

Ti-50Ni 钎焊 TZM 与 ZrC_p -W 接头界面组织及性能

韩桂海^{1,2}, 赵洪运¹, 宋晓国¹, 龙伟民³, 沈元勋³, 王美荣¹, 冯吉才¹

(1. 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)

(2. 齐鲁工业大学(山东省科学院) 山东省科学院海洋仪器仪表研究所 山东省海洋环境监测技术重点实验室
国家海洋监测设备工程技术研究中心, 山东 青岛 266001)

(3. 郑州机械研究所 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘 要: 采用 Ti-50Ni(at%)钎料实现了 TZM 合金与 ZrC_p -W 复合材料的真空钎焊连接, 通过 SEM、EDS、XRD 等方法分析了接头界面的微观组织结构, 研究了钎焊温度对 TZM/Ti-50Ni/ ZrC_p -W 接头界面组织及性能的影响。结果表明: 钎焊接头的典型界面结构为 TZM/Ti-Mo+TiNi₃+Mo-Ti-W/TiNi+TiNi₃+W(s,s)+(Ti,Zr)C/ ZrC_p -W。随着钎焊温度的升高, Ti-Mo 固溶体层宽度逐渐增大, 线状条纹增多、增宽, 组织逐渐粗大, 晶界变圆滑; 接头的抗剪强度随钎焊温度升高先升高后降低, 当钎焊温度为 1340 °C, 保温 10 min 时, 接头获得最大抗剪强度为 146 MPa。

关键词: 真空钎焊; TZM 合金; ZrC_p -W 复合材料; Ti-50Ni 钎料; 界面组织; 力学性能

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1936-05

TZM 合金(Mo-0.5Ti-0.08Zr-0.02C, 质量分数, %)是含有微量 Ti、Zr、C 等元素的钼合金, 具有熔点高、强度大、高温力学性能良好等特点, 被广泛应用于火箭发动机喷嘴、喷管喉衬、鱼雷发动机中的配气阀体及核能设备的辐射罩、支撑架、热交换器、轨条等^[1,2]。 ZrC_p -W 是在钨合金中添加一定比例的 ZrC 颗粒, 经原位反应、热压烧结、熔融浸渗等制成的 ZrC 颗粒增强钨基复合材料, 具有优异的高温力学性能和抗热震烧蚀性能, 在航天防热部件、耐高温模具和卡具及热阴极发射材料等领域有广阔的应用前景^[3-5]。因此, 实现 TZM 合金与 ZrC_p -W 复合材料的可靠连接, 对于拓展两种材料在核能、航空、航天等领域的应用具有重要价值。

异种材料的连接方法主要包括机械连接、胶接、熔焊、钎焊、扩散焊等。钎焊作为一种关键的连接技术, 具有焊接精度高、变形小等优点, 是连接异种材料最常用的方法之一^[6]。在对 Mo 或 Mo 合金、W 或 W 合金、ZrC 或其复合材料的钎焊研究中, 研究人员分别采用 Ag 基^[7-9]、Ti 基^[10-12]、Ni 基^[13,14]、Au 基^[15,16]及 Ti-Ni 基^[17,18]钎料进行研究。然而, 目前尚未发现对 TZM 合金与 ZrC_p -W 复合材料进行钎焊连接的公开报道。

本研究采用自制的 Ti-50Ni(at%)高温钎料对 TZM 合金与 ZrC_p -W 复合材料进行了真空钎焊实验, 分析了钎焊接头的典型界面组织及其生成产物, 研究了钎焊温度对接头界面组织、反应产物及其力学性能的影响规律, 为 TZM 与 ZrC_p -W 的连接提供了可靠的理论及实验基础。

1 实 验

实验所用母材为 TZM 合金与 ZrC_p -W 复合材料, 其中 TZM 合金为商用板材; ZrC_p -W 复合材料由哈尔滨工业大学提供, 由 30% (体积分数) 的 ZrC 与 W 经热等静压制成, 其微观组织形貌如图 1a 所示。由图可见, ZrC_p -W 复合材料主要由衬度不同的 2 种相组成, 根据 EDS 数据 (表 1) 及 XRD 图谱 (图 1b) 分析可知白色相为 W 颗粒, 灰色相为 ZrC 颗粒。

实验所用钎料由钛丝(TA1, 纯度≥99.6%)和镍丝(N6, 纯度≥99.5%)按照 50:50(at%)的比例, 经真空电弧熔炼获得钎料锭, 然后在真空 800 °C 保温 4 h 扩散退火处理。

采用线切割将 TZM 与 ZrC_p -W 分别加工成 10 mm × 20 mm × 3 mm 与 4 mm × 4 mm × 5 mm 的试件, 将其待焊表面分别用 500#、800#、1200#的砂纸与金刚

收稿日期: 2017-06-13

基金项目: 国家科技重大专项 (2014ZX04001131); 国家自然科学基金 (51405099); 国家国际科技合作专项 (2015DFA50470)

作者简介: 韩桂海, 男, 1975 年生, 博士生, 高级工程师, 哈尔滨工业大学 (威海) 材料科学与工程学院, 山东 威海 264209, 电话: 0631-5678474, E-mail: hangguihai@sohu.com

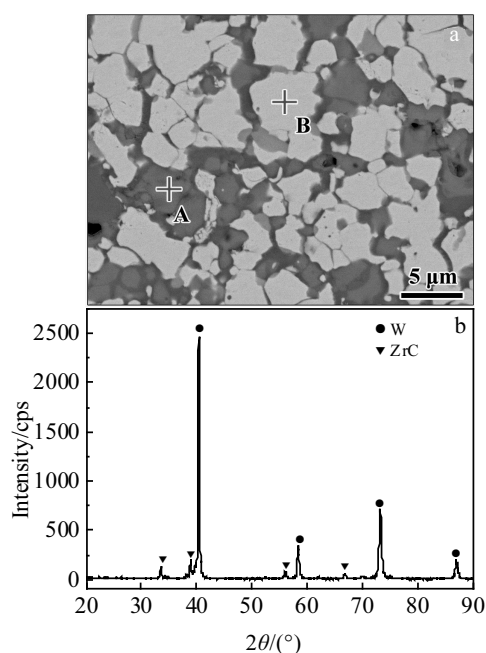
图1 ZrC_p-W 微观组织及 XRD 图谱Fig.1 Microstructure (a) and XRD pattern (b) of ZrC_p-W composite

表1 图1a中各点成分分析结果

Table 1 Chemical composition and possible phase of each spot marked in Fig.1a (at%)

Spot	W	Zr	C	Possible phase
A	0.40	32.41	67.19	ZrC
B	96.86	3.14	—	W(s,s)

石砂盘逐次打磨;将 Ti-50Ni 钎料制成薄片,用砂纸双面打磨成厚度为 100 μm 的箔片,将试件与钎料放入丙酮中超声清洗 20 min 后吹干,按图 2a 所示进行装配,随后将装好的试件放入真空度为 5×10^{-3} Pa 的真空钎焊炉中进行钎焊。钎焊过程中,对试件施加 3 kPa 的压力。

钎焊过程中,首先以 20 °C/min 的速率升温至 1000 °C,再以 10 °C/min 的速率升温至 1200 °C,保温 10 min 后以 10 °C/min 的速率升温至钎焊温度,保温 10 min 后以 5 °C/min 的速率降温至 400 °C,最后随炉冷却至室温。选取同一焊接工艺参数下的 5 个试样,按图 2b 所示,采用 Instron-5967 型万能材料试验机进行接头剪切强度测试,压头加载速度为 0.5 mm/min。采用扫描电子显微镜(SEM, MERLIN Compact, Zeiss)及能谱仪(EDS, Octane Plus, EDAX)对钎焊接头界面的微观组织以及剪切断面形貌进行观察,采用 X 射线衍射仪(XRD, DX2700)对界面产物进行物相分析,进一步确定反应产物。

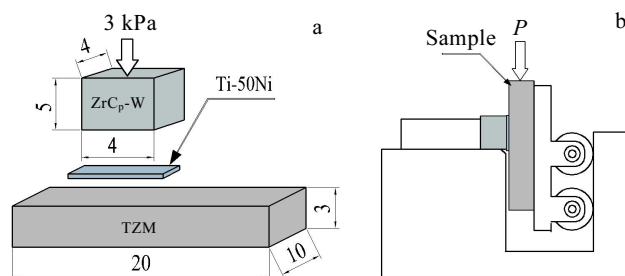


图2 钎焊接头装配及试件剪切模型示意图

Fig.2 Schematic of the assembling brazing parts (a) and shear test experiment (b)

2 结果与分析

2.1 TZM/Ti-50Ni/ZrC_p-W 钎焊接头界面组织

图 3 为钎焊温度 1340 °C 保温 10 min 时获得的钎焊接头界面 BSE 照片。接头界面主要分为两层:毗邻 TZM 合金的反应层 I,靠近 ZrC_p-W 母材的反应层 II。反应层 I 宽约 60 μm,为浅灰色相,其间分布着深灰色线状条纹,靠近界面处散布着连成线状的灰白色斑点;反应层 II 宽约 80 μm,主要由白色颗粒和黑色颗粒散布在深灰色相与暗灰色相中。

图 3b 为图 3a 中标示区域高倍 BSE 照片。根据衬度不同,接头主要由 6 种相组成,分别标记为 A、B、C、D、E、F。通过 EDS 对图 3b 中各点进行能谱分析,其结果如表 2 所示。分析可知,灰色相 A 主要成分为 Mo、Ti,为 Ti-Mo 固溶体;深灰色相 B 主要成分为 Ti, Ni 2 种元素,推断为残余钎料冷却凝固后形成的 TiNi₃;灰白色相 C 呈线状散布在反应层 I 与反应层 II 的界面处,与 A 相比, W 元素含量明显增多,表明 ZrC_p-W 母材中的 W 扩散进 TZM 母材中,形成了 Mo-Ti-W 三元化合物;暗灰色相 D 主要成分为 Ti-Ni,比例约为 1:1,推测其为 TiNi;亮白色颗粒 E 为 W 颗粒;黑色新相 F 其主要成分

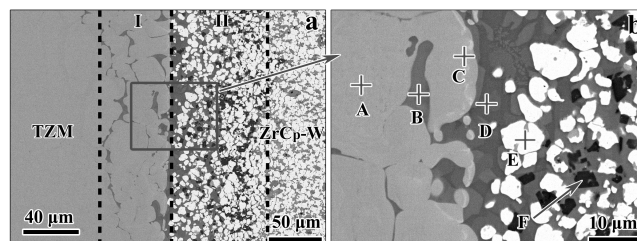
图3 TZM/Ti-50Ni/ZrC_p-W 钎焊接头典型界面结构背散射电子照片

Fig.3 BSE images of typical interfacial microstructure of the brazed joint (1340 °C/10 min)

表 2 图 3b 中各点成分分析结果

Table 2 Chemical composition and possible phase of each spot marked in Fig.3b (at%)							
Spot	Mo	Ti	Ni	W	Zr	C	Possible phase
A	72.4	21.1	2.5	1.5	2.5	—	Ti-Mo
B	4.0	24.6	54.8	2.5	14.1	—	TiNi ₃
C	57.9	18.8	5.3	15.5	2.5	—	Mo-Ti-W
D	0.9	41.9	51.8	1.7	3.7	—	TiNi
E	1.3	4.2	5.7	84.4	4.4	—	W(s,s)
F	0.4	48.9	1.3	0.6	3.7	45.1	(Ti,Zr)C

为 Ti 和 C，表明 Ti 参与界面反应，形成了新产物 TiC。
根据界面结构以及各相 EDS 结果，可以推断采用 Ti-50Ni 钎焊 TZM 合金与 ZrC_p-W 复合材料的界面形成过程如下：

当钎焊温度上升至钎料熔点时，熔融的钎料，在毛细作用下，向两侧母材中扩散，同时，两侧母材也向钎料中进行溶解，如图 3a 所示，钎焊接头的反应界面比较齐整，推断以钎料向母材的扩散为主。

TZM 合金一侧，液态钎料以晶界渗透的形式进入 TZM 母材，由于 Mo 与钎料中 Ti 元素极易互溶，所以 Ti 首先与 Mo 发生反应，形成 Ti-Mo 固溶体层。Ti 对 Mo 的溶蚀导致晶界处有 Mo 自母材脱落，使得母材中出现线状通道，熔融的钎料沿着线状通道大量进入 TZM 母材，残余的钎料冷却凝固后形成线状 TiNi₃ 相条纹。

ZrC_p-W 复合材料一侧，液态钎料沿着 ZrC 颗粒与 W 颗粒的间隙进入母材，Ti 原子与 Ni 原子会替代部分 W 原子，与 W 原子形成 W 基固溶体，部分 W 颗粒也会溶解到 Ti-Ni 钎料中，散布在钎料溶液中；ZrC 性质相对稳定，但是由于 ZrC 是一种非化学计量化合物，在高温状态下，液态的 Ti 元素向 ZrC 表面聚集，并与从 ZrC 中分解出来的 C 反应，生成 TiC，其反应过程如下所示：



TiC 与 ZrC 之间有较大的固溶度，形成 TiC 与 ZrC 的固溶体，用(Ti,Zr)C 表示。同时，在浓度梯度作用下，(Ti,Zr)C 中的 Zr 原子向固-液界面扩散，最终溶解进熔融 Ti-Ni 钎料中^[19]，Ti 原子随熔融钎料扩散进母材中。由于钎焊过程消耗了大量的 Ti，所以残余钎料中 Ti 含量减少，Ni 含量相对增大。随着钎焊温度的降低，反应层 II 中剩余的 Ti-Ni 钎料逐渐发生凝固，形成 TiNi 与 TiNi₃。

为进一步确定接头中的反应产物，对钎缝截面进行 XRD 分析，结果如图 4 所示。由图可见，与能谱分析结果相吻合。

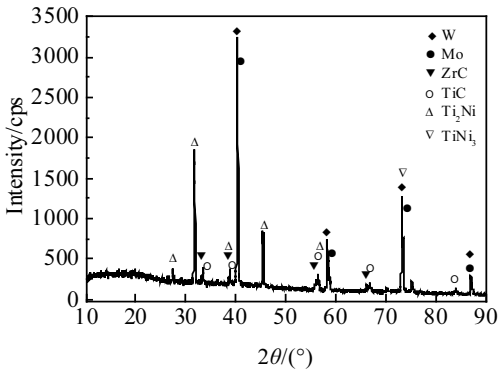


图 4 钎缝组织 XRD 分析结果

Fig.4 XRD pattern of the brazing seam (1340 °C/10 min)

综合以上分析，1340 °C 保温 10 min 时获得的钎焊接头界面组织为 TZM/Ti-Mo+TiNi₃+Mo-Ti-W/TiNi+TiNi₃+W(s,s)+(Ti,Zr)C/ZrC_p-W。

2.2 钎焊温度对接头界面组织结构的影响

图 5 为钎焊温度为 1300、1340、1400、1460 °C 时钎焊接头微观组织结构 BSE 照片。如图所示，随着钎焊温度的升高，Ti-Mo 固溶体层越来越宽；线状条纹数量增多，宽度增大，并逐渐将 Ti-Mo 固溶体分割成岛状。表明随着钎焊温度的升高，钎料的扩散能力加强，Ti 更容易溶解到母材 Mo 中，同时，Ti 对 Mo 的溶蚀加剧。观察发现。当钎焊温度为 1460 °C 时，反应区 I 中有孔洞出现，推测为钎焊温度越高，进入 TZM 母材中钎料越多，未参与反应的钎料在温度降低过程中，因凝固收缩，导致孔洞的产生。

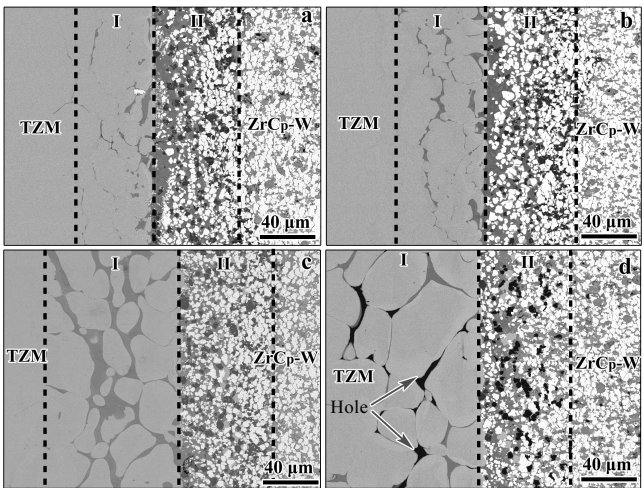


图 5 不同钎焊温度下 TZM/Ti-50Ni/ZrC_p-W 钎焊接头的界面组织

Fig.5 Interfacial microstructure of the brazed joints at different temperatures: (a) 1300 °C, (b) 1340 °C, (c) 1400 °C, and (d) 1460 °C

研究发现,随钎焊温度的增加,反应区 II 的界面形貌以及宽度变化不大。

2.3 钎焊温度对接头力学性能的影响

图 6 为不同钎焊温度下钎焊接头的室温抗剪强度。由图中可以看出,随着钎焊温度的升高,钎焊接头抗剪强度先升高后降低。当钎焊温度为 1340 °C 时,接头获得最大抗剪强度为 146 MPa。

图 7 为钎焊接头的断裂路径及断口形貌的 BSE 照片。由图 7a 可知,当钎焊温度 1340 °C 保温时间 10 min 时,断裂始于 ZrC_p-W 母材,贯穿接头,止于 TZM 母材;钎焊温度 1460 °C 保温时间 10 min 时接头的断裂路径如图 7c 所示,断裂于靠近 TZM 的 Ti-Mo 固溶体层。

图 7b、7d 分别为钎焊温度 1340、1460 °C,保温 10 min 条件下剪切断口的微观形貌。由图可知,钎焊温度为 1340 °C 时,接头以解理断裂为主,当钎焊温

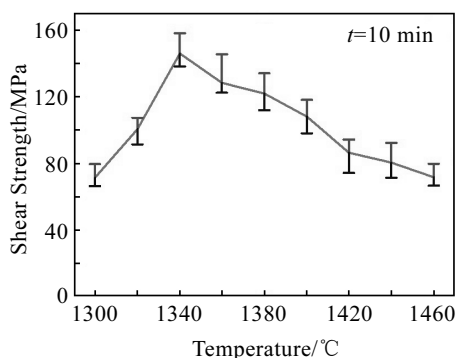


图 6 钎焊温度对接头抗剪强度的影响

Fig.6 Effect of brazing temperature on shear strength

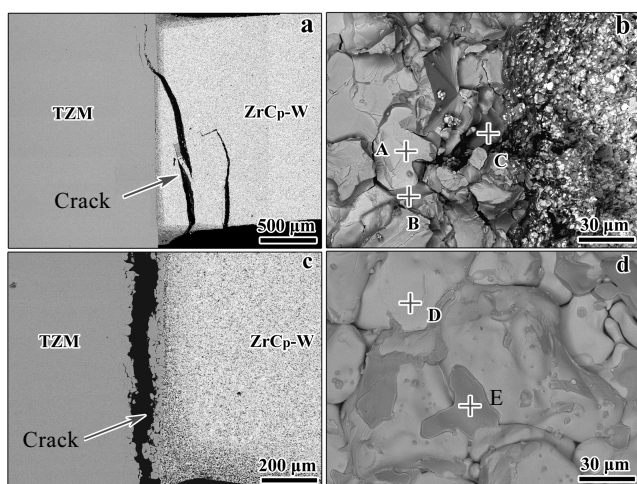


图 7 钎焊接头断裂路径及断口形貌

Fig.7 BES images of cross-section (a, c) and fracture morphology (b, d) after shear test: (a, b) 1340 °C; (c, d) 1460 °C

表 3 图 7 中各点成分分析结果

Table 3 Chemical composition and possible phase of each spot marked in Fig.7 (at%)

Spot	Mo	Ti	Ni	W	Zr	Possible phase
A	94.9	1.5	1.9	1.0	0.7	Mo(s,s)
B	69.3	15.3	8.1	4.1	3.2	Ti-Mo
C	8.2	25.9	53.0	1.5	11.4	TiNi ₃
D	85.2	9.7	1.8	3.0	0.3	Ti-Mo
E	1.5	18.9	76.7	1.3	1.6	TiNi ₃

度为 1460 °C 时,断口以沿晶断裂为主;钎焊温度较高时,断口的组织较为粗大,晶粒边界更加圆滑,呈鹅卵石状。

对图 7b、7d 中主要相进行能谱分析,其结果如表 3 所示。当钎焊温度较低时,只有部分 Mo 元素参与反应,生成 Ti-Mo 固溶体 (B 相),而钎焊温度较高时,生成 Ti-Mo 固溶体层 (D 相);断口 EDS 结果证实, TZM 一侧残余钎料中主要成分为 TiNi₃,但当钎焊温度较高时,由于更多的 Ti 被消耗,导致残余钎料中的 Ti 含量降低, Ni 含量占比越来越大。

3 结 论

1) 采用 Ti-50Ni 高温钎料可实现 TZM 合金与 ZrC_p-W 复合材料的可靠连接,钎焊接头的典型界面结构为: TZM/Ti-Mo+TiNi₃+Mo-Ti-W/TiNi+TiNi₃+W(s,s)+(Ti,Zr)C/ZrC_p-W。

2) 随着钎焊温度的提高, Ti-Mo 固溶体层中的线状条纹增多、增宽,并逐渐将 Ti-Mo 固溶体分割成岛状。

3) 随钎焊温度的升高,钎焊接头的抗剪强度先上升后下降。钎焊温度为 1340 °C 时,接头获得最大抗剪强度为 146 MPa。

4) 当钎焊温度较高时,接头 Ti-Mo 固溶体层组织粗大,晶粒边界变圆滑呈鹅卵石状,断裂发生在 Ti-Mo 固溶体层。

参考文献 References

- [1] Fan Jinglian(范景莲), Qian Zhao(钱 昭), Cheng Huichao(成会朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 853
- [2] Huang Qiang(黄 强), Li Qing(李 青), Song Jinxia(宋尽霞) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2009, 23(11): 38
- [3] Zhao Y W, Wang Y J, Chen L *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2013, 37: 40
- [4] Wang Yujin(王玉金), Zhou Yu(周 玉), Song Guiming(宋桂明) *et al. Journal of Solid Rocket*(固体火箭技术)[J], 2003, 26(3): 28

- [5] Zhang Shun(张 顺), Fan Jinglian(范景莲), Cheng Huichao(成会朝) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1429
- [6] 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
- [7] Chan H Y, Shiue R K. *Journal of Materials Science Letters*[J], 2003, 22(23): 1659
- [8] Wang Juan, Li Tajiang, Zheng Deshuang. *Vacuum*[J], 2012, 86: 2054
- [9] Zou Guisheng(邹贵生), Wu Aiping(吴爱萍), Gao Shouchuan(高守传) *et al. New Technology & New Process*(新技术新工艺)[J], 2002, 6: 40
- [10] Xu Qingyuan(徐庆元), Li Ning(李 宁), Xiong Guogang(熊国刚) *et al. Transaction of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2006, 27(7): 38
- [11] Li Yingquan, Zhang Zhengde, Deng Chaoquan *et al. Materials Characterization*[J], 2000, 44: 425
- [12] Pan Rui, Wei Hongmei, Lin Tiesong *et al. Scripta Materialia* [J], 2016, 112: 42
- [13] Hadian Ali M, Drew Robin A L. *Journal of the European Ceramic Society*[J], 1999, 19: 1623
- [14] Sánchez M, Garrido M A, Múñez C J *et al. Materials and Design*[J], 2014, 54: 900
- [15] Liaw D W, Shiue R K. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2005, 37: 91
- [16] Stephens J J, Vianco P T, Hosking F M. *JOM*[J], 1996(1): 54
- [17] Song Changbao(宋昌宝), Lin Tiesong(林铁松), He Peng(何鹏) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2013, 41(3): 298
- [18] Lin C C, Chen C, Shiue R K *et al. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2011, 29: 641
- [19] Song Changbao(宋昌宝). *Thesis for Doctor*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014: 56

Interfacial Microstructure and Properties of TZM Alloy and ZrC_p-W Composite Joints Brazed Using Ti-50Ni Filler

Han Guihai^{1,2}, Zhao Hongyun¹, Song Xiaoguo¹, Long Weimin³, Shen Yuanxun³, Wang Meirong¹, Feng Jicai¹

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

(2. Institute of Oceanographic Instrumentation, Qilu University of Technology (Shandong Academy of Sciences), Shandong Provincial Key Laboratory of Ocean Environmental Monitoring Technology, National Engineering and Technological Research Center of Marine Monitoring Equipment, Qingdao 266001, China)

(3. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Vacuum brazing of TZM alloy and ZrC_p-W composite was achieved by Ti-50Ni (at%) brazing alloy. The interfacial microstructure of the joints was characterized using SEM, EDS and XRD. In addition, the effect of brazing temperature on interfacial microstructure and joining properties of TZM/Ti-50Ni/ZrC_p-W brazed joints was also investigated. Results show that the typical interfacial microstructure of the brazed joints is TZM/Ti-Mo+TiNi₃+Mo-Ti-W/TiNi+TiNi₃+W(s,s)+(Ti,Zr)C/ZrC_p-W. As the brazing temperature increases, more and more Ti and Ni elements in molten brazing alloy diffuse into the base materials, which in turn broaden the brazed joints. At the same time, the grain size gradually increases and the grain boundary becomes smoother. Shear strength increases first and then decreases with the brazing temperature increasing. Reliable brazed joints with average shear strength up to 146 MPa is achieved when brazing at 1340 °C for 10 min.

Key words: vacuum brazing; TZM alloy; ZrC_p-W composite; Ti-50Ni filler; interfacial microstructure; mechanical property

Corresponding author: Song Xiaoguo, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, P. R. China, Tel: 0086-631-5678474, E-mail: songxg@hitwh.edu.cn