

TC4 钛合金与 316L 不锈钢感应钎焊接头的组织与性能

王宗科, 张贵锋, 张誉

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为降低钛合金与不锈钢钎焊的工艺成本与钎料成本,采用自主设计制备的 Cu-Mn-Ni 钎料,在低成本保护气氛氩气下对 TC4 钛合金与 316L 不锈钢进行感应钎焊,并从润湿性、接头显微组织与力学性能方面研究其可行性,揭示了界面反应的特征与机制。试验结果表明:钎料对 TC4 钛合金与 316L 不锈钢的润湿性优异,两侧接触角分别为 8° 、 12° 与 6° 、 7° ;在钎焊温度为 900 和 930 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1 min 后,接头处的显微组织为 $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/(\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$;在钎焊温度为 960 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 1 min 后,显微组织为 $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/\beta\text{Ti}+(\beta\text{Ti}+\text{FeTi})/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$;随着钎焊温度升高,接头的抗剪强度先增大后减小,钎焊温度为 930 $^{\circ}\text{C}$ 时,保温 1 min 后接头的抗剪强度达到最大值 155 MPa;断口分析表明 316L 不锈钢侧为接头的薄弱区域,断裂发生在 Fe-Ti 扩散层与临近的 Ti_2Cu 相内(900 和 930 $^{\circ}\text{C}$),或更厚更硬的 FeTi 扩散层内(960 $^{\circ}\text{C}$)。

关键词: 感应钎焊;钛合金;不锈钢;显微组织;抗剪强度

中图分类号: TG454 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202310015 **文章编号:** 0253-987X(2023)10-0153-10

Microstructure and Properties of Induction Brazing of TC4 Titanium Alloy/316L Stainless Steel Joint

WANG Zongke, ZHANG Guifeng, ZHANG Yu

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To reduce the cost of filler metals and the manufacturing process for brazing titanium alloy and stainless steel, a study was conducted on the induction brazing of TC4 titanium alloy and 316L stainless steel using Cu-Mn-Ni filler metal and low-cost argon protection. The feasibility of this approach was investigated based on wettability, joint microstructure, and mechanical properties, and the characteristics and mechanism of the interfacial reaction were examined. The results show that the filler metal exhibited excellent wettability with the contact angles of 8° , 12° and 6° , 7° on the surfaces of TC4 titanium alloy and 316L stainless steel, respectively. The brazed joint's microstructure was observed to consist of $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/(\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$ after being brazing at a low temperature of 900 $^{\circ}\text{C}$ and 930 $^{\circ}\text{C}$ for one minute. At a higher temperature of 960 $^{\circ}\text{C}$ for one minute, the microstructure was composed of $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/\beta\text{Ti}+(\beta\text{Ti}+\text{FeTi})/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$. With increasing brazing temperature,

收稿日期: 2023-01-09。 作者简介: 王宗科(1997—),男,硕士生;张贵锋(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 陕西省科技成果转化与推广计划-吸纳成果转化资助项目(2019CGXNG-026);西安交通大学材料表面技术创新团队资助项目(xtr0118008)。

网络出版时间: 2023-05-05

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20230505.0831.002.html>

the shear strength of the joint initially increased and then decreased. The maximum shear strength of 155 MPa was obtained at 930 °C for 1 minute. Fracture analysis indicated that the 316L stainless steel side was the weak area of the joint, with fractures occurring between the Fe-Ti diffusion layer and the adjacent Ti₂Cu at 900 °C and 930 °C, or within thicker and harder FeTi diffusion layer at 960 °C.

Keywords: induction brazing; titanium alloy; stainless steel; microstructure; shear strength

钛和钛合金是 20 世纪 50 年代发展起来的轻质高强耐蚀金属,已被广泛应用于航空航天、核工业以及能源化工等领域^[1-2],但由于加工难度高、价格昂贵且焊接性能差,限制了其在民用等领域的扩大普及^[3]。不锈钢强度高、易于加工、价格便宜且焊接性能好,但耐腐蚀性能却不及钛合金^[4]。因此,将不锈钢与钛合金焊接起来使用,可克服钛合金难加工、成本高的缺点,实现结构轻量化与长效防腐^[5]。然而,两者熔焊极易开裂,一是 Fe 在 Ti 中的溶解度极小,易形成 Fe-Ti 金属间化合物(FeTi、Fe₂Ti、FeTi₂),二是焊接接头残余热应力较大,三是在焊接快冷条件下易生成较硬的针状 αTi 和锯齿状 αTi^[6],进一步加剧了热应力的危害。

钎焊^[7]与搅拌摩擦钎焊^[8-9]均可用于异种金属的大面积搭接焊。目前有关钛合金与不锈钢钎焊的报道中,所用钎料以 Ag 基居多,其次是 Ti 基,而钎焊方法多为真空钎焊^[10-11]。Yang 等^[12]用 Ag_{70.5}Cu_{27.5}Ti₂ 钎料钎焊 TC4 钛合金与 316L 不锈钢,获得了高达 190 MPa 的抗剪强度。其研究表明:在较低温度下钎焊,接头内主要为塑性较好的 Ag 基固溶体,温度升高会加剧 Cu 向 TC4 基体中扩散,则 Ag 基固溶体将逐渐被 Ti-Cu 金属间化合物取代,导致接头硬度陡增而强度降低。为了缓解硬脆金属间化合物对接头强度的负面影响,Lee 等^[13]预先在纯 Ti 表面镀 Ag,用 Ag-28Cu 钎料钎焊 STS 不锈钢与镀银纯 Ti,发现 Ag 镀层阻止了 Ti 的溶解和扩散,抑制了接头中 Ti-Cu 金属间化合物的形成,且纯 Ti 侧生成了塑性较好的 TiAg 相,接头的抗拉强度最高可达 440 MPa。由于非晶钎料具有成分均匀、成形性好、熔点低^[14-15]的优点,Xia 等^[16]用 Ti_{37.5}Cu_{37.5}Zr_{12.5}V_{12.5}Ni_{12.5} 非晶钎料钎焊 TC4 钛合金与 316L 不锈钢,得到的抗剪强度最大值为 65 MPa,且发现 Ti 向不锈钢中扩散,形成了由 Fe₂Ti、τ+α(Fe,Cr)和 γ(Fe,Ni)构成的过渡区。同时,断裂分析表明裂纹在 Ti-Cu-Fe/Fe₂Ti 的界面萌生,并向 Fe₂Ti、τ+α(Fe,Cr)反应层内扩展。为了抑制 Fe-Ti 类金属间化合物的形成,已有高熵钎料与熔焊用

高熵焊丝的报道。朱瑞等^[17]用等摩尔分数的 Ti-Zr-Hf-Cu-Ni 高熵钎料钎焊 TC4 钛合金 316L 不锈钢,得到的抗剪强度最高为 205 MPa,且研究结果表明,高熵钎料的迟滞扩散效应抑制了钎缝内 FeTi 层的形成。在钛合金与钢熔焊用焊材开发方面,徐锦锋等与翟秋亚等报道了多种高熵焊材,如 Ti-Fe-Cu-Ni-X(X=Al、V、Cr、Co)^[18-19]。此外,为降低热应力,Chu 等^[20]和罗海龙等^[9]分别报道了在 Ti/Fe 的界面引入 Cu-Nb 与 Cu 中间层的研究方法。

钛合金与不锈钢钎焊的关键在于钎料的选择。现阶段,Ag 基钎料使用最多,其钎焊温度低(720~950 °C),接头内脆性金属间化合物较少,且钎缝中存在大量 Ag 基固溶体,热应力危害小,接头强度较高,但贵金属 Ag(约 5 000 元/kg)用量多,成本较高。Ti 基钎料应用较为广泛,接头内易形成硬脆的 Fe-Ti 金属间化合物,导致接头强度不高^[16],另外 Ti 基钎料制备困难,常用非晶箔材价格昂贵(高达 20 000 元/kg)。本文所开发的 Cu-Mn-Ni 系钎料,不含稀有金属元素与贵金属元素,且对钛合金与不锈钢的润湿性优异。而且,钎焊时通过感应电源加热和低成本氩气保护,无需真空,操作简便,是一种经济且高效的钎焊方案。采用上述方案,本文从润湿性、接头组织与力学性能等方面研究了 Cu-Mn-Ni 钎料钎焊 TC4 钛合金与 316L 不锈钢的可行性,并阐明了其界面反应的特征与机制。

1 试验及方法

试验母材采用市售厚度均为 3 mm 的 TC4 钛合金和 316L 不锈钢,成分如表 1 所示。钎料采用自研的 Cu-Mn-Ni 改进型专利钎料箔带(Cu-30Mn-8Ni-Si-B),厚度为 30 μm,通过急冷甩带工艺加工而成。

表 1 母材的化学成分

母材	质量分数/%							
	Cr	Ni	Mo	Mn	Al	V	Ti	Fe
316L	16.74	10.26	2.26	1.20	0.03			余量
TC4					6.05	3.92	余量	

为探究使用 Cu-Mn-Ni 钎料钎焊 TC4 钛合金与 316L 不锈钢的可行性,参照标准 GB/T 11364—2008,在焊前采用座滴法评价其对母材的润湿性。首先,将 TC4 钛合金和 316L 不锈钢母材加工成尺寸为 15 mm×15 mm×3 mm 的小型板状试样,之后用 1 000 # 砂纸打磨母材试样表面,最后置于无水乙醇中经超声清洗 10 min。取 0.1 g 钎料置于板状母材试样中心位置,采用高频感应电源加热和氩气保护,加热温度和保温时间分别为 1 000 ℃ 和 1 min。通过测量钎料液滴边缘与母材试样的接触角,观察界面组织以评价其对母材的润湿性。

钎焊前将钎料预置于 TC4 钛合金试块与不锈钢试块之间进行装配,如图 1 所示。接着,将装配完毕后的试样放入图 2 所示的钎焊装置中,预先通入流动氩气,待装置内空气排出后开始升温,达到钎焊温度后保温一定时间。试验中,设置钎焊温度 T 分别为 900、930 和 960 ℃,保温时间为 1 min。

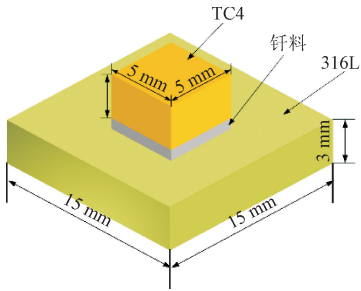


图 1 钎焊试样示意图
Fig. 1 Schematic diagram of brazing sample

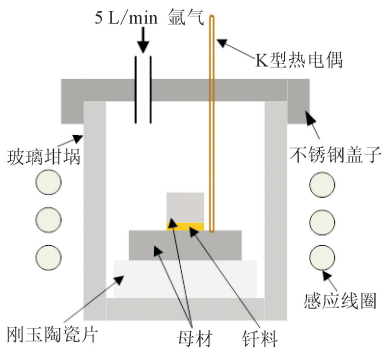


图 2 钎焊装置示意图
Fig. 2 Schematic diagram of brazing device

采用图 3 所示装置^[21]测试接头的室温抗剪强度,加载速率为 0.5 mm/min,每个工艺参数下测试 3 个接头。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱

(EDS)观察分析钎料润湿结果、接头组织和元素分布以及断口形貌,使用显微硬度计测试接头的显微硬度,外加载荷为 0.98 N,保压 15 s,测试点间距为 30 μm。

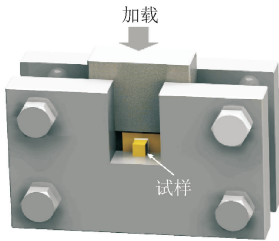


图 3 抗剪测试装置示意图^[21]
Fig. 3 Schematic diagram of shear test apparatus^[21]

2 结果与讨论

2.1 钎料的润湿性评价

图 4 给出了座滴法测试 Cu-Mn-Ni 钎料对 TC4 钛合金和 316L 不锈钢的润湿结果。图 4(a)为钎料在两种母材表面铺展的俯视图,可以看出钎料液滴呈球冠状铺展在两种母材表面,说明该钎料对两种母材均表现出良好的润湿铺展性。图 4(b)和(c)给出了钎料在两种母材表面铺展的横截面图,可以看出钎料与 TC4 钛合金和 316L 不锈钢的界面结合致密,测量后得到两侧的接触角分别为 8°、12°与 7°、6°,均小于文献报道的 20°^[11],能满足工程一般要求,故使用该钎料钎焊 TC4 钛合金和 316L 不锈钢具备可行性。值得注意的是,TC4 钛合金发生了显著的溶解反应,深度达 0.4 mm,这源于加热温度超过了 Ti-Cu 的共晶温度。而钎料与 316L 不锈钢的界面非常平直,说明钎料与不锈钢的反应能力较 TC4 钛合金稍差。

图 4(d)和(e)分别为钎料在 TC4 钛合金和 316L 不锈钢界面处的高倍组织形貌,表 2 为图 4 中各点的 EDS 点扫描结果。从图 4(d)中可以看出,近 TC4 钛合金母材侧存在着厚度为 5 μm 的反应层,EDS 点扫 A 点显示:该层中 Ti 的摩尔分数达 69.7%,Cu 的摩尔分数达 10.6%,Mn 的摩尔分数达 7.4%,可判定其为 βTi,这是因为 Ti 在 1 000 ℃ 时可溶解 13%摩尔分数的 Cu 和 25%摩尔分数的 Mn^[22],当钎料熔化后,Cu、Mn 元素通过扩散进入 TC4 钛合金母材,而 Cu、Mn 作为 βTi 稳定元素能够降低 βTi→αTi 的转变温度(882 ℃),并保持 βTi

的稳定性^[23],因此反应层确定为 βTi 。在反应层上方,凝固钎料的内部析出了大量白色块状相和少量灰色粒状相,EDS 点扫描显示,块状相(B 点)和粒状相(C 点)中主要元素都为 Ti,而块状相中 Cu、Mn、Ni 元素的含量更高。显然,TC4 钛合金向液态钎料内发生了溶解,导致液相的成分由富 Cu 基变为富 Ti 基,而高温下 Cu 在 Ti 中的溶解度较高,优先生成 βTi ,降温过程中 Cu 在 Ti 中的溶解度降低,从而析出了 Ti_2Cu ,因此块状相为 $(\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu})$,粒状相为 βTi 。图 4(e)为钎料与 316L 不锈钢界面处的高倍组织形貌,结合 EDS 点扫 D 点结果可知,大部分凝固钎料以 $(\text{Cu},\gamma\text{Mn})$ 固溶体的形式结晶析出。此外,根据 EDS 点扫 E 点结果,少量富 Mn 相以 $v(\text{Mn},\text{Si})$ 的形式出现在晶界。在钎料内部以及近 316L 不锈钢界面处,结晶出了形状规则的深色相,EDS 点扫 F、G 点后显示:Fe、Mn 为其主要元素,结合 Fe-Mn 二元相图分析^[22],确定该析出相为 $\alpha\text{Fe}+\gamma(\text{Fe},\text{Mn})$ 。析出相中 Mn 的摩尔分数接近 19%,表明 316L 不锈钢基体被液态钎料溶解,然后在降温时析出。此外,EDS 点扫 H 点显示:316L 不锈钢表层扩散影响区的成分与上述深色结晶相相近,表明 Mn 元素扩散进入了 316L 不锈钢中,这将有利于钎料润湿 316L 不锈钢母材。

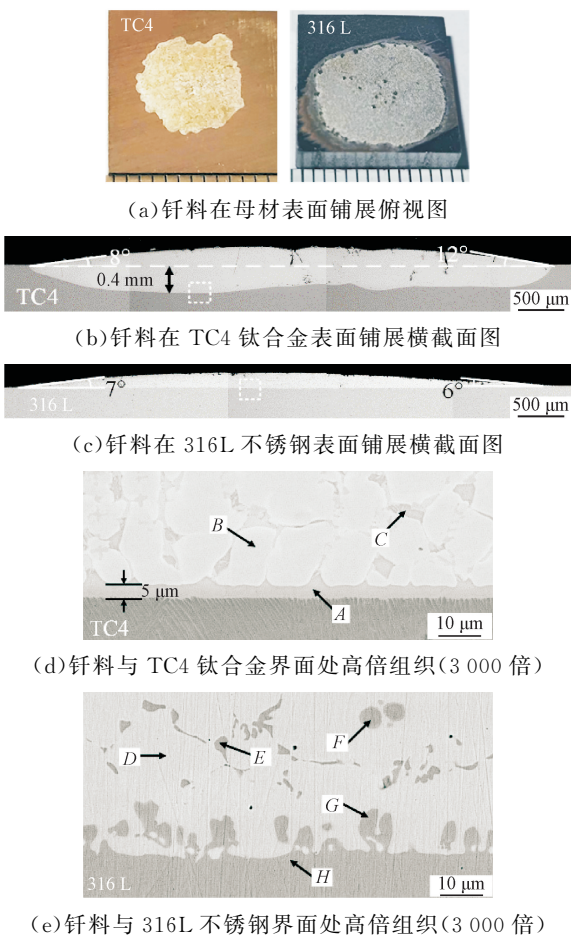


图 4 座滴法测试润湿性能结果

Fig. 4 Wettability results by sessile drop test

表 2 图 4 中各点的 EDS 点扫描结果

Table 2 EDS point scanning results of points in Fig. 4

位置	摩尔分数/%									推测相
	Ti	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Si	Al	V	
A	69.7		10.6	7.4		1.6		7.1	3.6	βTi
B	52.7		19.4	16.2		3.6		5.4	2.7	$\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$
C	66.7		13.2	7.0		2.2		7.5	3.4	βTi
D		4.0	56.9	27.7		11.4				$(\text{Cu},\gamma\text{Mn})$
E		2.8	15.2	35.2	1.3	26.5	19.0			$v(\text{Mn},\text{Si})$
F		45.9	3.8	18.4	14.9	8.0	9.0			$\alpha\text{Fe}+\gamma(\text{Fe},\text{Mn})$
G		46.4	5.0	18.9	11.5	11.5	6.7			$\alpha\text{Fe}+\gamma(\text{Fe},\text{Mn})$
H		51.2	5.8	18.5	13.2	11.3				$\alpha\text{Fe}+\gamma(\text{Fe},\text{Mn})$

2.2 接头显微组织及元素分布

钎焊温度 930 ℃、保温 1 min 后接头的显微组织背散射(BSE)照片如图 5 所示,表 3 为图 5 中各点的 EDS 点扫描结果。从图 5(a)低倍照片可见,即使不施加钎焊压力,靠上方 TC4 钛合金块的自重也可实现润湿,且钎缝的组织致密,部分液相被挤出形成了钎角。钎缝中心区域高倍组织形貌如图 5(b)

所示,可以看出钎缝与两侧母材的界面结合完好。根据组织形态特点,将接头分为 4 个区域:靠近 TC4 钛合金侧的扩散层 I 与扩散层 II、钎缝中心区域 III 和靠近 316L 不锈钢侧的扩散层 IV。扩散层 I 中出现了白色块状晶界相和灰色粒状基体相,EDS 点扫 A 点显示:Cu 元素主要出现在晶界相中,另外还含有少量 βTi 稳定元素 Mn 和 Ni。而 EDS 点扫

B 点显示:基体相中 V 含量低于晶界相,且不含 Cu、Mn、Ni 元素,因此可以确定晶界相为 βTi ,基体相为 αTi 。扩散层 II 的厚度约为 $25\text{ }\mu\text{m}$,通过 EDS 点扫 C 点,分析其由 βTi 构成,同时该层含有少量 Cu、Mn、Ni 元素,体现了钎料中元素向 TC4 钛合金基体中的扩散特征。由图可见,扩散层 I 和 II 的组织构成存在差异,是因为扩散层 II 距离钎缝中心更近,钎料中元素尤其是 Cu 元素的扩散程较短,更易形成 βTi 。区域 III 为自上而下生长的结晶组织,厚度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,由深色 III_U 层和灰色柱状 III_D 层构成。通过 EDS 点扫 D 点得知,III_U 层为 $\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$ 组织且含有少量 Fe、Cr 元素,表明 316L 不锈钢已发生了溶解。EDS 点扫 E 点显示:III_D 层中主要元素为 Ti 和 Cu,摩尔分数之比接近 2:1,结合 Ti-Cu 相图^[21]可以确定该层为 Ti_2Cu ,此时 Ti 已成为区域 III 中的主要元素,表明 TC4 钛合金发生了显著溶解,导致钎缝由 Cu 基变为 Ti 基。扩散层 IV 由 IV_U 层和 IV_D 层构成,IV_U 层厚约 $1\text{ }\mu\text{m}$,EDS 点扫 F 点显示其主要元素为 Fe 和 Ti,原子比接近 1:1,结合 Ti-Fe 相图可以确定 IV_U 层为 FeTi 金属间化合物。FeTi 相的形成表明,Fe 和 Ti 元素在浓度梯度的作用下于界面处发生互相扩散,Fe 元素向液态钎料中发生了溶解扩散,使得 316L 不锈钢侧金属液中的 Fe 含量增加,在达到一定数值后凝固形成了 FeTi 相。结合 EDS 点扫 G 点结果,可以确定扩散层 IV_D 为 γFe 扩散层,同时该层含少量 Ti、Mn 元素,表明 Ti、Mn

元素能扩散入 316L 不锈钢基体中。综上所述,钎焊温度 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 、保温 1 min 后接头的组织构成为 $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/(\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$ 。值得注意的是,TC4 钛合金侧界面完好,而 316L 不锈钢侧分段则出现了显微裂纹,是因为钎料所含 Cu、Mn、Ni 作为 βTi 稳定元素,使 TC4 钛合金侧的组织变为塑性较好的 βTi ,焊接后该处的界面结合良好;而在 316L 不锈钢侧界面处,则形成了 FeTi 金属间化合物层,由于热应力作用层内萌生了平行于界面的显微裂纹,部分裂纹更易扩展入上侧的结晶 Ti_2Cu 相内,而不易扩展入塑性较好的 γFe 层内。所以,316L 不锈钢母材侧应为接头的薄弱区域。

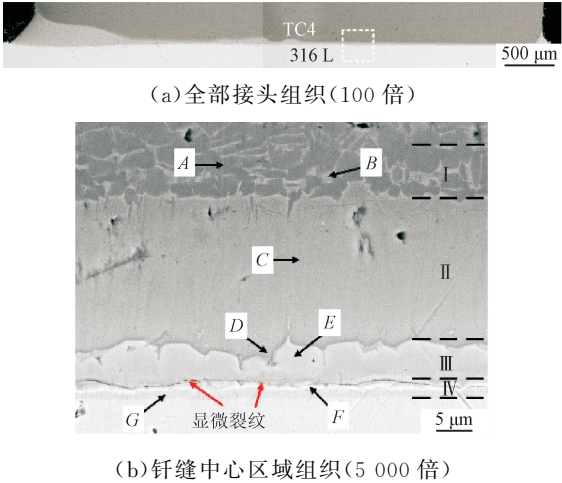


图 5 钎焊温度 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 min 接头的显微组织
Fig. 5 Microstructure of brazed joint at $930\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 min

表 3 图 5 中各点的 EDS 点扫描结果
Table 3 EDS point scanning results of points in Fig. 5

位置	摩尔分数/%								推测相
	Ti	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Al	V	
A	90.5						8.0	1.5	αTi
B	81.7		3.8	1.7		1.0	8.5	3.3	βTi
C	76.5	1.0	6.0	3.0		1.8	8.0	3.7	βTi
D	66.2	3.2	14.5	5.8	0.7	2.6	7.0		$\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$
E	49.7	7.8	23.0	7.2	1.0	4.7	4.7	1.9	Ti_2Cu
F	37.9	32.0	8.0	4.4	5.5	8.0	2.9	1.3	FeTi
G	3.4	64.7		1.7	26.4	3.8			γFe

为探究钎焊温度对接头组织的影响,图 6 和图 7 分别给出了保温时间为 1 min ,钎焊温度为 900 和 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 时接头的 BSE 显微组织形貌。表 4 和表 5 分别为图 6 和图 7 中各点的 EDS 分析结果。从图 6(a)的低倍照片可以看出,当钎焊温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时

接头两侧母材溶解不均匀,左侧多而右侧较少,且由于温度较低、保温时间较短,钎缝附近的母材溶解不充分,形成了润湿不良的空洞缺陷。图 6(b)为钎缝中心区域高倍组织形貌,结合表 4 中结果可知,钎焊温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时,接头的组织构成与 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 相类似,

均由 TC4/($\alpha + \beta$) Ti/ β Ti/(β Ti + Ti₂Cu) + Ti₂Cu/FeTi/ γ Fe/316L 构成,且显微裂纹同样出现在结晶 Ti₂Cu 相和相邻的 FeTi 层内。钎焊温度为 960 ℃ 时,接头的低倍组织形貌如 7(a)所示,可以看出接头界面结合完好,钎缝较厚且分布均匀。放大钎缝中心区域如图 7(b)所示,钎缝中心呈粗大共晶组织特征,溶解反应剧烈,总厚度剧增至 150 μ m。继续放大近 316L 不锈钢侧如图 7(c)所示,钎缝中形成了由白色相和灰色相组成的粗大共晶组织,EDS 点扫 A 点显示:白色相中主要元素为 Ti、Fe、Cu,结合 Ti-Fe-Cu 三元相图^[24]分析,确定白色相为 β Ti + FeTi。显然,温度升高加剧了 Fe 向钎料内溶解,凝固过程中由于 Ti-Fe 混合焓变化量比 Ti-Cu 大^[25],因此优先反应生成了 FeTi 相(非此前的 Ti₂Cu 相)。EDS 点扫 B 点表明:灰色相中 Fe、Cu 的含量虽低于白色相,但仍维持在较高水平,由于 Fe、Cu 为 β Ti 稳定元素,可确定该物相为 β Ti。316L 不锈钢侧的扩散层也由两层构成,上方扩散层的厚度约为 5 μ m,EDS 点扫 C 点显示:其主要元素为 Ti、Fe,摩尔分数之比接近 1 : 1,从而确定该层为 FeTi 金属间化合物。结合 EDS 点扫 D 点结果可知,在 FeTi 层下方形成了 γ Fe 扩散层,厚度约为 5 μ m。因此,钎焊温度为 960 ℃ 时

的接头组织构成 TC4/($\alpha + \beta$) Ti/ β Ti/ β Ti + (β Ti + FeTi)/FeTi/ γ Fe/316L,此时接头的脆性特征明显,在 FeTi 结晶相和 FeTi 扩散层间与层内均出现了多条平行于界面的裂纹,这是因为在此温度下钎焊,Fe、Ti 元素向钎料内的溶解加剧,钎缝内生成了粗大的 FeTi 相,且靠近 316L 不锈钢界面形成了 FeTi 扩散层,在热应力作用下层内萌生了多条平行裂纹,并扩展入结晶 FeTi 相内,最终在结晶 β Ti 相中停止扩展。

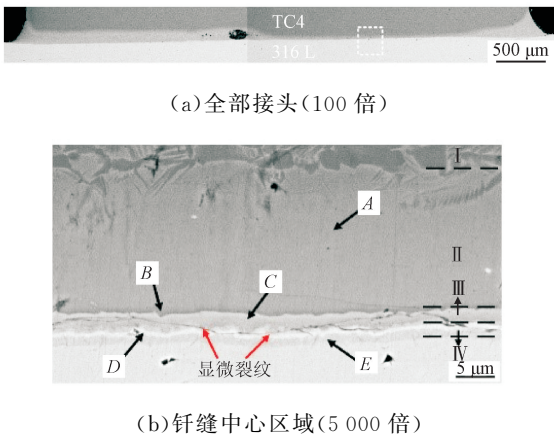


图 6 钎焊温度 900 ℃ 下保温 1 min 接头的显微组织
Fig. 6 Microstructure of brazed joint at 900 ℃ for 1 min

表 4 图 6 中各点的 EDS 点扫描结果
Table 4 EDS point scanning results of points in Fig. 6

位置	摩尔分数 / %								推测相
	Ti	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Al	V	
A	68.2	2.0	8.9	7.9		1.7	7.9	3.4	β Ti
B	60.0	3.0	18.2	6.6		4.0	5.7	2.5	β Ti + Ti ₂ Cu
C	51.2	7.0	23.9	6.0	1.0	5.4	4.0	1.5	Ti ₂ Cu
D	40.0	32.0	10.0	6.6	5.4	4.0		2.0	FeTi
E	3.4	64.7		1.7	26.4	3.8			γ Fe

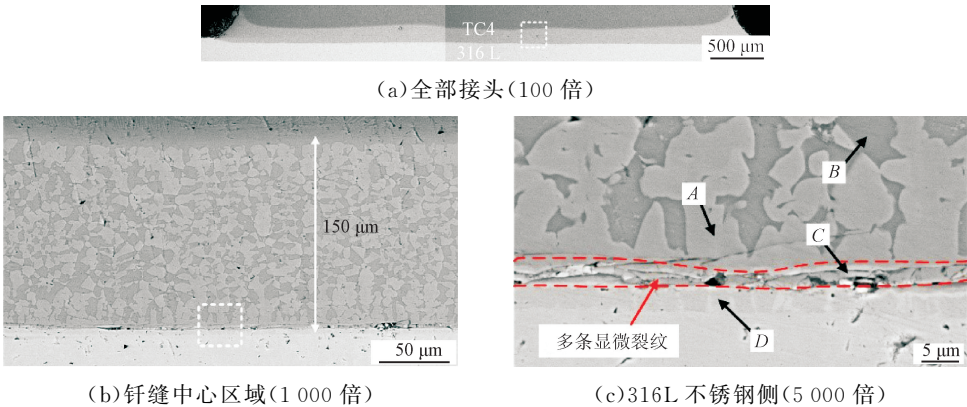


图 7 钎焊温度 960 ℃ 下保温 1 min 接头的显微组织
Fig. 7 Microstructure of brazed joint at 960 ℃ for 1 min

表 5 图 7 中各点的 EDS 点扫描结果

Table 5 EDS point scanning results of points in Fig. 7

位置	摩尔分数/%								推测相
	Ti	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Al	V	
A	52.8	17.8	10.6	4.3	3.2	4.6	5.0	1.7	β Ti+FeTi
B	63.2	9.3	6.0	3.8	3.5	2.5	6.0	2.2	β Ti
C	41.1	32.7	4.8	3.0	8.4	5.3	3.7	1.0	FeTi
D	2.5	64.2		1.5	23.8	5.7	1.3	1.0	γ Fe

2.3 接头力学性能

不同钎焊温度下、保温 1 min 后接头的显微硬度分布如图 8 所示。可见随着钎焊温度升高,TC4 钛合金和 316L 不锈钢母材的硬度变化均不明显,分别为 360 和 210 HV。但在钎焊温度为 900 和 930 ℃时,由于钎缝中生成了较硬的 Ti_2Cu 相,其硬度要明显高于母材,约为 500 HV。当钎焊温度为 960 ℃

时,由于结晶 FeTi 相的硬度高于 Ti_2Cu 相,钎缝的硬度最高可达 600 HV,且高硬度值分布范围最宽。在靠近 316L 不锈钢侧,硬度陡降并基本保持不变,表明钎料对 316L 不锈钢的溶解反应不及 TC4 钛合金剧烈。

为了探究钎焊温度对 TC4 钛合金与 316L 不锈钢力学性能的影响,图 9 给出了不同钎焊温度下、保温 1 min 后接头的抗剪强度。如图所示,随着温度升高,接头的抗剪强度先增大后减小,当钎焊温度为 930 ℃时,抗剪强度达最大值 155 MPa,与文献[10-11]报道的数值大致相同。结合上文分析,此温度下接头中无润湿不良缺陷,且 TC4 钛合金侧界面结合良好,因而抗剪强度较高。此外,本文使用的 Cu-Mn-Ni 系钎料不含 Ti 元素,接头中的 FeTi 扩散层只能依靠 TC4 钛合金母材的溶解形成,因而 FeTi 层厚度较薄,约为 1 μm ,远低于文献报道的 10~30 μm ^[16]。与此同时,波浪状的 FeTi 薄层也在一定程度上避免了应力集中,提高了接头的抗剪强度。钎焊温度较低(900 ℃)时,钎缝的冶金结合变差,中心区域出现了润湿不良缺陷,导致抗剪强度降低至 85 MPa。当钎焊温度为 960 ℃时,接头的抗剪强度最低,这是因为温

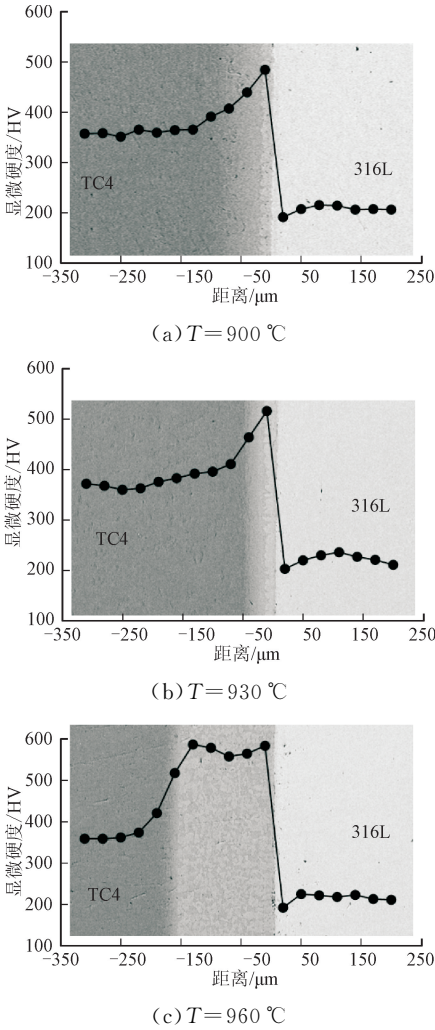


图 8 不同钎焊温度下保温 1 min 接头的显微硬度分布
Fig. 8 Microhardness distribution of joints at different brazing temperatures for 1 min

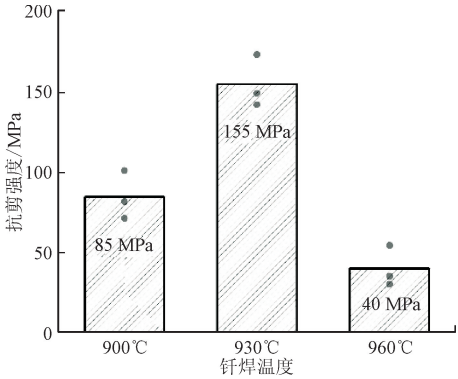
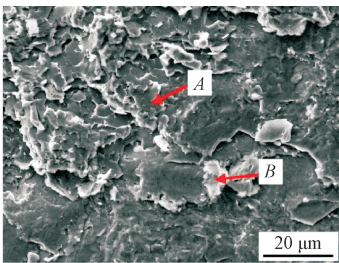


图 9 不同钎焊温度下保温 1 min 接头的抗剪强度
Fig. 9 Shear strength of joints at different brazing temperature for 1 min

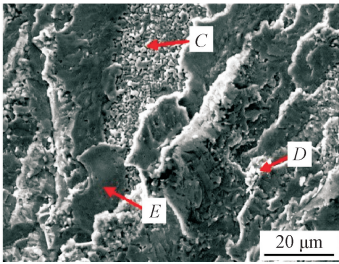
度升高加快了接头两侧母材的溶解,使得钎缝明显增厚,尤其是 316L 不锈钢开始大幅溶解,使钎缝中结晶 Ti_2Cu 相转变为更硬更厚的 FeTi 相,同时 FeTi 扩散层也增厚,这都加剧了热应力危害,导致多条平行微裂纹在 FeTi 层内萌生扩展,抗剪强度降至最低值 40 MPa。

2.4 接头断裂分析

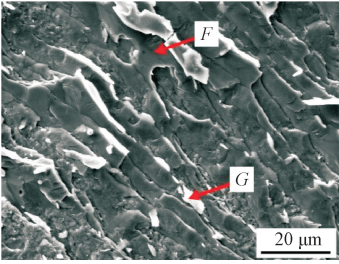
不同钎焊温度下、保温 1 min 接头的 SEM 断口形貌如图 10 所示。表 6 为图 10 中各点的 EDS 点扫描结果。由图可见,当钎焊温度为 900 $^{\circ}\text{C}$ 时,断口相对平滑,局部可以观察到解理台阶,EDS 点扫 A、B 点表明,断口处有 Ti_2Cu 、 FeTi 相的存在。当温度为 930 $^{\circ}\text{C}$ 时,微小起伏与解理台阶并存于断口处,EDS 点扫 C、D、E 点显示断口处有 γFe 、 Ti_2Cu 和 FeTi 相存在,可以判断断裂发生在 316L 不锈钢侧的 FeTi 、 γFe 扩散层与结晶 Ti_2Cu 相内。在 960 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下,断口出现多条平行裂纹且断裂路径光滑平整,呈现为典型的脆性断裂,EDS 点扫 F、G 点显示断口有 FeTi 相,可以判断断裂位于 316L 不锈钢侧的 FeTi 层和结晶 FeTi 相内。以上观测结果表明,断裂主要发生在 316L 不锈钢侧,这与前文得到该处为接头薄弱区域的结论相吻合。



(a) $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$



(b) $T=930\text{ }^{\circ}\text{C}$



(c) $T=960\text{ }^{\circ}\text{C}$

图 10 不同钎焊温度下保温 1 min 接头的断口形貌
Fig. 10 Fracture morphology of brazed joints at different brazing temperature for 1 min

表 6 图 10 中各点的 EDS 点扫描结果
Table 6 EDS point scanning results of points in Fig. 10

位置	摩尔分数/%								推测相
	Ti	Fe	Cu	Mn	Cr	Ni	Al	V	
A		51.3	25.0	11.0		5.0	6.0	1.7	Ti_2Cu
B	33.0	34.8	2.3	16.0	9.0	3.0	1.9		FeTi
C	6.3	56.0	1.8	10.3	21.6	4.0			γFe
D	55.5	5.0	20.9	9.0		6.0	1.6	2.0	$\text{Ti}_2\text{Cu}+\beta\text{Ti}$
E	38.9	33.6	3.5	12.0	10.0	2.0			FeTi
F	44.6	21	10.5	7.0	4.7	6.0	5.0	1.2	$\text{FeTi}+\beta\text{Ti}$
G	39.6	33.0	6.4	5.2	6.4	6.4	2.0	1.0	FeTi

根据接头的显微组织、力学性能和断口形貌,归纳出不同钎焊温度下保温 1 min 接头的断裂模型,如图 11 所示。由图可见,当钎焊温度较低时(900 和 930 $^{\circ}\text{C}$),接头的断裂方式相类似。316L 不锈钢侧 FeTi 扩散层的硬度最高,而钎缝中共晶 Ti_2Cu 相的硬度次之。在热应力作用下, FeTi 层内萌生出

断续的显微裂纹,并局部扩展入较厚的结晶 Ti_2Cu 相内,但不易扩展入塑性较好的 γFe 相内。抗剪切试验中,裂纹在 FeTi 层和结晶 Ti_2Cu 相的界面之间萌生,向前扩展时遇到平行于界面的断续显微裂纹,并继续向 FeTi 层内扩展,由于 FeTi 薄层呈起伏波浪状,裂纹会穿过 FeTi 层向上方的 Ti_2Cu 相和

下方的 γFe 层中扩展,扩展速率逐渐降低。由于 γFe 相的塑韧性较好且具有一定止裂能力,因此大部分裂纹出现在 FeTi 层和共晶 Ti_2Cu 相中。当钎焊温度较高时($960\text{ }^\circ\text{C}$),钎缝中更硬脆的结晶 FeTi 相代替了 Ti_2Cu 相,同时 FeTi 扩散层内萌生了多条平行裂纹,并扩展入上方结晶的 FeTi 凝固组织内,抗剪切试验时,裂纹继续向 FeTi 层间扩展,直至完全断裂失效。

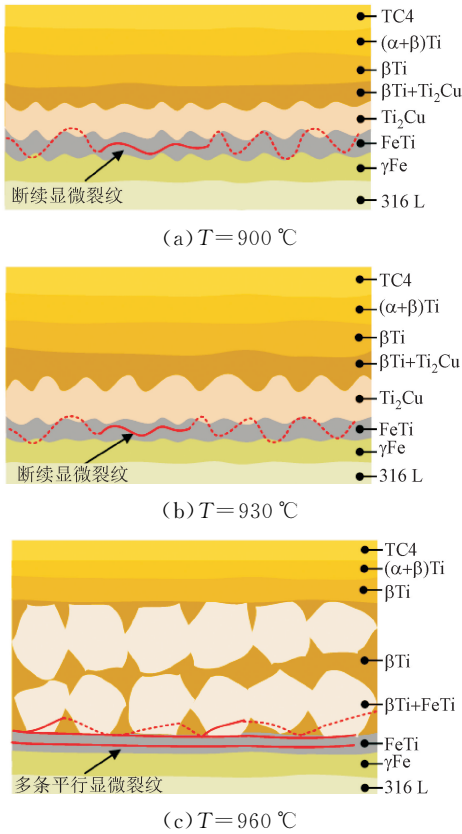


图 11 不同钎焊温度下保温 1 min 接头的断裂模型
Fig. 11 Fracture model of joints at different brazing temperature for 1 min

3 结 论

(1)使用 Cu-Mn-Ni 钎料钎焊 TC4 钛合金与不锈钢具备可行性。座滴法测试结果表明:钎料对两种母材润湿性优异;在钎焊温度 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 下保温 1 min,得到的抗剪强度最大值为 155 MPa 。

(2)在不同钎焊温度下保温 1 min,钎缝可由 Cu 基变为 Ti 基,TC4 钛合金侧形成了 $(\alpha+\beta)\text{Ti}$ 、 βTi 扩散层,316L 不锈钢侧形成了 FeTi 、 γFe 扩散层。钎焊温度为 900 和 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 时的接头组织相类似,由 $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/(\beta\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu})+\text{Ti}_2\text{Cu}/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$ 构成;钎焊温度为 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 时,钎缝增厚且

呈粗大共晶特征,接头的组织构成为 $\text{TC4}/(\alpha+\beta)\text{Ti}/\beta\text{Ti}/\beta\text{Ti}+(\beta\text{Ti}+\text{FeTi})/\text{FeTi}/\gamma\text{Fe}/316\text{L}$ 。

(3)热应力作用下的显微裂纹存在于 316L 不锈钢侧,裂纹扩展路径与金属间化合物层的厚度和硬度相关。钎焊温度为 900 和 $930\text{ }^\circ\text{C}$ 时,接头内 FeTi 金属间化合物层较薄,裂纹主要在 FeTi 层和共晶 Ti_2Cu 相内扩展,局部扩展入 γFe 扩散层内。钎焊温度为 $960\text{ }^\circ\text{C}$ 时,更厚更硬的 FeTi 层内部萌生了多条平行裂纹,而钎缝中的结晶 FeTi 相代替了 Ti_2Cu 相,裂纹甚至扩展进入粗大的共晶 FeTi 相中。

参考文献:

[1] 李毅,赵永庆,曾卫东. 航空钛合金的应用及发展趋势 [J]. 材料导报, 2020, 34(z1): 280-282.
LI Yi, ZHAO Yongqing, ZENG Weidong. Application and development of aerial titanium alloys [J]. Materials Reports, 2020, 34(z1): 280-282.

[2] 赵永庆,葛鹏,辛社伟. 近五年钛合金材料研发进展 [J]. 中国材料进展, 2020, 39(7): 527-534.
ZHAO Yongqing, GE Peng, XIN Shewei. Progresses of R&D on Ti-alloy materials in recent 5 years [J]. Materials China, 2020, 39(7): 527-534.

[3] LI Hongguang. Analysis of porosity in welding of titanium alloy [C]//2020 3rd International Conference on Electron Device and Mechanical Engineering (ICEDME). Piscataway, NJ, USA: IEEE, 2020: 486-489.

[4] ZHANG Wenjun, LIU Fenggang, LIU Lixin, et al. Effect of grain size and distribution on the corrosion behavior of Y_2O_3 dispersion-strengthened 304 stainless steel [J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103723.

[5] 李帅,夏月庆,王星星,等. 钛合金/钢异种材料熔化焊研究现状 [J]. 材料导报, 2022, 36(14): 184-190.
LI Shuai, XIA Yueqing, WANG Xingxing, et al. Research status for the fusion welding between titanium alloy and steel [J]. Materials Reports, 2022, 36(14): 184-190.

[6] 李继红,谢威威,杨军,等. 钛/钢复合板熔化焊接头的组织和性能 [J]. 金属热处理, 2016, 41(5): 48-51, 52.
LI Jihong, XIE Weiwei, YANG Jun, et al. Microstructure and properties of melting welded joint of Ti/steel composite plates [J]. Heat Treatment of Metals, 2016, 41(5): 48-51, 52.

[7] 刘阳,张贵锋,王士元. 钛合金与不锈钢异种金属钎焊的研究进展 [J]. 焊管, 2019, 42(3): 1-7.
LIU Yang, ZHANG Guifeng, WANG Shiyuan.

- Research progress on dissimilar metal brazing of titanium alloy and stainless steel [J]. *Welded Pipe and Tube*, 2019, 42(3): 1-7.
- [8] ZHANG Guifeng, SU Wei, ZHANG Jianxun, et al. Friction stir brazing: a novel process for fabricating Al/steel layered composite and for dissimilar joining of Al to steel [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2011, 42(9): 2850-2861.
- [9] 罗海龙, 张敏, 褚巧玲, 等. T2-TA1 搅拌摩擦钎焊接头显微组织及结合机理分析 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2019, 42(3): 12-16.
- LUO Hailong, ZHANG Min, CHU Qiaoling, et al. Microstructure and bonding mechanism of friction stir brazing T2-TA1 lap joint [J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2019, 42(3): 12-16.
- [10] YAO Yujie, HAN Yong, ZHANG Kaiyu, et al. The dependence of fracture mode on interfacial microstructure in TA1 pure titanium/AgCuNi/304 stainless steel vacuum brazed joints [J]. *Vacuum*, 2022, 203: 111318.
- [11] 夏月庆. Ti-Cu 基钎料设计及钛合金/不锈钢真空钎焊机理研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2020.
- [12] YANG Mei, WU Xin, GONG Xiufang, et al. Interfacial microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy/316L stainless steel joint brazed with Ag_{70.5}Cu_{27.5}Ti₂ filler metal [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2021, 74(8): 1907-1916.
- [13] LEE J G, LEE M K. Microstructure and mechanical behavior of a titanium-to-stainless steel dissimilar joint brazed with Ag-Cu alloy filler and an Ag interlayer [J]. *Materials Characterization*, 2017, 129: 98-103.
- [14] BAI Xueyin, LIU Minqian, PANG Shujie, et al. Novel Ti-Zr-Co-Cu-M (M = Sn, V, Al) amorphous/nanocrystalline brazing fillers for joining Ti-6Al-4V alloy [J]. *Materials Characterization*, 2023, 196: 112607.
- [15] CAO Xu, DONG Kewei, ZHU Rui, et al. A high-strength vacuum brazed TC4/316L joint with a Ti-Zr-based amorphous ribbon as the filler metal [J]. *Vacuum*, 2021, 187: 110070.
- [16] XIA Yueqing, DONG Honggang, HAO Xiaohu, et al. Vacuum brazing of Ti6Al4V alloy to 316L stainless steel using a Ti-Cu-based amorphous filler metal [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2019, 269: 35-44.
- [17] 朱瑞, 李国选, 汪月勇, 等. TC4 钛合金-316L 不锈钢真空钎焊接头组织与性能研究 [J]. *有色金属工程*, 2021, 11(12): 8-14.
- ZHU Rui, LI Guoxuan, WANG Yueyong, et al. An investigation on microstructure and mechanical properties of vacuum brazed TC4 titanium to 316L stainless steel [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(12): 8-14.
- [18] 徐锦锋, 郭嘉宝, 田健, 等. 基于焊缝金属高熵化的钛/钢焊材设计与制备 [J]. *铸造技术*, 2014, 35(11): 2674-2676.
- XU Jinfeng, GUO Jiabao, TIAN Jian, et al. Design and preparation of welding materials applied to welding titanium and steel based on weldmetal high entropy converting [J]. *Foundry Technology*, 2014, 35(11): 2674-2676.
- [19] 西安理工大学. 应用高熵效应焊接钛与钢的方法及焊接材料: CN201210143862.0 [P]. 2012-09-19.
- [20] CHU Qiaoling, LI Yi, CAO Qilu, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti/Cu/Fe dissimilar joints [J/OL]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2022 [2022-12-20]. <https://doi.org/10.1007/s11665-022-07445-5>.
- [21] JIANG Xin, ZHANG Guifeng, ZHANG Yu, et al. High temperature brazing of C/C using Hastelloy C-276 as filler and joint formation mechanism [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 168: 107487.
- [22] 唐仁政, 田荣璋. 二元合金相图及中间相晶体结构 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009.
- [23] VIGRAMAN T, RAVINDRAN D, NARAYANASAMY R. Effect of phase transformation and intermetallic compounds on the microstructure and tensile strength properties of diffusion-bonded joints between Ti-6Al-4V and AISI 304L [J]. *Materials & Design (1980-2015)*, 2012, 36: 714-727.
- [24] 张启运, 庄鸿寿, 曲文卿, 等. 三元系合金相图集 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.
- [25] LI Zhumin, LI Xiaona, WANG Chenyu, et al. Comparative studies on microstructures and properties of Cu-Ni-M alloys controlled by strong interaction between elements [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 805: 404-414.

(编辑 李慧敏 刘杨)