# Ti-Zr-Ni-Cu非晶钎料

邹家生<sup>12</sup>, 许志荣<sup>2</sup>, 蒋志国<sup>2</sup>, 赵其章<sup>2</sup>
(1.南京理工大学材料科学与工程系,南京 210094
2.江苏科技大学先进焊接技术省级重点实验室,江苏镇江 212003)

摘 要:根据 Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>陶瓷钎焊性和非晶形成能力的要求,确定非晶钎料合金成分为 Ti40Zr25N il 5Cu20 采用单辊熔体快淬法成功制备了箔带状 Ti40Zr25N il 5Cu20钎料合 金,并通过 X射线衍射、差热分析、电镜线扫描等分析手段证实其为非晶态。试验结果 表明, Ti40Zr25N il 5Cu20合金其约化玻璃温度  $T_{g} = 0.76$  过冷液相区  $\Delta T_{x} = .78$  K. 关键词:Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub>陶瓷,活性钎料,非晶态;TiZrNiCu 中图分类号:TG 454 文献标识码:A 文章编号:0253-360X(2005)10-51-03



邹家生

0序 言

SiN4陶瓷是一种很有前途的工程结构陶瓷材料,其主要应用领域是热机、耐磨部件以及热交换器等<sup>[1]</sup>,随着 Si<sub>8</sub>N4 陶瓷材料的广泛应用,人们日益 重视对 Si<sub>8</sub>N4 陶瓷 Si<sub>8</sub>N4 陶瓷(金属)连接的研究。 活性钎焊技术以其工艺简单、连接强度高、结果重复 性好、接头尺寸及形状的适应性广、相对成本低等一 系列优点而成为金属 陶瓷连接的首选技术,而高温 活性钎料的开发则是这一领域的研究热点<sup>[2]</sup>。近 年来,非晶态活性钎料已成为陶瓷 陶瓷、陶瓷 金属 钎焊领域一个重要的研究方向,国内外许多专家均 开展了这方面的研究工作<sup>[3~5]</sup>。

非晶态这种热力学非稳态组织有利于加速高温 钎焊过程中原子的扩散和界面反应,降低了连接所 需的温度,从而减小接头中的残余应力和提高接头 强度,但不降低钎焊后接头的耐热温度,非晶钎料中 活性元素(如 Ti)的扩散能力大大加强,通过合金成 分的调整可以使活性元素基本扩散到界面上被界面 反应所消耗,避免脆性化合物的大量形成,有利于进 一步提高接头强度。另外,非晶钎料箔可以解决钎 料的成形加工问题。

通过利用急冷快速凝固法制备非晶高温活性钎 料箔,采用差热分析、X射线衍射等手段研究了其 特性。

收稿日期: 2005-07-29

# 1 非晶活性钎料成分选择

在高温活性钎料中,经验证最有效的活性元素 是 Ti和 Z<sub>x</sub> 结合以前的研究,拟选择 Cu – Ti(Zr) 为基本合金系。为了提高 S<sub>i</sub>N<sub>4</sub>陶瓷接头的高温性 能,拟引入合金元素 N i来改善接头的耐热性。从获 得非晶态的要求考虑,有研究表明<sup>16</sup>, Cu – Ti Cu – Z<sub>x</sub>Ni–Z<sub>x</sub>Ni–B、Ti–Cu – N i等合金系均可在一定 成分范围形成非晶。故文中选择 Ti–Zr–Ni–Cu 为钎料合金系,并拟定了如表 1所示的四种成分合 金作为制备非晶态的母合金,用真空非自耗电弧熔 炼炉将其熔炼成合金,粉碎后各称取 0 1mg的块状 钎料进行铺展性试验,以评价钎料在 S<sub>i</sub>N<sub>4</sub>陶瓷表 面的浸润性。在 1 323 K的钎焊温度、保温 15 min条 件下测得的铺展面积如表 1 所示,钎料熔化温度的 差热分析结果见表 1。

表 1 T	iZrNiCu钎	料成分及	铺展面积
-------	----------	------	------

Tab bl Component and spreading area of Ti Zr NiCu brazing alby

钎料成分	铺展面积 $S / \text{cm}^2$	熔化温度区间 TK
T i 25Zr 25N i 15C u 35	1 28	1 1 36 ~1 1 49
T i 30Zr 25N i 15C u 30	1 68	1136 ~1 157
T i 35Zr 25N i 15C u 25	2 02	1129 ~1 165
T i 40Z r 25N i 15C u 20	2 56	1 109 ~1 143

从下述试验结果可知,随着 Ti含量的增加,铺 展面积扩大,浸润性提高。根据陶瓷钎焊的要求,选 择 Ti40Zr25Ni15Cu20钎料为制备非晶态钎料的母 合金。

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2003045); 江苏省高 校自然科学基金资助项目(03KJB3006); 江苏省高校省 级重点实验室开放研究基金项目

## 2 非晶态钎料的制备

非晶态钎料的制备在中国科学院沈阳科仪所研 制的 HVDS – II高真空单辊甩带机上进行。单辊法 (single roller)又可称为熔体甩出法(melt spinning), 它采用一个高速旋转的冷却辊将合金熔体拉成液 膜,然后依靠冷却辊的快速热传导急冷凝固成薄带。 根据合金熔体引向冷却辊的方式不同,又分为自由 喷射甩带法 (free jet melt spinning FMS)和平面流 铸带法 (planar flow casting PFC法)。前者的喷嘴距 辊面的距离较远,冷却速度更快,可以获得更薄的带 材,但只适合喷制窄带。在非晶材料研究的早期,实 验室常用这种制带方法。而后者合金液的出口离单 辊的距离很近,在单辊与喷嘴之间形成一个熔池。 该熔池对合金液流有缓冲作用从而可以获得更加均 匀的薄膜。试验所用的是 PFC 法。将母合金粉碎 后, 取大约 20g装入单辊熔体快淬机的石英玻璃管 内,采用高频感应加热至 1773~1873 K,将合金完 全均匀熔融后,用高压氩气将其连续喷射到直径为 450mm的高速旋转的冷却铜辊表面,液态金属由于 受到急冷而成箔带状。制备原理如图 1所示。



图 1 单辊法喷铸过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of injection casting using single steel roller

要获得优质的非晶钎料合金,关键在于控制好 喷射箔带的厚度,根据经验公式<sup>[7]</sup>

$$\delta = \frac{2}{3} \left( \frac{b}{d_{\rm p}} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{d_{\rm n}}{u_{\rm s}} \left( \frac{2p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}$$

 30 m / s;  $b=3 \sim 5$  mm;  $d_n=1$ . 0 mm; p=48 kPa。 采用上述工艺制备的 Ti40Zr25Ni15Cu 20急冷钎料 箔带厚度为 0 040 mm ±0 002 mm(10次样的平均 值)且表面光洁,两侧平整,具有良好的韧性。

3 影响非晶形成的因素

### 3 1 组成成分的影响

自 1988年以来, Inoue(井上明久)<sup>[8]</sup>等人研究 了多组元非晶合金系的非晶形成能力(GFA),提出 了得到块状非晶合金的 3个试验规律:(1)合金要 由 3个以上合金元素组成;(2)主元素之间要有 12%以上的原子尺寸差;(3)元素之间要有大的负 混合热。故作者选择了 Ti-Zr-Ni-Cu四元合金 系,文献[9] 表明四元素之间负的混合热比较大。 各元素原子半径比较见表 2

表 2 各元素原子半径比较

元素	原子半径	与 Ti原子尺寸差(%)
Тi	1 54	-
Zr	1 33	13. 3
Ni	1 91	24. 1
Cu	1 90	23. 4

### 3 2 工艺的影响

根据文献 [7] 经验公式, 工艺参数  $d_x$   $b_x$   $u_x$ 和 p需要根据喷铸的非晶态合金钎料薄带的厚度和宽度 作相应的调整。除以上参数外, 随喷铸时熔融钎料 母合金的温度及喷铸时喷嘴由加热位置下降到工作 位置所要求的时间 t对非晶形成有很大的影响作 用。加热温度越高, t越小, 有利于加深急冷效果, 使箔带厚度进一步减小。该研究在熔融钎料母合金 的温度为 1773~1873 K, t<1 s的情况下, 成功喷 制了 Ti40Zr25N i15Cu20非晶合金。

## 4 试验结果与分析

图 2为 Ti40Zr25N i15C u20合金的 X 射线衍射 谱(Cu Kα),曲线上只有一个宽大的衍射峰,没有 明显的与结晶相对应衍射峰。将该试样表面打磨 后,中心部位的 X 射线衍射谱也完全相同,表明该 试样为全非晶样品。

Ti 40Z r 25N i 15Cu 20合金的差热分析曲线如 图 3所示。从图 3中可知,该合金的固相线温度  $T_s$ =1 119K,液相线温度  $T_1$ =1 143K,这和前面晶态 合金的分析结果基本一致。Tu mbu 眼据经典形核



图 2 Ti40Zr25Ni15Cu20合金的 X射线衍射谱 Fg. 2 XRD pattern of Ti40Z 2/5Ni15Cu20 alby

理论提出了评估非晶形成能力的方法,采用玻璃转 变温度  $T_{g}$ 与合金熔化温度  $T_{m}$ 的比值 ( $T_{g} = T_{g} / T_{m}$ ) 来描述合金系的非晶形成能力。这一比值源于非晶 形成的动力学机理,即在 T<sub>s</sub>和 T<sub>m</sub> 之间合金熔体的 粘度必须足够大,以降低结晶形核率和长大率。 T<sub>re</sub> 的值越大,合金 TTT 或 CCT曲线鼻尖处的粘度越 大,则越易形成非晶,如果 T<sub>x</sub>>2 /3 合金在过冷液 区的均匀形核率速率变的很低,从而可获得大块状 金属玻璃。根据图 3可知,  $T_{g} = 813$  K, 其约化玻璃 温度  $T_{rg} = 0$  76  $I_{rg} = 0$  77  $I_{rg} = 0$  77  $I_{rg} = 0$  77  $I_{rg} = 0$  77  $I_{rg} =$ 温度和玻璃转变温度的差值  $\Delta T_x = T_{x1} - T_g$  即过冷 液相区的宽度来衡量过冷液体的稳定性<sup>[12]</sup>,而过冷 液相区的稳定性和非晶形成能力之间有直接的对应 关系,对于近年来研制的大块非晶体系都具有较宽 的 △T, 一般大于 50 K。对于 Ti40Zi25Ni15Cu20合 金,从图 3中可知,  $T_{x1} = 891$  K, 则  $\Delta T_x = 78$  K。从 上述分析可知, Ti 40Zr 25N i 15Cu 20合金具有很强 的非晶形成能力,故制得的急冷箔为非晶态。



图 3 Ti40Zr25Ni15Cu20合金的差热分析曲线 Fg 3 DTA curve for Ti40Zr25Ni15Cu20 alloy

对制备的非晶钎料箔进行能谱分析,其任意 3 个点的分析结果如表 3 所示。从能谱分析结果可 知,非晶态钎料具有很好的成分均匀性。

表 3 不同点的 Ti40Zr25Ni15Cu20非晶钎料成分(质量分数 %) Table 3 Component of Ti40Zr25Ni15Cu20 brazing

alloys in different three examples

Ti	Zr	N i	Сu
39. 95	25 21	15. 07	19.77
40. 01	24 97	15. 21	19.81
40. 13	25 15	15. 03	19. 69

# 5 结 论

(1) 根据 SisN4 陶瓷钎焊性和非晶形成能力的 要求,确定非晶钎料合金成分为 Ti40Zi25N il 5Cu20

(2)采用单辊熔体快淬法成功制备了箔带状 Ti 40Zr25Ni15Cu20钎料合金,X射线衍射、差热分析、电镜线扫描等分析手段表明,制得的急冷Ti40 Zr25Ni15Cu20钎料为非晶态。

(3) Ti40Zr25Ni15Cu 20合金其约化玻璃温度  $T_{g} = 0.76$  过冷液相区  $\Delta T_{x} = 78$  K,表明 Ti40Zr25 Ni15Cu 20合金具有良好的非晶形成能力。

#### 参考文献:

- [1] 黄 勇,吴建广.高性能结构陶瓷的现状和发展趋势[J].
   材料科学进展,1990 4(2):150-160.
- [2] 任家烈,吴爱萍,先进材料的连接[M].北京:机械工业出版社,2000
- [3] 邹家生, 许志荣, 陈 光. 非晶态焊接材料的特性及其应用 [J]. 材料导报, 2004 18(4): 17-19
- [4] NakaM. Application of an ophous Cu Ti fillermetal to joining of silicon nitride [J]. Transactions of the Japan Welding Society 1990 21(1): 66-72.
- [5] 任家烈, 翟 阳. 急冷材料用于连接陶瓷的研究[J]. 宇航 材料工艺, 1995 (3): 11-13
- [6] 陈 光,傅恒志 非平衡凝固新型金属材料[M].北京:科 学出版社,2004.
- [7] 李月珠.快速凝固技术和材料[M].北京:国防工业出版社, 1993.
- [8] Inoue A, Koshiba H, Zhang T et al Them al and magnetic properties of Fe50C o7N i7Zr10 - xNbxB20 amorphous albys with wide supercooled liquid range[J]. Mater Trans JM, 1997, 38 577 - 582
- [9] 李维火.多元非晶形成及力学性能研究 [D].上海:上海大学,2002
- [10] Inoue A. Gook J.S. Multicomonent Fe based glassy albys with wide supercooled liquid region before crystallization [J]. Mater Trans. JM, 1995 36, 1180-1183
- [11] Inoue A Zhang T. Ito iT et al New Fe CoNiB amorphous al bys with wide supercooled liquid region and good softmagnetic properties[J. Mater Trans JM, 1997 38 359-362
- [12] 嵇 罡,季颖斐,马学鸣,等.大块非晶合金的形成能力
   [J].材料科学与工程,1999,17(3);55-58.

作者简介: 邹家生, 男, 1965年出生, 副教授, 博士研究生。研究 方向为新材料连接及其连接技术, 发表论文 40余篇。

Email zjzoujs@public zj js cn

nautics Nanjing 210016 China). p39-42

Abstract The feasibility of fumace brazing was investigated for A+Zn-M g S c Zr alloy. The results show that the brazed joint with good appearance can be obtained by choosing the appropriate filler metal and flux and optimizing the brazing parameters. A coording to the mechanical property tests and the microstructure observation of the joint the brazed joint has good mechanical properties and a dense microstructure without brazing defects such as pores inclusion and micro-cracks. Scanning electronic microscopy (SEM) observation of tensile fracture manifests the mechanism of toughness crack. The composition analysis of brazed seam demonstrates that metal elements of filler metal and base metal have diffraction (XRD) indicates that there are phases of A  $\frac{1}{3}$  S  $\varepsilon$  A  $\frac{1}{3}$  Z  $\varepsilon$ , etc in the joint which can increase the joint shear strength to some extent

Keywords Al-Zn-MgScZr alloy furnace brazing mechanical properties microstructure analysis

Them odynam ical analysis of active SD<sub>2</sub> in interfacial chem ical reaction between slag and liquid metal based on them al dynam ic coupling LIX iao quan YANG Xur guang FANG Chem fu (Province Key Lab of Advanced Welding Technology Jiangsu University of Science and Technology, Zheng jiang 212003 China). p43 – 46

**Abstract** To counter its characteristics of far from equilibrium the metallurgical reaction occurred at skig *i* metal interface for SiO<sub>2</sub> in molten skag with deposited metal had been modeled in view of coupling nonequilibrium static thermodynamics with interacting principle of liquid liquid phases A coording to the established model non-linear numerical simulation was carried out with matkab software. The result of quantitative calculating shows that there is obvious distinction in direction and limitation for different we kling zones. The distance of drifting off equilibrium state for straight oxidizing direction in drop let stage is farm ore than that of inverse reducing direction in welding pool zone. Meanwhile factors such as temperature, SiO<sub>2</sub> content exert certain influence on direction and limitation of chemical reaction, which produces great in pact on oxygen gaining for weld metal

Keywords metallurgical reaction, droplet reacting zone, welding pool reacting zone, reacting direction

Effect of N<sub>2</sub> on wettab ility of Sn Ag Cu solder on components/de vices lead frame and lead free coating LU Lin XUE Song bai<sup>\*</sup>, XU W en da YAO Li hua( College of Materials Science and Technology Nanjing University of Aeronautics and Astronatuics Nanjing 210016 China). p47 – 50

Abstract Wetting properties of Sn 3. 5Ag 0 5Cu soller with no clean flux on Sn Sn Cu Sn Bi coatings were tested and studied on the basis of wetting balance principle under the conditions of five temperar ture three kinds of coatings and two atmospheres The results indicate that the wettability of Sn Bi coating in air at lower temperature is prefect but they are almost same at higher temperature for the wettability of three coatings The wettability can be obviously inproved and the wettability of Sn is reduced by  $22\% \sim 40\%$  in N<sub>2</sub> atmosphere and the wettability of Sn 3. 5Ag 0. 5Cu solder on three kinds of coatings is nearly same at the same temperature

Keywords lead free solder lead free coating wettability

#### Research of T-iZrN-iCu based amorphous brazing material

ZOU Jia sheng<sup>1</sup><sup>2</sup>, XU Zhi rong<sup>2</sup>, JIANG Zhi guo<sup>2</sup>, ZHAO Qi zhang<sup>2</sup>
(1. D epartment of Materia & Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technobgy, Jiangsu Nanjing 210094 China, 2. Province K ey Lab of Advanced Welding Technology Jiangsu University of Science and Technobgy, Jiangsu Zhenjiang 212003, China). p51 – 53

Abstract A ccording to the brazing properties of  $Si_5N_4$  ceramic and the requirement for GFA a new kind of an orphous alloy composition off i40Z r25N i15C u20 was proposed Am orphous ribbon samples of T i40Z r25N i15C u20 alloy were produced by melt spinning in roll forging machine in argon atmosphere. The amorphous structure was examined by X ray diffractometry and differential them al analysis (DTA). A lloy composition was measured by EDS The reduced glass transition temperature (Trg) and the temperature interval of supercooled liquid region before crystallization are 0. 76 and 78 K, respectively.

Key words active so her  ${\rm Si_3N_4}$  ceramic amorphous TiZrNiCu

A-TIG Weld analysis of AZ31 M agnesium alby XU Jie LIU Zi i SHEN Y-i fu CHEN Wer hua(College of Material Science and Engineering Nanjing University of Aeronautics and Astronautics Nanjing 210016 China). p54 – 58

Abstract The effect of individual component in active flux on weld formation during the TG welding of AZ31 magnesium alloy was in vestigated in this paper. The experimental results show that compared with weld without active flux the weld penetration and weld depth to width ratio are greatly increased by applying the active flux of TiO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, C $_{\rm E}$ O<sub>3</sub>, CdC  $_{\rm L}$  and CaC  $_{\rm L}$  formagnesium alloy. Them icrostructure of weld made with CdC  $_{\rm L}$  didn lt change significantly but its heat affected zone is wider. The hardness of weld made without active flux is almost the same with that with CdC  $_{\rm L}$ . As the effect of CdC  $_{\rm L}$  is the best for the AZ31 magnesium alloy.

Keywords ATG welding AZ31; weld penetration depth; weld depth to width ratio