

瞬间液相 (TLP) 扩散连接 GH4169/TC4 接头的微观结构及力学性能

王 杰¹, 熊清莲¹, 熊宴邻¹, 张富洪¹, 杨 锦²

(1. 西南石油大学, 四川 成都 610500)

(2. 成都天空燃控科技股份有限公司, 四川 成都 610500)

摘 要: 为制备镍基高温合金/钛合金复合构件, 拓展二者应用领域, 以 Ti/Ni 复合箔片作为中间层, 采用瞬间液相 (TLP) 扩散连接技术制备了 GH4169 高温合金/TC4 钛合金接头, 并对接头微观结构、力学性能和连接机理进行了研究和探讨。通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、能谱分析仪 (EDS)、万能试验机和显微硬度仪等对 GH4169/TC4 接头进行连接界面和断口形貌观察、成分表征、剪切性能和显微硬度测试, 结果表明: 在连接温度 960 °C, 连接压力 5 MPa, 保温时间 30 min 的工艺条件下, 通过中间层与母材之间的元素扩散和化学反应, 形成了“GH4169/Ni(s,s)/TiNi₃/Ti₂Ni/Ti/Ti₂Ni/Ni/TiNi+Ti₂Ni/TC4”的多层梯度结构接头, 除了“Ni/TiNi+Ti₂Ni”界面处存在一定的孔洞和微裂纹, 其余各连接界面连续致密, 无明显缺陷。所制备 GH4169/TC4 接头各区域硬度起伏较大, 其中, 残余 Ti 层、Ni 层区域硬度最低, 有利于缓解接头的内应力; GH4169 侧界面区域硬度最高, 主要是由于连接过程中形成的 Ni (s,s) 和 TiNi₃ 硬度较高。结合接头剪切性能测试、断口形貌和物相分析, 所制备 GH4169/TC4 接头抗剪切强度达 124.6 MPa, 开裂发生在 TC4 附近的“Ni/TiNi+Ti₂Ni”界面区域, 呈脆性断裂特征。

关键词: GH4169 高温合金; TC4 钛合金; 瞬间液相; 扩散连接

中图分类号: TG456

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1275-06

钛合金是一类重要的航空航天材料, 具有密度低、比强度高、耐腐蚀等一系列优点^[1,2]。但随着航天航空等高科技领域的飞速发展, 要求材料在高温下具有优异的性能, 而钛合金在高温下抗蠕变和抗氧化能力较差, 因此在许多工程环境中单一的钛合金难以满足实际应用的要求^[3,4]。高温合金具有很好的抗氧化和抗腐蚀性能, 并在高温下保持良好的使用可靠性和组织稳定性, 被广泛应用于航空航天领域^[5,6]。发展镍基高温合金和钛合金的连接技术, 制备综合性能优异的镍基高温合金/钛合金复合构件, 是充分发挥其各自优势、降低成本、减轻构件重量, 拓宽二者应用领域的重要方法之一^[7]。由于高温合金与钛合金物化性能差异较大, 采用常规的熔焊工艺连接高温合金易在焊接和焊后热处理过程中产生凝固裂纹、液化裂纹和应变时效裂纹, 导致接头力学性能及高温持久性能下降; 同时高温合金在钎焊过程中低熔点共晶相的形成会降低其高温性能, 无法满足高强度的使用要求^[8-10]。因此发展新的连接工艺, 制备高性能镍基高温合金/钛合金复

合构件具有重要的研究价值和实际意义。

由于避免了熔焊温度高、反应剧烈以及钎焊强度相对较低等问题, 镍基高温合金和钛合金扩散连接的相关研究受到了广泛关注, 并取得了一系列的成果、得到了一定的应用^[11,12]。周媛等人^[13]以 Ni、Ti 薄膜作为中间层对 DD6 单晶高温合金与 TA15 钛合金进行了低温扩散连接, 在 800 °C/20 MPa 规范下实现了 2 种材料可靠的连接, 整个接头呈现分层组织, 且 Ni、Ti 2 种元素在焊缝中出现明显的浓度梯度分布。钱锦文等人^[14]以 Ni+Nb 为中间层对 GH4169 高温合金与 Ti₂AlNb 合金进行真空扩散连接, 在连接温度 1050 °C, 压力 20 MPa, 保温时间 49.5 min 的工艺参数下, 接头抗剪切强度达到 468.2 MPa, 同时接头的塑性也明显提高。瞬间液相 (transient liquid phase, TLP) 扩散连接是在固相扩散连接的基础上、结合钎焊的优点发展起来的一种扩散连接技术。相对于固相扩散连接, TLP 扩散连接所需连接压力较低、设计灵活性更强、适用范围更广, 因此, 近年来在新型材料、尤其是异

收稿日期: 2018-08-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51602269); 西南石油大学“过学术关”项目 (201499010006)

作者简介: 王 杰, 男, 1982 年生, 博士, 讲师, 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500, 电话: 028-83037416, E-mail: 232198371@qq.com

种材料的连接中，TLP 扩散连接得到了国内外科研工作者的瞩目和青睐、发展迅速，已成为异种材料连接的关键技术之一^[15]。

为了在较低连接压力和温度条件下实现镍基高温合金和钛合金的连接，本研究以 Ti/Ni 复合箔片作为中间层对 GH4169 高温合金和 TC4 钛合金进行 TLP 扩散连接实验，对所制备接头的微观结构、物相组成和力学性能进行了分析表征，并研究了 GH4169 高温合金和 TC4 钛合金的 TLP 扩散连接机理。

1 实验

GH4169 高温合金和 TC4 钛合金从市场上购买得到。Ti 箔、Ni 箔纯度为 99.99%，厚度分别为 30 和 50 μm。丙酮、乙醇、稀硫酸作为清洗剂。

将 GH4169 高温合金和 TC4 钛合金加工成尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm 的试样，试样待连接面先由 240# 的砂纸粗磨后用 600# 的砂纸细磨，最后经丙酮、乙醇清洗干净后晾干备用。Ti 箔、Ni 箔先用稀硫酸去除表面氧化膜后用丙酮、乙醇清洗干净、晾干。然后将试样和中间层按图 1a 的顺序(GH4169-Ti/Ni-TC4)准备好后放入高温碳管烧结炉。根据瞬间液相 (TLP) 扩散连接的原理，即在一定连接条件下，中间层 Ti/Ni 复合箔片发生熔化，在与母材接触面上发生一定的共晶反应，形成共晶液相，随后发生扩散和等温凝固而完成连接过程^[15]。同时结合 Ni-Ti 二元合金相图^[16]，选择高于 Ni-Ti 共晶温度 (942 °C) 约 20 °C 的条件下进行 GH4169 高温合金和 TC4 钛合金的连接实验。因此本实验在连接温度 960 °C、连接压力 5 MPa、保温时间 30 min 的工艺条件下进行 TLP 扩散连接实验。

采用 ZEISS EV0 MA15 扫描电子显微镜(SEM)观察接头的微观形貌，EDS 分析接头区域元素分布，采用 HVS-1000 型显微硬度计检测接头的维氏硬度。为了评估接头的剪切强度，将接头置于 WDW-1000 微机

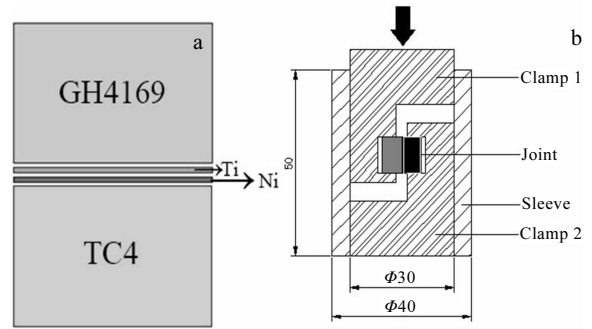


图 1 连接装置和剪切装置示意图

Fig.1 Schematic diagrams of installation of joint (a) and shear test (b)

控制电子万能试验机上进行抗剪强度测试，装置图如图 1b 并设置加载速度为 0.5 mm/min，并按公式 (1) 计算接头的剪切强度。

$$\tau = \frac{F}{S} \tag{1}$$

其中， F 为最大荷载， S 为连接面积。

2 结果与讨论

2.1 金相组织分析

图 2a、2b 分别是 GH4169 高温合金和 TC4 钛合金的微观组织图。GH4169 高温合金呈典型的等轴晶组织，并存在一定的孪晶结构，其基体为面心立方奥氏体 (γ 相)。TC4 钛合金的显微组织主要由白色的 α 相和黑色的 β 相组成，属于 ($\alpha+\beta$) 型钛合金。从接头的显微组织(图 2c)可以看出接头处未出现孔洞、裂纹和未焊合等缺陷，且母材和中间层发生了扩散反应，表明在该温度下实现了 2 种材料的 TLP 扩散连接。通过对比焊接前后母材的金相组织发现，GH4169 高温合金一侧基本保持原始组织，而 TC4 钛合金一侧出现明显的网篮组织。

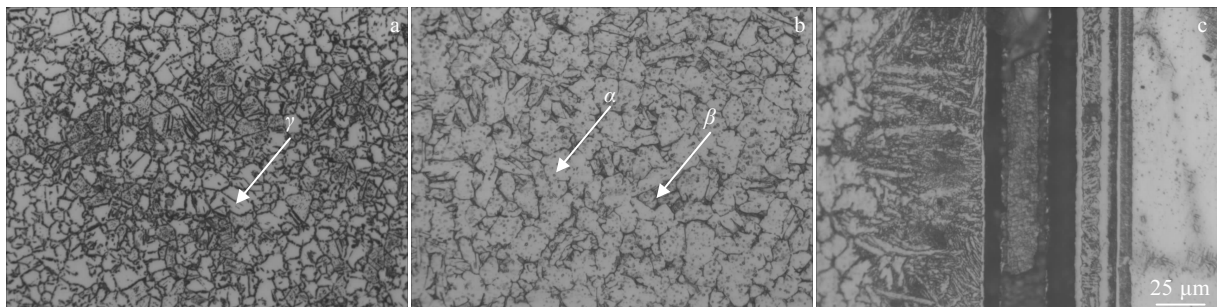


图 2 GH4169 高温合金、TC4 钛合金及接头的微观组织

Fig.2 OM images of GH4169 (a), TC4 (b), and joint (c)

2.2 GH4169/TC4 接头截面微观结构分析

图 3a 是连接温度为 960 °C, 连接压力为 5 MPa, 保温时间为 30 min 下, Ti/Ni 复合箔片作为中间层采用 TLP 扩散连接技术得到的 GH4169/TC4 接头截面的微观形貌, 可以看出在该实验工艺条件下实现了 GH4169 高温合金和 TC4 钛合金扩散连接, 接头呈现多层梯度结构, 层与层之间的界面结合致密(厚度约为 140 μm)。作为母体材料的 GH4169 高温合金组织基本没有变化, 而 TC4 钛合金一侧, 由于 Ni 为 β 稳定元素, 它扩散进入 TC4 钛合金后可以降低其 β 转变温度, 在 960 °C 下保温时, 中间层附近的钛合金区域已完全进入 β 相区, 炉冷后得到 α+β 网篮组织^[17]。

通过接头区域 EDS 线扫描结果(图 3b), 和 EDS 元素分布图(图 3c)结果可以得知接头区域主要包括 3 个反应层, 如图所示的“2+3+4”、“6”和“8”层。中间层薄膜元素 Ti、Ni 在接头处出现明显的浓度梯度分布, 由于 Ni 向 Ti 中的扩散速率远大于 Ti 向 Ni 中的扩散速率, 所以 Ni 向钛合金一侧的扩散更充分, 而

Ti 向高温合金一侧扩散的距离不长^[18], 这与“1”层上 Ti 含量几乎为 0 的结果相一致; “2+3+4”层是 GH4169 高温合金中的基体元素 Ni 与中间层元素 Ti 发生反应所形成的区域; “6”层是 Ti、Ni 箔在高温下相互反应所形成的深灰色相; “8”层中 Ti、Ni 的浓度分布出现了平台, 可以推测该区有金属间化合物生成^[18]。为进一步确定各反应层产物, 对各层的特征点进行能谱分析, 各特征点 A~G 的位置如图 3a 标示, 能谱分析结果见表 1。根据元素在中间各层的分布和比例, 可以推测“2+3+4”层可能是 Ni(s,s)和 Ti-Ni 化合物所形成的界面; “6”层主要是由 Ti 和 Ni 两元素组成, 2 种元素的原子比约为 2:1, 可以推测“6”层为 Ti₂Ni 金属间化合物层; “8”层上 Ti 和 Ni 两元素质量分数分别为 58.26%、39.56%, 故推测该层生成了 TiNi、Ti₂Ni 2 种金属间化合物。从而可知, 在 TLP 扩散连接过程中, 从 GH4169 侧到 TC4 侧形成了接头的典型界面结构为“GH4169/Ni(s,s)/TiNi₃/Ti₂Ni/Ti/Ti₂Ni/Ni/TiNi+Ti₂Ni/TC4”。

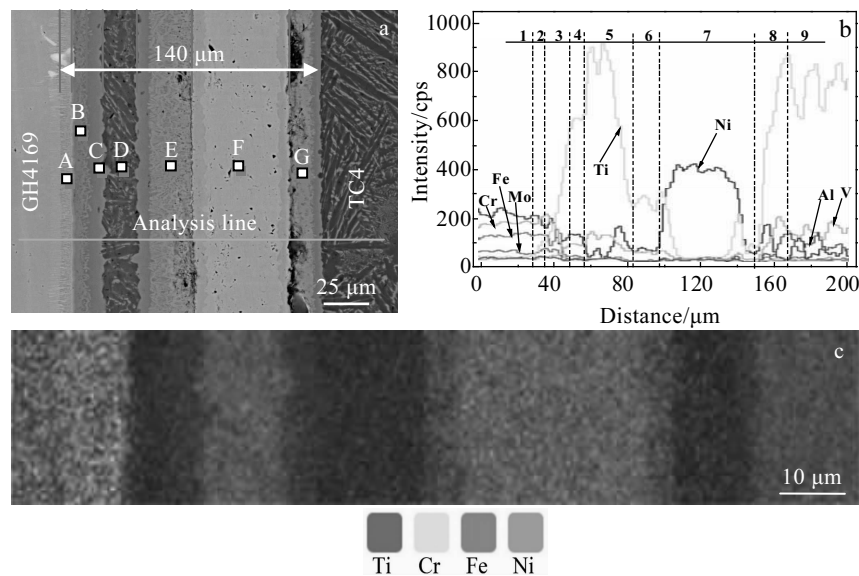


图 3 焊接接头的显微组织、EDS 元素线扫描和元素分布

Fig.3 Microstructure (a), EDS element line-scanning (b) and element distribution (c) of joint

表 1 图 3a 各特征点 A~G 的能谱分析结果

Table 1 EDS results of marked points A~G in Fig.3a (at%)

| Point | Al | Ti | Cr | Fe | Nb | Ni | Possible phase |
|-------|------|-------|------|-------|------|-------|--------------------------|
| A | 1.37 | 1.72 | 19.6 | 15.56 | 8.13 | 53.62 | Ni(s,s) |
| B | 1.91 | 15.78 | 23.7 | 14.01 | 2.28 | 42.32 | TiNi ₃ |
| C | - | 65.14 | 1.1 | 3.71 | - | 30.05 | Ti ₂ Ni |
| D | - | 95.13 | 2.74 | 1.58 | 0.55 | - | Ti |
| E | - | 68.77 | - | - | - | 31.23 | Ti ₂ Ni |
| F | - | - | - | - | - | 100 | Ni |
| G | 2.18 | 58.26 | - | - | - | 39.56 | TiNi, Ti ₂ Ni |

2.3 接头的力学性能

2.3.1 显微硬度

图 4 是接头不同区域的显微硬度(HV)曲线。整个曲线呈波动变化。接头中显微硬度值最高为 6342 MPa, 结合能谱分析结果可以看出, 该点位于 GH4169 高温合金与中间层连接界面处, 这是因为扩散反应形成了一些金属间化合物和固溶体, 而硬度较低的位置是未熔化的 Ti、Ni 箔区域。但是由于扩散反应未完全进行, 使得接头某些位置硬度不均匀, 出现一定差异。

2.3.2 剪切强度

对所制备 GH4169/TC4 接头进行剪切性能测试, 根据公式(1)计算得到接头抗剪切强度为 124.6 MPa。断口两侧形貌类似, 以 TC4 钛合金一侧为例进行分析。图 5a 是断口的微观形貌, 可以看出该断面呈现出明显的阶梯状断裂, 且断面上存在明显的微裂纹, 结合接头应力-应变曲线(图 5b), 可以判断该接头呈现出脆性断裂特征。为进一步确定断面各相的成分以及接头发生破坏的位置, 对断口进行 EDS 能谱测试和 XRD 分析, 结果如表 2 和图 5c。因此, 可以推测接头主要从 Ti₂Ni 层断裂, 伴随着 Ni 箔的破坏, 可以初步断定接头的断裂路径是开始于残余 Ni 层右侧的 Ti₂Ni+TiNi 层, 并穿过 Ni 层, 随后终止于 Ni 层左侧的 Ti₂Ni 层。这可能是由于在剪切过程中 Ti₂Ni 脆性金属间化合物层应力没有得到缓解而形成了薄弱区域, 最终导致了

材料的断裂。

2.4 连接机制

通过 2.3.2 节对接头界面的分析可以看到, GH4169 高温合金和 TC4 钛合金扩散连接时形成了 3 种金属间化合物相, 即 Ti₂Ni、TiNi 和 TiNi₃ 相, 它们是在连接条件 960 °C/5 MPa/30 min 下, Ti/Ni 中间层部分熔化, 浸湿母材, 在母材和中间层之间发生元素扩散和共晶反应所形成的。这 3 种相的生成吉布斯自由能可以由公式(2.4.1)计算^[18], 分别为-27.9、-35.9、-32.2 kJ/mol。据此可以初步断定 TiNi₃ 相最容易生成, 随着浓度的增加反应生成了 Ti₂Ni 和 TiNi。

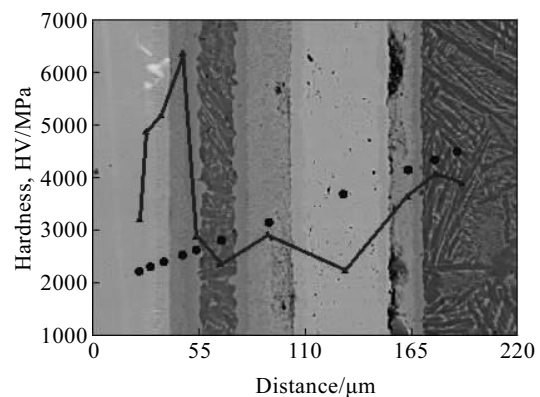


图 4 接头区域显微硬度曲线

Fig.4 Microhardness curves of joint

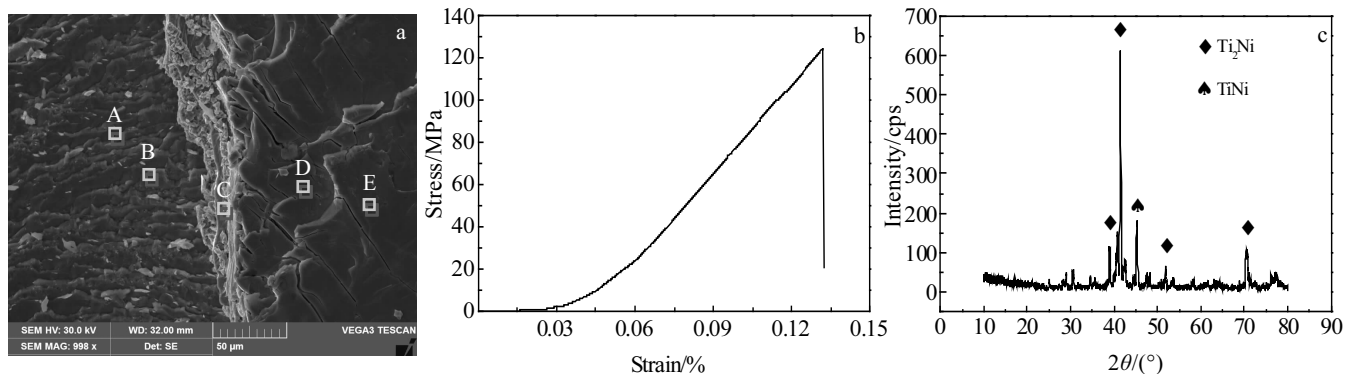


图 5 接头的剪切断口形貌、应力应变曲线和断口的 XRD 图谱

Fig.5 Shear morphology of joint (a), stress-strain curve (b) and XRD pattern of the fracture surface (c)

表 2 图 5a 中接头断口上点 A~E 的 EDS 能谱分析结果
Table 2 EDS results of marked points A~E on fracture surface of joint in Fig.5a (at%)

| Point | Al | Ti | Ni | Possible phase |
|-------|------|-------|-------|--------------------------|
| A | 3.15 | 62.88 | 33.97 | Ti ₂ Ni |
| B | - | 54.56 | 45.44 | Ti ₂ Ni, TiNi |
| C | - | 4.28 | 95.72 | Ni |
| D | 1.99 | 67.21 | 30.8 | Ti ₂ Ni |
| E | - | 68.34 | 31.66 | Ti ₂ Ni |

$$G(\text{Ti}_2\text{Ni}) = -49120 + 17.208T \text{ (J/mol)} \quad (2)$$

$$G(\text{TiNi}_3) = -55585 + 15.962T \text{ (J/mol)} \quad (3)$$

$$G(\text{TiNi}) = -54600 + 18.133T \text{ (J/mol)} \quad (4)$$

根据以上界面分析以及相关文献等方面知识, 可以将 TLP 扩散连接的过程分为以下几个阶段, 如图 6 所示。

(1) 物理接触阶段: 待连接材料在压力的作用下

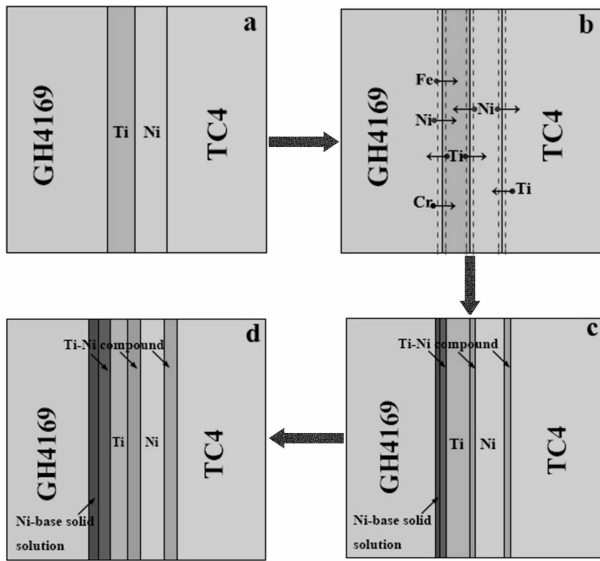


图6 TC4钛合金/GH4169高温合金TLP扩散连接接头形成过程示意图

Fig.6 Formation mechanism of GH4169/TC4 joint prepared by TLP diffusion bonding

形成较好的物理接触,使得材料表面局部产生微小塑性变形,增大材料的接触面积,为后续的TLP连接提供条件,如图6a所示。

(2) 中间层材料部分溶解、形成液相及扩散反应阶段:当温度达到设定温度时,GH4169高温合金中的Fe、Ni和Cr原子、TC4钛合金中的Ti原子以及中间层的Ti、Ni原子开始发生相互扩散并发生反应,随着反应时间延长,液相区域逐渐增宽,如图6b所示。

(3) 等温凝固、接头界面初步形成阶段:随着保温时间的延长,反应以及扩散将进一步加快,在GH4169高温合金与Ti中间层互溶形成固溶体,同时母材与中间层之间以及中间层与中间层之间也会发生反应生成Ti-Ni金属间化合物,如图6c所示。

(4) 成分稳定和均匀化阶段:随着TLP扩散连接过程延长,Ti、Ni元素进一步发生扩散和反应,反应层增宽,接头区域成分趋于稳定和均匀化,如图6d所示。

3 结论

1) 以Ti箔、Ni箔为中间层,在连接温度为960℃,连接压力为5MPa,保温时间为30min的工艺条件下实现了GH4169高温合金和TC4钛合金的TLP扩散连接。

2) 通过元素间的相互扩散和化学反应形成了致

密的界面结合,接头的典型界面结构为“GH4169/Ni(s,s)/TiNi₃/Ti₂Ni/Ti/Ti₂Ni/Ni/TiNi+Ti₂Ni/TC4”。接头的形成过程主要包括:物理接触、中间层材料部分溶解和扩散反应、等温凝固及接头初步形成、成分稳定和均匀化4个阶段。

3) 所制备GH4169/TC4接头抗剪切强度为124.6MPa,接头开裂发生在TC4附近的“Ni/TiNi+Ti₂Ni”界面区域,断裂方式为脆性断裂。

参考文献 References

- [1] Luo Jiao(罗姣), Li Miaoquan(李淼泉), Yu Weixin(于卫新). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(8): 1323
- [2] Xu Guodong(许国栋), Wang Fenge(王凤娥). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(6): 774
- [3] Xue Lei(薛蕾), Chen Jing(陈静), Zhang Fengying(张凤英) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(11): 1817
- [4] Harwig D D, Fountain C, Ittiwattana W et al. *Welding Research* [J], 2000, 11: 305
- [5] Sun Xiaofeng(孙晓峰), Jin Tao(金涛), Zhou Yizhou(周亦胄) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2012, 31(12): 1
- [6] Zhao Xinbao(赵新宝), Gu Yuefeng(谷月锋), Lu Jintao(鲁金涛) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(3): 768
- [7] Guo Lingjun, Li Hejun, Guo Chen et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2011, 40(12): 2088
- [8] Ojo O A, Chaturvedi M C. *Materials Science & Engineering A* [J], 2005, 403(1-2): 77
- [9] Ojo O A, Richards N L, Chaturvedi M C. *Science & Technology of Welding & Joining*[J], 2013, 9(3): 209
- [10] Li Xiaoqiang(李小强), Cheng Zhun(程准), Qiu Hao(邱昊) et al. *Materials Review*(材料导报)[J], 2017(S1): 541
- [11] Liu Hujie, Feng Xiuli. *Rare Metal Materials & Engineering* [J], 2009, 38(9): 1509
- [12] Li Zhuoran(李卓然), Feng Guangjie(冯广杰), Xu Kai(徐慨) et al. *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2013, 34(6): 21
- [13] Zhou Yuan(周媛), Li XiaoHong(李晓红), Mao Wei(毛唯) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2010(10): 96
- [14] Qian Jinwen(钱锦文), Hou Jinbao(侯金保), Li Jinglong(李京龙) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2008, 37(13): 90
- [15] Zhang Yuanhui(张远辉), Wang Feisen(王非森), Zhang An-

- min(张安民). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2010, 39(9): 163
- [16] Dai Yongnian(戴永年). *Binary Alloy Phase Diagrams*(二元合金相图集)[M]. Beijing: Science Press, 2009: 1114
- [17] Cheng Yaoyong(程耀永), Ma Wenli(马文利), Guo Wanlin(郭万林). *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 1999(12): 31
- [18] Yang Zhiye(杨智烨). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011

Microstructure and Mechanical Properties of GH4169/TC4 Joints Prepared by Transient Liquid Phase (TLP) Diffusion Bonding

Wang Jie¹, Xiong Qinglian¹, Xiong Yanlin¹, Zhang Fuqi¹, Yang Jin²

(1. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

(2. Chengdu Sky Combustion Control Technology Co. Ltd, Chengdu 610500, China)

Abstract: To expand Ni-based superalloy and titanium alloy application fields, the preparation of Ni-based superalloy/titanium alloy composite joints is necessary. The GH4169/TC4 joint was prepared with Ti/Ni composite foils as interlayer by transient liquid phase (TLP) diffusion bonding. The microstructure, mechanical properties and formation mechanism of joint were investigated. The interfaces, fracture, composition and phases of as-prepared GH4169/TC4 joint were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD), as well as the shear strength and microhardness of joints were tested by universal testing machine and microhardness tester, respectively. The results show that element interdiffusion and chemical reaction take place in the joining zone and multiple interlayer gradient structure, i.e. “GH4169/Ni(s,s)/TiNi₃/Ti₂Ni/Ti/Ti₂Ni/Ni/TiNi+Ti₂Ni/TC4” forms between GH4169 and TC4 under the process parameters of 960 °C, 5 MPa, 30 min. The joint is compact with continuous interfacial bonding without obvious defects except some pores and microcracks exist in the interface of “Ni/TiNi+Ti₂Ni”. The hardness of each part of the prepared joint is not uniform, among them, the residual Ti and Ni interlayers have lower hardness, which is beneficial to alleviate the internal stress, and the peak value appears in the GH4169 side as a result of the formation of Ni(s,s) and TiNi₃. Combined with the shear test, fracture morphology and phase analysis, the shear strength of as-prepared GH4169/TC4 joint achieves 124.6 MPa and fracture occurs in the interface of “Ni/TiNi+Ti₂Ni”, which presents a brittle characteristic.

Key words: GH4169 superalloy; TC4 titanium alloy; transient liquid phase; diffusion bonding

Corresponding author: Wang Jie, Ph. D., Lecturer, School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China, Tel: 0086-28-83037416, E-mail: 232198371@qq.com