

基于高频感应钎焊的 TC4 钛合金层积成形研究

张 静^{1,2}, 张 涛², 程杨阳²

(1. 河西学院, 甘肃 张掖 734000)

(2. 北京航空航天大学, 北京 100191)

摘 要: 为研发一种以 TC4 薄板直接作为金属造形材料的快速成形技术, 选用自制的 Ti 基快冷薄带钎料, 结合高频感应钎焊技术, 制备了层积成形试样。通过对试样的力学性能、钎焊接头界面的显微组织进行分析。结果表明, 由非晶态钎料制备的层积成形试样抗拉强度高于 TC4, 而晶态钎料的低于 TC4。2 种钎料成形试样的钎焊接头组织均由(Ti, Zr)₂(Cu, Ni)+(Ti, Zr)ss 共晶组织和富 Zr 的 α -Ti 固溶体构成, 钎缝的拉伸断口呈人字纹形貌, 为脆性断裂。

关键词: TC4; 层积成形; 钎焊; 显微组织

中图分类号: TG454; TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)11-3440-06

钛合金因具有密度低、比强度高、耐腐蚀、高温强度高优点被广泛应用于航空航天、生物医药、石油化工等领域^[1]。但由于钛合金具有导热系数低、弹性模量小、化学活性高、变形系数小等特性使其在进行机械加工时容易产生切削温度高、与刀具发生化学反应、回弹严重、刀具磨损严重等问题^[2-4]。能够成形致密金属零件的快速成形工艺主要有: 选区激光熔化/烧结成形法(SLM/SLS)、电子束成形法(EBM)、等离子束熔积成形法(PDM)^[5], 但上述快速成形工艺, 除我国北京航空航天大学王华明教授已将大型钛合金激光快速成形技术成功应用于飞机主承力结构制造中外, 国内外普遍存在因金属零件在高速成形过程中, 经历周期性急速加热和冷却、短时非平衡循环固态相变, 易产生金属零件内部应力状况复杂, 内部质量不易控制, 零件易变形开裂等问题, 限制了该快速成形技术的应用^[6-11]。因此, 研发一种低成本、力学性能优异的新型成形工艺就显得尤为必要。本研究提出了一种以金属板材 TC4 直接作为造形材料, 利用高频感应真空钎焊法进行连接的金属零件层积成形工艺, 对采用不同钎料层积成形试样的力学性能、钎焊接头界面和拉伸断口的显微组织进行了测试与分析, 以期通过该层积成形工艺制备的试样具有优异的力学性能, 并能够进一步为直接利用其它金属板材实现金属功能零件的快速制造奠定一定的基础。

1 实 验

试验以厚 0.5 mm, 长 100 mm, 宽 20 mm 的热轧 TC4 矩形薄板作为金属造形材料, 其化学成分如表 1 所

示。采用 1#和 2# 2 种成分配比的 Ti-Zr-Cu-Ni 基钎料, 其组成如表 2 所示。依照表 2 将称取好的金属单质原料在真空度为 $4 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$ Pa, 并以高纯氩气作保护气体的 NEW-ADR-05 真空电弧熔炼炉中反复熔炼 4 次, 待合金随炉冷却后, 将其通过 NEW-A05 快速凝固设备采用熔体旋淬法制成厚 20~50 μm , 宽 1.5~2 mm 的快冷薄带钎料, 并借助 Rigaku D/Max 2200PC X 射线衍射仪和 Netzsch-DSC404C 差示扫描量热仪分别对其物相和熔点进行测试分析。钎焊前将待焊 TC4 薄板放入丙酮超声波清洗 15 min, 采用 HF+HNO₃+H₂O 化学清洗除去其表面氧化膜, 并将 5 片 TC4 薄板和自制钎料按照 TC4/钎料/TC4/钎料的顺序逐层叠加后, 将其放入真空度为 8×10^{-3} Pa 的 NEW-M04C 真空高频感应熔炼炉中, 采用高频感应设备加热, 进行高频真空感应钎焊, 钎焊温度为 850~950 $^{\circ}\text{C}$, 钎焊时将加热电流逐渐增加至钎料熔化后, 迅速调低电流直至为零, 待试样随炉冷却 0.5 h 后将其取出。钎焊后将试样加工成图 1 所示尺寸的拉伸试样, 在 Instron5565 万能试验机上, 以 1 mm/min 的拉伸速率进行拉伸强度测试, 沿垂直焊缝方向切取金相试样, 经打磨抛光后, 借助自带 EDS 能谱仪的 JSM 6010 SEM 扫描电镜和 JXA-8100 电子探针对层积成形试样的力学性能、钎焊接头界面和拉伸断口的显微组织进行测试与分析。

表 1 TC4 合金化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloys ($\omega/\%$)

Al	V	Fe	C	Ti
6.03	4.24	0.017	0.028	Bal.

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 河西院校校长科研创新基金项目(XZ2015-08); 甘肃省高等学校科研项目(2016A-076)

作者简介: 张 静, 女, 1976 年生, 硕士, 副教授, 河西学院物理与机电工程学院, 甘肃 张掖 734000, E-mail: zjdb8282451@126.com

表 2 钎料化学成分

Table 2 Chemical composition of solder (at%)								
No.	Ti	Zr	Cu	Ni	Fe	Co	Sn	Si
1#	48.93	25.68	14.75	10.64	-	-	-	-
2#	48	25	10	11	4	-	1.5	0.5

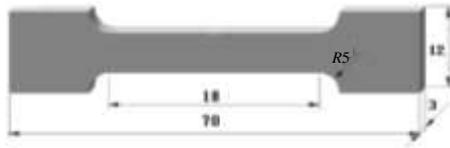


图 1 钎焊拉伸试样尺寸图

Fig.1 Dimensional drawing of brazing tensile specimen

2 结果与分析

2.1 钎料显微组织及熔点

2 种快冷薄带钎料的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 1#快冷钎料的 XRD 图上存在 Cu_2Ti 、 CuTi_3 、 NiTi 和 $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ 的晶相衍射锐峰; 而 2#快冷钎料的 XRD 图呈宽泛的漫散射峰, 表明其为完全的非晶组织。将 2 种钎料以 20 K/min 的升温速率, 经 DSC 测试得 1#钎料的固相线温度为 805 $^{\circ}\text{C}$, 液相线温度为 815 $^{\circ}\text{C}$, 2#钎料的固相线温度为 845 $^{\circ}\text{C}$, 液相线温度为 873 $^{\circ}\text{C}$; 而 TC4 的熔点为 1660 $^{\circ}\text{C}$, 其 $(\alpha+\beta)\rightarrow\beta$ 的转变温度为 980~1010 $^{\circ}\text{C}$, 所以 2 种钎料均已达到钎焊 TC4 合金的基本温度要求。

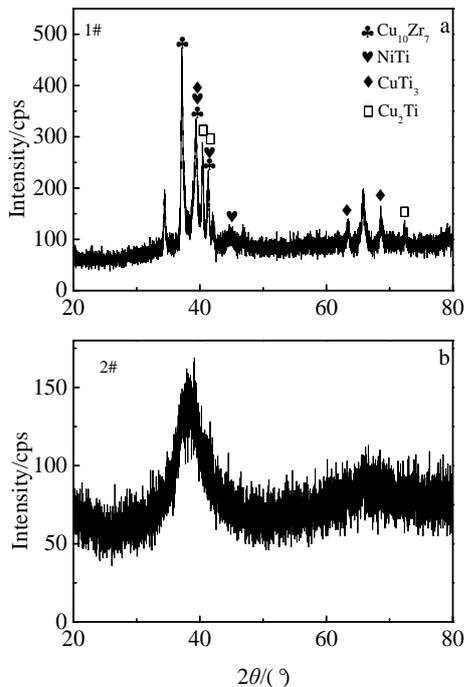


图 2 1#和 2#钎料的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of 1# (a) and 2# (b) filler foil

2.2 钎焊接头的显微组织

借助 JXA-8100 电子探针得到 2 种钎料的钎焊接头显微组织如图 3 所示, 由于 2 种钎料在低放大倍数下的显微组织图非常相像, 因此只用一种钎料的显微组织图表示, 如图 3a 所示。从图 3a 可以看出 2 种钎料钎缝区无气孔和裂纹, 焊合良好。图 3b 和 3d 分别为 1#和 2#钎料钎缝区域放大 800 倍的显微组织图。从图中可以看出 2 种钎料钎焊接头中 TC4 基体的原始界面均已经完全弱化, 说明钎料与基体形成了有效的冶金结合。2 种钎料的钎焊接头都主要由位于钎缝中央的钎料残余层 II 和紧邻 TC4 基体的两侧扩散反应层 I 构成。由于钎焊过程中熔融钎料对两侧 TC4 母材的溶解作用, 导致 2 种钎料形成的钎缝宽度均大于原始钎料厚度, 图 3b 中 1#钎缝整体宽约为 89 μm , 扩散反应层 II 厚宽约 19 μm , 图 3d 中 2#钎缝整体宽约 100 μm , 扩散反应层 II 宽约 38 μm 。从图 3b 和 3d 可见, 2 种钎料的钎焊接头都主要由位于钎缝中央钎料残余层 II 上的灰色相 A, 白色相 B 和紧邻 TC4 基体两侧扩散反应层 I 上的灰色物相 C 构成。图 3c 为图 3b 所示区域的局部放大图, 从图 3c 可以看出, 白色 B 相具有花瓣状的共晶组织特征。图 4 和图 5 分别为 1#和 2#钎料钎焊接头对应元素的 EDS 面分析图。从图 4 和图 6 可以看出, 钎焊时钎料中的 Ti、Zr、Cu、Ni 等合金元素与 TC4 母材中的 Ti、Al、V 元素在浓度梯度驱动力作用下发生了相互扩散, Zr 元素自钎料向 TC4 基体的扩散最为明显, 钎焊接头中的大块灰色相 A 和 C 相主要由 Ti 和 Zr 2 种元素组成, 白色 B 相主要由 Ti、Zr、Ni、Cu 元素组成。为确定各特征相的成分组成, 对图 3b 和 3d 中的 A、B、C 3 个特征区域进行成分分析,

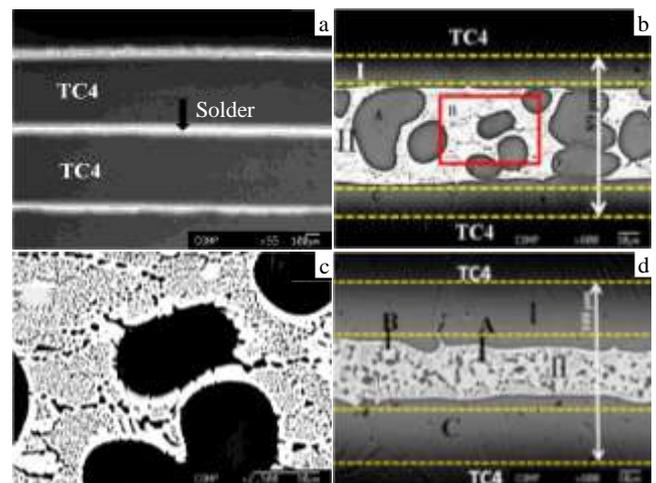


图 3 层积成形试样钎焊接头显微组织

Fig.3 Microstructures (a) of brazed joints of laminated forming sample: (b) 1#; (c) the partial enlarged image in Fig.3b; (d) 2#

结果见表 3。经分析可知，A 相和 C 相成分相近，为含有少量 Cu、Ni、Al 和 V 等合金元素的富 Zr 的 Ti 基固溶体 α -Ti；B 相为 $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni) + (Ti, Zr)ss$ 的共晶相。这种钎焊接头组织经过原子扩散形成，主要包括以下 4 个过程：

(1) 固相扩散阶段

在钎焊温度未达到钎料的固相线温度以前，在浓度梯度驱动力的作用下钎料与 TC4 基体间产生了元素的互扩散，一方面 TC4 基体侧的合金元素 Ti、Al、V 扩散至钎缝，另一方面钎料中的 Zr、Cu、Ni 元素也向基体扩散。非晶态钎料由于原子活度较大，原子扩散激活能小，钎料与母材的固相扩散过程比较充分，而晶态钎料液相产生前的固相扩散很弱，往往被忽略。

(2) 液相产生阶段

当钎焊温度达到钎料的固相线温度后，钎料开始熔化铺展，液态钎料与 TC4 之间合金元素的扩散溶解比固态扩散阶段更为剧烈。由于非晶态钎料在加热过程中几乎是同时、均一地熔化和铺展，而晶态钎料存在较大偏析，各相熔点不一致，导致低熔点相先熔化、铺展，随后高熔点部分因流速缓慢而堆积，造成分层现象，使得非晶态钎料的润湿性明显优于晶态钎料。在该阶段非晶态钎料的扩散溶解优于晶态钎料。

(3) 等温凝固阶段

经过固相扩散、液相产生 2 个阶段后液态熔池中 Zr、Cu、Ni 元素浓度被稀释降低了，结合 Ti-Cu、Ti-Ni 和 Ti-Al 二元相图的分析可知^[12-14]，Cu 和 Ni 元素含量的减少，以及 Al 和 Ti 元素含量的增加都会引起液相熔点的增加。因此，具有较低 Cu、Ni 元素含量和较高 Al

元素含量的液相在等温阶段会最先凝固析出 α -Ti。这主要是由于 Cu 和 Ni 作为 β -Ti 相稳定元素，在 α -Ti 和 β -Ti 两相中均为有限固溶，Cu 在 α -Ti 和 β -Ti 的极限固溶度分别为 2% 和 17% (质量分数)，Ni 在 α -Ti 和 β -Ti 的极限固溶度分别为 0.5% 和 12%，其浓度的降低在冷却阶段有助于产生 β -Ti \rightarrow α -Ti 转变^[15-18]。因此，先从液态钎料中等温凝固析出含有少量 Cu、Ni 合金元素的初晶 α -Ti 基固溶体。

(4) 残余液相析出

在随后的降温阶段，当温度冷却到低于 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变温度时，剩余液相产生 $\beta \rightarrow \alpha + (Ti, Zr)_2Cu$ 和 $\beta \rightarrow \alpha + (Ti, Zr)_2Ni$ 2 个共晶反应 (其中 β 为溶有 Zr、Cu 和 Ni 的 Ti 基固溶体)。在钛合金中 Ti 和 Zr，Cu 和 Ni 不仅具有化学相容性 (具有相同的原子半径和晶体结构)，而且能彼此完全互溶。因此，Zr 和 Ni 在某种程度上能被分别视为 Ti 和 Cu， Zr_2Cu 和 Zr_2Ni 可被视为 Ti_2Cu and Ti_2Ni ，这四相可以被集中写成 $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni)$ ^[19-21]。

2.3 成形试样的抗拉强度

2 种钎料制得的层积成形试样其抗拉性能结果见表 4。从表 4 可以看出，2 种试样的伸长率均明显低于 TC4 合金，这主要由于在钎缝中央生成了脆性化合物 $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni)$ ，使其塑性降低所致。1#试样的抗拉强度为 914 MPa，略低于 TC4 基体的抗拉强度 978.7 MPa，而 2#试样的抗拉强度为 1102 MPa，则明显高于 TC4 的抗拉强度。对比分析 2 种钎料的钎焊接头显微组织图 3b 和 3d 可以看出以下不同：首先，2#非晶钎料钎缝中央的 $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni) + (Ti, Zr)ss$ 共晶组织和初晶 α -Ti 固溶体颗粒要比 1#晶态钎料的组织颗粒细小，而晶粒细化常常可

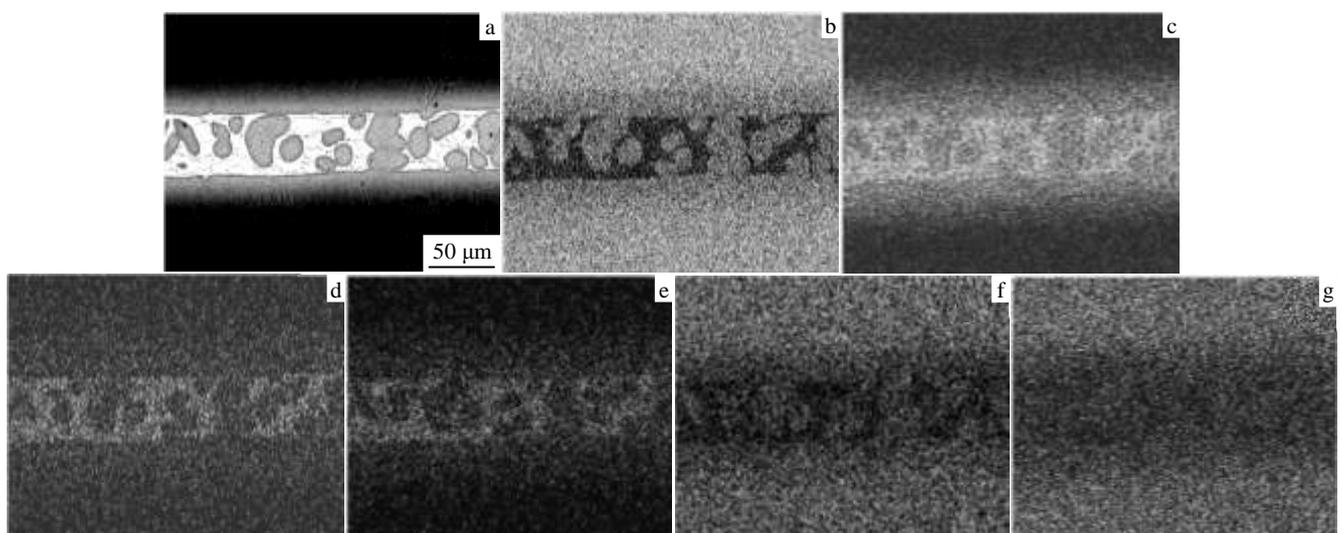


图 4 1#试样钎焊接头显微组织及 EDS 元素面分布

Fig.4 Microstructure (a) and EDS element map distributions of Ti (b), Zr (c), Ni (d), Cu (e),V (f) and Al (g) of brazed joints of 1# sample

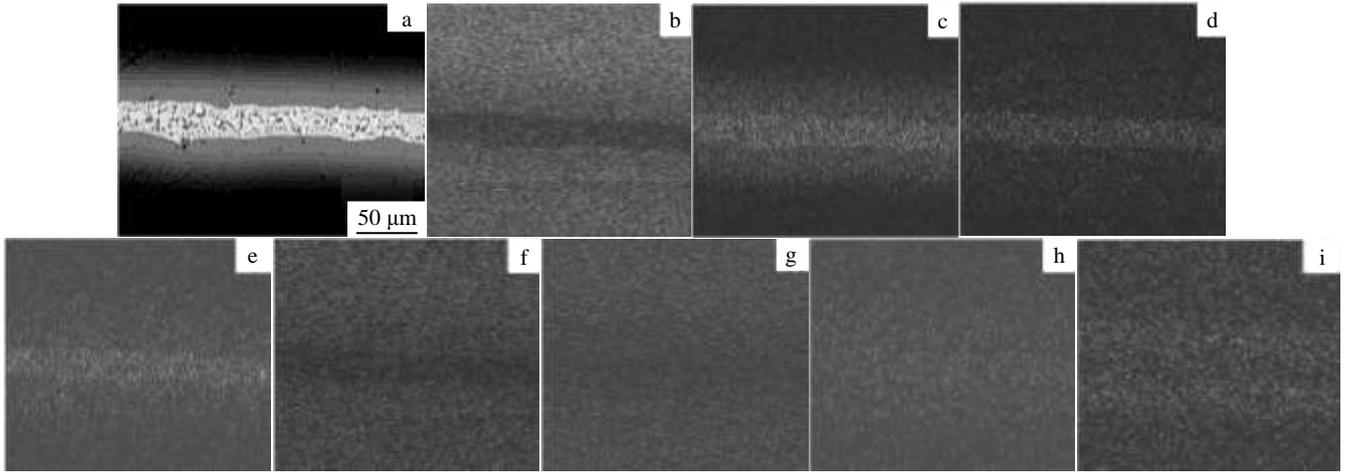


图 5 2#试样钎焊接头显微组织及 EDS 元素面分布

Fig.5 Microstructure (a) and EDS element map distributions of Ti (b), Zr (c), Ni (d), Cu (e), V (f), Al (g), Fe (h), and Sn (i) of brazed joints of 2# sample

表 3 图 3b, 3d 中各特征区域元素组成

Table 3 Chemical composition of microzones marked in Fig.3b, and 3d (at%)

Zone	Solder	Ti	Zr	Ni	Cu	V	Al	Fe	Sn	Si
A	1#	72.40	13.94	2.69	5.28	1.83	3.86	-	-	-
	2#	76.30	10.63	3.31	4.43	1.03	1.89	1.65	0.76	-
B	1#	45.91	24.24	10.96	14.41	1.07	3.40	-	-	-
	2#	43.92	24.99	12.55	10.16	1.16	4.49	2.51	-	-
C	1#	76.23	10.44	2.32	3.97	2.06	4.98	-	-	-
	2#	75.12	10.08	2.39	2.80	2.24	4.98	1.13	1.27	-

表 4 成形试样和 TC4 合金的抗拉性能

Table 4 Tensile property of forming samples and TC4 alloy

Sample	Ultimate Tensile strength/MPa	$\delta_5/\%$
1#	914	1.68
2#	1102	3.27
TC4	978.7	12.59

以起到提高强度的作用。形成这 2 种组织颗粒大小差别的原因主要是非晶钎料在钎焊升温过程中，虽然经历了非晶晶化过程，但它是一种非平衡相变，是在固态下完成形核和晶粒的长大过程，一方面由于固态下原子扩散困难，晶粒长大缓慢；另一方面由于非晶合金晶化形核后，由于无成分过冷和温度梯度的影响，晶粒以三维方式生长，容易获得细小的等轴晶。而晶态钎料中的晶粒是在凝固过程中产生的，元素分布很不均匀，元素偏析严重，在冷却凝固时往往会形成一些大颗粒初晶，这种粗大的组织常常会降低试样的抗拉强度。其次，2#非晶钎料的扩散反应层宽度约为 1#晶态钎料的 2 倍，其残余钎料层的宽度也明显小于 1#钎料，说明 2#非晶钎料的扩散反应能力远远高于 1#晶态钎料，TC4 与钎料的扩散反应越剧烈，形成的 α -Ti 固溶体越多，(Ti, Zr)₂(Cu, Ni)脆

性化合物越少，这也有利于接头拉伸强度的提高。

2.4 试样拉伸断口形貌分析

借助 JSM6010 扫描电镜（自带 EDS）对 2 种钎料层积成形试样的拉伸断口进行显微组织分析如图 6 所示。图 6a~6c 和图 6d~6f 分别为 1#和 2#试样低放大倍数下、TC4 基体部分和钎缝处的断口形貌图。从图 6a, 6d 可以看出，2 种钎料两侧的 TC4 向外凸起，钎缝部分则向内凹陷，在拉伸断口的另一半上也观察到同样的现象，这主要是由于 TC4 和钎缝的塑性相差很大所致。进一步对 1#和 2#试样断口的 TC4 和钎缝处在高倍下观察，从图 6b 和 6e 可以看出，在 TC4 的断面上存有大量韧窝，说明 TC4 处为塑性断裂。从图 6c 和 6f 可以看出，钎缝处的断面上呈人字纹形貌，为典型的脆性断裂。分别对 2 种钎料钎缝处断面上的特征点 1~4 进行 EDS 成分分析如表 5 所示。可以看出，点 1 和 2 位于钎料中间的直线处，其成分与钎料原始成分相近，应为残余钎料层，点 3, 4 成分与扩散反应层处的 α -Ti 固溶体相近。根据前面的组织分析可知残余钎料层是脆性化合物(Ti, Zr)₂(Cu, Ni)+(Ti, Zr)_{ss} 比较集中的区域，该区域是整个拉伸断口脆性最大的部分，裂纹在此处生成，这种人字纹花样可

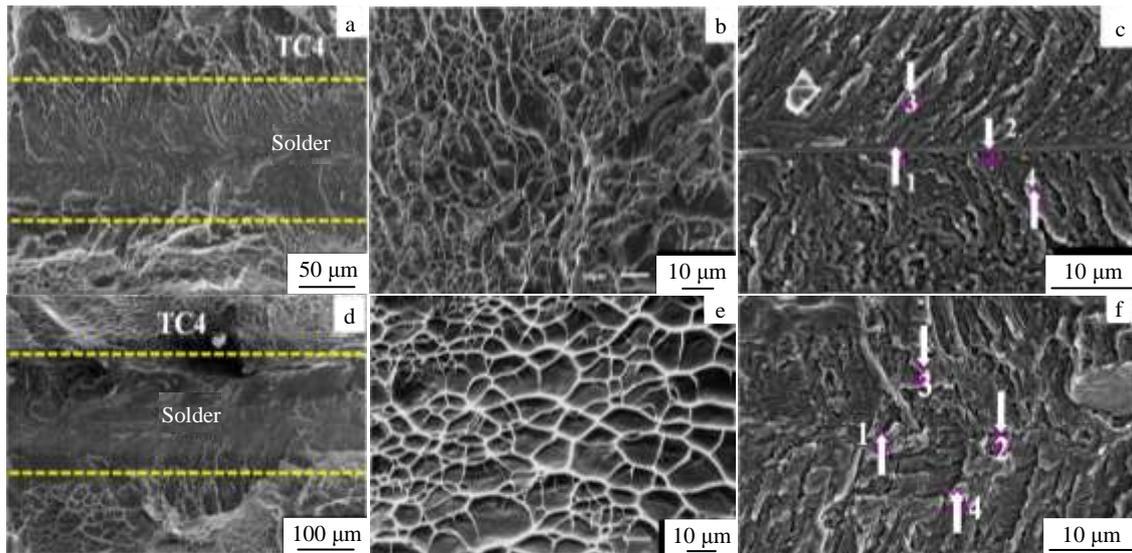


图 6 1#和 2#试样的拉伸断口

Fig.6 Tensile fracture morphologies of 1# (a~c) and 2# (d~f) samples: (a, d) low enlarged images; (b, e) TC4 alloy; (c, f) soldering seam

表 5 图 6c, 6f 特征点 EDS 分析结果

Table 5 EDS results of spots marked in Fig.6c and 6f (at%)

Solder	Spots marked	Ti	Zr	Ni	Cu	Al	V	Fe	Sn	Si
1#	1	47.02	20.80	10.43	13.49	6.01	2.25			
	2	47.12	20.77	10.48	13.80	5.60	2.23			
	3	77.86	7.33	1.96	3.60	5.69	3.56			
	4	75.52	8.06	2.62	4.22	6.01	3.57			
2#	1	77.93	7.20	1.78	2.74	4.94	3.91	0.79	0.71	-
	2	78.13	7.36	1.83	2.38	5.32	3.61	0.70	0.67	-
	3	82.70	4.26	1.03	1.39	6.37	3.74	-	0.51	-
	4	77.16	8.19	1.37	2.42	5.64	3.86	0.78	0.58	-

能是由于在中心线处裂纹前沿的三向应力区中，按撕裂方向依次生成的核在扩展中的前沿线相交的结果。

3 结 论

1) 以 0.5 mm 厚的热轧 TC4 钛合金薄板直接作为金属造形材料，选用 Ti-Zr-Ni-Cu 2 种快冷薄带钎料，借助高频真空感应钎焊连接技术，成功制备了层积成形试样。

2) 选用晶态 Ti-Zr-Ni-Cu 薄带钎料层积成形试样的抗拉强度为 914 MPa，低于 TC4 基体的抗拉强度，而非晶态 Ti-Zr-Ni-Cu-Fe-Sn-Si 钎料成形试样的抗拉强度为 1102 MPa，则明显高于 TC4 的抗拉强度。但 2 种钎料成形试样的塑性均远远低于 TC4。

3) 2 种钎料的钎焊接头界面组织均由富 Zr 的 α -Ti 固溶体和 $(Ti, Zr)_2(Cu, Ni) + (Ti, Zr)_{ss}$ 共晶组织构成，非晶钎料成形试样接头的扩散反应较为剧烈，且晶粒相对细

小，有利于抗拉强度的提高。

4) 2 种钎料的拉伸断口在 TC4 基体处呈塑性断裂，在钎料部分呈人字纹形貌，为脆性断裂，裂纹在钎缝中心起裂。

参考文献 References

[1] Sun J, Guo Y B. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2008, 38: 1

[2] Ribeiro M V, Moreira M R V, Ferreira J R. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2003, 143-144(1): 458

[3] Ezugwu E O, Wang Z M. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1997, 68: 262

[4] Sun Jie(孙 杰), Li Jianfeng(李剑峰). *Journal of Shandong University, Engineering Science*(山东大学学报, 工学版)[J], 2009, 39(3): 81

[5] Nakagana T, Anzai M. *Optronics*[J], 1998, 18(4): 671

[6] Wang Huaming(王华明). *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (航空学报)[J], 2014, 35(10): 2690

[7] Im Y G, Cho B H, Seo S H et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 187-188: 619

[8] Obikawa T, Yoshino M, Shinozuka J. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 1999, 89-90: 171

[9] Mueller B, Kochan D. *Computers in Industry*[J], 1999, 39: 47

[10] Cho I, Lee K. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*[J], 2000, 40(12): 1813

[11] Yoon S H, Na S J. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2003, 5(2): 118

- [12] Kikuchi M, Takada. *Dental Materials*[J], 2003, 19: 174
- [13] Riani P, Sufryd K, Cacciamani G. *Calphad*[J], 2014, 44: 26
- [14] Lu X G, Li C H, Chen L Y *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2011, 129(3): 718
- [15] Li X Q, Li L, Hu K *et al.* *Intermetallics*[J], 2015, 57: 7
- [16] Chang C T, Wu Z Y, Shiue R K *et al.* *Materials Letters*[J], 2007, 61: 842
- [17] Ganjeh E, Sarkhosh H. *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 559: 119
- [18] Hong I T, Koo C H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 398: 113
- [19] He P, Feng J C, Zhou H. *Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 392: 81
- [20] Lee M K, Lee J G. *Materials Characterization*[J], 2013, 81: 19
- [21] Song Xiaoguo(宋晓国), Cao Jian(曹 健), Li Zhaoguang(李兆光) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(8): 1694

Laminated Forming of TC4 Titanium Alloy by High Frequency Induction Brazing

Zhang Jing^{1,2}, Zhang Tao², Cheng Yangyang²

(1. Hexi University, Zhangye 734000, China)

(2. Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: In order to explore a new rapid prototyping technique using TC4 alloying sheet as molding material, the laminated forming samples were prepared with self-made Ti-based rapidly solidified brazing ribbons by high frequency induction brazing technology. The tensile strength and interfacial microstructure of the brazed joints were analyzed. The results show that the tensile strength of the amorphous forming sample is higher than that of TC4, while the crystalline one is lower than TC4. Both of the brazed joints consist of (Ti,Zr)₂(Cu,Ni)+(Ti,Zr)ss eutectic and Zr-rich solid solution of α -Ti. The tensile fracture indicates that the fracture in the joints is brittle with herringbone.

Key words: TC4; laminated forming; brazing; microstructure

Corresponding author: Zhang Jing, Master, Associate Professor, School of Physics and Mechanical-electrical Engineering, Hexi University, Zhangye 734000, P. R. China, E-mail: zjdb8282451@126.com