

TiAl 基合金与 Ni 基合金钎焊连接接头 界面组织及性能

何 鹏, 李海新, 林铁松, 冯吉才

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用 BNi2 钎料实现了 TiAl 基合金与 Ni 基高温合金的钎焊。采用扫描电镜、能谱分析和 X 射线衍射等手段对钎焊接头的界面组织结构及生成相进行分析, 并对接头的抗剪强度进行测试。结果表明, 钎焊接头的典型界面结构为: GH99/(Ni)ss (γ)+Ni₃B+CrB+富 Ti-硼化物/TiNi₂Al/TiNiAl+Ti₃Al/TiAl; 随着钎焊温度的升高或保温时间的延长, 较多的 B 和 Si 元素扩散进入两侧母材, 导致钎缝中硼化物数量减少, 而 TiAl/钎缝界面的 TiNi₂Al 和 TiNiAl+Ti₃Al 金属间化合物层厚度增加; 当钎焊温度为 1050 °C, 保温时间为 5 min 时, 接头的抗剪强度达到最大为 205 MPa, 接头主要断裂于 TiNiAl 金属间化合物层。当钎焊温度升高或保温时间继续延长时, TiNiAl 厚度显著增加, 导致接头强度下降。

关键词: TiAl 基合金; Ni 基合金; 钎焊; 微观结构; 抗剪强度

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2013)11-2248-05

低密度及优异的高温性能使 TiAl 基合金成为未来应用于航空、航天飞行器及汽车发动机等热端部件的理想候选材料^[1-3]。TiAl 基合金的密度只有传统的 Ni 基高温合金的一半, 采用 TiAl 基合金取代或部分取代 Ni 基高温合金可显著减轻构件质量, 提高工作效率。因此, 研究 TiAl 基合金与 Ni 基高温合金的连接对于加强其在各个领域的广泛应用具有非常重要的意义。

由于 TiAl 基合金具有严重的低温脆性和热裂倾向, 应用传统的熔化焊方法难以获得满意的连接接头, 因此, 大多采用扩散焊和钎焊的方法实现连接^[1,2,4]。文献报道采用扩散连接法, 如超塑成型扩散连接、自蔓延扩散连接和瞬间液相扩散连接法可以实现 TiAl 基合金与 Ni 基高温合金的连接, 但这些方法不同程度的存在工艺复杂、热循环周期长、加压和成本高的问题, 限制了其在工程领域的实际应用^[1,5,6]。钎焊法由于方法简单、成本低、周期短, 且相比于以上方法其更适宜异种材料间的连接, 因此是目前科研工作者研究的重点。目前关于 TiAl 基合金与 Ni 基高温合金自身钎焊连接的报道较多^[1,7-12], 但关于钎焊连接 TiAl 基合金与 Ni 基高温合金的报道却几乎没有。

本研究为满足 TiAl 基合金与 Ni 基高温合金大多数应用于高温环境的要求, 选择高温性能优异的 BNi2 作为中间层连接材料对 TiAl 基合金和 Ni 基高温合金

实现了连接, 系统地研究了不同工艺条件下接头界面组织形成规律, 建立了接头界面的演化形成模型, 并对接头的抗剪强度及断裂机制进行了分析。

1 实 验

试验材料为 TiAl 基合金与 Ni 基合金 (型号为 GH99), 其化学成分见表 1。所用钎料为 BNi2 商用钎料(主要成分为 Ni-Cr-Si-B), 厚度为 50 μm 。连接前用电火花线切割将 TiAl 基合金加工成 7 mm×5 mm×2 mm 大小的试样, 钎焊面积为 7 mm×5 mm。将 GH99 合金分别加工成 7 mm×5 mm×1.2 mm 大小的组织观察试样和 14 mm×5 mm×1.2 mm 大小的强度测试试样, 将 BNi2 钎料剪成与 TiAl 基合金同样面积。焊前将待连接表面在 SiC 砂纸上按 80#、200#、400#、600#、800# 顺序逐级磨光, 然后将待焊试样及 BNi2 钎料一起放入丙酮中超声清洗 10 min, 按照 TiAl/BNi2/GH99 的顺序装配好, 放入真空度约为 3×10^{-3} Pa 的钎焊炉中进行钎焊。钎焊参数为钎焊温度 1030~1110 °C, 保温时间 0~30 min。将 TiAl/BNi2/GH99 钎焊接头截面研磨抛光进行金相制样, 采用扫描电镜(SEM)、能谱(EDS)分析和 X 射线衍射等手段进行钎焊接头的界面结构及生成相分析。采用电子万能试验机(Instron Model-1186)进行接头的抗剪强度测试, 试验加载速度为 1 mm/min。

收稿日期: 2012-11-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(50975062, 51105107, 51021002); 黑龙江省自然科学基金项目(QC2011C044); 高等学校博士学科点专项科研基金优先发展领域课题资助项目(20112302130005)

作者简介: 何 鹏, 男, 1972 年生, 教授, 哈尔滨工业大学材料学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86402787, E-mail: hithepeng@hit.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 界面组织分析

当钎焊温度为 1050 °C, 保温时间 10 min 时, 所得钎焊接头界面组织如图 1 所示。由图可以看出, 界面组织分为明显的 3 个反应层。为了叙述方便, 靠近 TiAl 基合金一侧含有部分片层组织的连续反应层定义为 I 层, 与之相邻的浅灰色反应层为 II 层, 与 GH99 母材相邻的分布有灰色及黑色条状及小块状组织的较宽的反应层定义为 III 层, 此外, 在 GH99 母材上有许多白色沉淀相生成, 为 GH99 母材的沉淀区。

为了确定各反应层的组成相, 将不同衬度的区域分别用字母表示, 如图 1 所示, 并对各区域进行能谱分析, 结果列于表 1。由能谱结果可知, 反应层 I 中的片层状灰黑色相 A 主要由 Ti, Al 原子组成, 且 Ti, Al 的原子比为 2.2:1。由 Ti-Al 合金相图知^[13], Ti₃Al 相中 Ti, Al 原子比的范围介于 1.5:1~3.2:1 之间。因此, 灰黑色相 A 应为 Ti₃Al 相。反应层 I 中的灰色相 B 和 C 以及反应层 II 主要由 Ti, Ni, Al 3 种元素组成, 由 Ti-Ni-Al 三元合金相图推断^[14], 反应层 I 中的灰色相 B 和 C 为 TiNiAl 相, 反应层 II 为 TiNi₂Al 相。反应层 III 中的灰白色基底相 E 和 H 主要组成元素为 Ni, 另外还含有部分合金元素, 因此推断其为 (Ni)_{ss} (此处 ss 表示为固溶体); 在能谱分析时还发现反应层 III 中黑色块状相 D, 灰色条状相 G 以及被包在其中的灰黑色相 F 都含有较多的 B 元素, 但由于 B 元素为轻元素, 能谱分析不能得出其准确含量, 因此, 表 2 中没有给出 B 元素的含量。由表 2 可知, 黑色块状相 D 主要组成元素为 Ti, 再根据其形态推断为 Ti-B 化合物相; 灰黑色相 F 主要含有 Ni 元素, 推断其为 Ni-B 化合物; 灰色相 G 主要组成元素为 Ni 和 Cr, 推断其为 (Ni,Cr)-B 化合物相。为了进一步确定反应层 III 中的各化合物相, 对反应层 III 进行 XRD 分析, 其结果如图 2 所示。可知反应层 III 主要由 (Ni)_{ss} (γ), Ni₃B 和 CrB 组成, 可能黑色相 D 在靠近反应层 II 一侧, XRD 分析时没有检测

到。根据文献[12]可知, GH99 母材上的白色沉淀相应为富(Cr, W, Mo)的硼化合物。

2.2 工艺参数对钎焊接头界面组织的影响

图 3 为采用不同钎焊温度钎焊连接 TiAl 基合金和 GH99 合金的接头界面形貌。当钎焊温度较低(1030 °C)时, 由图 3a 可以看出, 反应层 III 中的 Ni₃B 及 CrB 化合物含量较多, 甚至连成片状分布。随着钎焊温度的升高, 反应层 III 中 Ni₃B 及 CrB 化合物组织逐渐细化, 而当钎焊温度为 1110 °C 时, Ni₃B 及 CrB 化合物消失, 这是由 B 元素的扩散导致的。当钎焊温度较低时, 其扩

表 1 试验材料化学成分

Table 1 Chemical composition of materials (at%)

	Al	Ni	Cr	Ti	V	Co	W	Mo	Si
TiAl	52.8	-	1.2	44.9	1.1	-	-	-	-
GH99	5.4	57.3	20.6	2.0	0.4	7.5	3.0	3.0	0.8

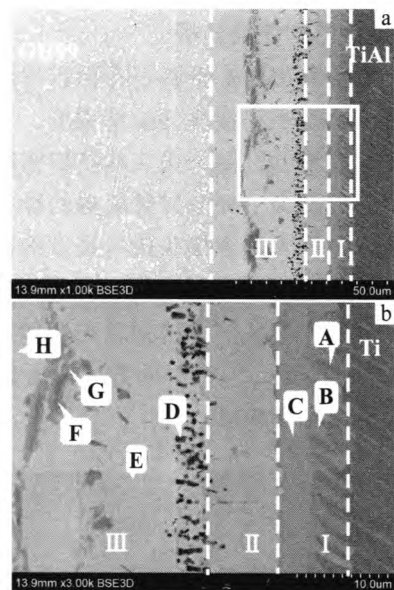


图 1 TiAl/NiCrSiB/GH99 钎焊接头的界面组织

Fig.1 Interfacial microstructure of the joint brazed at 1050 °C for 10 min: (a) the whole joint interface and (b) in the TiAl intermetallics side

表 2 图 1 中各层能谱(EDS)分析结果

Table 2 EDS results of chemical composition of each spot in Fig.1 (at%)

Zone		Al	Si	Ti	Cr	Ni	W	Co	Mo	V	Possible phase
I layer	A	25.2	0.4	54.9	2.9	2.9	0.2	0	0.3	3.3	Ti ₃ Al
	B	39.9	0.9	30.9	2.5	22.4	0.1	1.6	0.4	1.5	TiNiAl
	C	36.9	1.0	28.4	2.0	27.9	0.2	1.5	0.6	1.6	TiNiAl
II layer		23.0	0.7	23.2	1.0	42.1	0.3	8.4	0.7	0.7	TiNi ₂ Al
III layer	D	2.5	1.0	65.4	4.4	20.6	1.8	0.5	0.8	3.0	Ti-rich boride
	E	11.1	4.7	6.3	2.9	66.7	1.6	1.9	0.5	0.8	(Ni) _{ss}
	F	1.6	2.7	1.1	78.8	8.4	3.2	1.2	0.4	0.2	Cr-rich boride
	G	3.2	8.6	3.8	25.0	47.3	6.3	3.0	0.7	2.2	(Ni,Cr)-rich boride
	H	3.5	9.9	2.7	9.1	64.5	5.0	1.5	1.5	1.5	(Ni) _{ss}

散速度慢，钎缝中剩余的 B 原子较多，生成较多的硼化物；当钎焊温度较高时，其扩散速度快，钎缝中剩余的 B 元素较少，则生成的硼化物数量减少。而由于 B 元素向母材方向的扩散，还导致靠近反应层 II 的富 Ti-硼化物向反应层 II 侧生长。此外，随着钎焊温度的升高，TiAl 基合金一侧的 TiNiAl+Ti₃Al (I 层) 和 TiNi₂Al (II 层) 厚度逐渐增加。

图 4 为钎焊温度 1050 °C，不同保温时间时所得钎焊连接接头的界面组织形貌。由图可知，保温时间对界面组织的影响规律同温度的影响类似，但没有钎焊温度的影响程度大。由图 4a 可以看出，当保温时间为 0 min 时，已形成了良好的钎焊接头，说明采用 BNi2 钎料钎焊连接 TiAl 基合金与 GH99 合金的反应过程是非常迅速的。随着保温时间的延长，钎缝中的生成产物基本没有变化，但各反应层厚度增加。此外，由于 B 元素的扩散，Ni₃B 及 CrB 化合物的数量减少，富 Ti-硼化物向反应层 II 侧生长。

2.3 钎焊接头力学性能分析

图 5a 为采用 BNi2 钎料在不同钎焊温度下钎焊 TiAl 与 GH99 合金所得接头的抗剪强度。从图中可以看出，随钎焊温度的升高，接头的抗剪强度先升高后降低，当钎焊温度为 1050 °C 时获得的接头的抗剪强度最高。保温时间对钎焊接头抗剪强度的影响规律如图 5b 所示，与钎焊温度对抗剪强度的影响类似，随着保温时间的延长，接头的抗剪强度先增加后减小，当钎焊温度为 1050 °C，保温时间为 5 min 时，接头的抗剪强度最高达到 205 MPa。

由文献[12]可知，采用 Ni 基钎料钎焊连接 Ni 基高温合金时，接头的抗剪强度可达 503 MPa，因此，推断连接接头的薄弱区域在 TiAl/钎缝的界面处。图 6 为钎焊温度为 1050 °C、保温时间为 5 min 时所得接头的剪切断面形貌。由能谱分析结果可知接头断裂于 TiNiAl 反应层，即 TiAl/钎缝界面处，与推断结果一致。当钎焊温度较低或保温时间较短时，液态钎料与母材金属的反应不充分，界面反应层较薄，导致接头的抗剪强度较低；当钎焊温度过高或保温时间过长时，液态钎料与 TiAl 母材发生反应生成厚度较大的 TiNi₂Al 及 TiNiAl+Ti₃Al 金属间化合物层，使钎缝中的残余应力增加，降低了接头的强度；当钎焊温度和保温时间选取合适时，生成厚度适中的金属间化合物层，提高了钎焊接头的强度。

2.4 钎焊接头形成过程分析

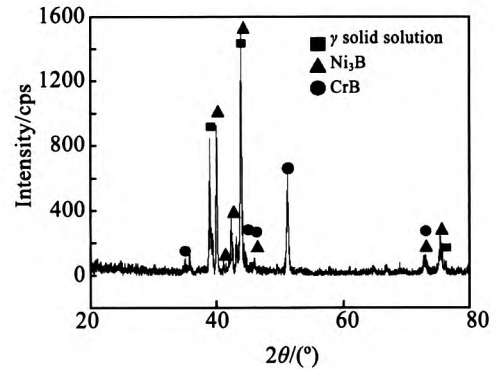


图 2 图 1 中反应层 III 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of layer III in Fig.1

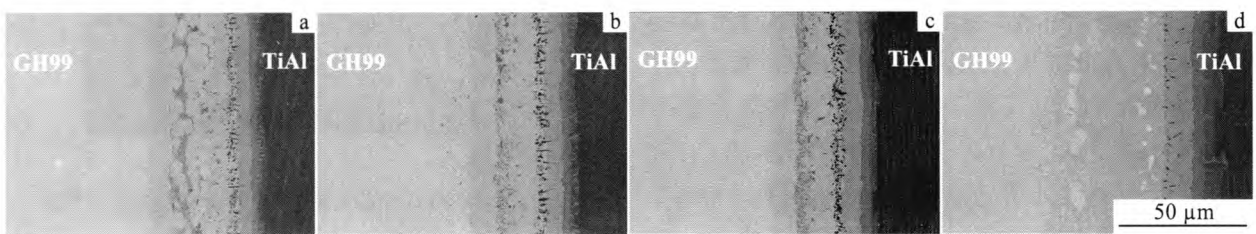


图 3 不同钎焊温度的 TiAl/GH99 接头的界面结构

Fig.3 Interfacial microstructure of TiAl/GH99 joint brazed at 1030 °C (a), 1050 °C (b), 1070 °C (c), 1110 °C (d) for 5 min

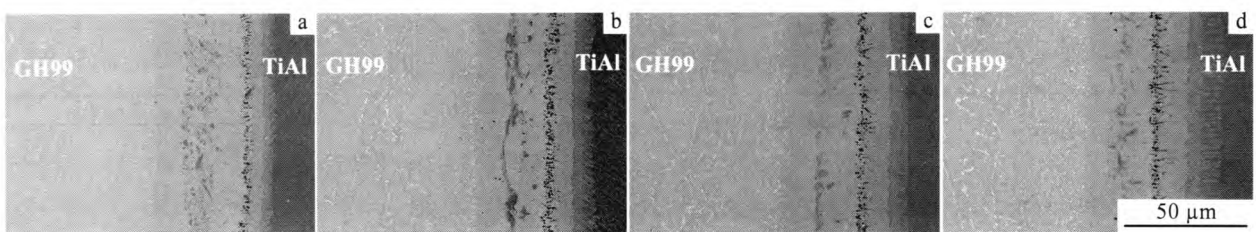


图 4 不同保温时间时的 TiAl/GH99 接头的界面结构

Fig.4 Interfacial microstructure of TiAl/GH99 joint brazed at 1050 °C for 0 min (a), 10 min (b), 20 min (c), and 30 min (d)

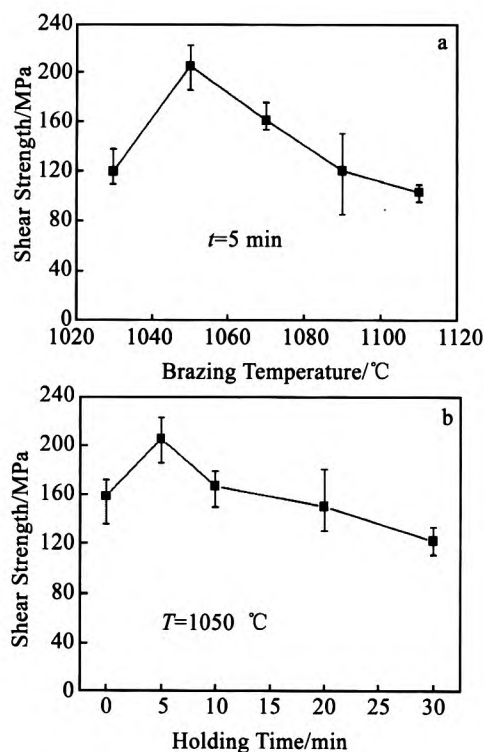


图 5 工艺参数对钎焊接头抗剪强度的影响

Fig.5 Effects of brazing parameters on the shear strength of the joints: (a) brazing temperature and (b) holding time

为了实现钎焊过程的良好控制, 获得高质量连接接头, 需要对钎焊接头的形成过程进行深入分析, 以 1050 °C 钎焊温度为例, 将钎焊过程分为以下 4 个阶段:

(1) 物理接触、固相扩散阶段 (20 °C ≤ T < T₁, T₁: BNi2 钎料的熔化温度 999 °C)

在该温度区间未达到钎料的熔化温度, 钎料与母材之间是物理接触, 只发生原子的固相扩散, 并没有化学反应的发生, 此阶段示意图如图 7a 所示。

(2) 钎料熔化阶段 (999 °C ≤ T < 1050 °C)

当钎焊温度达到 999 °C 时, 钎料开始熔化, 液相

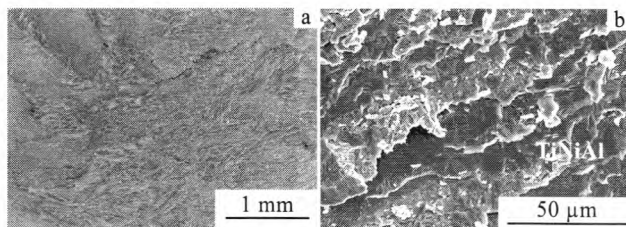


图 6 接头的剪切断面口形貌

Fig.6 Fracture surface morphology of the joint after shear test: (a) macrograph of fracture surface and (b) micrograph of fracture surface

产生, 液态钎料与两侧母材发生反应, 尤其是 TiAl 合金侧金属间化合物层开始生成。Tetsui^[15]在研究中指出, TiAl 合金在与含有 Cu, Ni 或 Au 的钎料发生反应时, 生成 AlM₂Ti (M 代表 Cu, Ni 或 Au) 型金属间化合物。因此, 在 TiAl/钎缝界面处, 生成 TiNi₂Al 金属间化合物是合理的, 但根据 Ti-Ni-Al 三元合金相图, TiAl 与 TiNi₂Al 没有共同的边界, 而 TiNi₂Al 与 TiNiAl 是有共同边界的, 因此, 在 TiAl/钎缝界面处生成的 TiNi₂Al 是不稳定的, 会与 TiAl 合金中的 γ-TiAl 发生反应(1), 生成沿 γ-TiAl 方向生长的 AlNiTi 相。因此, TiNiAl+Ti₃Al 反应层生成。此阶段示意图如图 7b 所示。



(3) 等温凝固阶段 (T=1050 °C)

在等温凝固阶段, 由于液态钎料中降熔元素 B 和 Si 在浓度梯度作用下向两侧母材方向扩散, 导致钎料熔点升高, 发生等温凝固, 反应层 III 中的 γ 固溶体相析出。TiAl/钎缝界面的 TiNi₂Al 和 TiNiAl+Ti₃Al 反应层厚度增加, 此外, 由于 TiAl 母材向液态钎料中的溶解导致液态钎料中 Ti 原子浓度升高, 且与 B 原子结合, 生成富 Ti-硼化物相。等温凝固阶段示意图如图 7c 所示。

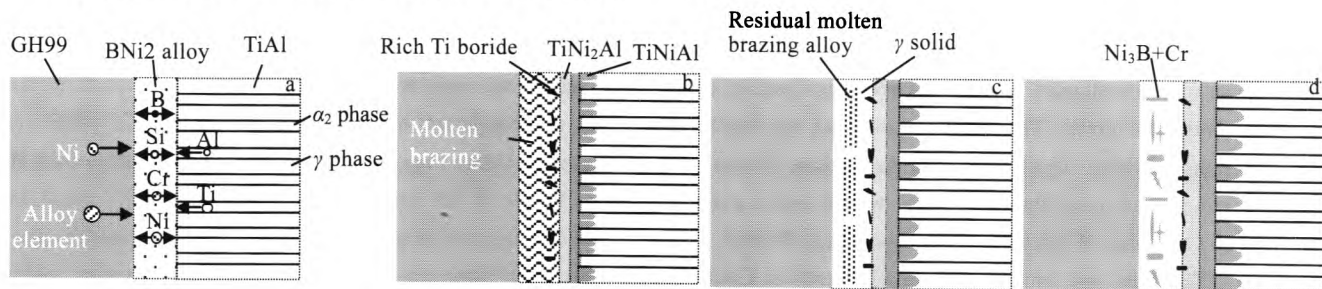


图 7 TiAl/BNi2/GH99 界面形成过程示意图

Fig.7 Interfacial formation process of the TiAl/BNi2/GH99 specimen brazed at 1050 °C for 5 min: (a) stage of solid-state diffusion; (b) stage of melting process of braze alloy; (c) stage of isothermal solidification process; (d) stage of solidification and precipitation of the residual liquid

(4) 残余液相析出阶段 (降温阶段 $T < 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$)

在降温过程中, 部分化合物从残余液相中凝固析出。由于残余液相中含有剩余的 B 及 Si 原子, 在温度为 $1042\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 发生二元共晶反应(2), Ni_3B 相析出。此反应的发生导致部分区域 Cr 浓度升高, 在温度为 $997\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 发生三元共晶反应(3), CrB 化合物析出^[16]。根据 Ni-Si 二元合金相图, 在 $1030\sim 1110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, Ni 中最多可固溶 15%(摩尔分数)的 Si, 因此, 在钎缝中有很少甚至没有硅化物生成。残余液相析出阶段示意图如图 7d 所示。



3 结 论

1) 采用 BNi2 钎料成功实现了 TiAl 基合金与 GH99 合金的钎焊连接, 在 $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=5\text{ min}$ 时获得最高抗剪强度为 205 MPa, 接头主要断裂于 TiAl/钎缝界面的 TiNiAl 反应层。

2) 钎焊接头的界面组织结构为: GH99/(Ni)ss(γ)+ Ni_3B +CrB+富 Ti-硼化物/TiNi₂Al/TiNiAl+Ti₃Al/TiAl; 随着钎焊温度的升高或保温时间的延长, 液态钎料中 B 和 Si 元素向两侧母材的扩散加剧, 导致钎缝中 Ni_3B 和 CrB 化合物相数量减少, 富 Ti-硼化物相向 TiAl 侧方向移动, 且各反应层厚度增加。

3) 对界面组织的形成过程分 4 个阶段, 包括物理接触阶段、钎料熔化阶段、等温凝固阶段和残余液相凝固析出阶段进行了分析。

参考文献 References

- [1] Wallis I C, Ubhi H S, Bacos M P *et al. Intermetallics* [J], 2004, 12: 303
- [2] Luo G X, Wu G Q, Huang Z *et al. Scripta Materialia* [J], 2007, 57: 521
- [3] Huang Xu(黄旭), Qi Lichun(齐立春), Li Zhenxi(李臻熙). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)* [J], 2006, 35(11): 1843
- [4] Shiue R K, Wu S K, Chen S Y. *Intermetallics* [J], 2004, 12: 929
- [5] Li Z F, Wu G Q, Huang Z *et al. Materials Letters* [J], 2004, 58: 3470
- [6] Ramos A S, Vieira M T, Simões *et al. Advanced Materials Research* [J], 2009, 59: 225
- [7] Li Y L, He P, Feng J C. *Scripta Materialia* [J], 2006, 55: 171
- [8] Li Y L, He P, Feng J C. *Scripta Materialia* [J], 2006, 55: 171
- [9] Lee S J, Wu S K, Lin R Y. *Acta Materials* [J], 1998, 46(4): 1297
- [10] He P, Liu D, Shang E J, Wang M. *Materials Characterization* [J], 2009, 60: 30
- [11] He P, Feng J C, Zhou H. *Materials Characterization* [J], 2004, 52: 309
- [12] Wu X W, Chandel R S, Li Hang *et al. Journal of Materials Processing Technology* [J], 2000, 104: 34
- [13] Jung I S, Kim M C, Lee J H *et al. Intermetallics* [J], 1999, 7(11): 1247
- [14] Julius C S, Zhu P, Shu H *et al. Intermetallics* [J], 2007, 15: 1257
- [15] Tetsui T. *Intermetallics* [J], 2001, 9: 253
- [16] Tokoro K, Wikstrom N P, Ojo O A *et al. Materials Science and Engineering* [J], 2008, 477: 311

Interfacial Microstructure and Properties of Brazing Joints of TiAl/Ni-Based Alloy

He Peng, Li Haixin, Lin Tiesong, Feng Jicai

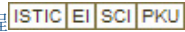
(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The BNi2 filler metal was used to join TiAl-based alloy to Ni-based alloy. Interfacial microstructure and formation phases of brazed joints were investigated by means of scanning electron, energy disperses spectroscopy and X-ray diffraction, and shear strength of the joints was determined. The results show that the typical interfacial microstructure of the joints is GH99/ γ + Ni_3B +CrB+rich Ti-boride/TiNi₂Al/TiNiAl+Ti₃Al/TiAl. With the increase of brazing temperature or holding time, more B and Si elements diffuse from the molten brazing filler metal into substrates, which decrease the amount of boride in the joint, while the thickness of TiNi₂Al and TiNiAl+Ti₃Al increases. When the brazing temperature $T=1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the holding time $t=5\text{ min}$, the shear strength of the joints reaches a maximum of 205 MPa, and the joint is mainly fractured at TiNiAl intermetallic layer. Further increase the brazing temperature or holding time results in excessive growth of TiNiAl layer, which reduces the joining properties.

Key words: TiAl-based alloy; Ni-based alloy; brazing; interfacial microstructure; shear strength

Corresponding author: Lin Tiesong, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86403422, E-mail: hitjoining@hit.edu.cn

TiAl基合金与Ni基合金钎焊连接接头界面组织及性能

作者: [何鹏](#), [李海新](#), [林铁松](#), [冯吉才](#), [He Peng](#), [Li Haixin](#), [Lin Tiesong](#), [Feng Jicai](#)
作者单位: [哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨, 150001](#)
刊名: [稀有金属材料与工程](#) 
英文刊名: [Rare Metal Materials and Engineering](#)
年, 卷(期): 2013, 42(11)

参考文献(16条)

1. [Wallis I C;Ubhi H S;Bacos M P](#) [查看详情](#) 2004
2. [Luo G X;Wu G Q;Huang Z](#) [查看详情](#) 2007
3. [黄旭;齐立春;李臻熙](#) [查看详情](#) 2006(11)
4. [Shiue R K;Wu S K;Chen S Y](#) [查看详情](#) 2004
5. [Li Z F;Wu G Q;Huang Z](#) [查看详情](#) 2004
6. [Ramos A S;Vieiral M T;Simões](#) [查看详情](#) 2009
7. [Li Y L;He P;Feng J C](#) [查看详情](#) 2006
8. [Li Y L;He P;Feng J C](#) [查看详情](#) 2006
9. [Lee S J;Wu S K;Lin R Y](#) [查看详情](#) 1998(04)
10. [He P;Liu D;Shang E J;Wang M](#) [查看详情](#) 2009
11. [He P;Feng J C;Zhou H](#) [查看详情](#) 2004
12. [Wu X W;Chandel R S;Li Hang](#) [查看详情](#) 2000
13. [Jung I S;Kim M C;Lee J H](#) [查看详情](#) 1999(11)
14. [Julius C S;Zhu P;Shu H](#) [查看详情](#) 2007
15. [Tetsui T](#) [查看详情](#) 2001
16. [Tokoro K;Wikstrom N P;Ojo O A](#) [查看详情](#) 2008

引用本文格式: [何鹏](#), [李海新](#), [林铁松](#), [冯吉才](#), [He Peng](#), [Li Haixin](#), [Lin Tiesong](#), [Feng Jicai](#) [TiAl基合金与Ni基合金钎焊连接接头界面组织及性能](#)[期刊论文]-[稀有金属材料与工程](#) 2013(11)