

钛合金高温钎焊接头的组织性能及影响因素评价

吴昌忠 陈 静 陈怀宁 林泉洪

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

文 摘 综述了钛及钛合金高温钎焊结构在现代工业中的应用。在分析了钛基钎料应用和发展的基础上,重点分析了钎焊接头的组织与接头性能的关系以及影响因素。指明接头组织中脆性金属间化合物相的存在形态是决定接头性能的主要因素,接头间隙和钎焊时间决定了接头的组织形态,从而影响接头的性能。钛及钛合金高温钎焊接头的拉伸性能、高温性能和疲劳性能是优越的,而接头氧化后的性能急剧下降。并展望了钛基材料连接的发展方向。

关键词 钛合金, 高温钎焊, 组织, 性能, 影响因素

Review of Microstructures and Properties of High-Temperature Brazed Titanium Joints and Influential Factors

Wu Changzhong Chen Jing Chen Huaining Lin Quanhong

(Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016)

Abstract The applications of high-temperature brazed structure made of titanium and its alloy in modern industry are reviewed. On the basis of analyzing the application and development of Ti-based brazing filler materials, the relation between microstructures and properties of brazed joints and influential factors are analyzed emphatically. The analytical results show that the properties of brazed joints are strongly dependent on the formation and state of brittle intermetallic phases in the microstructure of the brazing zone. The joint clearance size and brazing time determine the microstructure state and properties of the joints. The tensile property, elevated temperature tensile property and fatigue property of high-temperature brazed titanium materials joints are excellent, but the tensile strength of preoxidized joints is strongly reduced. In this paper, the development and prospect of joining advanced Ti-based complex materials are also analyzed.

Key words Titanium alloy, High-Temperature brazed, Microstructure, Property, Factor

1 引言

钛及其钛合金具有高比强度、耐腐蚀、耐疲劳以及耐热等优点,在航空、航天和化工等现代工业中得到了广泛应用。特别是钛合金的工作温度可以达到600℃,可以和一些钢及Ni基合金工作在同一温度范围。航空业发展的主要目的是商用和军用飞机能获得高的经济效益,该目标的实现最主要的是减轻飞机的质量。例如,单在飞机起降过程中,每减轻1kg质量就可节省6~8L油料。因此可以设想在下

一代的商用和军用飞机的发动机和结构部件中钛合金的用量将会继续增加,在F-14和F-15战斗机中,15%~30%的结构质量由钛合金部件组成,而在新的F-119飞机发动机中,钛合金的用量已占总质量的1/3。越来越多的钛合金正成为压缩机、翼板及承受高转速高压比气轮机叶片的主要材料。新型钛合金正发展为以金属固溶体为基体(α),以氧化物颗粒或金属间化合物为强化相的复合材料。

由于钛合金的成本高,整体钛合金结构生产满

收稿日期:2004-10-18;修回日期:2005-01-04

作者简介:吴昌忠,1968年出生,硕士,主要从事钢的焊接工艺、材料钎焊等方面的研究工作

足不了经济的要求,需要选择合适的连接方式,一方面不能影响母材的力学性能和化学性能,另一方面又要方便经济。除了诸如钨极氩弧焊、扩散焊、电子束焊等连接方式外,钎焊是应用很广的连接方法。特别在航空工业方面,发动机及其他结构件的连接应用最多的就是钎焊。随着现代钎焊工艺和钎料的发展,要求钎焊接头的性能与母材性能水平相一致。

钛合金按组织分 钛合金、钛合金和(+) 钛合金,钛合金的组织特性决定其钎焊时必然受到钎焊温度和时间的限制。因为当加热温度接近或超过 或(+)转变温度, 相的晶粒会急剧长大,组织显著粗化,使母材性能下降。同时,在钎焊过程中,母材和钎料发生反应,会形成新的钛基相,而这些钛基相大多是脆性相,如 Ti_3Ni_4 和 Ti_2Cu ,它们的形成对钎焊接头产生负面影响,造成接头性能的恶化。因此,对钛合金来说,在 转变温度以下进行钎焊是一条基本原则,这样既可以保持母材性能,也能形成高性能的钎焊接头^[1]。

2 钛合金钎焊用钎料

2.1 Ag基和Al基低温钎料

用于钛及钛合金的钎料大致分为三类:Ag基钎料、Al基钎料和以 Ti-Zr为主的并可能加入 Cu、Ni、Mn、Be、Pd、V、Nb等元素形成的 Ti基钎料。Ag基钎料具有合适的熔点,钎缝具有良好的塑性,缺点是对氯离子很敏感,使其接头的抗腐蚀性能降低。另外,Ag基钎料的钎焊接头的高温强度低,这些缺点限制了它在工业中的应用。Al基钎料价格便宜,熔点远远低于 相的转变温度,钎焊温度低,钎料流动性好,但钎焊后有 $TiAl$ 金属间化合物的形成和 Al的聚集,其接头强度低、脆性大、疲劳强度低、不耐冲击等缺点,从而也限制了它的使用^[1~3]。

2.2 Ti基高温钎料

目前,Ti-Cu-Ni和 Ti-Zr-Cu-Ni系列钎料是钛、钛合金钎焊用料最好的选择。其显著特点是接头可以在高温和强腐蚀介质下使用,其力学性能和耐腐蚀性能可以接近母材的水平。钛基钎料的研究开发始于20世纪60年代,而真正促进钛基钎料发展的是将快速凝固技术引入钎料的制备中。因为在钎料 Ti-(Zr)-Cu-Ni系中有金属间化合物相($TiCu$ 和 $TiNi$)的形成,使钎料变得很脆,想通过轧制形成箔材是不可能的,而采用快速凝固技术就可以制成 $20 \sim 50 \mu m$ 的连续非晶箔材。这些非晶钎

料的润湿性和熔化特性优越,它们的熔点在 $840 \sim 900$,比大多数钛合金的 转变温度至少低 40 ,很适合于钛合金的钎焊。

3 钎焊接头的组织

图1为采用 Ti-Cu-Ni和 Ti-Zr-Cu-Ni钎料钎焊 TC4和 CPTi所得到的接头组织。接头组织可分为三个区域。第一区域:由 和 钛组成的细小魏氏组织,在 Ti-6Al-4V和 Ti-Cu-Ni钎料形成的接头中,由于 Cu和 Ni扩散到了母材中,降低了 转变温度而形成所谓的扩散区。第二区域:该区域紧邻扩散区,但明显区别于扩散区,该区域中 Cu、Ni含量较多,并有 钛和 Ti_2Cu 相存在。第三区域:该区域位于钎缝的中心部位,该区域主要由 Ti_3Ni_4 相和少量 Ti_2Cu 金属间化合物相组成。分析表明该接头组织是钛及钛合金采用钛基钎料钎焊的典型组织,根据钎焊条件(温度、时间、间隙、钎焊方法)的不同,各区域的宽度有所不同^[4]。

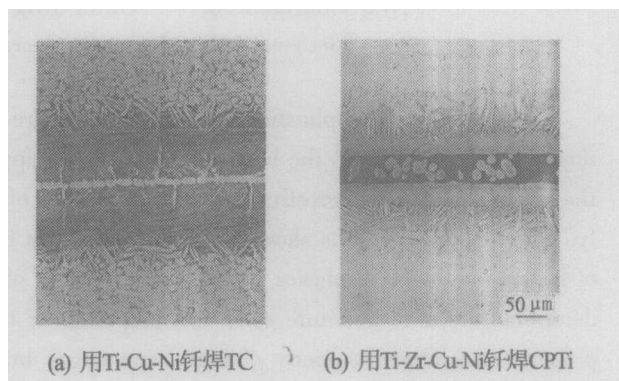


图1 采用不同钎料钎焊 TC4和 CPTi所得到的接头组织
Fig 1 Microstructures of TC4 and CPTi-joint brazed with different filler respectively

3.1 钎焊温度对组织的影响

CPTi采用 Ti-37.5Zr-15Cu-10Ni钎焊时,当钎焊温度为 860 时,接头的轮廓清晰,随着温度的升高,接头的边界模糊,并出现细小的魏氏组织,当温度达到 880 以上时,接头区域组织全部为细小的魏氏组织,同时钎缝宽度也由 860 时的 $50 \mu m$ 扩展到 $150 \mu m$ 。对于 TC4,采用 Ti-37.5Zr-15Cu-10Ni钎焊时,当钎焊温度为 900 时,母材组织保持原有的细小组织,钎缝区域为细小的针状组织;在 950 钎焊时,钎缝宽度增加,母材中原始的 相比比例增加。当在 转变温度以上钎焊时,母材的晶粒

会显著粗化,接头的组织为细小的魏氏组织^[5]。

3.2 钎焊时间对组织的影响

TC4采用 50 μm厚的 Ti - Cu - Ni钎料在不同钎焊时间时,当钎焊时间为 5 min时,接头组织具有明显的前面所述的第 3区域特点,钎缝的中心区域存在很明显的金属间化合物相;当钎焊时间增加至 10 min时,脆性的金属间化合物相消失,接头组织由扩散区和 钛组成;钎焊时间增加到 30 min时,扩散区的宽度增加,钛相减少^[4]。

3.3 接头间隙对组织的影响

图 2为采用不同接头间隙,当接头间隙 < 20 μm时,接头组织为细小的魏氏体,其特点是韧性好;随着接头间隙的增加,在钎缝的中心有 相钛的形成,如继续增加接头间隙,会导致钎缝中心形成脆性金属间化合物相。可以看出,减小接头间隙对避免钎缝形成脆性金属间化合物的相是有利的^[4]。文献 [6~7]表明,钎料层的增加,导致了 Cu的增加,易造成钎缝中心区域形成连续分布的脆性组织。文献 [8]指出,钎焊结束时,钎缝中心 Cu含量的合适范围为 7% < Cu < 14%,才能避免形成不利的组织。

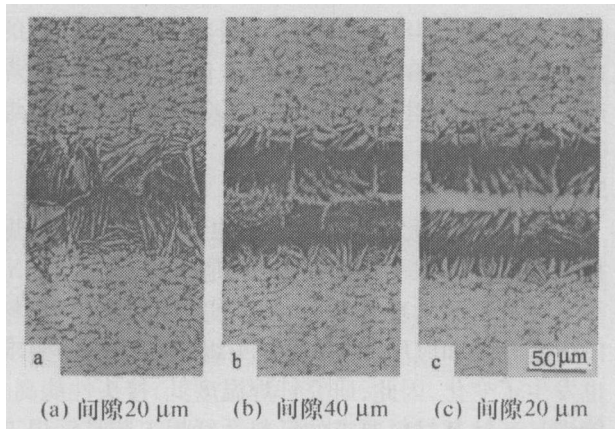
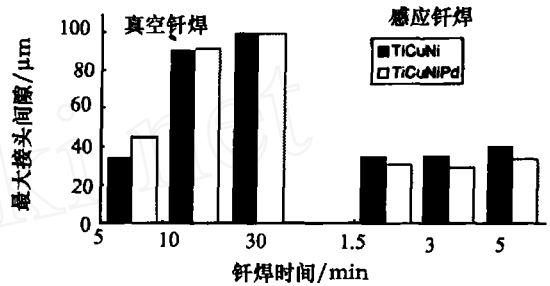


图 2 接头间隙对 TC4钎焊接头组织的影响
采用 Ti - Cu - Ni - Pd钎料

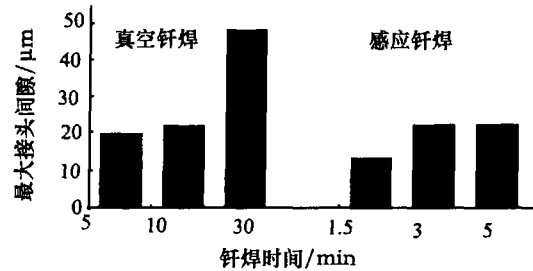
Fig 2 Influence of joint clearance on microstructure of TC4 joint brazed with Ti - Cu - Ni - Pd filler metal

图 3说明了采用真空钎焊和感应钎焊的 TC4和 CPTi接头时,接头所允许的最大间隙。研究表明,CPTi采用 Ti - Zr - Cu - Ni钎料时,接头的最大允许间隙明显小于 TC4采用 Ti - Cu - Ni(Pd)钎料时接头所允许的最大间隙。在 TC4接头中,钎焊时间为 10 min,接头间隙为 90 μm时,足可以避免脆性金属间化合物相的形成。但在 CPTi(Ti - Zr - Cu - Ni)的接头中,钎

焊时间同为 10 min,接头间隙为 20 μm左右时,接头也会因金属间化合物相的存在而变脆。另外,对 CPTi和 TC4来说,采用真空钎焊所允许的最大接头间隙要比采用感应钎焊时大^[4]。



(a) TC4钎焊接头 (Ti - Cu - Ni)



(b) CPTi钎焊接头 (Ti - Zr - Cu - Ni)

图 3 钎焊接头所允许的最大接头间隙

Fig 3 Maximum brazing joint clearance

3.4 冷却速度对组织的影响

对 TC4接头 (采用 Ti - 25Zr - 50Cu钎料, 900 × 10 min,真空钎焊)组织的分析表明,钎焊过程中加热和冷却速度对接头组织有较大影响。当加热和冷却速度相对较高时 (35 /min),接头区域形成细小的片状共晶体,几乎占据了整个钎缝区域,只在母材和钎料的界面处有少量魏氏组织。当加热和冷却速度较低时 (15 /min),接头组织发生很大变化,在接头的中心区域形成了含有大树枝晶结构的粗大共晶组织,细小的共晶转移到母材侧,母材区域也有针状魏氏组织形成,很明显,慢的冷却速度引起中心部位形成不利的粗大脆性组织。在两种情况下,母材的原始组织没有变化。另一明显的差别是钎缝的厚度,高冷却速度下的钎缝厚度为 90 μm,而低冷速下为 140 μm。分析结果说明,钎焊过程中,加热和冷却速度高时,可以避免形成脆性组织^[9]。

4 钎焊接头的性能

4.1 常温性能

对钎焊接头强度与钎焊温度关系的研究结果表明,对于 CPTi 接头,钎焊温度在 900 以上时,虽然有的超过了 转变温度,会引起母材晶粒的长大,但所有接头均在母材处断裂,接头强度虽略有下降,但断面收缩率反而增加。值得注意的是,采用 Type1510 钎料时,即使在 850 钎焊,其接头强度和韧性均与母材相同。对于 TC4 接头,850 钎焊时的接头强度较低,但在 900 钎焊时,其强度接近母材水平。通过钎焊时间对 TC4 接头性能的影响研究可以看出,钎焊温度为 850 时,钎焊时间即使为 30 min,其强度也较低,但钎焊温度达到 900 时,接头强度随时间的增加而提高,钎焊时间超过 10 min,接头就开始从母材处发生断裂^[5,10]。

E LUGSCHEIDER 和 U. BROCK^[4]研究了 CPTi 和 TC4 采用真空和感应钎焊接头的情况。结果表明:真空钎焊的 TC4 由于接头组织没有金属间化合物相,其接头强度可达到 930 MPa (断于母材);由于接头中存在金属间化合物相,感应钎焊的 TC4 接头强度比真空钎焊接头的强度低。原因是:实际的接头间隙 (50 μm) 超过了感应钎焊避免形成金属间化合物所要求的最大间隙 (见图 3)。随着实际接头间隙与最大接头间隙差值的增大,感应钎焊接头的强度值的分散度也增加。对于 CPTi 接头来说,接头强度明显低于母材强度,断裂处均位于接头的界面处,其接头强度值较低且分散度较大的原因在于其接头的最大允许间隙较小 (见图 3)。

相关的性能分析表明,对于 TC4 和 Ti - Pd 钎焊接头来说,钎焊过程中采用高的加热和冷却速度 (35 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 得到的钎焊接头断裂强度接近于母材,而采用低加热和冷却速度 (15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 所得到钎焊接头的断裂强度要低,而且断裂呈脆性特征^[5]。

4.2 高温性能

从 CPTi 和 TC4 真空钎焊接头高温性能的研究结果^[4]可以看出,对 TC4 来说,随着试验温度的升高,接头强度的降低程度与母材基本相当;试验温度继续升高时,接头的可靠度降低,接头和母材强度值的分散度加大。对 CPTi 来说,接头的强度随温度变化明显,当温度从室温增加到 150 时,接头强度平均降低 50%,温度再增加到 300,接头强度平均降低 25%。作者采用 Ti - Zr - Cu - Ni 非晶钎料,将轧制 TC4 和铸态 TC4 钎焊到一起时,发现 400 下的

拉伸强度比室温低 40%,剪切强度低 25%。TC4 钎焊接头 (钎料为 Type1510, 900 \times 5 min) 在 400 以下,接头强度下降缓慢,在 600 时,接头强度急剧下降^[5]。

4.3 氧化后的性能

TC4 和 CPTi 真空钎焊接头分别在 300 空气中预氧化 120 h 和 240 h 后的拉伸测试结果表明,二者的拉伸强度均明显降低,另外,TC4 真空钎焊接头 (Ti - Cu - Ni - Pd 钎料) 拉伸强度的分散度较大,并随氧化时间的增加而增大,而 TC4 母材未受到任何影响。这一结果表明,钎焊接头拉伸强度的降低是在空气中热处理过程中,氧侵入钎焊区而引起的,钎焊试样的局部氧化,引起了钎缝区的应力集中,从而导致钎焊接头的破坏^[4]。

4.4 疲劳性能

从 TC4 真空钎焊接头的疲劳试验结果可以看出,钎焊接头的疲劳寿命比母材短,但 TC4 接头的疲劳性能是很好的,如在 700 MPa 应力下,接头经过了 10^5 次的循环也没有破坏。当应力超过 700 MPa 时,接头的疲劳寿命急剧降低^[4]。TC4 合金采用不同规范参数钎焊时,钎焊接头 (钎料为 Type1510) 的疲劳性能表明,在 1 000 (超过 转变温度) 钎焊时,接头的疲劳性能明显低于在 900 和 950 钎焊时的接头^[5]。

5 展望

随着不断开发的钛合金拉伸强度的提高,钎焊接头的性能也在不断提高,特别是 Ti - Zr - Cu - Ni 等系列钎料的出现。然而,随着更高性能钛基材料的不断开发和应用,对钎焊接头组织和性能的要求也发生了变化,因此,研究钎焊温度低、接头性能高、能满足新钛基材料要求的钎料及钎焊工艺是钎焊工作者的任务。

采用钛基钎料钎焊陶瓷纤维或颗粒增强的耐热钛基复合材料具有很大的潜力和意义,如, SiC / 21S 复合材料是用 SiC 纤维增强的 钛基材料,其拉伸强度可达 2 095 MPa, 700 时的强度达 1 360 MPa。因此,其钎焊接头应满足相应的性能水平,并且其钎焊温度低于基体合金的 转变温度 (800 左右)。然而至今还未研制出这样的钎料。

TiAl 是专门用来替代喷气发动机某些高温合金用材料,其基体复合材料是用来替换钢结构材料的, (下转第 30 页)

主。再者,微量氧与先驱体的氧化反应为气固反应,反应程度与PCS试样表面积有关。质量小的试样,其表面积较大,容易受微量氧影响,被氧化而增重的效应明显。结果表明,当升温速率为30 /min,氮气流量为80 mL/min时,气氛中微量氧的氧化程度降至最低,试样的陶瓷产率接近于实际值。

4 结论

PCS先驱体在陶瓷转化过程中,裂解气氛中的微量氧与交联产物反应,形成含氧基团,增重效果明显。微量氧对PCS裂解产物影响程度与气氛流量、升温速率、试样量等工艺条件有关,合理地控制裂解工艺条件,可有效地抑制气氛中微量氧对陶瓷转化的影响。

参考文献

- 1 Yajima S Special heat-resisting materials from organo-metallic Am. ceram. soc. bull, 1983; 62 (8): 893 ~ 898
- 2 Biot M, Pilot J P, Dunogues J. Comprehensive chemistry of polysilanes, polysilazanes, and polycarbosilanes as precursors of ceramics Chem. Rev., 1995; 95 (5): 1 443 ~ 1 477
- 3 Deng ingyi Carbon-fiber reinforced composites with graded carbon-silicon carbide matrix composites J. Am. ceramic society, 1999; 829 (6): 1 629
- 4 Hernan swardie Thermal behavior and curing kinetics of polycarbosilane J. Applied polymer sci., 1991; 42 (4): 1 087 ~ 1 095
- 5 谢征芳. 驱体陶瓷. 材料科学与工程, 2000; 16 (6): 6 ~ 8
- 6 陈曼华. 聚碳硅烷先驱体交联后热处理对陶瓷转化的影响. 国防科技大学学报, 2002; 24 (2): 38 ~ 40

(编辑 任涛)

(上接第 20 页)

由于这些材料的不可焊接性,因此,钎焊就成为这些有潜在应用前景材料连接的优势方法。

虽然以上两类材料采用 Ti - Cu - Ni 和 Ti - Zr - Cu - Ni 系列钎料可以成功地进行连接,但要使连接强度达到要求,其搭接长度和材料的厚度比必须在 10 以上,而这样的接头形式会造成应力集中,影响使用。因此,在研究这些特殊材料的钎焊时,应考虑改变传统的连接方法来满足接头的性能^[1]。

6 结束语

(1) 钛基高温钎焊接头性能主要取决于钎焊接头区域的组织,尤其取决于钎缝中心是否形成脆性金属间化合物相。

(2) 避免形成脆性金属间化合物相的方法有两种:减小接头间隙和增加钎焊时间。

(3) CPTi 和 TC4 钎焊接头的拉伸性能,可以达到母材的水平; TC4 接头的疲劳性能也相当优越;当钎焊接头暴露在 100 以上的环境中时,钎缝区对氧化很敏感,接头的性能急剧降低。

(4) 钛及其合金在真空钎焊和感应钎焊时所要求的最大接头间隙不同; TC4 和 CPTi 钎焊时所要求的最大接头间隙相差很大。

研究开发熔点低、强度高的钎料及工艺,满足钛基复合材料和 TiAl 等特殊材料连接性能的要求,是钛基材料连接的新课题。

参考文献

- 1 Alexander Shapiro and Anatol Rabinkin State of the art of titanium-based brazing filler metal. Welding Journal, 2003; (10): 36 ~ 43
- 2 蒋成禹,吴铭方,余春,梁超. 72Ag - 28Cu 钎焊 TC4 的接头组织及强度. 稀有金属材料与工程, 2003; 32 (4): 295 ~ 297
- 3 常辉,罗国珍. 钛合金用钎料的发展评述. 稀有金属材料与工程, 1995; 24 (1): 15 ~ 19
- 4 Lugscheider E, Broich U. Mechanical properties of high-temperature brazed titanium materials Welding Journal, 1995; (5): 169s ~ 176s
- 5 Onzawa T, Suzumura A, KO M W. Brazing of titanium using low-melting-point Ti-based filler metals 1990; (12) 462s ~ 467s
- 6 吴铭方,蒋成禹,于治水,梁超. Ti - 6Al - 4V 真空钎焊研究. 机械工程学报, 2002; 38 (4): 71 ~ 73
- 7 刘效方,卢寿平,孙计生. 箔材钛合金液相界面扩散焊研究. 材料工程, 1991; (6): 23 ~ 26
- 8 Botstein O, Schwarzman A, Rabinkin A. Induction brazing of Ti - 6Al - 4V alloy with amorphous 25Ti - Zr - 50Cu brazing filler metal Materials Science and Engineering, 1995; A206: 14 ~ 23
- 9 Botstein O, Rabinkin A. Brazing of titanium-based alloys with amorphous 25wt% Ti - 25wt% Zr - 50wt% Cu filler metal. Materials Science and Engineering, 1994; A188: 305 ~ 315
- 10 张启运,庄鸿寿. 钎焊手册. 北京:机械工业出版社, 1999: 265 ~ 270

(编辑 吴坚)