

复合阻隔法的阻隔效应原理及其在扩散连接中的应用

何 鹏^{1,2}, 钱乙余¹, 冯吉才¹, 麦汉辉², 贾进国², 刘世胄²

(1. 哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001; 2. 深圳市宝安联华实业有限公司, 广东 深圳 518106)

摘要: 以 TiAl 金属间化合物增压涡轮与 40Cr 钢轴的扩散连接为背景, 提出了复合阻隔法扩散连接工艺, 并探讨了阻隔效应原理, 建立了从材料的扩散连接性角度出发的原子半径、原子电负性阻隔层选择原则。利用本文的扩散连接阻隔效应原理, 确定了 TiAl 金属间化合物增压涡轮与 40Cr 钢轴的扩散连接复合阻隔层为 Ti/V/Cu, 由此得到的扩散连接接头在 V/Cu 及 Cu/40Cr 的连接界面处出现了对连接性能有利的无限固溶体层, 在 TiAl/Ti 的接触面上生成了能够强化接头强度的 Ti₃Al+TiAl 双相层和 Ti 的固溶体层, 与 TiAl/40Cr 直接扩散连接相比, Ti/V/Cu 复合阻隔层的加入, 避免了在 TiAl/40Cr 的接触面上 TiC、Ti₃Al、FeAl、FeAl₂ 金属间化合物脆性相的产生, 接头强度高达 420 MPa。因此利用本文的阻隔效应原理可以很好地进行复合阻隔层的选择。

关键词: 阻隔效应原理; TiAl 金属间化合物; 扩散连接

中图分类号: TG454 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2002)02-80-04



何 鹏

0 序 言

在我国拟研制的第四代主战坦克发动机中, 需要把 TiAl 金属间化合物增压涡轮与 40Cr 钢轴连接在一起, 针对 TiAl 金属间化合物力学性能对显微组织十分敏感, 热膨胀系数低, 与其它材料连接时易产生较大的内应力的特点, 用常规的熔焊方法, 接头成分复杂, 热裂倾向严重且极易生成脆性的金属间化合物, 使接头性能极差, 不能得到满意的接头, 因此在大多数有关 TiAl 金属间化合物连接的研究中推荐用摩擦焊或扩散连接方法^[1]。但研究表明, 摩擦焊会造成 TiAl 金属间化合物的基本开裂, 成品率低, 而扩散连接通常可以实现异种材料的高精度、高质量的连接, 因此, 采用扩散连接方法进行 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢的直接扩散连接表明, 由于界面上脆性的 TiC 层及 FeAl₂ 等多种金属间化合物混合层的生成难以控制, 尤其是脆性 TiC 层的形成及长大, 使 TiAl 金属间化合物与 40Cr 直接扩散连接的接头性能显著弱化, 试验所得的最高强度仅为 183 MPa, 远远低于母材强度, 不能满足实际工程要求^[2]。为了提高接头的强度, 并使生产工艺简便, 接头成品率高、稳定性好, 需要采用新的扩散连接工艺方法连接 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢。

1 复合阻隔法扩散连接工艺的提出

基于必须阻隔接头处有害脆性相产生的思想, 本文发现, 在进行陶瓷/金属连接时, 由于陶瓷与金属热胀系数差异的存在, 无论是采用扩散连接还是钎焊方法, 当接头从连接温度冷却到室温时, 都会在接头中产生较大的残余应力, 一个重要的工艺措施就是采用金属中间层缓减因陶瓷与金属的热胀系数不同而引起的残余应力, 此时的中间层作为应力缓和层而存在; 而对于某些活性较低的高温材料, 为了提高活性, 促进扩散接合, 同时也为了克服一般扩散连接对材料被连接表面加工光洁度要求较高, 需要加比较大的压力从而可能引起接头较大的塑性变形的缺点, 有人采用加熔化夹层的方法, 通过熔化夹层的加入, 可使连接接头的质量稳定, 降低连接前清洗与连接工序间的存放时间对接头强度的不良影响, 减少由于塑性变形而引起的被连接零件的总的收缩量, 此时的夹层作为活性液相过渡层; 另外, 异种材料熔焊时, 工程上也常常采用过渡层的方法, 以避开焊接性较差的材料之间的直接对接, 此时的中间段是从冶金角度出发与两端材料焊接性都较好的过渡段。本文受以上思想启发, 特别针对 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢接头, 当无法找到适合的工艺措施而得到满意的接头时, 提出复合阻隔法扩散连接工艺, 即此阻隔法采用金属箔或镀层, 在扩散连接过程中

不熔化,只与两端材料产生固相接合,但在一定的温度和压力下具有很强的扩散反应活性,这种扩散反应活性有利于增加扩散连接的实际接触面积、加速金属间的形成和强化扩散过程,同时此中间层还能够有效阻隔两端母材间的有害金属间化合物和其它脆性相的产生。复合阻隔法扩散连接工艺的阻隔层应具有以下特征:(1)阻隔层具有很强的扩散反应活性,能够有利于在扩散连接过程中加速扩散,降低连接温度,缩短连接时间;(2)阻隔层能与被连接母材相互固溶或只产生有利于提高接头性能的反应产物,阻隔有害的金属间化合物和脆性相在接合面生成;(3)阻隔层较软,在扩散连接过程中,可以塑性变形,而改善被连接材料界面的物理接触及相互扩散的状况,增加贴合面积,促进扩散连接过程的进行;(4)在异种材料连接时,由于不同材料物理性能的差异,加入的阻隔层还应该可以缓和接头的内应力,有利于得到优质的接头。

2 复合阻隔法的阻隔效应

综上所述,复合阻隔层在扩散连接中一个最重要的作用就是能够阻隔两端材料之间的有害扩散反应,消除接头中有害金属间化合物的产生,因此在选择阻隔层时,首先要从材料的化学成分及结晶化学性能出发,使相互接触的材料之间能够实现良好的扩散和化学冶金,达到阻隔母材间有害反应产生的目的。异种材料的扩散冶金连接性与它们在固态时的互溶性(溶解度)及形成脆性化合物的性能有密切关系。原则上讲,异种材料只有在固态无限互溶(形成无限固溶体)时,才能形成牢固的接头,但研究也表明,对于被焊母材本身就是脆性材料的陶瓷或金属间化合物材料,当接头处形成的金属间化合物的韧性好于母材时,也能得到良好的扩散连接接头。

被焊材料组元间的溶解度与组元的晶体结构、原子半径和负电性有密切关系,因为只有当两组元的结构类型相同,溶质原子才有可能连续不断地置换溶剂的原子。两组元的结构类型不同,组元间的溶解度有限。对一系列合金系所作的统计表明,只有当溶质与溶剂原子半径的相对差(用 $(R_{\text{溶剂}} - R_{\text{溶质}})/R_{\text{溶剂}} \times 100\%$ 表示)小于 $14\% \sim 15\%$ 时,才可能形成溶解度较大甚至无限溶解的固溶体,反之,则溶解度非常有限³。在其它条件相近的情况下,原子半径的相对差越大,其溶解度越受限制。原子尺寸差对溶解度的影响是由于溶质原子的溶入会使溶剂的点阵产生局部畸变,若溶质原子大于溶剂原子,则溶质原子将排挤它周围的溶剂原子;若溶质原

子小于溶剂原子,则其周围的溶剂原子将向溶质原子靠拢。两者的尺寸相差越大,点阵畸变的程度越大,则畸变能越高,结构的稳定性越低,从而限制了溶质原子的进一步溶入,使固溶体的溶解度减小。图1表示了元素周期表中各元素的原子半径,据此在选择阻隔层时,最好以被焊母材中组元的原子半径为基准线,在其上、下绘出与其原子尺寸相差 $\pm 15\%$ 的两条范围线,选择在两条线内的金属材料作为备选用的阻隔层。

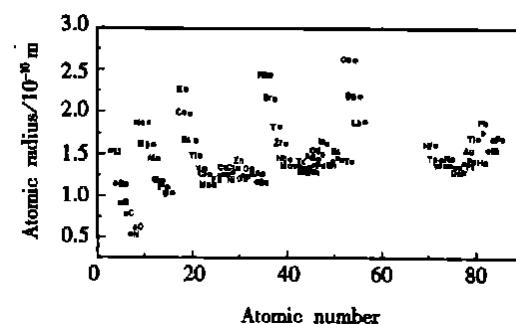


图1 原子半径

Fig. 1 Atomic radius

另外,被焊材料组元之间的负电性(元素的原子自其它原子夺取电子而变为负离子的能力)相差越大,则它们的化学亲和力越强,就越倾向于生成化合物而不利于形成固溶体,所形成的固溶体的溶解度也就越小。因此,只有负电性相近的元素才可能具有大的溶解度。研究表明,对于大部分的金属元素而言,当负电性相差在 ± 0.2 以内时,金属之间可以形成无限固溶体;当负电性相差在 $\pm 0.2 \sim \pm 0.4$ 之间时,金属之间通常会形成有限固溶体;而当负电性的相差数值超过 0.4 时,金属之间往往会产生脆性的金属间化合物⁴,而且对于某些特殊的金属组元之间(如Sn-Zn, Fe-Pb等)既不形成固溶体,也不形成金属间化合物,在固态时彼此扩散反应活性极低,难以进行固态连接;为此,在选择阻隔层时也要考虑到组元的负电性因素。

图2为各种元素的原子半径和负电性的数值图,由此本文给出选择复合阻隔层的初步图解公式。

$$(x - R_x)^2 / 0.0064 R^2 + (y - e_y)^2 / 0.04 = 1 \quad (1)$$

$$(x - R_x)^2 / 0.0225 R^2 + (y - e_y)^2 / 0.16 = 1 \quad (2)$$

在图中以被焊材料组元的原子半径(定义在x轴,数值为 R_x)和负电性(定义在y轴,数值为 e_y)为圆心,按式(1),(2)做椭圆,位于式(1)所绘椭圆(小椭圆)内的金属材料为优选阻隔层材料,此椭圆内的材料一般都能与被焊材料组元形成无限固溶体,而位于式(1)与式(2)(大椭圆)所绘椭圆之间的

金属材料, 通常只能与被焊材料组元形成有限固溶体。所以当无法找到合适的小椭圆内的金属材料时, 也可以选择此范围内材料作为次选阻隔层材料, 但对于大多数金属而言, 有限溶解的材料当超出其溶解度范围时, 极易形成有害的界面金属间化合物, 因此此范围内的材料应尽量避免选用。

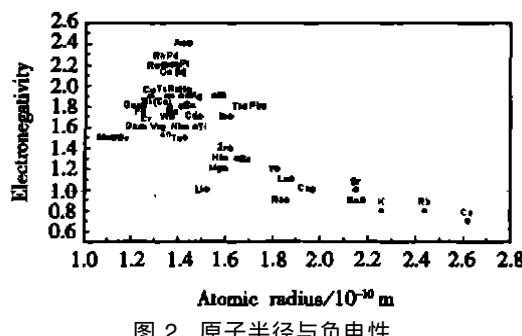


图 2 原子半径与负电性

Fig 2 Atomic radius and electronegativity

当无法找到与两端母材组元都有良好的扩散冶金性能的同一种阻隔层材料时, 先选择出与一端母材组元扩散冶金连接性能良好的阻隔层材料, 再以它作为一端母材, 与另一端母材间继续进行阻隔层的选择, 以此类推, 最终可以实现各个接触材料间的良好的扩散冶金连接性能, 得到复合的阻隔层材料。

利用上述的图解原则在选取复合阻隔层时, 往往可以得到多种适合的阻隔层材料, 常常需要进一步的优选; 而且对于难熔的合金系(如 W—Cr, V—Cr 等)来说, 虽然组元的结构类型相同, 负电性相近, 可形成无缺位的固溶体, 但因出现金属间化合物, 所以不能纳入上面所阐述的溶解度理论; 当母材为某些特殊的材料时(如陶瓷或金属间化合物材料), 为了加速金属键的形成, 强化扩散过程, 实现阻隔层与母材间的有效连接, 在有些情况下也允许阻隔层组元与母材组元之间形成金属间化合物, 而此时要求连接接头所生成的金属间化合物其韧性要好于或接近于母材材料; 因此, 在利用图 2 和式(1)、(2)进行阻隔层的图解选取时, 也应根据被焊母材的组元以及希望选取的阻隔层组元, 配合使用二元或三元合金相图进行综合优选。

3 阻隔效应原理的应用

针对 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢的连接, 应用阻隔效应原理可以看到, TiAl 金属间化合物与 Ti 及 Ti 合金(例如 Ti6Al4V)具有某种程度上的相似性, 其成分元素种类相同(都含有 Ti、Al 及其它合金元素), 密度及线膨胀系数也极为相近, 因此 TiAl 金属间化合物与 Ti 能够实现良好接合。这样 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢的连接可以分为两个部分, 即 TiAl 金属间化合物与钛的连接及钛与 40Cr 钢的连接。而在 Ti 与 40Cr 钢的扩散连接中, 钢中的 Fe 与 Ti 虽然不能形成无限固溶体(从相图上看 Fe 与 Ti 之间生成 TiFe、TiFe₂ 金属间化合物), 但从图 2 可以看出, 位于以 Ti 为圆心的小椭圆上的 V 与 Ti 能形成无限固溶体, 而以 Fe 为圆心的小椭圆内的 V 与 Fe 亦能形成无限固溶体, 虽然从 V—Ti 相图上可以看出 V 与 Ti 能够形成良好的扩散冶金接合, 但仔细观察 V—Fe 相图可以发现, V—Fe 系虽然不能形成金属间化合物, 但在很宽的浓度范围内会产生脆性的 σ 相, 此外, 钢中的 C 极易与 V 形成脆性的碳化合物 V₂C、VC。可见, 采用单一的 V 金属夹层不能够解决 Ti 与 40Cr 钢之间的良好的扩散冶金连接问题。在采用 V 夹层的基础上, 必须选择第二层过渡金属与 V 及钢中的基体 Fe 和合金元素 Cr、C 等都不形成金属间化合物及脆性相。根据上述原则可以发现在图 2 中, Cu 是比较适合的第二层过渡金属(Cu 既位于以 V 也位于以 Fe 为圆心的小椭圆内)。Cu 与 Fe 的原子半径、晶格类型、晶格常数及原子外层电子数目等比较接近, 这对金属之间的连接有好处, 有利于扩散连接的进行, 另外 Cu 与 V、Fe、Cr 均不形成金属间化合物, 它也是非碳化物形成元素, 可以阻断 V 与 C 的相互作用, 防止脆性碳化钒形成, 因此在扩散连接 Ti 与 40Cr 钢时, 可以选 Ti/V 复合阻隔层。试验表明, 这种选择对提高接头的强度十分有利(表 1)。因此, TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢的扩散连接可采用 Ti/V/Cu 作为复合阻隔层。

表 1 阻隔层材料与接头强度的关系(MPa)

Table 1 Effect of isolation layer on tensile strength of joint

Bonded materials	Diffusion bonding directly	With isolation layer Ni	With isolation layer V	With isolation layer Cu/Ni	With isolation layer V/Cu	With isolation layer Ti/V/Cu
TiAl/40Cr	180~185	140~150	130~140	100~110	200~210	410~420
Ti/40Cr	180~185	380~385	30~50	140~150	540~550	—

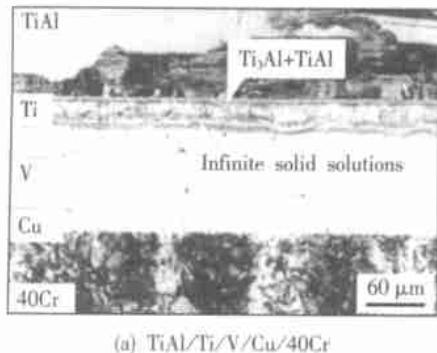
[下转第 88 页]

- zone refined irons [J]. Metall. Trans. A, 1975, 6A(5): 1087 ~ 1091.
- [9] Louthan M, Derrick R. Hydrogen transport in austenitic stainless steel [J]. Corr. Sci., 1975, 15(9): 565 ~ 577.
- [10] Breedis J, Robertson W. Martensitic transformation and plastic deformation in iron alloy single crystals [J]. Acta. Met., 1963, 11 (6): 547 ~ 561.
- [11] Jani S, Marek M, Hochman R F, et al. A mechanistic study of transgranular stress corrosion cracking of type 304 stainless steel [J]. Metall. Trans. A, 1991, 22A(6): 1453 ~ 1461.
- [12] Bentley A P, Smith G C. Phase transformation of austenitic stainless steels as a result of cathodic hydrogen charging [J]. Metall. Trans. A, 1986, 17A(9): 1593 ~ 1599.

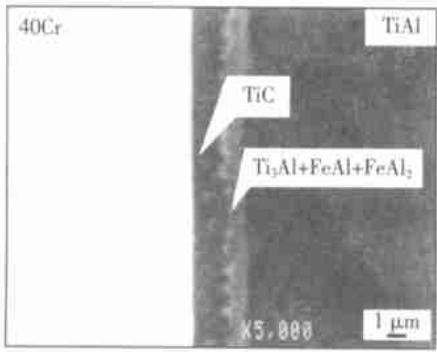
作者简介: 潘川,男,1967年9月出生,博士,高级工程师。主要从事焊接材料和焊接工艺研究和开发工作,先后承担和参加了多项国家“八五”和“九五”重点攻关课题,获国家“八五”重大科技成果奖和部级二等奖。主持并参加了新型焊接材料——药芯焊丝项目,研制和开发了十几种新品种药芯焊丝。取得国家发明专利5项,完成著作1部,发表论文20余篇。

[上接第82页]

采用 Ti/V/Cu 作为复合阻隔层扩散连接的 TiAl 金属间化合物与 40Cr 钢的接头微观照片如图 3 所示,在 V/Cu 及 Cu/40Cr 的连接界面处出现了对连接性能有利的无限固溶体层,在 TiAl/Ti 的接触面上生成了能够强化接头强度的 $Ti_3Al + TiAl$



(a) TiAl/Ti/V/Cu/40Cr



(b) TiAl/40Cr

图 3 TiAl/Ti/V/Cu/40Cr 接头及 TiAl/40Cr 接头的界面微观结构照片

Fig. 3 Microstructure photograph at
TiAl/Ti/V/Cu/40Cr interface and
TiAl/40Cr interface

双相层和 Ti 的固溶体层,与 TiAl/40Cr 直接扩散连接相比,Ti/V/Cu 复合阻隔层的加入,避免了在 TiAl/40Cr 的接触面上 TiC 、 Ti_3Al 、 $FeAl$ 、 $FeAl_2$ 金属间化合物脆性相的产生,接头强度高达 420 MPa, 接近 TiAl 母材, 远远高于直接扩散连接和使用其它中间层材料连接的强度,因此利用本文的阻隔效应原理可以很好地进行复合阻隔层的选择,对于阻隔法扩散连接过程具有很好的指导意义。

4 结 论

基于必须阻隔接头处有害脆性相产生的思想,提出了复合阻隔法扩散连接工艺,并详细研究了复合阻隔法扩散连接工艺机理的阻隔效应原理,建立了从材料的扩散连接性角度出发的原子半径、原子电负性阻隔层选择原则。试验表明,利用阻隔效应原理可以很好地进行复合阻隔层的选择。

参考文献:

- [1] 张九海,何鹏. 扩散连接接头行为数值模拟的发展现状 [J]. 焊接学报, 2000, 21 (4): 84 ~ 91.
- [2] 何鹏. TiAl 与 40Cr 钢复合阻隔法扩散连接机理及工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001.
- [3] 舍瓦尔兹 M M. 金属焊接手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1988.
- [4] 刘中青. 异种材料的焊接 [M]. 北京: 科学出版社, 1990.

作者简介: 何鹏,男,1972年出生,哈尔滨工业大学博士后,现主要从事钎焊,扩散连接研究工作。发表论文20余篇。

Email: hlx11111@163.com