

一种钛基钎料钎焊 TiAl 合金接头的高温力学性能分析

李志锋¹, 李小强¹, 李 力², 娄 立¹, 屈盛官¹

(1. 华南理工大学 国家金属材料近净成形工程技术研究中心, 广州 510640;
2. 华东交通大学, 南昌 330013)

摘要: 采用自主研发的一种 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 非晶钎料对 TiAl 合金进行钎焊连接, 钎焊温度为 1 000 °C, 时间为 5 min, 对所得的钎焊接头进行了高温抗剪强度和抗拉强度研究, 并与母材强度进行了对比。结果表明, 钎焊接头在 700 °C 高温下可长期服役, 但剪切试验温度高于 700 °C 后由于氧化物的生成和钎焊中心区显微组织发生变化导致剪切性能急剧下降, 钎焊接头跟母材在不同拉伸试验温度下的抗拉强度随试验温度上升呈下降趋势, 两者差距先减小后增大, 分别在不高于 600 和 800 °C 条件下仍能保持室温性能的 80% 以上。

关键词: 钛铝合金; 钎焊; 高温力学性能; 焊后热处理

中图分类号: TG 454 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.2019400143

0 序 言

TiAl 基合金是理想的轻质高温结构材料, 主要用于制造先进汽车和航空发动机上的高温活动部件, 例如: 涡轮叶片、排气阀、涡轮增压转子等^[1]。TiAl 基合金的服役温度可达到 700 ~ 1 000 °C^[2], 制备的高温活动部件一般是暴露在空气中工作的。因此, TiAl 基合金钎焊接头不仅要有良好的室温力学性能, 更要有优异的高温力学性能和抗氧化性能。钎焊连接由于焊接温度较低而对母材影响小以及由于钎料的存在避免了母材的直接接触而降低了焊接接头中的残余应力, 有利于获得具有较高性能的 TiAl 接头^[3]。钎焊接头界面显微组织、残余应力、载荷性质、环境介质和服役温度等是影响钎焊接头高温性能的主要因素, 而对 TiAl 基合金钎焊接头的连接性能起决定性作用的是其界面显微组织的形态、残余应力等内在因素^[4]。在目前已有的报道中, 对 TiAl 基合金钎焊接头的高温力学性能的研究较少。因此, 对 TiAl 基合金钎焊接头高温力学性能的研究具有十分重要的意义。

TiAl 基合金的钎焊连接主要包括对接和搭接

两种, 力学性能测试对应的分别是抗拉强度和抗剪强度。文中主要研究 TiAl 基合金钎焊接头的高温抗剪强度的变化趋势, 探索影响因素及其变化机理, 并在此基础上研究焊后热处理时间对钎焊接头高温抗剪强度的影响, 对比分析研究钎焊接头与 TiAl 基合金母材的高温拉伸力学性能。

1 试验方法

试验使用的 TiAl 基合金母材, 经两次自感应熔炼和一次感应悬浮熔炼后钢模浇铸, 再进行热等静压处理 (HIP, 1 260 °C/3 h/130 MPa) 而成, 其名义成分是 Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B(原子分数, %), 显微组织主要为 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 组成的全片层状组织。而试验中使用的钎料, 是经真空感应熔炼炉熔炼合金铸锭并经均匀化处理后, 再通过高真空单辊旋淬系统快速凝固制备得到的约为 20 μm 厚的非晶箔带, 其名义成分为 Ti-25.65Zr-13.3Cu-12.35Ni-3Co-2Mo(质量分数, %)。

钎焊连接的方式采用了对接和搭接两种形式, 对接钎焊用母材是直径 13 mm、长 23 mm 的 TiAl 基合金棒材, 搭接钎焊用 TiAl 基合金母材是 (25 ~ 26) mm × 12 mm × 3 mm 的板材, 搭接长度 3 mm。TiAl 基合金的待焊表面经过砂纸打磨、丙酮中超声波清洗 15 min、无水乙醇清洗、吹干。钎焊时, 按照母材/钎料/母材顺序放入自制钎焊用夹具中, 并施

收稿日期: 2017-12-06

基金项目: GF 基础科研计划资助项目(JCKY2016603C003); 民口配套规划研制项目(JPPT125GH038); 江西省教育厅科学技术研究资助项目(GJJ170372); 华南理工大学国家金属材料近净成形工程技术研究中心开放基金项目(2016005)

加一定压力以确保紧密接触。钎焊连接试验是在 HP12 × 12 × 12 真空热压炉中进行, 升温速率为 20 K/min, 钎焊温度 1 000 °C, 钎焊保温时间 5 min, 真空度为 1×10^{-4} Torr。

金相试样沿垂直于钎焊接头界面截取, 试样经打磨抛光, 用 3%HF + 6%HNO₃ + 91%H₂O 溶液进行腐蚀后, 利用扫描电镜 (SEM, Nova Nano SEM 430/FEI/USA) 对钎焊接头进行显微组织观察。按照标准 GB/T4338—2006《金属材料高温拉伸试验方法》在 CMT5105 型电子万能试验机上对 TiAl 基合金钎焊接头和 TiAl 基合金母材进行高温力学性能测试。先将炉温升至试验温度保温一段时间, 而后开炉迅速将样品安装好, 关炉, 待炉温升至试验温度后保温 10 min, 另外同时放入相应的钎焊接头金相试样进行焊后热处理, 然后再进行力学性能试验, 拉伸速率为 0.1 mm/min, 测试完毕, 金相试样与力学性能测试试样一同迅速取出。

2 试验结果与分析

2.1 试验温度对 TiAl 基合金钎焊接头高温抗剪强度的影响

图 1 是钎焊温度 1 000 °C 下保温 5 min 获得的 TiAl 基合金钎焊接头在不同试验温度下进行力学性能测试后对应的抗剪强度。由图 1 可知, TiAl 基合金钎焊接头 200 °C 时的抗剪强度与在室温 (RT) 下的抗剪强度相当。当试验温度在 200 ~ 700 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着试验温度的升高而逐渐下降, 钎焊接头 700 °C 时的抗剪强度仍然达到了 155 MPa, 是室温时的 73.5%。由图 1 中还可知, TiAl 基合金钎焊接头在试验温度 600 °C 时的抗剪强度为 170 MPa, 与 Song 等人^[5]采用 TiNi-20Nb 共晶钎料钎焊 TiAl 基合金得到的钎焊

接头在试验温度 600 °C 时的抗剪强度 172 MPa (1 220 °C/10 min) 相当, 但文中采用的钎焊温度降低了 220 °C。当试验温度超过 700 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着试验温度的升高而急剧下降, 在 900 °C 时的抗剪强度仅为 40 MPa。文中研究的 TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着试验温度的升高而发生的变化趋势与 Hong 等人^[6-7]的研究结果相类似, 其分析研究得出钎焊接头抗剪强度在超过 600 °C 后急剧下降的原因主要为试验温度高于 600 °C 时, 钎焊接头界面处发生了严重氧化; 800 °C 的试验温度, 接近 TiCuNi 钎料的液相线温度。

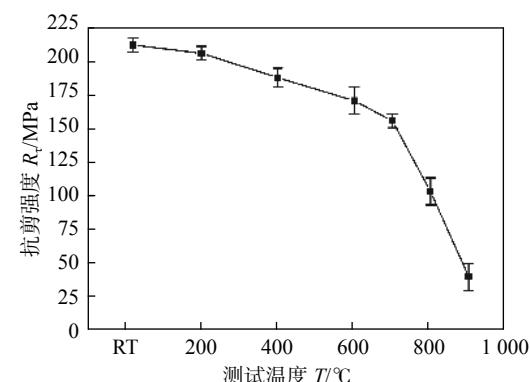


图 1 不同试验温度下的 TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度
Fig. 1 Influence of testing temperature on shear strength of the TiAl joint

图 2 是 TiAl 基合金钎焊接头在试验温度为室温、700 和 900 °C 经剪切测试后得到断口表面的 X 射线衍射图谱, 由图 2a ~ 2c 可知, 钎焊接头剪切测试后断口表面的产物主要是 (Ti, Zr)₂(Cu, Ni) 金属间化合物。TiAl 基合金钎焊接头在试验温度 700 °C 经剪切测试后的断口表面产物成分与室温时是一样的, 如图 2a, 2b, 这说明在试验温度 700 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的界面显微组织在剪切测试过程中是没有发生变化的。但是当试验温度达

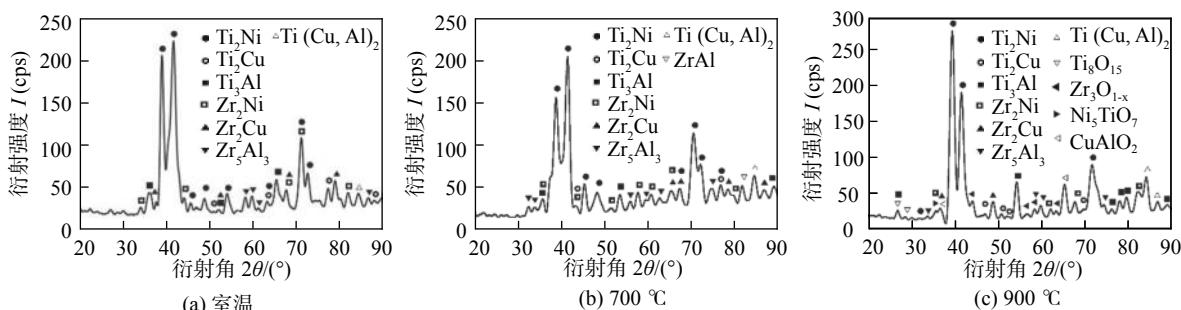


图 2 TiAl 基合金钎焊接头在不同温度下剪切测试后的断口表面的 X 射线衍射分析

Fig. 2 XRD patterns of the fracture surface for different temperature shear test

到 900 °C 时, 在剪切测试后的断口表面检测出少量的钛、锆以及铝的氧化物, 这进一步说明 TiAl 基合金钎焊接头在试验温度 900 °C 时的剪切测试过程中被氧化了, 对接头的抗剪强度造成了很大的影响。

图 3 所示是钎焊温度 1 000 °C 保温 5 min 获得的 TiAl 基合金钎焊接头的金相试样未经热处理和经焊后热处理得到的界面显微组织的背散射电子图 (BEIs), 由图 3a~3d 可知, 焊后热处理温度即使高达 900 °C, TiAl 基合金钎焊接头中的界面反应层 I (图 3a) 的显微组织基本没有变化, TiAl 基合金本身也仍保持室温时的全片层状组织。钎焊接头中的界面反应层 I 的物相成分为 Ti_3Al , 且 Ti_3Al 在温度低于 1 200 °C 时是稳定有序的^[8]。另外, TiAl 基合金的服役温度可达 850 °C, 且其显微组织在温度低于 1 100 °C 的真空环境下是稳定的, 合金元素原子之间是不会发生明显的相互固态扩散的。因此, 即使焊后热处理温度高达 900 °C, TiAl 基合金钎焊接头的界面反应层 I 的显微组织和 TiAl 基合金本身的显微组织不会发生变化。对比分析图 3a 和图 3b 可知, 两种 TiAl 基合金钎焊接头的中心钎焊层 II 的界面显微组织以及物相成分分布基本也是一样的, 说明钎焊接头的界面显微组织在温度低于 700 °C

时焊后热处理是不会发生变化的。因此, 在不考虑外力作用的前提下, 整个 TiAl 基合金钎焊接头的界面显微组织在试验温度为 200~700 °C 时是不会发生任何变化的。由此可推知: 试验温度在 200~700 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着试验温度的上升而下降主要是由于中心钎焊层 II 金属材料随着试验温度的升高而软化引起的, 而试验温度上升的同时也松弛和消除了钎焊接头中一部分残余应力, 减缓了钎焊接头连接强度下降的速度。因此, 试验温度在 200~700 °C 变化时, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着试验温度的升高而逐渐下降。当焊后热处理温度升高到 800 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的中心钎焊层 II 的显微组织以及物相成分分布开始发生了微小的变化。当焊后热处理温度进一步上升到 900 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的中心钎焊层 II 的显微组织以及物相成分分布产生了较大的变化, 尤其是如图 3a 中标示 A 的区域 $\alpha\text{-Ti} + (Ti, Zr)_2(Cu, Ni)$ 发生了非常明显的变化, 说明中心钎焊层 II 在 900 °C 焊后热处理过程中发生了原子之间的相互扩散和元素再分配。在焊后热处理温度为 800 和 900 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的中心钎焊层 II 的显微组织发生了变化, 严重影响钎焊接头的力学性能。

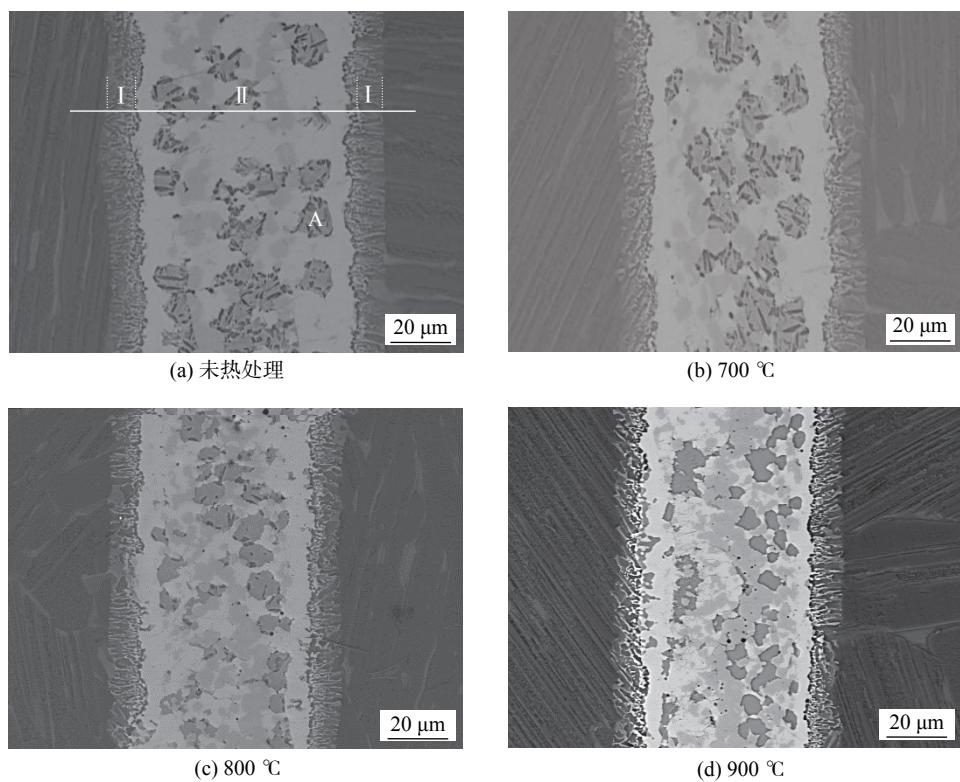


图 3 TiAl 基合金钎焊接头未经热处理和经不同温度焊后热处理的显微组织

Fig. 3 BEIs of the joints unannealed and annealed at different temperature

2.2 焊后热处理时间对 TiAl 基合金钎焊接头高温抗剪强度的影响

钎焊温度 1 000 °C 保温 5 min 获得的 TiAl 基合金钎焊接头在试验温度 700, 800 和 900 °C 时保温 10~120 min 后剪切测试得到的抗剪强度如图 4 所示。由图可知, TiAl 基合金钎焊接头在试验温度 700 °C 进行剪切测试时, 当保温时间增加到 20 min, 钎焊接头的抗剪强度略微减小, 这主要是由于钎焊接头的金属材料发生软化引起的; 当保温时间继续增加到 30 min, 钎焊接头的抗剪强度不降反升, 达到此试验温度下的最大值, 略大于保温时间 10 min 对应的抗剪强度, 这主要归功于钎焊接头中残余应力的完全松弛和消除; 随着保温时间的进一步延长, 钎焊接头的抗剪强度略微下降后维持基本不变, 与保温时间 10 min 对应的抗剪强度是相当的; 这说明 TiAl 基合金钎焊接头在 700 °C 高温下能够长期服役^[3]。

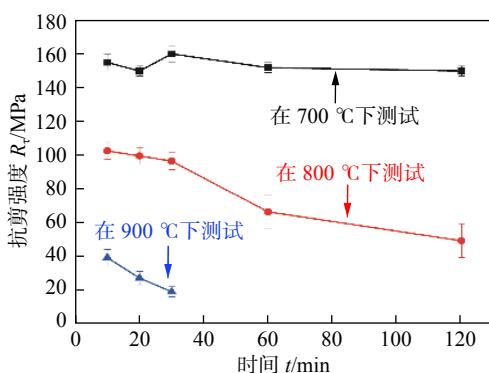


图 4 保温时间对 TiAl 基合金钎焊接头抗剪强度的影响
Fig. 4 Effects of holding time at different testing temperatures on the shear strength of the TiAl joint

TiAl 基合金钎焊接头在试验温度 800 °C 进行剪切测试时, 保温时间从 10 min 增加到 30 min, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度是极其缓慢下降的; 当保温时间超过 30 min 时, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着保温时间的延长而急剧下降, 保温时间 120 min 时对应的抗剪强度下降到只有 50 MPa。试验温度 800 °C 时, 焊后热处理时间对钎焊接头的影响产生的原因如下: ① TiAl 基合金钎焊接头的中心钎焊层 II 中各元素原子在试验温度 800 °C 经过 30 min 的孕育期后发生了较大的固态扩散反应, 导致钎焊接头中心钎焊层 II 中的元素含量和物相成分分布产生了明显的变化, 其显微组织也随之产生了较大的变化, 而显微组织发生较大的

变化会使钎焊接头的抗剪强度有明显下降。② TiAl 基合金钎焊接头中心钎焊层 II 中的金属材料在试验温度 800 °C 保温时间 $t \leq 30$ min, 残余应力的松弛而引起钎焊接头的抗剪强度的提高与高温使得钎焊接头中金属材料软化而导致钎焊接头的抗剪强度的下降效果相当, 且中心钎焊层 II 的显微组织没有发生明显的变化。因此, 在试验温度 800 °C、钎焊时间 $t \leq 30$ min 时, 钎焊接头的抗剪强度随着保温时间的延长而变化不大。随着保温时间的进一步延长, 残余应力释放完毕, 钎缝中金属材料的软化严重削弱接头的抗剪强度, 导致接头抗剪强度急剧下降。③热暴露时间 (≤ 30 min) 短, 钎焊接头边缘处氧化不严重, 所以钎焊接头的抗剪强度变化不明显; 随着热暴露时间进一步延长 (> 30 min), 钎焊接头边缘处可能被严重氧化, 导致钎焊接头抗剪强度急剧下降。

试验温度 900 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的抗剪强度随着保温时间的增加而急剧下降, 保温时间 60 min 时的钎焊接头因承载能力太弱而不能进行力学性能测试, 这主要是由于钎焊接头在 900 °C 时随着热暴露时间的延长而增加了钎焊接头被氧化的严重程度、加大了钎焊接头金属材料软化程度以及增多了中心钎焊层 II 显微组织变化而引起的。

2.3 TiAl 基合金钎焊接头与母材 TiAl 基合金的高温抗拉强度的对比分析

图 5 所示是不同试验温度下钎焊温度 1 000 °C 保温 5 min 获得的 TiAl 基合金钎焊接头与母材 TiAl 基合金本身的抗拉强度的对比曲线, 表 1 为两者的具体数值。由图 5 可知, TiAl 基合金钎焊接头和母材 TiAl 基合金本身的抗拉强度随着试验温度的增加均减小, 并且钎焊接头的抗拉强度始终小于母材 TiAl 基合金本身。TiAl 基合金钎焊接头中脆性 Ti_3Al 界面反应层 I 是不能通过焊后热处理方式去除的, 很大程度上限制了钎焊接头的最大连接强度, 使得 TiAl 基合金钎焊接头的连接强度不可能高于母材 TiAl 基合金本身的。结合图 5 和表 1 可知, TiAl 基合金钎焊接头和母材 TiAl 基合金本身的抗拉强度两者之间的差值随着试验温度的升高是先减小后增大的。钎焊接头在试验温度不高于 600 °C 时的抗拉强度是相同试验温度下母材的 72% 以上。TiAl 基合金钎焊接头可以看成是母材 TiAl 基合金、 Ti_3Al 界面反应层 I、中心钎焊层

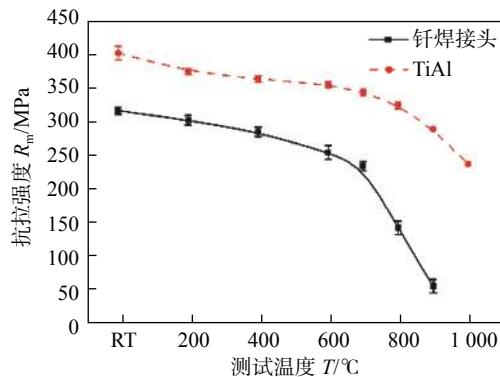


图 5 不同试验温度下 TiAl 基合金钎焊接头与 TiAl 基合金母材的抗拉强度

Fig. 5 Effect of testing temperature on tensile strength of the TiAl joint and TiAl parent-metal

表 1 钎焊接头与 TiAl 母材的抗拉强度

Table 1 Tensile strength of the brazed joint and TiAl parent-metal

试验温度 T/°C	接头抗拉强度 R _{mb} /MPa	强度保留率 δ _b (%)	母材抗拉强度 R _{mp} /MPa	强度保留率 δ _p (%)
0	316	100	400	100
200	302	96	373	93
400	285	90	362	91
600	255	81	354	89
700	235	74	343	86
800	145	46	324	81
900	60	19	289	72
1000			238	60

II 等三种热膨胀系数不一样的材料依次叠层的, 所以钎焊接头中的残余应力是远大于母材 TiAl 基合金本身的。TiAl 基合金钎焊接头和母材 TiAl 基合金随着试验温度的升高均会发生软化, 是引起抗拉强度降低的原因之一。据文献 [9] 可知 TiAl 基合金的抗氧化性能在使用温度高于 850 °C 时是急剧下降的, 这也是 TiAl 基合金抗拉强度在试验温度高于 800 °C 时急剧下降的另一原因。但钎焊接头中的高残余应力随着试验温度的升高而松弛、消除, 很大程度上减缓了钎焊接头连接强度的下降速度, 缩小了钎焊接头与母材 TiAl 基合金本身的抗拉强度之间的差距。根据前面可知, 母材 TiAl 基合金在试验温度 700 °C 以上时的抗氧化性比 TiAl 基合金钎焊接头好。由表 1 可知, 钎焊接头在试验温度不超过 600 °C 时, 其抗拉强度可达室温时的 81% 以上, 即使试验温度高达 700 °C, 仍可达室温时的

74%。哈尔滨工业大学的 Yang 等人^[10]采用 TiH₂-Ni-B 粉末和 Ag-Cu-Ti 对 Ti-43Al-9V-0.3Y 进行钎焊连接, 结果显示 TiH₂-Ni-B 钎焊接头的连接强度在试验温度 600 °C 时为室温时的 66.7%, 且对应的钎焊温度高达 1180 °C; 而 Ag-Cu-Ti 钎焊接头在试验温度 400 °C 时为室温时的 70%, 而使用温度一旦超过 400 °C 就急剧降低到 20% 以下。哈尔滨工业大学的 He 等人^[11]采用 Ag-35.2Cu-1.8Ti(熔化温度 800~850 °C) 钎焊连接 TiAl 基合金, 试验温度 400 °C 时的抗拉强度仅为 248 MPa, 远低于文中的 285 MPa。对比结果显示, 文中得到的钎焊接头对应的钎焊温度低, 接头的室温和高温连接强度高, 尤其是高温力学性能特别优异。另外, 母材 TiAl 基合金本身的抗拉强度在试验温度 800 °C 时仍能维持在室温时的 80% 以上, 这说明母材 TiAl 基合金本身的热稳定性远优于钎焊接头。因此, 当试验温度超过 700 °C 时, TiAl 基合金钎焊接头的抗拉强度的下降速度随着试验温度的升高而急剧增大, 远高于 TiAl 基合金母材本身, 导致两者的差距越来越大。

3 结 论

(1) 试验温度低于 700 °C 时, 钎焊接头的抗剪强度随着试验温度的升高而逐渐下降, 钎焊接头抗剪强度在试验温度 600 和 700 °C 时分别为 170(室温时的 80.6%) 和 155 MPa; 试验温度一旦超过 700 °C, 钎焊接头抗剪强度随着试验温度的升高而急剧下降, 900 °C 高温抗剪强度仅 40 MPa, 下降的原因主要是高温下钎焊接头界面被氧化以及固态扩散导致的显微组织改变。

(2) 钎焊接头可在 700 °C 高温下长期服役; 钎焊接头的抗剪强度可在 800 °C 高温下维持 30 min 不变, 而后由于中心钎焊层 II 的界面显微组织发生了较大变化而急剧下降; 试验温度 900 °C 时, 钎焊接头抗剪强度随着保温时间的增加而急剧下降。这说明钎焊接头在 800 °C 时开始有元素之间的相互固态扩散反应发生。

(3) 钎焊接头和母材 TiAl 基合金的抗拉强度均随着试验温度的上升而下降, 且它们之间的差距先减小后增大。TiAl 基合金钎焊接头和 TiAl 基合金本身在试验温度分别是 600 和 800 °C 的抗拉强度可达室温时的 80% 以上。

参考文献:

- [1] 章德铭, 陈贵清, 韩杰才, 等. 轻质高温结构材料- γ -TiAl 基合金的研究动向 [J]. 材料导报, 2005, 19(8): 47 – 50.
Zhang Deming, Chen Guiqing, Han Jiecai, *et al.* Research trend of light high temperature structural material - γ -TiAl based alloy[J]. Materials Reports, 2005, 19(8): 47 – 50.
- [2] 林均品, 陈国良. TiAl 基金属间化合物的发展 [J]. 中国材料进展, 2009, 28(1): 31 – 37.
Lin Junpin, Chen Guoliang. Development of TiAl-based intermetallic compounds[J]. Materials China, 2009, 28(1): 31 – 37.
- [3] Leyens C, Peters M. 钛与钛合金 [M]. 陈振华, 等译. 化学工业出版社, 2005.
- [4] 何 鹏, 李海新, 林铁松, 等. TiAl 基合金与 Ni 基合金钎焊连接接头界面组织及性能 [J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 43(11): 2248 – 2252.
He Peng, Li Haixin, Lin Tiesong, *et al.* Interfacial microstructure and properties of brazed joint between TiAl-based alloy and Ni-based alloy[J]. Rare Metal Materials And Engineering, 2013, 43(11): 2248 – 2252.
- [5] Song X G, Cao J, Liu Y Z, *et al.* Brazing high Nb containing TiAl alloy using Ti-Ni-Nb eutectic braze alloy[J]. Intermetallics, 2012, 22: 136 – 141.
- [6] Hong I T, Koo C H. The study of vacuum-furnace brazing of C103 and Ti-6Al-4V using Ti-15Cu-15Ni foil[J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94: 131 – 140.
- [7] Hong I T, Koo C H. Vacuum-furnace brazing of C103 and Ti-6Al-4V with Ti-15Cu-15Ni filler-metal[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 398(1–2): 113 – 127.
- [8] Lee S J, Wu S K, Lin R Y. Infrared joining of TiAl intermetallics using Ti-15Cu-15Ni foil- I . The microstructure morphologies of joint interfaces[J]. Acta Materialia, 1998, 46(4): 1283 – 1295.
- [9] 彭小敏, 夏长清, 王志辉, 等. TiAl 基合金高温氧化及防护的研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(6): 1116 – 1130.
Peng Xiaomin, Xia Changqing, Wang Zihui, *et al.* Research progress in high temperature oxidation and protection of TiAl-based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(6): 1116 – 1130.
- [10] Yang Z W, Zhang L X, He P, *et al.* Interfacial structure and fracture behavior of TiB whisker-reinforced C/SiC composite and TiAl joints brazed with Ti-Ni-B brazing alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 532: 471 – 475.
- [11] He P, Feng J C, Xu W. Mechanical property of induction brazing TiAl-based intermetallics to steel 35CrMo using AgCuTi filler metal[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 418: 45 – 52.

第一作者简介: 李志锋, 男, 1992 年出生, 硕士研究生. 主要从事 TiAl 合金钎焊用 Ti 基钎料研究工作, 发表论文 3 篇.

Email: lzf2015@163.com

通信作者简介: 李小强, 男, 教授, 博士研究生导师. Email: Lixq@scut.edu.cn