

# 一种新型钛基钎料合金对 $\gamma$ -TiAl 合金的钎焊性

李力<sup>1,2</sup>, 赵巍<sup>1</sup>, 冯志雪<sup>1</sup>, 李小强<sup>2</sup>, 周长<sup>3</sup>, 韦宏引<sup>4</sup>

(1. 华东交通大学, 南昌 330013; 2. 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;  
3. 中铁三局集团线桥工程有限公司, 廊坊 065200; 4. 中国柳州机车车辆有限公司, 柳州 545000)

**摘要:** 在钎焊温度范围为 1050 ~ 1125 °C 下保温 10 min, 采用非晶 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料成功地实现了 Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B (原子分数, %) 合金钎焊连接. 运用 SEM, EDS, XRD, TEM 和维氏硬度计等分析研究了铸态和箔带钎料显微组织、温度 (900 ~ 1125 °C) 和保温时间 (0 ~ 15 min) 对铸态钎料在 TiAl 基合金表面上润湿铺展面积的影响, 以及钎焊接头中界面显微组织和维氏硬度在不同钎焊温度下的变化规律. 结果表明, 随着温度和保温时间的增加, 铸态钎料在 TiAl 合金母材表面润湿铺展面积的增幅先增大后减小. 钎焊接头界面组织主要包括 TiAl 母材层,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al+AlCuTi (层 I) 和  $\gamma$ -(Ti, Zr)<sub>2</sub>(Ni, Cu)+ $\alpha$ -(Ti, Zr) (层 II). 钎缝中各区域的硬度均随着钎焊温度的增加而增加, 1125 °C 时获得最大值为 872(±8) HV, 主要与钎缝中生成的硬脆金属间化合物 (Ti, Zr)<sub>2</sub>(Ni, Cu) 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 有关.

**创新点:** (1) 针对 TiAl 基合金钎焊连接问题, 创新性研制出 Ti-25Zr-12.5Cu-12.5Ni-3.0Co-2.0Mo (质量分数, %) 钎料.

(2) 在对钎料显微组织分析的基础上, 探索其在  $\gamma$ -TiAl 母材表面润湿铺展性.

(3) 基于 TiAl 钎焊接头中维氏硬度分布分析接头界面组织及形成机理.

**关键词:** Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B 合金; 非晶钎料; 钎焊; 界面显微组织; 维氏硬度

**中图分类号:** TG 454 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20201023004

## 0 序言

TiAl 基合金具有高比强度和高比刚度、抗蚀抗氧化性良好、低密度以及优异的高温性能等优点, 是替代传统镍基合金及耐热钢的理想结构材料, 在航空、航天飞行器的发动机等热端部件制造方面得到广泛使用<sup>[1-5]</sup>. 但 TiAl 基合金因其低温脆性、塑性和韧性差等因素, 无法进行大尺寸构件生产而限制其应用<sup>[6]</sup>. 因此, 实现 TiAl 基合金有效连接是拓展其工业应用的重点. 目前, 熔焊<sup>[7]</sup>、扩散焊<sup>[8-9]</sup>和钎焊<sup>[10-11]</sup>均可用于钛铝合金本身或与其它金属连接. Dong 等人<sup>[12]</sup>指出熔焊接头易产生微裂纹而导致接头强度弱化. Cao 等人<sup>[13]</sup>指出扩散焊因工艺复杂、热循环周期长而限制其广泛应用. 钎焊由于焊

接工艺参数可变, 操作性强, 经济实惠等优点, 广泛用于连接 TiAl 基合金<sup>[14-16]</sup>.

选用合适的钎料亦是实现 TiAl 基合金有效连接的关键. 传统的 Al 基和 Ag 基钎料亦可用于连接 TiAl 基合金, 但 Al 基钎料熔点低, 钎焊接头的使用温度较低, 无法满足高温环境下使用. Ag 基钎料虽表现出良好的塑性, 但高温下接头的抗氧化性和蠕变强度较差<sup>[17-19]</sup>. Ti 基钎料与 TiAl 基合金具有良好的润性和相容性, 钎焊接头具有较高的连接强度和耐腐蚀性, 因此常用于连接 TiAl 基合金<sup>[20]</sup>. 常用的 Ti-15Cu-15Ni (质量分数, %) 钎料液相线温度虽只有 960 °C, 但钎焊接头最佳强度对应的钎焊温度为 1200 °C, TiAl 基合金母材组织在此钎焊温度下会发生明显的改变. Ti-Zr-Cu-Ni 系钎料熔点为 900 °C 左右, 钎焊温度为 1000 °C 时获得的 TiAl 基合金钎焊接头综合力学性能良好, 但接头的耐热性较差, 无法充分发挥出 TiAl 基合金的高温特性<sup>[21]</sup>. Leyens 等人<sup>[22]</sup>指出在 Ti-Zr-Cu-Ni 系钎料中添加 Co 和 Mo 元素可以提高 TiAl 基合金钎焊接头的高温性能. 因此, 选用 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料来钎焊 TiAl 基合金, 实现 TiAl 基合金的可靠连接.

收稿日期: 2020-10-23

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (51865012); 江西省自然科学基金资助项目 (20202BABL204040); 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); 江西省教育厅科学技术研究项目 (GJJ170372); GF 基础科研计划资助项目 (JCKY 2016603C003); 民口配套规划研制项目 (JPPT125GH038).

选用非晶 Ti-25Zr-12.5Cu-12.5Ni-3.0Co-2.0Mo (质量分数, %) 钎料钎焊连接 Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B 合金, 重点探究晶态和非晶钎料的特性及钎焊工艺参数对晶态钎料在 TiAl 基合金表面润湿铺展性和非晶钎料钎焊  $\gamma$ -TiAl 接头中界面显微组织及维氏硬度的影响规律。

## 1 试验方法

母材厚度为 3 mm 的 Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B 合金, 钎焊连接和润湿铺展所用试样尺寸分别为约 24 mm × 12 mm 和 24 mm × 24 mm。钎料成分为 Ti-25Zr-12.5Cu-12.5Ni-3.0Co-2.0Mo, 尺寸约为  $\phi 4.8$  mm × 5.0 mm、质量约为 0.5 g 的铸态钎料用于润湿铺展试验, 铸态钎料经重熔后再单旋辊快淬得到的箔带钎料 (尺寸约为 30 mm × 15 mm × 40  $\mu$ m) 用于钎焊连接。所有待焊试样的表面用 800 号砂纸进行终磨后再置于丙酮中超声清洗 15 min, 吹干。钎焊试样和润湿铺展试验示意图如图 1 所示。

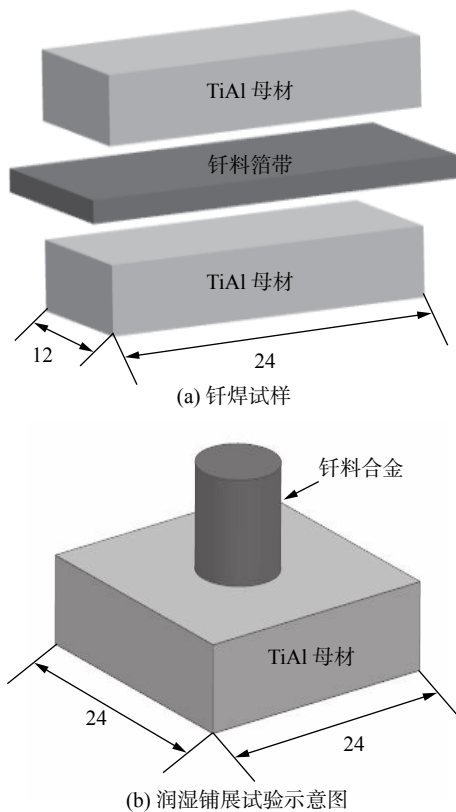


图 1 钎焊试样和润湿铺展试验示意图 (mm)  
Fig. 1 Schematic diagram. (a) brazed sample; (b) wetting spreading experiment

钎焊和润湿铺展试验均在 HP-12 × 12 × 12 真空炉中进行, 真空度为  $\sim 1.2 \times 10^{-2}$  Pa。工艺参数如

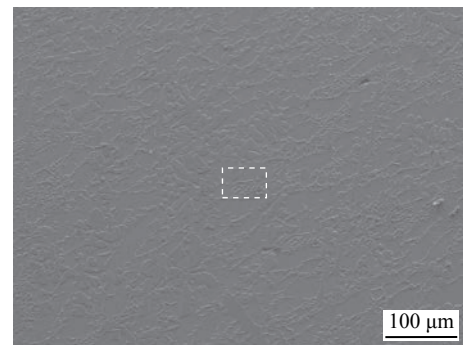
下: 钎焊温度分别为 1050, 1075 和 1125  $^{\circ}$ C, 钎焊时间 10 min。润湿铺展试验温度为 900 ~ 1125  $^{\circ}$ C, 时间为 0 ~ 15 min。采用扫描电子显微镜 (SEM)、X-射线衍射仪 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 和选区电子衍射 (SAED) 对钎料、沿润湿铺展试样纵剖截面的界面及钎焊接头界面显微组织和元素分布进行分析, 维氏硬度仪 (HVS-1000B) 在载荷 0.98 N、加载时间 10 s 下对钎焊接头进行硬度测试。

## 2 试验结果与讨论

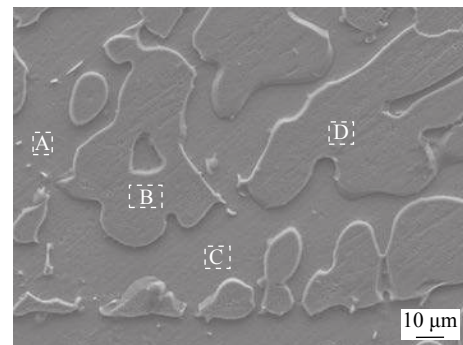
### 2.1 铸态与箔带 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料的特性

图 2 为铸态 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料显微组织背散射电子像图 (BEIs)。由图 2a 可知, 钎料的显微组织呈现不同的衬度, 表明该钎料至少由两个不同的物相组成。采用钼当量公式可以确定钛合金类型<sup>[23]</sup>(式中元素含量均为质量分数, %)

$$[\text{Mo}]_{\text{eq}} = \text{Mo} + \text{Cr}/0.6 + \text{Mn}/0.6 + \text{Fe}/0.5 + \text{Co}/0.9 + \text{Ni}/0.8 \quad (1)$$



(a) 钎料低倍显微组织



(b) 图 2a 中白色矩形区域放大

图 2 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 铸态钎料显微组织

Fig. 2 Microstructure of Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo cast filler. (a) low magnification microstructure; (b) high magnification microstructure of white zone in Fig. 2a

文中使用的钛基钎料可以看成是钛合金, 其钼当量计算结果约为 20.89, 结合文献 [23] 可知该钎

料合金属于亚稳定  $\beta$  型钛合金. 图 2b 是图 2a 中白色虚线矩形框高倍 BEIs, 可知铸态钎料主要由片状相 (标记为 A 和 C) 和块状相 (标记为 B 和 D) 组成, 对应的 EDS 结果如表 1 所示. Zr 是 Ti 的中性元素, 且二者化学性质相似, 彼此之间可以形成无限固溶体, 可在不显著降低钛合金塑性的情况下提

高合金的强度. Mo 是  $\beta$ -Ti 的同晶型元素和中等固溶强化剂, 在 Ti 中有较大的溶解度. Cu, Ni 和 Co 是  $\beta$ -Ti 的共析元素, 因此, Zr 和 Mo 在某种程度上可以视为 Ti, Ni 和 Co 视为 Cu<sup>[15,22,23]</sup>. 结合文献 [24] 和 EDS 结果可以确定片状相 A 和 C 主要是  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni), 块状相 B 和 D 主要是  $\alpha$ -(Ti,Zr).

表 1 图 2b 中各区域的 EDS 结果 (原子分数, %)  
Table 1 EDS results of each zone in Fig. 2b

| 区域 | Ti    | Zr    | Cu    | Ni    | Co   | Mo   |
|----|-------|-------|-------|-------|------|------|
| A  | 46.01 | 21.47 | 14.20 | 14.67 | 3.06 | 0.59 |
| B  | 78.72 | 10.18 | 4.61  | 3.74  | 1.35 | 1.40 |
| C  | 46.09 | 21.59 | 14.46 | 14.24 | 3.03 | 0.59 |
| D  | 78.52 | 9.98  | 4.44  | 4.09  | 1.22 | 1.75 |

钎料润湿铺展性的好坏对钎焊接头的质量有着较大的影响, 良好的润湿效果是获得优异钎焊接头的前提. 铸态 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料在 TiAl 合金母材表面的润湿铺展面积随试验温度和保温时间的变化曲线如图 3 所示. 当保温时间为 10 min、试验温度为 900  $^{\circ}\text{C}$  时, 钎料在母材表面的润湿铺展面积较小, 这主要是由于在低的试验温度时钎料合金元素具有较小的原子扩散系数. 试验温度的升高会加快母材合金向液态钎料中的溶解速度, 同时降低液态钎料的表面张力  $\sigma_{lg}$  以及液态钎料与母材合金的界面张力  $\sigma_{ls}$ , 从而显著提高钎料合金的流动性. 另外, 试验温度的升高也会增加母材合金向液态钎料中的溶解量, 这将会抑制甚至降低液态钎料的流动性<sup>[25]</sup>. 试验温度由 900  $^{\circ}\text{C}$  升高到 1050  $^{\circ}\text{C}$  时, 由于试验温度的升高对提高钎料合金的流动性的影响远大于母材合金向液态钎料中的溶解量的增加对钎料流动性的抑制作用, 因此随着试验温度的升高, 钎料合金在 TiAl 合金母材表面的润湿铺展面积是不断增大, 且增幅也是增大的. 当试验温度继续升至 1125  $^{\circ}\text{C}$  时, 由于母材合金向液态钎料中的溶解量显著增加, 对钎料流动性的抑制作用也就明显增强, 因此润湿铺展面积是继续增大的, 但增幅是有所下降的. 当温度为 1050  $^{\circ}\text{C}$  时, 润湿铺展面积随着保温时间的延长而增大, 但当保温时间超过 10 min 后几乎没有改变. 这是因为保温时间 10 min 时, 母材与熔融钎料两者之间形成的界面产物逐渐接近饱和, 原子间相互扩散速率几乎为零. 固态母材与液态钎料构成的润湿体系, 既存在物理润湿, 还存在钎料元素跟母材合金元素之间相互扩

散而形成金属间化合物的反应润湿. 晶态钎料熔化开始阶段是以物理性润湿为主, 随着保温时间的进一步延长, 浓度梯度促使晶态钎料原子向母材合金中扩散并发生反应生成界面反应层, 进入了以反应性润湿为主阶段. 这就是铸态 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料的润湿铺展面积随着保温时间的增加先急剧增大后几乎不变的原因.

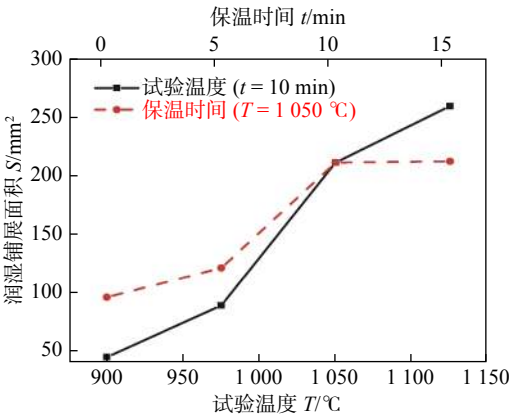


图 3 不同试验温度 (900 ~ 1125  $^{\circ}\text{C}$ ) 和保温时间 (0 ~ 15 min) 下的润湿铺展面积  
Fig. 3 Wetting spreading areas under different temperatures (900 ~ 1125  $^{\circ}\text{C}$ ) and holding times (0 ~ 15 min)

图 4 所示是工艺参数 1050  $^{\circ}\text{C}$ /10 min 时 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 铸态钎料合金在 TiAl 合金母材表面润湿铺展试样的纵剖截面的界面显微组织. 由图可知, 钎料与母材合金之间的界面组织致密、连续、无气孔和裂纹之类缺陷, 表明 TiAl 母材合金与 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料之间发生了充分的冶金反应, 两者之间润湿铺展行为优良、附着良好. 润湿角大约为 23 $^{\circ}$  (图 4a), 进一步说明钎料在 TiAl 基合金

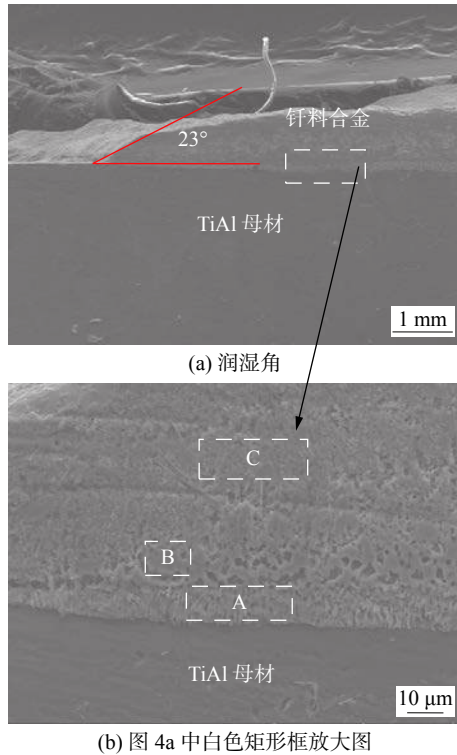


图 4 1050 °C/10 min 润湿铺展试样的界面组织

Fig. 4 Interfacial microstructure of wetting and spreading sample obtained at 1050 °C/10 min. (a) wetting angle image; (b) high magnification BEIs of the white rectangular zone in Fig. 4a

母材表面上的润湿铺展性能较为理想. 图 4b 是图 4a 中白色虚线矩形部分的高倍 BEIs 图, 进一步表明

钎料与母材合金之间的熔合紧密. 表 2 是图 4b 中 3 个典型区域对应的 EDS, 结果显示: 区域 A 中主要是 Ti 和 Al 元素, 包含少许钎料合金元素; 区域 B 中主要是钎料合金元素, 还存在一些母材合金元素, 尤其是 Al 元素含量较高; 区域 C 中几乎全部是钎料元素, 且元素占比与原始钎料成分占比非常接近, 但还是存在极少量的母材合金元素. 由 EDS 结果分析可知, 钎料和母材合金元素之间在界面处发生了明显地相互扩散和合金化冶金反应, 但距离界面偏远的区域主要发生熔化凝固行为.

表 3 是图 5 中任选 3 个区域的 EDS 分析. 从图 5a 可知, 箔带钎料无明显衬度区分, 表明箔带钎料显微组织和元素分布是均匀的. 图 5b 的 XRD 图结果显示箔带钎料在衍射角  $2\theta$  约为  $40^\circ$  处存在唯一宽大的漫散射衍射峰, 表明该箔带钎料是非晶态的. 图 5c, 5d 所示的 TEM 图及 SAED 图, 仅由一个衍射环组成, 且无明显的衬度区别, 进一步证明了箔带钎料的非晶特性. Liu 等人<sup>[26]</sup>的研究结果表明, 与晶态钎料相比, 非晶钎料具有良好的组织均匀性和优异的润湿铺展性, 且非晶钎料存在独特的过冷液相区有助于加速元素原子的扩散和界面反应, 对获得高质量的钎焊接头是大有裨益的. 因此, 选用非晶态 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料钎焊连接 TiAl 基合金.

表 2 图 4b 中各区域 EDS 结果 (原子分数, %)

Table 2 EDS results of each zone in Fig. 4b

| 区域 | Ti    | Al    | Zr    | Ni    | Cu    | Cr   | Co   |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| A  | 59.73 | 22.32 | 4.12  | 6.33  | 4.50  | 1.60 | 0.99 |
| B  | 51.40 | 7.90  | 14.41 | 10.88 | 10.99 | 0.89 | 2.60 |
| C  | 55.22 | 0.96  | 15.72 | 11.47 | 12.04 | 0.06 | 3.29 |

表 3 图 5a 中各区域能谱分析结果 (原子分数, %)

Table 3 EDS results of each zone in Fig. 5a

| 区域 | Ti    | Zr    | Cu    | Ni    | Co   | Mo   |
|----|-------|-------|-------|-------|------|------|
| A  | 54.78 | 16.08 | 12.32 | 11.51 | 2.99 | 1.17 |
| B  | 55.12 | 15.97 | 12.28 | 11.45 | 2.91 | 1.15 |
| C  | 55.15 | 16.13 | 12.31 | 11.48 | 2.95 | 1.21 |

## 2.2 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料合金钎焊 $\gamma$ -TiAl 接头的界面显微组织

图 6 所示是采用 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 非晶钎料在 1125 °C 保温 10 min 时钎焊 Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B 合金获得接头的界面显微组织的 BEIs. 钎焊接头

界面主要包括 I 和 II 两层 (图 6a). 层 I 主要是由 TiAl 母材合金向熔融钎料中溶解但未及时扩散的部分和熔融钎料向母材扩散来的元素发生等温凝固反应形成的, 主要由黑色相 (A 和 H) 和灰色相 (B 和 G) 组成, 如图 6b 和图 6c 所示. TiAl 母材合

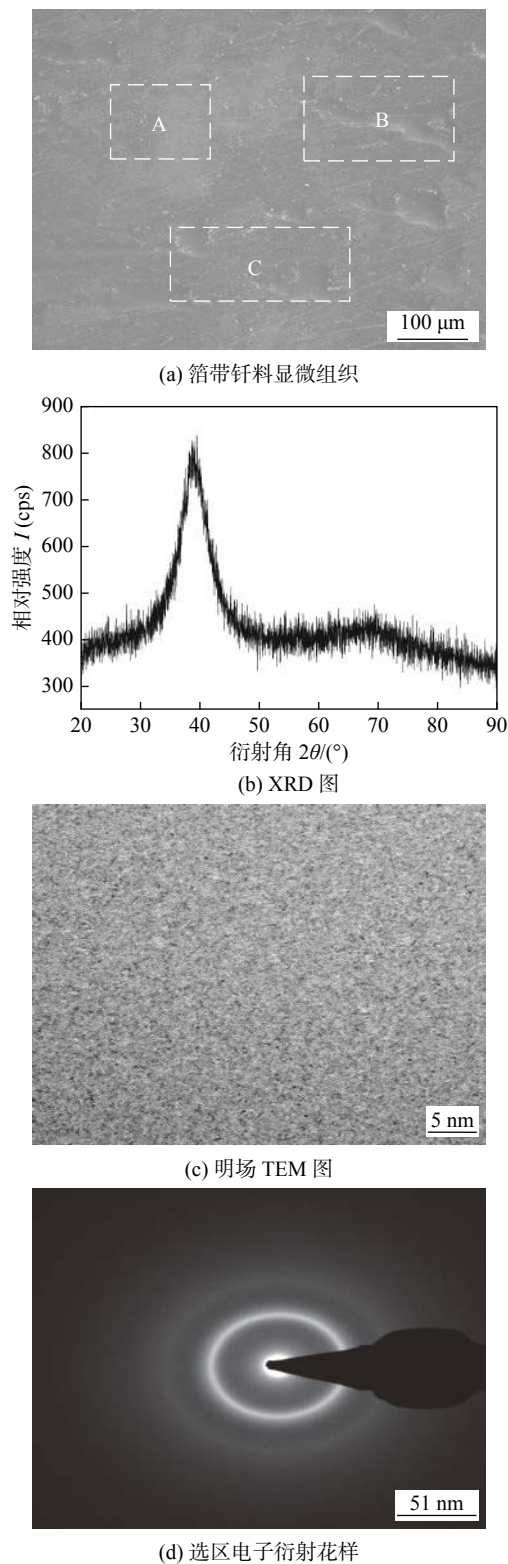


图 5 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 箔带钎料的显微组织和 XRD 图谱  
Fig. 5 Microstructure of Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo filler foil. (a) microstructure; (b) XRD pattern; (c) bright-field TEM image; (d) corresponding SAED pattern of Ti-Zr-Cu-Ni-Fe-Co-Mo filler foil

金元素在液态钎料熔池中扩散并与液态钎料元素发生冶金反应形成了层 II, 层 II 主要由连续灰色块状相 C 和 F 以及浅灰色相 D 和黑色相 E 等组成。

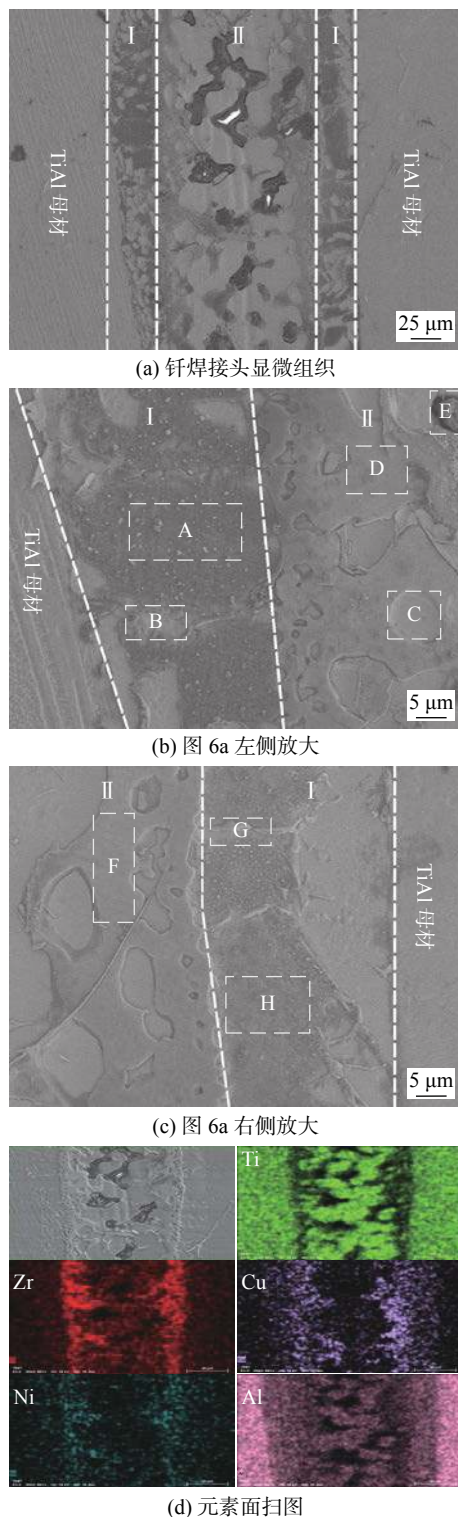


图 6 1125 °C/10 min 时钎焊接头的界面显微组织  
Fig. 6 Interfacial microstructure of joint brazed at 1125 °C for 10 min. (a) microstructure of brazed joint; (b) high magnification image on the left zone; (c) high magnification image on the right zone; (d) element map scanning image

为了表征各主要元素在钎焊接头中的分布情况和确定钎焊接头中组成相, 对界面组织进行了元素面扫描分析 (图 6d) 和图中各标识 (A ~ H) 区域进行

能谱分析 (表 4). 由图 6d 可知, ①从母材合金中扩散至焊缝中心区域的 Al 元素主要富集于衬度颜色较浅的区域 D; ②残留在焊缝中心区域的 Zr 元素在衬度颜色较深的区域的含量相对其它区域要多; ③钎料中有大量的 Cu 元素扩散到层 I 中, 结果表明非晶钎料与 TiAl 母材合金间发生了良好的冶金

反应. 表 4 中的 EDS 结果进一步的证明了图 6d 的分析结果, 结合合金相图<sup>[27-28]</sup>和文献 [29], 可知 A 和 H 是  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相, B 和 G 是 AlCuTi+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相, C 和 F 的物相主要是  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Ni,Cu) 及少量的  $\alpha$ -(Ti,Zr), D 和 E 分别是  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和  $\alpha$ -(Ti,Zr)+ $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Ni,Cu).

表 4 图 6 中各区域 EDS 结果 (原子分数, %)

Table 4 EDS results of each zone in Fig. 6

| 区域 | Ti    | Al    | Zr    | Ni   | Cu    | Cr   | Co   | Mo   | Nb   | 可能相                                                       |
|----|-------|-------|-------|------|-------|------|------|------|------|-----------------------------------------------------------|
| A  | 61.12 | 26.96 | 1.77  | 1.06 | 5.40  | 1.27 | 0.46 | 0.20 | 1.76 | $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al                            |
| B  | 49.77 | 33.49 | 1.13  | 1.56 | 10.25 | 1.43 | 0.36 | 0.20 | 1.81 | $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al+AlCuTi                     |
| C  | 46.45 | 8.01  | 14.97 | 9.01 | 17.95 | 1.27 | 1.58 | 0.24 | 0.52 | $\gamma$ -(Ti,Zr) <sub>2</sub> (Ni,Cu)+ $\alpha$ -(Ti,Zr) |
| D  | 71.68 | 22.80 | 2.63  | 0.43 | 0.79  | 0.16 | 0.09 | 0.43 | 0.99 | $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al                            |
| E  | 59.65 | 7.39  | 12.52 | 10.1 | 8.54  | 1.07 | 1.62 | 0.25 | 0.48 | $\alpha$ -(Ti,Zr)+ $\gamma$ -(Ti,Zr) <sub>2</sub> (Ni,Cu) |
| F  | 46.93 | 8.05  | 14.15 | 9.56 | 17.68 | 1.16 | 1.63 | 0.15 | 0.69 | $\gamma$ -(Ti,Zr) <sub>2</sub> (Ni,Cu)+ $\alpha$ -(Ti,Zr) |
| G  | 49.42 | 34.04 | 0.86  | 1.61 | 10.73 | 0.97 | 0.31 | 0.38 | 1.68 | $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al+AlCuTi                     |
| H  | 60.68 | 25.49 | 0.59  | 1.41 | 7.75  | 1.54 | 0.48 | 0.10 | 1.96 | $\alpha_2$ -Ti <sub>3</sub> Al                            |

### 2.3 钎焊温度对 TiAl/Ti 基钎料/TiAl 钎焊接头显微硬度的影响

图 7 为保温时间 10 min 时不同钎焊温度下  $\gamma$ -TiAl 钎焊接头界面显微组织 BEIs 及维氏硬度分布曲线. 随着钎焊温度的升高, 钎缝的总体宽度没有发生明显变化, 但钎缝中各区域对应的硬度值总体是不断增加的且均高于 TiAl 基合金母材. 不同钎焊温度对应的钎焊接头硬度值从左侧到右侧均是先增大后减小的, 中心钎缝区硬度值始终最高, 1125 °C 时达到最大硬度为 872(±8) HV. 由图 6 可知, 层 I 中主要包括金属间化合物  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和 AlCuTi,  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) 主要分布在层 II 中. Dong, Simões 和 Shiue 等人<sup>[12,30-31]</sup> 研究结果表明 Ti<sub>2</sub>Ni (等同于  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni)) 的硬度远高于  $\gamma$ -TiAl 母材、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和 AlCuTi 等金属间化合物, 这可能是导致层 II 尤其是中心钎缝区硬度高于层 I 的主要原因. 当钎焊温度由 1050 °C 升高到 1125 °C, TiAl 合金母材向液态钎料中溶解的量随着温度的升高而增多, 导致钎缝中 Al 元素含量增加. 根据文献 [31-32] 可知在以 Ti, Cu/Ni 元素为主的 Ti-Cu-Al 和 Ti-Ni-Al 三元体系合金中, 合金化合物相的硬度随着 Al 元素含量的增加而增大, 且  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的硬度是仅次于  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) 的. 因此, 钎缝中 (尤其是层 II) 各区域的硬度随着温度的升高而明

显增大. Lee 等人<sup>[33]</sup> 指出 TiAl 合金母材溶解到熔融钎料中, 并有效扩散到钎缝中的 Al 元素是影响钎焊接头界面显微组织的主控因素, 连续的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 层在温度低于 1200 °C 是稳定的且对钎料合金元素和母材合金元素之间相互扩散有壁垒作用. 当钎料达到熔点熔化时, TiAl 合金母材瞬间向熔融钎料中大量溶解, 且溶解量随着钎焊温度的升高而增多. 溶解的 TiAl 合金母材一部分与靠近母材的少量液态钎料等温凝固形成连续的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 层 I, 阻止了钎料合金元素向 TiAl 合金母材中扩散和 TiAl 合金母材的继续溶解. 溶解的 TiAl 合金母材另一部分则不断地在液态钎料中向焊缝中心扩散, 并与钎料元素发生充分的冶金结合反应. 结合三元合金 Ti(Zr)-Ni(Cu)-Al 相图可知,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的熔点高于 1600 °C,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 形成的共析转变温度 1125 °C 是文中选择的最高钎焊温度. 因此, 在层 II 中  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 相优先析出并团聚在靠近层 I 的区域 (图 6 中 D 和 G), 且随着 Al 元素含量的增加而增多, 对应消耗的 Ti(Zr) 元素也增多, 从而降低了钎缝中 (图 6 中 E 和 F) 固溶体  $\alpha$ -(Ti,Zr) 的含量, 提高了  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) 在中心焊缝区域的占比含量. 综上所述, 钎焊接头中  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的生成量随着钎焊温度的升高而不断增多, 是导致钎焊接头硬度随着温度的升高而增大的主因.

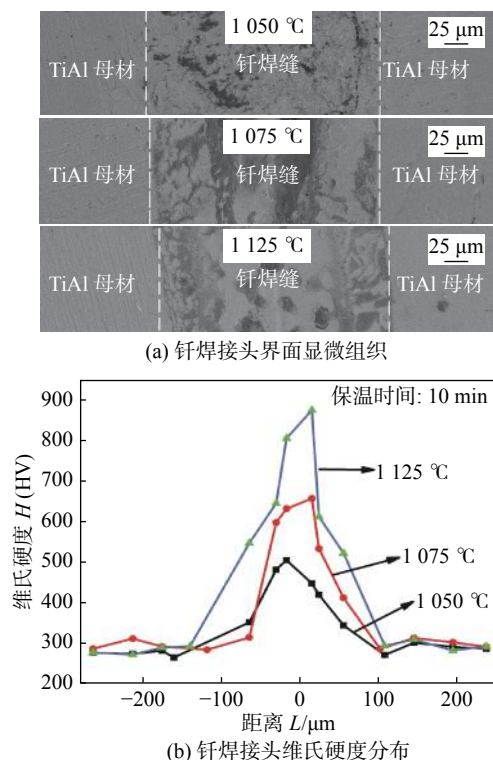


图 7 不同钎焊温度下  $\gamma$ -TiAl 钎焊接头界面显微组织及维氏硬度分布

Fig. 7 Microstructure and hardness distribution of  $\gamma$ -TiAl joint brazed at different temperatures. (a) interfacial microstructure; (b) vickers hardness distribution

### 3 结论

(1) 晶态 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料包含  $\alpha$ -(Ti,Zr) 和  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) 两种物相, 随着温度和保温时间增加, 晶态钎料在 TiAl 合金表面的润湿铺展面积逐渐增大, 而增幅则先增大后减小, 最大润湿角约为 23°。经快冷凝固制备的箔带钎料呈非晶态, 具有更优异的钎焊性。

(2) 非晶 Ti-Zr-Cu-Ni-Co-Mo 钎料钎焊 Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B 合金接头界面组织的形貌, 随着钎焊温度升高呈现团聚分层。在 1125 °C/10 min 时, 接头界面组织分为 TiAl 基母材层, 层 I 为  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和少量的 AlCuTi 相以及层 II 为  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Ni,Cu) 和少量的  $\alpha$ -(Ti,Zr) 相。

(3) Ti-47Al-2Nb-2Cr-0.15B 合金接头焊缝硬度值随着钎焊温度增加而增大, 1125 °C 时达到最大值为 872 (±8) HV, 这主要是由于钎焊温度与  $\gamma$ -(Ti,Zr)<sub>2</sub>(Cu,Ni) 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 的生成量有重要关联性, 从而对钎焊接头的硬度产生影响。

### 参考文献

- [1] Qu S J, Tang S Q, Feng A H, *et al.* Microstructure evolution and high-temperature oxidation mechanisms of a titanium aluminide based alloy[J]. *Acta. Materialia*, 2018, 148: 300 – 310.
- [2] 蔡小强, 王颖, 杨振文, 等. Ti<sub>2</sub>AlNb 合金瞬时液相扩散连接接头界面组织及性能分析 [J]. *焊接学报*, 2018, 39(2): 24 – 28.  
Cai Xiaoqiang, Wang Ying, Yang Zhenwen, *et al.* Interfacial microstructures and mechanical properties of transient liquid phase (TLP) bonding of Ti<sub>2</sub>AlNb alloy with Ti/Ni interlayer[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2018, 39(2): 24 – 28.
- [3] Zhang T T, Yang X S, Miao K S, *et al.* Microstructure evolution and brazing mechanism of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Ti<sub>3</sub>Al composite and Ni-based superalloy joints using Ti-Zr-Cu-Ni filler alloy[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2018, 713: 28 – 34.
- [4] Qiu Q W, Wang Y, Yang Z W, *et al.* Microstructure and mechanical properties of TiAl alloy joints vacuum brazed with Ti-Zr-Ni-Cu brazing powder without and with Mo additive[J]. *Materials & Design*, 2016, 90: 650 – 659.
- [5] 李海新, 林铁松, 何鹏, 等. TiAl 与 Ni 基合金接触反应钎焊接头界面组织及性能 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, 41(11): 1945 – 1949.  
Li Haixin, Lin Tiesong, He Peng, *et al.* Interfacial structure and properties of reactive brazing joints of TiAl/Ni-based alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, 41(11): 1945 – 1949.
- [6] Cao J, Dai X Y, Liu J Q, *et al.* Relationship between microstructure and mechanical properties of TiAl/Ti<sub>2</sub>AlNb joint brazed using Ti-27Co eutectic filler metal[J]. *Materials & Design*, 2017, 12: 176 – 184.
- [7] Chen G Q, Zhang B G, Liu W, *et al.* Influence of aluminum content on the microstructure and properties of electron beam welded joints of TiAl/TC4 alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2013, 42(3): 452 – 456.
- [8] 任海水, 熊华平, 陈波, 等. 以 Ti-Zr-Cu-Ni-Fe 合金为中间层的 Ti<sub>3</sub>Al/TiAl 瞬时液相扩散连接 [J]. *焊接学报*, 2016, 37(3): 106 – 110.  
Ren Haishui, Xiong Huaping, Chen Bo, *et al.* Transient liquid phase diffusion bonding of Ti<sub>3</sub>Al/TiAl joint using a Ti-Zr-Cu-Ni-Fe interlayer[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2016, 37(3): 106 – 110.
- [9] Du Z H, Zhang K F, Lu Z, *et al.* Microstructure and mechanical properties of vacuum diffusion bonding joints for  $\gamma$ -TiAl based alloy[J]. *Vacuum*, 2018, 150: 96 – 104.
- [10] 李志锋, 李小明, 李力, 等. 一种钛基钎料钎焊 TiAl 合金接头的高温力学性能分析 [J]. *焊接学报*, 2019, 40(5): 148 – 153.  
Li Zhifeng, Li Xiaoqiang, Li Li, *et al.* Analysis on high temperature properties of TiAl alloy joints brazed with a Ti-based filler[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2019, 40(5): 148 –

- 153.
- [11] Song X G, Si X Q, Cao J, *et al.* Microstructure and joining properties of high Nb-containing TiAl alloy brazed joints[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(1): 52 – 58.
- [12] Dong H G, Yang Z L, Yang G S, *et al.* Vacuum brazing of TiAl alloy to 40Cr steel with  $\text{Ti}_{60}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{10}\text{Zr}_8$  alloy foil as filler metal[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 561: 252 – 258.
- [13] Cao J, He P, Wang M. Mechanical milling of Ti–Ni–Si filler metal for brazing TiAl intermetallics[J]. *Intermetallics*, 2011, 19: 855 – 859.
- [14] Li H X, He P, Lin T S, *et al.* Microstructure and shear strength of reactive brazing joints of TiAl/Ni-based alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(2): 324 – 329.
- [15] Cai Y S, Liu R C, Zhu Z W, *et al.* Effect of brazing temperature and brazing time on the microstructure and tensile strength of TiAl-based alloy joints with Ti–Zr–Cu–Ni amorphous alloy as filler metal[J]. *Intermetallics*, 2017, 91: 35 – 44.
- [16] Tetsui T. Effects of brazing filler on properties of brazed joints between TiAl and metallic materials[J]. *Intermetallics*, 2001, 9: 253 – 260.
- [17] Ye L, Xiong H P, Huai J F, *et al.* Microstructures of the TiAl joints brazed with Ti–Zr-based filler metals[J]. *Welding in the World*, 2015, 59: 201 – 208.
- [18] Liaw D W, Wu Z Y, Shiue R K, *et al.* Infrared vacuum brazing of Ti–6Al–4V and Nb using the Ti–15Cu–15Ni foil[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 454–455: 104 – 113.
- [19] Lee J G, Choi Y H, Lee J K, *et al.* Low-temperature brazing of titanium by the application of a Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk metallic glass (BMG) alloy as a filler[J]. *Intermetallics*, 2010, 18: 70 – 73.
- [20] Li L, Li X Q, Hu K, *et al.* Brazeability evaluation of Ti–Zr–Cu–Ni–Co–Mo filler for vacuum brazing TiAl-based alloy[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29: 754 – 763.
- [21] Chang C T, Wu Z Y, Shiue R K, *et al.* Infrared brazing Ti–6Al–4V and SP-700 alloys using the Ti–20Zr–20Cu–20Ni braze alloy[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 842 – 845.
- [22] Leyens C, Peters M. *Titanium and titanium alloys*[M]. 1st edition. New York: Wiley-VCH, 2003.
- [23] 张翥, 王群骄, 莫畏. 钛的金属学与热处理 [M]. 第一版. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- Zhang Zhu, Wang Jiaqun, Mo Wei. *Metallography and heat treatment of titanium*[M]. 1st edition. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.
- [24] 李力, 李小强, 李志锋, 等. Ti–Zr–Cu–Ni–Co–Mo 钎料的特性及其钎焊  $\gamma$ -TiAl 接头的研究 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2017, 46(8): 2214 – 2219.
- Li Li, Li Xiaoqiang, Li Zhifeng, *et al.* Characterization of Ti–Zr–Cu–Ni–Co–Mo filler and brazed  $\gamma$ -TiAl joint[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2017, 46(8): 2214 – 2219.
- [25] Sekulić D P. *Advances in brazing-science, technology and applications*[M]. 1st ed. Philadelphia: Woodhead Publishing limited, 2013.
- [26] Liu Y H, Hu J D, Shen P, *et al.* Microstructural and mechanical properties of jointed  $\text{ZrO}_2/\text{Ti–6Al–4V}$  alloy using  $\text{Ti}_{33}\text{Zr}_{17}\text{Cu}_{50}$  amorphous brazing filler[J]. *Materials & Design*, 2013, 47: 281 – 286.
- [27] Massalski T B. *Binary alloy phase diagrams*[M]. Materials Park: ASM International, 1990.
- [28] Villars P, Prince A, Okamoto H. *Handbook of ternary alloy phase diagrams*[M]. 1st edition. US: ASM International, 1995.
- [29] Li L, Li X Q, Hu K, *et al.* Effects of brazing temperature and testing temperature on the microstructure and shear strength of  $\gamma$ -TiAl joints[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2015, 634: 91 – 98.
- [30] Simões S, Tavares C J, Guedes A. Joining of  $\gamma$ -TiAl alloy to Ni–Based superalloy using Ag–Cu sputtered coated Ti brazing filler foil[J]. *Metals*, 2018, 8(9): 1 – 14.
- [31] Shiue R K, Wu S K, Chen S Y. Infrared brazing of TiAl intermetallic using BAg-8 braze alloy[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 1991 – 2004.
- [32] Simões S, Viana F, Koçak M, *et al.* Diffusion bonding of TiAl using reactive Ni/Al nanolayers and Ti and Ni foils[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 128: 202 – 207.
- [33] Lee S J, Wu S K. Infrared joining strength and interfacial microstructures of Ti–48Al–2Nb–2Cr intermetallics using Ti–15Cu–15Ni foil[J]. *Intermetallics*, 1999, 7: 11 – 21.
- 
- 第一作者:** 李力, 博士, 副教授; 主要研究方向为钛铝合金及其钎焊连接; Email: liliejtu@163.com.
- 通信作者:** 李小强, 博士, 教授, 博士研究生导师; Email: lixq@scut.edu.cn.

(编辑: 李帅)