工艺研究[J]. 焊接, 2014(2): 19-23.
- [9] 陈锡源,陈俐,常明,等. SP700钛合金激光焊缝的焊缝成形与性能分析[J]. 焊接学报, 2018, 39(6): 121-125.
- [10] 徐洁洁,蔡华,杨武雄,等. TC4钛合金薄板激光焊接实验研究[C]. 长沙:中国机械工程学会年会之全国特种加工学术会议, 2007.
- [11] 许良,马闯,周松,等. 载荷方向对TC4钛合金激光焊缝疲劳性能的影响[J]. 焊接学报, 2017, 38(6): 15-18.

第一作者简介: 杨烁,1981年出生,硕士,高级工程师;主要从事高能束焊接、电弧焊接及钎焊新工艺开发、产品研制、科研课题和标准编制工作;已发表论文2篇,获授权发明专利7项。

通信作者简介: 雷正龙,1977年出生,博士,副教授,博士生导师;主要从事多能场激光复合加工基础与应用、绿色激光清洗、特种材料激光制造以及激光焊接质量检测与控制等方向的研究。

[上接第4页]

断裂于K9玻璃并延伸至钎料中。

参考文献

- [1] Xu S Z, Yao C Z, Dou H Q, et al. An investigation on 800 nm femtosecond laser ablation of K9 glass in air and vacuum [J]. Applied Surface Science, 2017, 406: 91-98.
- [2] Liu C X, Wei W, Fu L L, et al. Optical properties of K9 glass waveguides fabricated by using carbon-ion implantation [J]. Journal of the Korean Physical Society, 2016, 69(2): 169-173.
- [3] Zhang Z, Huang J, Geng F, et al. Transient absorption and luminescence spectra of K9 glass at sub-damage site by ultraviolet laser irradiation [J]. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B, 2014, 318(1): 219-222.
- [4] 张贝. 高速磨削工艺参数对K9玻璃表面粗糙度的影响规律研究[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2018(2): 124-127.
- [5] Song X G, Zhao Y X, Niu H W, et al. Vacuum brazing of C_t/β -spodumene composites and Ti-6Al-4V alloy using Ag-Cu filler metal [J]. Materials Characterization, 2017, 132: 354-362.
- [6] 元琳琳,唐超,黄晓猛,等. 采用Al-Cu-Si-Ni钎料钎焊5A06合金接头组织与性能[J]. 焊接, 2018(6): 33-36.
- [7] 韩桂海,赵洪运,付伟,等. 钎焊时间对TZM合金与 ZrC_p-W 复合材料接头界面组织及性能的影响[J]. 焊接学报, 2017, 38(1): 69-72.
- [8] 刘多,牛红伟,赵宇,等. C_t/LAS 复合材料的钎焊接头组织与性能分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(2): 105-108.
- [9] 卞红,田晓,冯吉才,等. TC4/Ti60合金钎焊接头界面组织及力学性能[J]. 焊接学报, 2018, 39(5): 33-36.
- [10] 刘多,牛红伟,宋晓国,等. SiO_2 陶瓷-TC4接头陶瓷侧的界面行为[J]. 焊接学报, 2017, 38(10): 39-42.

第一作者简介: 丁业立,1963年出生,大学本科,副教授;主要从事熔焊方面的理论与实践教学以及科研工作;已发表论文10余篇。