

铌夹层对真空轧制复合 Ti-不锈钢板的显微组织及性能的影响

骆宗安¹, 王光磊¹, 谢广明¹, 王立朋², 赵 昆¹

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110819;

2. 首钢京唐有限公司, 唐山 063200)

摘 要: 利用真空轧制复合技术 900 °C 时制备 TA2 与 304L 不锈钢的复合钢板, 分别研究直接复合及加入 Nb 夹层后复合界面的组织与性能, 分析 Nb 夹层对复合板组织及性能的影响。结果表明: 直接复合的 Ti-不锈钢复合板界面生成了 Fe₂Ti、Cr₂Ti 及 NiTi₂ 等多种金属间化合物, 严重削弱界面的结合强度, 界面的剪切强度仅为 128 MPa, 性能较差。加入 Nb 层后, Ti 与不锈钢之间的互扩散被完全阻止, 且 Nb 夹层与两侧金属均产生良好的结合; Nb、Ti 界面未生成任何金属间化合物, Nb 与不锈钢界面有 FeNb 金属间化合物生成; 界面剪切强度获得大幅提升, 达到 338 MPa, 性能优良。

关键词: TA2 钛; 304L 不锈钢; 真空轧制复合; 界面; 金属间化合物; Nb 夹层; 剪切强度

中图分类号: TG335.59

文献标志码: A

Effect of Nb interlayer on microstructure and property of titanium-stainless steel clad plate bonded by vacuum hot-rolling

LUO Zong-an¹, WANG Guang-lei¹, XIE Guang-ming¹, WANG Li-peng², ZHAO Kun¹

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shengyang 110819, China;

2. Shougang Jingtang Iron and Steel Co., Ltd., Tangshan 063200, China)

Abstract: The vacuum hot-roll bonding was carried out between TA2 titanium (Ti) and 304L stainless steel (SS) at 900 °C. The vacuum hot-rolling bonding without interlayer and with niobium (Nb) interlayer was investigated, respectively. The microstructure and property of the interfaces were in-depth studied and the effect of the Nb interlayer was analyzed. The results show that many intermetallic compounds (IMC) are formed on the direct bonded Ti-SS interface, such as Fe₂Ti, Cr₂Ti and NiTi₂. These IMC seriously weaken the shear strength, and lower shear strength of about 128 MPa is achieved. Inserting the Nb interlayer can effectively prevent the interdiffusion between Ti and SS. No IMC is found at Ti-Nb interface while IMC of FeNb is found at Nb-SS interface. The shear strength of about 338 MPa is achieved. The property of the clad plate is substantially enhanced by inserting Nb interlayer.

Key word: TA2 titanium; 304L stainless steel; vacuum hot-roll bonding; interface; intermetallic compound; Nb interlayer; shear strength

Ti 具有显著优良的耐蚀性, 在大部分的腐蚀环境中, 其耐蚀性都超过了不锈钢的, 因此, 在化工装置、压力容器、热交换器、海上作业平台及航空航天等领域都有广泛的应用^[1]。但是 Ti 的价格昂贵, 且不易加

工, 这限制了钛的使用。Ti-不锈钢复合板同时具备了 Ti 卓越的耐蚀性和不锈钢优良的力学性能^[2], 且大幅度地降低了 Ti 的使用量, 节约了成本, 因此, 具有较高的经济价值和良好的应用前景。

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(N110607001)

收稿日期: 2013-01-20; **修订日期:** 2013-05-20

通信作者: 骆宗安, 副教授, 博士; 电话: 024-83686412; E-mail: luoza@ral.neu.edu.cn

生产 Ti-不锈钢复合板的传统方法是爆炸复合法,但这种方法对环境污染大,成品率低,且产品的尺寸范围小,正逐渐被淘汰^[3-4]。近年来,轧制复合法^[5-6]被越来越多地用于 Ti-不锈钢复合板的生产,这种方法利用真空电子束焊接技术进行组坯,通过加热轧制及轧后热处理,可以获得宽幅的高品质的双金属及多金属复合板。此方法大大简化了工艺,降低了污染,而且产品的尺寸范围广,适用于大规模的批量生产,值得推广。

由于不锈钢合金元素的多元化以及这些元素在钛中较小的固溶度,当钛与不锈钢直接复合时,界面往往会生成 σ 相、 λ 相、TiC、Fe₂Ti、FeTi、Cr₂Ti 和 NiTi₂ 等非常复杂的金属间化合物(IMC)^[7-8]。多样化的脆性 IMC 层导致界面结合强度非常低,从而严重影响到其在生产中的应用。为了避免 IMC 对界面质量的恶化并提高结合强度,在不锈钢和钛之间加入夹层是最常用的方法。目前,经常用到的夹层金属有 Cu、Ni 和 Nb 等^[9-11]。其中, Cu 和 Ni 虽然在一定程度上阻碍了不锈钢与 Ti 的直接扩散,但其本身依然会与 Ti 生成 IMC,这导致其结合强度依然不高。在已有的研究中^[9-10],利用 Cu 和 Ni 夹层制备 Ti-不锈钢接头获得的最高剪切强度分别为 107 MPa 和 198 MPa。与 Cu 和 Ni 相比, Nb 与 Ti 在相图上并不会生成任何的 IMC,但 Nb 与 Fe 在较高温度时会生成 Fe₂Nb 和 FeNb 等 IMC。KUNDU 等^[11]曾经利用 Nb 夹层进行了扩散焊接 Ti-不锈钢接头的研究,其获得的界面最高剪切强度为 216 MPa。以上所提到的研究大多局限于真空扩散焊接来制备小尺寸的 Ti-不锈钢接头复合板,而目前关于真空轧制复合制备 Ti-不锈钢复合板的研究较少。

本文作者利用真空轧制复合技术在相同的工艺条件下对直接复合及加入 Nb 夹层后复合的 Ti-不锈钢复合板进行实验研究,通过对其界面形貌及性能的测试分析及比较,研究 Nb 夹层阻止 IMC 生成及提高力学性能的作用与机理。

1 实验

本次轧制复合实验分为两组,一组是钛与不锈钢板直接接触,不加夹层;另一组在钛与不锈钢板之间插入 Nb 箔作为中间夹层。

实验中用到的钛为 TA2 钛板,其主要化学成分(质量分数,%)为 C: 0.03, N: 0.02, H: 0.002, O: 0.14, Fe: 0.07, 其余为 Ti; 不锈钢为 304L 不锈钢,其主要

化学成分(质量分数,%)为 C: 0.05, Mn: 1.18, Si: 0.053, Cr: 18.6, Ni: 8.2, 其余为 Fe; Nb 箔中 Nb 的含量(质量分数)为 99.5%。不锈钢板、Ti 板和 Nb 箔的长、宽和厚的尺寸分别为 120 mm×80 mm×5 mm、120 mm×80 mm×22 mm 和 120 mm×80 mm×0.08 mm。不锈钢、钛板的待复合面表面利用钢丝刷进行清理, Nb 箔利用砂纸进行打磨,所有的清理面都用酒精和丙酮擦拭干净后再进行组坯。组坯方式如图 1 所示,不锈钢上下两侧均复合钛板。由于 Ti 与钢直接焊接时会生成大量的脆性 IMC 而导致接头断裂,因此,采用不可焊双金属轧制复合常用的组坯方法^[2],在复合坯外面包覆廉价的普通低碳钢密封板后再焊接密封。焊接在 THDW-15 真空电子束焊机中进行,焊接时真空度为 1×10^{-2} Pa。

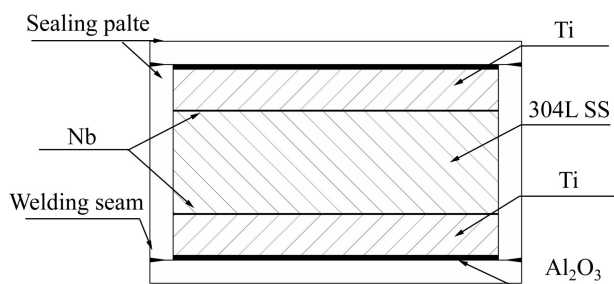


图 1 组坯示意图

Fig. 1 Schematic diagram of assembling form

将密封好的坯料放入加热炉中进行加热,温度为 950 °C,保温 30 min。保温结束后放入热轧机中进行轧制复合。轧制共进行 4 道次,总压下率为 83%, 1、2、3、4 道次压下率分别为 30%、30%、40%和 40%。轧后拆除密封板,即获得 Ti-不锈钢复合板。

从 Ti-不锈钢复合板上切取金相试样进行抛光,利用场发射扫描电镜(JSM-6500F, JEOL)观察界面处的背散射形貌和剪切断口的二次电子形貌,利用场发射电子探针(JXA-8530F, JEOL)对界面处的元素含量进行定量分析,并对界面的扩散进行线扫描分析。每块复合板上取 3 个试样,按照标准 ASTM B898—2011^[12]进行剪切强度测试,剪切强度测试在万能试验机(WDW-300, 长春科新)上进行。利用 X 射线衍射分析仪(PW3040/60, PANALYTICAL)对剪切分离后的钛侧和不锈钢侧断口分别进行物相分析。

2 结果与分析

2.1 直接复合界面的组织形貌

图 2 所示为直接复合界面的 SEM-BSE 精细形貌。

直接轧制复合的界面可以明显的分为 3 层。其中靠近 Ti 侧一层经电子探针波谱仪(WDS)测定含有 Ti(86.4%~87.1%)(摩尔分数), Fe(9.6%~9.9%), Cr(2.4%~5.6%)和 Ni(余量), 这层是 β -Ti 层。在轧制复合和冷却过程中, 不锈钢中 Fe、Cr、Ni 等向 Ti 侧的迅速扩散降低了 β -Ti 转变为 α -Ti 的相变温度, 并使部分 β -Ti 在室温下保留了下来^[8]。同时, 由于晶界处的晶格畸变较大, 能量较高, 晶界的扩散激活能比晶内小, 原子沿晶界优先进行扩散^[13], 因此, 在相对远离界面的 Ti 侧, Fe、Cr、Ni 等元素优先沿晶界扩散到此处, 在冷却后使晶界处的 β -Ti 保留下来, 形成了由 β -Ti 包围的 α -Ti 孤岛。在不锈钢与 Ti 之间存在一层完整的反应层, 这层组织是 IMC 层^[14], 其含有 Fe(35.6%~37%)(摩尔分数)、Ti(46.3%~52.7%)、Cr(7.4%~8.6%)和 Ni(余量)。从二元相图中可以看出, Fe、Cr、Ni 在 Ti 中的固溶度都非常小, 上述含量均已超过了其相互的溶解能力, 必然会生成脆性 IMC, 剪切断裂发生在 IMC 层, 而通过对剪切断口处 XRD 物相分析证实断口处存在 Fe_2Ti 、 Cr_2Ti 和 NiTi_2 等 IMC。第三层发亮的白色区域位于不锈钢一侧, 通过 WDS 测定, 这个区域含有 Fe(69.3%~69.8%)(摩尔分数)、Ti(2.4%~2.6%)、Cr(20.1%~20.5%)和 Ni(余量)。有学者在研究扩散焊接钛与不锈钢时发现, 此处的不锈钢中会生成 σ 相和 λ 相等 IMC 相^[7-8]。但是在本实验中, 与扩散焊接不同, 界面两侧金属在轧制后才紧密贴合, 因此, 在高温区的扩散时间相对较短, Ti 向不锈钢侧扩散程度并不足以生成上述 IMC, 在对剪切断口的 XRD 分析结果中也未发现不锈钢侧存在此类 IMC, 而是发现奥氏体不锈钢侧存在一部分 α -Fe。从 Fe 与体心立方(BCC)的金属元素(Ti, Mo, Cr, V 等)的二元相图^[15]中可以看出, 在 γ -Fe 中富集此类元素会诱使其发生相变, 生成稳定的 α -Fe。因此, 在本实验中, 由于不锈钢侧发亮区域富集了超过 2%(摩尔分数)的 Ti, 因此, 部分

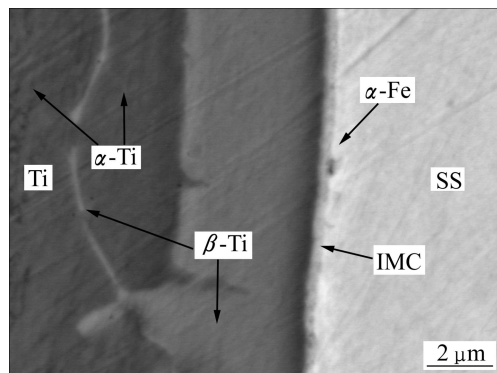


图 2 直接复合界面 SEM-BSE 形貌

Fig. 2 SEM-BSE micrograph of interfaces without interlayer

γ -Fe 转变成为了 α -Fe。

2.2 加入 Nb 夹层后界面的组织形貌

图 3 所示为加入 Nb 层后的 Ti-Nb 界面与 Nb-SS 界面的 SEM-BSE 形貌。在 Ti-Nb 界面处仅存有一层反应物。这层组织含有 Ti(70.4%~71.7%)(摩尔分数)和 Nb(28.3%~29.6%)。根据 Ti-Nb 二元相图^[15], Nb 与 Ti 可以无限互溶而不生成 IMC, 因此这层反应层只是 β -Ti。这一层 β -Ti 的生成机理与直接复合时 β -Ti 的生成机理是类似的, 是由于 Nb 的扩散降低了相变温度而使 β -Ti 存留到了室温状态。而在 Nb-SS 界面, 界面上存在一层断续分布的灰色反应物层。通过 WDS 测定, 该反应层含有 Nb(59.8%~63.4%)(摩尔分数)、Fe(27.7%~29.5%)、Cr(5.1%~7.4%)和 Ni(余量)。根据 Fe-Nb 二元相图推测这层组织是 Nb 与 FeNb 的混合物, 图 4 对断口的 XRD 分析结果证实了界面处确实存在 FeNb。这层 IMC 在界面处的分布并不连续, 这是因为 Nb 元素等沿晶界扩散的浓度比平均浓度高, 因此, 在晶界处的固溶体局部首先过饱和, 从而产生 IMC 的“核”, 然后这些“核”不断长大而变成了如图 3(b)所示间断的 IMC 的“岛”。当这些岛继续长大连为一体时, 即形成了连续的 IMC 层。但在本轧制复合条件下, 显然并没有足够的时间形成完整的新相层, FeNb 仅以断续状分布于界面上。

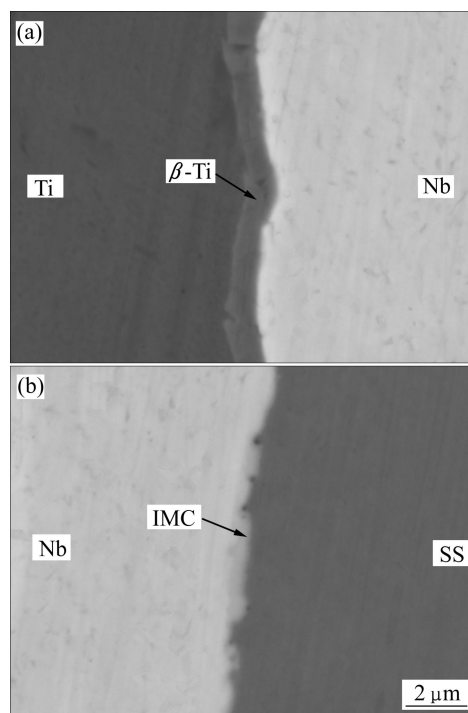


图 3 加入 Nb 夹层后复合界面的 SEM-BSE 形貌

Fig. 3 SEM-BSE micrographs of interfaces without Nb interlayer: (a) Ti-Nb interface; (b) Nb-SS interface

2.3 复合界面的扩散

复合后界面两侧元素的扩散情况如图 5 所示。图 5(a) 为直接轧制复合时不锈钢所含元素与钛元素等在界面处的分布情况。Ti 与不锈钢之间发生了明显的互扩散。在 950 °C 时, Ti 侧发生了 α -Ti 相变而转变为 β -Ti。 β -Ti 晶格为较为宽松的 BCC 结构(致密度 0.68), 而不锈钢一侧在此温度范围内不发生相变, 晶格一直为较为紧密的 FCC 结构(致密度 0.74)的 γ -Fe。 β -Ti 侧

宽松的晶格为不锈钢侧原子向钛侧的迁移提供了更多的空间, 从而促进了扩散的进行。相反的, Ti 原子向紧密的不锈钢侧的迁移则变得较为困难。因此, 图 5(a) 中可以看到, Fe、Cr 和 Ni 向 Ti 侧的扩散距离远远大于 Ti 向不锈钢侧的扩散距离。

而加入 Nb 夹层之后, 如图 5(b) 所示, Fe、Cr、Ni 并未穿过 Nb 夹层而扩散至钛侧, Ti 元素同样未扩散至不锈钢侧。扩散仅发生在 Ti-Nb 界面及 Nb-SS 界

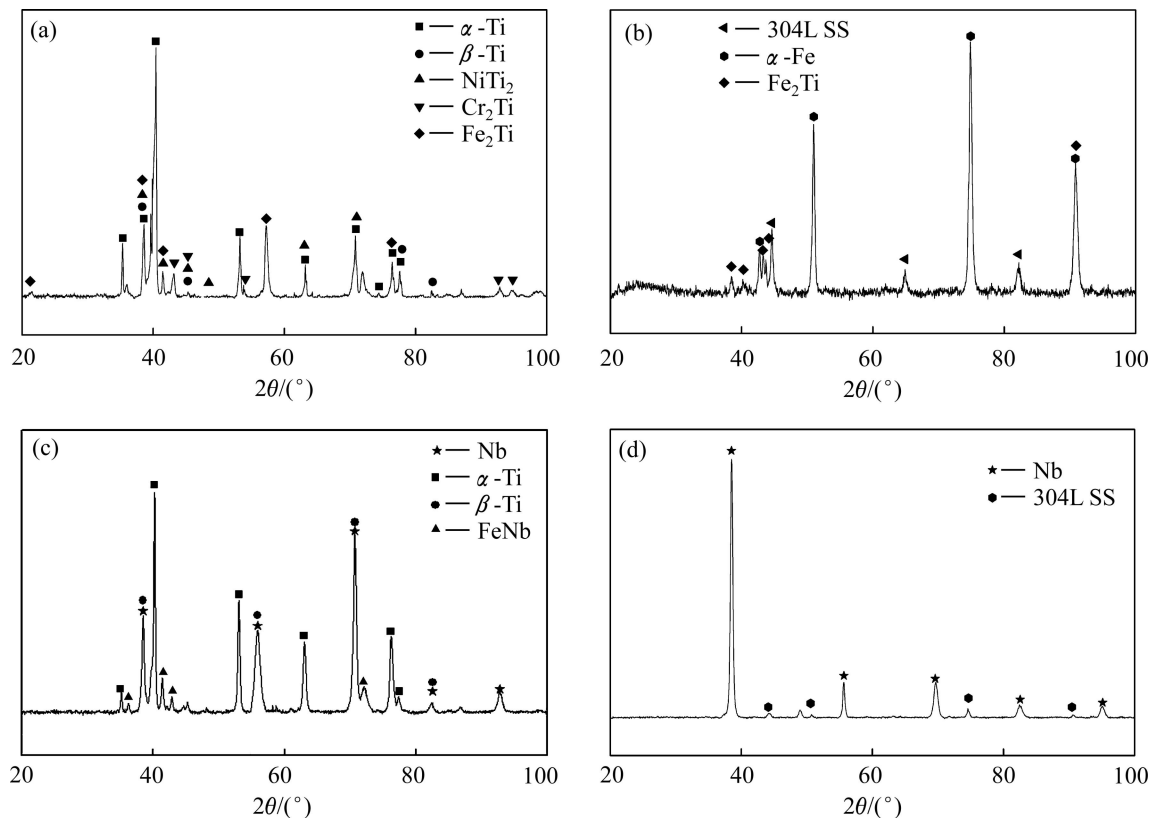


图 4 剪切断口的 XRD 分析结果

Fig. 4 XRD analysis results of shear fracture surfaces: (a) Direct bonding, Ti side; (b) Direct bonding, SS side; (c) Bonding with Nb interlayer, Ti side; (d) Bonding with Nb interlayer, SS side

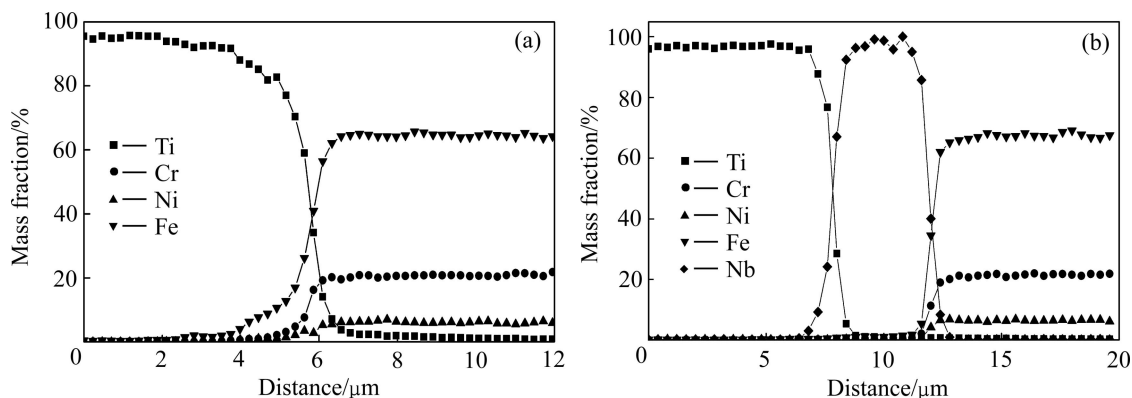


图 5 复合界面的元素浓度分布

Fig. 5 Element concentration distribution of bonding interface without interlayer(a) and with Nb interlayer(b)

面。这说明 Nb 夹层有效地阻止了 Ti 与不锈钢之间的相互原子迁移, 从而避免了 Ti 与不锈钢反应生成 IMC。在 Ti 侧, 直接复合 Ti-SS 界面的 β -Ti 的厚度远大于 Ti-Nb 界面的, 这是由于 Nb 原子尺寸大于 Fe、Cr 和 Ni 原子的尺寸而相对减缓了其向 Ti 侧晶格内迁移的速度。

2.4 复合界面的剪切强度

经过多组剪切试验测试, 直接复合的 Ti-SS 复合板的平均剪切强度约为 128 MPa, 而加入 Nb 夹层后, 平均剪切强度达到了 338 MPa。图 6(a)所示为直接复合时 Ti 侧的剪切断口形貌图。断面较光滑, 且分布有许多白色的小颗粒, 其含有 Fe(30.2%~33.4%)(摩尔分数)、Ti(55.6%~57.7%)、Cr(6.3%~7.5%)和 Ni(余量), 这与界面 IMC 的成分是接近的, 因此, 可以推测这些位于断口表面的颗粒即为界面处的 IMC。IMC 层所含有的 Fe_2Ti 、 NiTi_2 和 Cr_2Ti 等均呈现出明显的本征脆性, 这导致此区域成为整个界面处最脆弱的部位; 另外, IMC 的多样性也明显降低了此区域的强度。这些因素最终导致脆性的断裂发生在 IMC 层区域。

图 6(b)~(d)所示为加入 Nb 夹层后复合板 Ti 侧剪切断口的 SEM 像。从图 6(b)中的形貌可以发现, 大部分 Nb 箔残留在 Ti 侧断面, 而另外的小部分断口则暴

露出了 Ti。图 6(c)为放大后暴露出 Ti 处的断口形貌。从图 6(c)中可以看出, Ti-Nb 界面的断口处分布有典型的剪切切窝, 断裂为韧性断裂, 这表明 Ti-Nb 界面具有良好的韧性。通过 WDS 检测, 点 1 处含有 Ti(18.2%)和 Nb(81.8%)(摩尔分数), 显然此处断口断裂发生在 Ti-Nb 界面靠近 Nb 的一侧。Ti-Nb 界面没有生成 IMC, 结合良好, 结合强度较高。图 6(d)为放大后残留 Nb 箔处的断口形貌。如图 6(d)所示, 断面呈现出明显的“河流花样”, 为典型的脆性断裂。图中点 2 含有 Nb(92.1%)、Fe(6.0%)、Cr(1.4%)和 Ni(0.5%), 即此处有明显的不锈钢侧元素的扩散, 因此, 断裂发生在 Nb-SS 界面。Nb-SS 界面处 IMC 的生成明显降低了界面处的强度和韧性, 从整个界面的强度来看, Nb-SS 界面的强度低于 Ti-Nb 界面的, 从而致使大部分断裂发生在 Ti-Nb 界面, 且脆性 IMC 的存在导致界面的脆性断裂。

Nb 夹层的加入阻止了 Ti 与不锈钢之间的剧烈反应, 避免了多种 IMC 的生成, 从而大大提高了界面的复合强度。因此, 加入 Nb 夹层的复合板获得了较高的剪切强度。目前, ASTM B898—12^[12]及 GB/T 8546—2007^[16]均要求 Ti-SS 复合板强度高于 140 MPa。直接轧制复合的 Ti-SS 复合板并没有达到标准, 而加入 Nb 层后的剪切强度则远远高于标准, 性能优良。

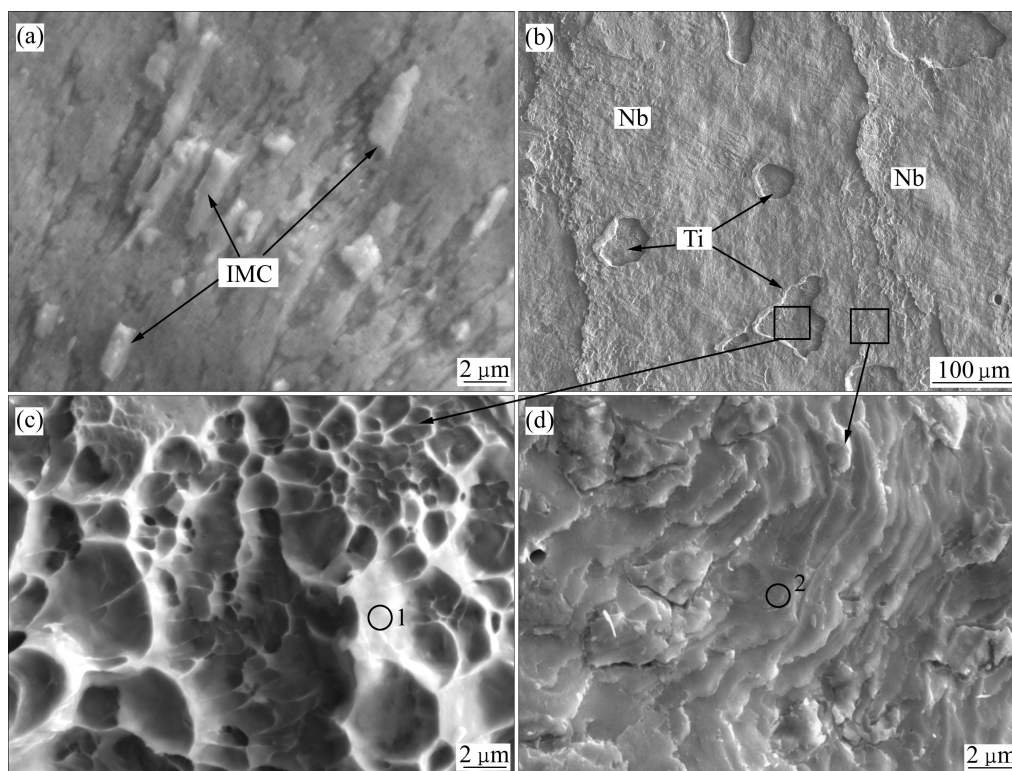


图 6 直接复合和加 Nb 层复合钛侧的剪切断口形貌

Fig. 6 Fracture morphologies of direct bonding(a) and bonding with Nb interlayer((b), (c), (d)) at Ti sides

3 结论

1) 直接轧制复合制备 Ti-SS 复合板时, 在复合界面处 Ti 与不锈钢发生了充分的互扩散, 界面处生成了 Fe_2Ti 、 Cr_2Ti 和 NiTi_2 等脆性 IMC。界面剪切强度为 128 MPa, 界面处 IMC 削弱了界面结合强度, 并使剪切断口发生于 IMC 层。

2) 在 Ti 与不锈钢之间加入 Nb 夹层有效地抑制了钛与不锈钢之间的互扩散; Ti-Nb 界面无 IMC 生成, Nb-SS 界面生成断续的 FeNb 层。复合界面剪切强度达到 338 MPa, 断口多发生于 Nb-SS 界面。

3) Nb 夹层的加入有效地减少了 IMC 的生成, 并大幅提高了界面的复合强度。利用 Nb 夹层可以生产出性能较小的 Ti-SS 轧制复合板。

REFERENCES

- [1] LUTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. Berlin: Springer, 2007: 11–23.
- [2] FUMIO K. Analytical study on the Fe/Ti interface in titanium-clad steels[J]. Surface and Interface Analysis, 1988, 12(3): 203–210.
- [3] 方吉祥, 赵康, 刘继峰, 谷臣清. 钛/不锈钢爆炸焊接接头退火性能的研究[J]. 材料热处理学报, 2002, 23(2): 4–7.
FANG Ji-xiang, ZHAO Kang, LIU Ji-feng, GU Chen-qing. Joint strength of titanium/stainless steel by explosive welding under different annealing temperature[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2002, 23(2): 4–7.
- [4] AKBARI M SAA, FARHADI S P. Experimental investigation of explosive welding of cp-titanium/AISI 304 stainless steel[J]. Materials & Design, 2009, 30(3): 459–468.
- [5] 周德敬, 尹林, 张新明, 唐建国, 刘星兴. 轧制复合铝/不锈钢界面金属间化合物的生长动力学[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(9): 2461–2468.
ZHOU De-jin, YIN Lin, ZHANG Xin-ming, TANG Jian-guo, LIU Xing-xing. Growth kinetics of intermetallic compounds at aluminum/stainless steel interface bonded by rolling[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(9): 2461–2468.
- [6] XIE G M, LUO Z A, WANG G L, LI L, WANG G D. Interface characteristic and properties of stainless steel/HSLA steel clad plate by vacuum rolling cladding[J]. Materials Transactions, 2011, 52(8): 1709–1712.
- [7] QIN B, SHENG G M, HUANG J W, ZHOU B, QIU S Y, LI C. Phase transformation diffusion bonding of titanium alloy with stainless steel[J]. Materials Characterization, 2006, 56(1): 32–38.
- [8] KUNDU S, SAM S, CHATTERJEE S. Evaluation of interface microstructure and mechanical properties of the diffusion bonded joints of Ti-6Al-4V alloy to micro-duplex stainless steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2011, 528(15): 4910–4916.
- [9] EROGLU M, KHAN T I, ORHAN N. Diffusion bonding between Ti-6Al-4V alloy and microduplex stainless steel with copper interlayer[J]. Materials Science and Technology, 2002, 18(1): 68–72.
- [10] KUNDU S, CHATTERJEE S. Effect of bonding temperature on interface microstructure and properties of titanium-304 stainless steel diffusion bonded joints with Ni interlayer[J]. Materials Science and Technology, 2006, 22(10): 1201–1207.
- [11] KUNDU S, CHATTERJEE S. Evolution of interface microstructure and mechanical properties of titanium/304 stainless steel diffusion bonded joint using Nb interlayer[J]. ISIJ International, 2010, 50(10): 1460–1465.
- [12] ASTM B898—2011. Standard specification for reactive and refractory metal clad plate[S].
- [13] 崔忠圻, 谭耀春. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007.
CUI Zhong-xi, TAN Yao-chun. Metallography and heat treatment[M]. Beijing: China Machine Press, 2007.
- [14] KALE G B, PATIL R V, GAWADE P S. Interdiffusion studies in titanium-304 stainless steel system[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 257(1): 44–50.
- [15] MASSALAKI T B. Binary alloy phase diagrams[M]. Ohio: ASM International, 1996.
- [16] GB/T 8546—2007. 钛-不锈钢复合板[S].
GB/T 8546—2007. Titanium and stainless steel clad plate[S].

(编辑 李艳红)