

置氢 TC4 钛合金与 C/SiC 复合材料钎焊接头 界面组织和结构

王宇欣^{1,2}, 张丽霞¹, 王 军¹, 冯吉才¹

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 中国核电工程有限公司 核设备所工程焊接室, 北京 100840)

摘 要: 采用 AgCu 箔片对不同置氢含量的 TC4 钛合金与 C/SiC 复合材料进行了钎焊连接。借助 SEM、EDS、XRD 等分析手段对接头的微观组织、界面结构进行研究, 并分析了钎焊工艺参数的影响。结果表明, 钎焊温度 810 °C, 保温时间 10 min 时, 置氢含量 0.3% 的接头界面结构为置氢钛合金/Ti(s.s) + Ti₂Cu 过共析组织/Ti₂Cu + TiCu + Ti₃Cu₄ 扩散带/Ag(s.s) + Cu(s.s)/Ti₂Cu + Ti₅Si₃/TiC/复合材料。不同氢含量下接头的界面产物基本相同, 但接头反应层总厚度随置氢含量的增加而增大。随着钎焊温度升高或时间延长, 复合材料侧 Ti₅Si₃ 等化合物逐渐增多, TiC 反应层变得连续且厚度增加。

关键词: 置氢钛合金; 复合材料; 真空钎焊; 界面结构

中图分类号: TG454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2011)10-0105-04



王宇欣

0 序 言

钛合金热氢处理技术(THT)基于氢在钛合金中溶解及反应具有可逆性的原理, 将氢作为临时合金元素, 通过改变钛合金的相组成和微观结构来改善其加工性能, 因而受到国内外广泛关注^[1]。目前对置氢钛合金的研究主要集中在置氢与除氢基础理论^[2,3]、氢对钛合金热塑性^[4]、热加工性^[5]的影响等方面。对其连接方面的研究很少, 且仅限于自身连接^[6,7], 其与陶瓷或复合材料连接的文章还未见报道。

碳纤维增韧碳化硅基(C/SiC)复合材料具有优异的耐高温强度, 良好的耐蚀、耐磨及抗氧化性, 是新一代航空航天发动机、先进火箭推力室等高温场合重要的结构材料^[8]。文中对置氢 TC4 钛合金与 C/SiC 复合材料进行钎焊连接, 研究钎焊接头的界面结构, 并分析了工艺参数对界面组织的影响, 为置氢 TC4 钛合金与异种材料的连接提供技术参考。

1 试验方法

试验采用普通 TC4 钛合金以及置氢含量分别

为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5(质量分数, %) 的 TC4 钛合金与 C/SiC 复合材料。普通 TC4 钛合金化学成分如表 1 所示。C/SiC 复合材料为三维四向编织碳纤维后化学气相沉积 SiC 所得。碳纤维体积分数为 46%, C/SiC 复合材料密度为 2.0 g/cm³, 气孔率为 13%, 室温抗弯强度约为 400 MPa。试验采用 Ag72-Cu28 共晶箔片为钎料, 箔片厚度为 0.1 mm。

表 1 普通 TC4 钛合金主要成分(质量分数, %)

Table 1 Composition of TC4 titanium alloy

Al	V	Fe	Si	O	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	<0.30	<0.15	<0.2	余量

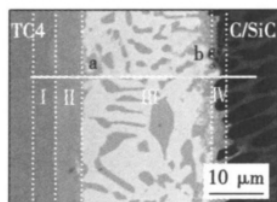
试验用 TC4 钛合金尺寸为 10.0 mm × 10.0 mm × 2.0 mm, C/SiC 复合材料的尺寸为 5.5 mm × 5.0 mm × 3.0 mm。钎焊前, 将所有待焊试样放入丙酮中超声清洗。钎焊在 Centorr 6-1650-15T 真空热压炉内进行。真空度小于 1 × 10⁻⁴ Pa, 钎焊温度为 820 ~ 940 °C, 保温时间 5 ~ 30 min, 升温速率 30 °C/min, 降温速率 10 °C/min。将钎焊接头沿轴截面切开, 用砂纸打磨后抛光, 利用扫描电子显微镜(SEM, S-4700)对接头界面组织进行观察, 利用能谱仪(EDS, TN-4700)对局部区域进行分析。将钎焊接头逐层剥离, 利用 X 射线衍射仪(XRD, D/max_{rb})判定接头的

反应产物,从而确定接头的界面组织和结构。

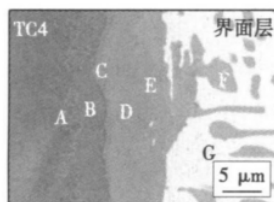
2 试验结果及分析

2.1 典型的接头界面组织及结构分析

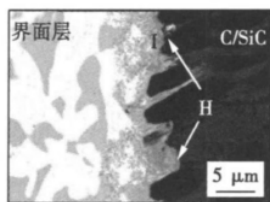
图 1 为钎焊温度为 820 ℃,保温时间为 10 min,置氢 0.3% 的 TC4 钛合金/AgCu/C/SiC 复合材料接头界面组织形貌。从左至右,整个钎焊接头分为 4 个区域,即靠近钛合金母材深色组织区域(记为 I 区),与之相邻的多层叠加的浅灰色扩散带(记为 II 区),焊缝中部白色基体相,以及上面分布着深灰色岛状聚集物和共晶组织相的区域(记为 III 区),靠近复合材料侧的反应层(记为 IV 区)。



(a) 钎焊接头界面组织形貌



(b) a 区微观组织形貌



(c) b 区微观组织形貌

图 1 置氢 TC4 钛合金/AgCu/C/SiC 复合材料接头界面
Fig. 1 Interface of hydrogenated TC4 titanium alloy and AgCu and C/SiC composite

为明确界面产物及各区域的元素分布,对该接头界面进行了元素线扫描,如图 2 所示。Ti 元素含

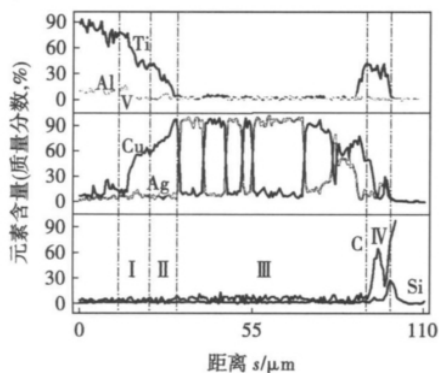


图 2 图 1a 钎焊接头线扫描曲线

Fig. 2 Line scanning of brazing joint to Fig. 1a

量在 I, II 区逐渐降低,在 III 区保持稳定,在 IV 区急剧升高。可见 Ti 元素一直扩散到复合材料处,且与其发生了反应; Ag, Cu 元素在焊缝中部呈共晶分布状态, Cu 元素向两侧梯度扩散; C, Si 元素分布极为相似,过了 IV 区反应层后含量便很低。

为分析钎料与两侧母材形成的反应层,分别对接头两侧 a, b 区域进行高倍放大,见图 1b, c。表 2 给出了图 1 中各点 EDS 分析结果。可知,深色针状组织 a 为 α -Ti, 该形貌也被称作“韦德曼花纹”。氢的存在一方面扩大了 $\alpha + \beta$ 两相区、降低了 α/β 转变温度; 另一方面氢引起的弱键效应可同时减小钛合金的空位形成能和迁移能,从而降低 V 等 β 相稳定元素在钛中的扩散能垒。正是两者的综合作用,导致置氢含量 0.3% 的 TC4 钛合金在低于 820 ℃ (正常转变温度 970 ℃) 时便发生少量的 α/β 转变。因此在钎焊过程中,固溶铜的等轴 α 相在低于 820 ℃ 时先转变成 β 相,冷却时 β 相又转变成针状的 α 相,形成“韦德曼花纹”。

表 2 图 1 中各区域的能谱 EDS 分析结果(质量分数, %)

Table 2 EDS analysis of regions corresponded to Fig. 1

	C	Si	Al	Ti	Ag	Cu	可能相
A	—	—	6.15	88.01	0.00	1.27	α -Ti
B	—	—	4.40	79.30	0.95	11.32	α -Ti + Ti_2Cu
C	—	—	4.05	47.71	1.34	23.83	Ti_2Cu
D	—	—	1.35	46.08	1.77	49.14	TiCu
E	—	—	1.21	40.42	1.37	56.54	Ti_3Cu_4
F	—	—	0.52	4.09	3.18	91.2	$\text{Cu}(\text{s.s})$
G	—	2.72	1.07	1.14	84.67	9.32	$\text{Ag}(\text{s.s})$
H	45.88	14.91	0.39	30.63	0.85	4.25	$\text{TiC} + \text{Ti}_5\text{Si}_3$
I	38.28	2.06	2.34	40.06	0.66	15.99	$\text{TiC} + \text{Ti}_2\text{Cu}$

B 处组织中 Cu 元素含量增加,根据 Ti-Cu 二元合金相图,该细密的花纹状组织为 α -Ti 与 Ti_2Cu 的过共析组织,此处发生反应为 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 。

钛合金母材与钎料在钎焊过程中发生溶解与扩散,氢的存在进一步加速了此过程,使得 Cu 元素在 II 区呈梯度分布与钛形成 C, D, E 处的扩散带。C, D, E 区域中 Ti, Cu 的原子比分别接近 2:1, 1:1, 3:4, 推测其为 Ti_2Cu , TiCu, Ti_3Cu_4 相。根据 Cu-Ag, Ti-Cu 及 Ti-Ag 二元相图,银和铜中仅可固溶少量 Al, V, Ti 元素,所以 III 区钛含量较低, G, F 区域可认为是含少量 Al, V, Ti 元素的银基和铜基固溶体,为叙述方便,将其分别记作 $\text{Ag}(\text{s.s})$ 和 $\text{Cu}(\text{s.s})$ 。通过对 H, I 两区域的能谱分析可知, IV 区靠近复合材料侧反应层由 C, Si, Ti 三种元素构成,主要是活性元素 Ti 与 SiC 基体的一系列反应得到的^[9]。根据原子

比,可能反应产物为 TiC 和钛硅化合物. 为进一步确认界面中的反应产物,对上述接头进行逐层剥离的 X 射线衍射试验(图 3)结果表明,靠近复合材料的反应层中有 Ti_5Si_3 及 TiC 化合物生成;中间反应区为 Cu(s.s) 与 Ag(s.s) 的混合组织;靠近钛合金侧生成大量 Ti_2Cu 及 TiCu 化合物.

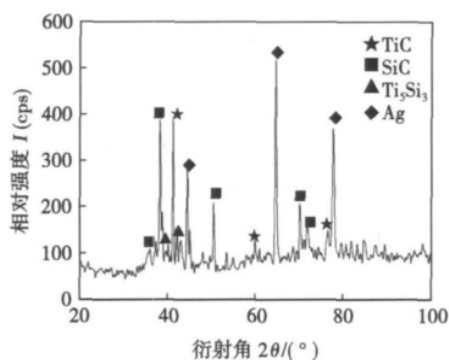


图 3 图 1a 复合材料侧 XRD 结果

Fig. 3 XRD result of brazing joint to Fig. 1

2.2 不同置氢含量钎焊接头界面组织

图 4 为钎焊温度 820 °C,保温时间 10 min,普通

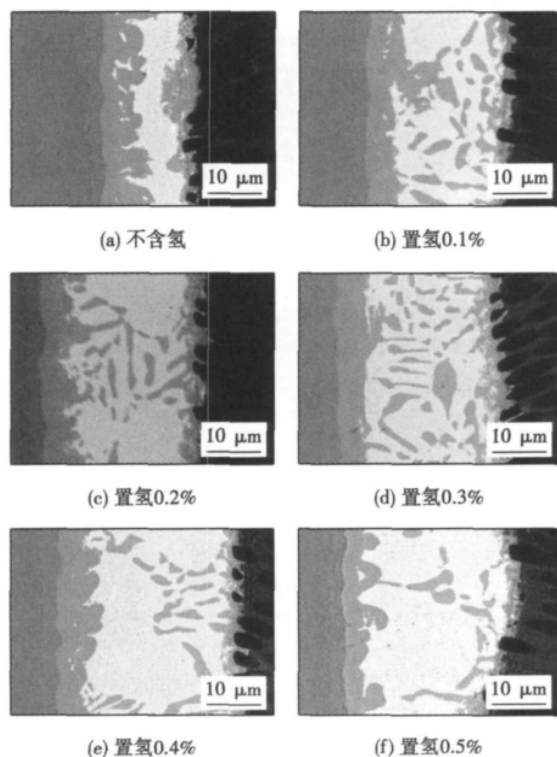


图 4 不同氢含量 TC4 钛合金/AgCu/C/SiC 复合材料接头界面

Fig. 4 Interface of different hydrogenated TC4 titanium alloy AgCu and C/SiC composite

TC4 以及置氢含量 0.1% 0.2% 0.3% 0.4% 0.5% 的 TC4 钛合金/AgCu/C/SiC 复合材料接头界面组织.

由试验分析可知,不同氢含量下各钎焊接头均为 I, II, III, IV 的 4 区域结构,且反应产物基本相同. 然而随着母材中氢含量的增大,在相同焊接参数下(钎焊温度 820 °C、保温时间 10 min),整个接头反应层的总体厚度逐渐增加. 由图 5 可知,普通钛合金接头,反应层总厚度为 60 μm 左右;当氢含量为 0.5% 时,反应层总厚度增加到了 114.1 μm,相比增加了 100%. 这充分说明氢的加入引起合金中空位浓度的升高,元素之间的互扩散增强,且随着氢含量的增大,这种作用逐渐加强.

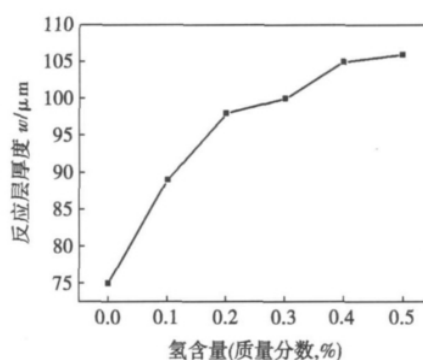


图 5 不同氢含量下反应层厚度

Fig. 5 Thickness of reaction layers with different hydrogen

2.3 钎焊温度对钎焊接头界面组织的影响

图 6 为保温时间 10 min,不同钎焊温度的置氢含量 0.3 % 的 TC4 钛合金接头形貌. 试验分析可知,随钎焊温度的升高,界面生成产物的种类并没有发生改变,但各组织分布呈规律性变化.

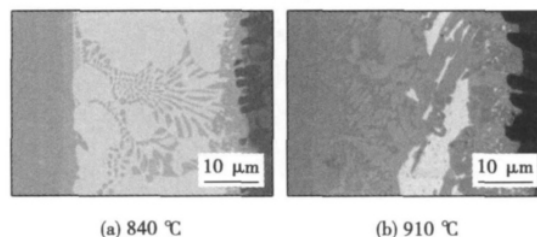


图 6 置氢 0.3%,保温时间 10 min 不同温度接头形貌
Fig. 6 SEM BEIs of 0.3% hydrogenated joints brazed at different temperatures for 10 min

当钎焊温度达到银铜共晶点 780 °C 时,钎料熔化形成液相层,母材向钎料中溶解,钎料中的合金元素向母材中扩散. 当 820 °C 时,如图 4d 所示,钎料尚未充分反应,焊缝中部为 Ag(s.s) 上分布着岛状

Cu(s.s); 复合材料侧只有少量 TiC 层出现. 随着温度升高至 840 °C, 焊缝中部岛状组织消失, 出现颗粒状弥散分布的 Ag-Cu 共晶相; 钛合金母材侧 α -Ti, Ti₂Cu, TiCu 层厚度增加且连续. 当钎焊温度继续升高, 达到 910 °C 时, 灰色块状相和枝晶横贯整个接头, 整个接头反应层宽度明显增加, 焊缝中部 Ag(s.s) 减少, Ag 元素均匀的分布于整个接头.

通过分析可知, 随着连接温度的提高, 反应驱动力加大, 母材与钎料的溶解及扩散都进行得比较充分, 并且 Ti 元素与各合金元素的扩散能力增强, 导致钎料层与两侧母材的反应逐渐加剧, 生成的金属间化合物增多. 氢使得 Ti 元素及各合金元素的扩散能力进一步增强, α/β 转变更加充分, 冷却后形成了大量的 α -Ti 枝晶.

2.4 钎焊保温时间对钎焊接头界面组织的影响

钎焊温度为 840 °C, 不同保温时间下的置氢 0.3% 的 TC4 钛合金接头界面组织如图 7 所示.

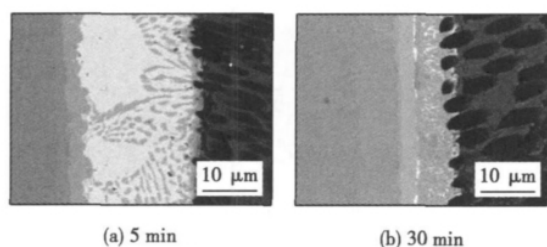


图 7 置氢 0.3% 840 °C 不同保温时间下接头组织形貌
Fig. 7 SEM BEIs of 0.3% hydrogenated joints brazed at 840 °C with different holding time

当保温时间为 5 min 时, 钎焊接头为钛合金侧扩散带、复合材料侧反应层和接头中部共晶状态的 Ag-Cu 相组成. 随着保温时间延长, 界面反应持续进行, 各反应相长大. 当保温时间达到 30 min 时, 钛合金侧 α -Ti 过共晶组织和 α -Ti + Ti₂Cu 过共析组织厚度加大, 整个接头几乎全部由 Ti₂Cu 及 TiCu 扩散带构成, Ag(s.s) 和 Cu(s.s) 明显减少, 复合材料侧 TiC 反应层变连续且厚度增加.

3 结 论

(1) 采用 AgCu 共晶箔片能够实现置氢 TC4 钛合金与 C/SiC 复合材料的有效连接, 钎焊温度 810 °C, 保温时间 10 min 的接头, 其典型界面结构为置氢钛合金/针状韦德曼组织/Ti(s.s) + Ti₂Cu 过共析组织/Ti₂Cu + TiCu + Ti₃Cu₄ 扩散带/Ag(s.s) + Cu(s.s)/Ti₂Cu + Ti₅Si₃/TiC/复合材料.

(2) 随着钎焊温度升高或保温时间延长, 钛合金侧 α -Ti 枝状晶更为粗大且数量增多, 层状 Ti₂Cu, TiCu 扩散带厚度增加; 钎缝中心剩余钎料逐渐消失, Ag 元素弥散分布于整个接头; 复合材料侧 Ti₂Cu 与 Ti₅Si₃ 等化合物逐渐增多, TiC 层变得连续且厚度增加.

(3) 不同氢含量下接头的界面结构与相组成基本相同, 但氢的加入引起合金中空位浓度的升高, 元素间的自扩散与互扩散得到了增强, 且随着氢含量的增加, 这种作用逐渐被加强. 氢降低 α/β 转变温度, 并加强了 β 相稳定元素的扩散, 使接头在较短和较低的温度下就展现出良好的组织形貌.

参考文献:

- [1] Senkov O N, Froes F H. Thermohydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(6): 565-576.
- [2] 张 勇. 钛合金及 Ti₃Al 基合金的氢处理研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 1996.
- [3] Bhosle V, Baburaj E G, Miranova M, et al. Dehydrogenation of TiH₂[J]. Materials Science and Engineering, 2003, 356(1/2): 190-199.
- [4] Zhang H, Lam T F, Xu J L. The effect of hydrogen on the strength and superplastic deformation of beta titanium alloys[J]. Journal Mater Science, 1996, 31: 6105-6110.
- [5] 张少卿. 氢在钛合金热加工中的作用[J]. 材料工程, 1992(2): 24-29.
Zhang Shaoqing. Effect of hydrogen on hot working for titanium alloys[J]. Materials Engineering, 1992(2): 24-29.
- [6] 何 鹏, 杨秀娟, 冯吉才, 等. 保温时间对置氢 TC4 真空钎焊界面结构及连接强度的影响[J]. 焊接学报, 2008, 29(2): 1-4.
He Peng, Yang Xiujuan, Feng Jicai, et al. Effects of holding time on interface structure and bonding strength of brazed joint of hydrogenated TC4 titanium alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(2): 1-4.
- [7] Feng J C, Liu H, He P, et al. Effect of hydrogen on diffusion bonding of the hydrogenated Ti6Al4V alloy containing 0.3wt. % hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(14): 3054-3058.
- [8] Xu Y D, Cheng L F, Zhang L T. Carbon/silicon carbide composites prepared by chemical vapor infiltration combined with silicon melt infiltration[J]. Carbon, 1999, 37(8): 1179-1187.
- [9] Naka M, Feng J C, Schuster J C. Phase reaction and diffusion path of the SiC/Ti system[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1997, 28(6): 1385-1390.

作者简介: 王宇欣, 男, 1985 年出生, 硕士研究生. 主要从事核工程焊接、新材料及异种材料连接方面的研究. 发表论文 3 篇. Email: wangyxb@cnpe.cc

通讯作者: 冯吉才, 男, 教授. Email: feng_jicai@163.com

Thermal-mechanical coupling analysis on brazing of thrust chamber of liquid rocket engine

XU Yifeng¹, ZHANG Deyu², XU Xuejun², BAO Futing¹ (1. School of Aerospace, North Western Polytechnical University, Xi'an 710072, China; 2. Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, China). p 93 – 96

Abstract: The finite element model for the brazing of the thrust chamber has been established based on the closed-loop control of electric power in heater band of vacuum furnace. After analyzing the transient temperature field and the strain-stress distribution of thrust chamber through the weak thermal-mechanical coupled method, the temperature difference between the thermocouple and the chamber wall is determined, and the temperature distribution of the chamber wall is also obtained. The strain-stress shows that the buckling of the pressed inner wall nearby the throat is easily generated during brazing. The results will lay a theoretical foundation for improving the brazing procedure and exploring the failure mechanism of thrust chamber wall. The improved brazing procedures are put forward and verified by brazing test.

Key words: liquid rocket engine; thrust chamber; thermal-structure coupling; buckling

Arc behavior of MAG welding with strip electrode

ZHENG Senmu, GAO Hongming, LIU Xin (State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p 97 – 100

Abstract: The arc behavior of MAG welding with strip electrode was investigated using a high speed CCD camera system and a current and voltage acquisition set. The results show the welding arc is not cylindrical symmetry, it has a pronounced elliptical shape at the strip electrode end, and tends to be more circular whereas at the workpiece. There are several arcs generated simultaneously at the strip electrode end with low current, and they move along the strip electrode with no regularity. With the increase of welding current, only one arc is generated. It waves left and right along the strip electrode end, and the amplitude of its motion decreases gradually. Finally it burns steadily at high current with high stiffness. The waveforms of welding current and arc voltage can reflect the arc motion.

Key words: MAG welding with strip electrode; SUS304 stainless strip; arc shape; arc motion

Microstructure in HAZ of ASTM A213-T92

WU Jun¹, WANG Xinhong², ZOU Zengda² (1. State Grid of China Technology College, Jinan 250002, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China). p 101 – 104

Abstract: By thermal simulation, the HAZ microstructures of ASTM A213-T92 steel was studied. The results show that when the peak temperature (T_{\max}) of simulated thermal cycle is lower than A_{C1} of T92, the structure in HAZ is tempered martensite. When T_{\max} is above A_{C1} , M-A appears in HAZ, which is distributed mainly in martensite lath boundary, austenite grain

boundary and inside of transforming martensite lath. M-A size is much larger in coarse grain zone with the T_{\max} of 1 350 °C. The microstructures at the T_{\max} of 740 – 815, 870, 970, 1 350 °C can present typical characteristics of different zones in HAZ respectively.

Key words: ASTM A213-T92 steel; heat-affected zone; microstructure; thermal simulation

Interface structure of brazing joint between hydrogenated TC4 titanium alloy and C/SiC composite

WANG Yuxin^{1,2}, ZHANG Lixia¹, WANG Jun¹, FENG Jicai¹ (1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Engineering Welding Room of the Institute of Nuclear Equipment, China Nuclear Power Engineering Co., Ltd., Beijing 100840, China). p 105 – 108

Abstract: Hydrogenated TC4 titanium alloy with different hydrogen content and C/SiC composite was carried out with brazing AgCu filler foil. The interfacial microstructure of the joints was analyzed by SEM, EDS, XRD etc. At the same time, the influence of different brazing parameters was examined. The results show that: the typical interface microstructure of brazed joints of 0.3% hydrogenated braze at 840 °C for 10 min could be expressed as titanium alloys/needle vein demann organization/Ti(s.s.) + Ti₂Cu hypereutectoid organization/Ti₂Cu + TiCu + Ti₃Cu₄ diffusion layer/Ag(s.s.) + Cu(s.s.)/TiCu + Ti₅Si₃/TiC/Composite. The microstructure of the joints with different hydrogen content was basically the same, but the reaction layer became thicker as the hydrogen content increased. When the brazing temperature or holding time increased, the more and more Ti₅Si₃ compounds which closed to the composite was found, and the TiC reaction layer became continuous and thicker.

Key words: hydrogenated TC4 titanium alloy; composite; vacuum brazing; interfacial microstructure

Analysis on behaviors of contact reaction between quenched Al-Cr foils and stainless steel

ZHANG Zhouyong, LING Guoping (Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China). p 109 – 112

Abstract: The Al-Cr alloy coating on 201 austenitic stainless steel surfaces was prepared by quenched Al-Cr foils. The interface microscopic analysis was carried out by OM, SEM and EDS. The structures and phase changes of quenched Al-Cr foils were analyzed by XRD and DTA. The results showed that the quenched Al-Cr alloy foils which were more than 8% of Cr contained precipitated phase Al₄₅Cr₇ at 720 °C that prevented the foils contact reaction with the stainless steel substrate. The foils which are less than 8% Cr could react with the substrate, and formed metallurgical bonding. The Al-Cr alloy coating was composed of Cr, Ni, Mn contained FeAl₃, Fe₂Al₅, FeAl and so on from outside to the inside. The reaction mechanism was also discussed.

Key words: Al-Cr alloy film; 201 stainless steel; contact reaction; coating