

纯锆作中间层扩散连接 TC4 钛合金的接头组织与力学性能

王 东, 曹 健, 代翔宇, 亓钧雷, 冯吉才

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用纯 Zr 作中间层实现了 TC4 钛合金的扩散连接。通过扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线衍射 (XRD) 等方法分析了接头界面的微观组织, 研究了扩散连接工艺参数对接头界面组织及力学性能的影响。结果表明, 界面处生成了成分均匀、连续的钛锆固溶体扩散层, 同时扩散层中含有大量板条状的 α' -Ti (钛马氏体) 相; 随着连接温度的升高和保温时间的延长, 扩散层的厚度逐渐增加, 接头室温抗剪强度呈现出先升高后降低的趋势; 当连接温度为 800 °C、保温时间为 40 min、连接压力为 5 MPa 时, 接头室温抗剪强度最高, 达到 190 MPa。

关键词: 纯 Zr 中间层; TC4 钛合金; 扩散连接; 界面组织; 力学性能

中图分类号: TG453⁺.9; TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0677-05

TC4 钛合金高温性能优异, 比强度高, 是航空航天等领域最重要的结构材料之一, 因此研究 TC4 钛合金的连接对于其实际应用具有重大意义^[1,2]。TC4 钛合金构件的大面积连接往往采用扩散连接, 目前应用较多的是不添加中间层的直接扩散连接。然而大量直接扩散连接钛合金的研究表明^[3-7]: TC4 钛合金较高的高温变形抗力严重影响了其连接质量, 连接界面容易存在较多的未焊合微孔, 需要采用高温或长时间保温等工艺才能实现高质量连接。基于此, 如果添加塑性良好的中间层有望提高 TC4 钛合金扩散连接接头的整体变形能力, 改善界面的物理接触, 有效解决其高温难变形的问题, 进而提高接头的连接质量。S. Kundu 等^[8]研究了扩散连接接头内 Ni 中间层与纯钛的界面反应, 发现在高温和长时间的连接条件下, 镍/钛界面会生成诸多的 Ti-Ni 金属间化合物, 严重影响接头质量。孙荣禄等^[9]采用 V+Cu 作为中间层的研究, 发现钒/钛界面没有生成金属间化合物, 但由于钒的硬度较大, 接头处存在未焊合缺陷, 导致焊合率偏低。

为了调控界面反应产物类型, 避免脆性化合物的生成, 提高焊合率, 拟采用纯锆作为中间层扩散连接 TC4 钛合金。虽然目前还没有采用锆中间层连接钛合金的报道, 但是从元素特性角度考虑, 锆作为一种活性金属, 在钎焊及扩散连接中常被用作活性钎料以及中间层的主要组元^[10-12]。锆与钛同为第 IVB 族金属,

二者具有良好的相容性且不生成金属间化合物; 与纯钛相比, 纯锆的 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变点更低, 具有更好的塑性, 因此采用纯锆作中间层有望可以有效改善界面接触, 提高连接质量。基于此, 本实验采用纯锆作中间层对 TC4 钛合金进行扩散连接, 系统分析了接头的界面组织种类与分布特征, 重点研究了工艺参数对接头界面组织和力学性能的影响规律。

1 实 验

本实验所用母材为 TC4 钛合金, 其化学成分列于表 1。中间层材料为宝钛公司生产的 50 μm 厚高纯锆箔(纯度>99.9%)。将 TC4 钛合金母材的连接面和锆箔表面打磨, 并对母材连接面进行抛光, 然后将待焊母材及中间层锆箔放入丙酮中清洗 10 min, 风干后装配在石墨夹具上, 并置于真空度约为 5×10^{-4} Pa 的真空加热炉中加压后进行扩散连接。实验采用 CVIM-60 型真空前置炉, 真空辐射加热。

在扩散连接过程中, 首先以 40 °C/min 的加热速度升温至连接温度, 保温一定时间后随炉冷却。采用扫描电镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X 射线衍射(XRD)观察和分析接头界面结构和物相。选取在同一工艺规范下获得的 5 个连接试样, 采用 INSTRON MODEL 1186 型万能材料试验机测试接头的抗剪强度。

收稿日期: 2017-02-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51275133, 51321061)

作者简介: 王 东, 男, 1993 年生, 硕士, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86418882, E-mail: hit_wd@163.com

表 1 TC4 钛合金化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy (wt%)							
Al	V	Fe	Si	O	C	Ti	
5.5~6.8	3.5~4.5	0.3	0.15	0.15	0.1	Bal.	

2 结果与分析

2.1 TC4/Zr/TC4 接头界面结构分析

图 1a 所示为连接温度 800 °C、保温时间 40 min、连接压力 5 MPa 的连接接头界面组织。由图中可以看出，接头界面结合良好，接头主要分为 3 个区域，即剩余纯 Zr 中间层 I 区、接头扩散层 II 区(宽度约为 30 μm)和 TC4 母材 III 区。图 1b 为接头扩散层 II 区的高倍放大照片。扩散层的微观组织主要以灰色相为基体，大量颜色深浅不同的黑色相呈板条状分布在基体上。

为了分析扩散连接接头成分分布，采用逐个打点方式对连接界面进行成分分析，得到接头元素线分布如图 2 所示。扩散层的成分以 Ti 元素和 Zr 元素为主，母材中的 Al 元素及 V 元素仅发生了少量的扩散。沿着中间层向母材的方向，Zr 元素含量均匀降低至零，而 Ti 元素由零均匀过渡至母材含量。该结果表明，扩散接头中没有生成化合物，扩散层的成分呈现连续过渡。

对接头逐层打磨并进行 XRD 物相分析，扩散层的 XRD 分析结果如图 3 所示。由图可知，扩散层中有(Ti, Zr) (钛锆固溶体) 相生成。结合接头 EDS 线扫描分析结果可以确定，扩散层的主要成分为(Ti, Zr)。

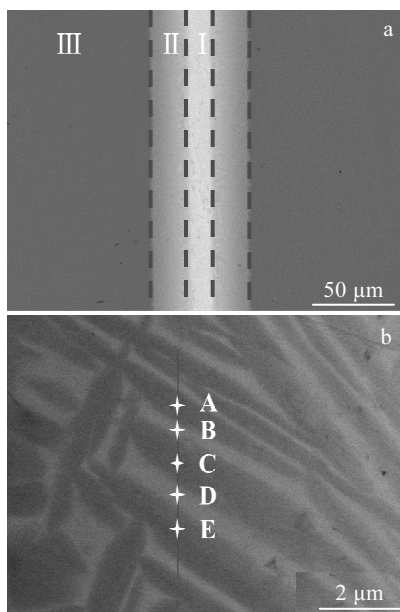


图 1 TC4/Zr/TC4 接头界面组织照片

Fig.1 Interfacial microstructure of TC4/Zr/TC4 joint: (a) the whole joint and (b) high magnification image of zone II

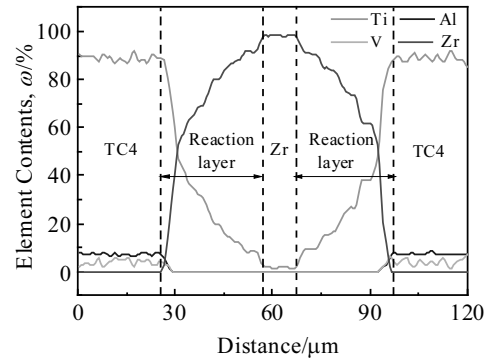


图 2 接头元素线分布

Fig.2 Elements line distribution of the joint

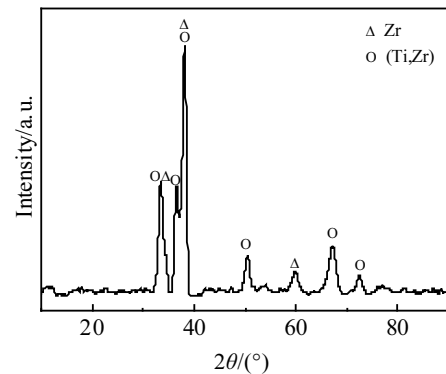


图 3 接头 XRD 分析结果

Fig.3 XRD pattern of the joint

为了进一步判定图 1b 中固溶体基体上出现的黑色板条状相的种类，对图中 A、B、C、D、E 各点进行能谱分析，各点对应的 EDS 结果如表 2 所示。经分析可知，在黑色相中 Ti 元素含量较高，结合 XRD 分析，推断黑色相并非新相，而是高温 β-Ti 在快速冷却条件下转变成的板条状 α'-Ti (钛马氏体)。

2.2 工艺参数对接头界面组织和性能的影响

图 4 为固定保温时间 40 min 和连接压力 5 MPa，在不同连接温度下接头的 SEM 照片及其力学性能测试结果。由图 4a 可以看出，当连接温度为 650 °C 时，接头的连接质量较差，在接头界面处可以观察到大量未焊合孔洞缺陷，仅在部分区域形成了有效连接，平

表 2 图 1b 中各点的 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of the spots in Fig.1b (at%)				
Spot	Ti	Zr	Al	V
A	81.06	6.83	9.34	1.98
B	60.59	27.52	9.79	1.61
C	79.59	9.01	10.02	1.38
D	58.30	30.29	8.86	2.17
E	80.69	7.83	9.96	1.52

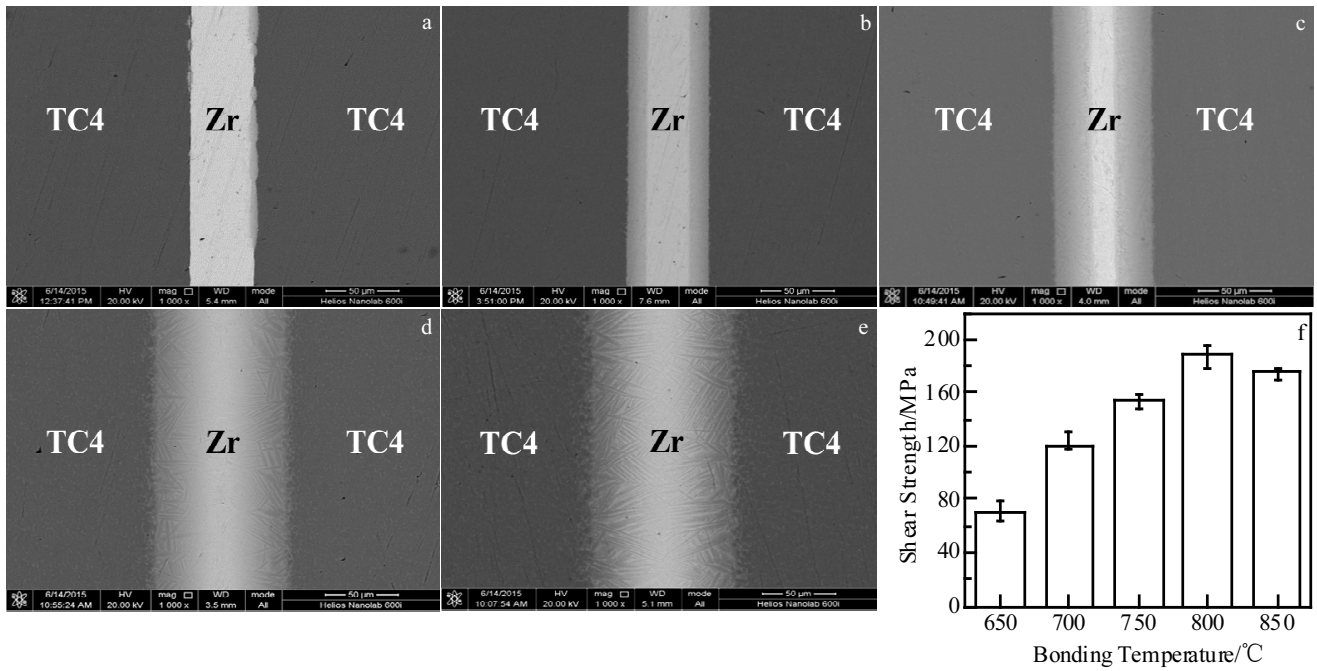


图 4 不同连接温度下接头的组织和力学性能

Fig.4 Microstructures (a~e) and mechanical properties (f) of the joints bonded at different bonding temperatures ($t=40$ min, $P=5$ MPa):

(a) 650 °C, (b) 700 °C, (c) 750 °C, (d) 800 °C, and (e) 850 °C

均扩散层厚度只有 5 μm 左右。这是由于连接温度较低，金属塑性较差，导致接头界面位置互扩散不充分，只在局部产生了扩散层。另外，当连接温度较低时元素的扩散能力较弱，所以在低温连接时接头的扩散层厚度很小。图 4b~4e 分别为连接温度为 700、750、800、850 °C 的连接接头 SEM 照片。由图中可以看到，从 700 °C 开始，界面孔洞几乎完全消失，形成了连续且具有一定厚度的扩散层。随着连接温度的升高，界面结构没有发生变化，只是扩散层的厚度发生了变化。扩散层的厚度随连接温度的升高逐渐增大，但其增长的幅度逐渐减小。另外，当温度超过 800 °C 以后，室温下连接接头扩散层中出现了大量的粗大板条状相。由平衡相图可知，在升温过程中大量的 α-Ti 发生 α→β 相转变，β-Ti 在快速冷却的条件下极易转变成板条状的 α'-Ti；同时随着连接温度的升高，α-Ti 的 β 相转变程度及新生 β 相的尺寸均会增加，因此高温连接获得的接头会呈现含有大量粗大 α'-Ti 的室温组织。

连接温度对接头室温抗剪强度的影响如图 4f 所示。由图中可以看出，随着连接温度的升高，接头抗剪强度逐渐增大，在 800 °C 时达到最大值 190 MPa，随后有所下降。接头抗剪强度的提升是由于扩散层厚度随着连接温度的升高而逐渐增大。然而当连接温度达到 850 °C 时，虽然扩散层厚度较 800 °C 时略有增

加，但其室温组织含有大量粗大的 α'-Ti。α'-Ti 的脆硬性较原始 α 相大，因此其室温抗剪强度不升反降。

图 5 为固定连接温度 800 °C 和连接压力 5 MPa，在不同保温时间下接头的 SEM 照片及其力学性能测试结果。由图中可以看出，随着保温时间的延长，连接接头界面没有发生结构变化，只是扩散层的厚度有所增加。当保温时间达到 60 min 时，接头扩散层内的 α'-Ti 开始变得粗大。这是由于保温时间较长，高温 β 相充分长大并在冷却过程中转变成粗大的 α'-Ti。值得注意的是，保温时间 60 min 与 40 min 相比，接头扩散层的厚度几乎没有发生变化。由 Fick 第一定律可知，在时间 dt 内，从原水准面起经过扩散的深度 dx，通过表面 dS 的扩散物数量 dm 与浓度梯度 dc/dx 成正比，即：

$$dm = -D \frac{dc}{dx} \quad (1)$$

对于钛锆互扩散体系来说，界面处的元素含量呈现均匀过渡分布。随着元素扩散的进行，扩散层的厚度逐渐增加，元素浓度梯度逐渐减小。根据 Fick 第一定律，元素的扩散速率呈下降趋势。由以上分析可知，在扩散层形成的初期，元素的扩散速率很快，随着扩散过程的继续，元素扩散速率逐渐降低，直至一个很低的水平。因此，即使再延长保温时间扩散层厚度也不会有明显的增长。

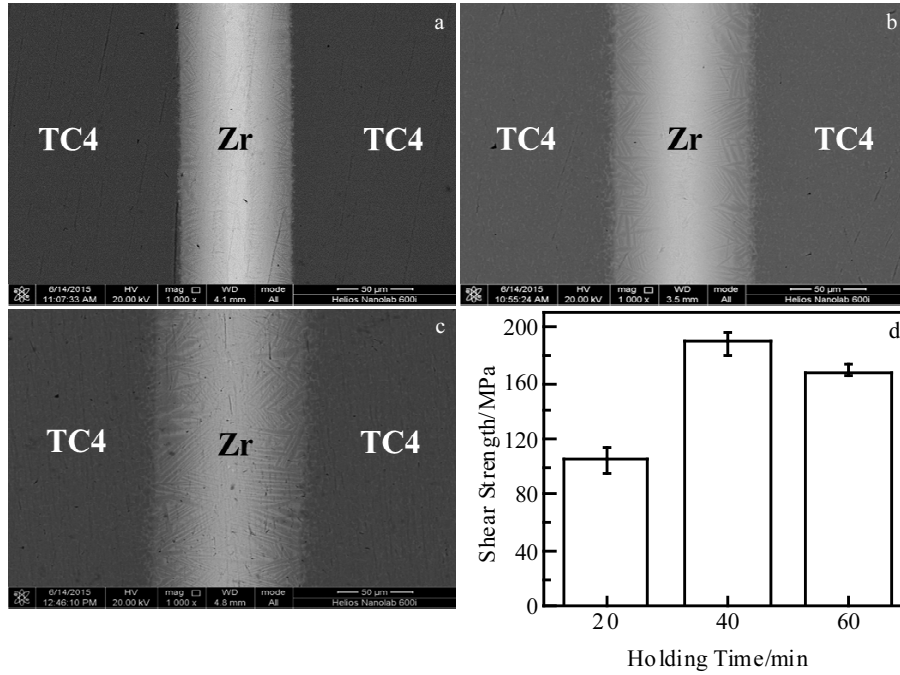


图 5 不同保温时间下接头的组织与力学性能

Fig.5 Microstructures (a-c) and mechanical properties (d) of the joints bonded for different holding time ($T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=5\text{ MPa}$): (a) 20 min, (b) 40 min, and (c) 60 min

保温时间对接头室温抗剪强度的影响如图 5d 所示。由图中可以看出，随着保温时间的增加，接头抗剪强度先增后减，在 40 min 时为 190 MPa 达到最大。在保温时间 60 min 时接头力学性能下降，是由大量脆硬的粗大 α' -Ti 造成的。

图 6 和图 7 分别为在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、40 min、5 MPa 工艺条件下获得的接头的剪切断口形貌照片及其表面 X 射线衍射分析结果。当采用最佳工艺参数时，连接接头断裂于纯锆中间层材料处，这说明纯锆中间层与 TC4 钛合金母材实现了良好的结合。

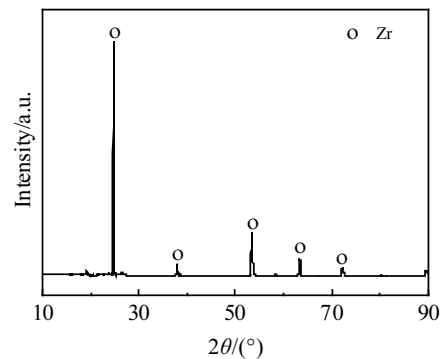


图 7 断口的 XRD 图谱

Fig.7 XRD pattern of the fracture surface

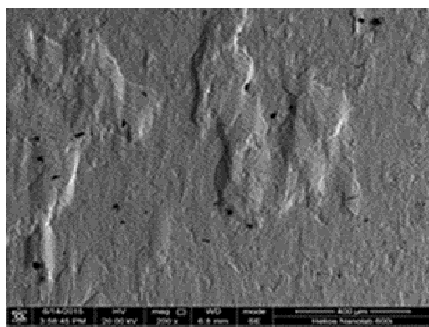


图 6 断口形貌照片

Fig.6 Fractograph of the joint ($T=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t=40\text{ min}$, $P=5\text{ MPa}$)

3 结 论

1) 采用纯 Zr 作中间层实现了 TC4 钛合金的扩散连接，接头处生成了成分均匀连续的钛锆固体扩散层，且连接温度较高时扩散层中生成大量条状的钛马氏体。随着连接温度和保温时间的增加，扩散层厚度逐渐增加，并伴随着钛马氏体的长大。

2) 连接接头的室温抗剪强度随着连接温度和保温时间的增加均呈现先升后降的趋势，在 800 $^{\circ}\text{C}$ 、40

min、5 MPa 的工艺参数下达到最大值 190 MPa, 此时断裂发生在锆中间层内部。

参考文献 References

- [1] Zhao Yongqing(赵永庆), Qu Henglei(曲恒磊), Feng Liang(冯亮) *et al. Titanium Industry Progress(钛工业进展)*[J], 2004, 21(1): 22
- [2] Song Minxia(宋敏霞), Zhao Xihua(赵熹华), Guo Wei(郭伟) *et al. Welding & Joining(焊接)*[J], 2005(1): 5
- [3] Wang Yifeng(王义峰), Cao Jian(曹健), Song Xiaoguo(宋晓国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(3): 598
- [4] Li H, Zhang C, Liu H B *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(1): 80
- [5] Liu H, Cao J, He P *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2009, 34(2): 1108
- [6] Cao J, Feng J C, Li Z R. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 466(1-2): 363
- [7] Wang X R, Yang Y Q, Luo X *et al. Intermetallics*[J], 2013, 36: 127
- [8] Kundu S, Chatterjee S. *Material Science & Engineering*[J], 2006, 425(1-2): 107
- [9] Sun Ronglu(孙荣禄), Yang Wenjie(扬文杰), Yu Bin(于斌) *et al. Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺)*[J], 1997(5): 15
- [10] Yin Xiaohui(尹孝辉), Li Meishuan(李美栓), Wang Yang(王阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2007, 36(S2): 461
- [11] Zhang Jianjun(张建军), Li Shujie(李树杰), Duan Huiping(段辉平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2002, 31(S1): 393
- [12] Ji Xiaoqiang(冀小强), Li Shujie(李树杰), Ma Tianyu(马天宇). *Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2002, 30(3): 305

Microstructure and Mechanical Properties of Diffusion Bonded Joint of TC4 Alloy Using Zr as Interlayer

Wang Dong, Cao Jian, Dai Xiangyu, Qi Junlei, Feng Jicai

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

Abstract: Reliable diffusion bonding of TC4 alloy was achieved using Zr as interlayer. The interfacial microstructure was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrum analysis (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Effects of joining parameters on the microstructure and mechanical properties of the joints were investigated. The results indicate that (Ti,Zr) diffusion layer with uniform components transition forms at the interface of the joint, which consists of a large amount of lath-like α' -Ti (titanium martensite). With the increase of bonding temperature and holding time, the thickness of the diffusion layer increases, and the shear strength of the joint first increases and then decreases. The maximum shear strength is 190 MPa when the joint is bonded at 800 °C for 40 min under 5 MPa.

Key words: pure Zr interlayer; TC4 alloy; diffusion bonding; interfacial microstructure; mechanical property

Corresponding author: Cao Jian, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86418146, E-mail: cao_jian@hit.edu.cn