

Ti-28Ni 钎料真空钎焊 TZM 合金接头 界面组织与力学性能

田 骁^{1,2}, 赵洪运², 宋晓国^{1,2}, 韩桂海^{1,3}, 冯吉才^{1,2}

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 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)

(3. 山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266001)

摘 要: 在钎焊温度为 1040 °C 时, 采用 Ti-28Ni(质量分数, %)钎料实现了 TZM 合金的真空钎焊连接。采用 SEM、EDS 等方法分析了接头界面的微观组织结构, 并研究了保温时间对 TZM 合金接头界面结构和性能的影响规律。结果表明, 接头的典型界面组织结构为: TZM/Ti_{ss}/δ-Ti₂Ni/Ti_{ss}/TZM; 随保温时间的延长, 焊缝宽度逐渐变小, 其中连续的 Ti_{ss} 层厚度基本无变化, 中间的 δ-Ti₂Ni 层厚度有所降低; 同时, TZM 母材向焊缝中的溶解量增加。保温时间较短时, 焊缝中残留有未溶解的 TZM 块, 延长保温时间使母材溶解更充分。当保温时间为 10 min 时, 接头平均抗剪强度最高为 92.6 MPa, 断裂发生于 δ-Ti₂Ni 层, 为脆性沿晶断裂。

关键词: TZM 合金; 真空钎焊; 界面组织; 力学性能

中图分类号: TG146.23; TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0927-05

TZM 合金是在钼中添加一定量的 Ti、Zr 和 C 而形成的一种高温合金, 其成分为 0.4%~0.55%Ti, 0.06%~0.12%Zr 和 0.01%~0.04%C。钼基材中溶解的微量 Ti 和 Zr 元素, 形成固溶体使晶格发生畸变, 从而实现了固溶强化; 弥散分布的 TiC 和 ZrC 颗粒能有效阻碍位错运动, 对合金产生第二相强化^[1-3]。微量合金元素的添加使 TZM 合金的再结晶温度相较于纯 Mo 得到了显著提升, 其在高温高压下表现出了良好的机械性能^[4-6]。同时, TZM 合金还具有熔点高、强度大、硬度高、低膨胀系数、极好的抗热震性能、良好的导电、导热性以及耐热疲劳性能等优点。TZM 合金作为高温材料被广泛应用于军事工业中, 例如火箭喷管喉衬、燃气管道; 锻造行业中被用作先进难变形材料的等温锻模具; 电子电气工业的高压整流元件、电子管阴极以及核能源设备(如辐射罩、支撑架、热交换器、轨条等)^[7,8]。

连接技术是实现具备优良性能的合金在复杂工程环境中进一步应用的关键。其中钎焊技术具有精度高、焊接应力和变形较小、对构件尺寸和形状适应性广、对母材的物理化学性能影响小等特点, 适用于连接结构复杂、精度要求高的 TZM 器件^[9-11]。但是, 目前国

内外关于真空钎焊 TZM 合金的研究鲜有报道。综合考虑 TZM 合金的高温性能、工作环境以及 Ti-Mo 固溶体熔点高等因素, 本试验选用 Ti-28Ni 高温钎料对 TZM 合金的钎焊连接展开研究, 对接头界面组织结构、生成产物进行了分析, 重点研究了保温时间对钎焊接头界面结构以及力学性能的影响规律。本研究结果为 TZM 合金的连接提供了可靠的理论和实验数据。

1 实 验

试验所用母材为经过热轧工艺处理的 TZM 合金, 原始组织为轧制态, 具有纤维状组织。钎焊所用 Ti-28Ni 钎料由钛箔和镍箔按照 72:28 的质量比, 经过真空电弧熔炼制得, 并在 800 °C 下保温 4 h。图 1 为 Ti-28Ni 钎料的显微组织, 根据衬度的不同可以得知其主要由 2 种物相组成。表 1 为图中 A、B 两点经过 EDS 获得的成分及可能相, 分析可知灰白色(A 点)为 Ti₂Ni, 灰黑色(B 点)为 Ti_{ss}。所用 Ti-28Ni 钎料固相线和液相线温度分别为 940 和 980 °C^[12]。

连接前将 TZM 合金加工成 4 mm×4 mm×3 mm 和 10 mm×20 mm×3 mm 2 种尺寸。将 TZM 合金待焊表面分别用 500#、800#、1200#的 SiC 砂纸上逐级

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 国家科技重大专项资助(2014ZX04001131); 国家自然科学基金(51775138)

作者简介: 田 骁, 男, 1990 年生, 硕士, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418146, E-mail: 646073382@qq.com

磨光; Ti-28Ni 钎料加工成箔片,并用砂纸打磨箔片两面至 100 μm。将待焊试样和钎料箔片放入丙酮中超声清洗 15 min 去除油污,取出风干后按照图 2a 进行装配,然后对试件施加 2 kPa 的压力。随后放入真空度约为 5×10^{-3} Pa 的钎焊炉中进行钎焊。钎焊实验的参数为钎焊温度 1040 °C,保温时间分别为 0、5、10、20、40 min。

钎焊过程中,首先以 20 °C/min 的速率升温至 800 °C,再以 10 °C/min 的速率升温至 920 °C,保温 5 min 后以 5 °C/min 的速率升温至 1040 °C,完成目标保温时间后,以 5 °C/min 的速率降温至 400 °C,最后随炉冷却至室温。实验中采用 Instron-1186 型万能试验机测试接头的剪切强度,压头加载速度为 0.5 mm/min。

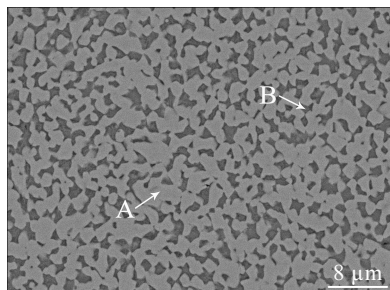


图 1 Ti-28Ni 钎料纤维组织结构

Fig.1 Microstructure of Ti-28Ni eutectic brazing alloy

表 1 图 1 中各点 EDS 成分分析结果

Table 1 EDS analysis of each spot marked in Fig.1 (at%)

Spots	Ti	Ni	Possible phase
A	68.19	31.81	Ti ₂ Ni
B	86.73	13.27	Ti _{ss}

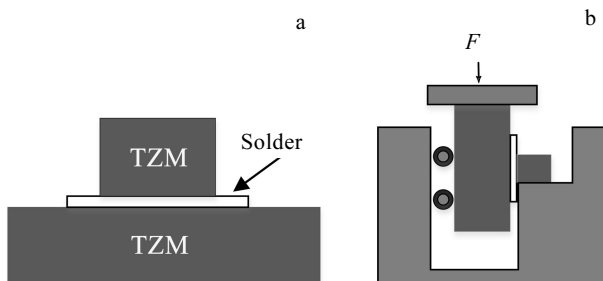


图 2 钎焊接头装配及剪切模型示意图

Fig.2 Schematic of the assembling brazing parts (a) and shear test experiment (b)

将焊件按照图 2b 所示测量接头力学性能,同一焊接工艺参数下选取 5 个试样取其平均值。将焊后接头截面打磨并抛光制备金相样,采用扫描电子显微镜(SEM, Quanta-200FEG)及能谱仪(EDS, Hitachi TN-4700)对钎焊接头界面的微观组织以及剪切断口形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 TZM 合金钎焊接头界面组织分析

图 3 为钎焊温度在 1040 °C,保温时间 5 min 时,所得 TZM 合金钎焊接头典型界面组织。从图 3 中可以看出,接头界面连接良好、厚度均一,焊缝没有裂纹以及其他缺陷产生。焊接接头宽度约为 30 μm,小于钎料箔片的原始厚度 100 μm,这是由于 Ti-28Ni 钎料在 TZM 合金表面的润湿性很好,钎料熔化后在压力的进一步促进作用下大量外溢导致。焊缝中含有未溶解的 TZM 块,且焊缝两侧存在裂纹状结构,这表明熔融钎料通过晶间渗透的方式将接触的两侧母材剥落,随后母材逐渐溶解到钎料中。但由于保温时间较短,焊缝中存在未溶解的 TZM 块,通过晶间渗透作用进入母材的熔融钎料形成裂纹状结构。

将接头界面组织分为 2 个特征区域: I 焊缝中间连续黑色反应层; II 靠近 TZM 母材的反应区。为确定不同区域的组成相,分别将 A、B 点标记在 I 区和 II 区内。表 2 为图 3 中各点通过能谱分析获得的成分以及可能相。由能谱分析结果可知, A 点主要有 Ti、Ni 2 种元素,其原子比约为 2:1,结合 Ti-Ni 二元相图

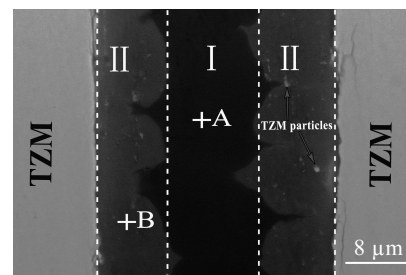


图 3 TZM 合金钎焊接头典型界面结构

Fig.3 Interfacial microstructure of TZM joint

表 2 图 3 中各点 EDS 成分分析结果

Table 2 EDS analysis of each spot marked in Fig. 3 (at%)

Spots	Ti	Ni	Mo	Possible phase
A	66.68	32.42	0.90	Ti ₂ Ni
B	78.29	07.54	14.17	Ti _{ss}

可以推断为 Ti₂Ni; B 点主要含有 Ti 和 Mo 2 种元素, 而 2 种元素可以无限固溶, 且其中 Ti 元素占主要成分, 推断其为 Ti 基固溶体。

2.2 保温时间对接头界面组织结构的影响

图 4 为钎焊温度 1040 °C 时, 不同保温时间条件下所获得的接头微观组织结构 BSE 照片。结合图 3 所示的保温时间为 5 min 时的接头界面微观组织可以发现, 保温时间超过 10 min 后, 原来残留在焊缝 II 区中的 TZM 块消失, 说明延长保温时间使母材溶解更为充分, 焊缝成分更加均一; 随着保温时间的延长, 焊缝与母材界面处的裂纹状结构减少并趋于稳定, 同时, 处于焊缝 I 区的 Ti₂Ni 相逐渐减少。

除了界面结构随着保温时间延长有较为明显的变化外, 焊缝接头的厚度也发生了明显的变化: 接头的厚度先逐渐减少, 后在保温时间超过 10 min 时基本保持在 25 μm 不变。与此同时, 在试验中延长保温时间并没有引起接头中 II 区(Ti 基固溶体层)厚度明显变化, 即接头厚度随保温时间的变化主要是由 I 区 Ti₂Ni 层厚度的变化所引起的。

表 3 为图 4 中各接头 II 区通过能谱分析获得的成分及相分析结果。结果显示, 随着保温时间的延长, Mo 元素在 Ti 基固溶体中的含量逐渐增加, 由保温 0 min 中的 12.9% 提高到保温 40 min 的 21.34%。这是由于延长保温时间, 通过溶解、扩散进入焊缝的 Mo 原子数量增多, 在 Ti 基固溶体中所占比例增大。

通过对不同保温时间钎焊接头界面结构的分析, 可以将采用 Ti-28Ni 钎料钎焊 TZM 合金的接头形成过程归纳成 3 个阶段:

1) 固相扩散阶段 (20 °C ≤ T < T₁, T₁: 钎料熔化温度 940 °C)

该温度区间未达到 Ti-28Ni 钎料的熔点, 两侧母材与钎料之间发生原子的固相扩散。由于 Ni 和 Ti 元素之间具有较强的亲和力, 所以在此主要考虑 Mo 原子向焊缝中的扩散。由前期分析可知, 钎料中主要含有 Ti_{ss} 和 Ti₂Ni 相, Mo 元素与 Ti 元素可以形成固溶体, 故而母材中的 Mo 元素扩散入钎料后主要存在于 Ti_{ss} 中。

2) 液相阶段 (T₁ ≤ T ≤ 1040 °C)

当钎焊温度超过 Ti-28Ni 钎料的熔点, 钎料逐渐熔化发生共晶反应, 产生的液相在母材表面润湿和铺展:



由于经过轧制工艺后的 TZM 母材的等轴晶被大大拉长, 熔融钎料沿着母材晶界逐渐渗透, 随后将 TZM 块剥落至液态钎料中。此阶段中, 进入焊缝中的 TZM 块向焊缝内扩散的同时, Mo 元素也向钎料中大量溶解, 导致钎料成分发生改变。

新形成的 Ti-Mo 固溶体熔点 (≥1670 °C) 远高于钎焊温度, 所以由液相析出为固相, 凝固从母材与钎料界面处逐渐向中心蔓延, 界面处形成 Ti-Mo 固溶体

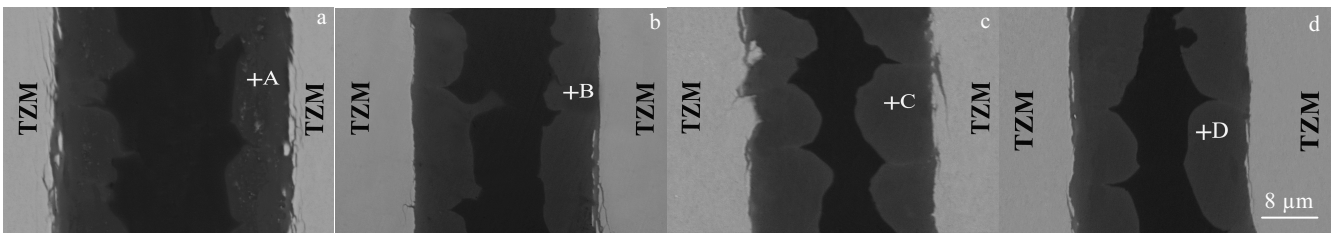


图 4 不同保温时间的 TZM 合金接头界面组织

Fig.4 Microstructures of TZM joint with different holding times: (a) 0 min, (b) 10 min, (c) 20 min, and (d) 40 min

表 3 图 4 中各点 EDS 成分分析结果

Table 3 EDS analysis of each spot marked in Fig.4 (at%)				
Spots	Ti	Ni	Mo	Possible phase
A	80.18	06.92	12.90	Ti _{ss}
B	75.50	07.70	16.80	Ti _{ss}
C	73.24	07.83	18.93	Ti _{ss}
D	72.01	06.65	21.34	Ti _{ss}

层。固溶体层阻碍了熔融钎料对母材的进一步渗透、剥落, 这是 Ti 基固溶体层厚度基本不随保温时间的延长而增加的原因。Ni 元素在 Ti-Mo 固溶体中的溶解度较低, 使得 Ni 元素向焊缝中间的液相富集。此时, 焊缝中间的液相会在外加压力的作用下部分溢出焊缝, 随着保温时间延长 Ti₂Ni 相也随之减少, 造成焊缝宽度的减小。

3) 残余液相析出阶段 (T < 1040 °C)

在随后的降温过程中, 焊缝中的残余液相凝固析

出。根据 Ti-Ni 相图，在 942 °C 时，液相中的 Ti 与 Ni 反应形成 Ti₂Ni 相。



随着温度的进一步降低到 Ti 的同素异构转变温度 (765 °C)，焊缝中的 β-Ti 转变为稳定的 α-Ti。在降温过程中，母材中的 Mo 元素继续向 Ti 基固溶体中扩散，引起 Mo 含量的升高。

2.3 保温时间对接头力学性能的影响

图 5 为不同保温时间下钎焊接头的室温抗剪强度。由图中可以看出，随着保温时间的延长，TZM 合金钎焊接头抗剪强度先升高后降低，当保温 10 min 时，接头获得最大抗剪强度 92.6 MPa。

图 6 为接头剪切试验后的断口照片。当保温时间较短时(0 和 5 min)，断裂位置主要是在焊缝中间的 Ti₂Ni 层，如图 6a 所示；保温时间超过 10 min 后，断裂位置发生改变，主要位于母材与焊缝界面处的裂纹状结构，如图 6c 所示。图 6b 和图 6d 分别是保温时间

0 和 20 min 时断口对应的二次电子相。从图 6b 中可以看出，断口主要含有 Ti₂Ni 晶粒；图 6d 主要由 Ti₂Ni 晶粒和部分母材组成。

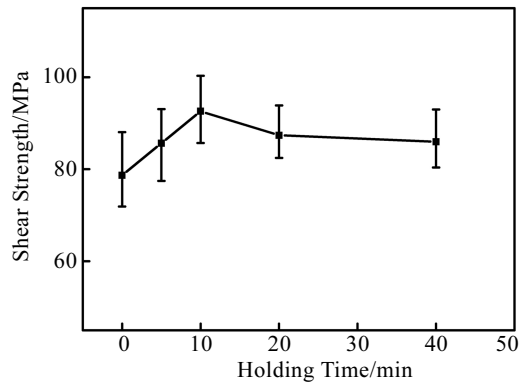


图 5 保温时间对接头抗剪强度的影响
Fig.5 Effect of holding time on shear strength of brazed joint

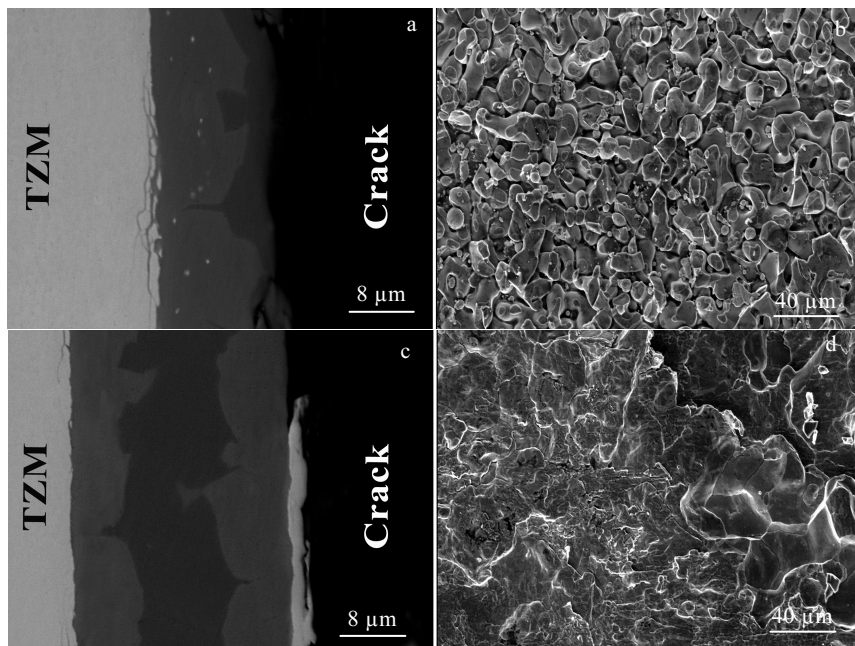


图 6 TZM 合金接头剪切断口
Fig.6 Cross-section BEIs (a, c) and fracture SEIs (b, d) of TZM joints: (a, b) 0 min and (c, d) 20 min

对于保温时间较短的接头，中心形成了厚度较厚的 Ti₂Ni 层。大量脆性的金属间化合物的生成不利于接头力学性能的提高。随着钎焊保温时间的延长，焊缝中心的脆性相减少，接头的抗剪强度逐渐提高。当保温时间超过 10 min 后，焊缝厚度以及母材与焊缝界面处产生的裂纹状结构基本不再变化，接头抗剪强度变化不大。断裂位置也由中间连续的 Ti₂Ni 层转变到

母材与焊缝的界面层。

3 结 论

1) 采用 Ti-28Ni 高温钎料实现了 TZM 合金的可靠连接，接头的典型界面结构为：TZM/Ti_{ss}/Ti₂Ni/Ti_{ss}/TZM。母材中的 Mo 溶解到液态钎料中，与 Ti 反应生成 Ti 基固溶体。冷却过程中，焊缝中心形成了连续的

Ti₂Ni 层。

2) 随着保温时间的延长, 焊缝的厚度受中间的 Ti₂Ni 层厚度的影响, 先减少后保持稳定。Ti 基固溶体的厚度不随保温时间的延长而明显变化。

3) 钎焊接头的抗剪强度随着钎焊保温时间的延长, 先上升, 后有所下降。保温 10 min 中时, 接头获得最大抗剪强度 92.6 MPa; 接头断裂位置由中间连续 Ti₂Ni 层变为母材与焊缝的界面层。

参考文献 References

- [1] Cui Chaopeng(崔超鹏), Zhang Guoshang(张国赏), Wei Shizong(魏世忠) *et al. China Molybdenum Industry(中国钼业)*[J], 2011, 35(1): 26
- [2] Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝), Lu Mingyuan(卢明园) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2008, 37(8): 1471
- [3] Majumdar S, Kapoor R, Raveendra S *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 38(5): 545.
- [4] Qian Zhao(钱 昭), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(6): 1107
- [5] Chuang H W, Liaw D W, Du Y C *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 390: 350
- [6] Fu Jingbo(付静波), Yang Qinli(杨秦莉), Zhuang Fei(庄 飞) *et al. China Molybdenum Industry(中国钼业)*[J], 2013, 37(4): 30
- [7] Huang Qiang(黄 强), Li Qing(李 青), Song Jinxia(宋尽霞) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2009, 23(11): 38
- [8] Ma Quanzhi(马全智). *China Molybdenum Industry(中国钼业)*[J], 2012, 36(4): 41
- [9] Li Haixin(李海新), Lin Tiesong(林铁松), He Peng(何 鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(11): 1945
- [10] Song Xiaoguo(宋晓国), Cao Jian(曹 健), Li Zhaoguang(李兆光) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(8): 1694
- [11] Wang Ying(王 颖), Yang Zhengwen(杨振文), Zhang Lixia(张丽霞) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(2): 339
- [12] Si X Q, Zhao H Y, Cao J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 636: 522

Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of TZM Alloy Joints Brazed Using Ti-28Ni Filler Metal

Tian Xiao^{1,2}, Zhao Hongyun², Song Xiaoguo^{1,2}, Han Guihai^{1,3}, Feng Jicai^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Shandong Provincial Key Laboratory of Special Welding Technology, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China)

(3. Institute of Oceanographic Instrumentation, Shandong Academy of Sciences, Qingdao 266001, China)

Abstract: TZM alloy was brazed using Ti-28Ni (mass fraction, %) as filler metal at 1040 °C. The effect of holding time on interfacial microstructure and mechanical properties of brazed joints was studied and the typical microstructure of joint was analyzed using SEM and EDS. Results show that the typical interfacial microstructure of the joint is TZM/Ti_{ss}/δ-Ti₂Ni/Ti_{ss}/TZM. With the holding time increasing, the width of the brazed seam decreases gradually, the continuous width of Ti_{ss} layer does not change basically, and the width of middle δ-Ti₂Ni layer decreases to some extent. Meanwhile, the diffusion of TZM into base materials strengthens. When the holding time is relatively short, there is undissolved TZM block in the weld joints, and the base metal can dissolve thoroughly while extending the holding time. The highest average shear strength of the joint is 92.6 MPa when the holding time is 10 min, and the fracture happens at δ-Ti₂Ni layer, which is intergranular brittle fracture.

Key words: TZM alloy; vacuum brazing; interfacial microstructure; mechanical property

Corresponding author: Song Xiaoguo, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: songxg@hitwh.edu.cn