

TiNi 形状记忆合金与不锈钢激光钎焊接头界面组织特征

李明高, 孙大千, 邱小明

(吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130025)

摘 要: 通过扫描电子显微镜、能谱仪及 X 射线衍射技术分析 TiNi 形状记忆合金与 1Cr18Ni9Ti 不锈钢激光钎焊接头界面反应层的组织结构特征。结果表明: TiNi 形状记忆合金与不锈钢激光钎焊接头钎缝主要由 α -Ag 固溶体、 α' -Cu 固溶体和 Ag-Cu 共晶相组成; 不锈钢/银基钎料界面反应区由 3 层连续的反应层构成, 分别为: 奥氏体(A), 马氏体(M)/A 和 M/ α -Ag+ α' -Cu+M; TiNi 形状记忆合金/银基钎料界面反应层主要由 Ti(Ni, Cu)+(Ni, Cu)Ti₂ 化合物组成。

关键词: TiNi 形状记忆合金; 不锈钢; 激光钎焊; 界面结构

中图分类号: TG 425

文献标识码: A

Interfacial microstructure of laser-brazed joint between TiNi shape memory alloy and stainless steel

LI Ming-gao, SUN Da-qian, QIU Xiao-ming

(School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: Microstructure and interfacial structure of laser-brazed joint between TiNi shape memory alloy (SMA) and stainless steel (SS) were investigated by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The brazing seam primarily consists of α -Ag solid solution, α' -Cu solid solution and eutectic structures. Three continuous reaction layers form between the silver-based filler metal and SS during laser brazing and are austenite (A), martensite (M), A + M and α -Ag + α' -Cu + M, respectively. The reaction layer between the filler metal and TiNi SMA is mainly composed of Ti(Ni, Cu) and (Ni, Cu)Ti₂ compounds.

Key words: TiNi shape memory alloy; stainless steel; laser brazing; interfacial structure

TiNi 形状记忆合金(TiNi SMA)是一种新型功能材料, 具有优异的形状记忆效应(SME)和超弹性(SE), 以及强度高、抗腐蚀性强和生物兼容性好等特点, 在航空航天、海洋开发、仪器仪表以及医疗器械等领域有广阔的应用前景^[1-2]。当前实用化的 TiNi 形状记忆合金器件主要是制造简单的工业制件(如弹簧、丝和片等), 将 TiNi 形状记忆合金焊接成更复杂的形状则是扩大其应用范围的一个重要途径。目前, 人们对 TiNi 形状记忆合金焊接的研究主要集中在焊接方法和焊接工艺对同质材料接头组织与性能的影响规律^[3-9], 而对

TiNi 形状记忆合金与其他材料焊接的研究较少^[10-11]。采用微束等离子弧焊及储能焊接 TiNi 形状记忆合金与不锈钢(SS)异质材料时, 由于 TiNi 形状记忆合金与不锈钢熔化和氧的侵入, 改变了 TiNi 形状记忆合金成分和组织, 焊接接头的记忆效应和抗拉强度受到严重影响, TiNi 形状记忆合金侧热影响区出现软化区段, 弹性损失, 接头呈脆性断裂, 弯曲强度极低^[12-13]。在此, 本文作者采用激光钎焊方法连接 TiNi 形状记忆合金与不锈钢, 研究钎焊接头界面组织结构特征, 以便进一步改进激光钎焊工艺参数, 提高焊接件的使用

性能。

1 实验

试验用 TiNi 形状记忆合金成分(摩尔分数)为: Ti 50.2%, Ni 49.8%; 不锈钢成分为: 1Cr18Ni9Ti; 2 种材料的尺寸均为 50 mm×0.55 mm×0.40 mm。

钎焊 TiNi 形状记忆合金与不锈钢的钎料为银基钎料, 成分(质量分数)为: Ag 52%, Cu 22%, Zn 18%, Sn 8%; 固相线温度为 590.0 °C, 液相线温度为 635.3 °C, 将其冷拉成直径为 0.5 mm 的细丝。采用 JY-100 型 YAG 激光焊机钎焊 TiNi 形状记忆合金与不锈钢, 激光输出功率为 60~70 W, 钎焊时间为 10~15 s。钎焊前, 将试样端面磨平抛光, 采用超声波清洗后吹干, 装夹在固定夹具上, 以保证接头对中。将 0.3 g 钎料置于对接接头上部, 将激光束对准接头中心偏向不锈钢一侧, 使 TiNi 形状记忆合金侧热影响区尽量小^[14]。钎焊后研究接头界面的微观组织。采用 $V(\text{FeCl}_3)$: $V(\text{HCl})$: $V(\text{H}_2\text{O})=5:10:100$ 的溶液对接头进行腐蚀, 采用 XJZ-6 型光学显微镜、JSM-5310 扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)研究接头界面的微观组织, 用 D/Max2500 型 X 射线衍射仪研究接头的组织结构变化。

2 结果与讨论

图 1 所示为 TiNi 形状记忆合金与不锈钢激光钎焊接头焊缝区微观组织及接头截面的电子探针线扫描元素分布曲线。由图可见, 钎料对 TiNi 形状记忆合金和不锈钢的润湿性较好, 界面结合致密, 无孔隙等缺陷。在接头不锈钢侧, 钎料与不锈钢的相互溶解与扩散形成合金化界面, 靠近钎料一侧的界面区, 不锈钢中的主要元素 Fe 和 Cr 向钎料中扩散溶解; 而靠近不锈钢一侧的界面区, 钎料中的 Cu, Zn 和 Sn 向不锈钢中扩散。在接头 TiNi 形状记忆合金侧, 钎料与 TiNi 形状记忆合金相互作用较弱, 在界面处元素成分呈阶梯分布。

据以上研究结果可知, TiNi 形状记忆合金与不锈钢激光钎焊接头可分为 5 个不同区域, 其中: A 区为不锈钢母材区; B 区为不锈钢/银基钎料界面反应区, 宽 3~4 μm ; C 区为钎缝区, 宽约 25 μm , 钎缝中共晶组织清晰可见; D 区为钎料/TiNi 形状记忆合金界面反应区, 宽约 1 μm , 从其放大图中可清晰看到它的结构; E 区为 TiNi 形状记忆合金母材区。

图 2 所示为银基钎料的微观组织及 X 射线衍射分

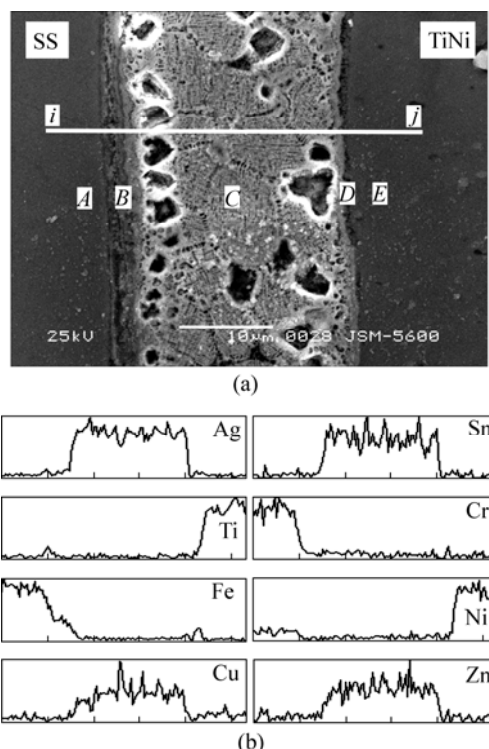


图 1 TiNi SMA 与 SS 钎焊接头微观组织及成分分布
Fig.1 SEM photograph and EDS line scanning results of laser-brazed joint between TiNi SMA and SS: (a) Interfacial microstructure of laser-brazed joint; (b) Line scanning results of laser-brazed joint (Along line *ij* in Fig.1(a))

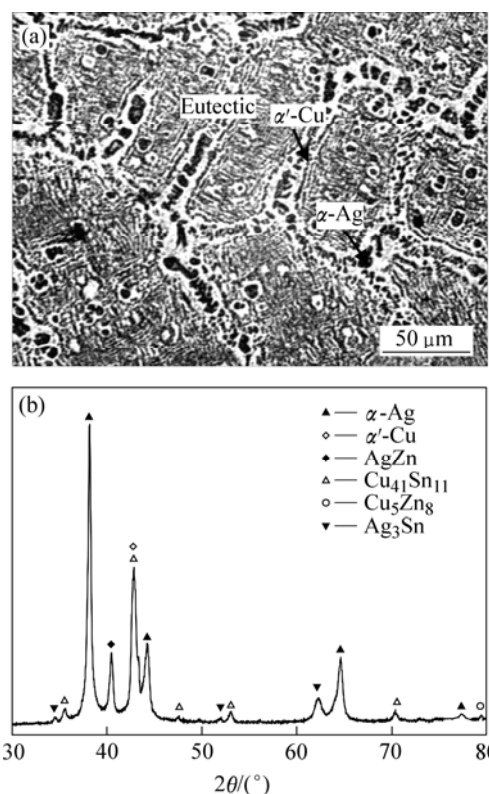


图 2 银基钎料微观组织及 X 射线衍射分析
Fig.2 Microstructure and X-ray diffraction patterns of silver-based filler metal: (a) Microstructure; (b) XRD pattern

析结果。可见, 银基钎料由白色 α -Ag 固溶体、黑色 α' -Cu 固溶体及由 α -Ag 和 α' -Cu 固溶体、 Cu_5Zn_8 、 Ag_3Zn 、 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 和 Ag_3Sn 等化合物组成的共晶相组成^[14]。与铸态钎料组织相比, 焊态钎缝组织及分布特征发生较大改变, 钎缝组织明显细化, α' -Cu 相向母材与钎料界面聚集, 钎缝中 Ag_3Sn 和 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 等脆性化合物相减少。

根据 Ag, Cu, Zn 和 Sn 间二元及三元合金相图^[15-16], 银基钎料结晶开始时首先析出高熔点的 α' -Cu 相, 由于先结晶的为富 Cu 相, 造成周围的液相为贫 Cu 相, 并在随后的冷却过程中结晶形成 α -Ag 相; 当温度进一步降低时, 由于钎料冷却速度快, $L+\alpha+\alpha'$ 三相区扩大, 进行 $L\rightarrow\alpha+\alpha'$ 转变, 产生 $\alpha+\alpha'$ 共晶组织即 Ag-Cu 共晶相, 直至液相全部消失, 结晶完毕, 并生成网状结构组织。

激光钎焊时, 激光加热能量密度高, 加热、冷却速度快。冷却时沿母材提供的结晶核先结晶并生成黑色块状富铜相, 其周围为白色富银相, 至钎缝中央后结晶, 由于成分的偏析造成成分分布不均匀; 在钎焊过程中, 钎缝中 Sn, Cu 和 Zn 等元素向两边母材扩散, 使钎缝中脆性化合物 Ag_3Sn 和 $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 等组织减少, 这有利于提高钎焊接头强度。

需注意的是, 由于钎焊时激光束对准钎缝中心靠近不锈钢一侧, 因此, 不锈钢一侧吸收热量更多, 反应更充分; 与 TiNi 形状记忆合金一侧相比, 钎缝中不锈钢一侧反应层明显增厚, 扩散更充分。钎焊接头这种结合方式有利于减少 TiNi 形状记忆合金侧热影响区组织和性能所受的影响, 从而最大限度地降低 TiNi 形状记忆合金的形状记忆效应和超弹性能损失。

为了进一步揭示银基钎料与 2 种母材反应区的组织结构特点, 分别对不锈钢/银基钎料界面反应区(B 区)及钎料/TiNi 形状记忆合金反应区(D 区)局部放大, 并进行能谱分析, 结果如图 3 及 4 所示。

由图 3(a)可见, 不锈钢/银基钎料界面反应区由 3 层连续的反应层构成, 分别为 F, G 和 H 层。界面反应区的成分分布如图 3(b)所示, 可见: 不锈钢的主要成分为 Fe, Cr, Ni 和 Ti; 而 F 层主要成分为 Fe, Cr 和 Ni, 还有少量 Cu, Zn 和 Sn 等从液态钎料中通过晶界扩散和体扩散进入不锈钢母材; G 层主要成分仍为 Fe, Cr 和 Ni, 但其含量明显减少, 而从钎料中扩散进入的 Cu, Zn 和 Sn 等元素含量增加; H 层不锈钢中元素含量只接近 40%, 其余为银基钎料中元素, 但此层中元素 Ti 的含量比 F 和 G 层的略高, 这表明不锈钢中 Ti 的扩散速度较快。靠近反应区钎料一侧不锈钢中元素 Fe 和 Cr 含量随着离反应区距离的增加迅速

减少, 靠近反应区界面的钎料黑色 α' -Cu 相中仍能检测到微量 Ni 和 Ti, 但离反应区界面 2~4 μm 后其含量接近于零。靠近反应区不锈钢一侧钎料中元素扩散规律亦与其类似。根据舍夫勒图^[17]及各元素间合金相图, 可推断上述各反应层中 F 和 G 层为扩散层, 不锈钢未熔化, 而 H 层为不锈钢半熔化区, 各反应层的相组成分别为: F 层主要由奥氏体(A)+马氏体(M)组成; G 层也主要由 A+M 组成, 但 A 含量减少而 M 含量增加; H 层主要由 α -Ag+ α' -Cu+M 组成。

实验结果表明, 高温下液态银基钎料在不锈钢表面易润湿、铺展, 通过相互扩散、溶解而形成牢固的结合面, 钎料与不锈钢这种界面冶金结合, 对提高钎料与不锈钢界面强度非常有利。

图 4 所示为 TiNi 形状记忆合金/银基钎料界面反应区及其能谱分析结果。结果表明, TiNi 形状记忆合金与银基钎料界面反应层主要由 Ni 和 Ti 组成, 但离开反应层银基钎料一侧基本检测不到 Ni 和 Ti; 银基钎料中各元素向 TiNi 形状记忆合金扩散规律与向不锈钢侧扩散规律相类似, 但超过反应层 1~3 μm 后 TiNi

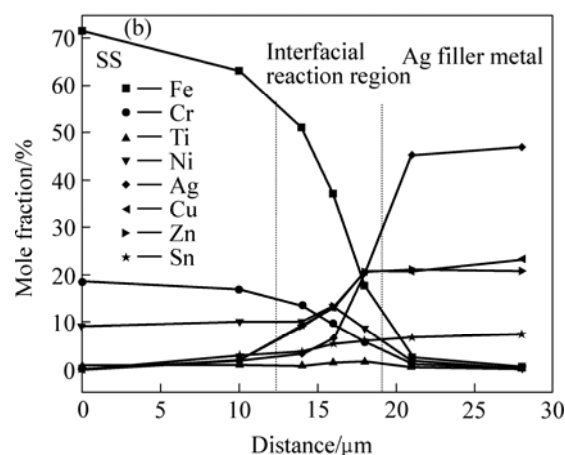
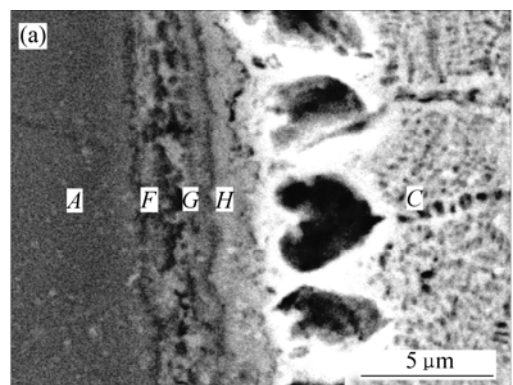


图 3 不锈钢/银基钎料界面反应区及成分分布

Fig.3 Reaction region(a) and composition distribution at SS/silver-based filler metal interface of stainless steel and silver-based filler metal(b)

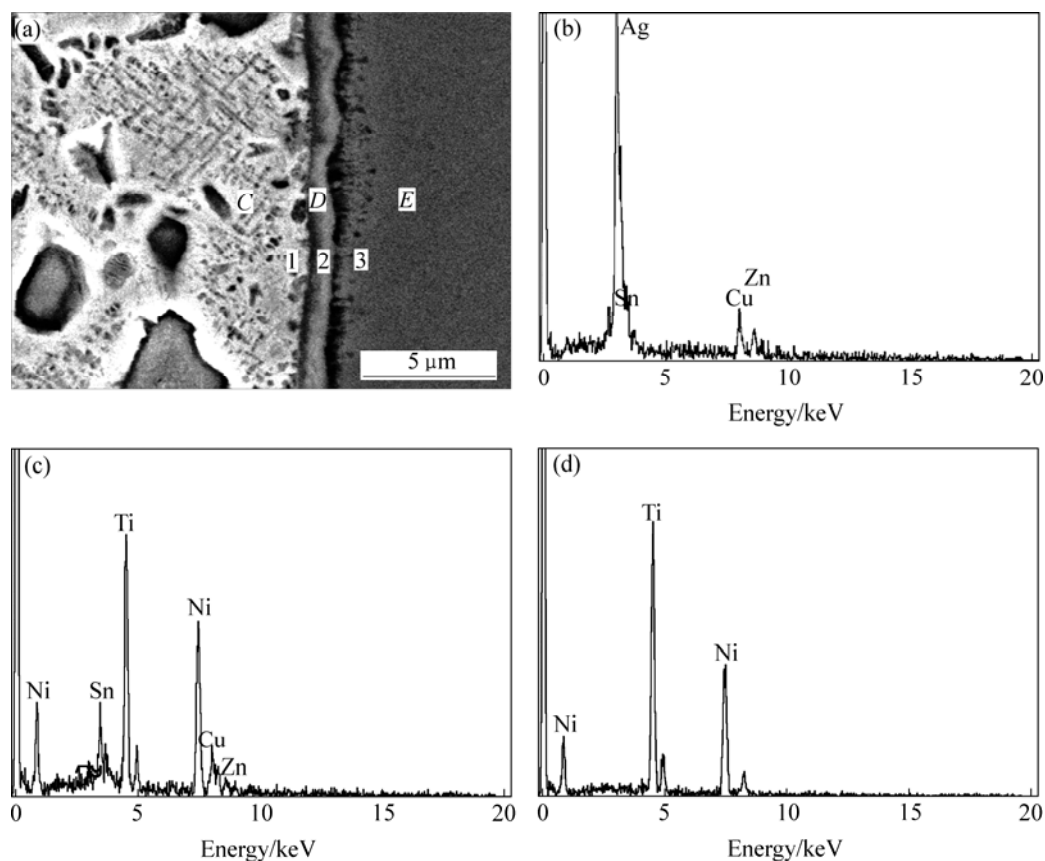


图4 银基钎料/TiNi 形状记忆合金界面反应区及能谱分析

Fig.4 Reaction region and EDS analysis results at silver-based filler metal/TiNi SMA interface: (a) Interfacial reaction area; (b) EDS analysis result of point 1; (c) EDS analysis result of point 2; (d) EDS analysis result of point 3

形状记忆合金中 Cu, Zn 和 Sn 含量基本接近于 0。由此可见, 在钎焊过程中 TiNi 形状记忆合金母材未熔化, 只是熔融的银基钎料中元素通过晶界扩散和体扩散进入 TiNi 形状记忆合金母材, 结合 Ni-Ti 合金相图^[15]及能谱分析结果可推断银基钎料与 TiNi 形状记忆合金形成的反应层 D 主要由 Ti(Ni, Cu)合金相(B₂母相)和 (Ni, Cu)Ti₂ 化合物组成, 还含有少量 (Ni, Cu)₃Ti 等化合物。

3 结论

1) 采用激光钎焊 TiNi 形状记忆合金与不锈钢异质接头, 银基钎料对 TiNi 形状记忆合金与不锈钢润湿性较好, 界面结合致密, 无孔隙等缺陷。

2) 钎缝由 α -Ag 固溶体、 α' -Cu 固溶体和共晶相组成。不锈钢/银基钎料界面反应区由 3 层连续的反应层构成, 分别为: 奥氏体(A), 马氏体(M)/A 和 M/ α -Ag+ α' -Cu +M; TiNi 形状记忆合金/银基钎料界面反应层主要

由 Ti(Ni, Cu)+(Ni, Cu)Ti₂ 化合物组成。

REFERENCES

- [1] 赵连城, 蔡伟, 郑玉峰. 合金的形状记忆效应与超弹性[M]. 北京: 国防工业出版社, 2002.
ZHAO Lian-cheng, CAI Wei, ZHEN Yu-feng. Shape Memory Effect and Superelasticity of Alloys [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002.
- [2] Saburi T. TiNi shape memory alloys[A]. Otsuka K, Wayman C M. Shape Memory Materials[C]. London: Cambridge University Press, 1998.
- [3] Tuissi A, Besseghini S, Ranucci T. Effect of Nd-YAG laser welding on the functional properties of the Ni-49.6at.%Ti [J]. Mater Sci Eng A, 1999, A273/275: 813-817.
- [4] Hsu Y T, Wang Y R, Wu S K, et al. Effect of CO₂ laser welding on the shape-memory and corrosion characteristics of TiNi alloys [J]. Metall Mater Trans A, 2001, A32(3): 569-576.
- [5] Ikai A, Kimura K, Tobush H. TIG welding and shape memory effect of TiNi shape memory alloy [J]. J Int Mater Syst Str, 1996, 7(6): 646-654.

- [6] Shinoda T, Tsuchiya T, Takahashi H. Friction welding of shape memory alloy [J]. *Welding International*, 1992, 6(1): 20–25.
- [7] 牛济泰, 张忠典, 王蔚青, 等. TiNi 形状记忆合金丝焊接性研究[J]. *材料科学与工艺*, 1995, 3(4): 104–107.
- NIU Ji-tai, ZHANG Zhong-dian, WANG Wei-qing, et al. Research on welding characteristics of thin wires of TiNi shape memory alloy [J]. *Mater Sci & Technol*, 1995, 3(4): 104–107.
- [8] 任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- REN Jia-lie, WU Ai-ping. *Joining of the Advanced Materials* [M]. Beijing: China Machine Press, 2000.
- [9] 阎小军, 杨大智, 刘黎明. 超弹性 NiTi 合金丝激光点焊接头的组织和性能[J]. *中国有色金属学报*, 2005, 15(1): 19–23.
- YAN Xiao-jun, YANG Da-zhi, LIU Li-ming. Microstructures and properties of laser spot-welded joint of superelastic NiTi alloy wire [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2005, 15(1): 19–23.
- [10] Gale W F, Guan Y. Microstructural development in copper-interlayer transient liquid phase bonds between martensitic NiAl and NiTi [J]. *J Mater Sci*, 1997, 32: 357–364.
- [11] Richman R H, Rao A S, Kung D. Cavitation erosion of NiTi explosively welded to steel [J]. *Wear*, 1995, 181/183: 80–85.
- [12] QIU Xiao-ming, SUN Da-qian, LI Ming-gao, et al. Microstructures and properties of welded joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel [J]. *Trans Nonferrous Metal Soc China*, 2004, 14(3): 465–469.
- [13] LI Ming-gao, SUN Da-qian, QIU Xiao-ming, et al. Microstructures and properties of capacitor discharge welded joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel [J]. *China Welding*, 2005, 14(2): 95–100.
- [14] LI M G, SUN D Q, QIU X M, et al. Effects of laser brazing parameters on microstructure and properties of TiNi shape memory alloy and stainless steel joint [J]. *Mater Sci Eng A*, 2006, 424(1/2): 17–22.
- [15] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 等. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.
- YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di, et al. *Binary Alloy Phase Diagrams*[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987.
- [16] 何纯孝, 马光辰, 王文娟, 等. 贵金属相图[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- HE Chun-xiao, MA Guang-chen, WANG Wen-juan, et al. *Phase Diagrams of Precious Metal Alloys*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983.
- [17] 周振丰. 焊接冶金学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1995.
- ZHOU Zhen-feng. *Welding Metallurgy*[M]. Beijing: China Machine Press, 1995.

(编辑 陈灿华)