

石墨与铜钎焊接头的界面微观组织及性能

Microstructure and Properties of Brazed

Graphite and Copper Joints

谢凤春¹, 何 鹏², 曹 健¹, 冯吉才¹

(1 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001

2 哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

XIE Feng-chun¹, HE Peng², CAO Jian¹, FENG Ji-cai¹

(1 National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2 National Key Laboratory

of Precision Hot Processing of Metals, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 对石墨与铜采用非晶态 TiZrNiCu 钎料进行了真空钎焊。采用光学显微镜(OM OLM PUS)、扫描电镜(SEM, S-4700)、电子探针(EPMA, JXA8600)等分析手段对接头的界面微观组织进行观察分析, 研究结果表明, 钎缝中主要是金属间化合物生成相, 如 Cu-Ti, Cu-Zr, Ni-Ti 系等, 裂纹易产生于焊缝中尺寸较大的一个金属间化合物相上, Cu 基固溶体的存在可以阻碍或延缓裂纹的扩展, 对提高接头性能有利。在该实验条件下在 950℃/15min 工艺参数下获得的接头的电阻率低于 5 mΩ, 平均电阻为 3.3mΩ, 接头的抗剪强度为 16.34MPa 满足该接头作为换向器接头的使用要求。

关键词: 铜; 石墨; TiZrNiCu; 界面微观组织

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)09-0080-04

Abstract: Graphite was joined to copper using amorphous TiZrNiCu filler foil by vacuum brazing. Joint interface was analyzed by several methods, such as optical microscope, SEM, EDS and EPMA. The results showed that Cu-Ti, Cu-Zr and Ni-Ti compounds distributed on the interface and cracks tended to occur at large size compounds. Cu-based solid solution can prevent or slow down the crack propagation, which is favorable for the joint strength. When the joint is brazed at 950℃ for 5min, the resistance of joint is below 5 mΩ and the average resistance is 3.3mΩ, while the joint shear strength reaches 16.34MPa. All of these meet the demand of the joint as a diverter.

Key words: copper; graphite; TiZrNiCu; microstructure

由于石墨材料具有高强度高、导电性、传热性、抗热震性、耐腐蚀性、润滑性好等优点, 它已经成为国民经济发展中不可缺少的结构材料、高温材料、导电材料、抗磨材料和功能材料。当前, 石墨材料已经广泛应用于冶金、化工、电子、电器、机械、核能和航空航天工业等领域, 可用作电极、电解阳极、铸模和高温轴承; 原子核反应堆中作为中子减速材料和核燃料的表面涂层; 在宇航领域, 石墨材料可用于人造卫星天线、航天飞机及壳一级火箭发电机喷管喉衬等部件^[1-5]。由于铜具有很好的导热性, 往往将石墨材料与铜连接起到加强散热的作用。石墨与铜的连接随着碳电极、碳换向器的研究应用的增多而得到了广泛的关注。

石墨与 Cu 及其合金的性能差异很大, 尤其是熔点和热膨胀系数及弹性模量有很大的区别, 高温连接后将产生很大的残余应力, 严重时将使接头开裂^[6]。

另外, 石墨与 Cu 既不能相互固溶, 又不能形成金属间化合物, 难以用直接扩散焊进行连接, 要实现连接一般要采用加中间层的扩散焊或用钎焊方法。因此, 要获得性能优良的接头要解决的关键问题是石墨与 Cu 及其合金之间的界面冶金相容性和缓解残余应力^[7]。

碳材料的优点及特殊的物理化学性能, 使得它的应用前景广阔, 必然涉及到连接问题, 相关技术连接方法主要有粘结^[8,9]、扩散焊^[10,11]、机械连接、形成石墨中间层的连接、玻璃做中间层的连接、瞬时液相扩散连接、化学气相沉积法 (CVD) 或真空溅射法、钎焊^[12]、活性金属浇铸技术等方法。本研究利用快速凝固技术获得的 30μm 厚的 Ti-Zr-Ni-Cu 非晶态钎料钎焊紫铜和普通高强石墨。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)) 等多种分析设备对焊接界面进行了微观结构观察, 研究了接头的性能。该研究也

可以为碳基复合材料的连接做技术储备。

1 实验材料及测试设备

1.1 试样制备

焊接所用的母材为市售普通高强石墨, 尺寸为

$\phi 20\text{ mm} \times 3\text{ mm}$, 铜母材为紫铜。钎焊前采用 200, 400[#] 和 600[#] 砂纸对试件被焊表面逐级打磨, 然后用丙酮对钎焊表面进行去油污处理, 无水乙醇脱水干燥。其原始组织如图 1 所示。可以看到, 石墨母材内部存在一些孔隙, 容易吸取熔化的中间层使钎料难以铺展, 从而弱化和降低了接头性能。

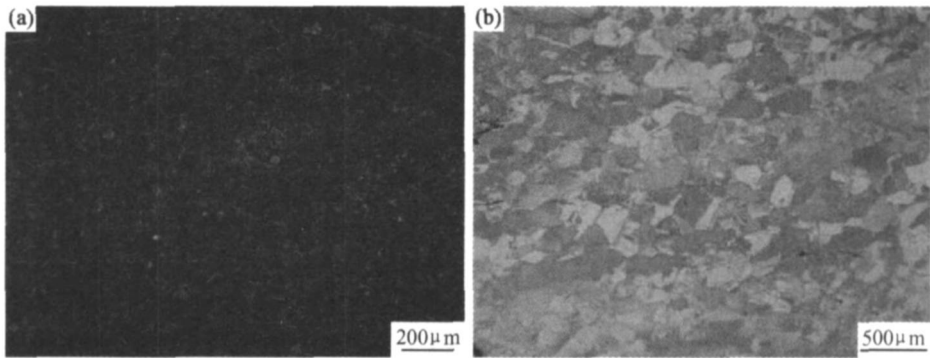


图1 母材原始组织形貌 (a) 石墨母材; (b) 紫铜
Fig. 1 Microstructure of base materials (a) graphite; (b) copper

所选用的钎料为 30 μm 厚的 TiZrNiCu 非晶态箔片, 具体成分(质量分数, %) 为 Ti35, Zr35, Ni10, Cu15, 其它为 5%, 熔点为 850 $^{\circ}\text{C}$ 。真空钎焊在 CEN-TORR 6-1650-15T 真空钎焊炉中进行, 该设备的真空度为 $6 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 。钎焊的升温速度为 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 焊后随炉冷却。

1.2 分析测试

在 INSTRON MODEL 1186 电子万能试验机上测定了焊接件的抗剪强度, 剪切速率均为 0.5 mm/min。采用光学显微镜(OM OLMPUS)、扫描电镜(SEM, S-4700)、电子探针(EPM A, JXA8600) 等分析手段对试件接头界面进行了分析研究。

2 实验结果及分析

2.1 石墨与铜钎焊接头的组织特征

图 2 为 950 $^{\circ}\text{C}/15\text{min}$ 时 C/ TiZrNiCu/ Cu 接头的典型界面组织结构, 可以看出, 在图 2 中石墨侧与钎料形成的反应层在 SEM 图片中并不十分明显, 可能由于该层比较薄所致。界面也可以分为三层: 靠近石墨侧的浅灰色反应层, 仅仅不到一个微米厚; 中间钎料组织占据了钎缝的大部分, 由多相形成, 白色相, 灰色条状相及在此相上分布的深灰色条状相; 靠近 Cu 母材侧的母材与钎料的过渡扩散层。

为了进一步确定接头各个生成相, 应用多种分析手段, 结合线扫描结果可以进行相对确定的分析, 可以

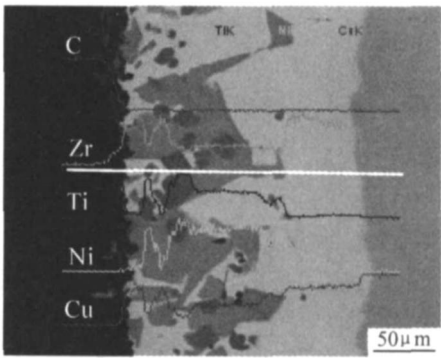


图2 950 $^{\circ}\text{C}/15\text{min}$ 界面组织 SEM 形貌
Fig. 2 Microstructure of the joint brazed at 950 $^{\circ}\text{C}$ for 15 min

看出, Ti 和 C 元素含量在近石墨界面处发生突变, 形成了曲线的尖峰, 说明 Ti 元素在这里偏聚。Ni 元素与 Ti 元素的趋势相似, 而与 Zr 元素和 Cu 元素形成参差对应的关系。能谱分析结果如表 1 所示。

图 3 为接头界面逐层剥离位置金相照片。从图 3 中, 可以看出, 打磨到的位置, 从右上角处还留存有一定数量的石墨, 过渡到左下角处为靠近母材的 Cu 基固溶体组织。可以看出各处的形貌有很大的差别, 钎缝中间的金属间化合物在焊接非平衡条件下的形成不能用传统的平衡条件下的热力学条件来解释其形成和长大。

为了进一步确定界面处各个生成相的存在, 对接头进行了平行于钎缝方向的逐层打磨, 并进行 XRD 分析。结果如图 4 所示。

表 1 接头区域各点原子分数(%)

Table 1 Atom fraction of elements in the joint (%)

Regional code	Zr	Ti	Ni	Cu	Possible phase
A	01.25	29.36	17.75	51.64	Ni-Ti compound
B	17.56	05.14	05.69	71.60	Cu-Zr compound
C	00.63	03.99	01.78	93.60	Cu based solid solution
D	01.80	17.98	02.95	77.27	Cu based solid solution

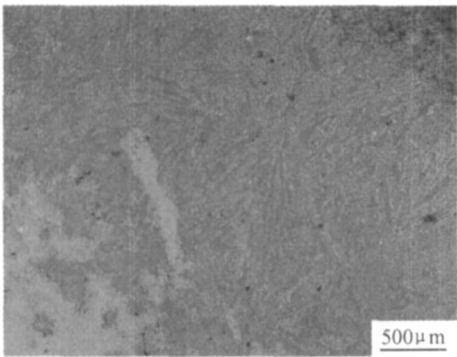


图 3 接头界面逐层剥离位置金相图片
Fig. 3 Microstructure of the interface after polishing layer by layer

图 4 为 950 ℃保温 15 min 条件下接头各层界面组织的 X 射向衍射图谱。其中图 4a 是石墨侧连接面的 XRD 图谱,图 4b 是钎料内部界面的 XRD 图谱,可以看出,其中 Cu-Ti, Cu-Zr, Ni-Ti 系金属间化合物的含量较高,可能为钎料与 Cu 形成了晶内冶金结合。随着由石墨侧向钎料内部打磨, Cu-Ti 金属间化合物的衍射峰明显升高,图 4c 中 Cu-Ti 金属间化合物的衍射峰开始降低。在本实验参数下,由于 Zr 元素的扩散能力在钎料所含的四种元素中最低,所以在钎缝中残存的较多,Zr 系的金属间化合物在钎缝中所占的比例较多。

在焊接非平衡条件下,接头界面组织的生长形态

发生了变化。如图 5 所示,结合冶金热力学和动力学,下面进行详细说明和分析。

图 5a 为连成层状的灰色金属间化合物相,与 Cu 基固溶体连接良好。图 5b 中,存在以 Cu 基固溶体相为核心,呈放射状生长的片层状金属间化合物的生长形态,这种形貌,与 Cu₃P 在平衡条件下结晶获得的形貌比较相似,而在焊接非平衡条件下,多种 Cu-Ti, Cu-Zr, Ni-Ti 系金属间化合物的生长也呈现了这样的规律。中间焊缝组织的生成比较均匀,主要以 Cu 基固溶体为基,弥散分布着条状、针状的金属间化合物,彼此还没有实现交接,这样的组织形貌对接头性能很有利如图 5c, d 所示。在对钎料内部的形貌进行观察时,发现在钎缝内部的金属间化合物上有裂纹的存在,如图 6 所示。图 6a 中,可以发现,裂纹产生于焊缝中尺寸最大的一个金属间化合物相上,说明升高焊接温度和延长保温时间,金属间化合物有足够的条件长大,使接头塑性降低,对应力的缓解变弱,易产生裂纹,裂纹产生后也相对较容易在金属间化合物中扩展,使接头的性能明显下降。图 6b 为将裂纹产生的区域放大结果,可以看出,当裂纹发展至 Cu 基固溶体相时,并未继续沿着原来的路径扩展,而是越过固溶体继续在金属间化合物上发展,说明 Cu 基固溶体的存在可以阻碍或延缓裂纹的扩展,对提高接头性能有利。

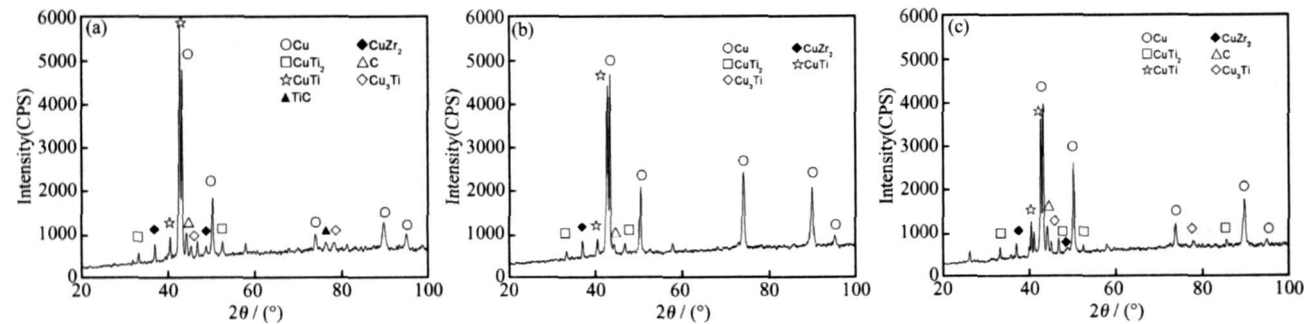


图 4 接头各层进行 XRD 分析结果(950℃/15min)
(a) 近石墨侧界面; (b) 钎料内部界面; (c) 近 Cu 母材侧界面

Fig. 4 XRD analysis of each layer (950℃/15min)
(a) interface at graphite side; (b) interface in the filler metal; (c) interface at copper side

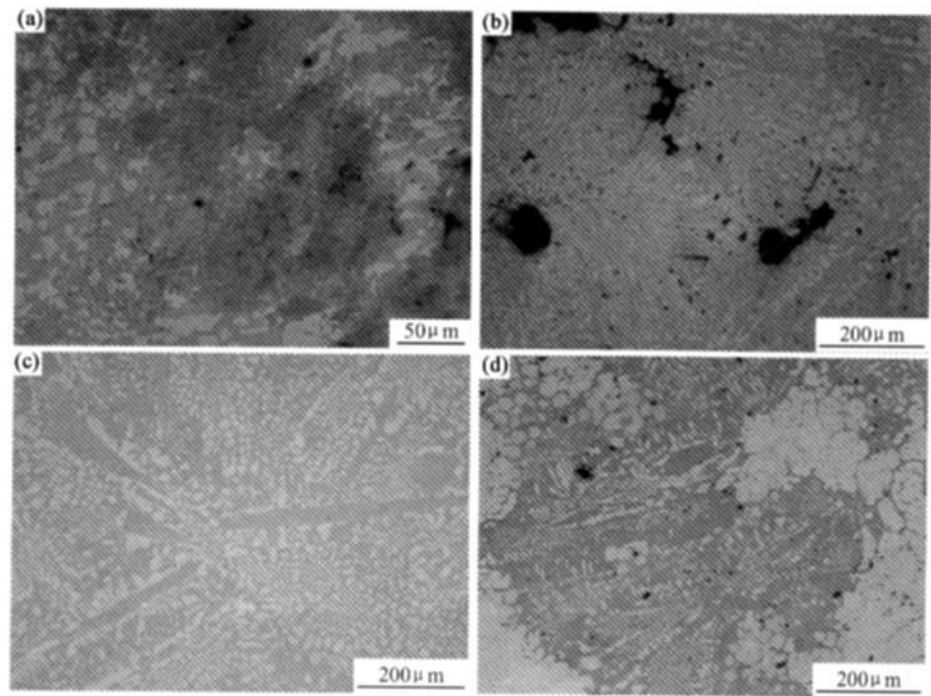


图 5 界面逐层剥离各层组织形貌
(a)近石墨界面组织;(b)近石墨界面金属间化合物生长形态;
(c)钎料内部组织生长形态;(d)近铜母材侧界面组织

Fig. 5 Microstructure of the interface after polished layer by layer (a)area near graphite;
(b)intermetallic compounds near graphite;(c)braze alloy;(d)area near copper

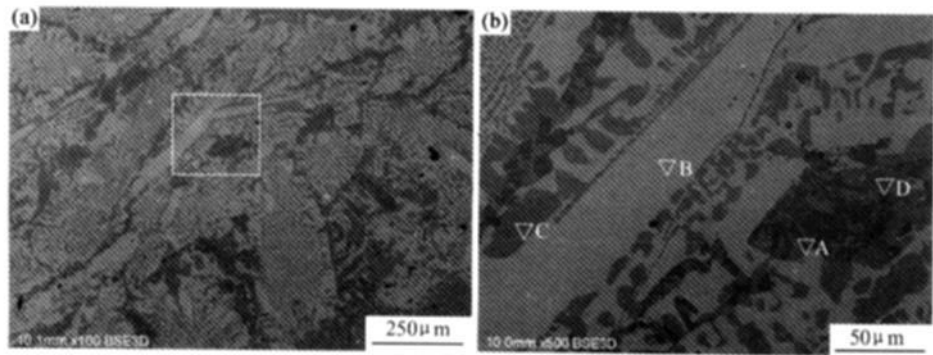


图 6 裂纹在界面层中的扩展
(a)中间界面层 SEM 形貌;(b)裂纹的扩展

Fig. 6 Crack propagation in the interface (a)interface; (b)crack propagation

2.2 焊接接头的性能分析

随着科技的发展, 要求换向器必须有良好的导电性能, 根据使用条件将焊后的试件八等分后测量其电

阻率来评定接头的导电性能, 结果如表 2 所示。采用 TiZrNiCu 非晶钎料真空钎焊石墨与铜接头的导电性能的试验测试结果可以看出, 获得的接头电阻均小于

表 2 工艺参数对接头电性能的影响

Table 2 Effect of parameters on the electrical properties of joint

Parameter/ serial number		Data of the electrical resistance of the joint interface/ mΩ							
		R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8
950℃/ 15min	1	3.3	3	3.5	3.2	4	3.8	3.4	2.6
	2	3.6	3.5	3.4	3.5	3	3.6	2.5	2.5

5mΩ, 平均电阻为 3.3mΩ。

对 950℃/15min 时 C/TiZrNiCu/Cu 接头的力学性能进行接头抗剪强度测试, 在三个试件测试结果取平均值为 16.34MPa, 完全满足使用性能要求。

3 结论

(1) 采用 TiZrNiCu 钎料真空钎焊 C/Cu 接头界面结构可分为三层: 灰色 TiC 层; 多种金属间化合物相和 Cu 基固溶体相相间构成的中间钎缝组织; 靠近 Cu 母材侧的 Cu 基固溶体层。钎缝中主要是金属间化合物生成相, 如 Cu₂Ti, Cu₂Zr, Ni₃Ti 系等。

(2) 裂纹易产生于焊缝中尺寸最大的一个金属间化合物相上, 当裂纹发展至 Cu 基固溶体相时, 并未继续沿着原来的路径扩展, 而是越过固溶体继续在金属间化合物上发展, 说明 Cu 基固溶体的存在可以阻碍或延缓裂纹的扩展, 对提高接头性能有利。

(3) 采用 TiZrNiCu 非晶钎料真空钎焊石墨与铜接头的导电性能的试验测试结果表明, 在 950℃/15min 的工艺参数下获得的接头的电阻率低于 5mΩ, 平均电阻为 3.3mΩ; 接头的抗剪强度为 16.34MPa, 均满足使用要求。

参考文献

[1] TAKAYUKI H, SHINJI H, SHOUHEI S, et al. Hydrogen-free CVD diamond synthesis with graphite rod heating[J]. Journal of Crystal Growth, 2008, 310(5): 1015–1018.

[2] WHITE J L, PRICE R J. Hot working of graphite for graphite matrix nuclear fuels[J]. Carbon, 1965, 2(4): 327–330.

[3] 刘占军, 郭全贵, 宋进仁, 等. 掺杂石墨作为面对等离子体材料的应用研究[J]. 核聚变与等离子体物理, 2006, 26(4): 318–322.

[4] GE Chang chun, ZHOU Zhang jian, SONG Shu xiang, et al. Progress of research on plasma facing materials in university of science and technology [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 363–365: 1211–1215.

[5] 陆安慧. 炭材料科学的研究现状和发展趋势——Carbon 2006 参会感[J]. 新型炭材料, 2006, 21(3): 285–288.

[6] ODEGARD JR B C, CADDEN C H., WATSON R D, et al. A review of the US joining technologies for plasma facing components in the ITER fusion reactor[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 258–263: 329–334.

[7] 邹贵生, 吴爱萍, 任家烈. 等热核聚变反应堆关键结构件的连接技术进展[J]. 焊接技术, 2001, 30(10): 8–9.

[8] 国家高技术新材料领域专家委员会. 新材料研究发展预测及对策[J]. 材料导报, 1999, 13(1): 1–51.

[9] WANG Ji gang, JIANG Nan, JIANG Hai yun. The high-temperatures bonding of graphite/ceramics by organ resin matrix adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26(7): 532–536.

[10] HIDEKAZU S, TOMOYUKI N. Solid state bonding of graphite to SUS304[J]. Materials transactions, 2000, 41(3): 414–419.

[11] 宋明霞, 赵熹华, 郭伟, 等. 钛合金与非金属材料扩散连接研究现状与发展[J]. 焊接, 2005, (10): 9–12.

[12] SALVO M, LEMOINE P, FERRAIS M, et al. Cu/Pb rheocast alloy as joining material for CFC composites[J]. Journal of Nuclear Materials, 1995, 226: 67–71.

基金项目: 国家自然科学基金(50505008); 新世纪优秀人才支持计划资助项目

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-15

作者简介: 谢凤春(1979—), 女, 博士研究生, 主要从事石墨与紫铜的连接方面的研究工作, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料学院(150001)。E-mail: xiefengchun03@163.com

一种能将可见光弯曲的新型“超颖材料”

在近期的《科学》杂志中, Jie Yao 课题组描述了一种三维超颖材料, 是将银纳米线埋植在多孔氧化铝基体中。这种新型“超颖材料”的物理结构使可见光的弯曲方式与一般的物质不同, 可帮助人们设计一种“完美的透镜”给比光的波长小的物体成像, 还可能帮助人们设计一种可将物体周围的光进行导向、使得物体既不产生反射也不出现阴影的隐形衣服。此前研究人员为电磁波频谱的其他部分研发出的超颖材料显示了这种不同寻常的曲光能力, 但用于可见光的努力则一直局限在二维系统内。