

文章编号: 1004-0609(2000)01-0017-05

TB2/Cu/TB2 扩散焊的界面反应^①

张凯锋, 吴为

(哈尔滨工业大学 金属精密热加工国防科技重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘要: 通过 OM, SEM, XRD, EDS, EPMA 等分析测试手段, 对采用 Cu 箔作中间夹层的 TB2 扩散焊界面组织、反应相生成及其生长规律进行了分析。依照 Cu-Ti 二元相图, 选择扩散焊温度分别为 1123 K, 1173 K 和压力为 5 MPa, 经 30, 60, 120 min 扩散焊后, Cu 与 Ti 分别生成 Cu_3Ti_2 , CuTi , CuTi_3 , 这三者都硬而脆, 尤其是 CuTi_3 的生成使界面的剪切性能严重恶化。

关键词: 钛合金; 铜箔; 扩散焊; 界面

中图分类号: TG453.9

文献标识码: A

钛合金具有高温强度好、耐腐蚀、比强度高等优点, 在航空航天领域有着广泛的应用。如何实现其优质的连接具有重大的意义^[1~5]。TB2 钛合金为国产高强度亚稳态 β 钛合金^[6], 由于其 β 相变点较低, 且在 β 相变点以上长时间保温时会引起晶粒的迅速长大。因此, 如何在相对较低的温度下, 对其进行连接成为人们比较关注的问题。由于铜与钛在 1158 K 附近发生共晶反应, 且其塑性较好, 所以人们希望利用这点实现钛合金的优质连接^[7]。钛合金与铜的扩散反应层的组织结构、反应相的生成规律虽已有报道, 但仍存在不确定和不尽一致的结论^[8~10]。

1 实验方法

所用钛合金材料为亚稳态 β 钛 TB2, 其主要化学成分见表 1。选用了厚度为 40 μm 的纯铜箔。试件尺寸及扩散焊搭接形式如图 1 所示。

焊前, 试样先用丙酮去油污, 再以 3%~5% HF + 30%~40% HNO_3 溶液清洗。铜箔则用 H_2SO_4 溶液清洗。

采用 Gleeble-1500 型热/力模拟试验机实现扩散焊, 该机用电阻加热、用 Ni-Cr 和 Ni-Al 热电偶测量焊接温度, 实验时热电偶焊在距焊接缝 1.5 mm 处, 真空度高于 1×10^{-4} Pa。

微观组织分析采用 MM-6 大视野光学显微镜、S-570 型扫描电镜、JEOL733+ EPMA 电子探针显

微镜, 相结构分析采用 Philips PW 1700 型 X 射线衍射仪。

由 Ti-Cu 系相图可知, Cu 与 Ti 在 1158 K 发生共晶反应, 因此将扩散焊的温度定为 1123 和 1173 K, 采用压力为 5 MPa, 扩散焊时间分别为 30, 60, 120 min。

扩散焊后垂直于界面取样, 经研磨、抛光后进行电子探针分析, 之后经化学腐蚀用于金相观察和 SEM 分析。

扩散焊后利用 EPMA, EDS, XRD 确定界面反应产物及其在界面中的位置。

焊后利用 Instron 1186 型电子万能试验机测定接头剪切强度, 并对断口进行分析。

2 实验结果

2.1 界面扩散反应层内的组织

图 2(a) 的扩散焊时间为 30 min, 图 2(b) 的扩散焊时间为 60 min, 可见界面两侧晶粒长大, 界面呈层状分布。由图 2 可见, 在 1173 K 下进行扩散焊, 界面厚度由原始铜箔厚度的 40 μm 增至 100 μm 左右, 扩散焊时间为 30 和 60 min 的界面厚度相差不大, 但是不同时间扩散焊的扩散反应层组织结构却不同。

2.2 界面扩散反应层内的成分分析

在 1123 和 1173 K 进行扩散焊时, 可以观察到有液相沿界面溢出。由图 3 可看出, 由于出现液相,

① 基金项目: 国防科技预研重点资助项目 18.8.1.2

收稿日期: 1998-11-27; 修订日期: 1999-04-29

作者简介: 张凯锋(1952-), 男, 博士, 教授

表 1 TB2 钛合金的主要化学成分(质量分数, %)**Table 1** Chemical composition of TB2 alloys(%)

Al	Mo	Cr	V	Fe
2.5~3.5	4.7~5.7	7.5~8.5	4.7~5.7	≤0.30
Si	N	H	O	Ti
≤0.05	≤0.04	≤0.015	≤0.15	—

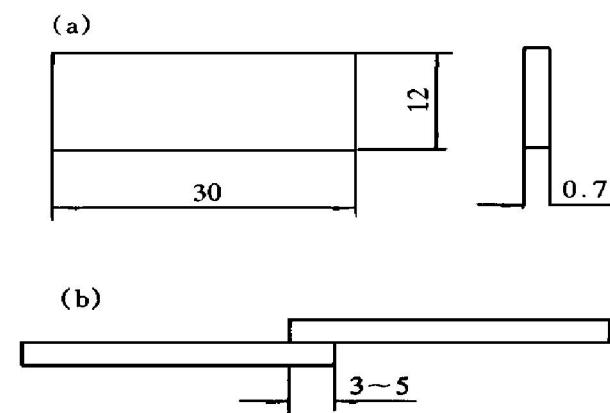


图 1 试件尺寸(a)及接头型式(b)(单位: mm)

Fig. 1 Dimensions of sample and form of joint
Cu 与 Ti 的相互扩散比较充分。

对扩散焊温度为 1123 K 及扩散焊时间为 30 min 的试件断口进行 XRD 分析, 发现在界面出现 Cu₃Ti₂(见图 4(a))。对扩散焊温度为 1173 K 及扩散焊时间分别为 30 和 60 min 的试件进行剪切实验, 并对断口逐层研磨, 然后进行 XRD 分析, 结果如图 4(b) 和 (c) 所示; 表明, 在扩散焊时间为 30 min 时, 在靠近 Cu 侧首先生成金属间化合物 CuTi, 并有少量 CuTi₃ 生成; 图 2(a) 中的白色相经 EDS 分析证明, 其 Ti 与 Cu 的原子比约为 1:2.5, 可确

定为 CuTi 与 CuTi₃ 的混合物; 对图 2(a) 中 TB2 与 Cu 交界处的黑色条带进行 XRD 分析, 发现有 Cu-Ti₃ 相存在, 同时在界面中心处仍有单质 Cu 的存在, Ti 合金已完全转变为 β 钛。扩散焊时间为 60 min 时, 产生了大量的 CuTi₃, 在原铜箔中心处仍发现少量 CuTi。当扩散焊时间为 120 min 时, 无新相产生。

2.3 反应相的生长规律

对扩散焊温度为 1173 K 及扩散焊时间为 30 min 的 TB2/Cu/TB2 扩散偶试件, 经 1073 K 长时间保温退火后, 由背散射电子相测定其 CuTi₃ 的宽度, 获得其生长宽度变化如图 5 所示。可见, CuTi₃ 相的生长遵守抛物线规律。

2.4 断口分析

由图 6 可见, 随着扩散焊时间的增加, 试样的剪切强度急剧下降。

扩散焊温度为 1123 K、扩散焊时间为 30 min 的试件断裂表面呈现碎块花样, 见图 7(a)。当扩散焊温度为 1173 K、保温时间为 30 min 时, 断口呈典型的河流花样(如图 7(b) 所示), 属脆性解理断裂。在河流花样上进行的 EDS 分析表明, Ti 与 Cu 的原子比约为 1:1, 可判定其为 CuTi。当保温时间为 60 min 时, 断口出现裂纹和鱼骨花样(如图 7(c) 和 (d) 所示); 在裂纹尖端处进行 EDS 分析, 可判定此处为 CuTi 和 CuTi₃ 的混合物。

3 分析与讨论

由于扩散焊温度在 TB2 钛合金的 β 相变点以上, 所以扩散焊时 TB2 完全转变为 β 态, 晶粒长大

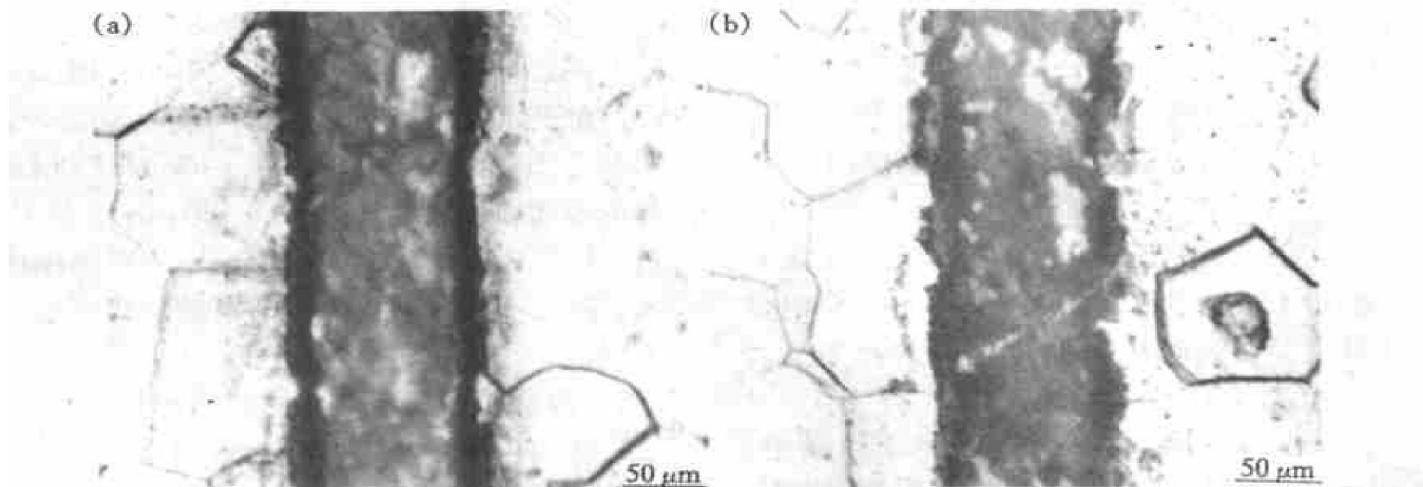


图 2 不同时间扩散焊后 TB2/Cu/TB2 界面的显微组织

Fig. 2 Microstructures of TB2/Cu/TB2 interface after different time of diffusion welding at 1173 K

(a) —30 min; (b) —60 min

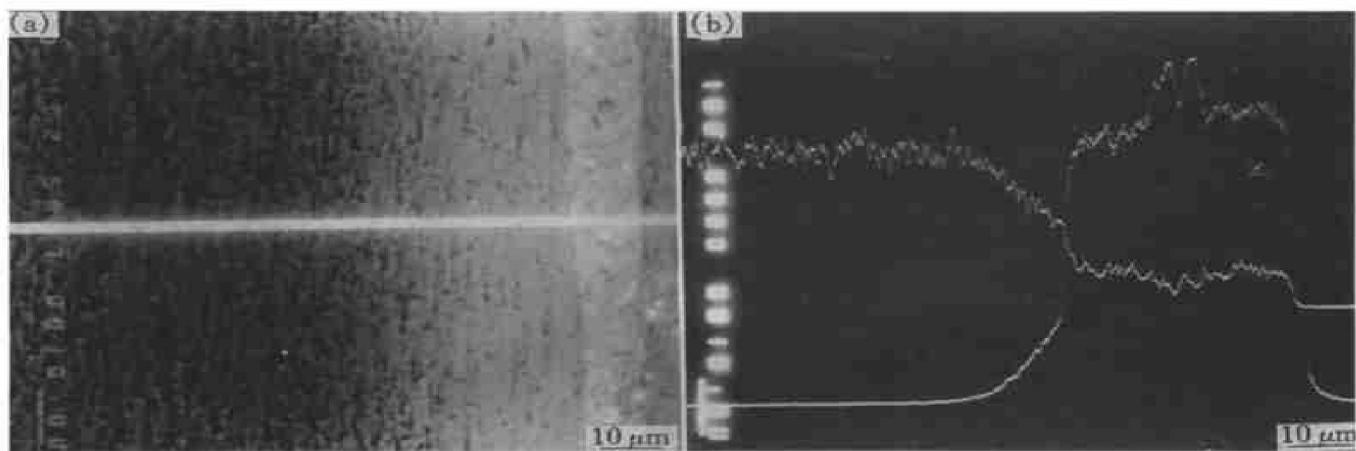


图 3 TB2/Cu/TB2 界面的 EPMA 分析照片(1123 K, 30 min)

Fig. 3 EPMA photographs of TB2/Cu/TB2 interface (1123 K, 30 min)

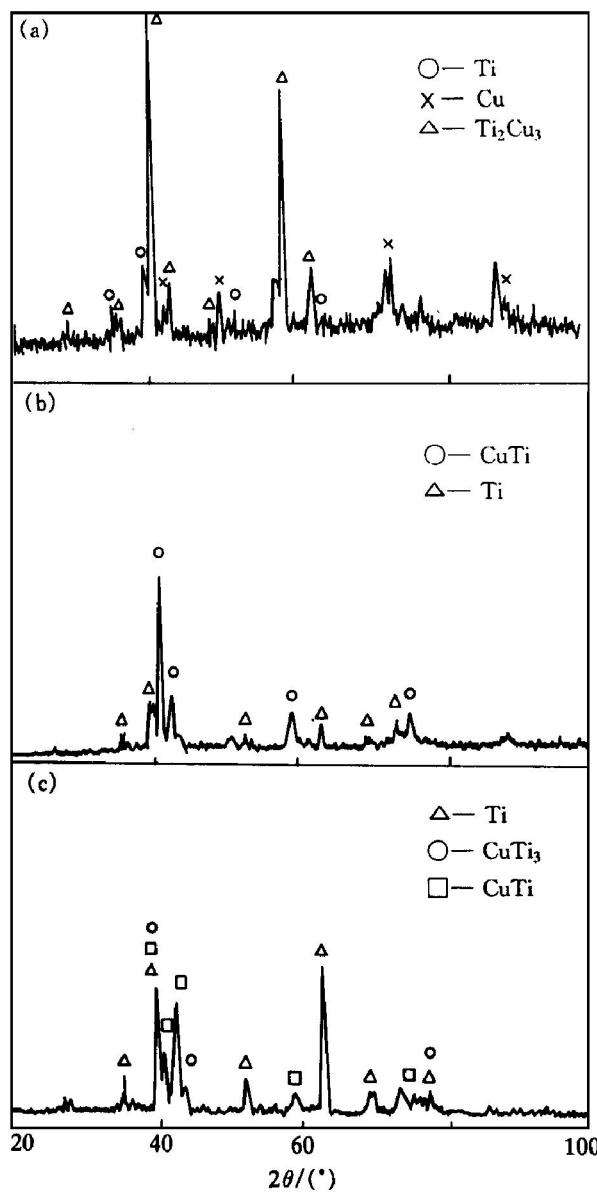


图 4 断口表面的 X 射线衍射谱

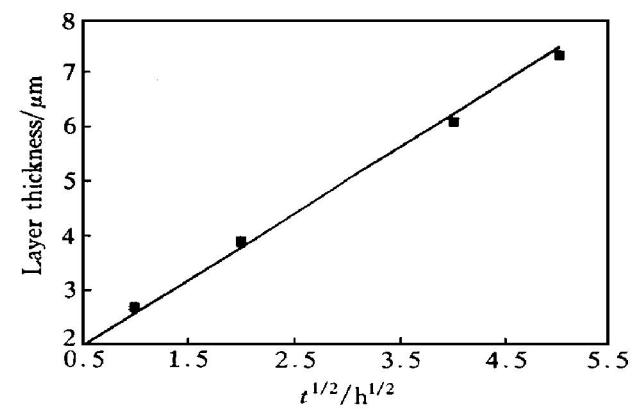
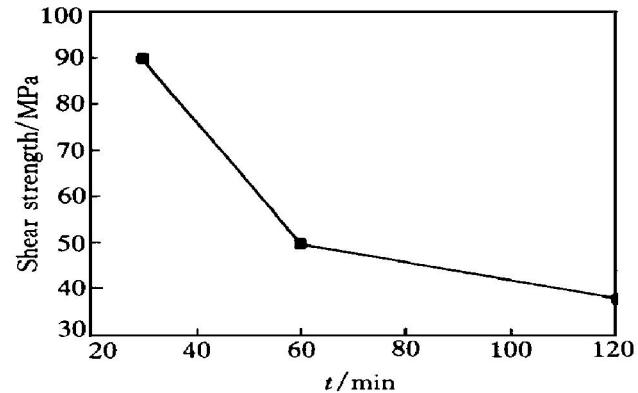
Fig. 4 XRD patterns of fracture surface
(a) -1123 K, 30 min; (b) -1173 K, 30 min;
(c) -1173 K, 60 min图 5 金属间化合物 CuTi₃ 的生长Fig. 5 Growth of intermetallic compound CuTi₃

图 6 TB2/Cu/TB2 界面剪切强度与保温时间的关系

Fig. 6 Relation between holding time and shear strength of TB2/Cu/TB2

比较严重。由于 Cu 与 Ti 的溶解度很低, 所以界面中的 Cu 与 Ti 主要以金属间化合物的形式存在。

界面上形成化合物是反应扩散的基本特征。界面的扩散反应历来是研究的重点, 且许多人的观点

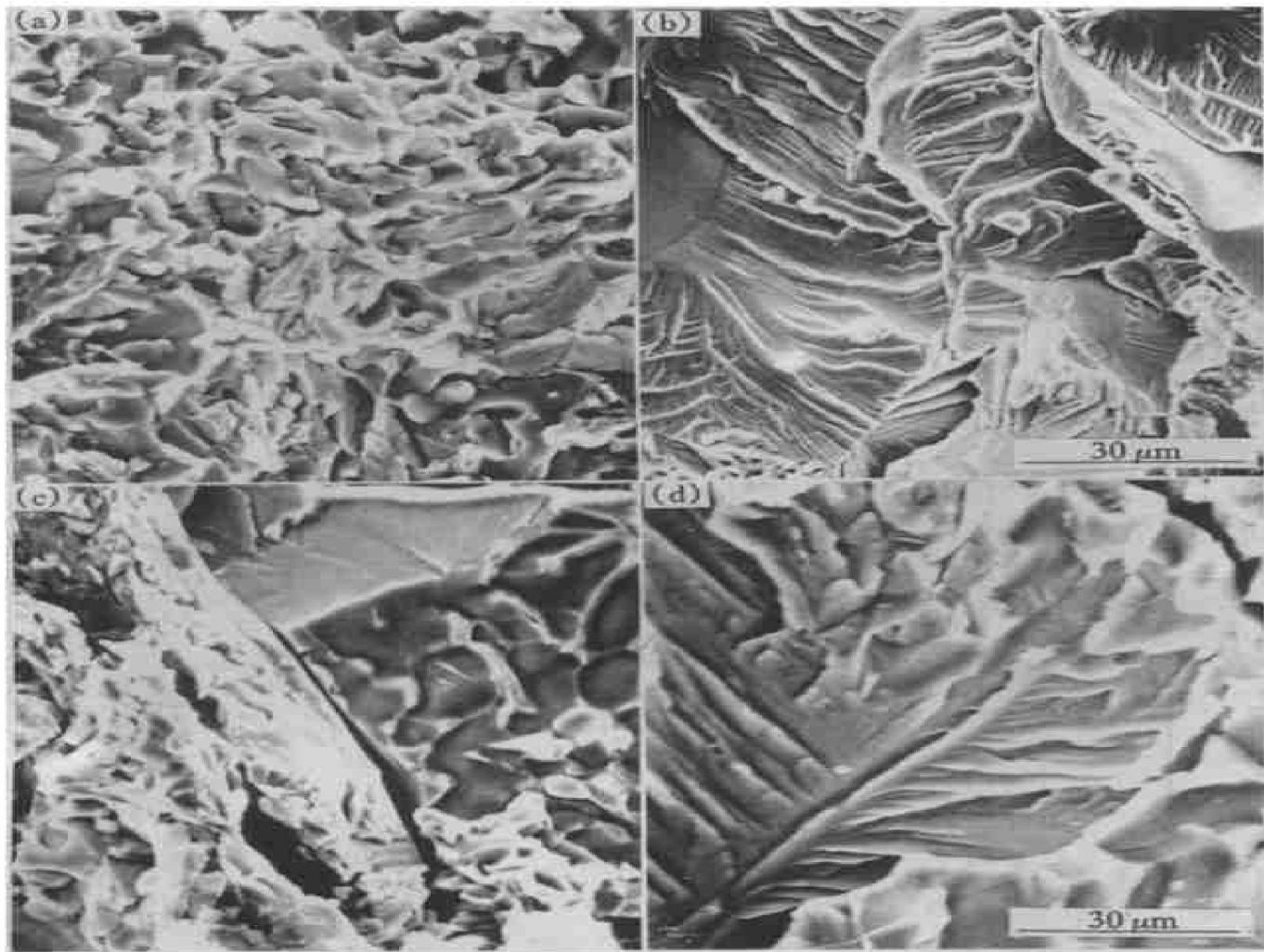


图 7 TB2/Cu/TB2 接头的断口微观形貌

Fig. 7 Fractographs of TB2/Cu/TB2 welding joint

(a) —Shiver form; (b) —Cleavage fracture; (c) —Crack; (d) —Fishbone form

也不尽相同。本系统的反应产物和过程与文献[3, 4]有所不同。在本次实验中，在 1123 K 进行扩散焊时，在界面处生成 Cu₃Ti₂；在 1173 K 进行扩散焊时，首先生成 CuTi，然后在 Ti 与 CuTi 的界面处生成 CuTi₃。

在扩散焊反应中能够生成哪些化合物及其生成的先后顺序问题是复杂的，应该从热力学和动力学的角度来考虑。系统中生成的化合物及其先后顺序与其生成焓有关，根据文献[6]所给的数据，CuTi 的生成焓最低，CuTi₃ 的生成焓次之，说明 CuTi 较 CuTi₃ 更易生成，这与本次实验中界面出现化合物的顺序是一致的。在文献[5]所提到的 Ti/Cu 扩散偶中，可得到 Cu₃Ti 及 Cu₃Ti₂，说明反应扩散的结果不仅与热力学因素有关，而且与动力学因素密切相关。界面上的浓度梯度及浓度显然也是一个重要的因素，浓度梯度是原子扩散的实际驱动力，也是影响原子扩散深度的主要因素之一，浓度则决定了金属间化合物的成分。本次实验中的

TB2/Cu/TB2 界面上，Cu 的浓度及其扩散速度不足以形成含 Cu 较高的 Cu₃Ti 及 Cu₃Ti₂ 相，因而产生了不同的结果。

Cu₃Ti₂ 为 Al₃Os₂ 型 tet 结构，CuTi 为 B11 型 bet 结构，CuTi₃ 为 fct 结构，这三者皆硬而脆。微裂纹可在 CuTi₃ 处形核长大，严重恶化了界面性能，是延长扩散焊时间后 TB2/Cu/TB2 界面剪切强度下降的主要原因。因此，控制 CuTi 和 CuTi₃ 的产生和生长应是后续工艺的首要考虑因素。

4 结论

- 1) TB2/Cu/TB2 在 1173 K 下进行扩散焊，界面区域的厚度由原始铜箔厚度的 40 μm 增至 100 μm 左右，扩散焊时间为 30 和 60 min 的界面区域宽度相差不大。

- 2) 在温度为 1123 K、扩散焊时间为 30 min 时，

TB2与Cu生成 Cu_3Ti_2 。在1173 K进行扩散焊, 首先生成 CuTi , 然后在 CuTi 与TB2的界面处生成 CuTi_3 。

- 3) CuTi_3 的生长遵循抛物线规律。
- 4) CuTi , Cu_3Ti_2 与 CuTi_3 都是硬而脆的相, 是界面性能恶化的根本原因。

REFERENCES

- [1] Safiullin R V and Lutfullin R Ya. Solid state joint formation of the titanium alloy VT6S under superplastic forming conditions [A]. In: Chokshi A E ed. ICSAM' 97 [C]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1997: 763~768.
- [2] YANG Yang(杨扬), ZHANG Xirong(张新明), LI Zheng-hua(李正华), et al. α -钛/低碳钢焊炸复合界面结合层内的绝热剪切现象 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1995, 5(2): 93.
- [3] LIN Zhao-rong(林兆荣), ZHANG Zhong-yuan(张中元) and HUANG Wei-dong(黄卫东). 超塑性状态下Ti6Al4V钛合金扩散连接研究 [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica(航空学报), 1992, 13(5): A288.
- [4] Lutfullin R Ya and Kaishev O A. Superplasticity and solid state bonding of materials [A]. In: Chokshi A E ed. ICSAM' 97 [C]. Switzerland: Trans Tech Publications Ltd, 1997: 681~686.
- [5] ZOU Yixin(邹一心), XUE Chong-mao(薛崇貌), KE Lirong(柯黎明), et al. 钛及钛合金扩散焊接结合区晶界形态及迁移行为的研究 [J]. Journal of Welding(焊接学报), 1986, 7(4): 167.
- [6] WANG Jin-you(王金友), GE Zhiming(葛志明) and ZHOU Bang-yan(周彦邦). Ti Alloy for Aerospace(航空用钛合金) [M]. Shanghai: Scientific & Technological Press, 1985: 108.
- [7] MAO Jian-ying(毛建英) and JIANG Yuan-qing(蒋元清). TB2钛合金的扩散焊 [A]. In: Proceedings of 7th National conference on Welding(第七届全国焊接学术会议论文集) [C], 1993: 125~128.
- [8] ZHAO Xihua(赵熹华), HAN Lijun(韩立军) and YANG Quan(杨泉). 钛合金和铜合金扩散焊接接合区形貌研究 [J]. Journal of Welding(焊接学报), 1997, (12): 12~16.
- [9] XU Le-ying(徐乐英), WANG Wen-bin(王文斌) and ZHUANG Yu-zhi(庄育智). Cu与NbTi之间扩散反应的研究 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1988, 24(4): B269~B274.
- [10] de Boer F R, Boom R, et al. Cohesion in Metals [M]. New York, 1998: 751.

Interfacial reaction of TB2/ Cu/ TB2 diffusion welding

ZHANG Kai-feng, WU Wei

National Defense S and T Key Laboratory of Metal Precision Hot Processing,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China

Abstract: The interfacial microstructure, the growth of reaction phases and the growth regularities of TB2 diffusion welding were analyzed by OM, SEM, XRD, EDS and EPMA, when Cu foil was employed as the sandwiched layer between two TB2 specimens. According to the binary phase diagram of Cu-Ti, the temperatures of diffusion welding were selected as 1123 and 1173 K, respectively. After diffusion welding for 30, 60 and 120 min with the diffusion welding pressure being 5 MPa, Cu and Ti reacted to form Cu_3Ti_2 , CuTi and CuTi_3 , respectively, all of which are hard and brittle, especially CuTi_3 makes the shear property of interface substantially degrade.

Key words: titanium alloys; copper foils; diffusion welding; interface

(编辑 袁赛前)