

文章编号: 1004 - 0609(2003)02 - 0404 - 05

形状记忆合金 CuZnAl 的扩散焊接头组织性能^①

郭立伟, 于彦东, 谷 丰, 李 丹, 孟工戈
(哈尔滨理工大学 机械动力工程学院, 哈尔滨 150080)

摘 要: 采用铜、镍为中间层, 研究了形状记忆合金 CuZnAl 扩散焊的焊接性能。利用金相显微镜、扫描电镜、电子探针对接头进行了微观分析。结果表明: 不加中间层或采用铜为中间层焊接效果不好; 而采用镍为中间层时, 试样经扩散焊后, 焊缝区窄、变形小, 锌、铝挥发较少, 相变点比焊前略低, 焊后接头拉伸强度比母材有所降低, 断口呈脆性断裂, 其形状记忆指数可达到母材的 91%。

关键词: CuZnAl 形状记忆合金; 扩散焊; 中间层

中图分类号: TG 457.13

文献标识码: A

形状记忆合金 CuZnAl 作为一种功能材料与 Ni-Ti 记忆合金相比, 它具有成本低廉、加工容易、对温度特别敏感、电阻低等特点。当前实用化形状记忆合金器件主要是 NiTi 和 Cu 基形状记忆合金制造的形状简单的器件^[1, 2]。为了扩大其应用范围, 将其焊接成更加复杂的形状是一个重要途径。然而据有关资料记载, 用 TIG 焊焊接效果不佳, 焊缝区组织层转变为 α 固溶体和 β 相组织, 影响接头的形状记忆效应^[3]。用激光束、电子束焊接时可获得较好的结果, 不过高温会引起脆性氧化物、氮化物和金属间化合物的形成, 因而损害材料的力学性能^[4-6]。用电阻点焊焊接 NiTi 合金网结构中的交叉搭接接头时, 易引起飞溅、过热等缺陷, 使接头的热影响区增大, 吸气增加, 强度和塑性下降, 对形状记忆效应也有一定影响^[7]。近来发现采取低温固态扩散焊焊接 NiTi 合金能使接头保持很好的形状记忆效应和力学性能^[8]。对于常用的 CuZnAl 形状记忆合金的固态扩散焊研究, 国外有人采用银为中间层^[9], 而国内则未见报导。故本文作者采用纯镍、纯铜为中间层对 CuZnAl 形状记忆合金试样进行扩散焊, 对接头性能进行探讨, 从而为该合金的应用奠定基础。

1 实验

1.1 样品制备

将 Cu-1 电解铜、Zr-1 锌锭、Al-0 铝锭在硅棒坩

坩炉中熔炼后铸锭, 经 780 °C 均匀化 5 h 后轧制成 6 mm 和 2 mm 厚的板材, 再把 6 mm 厚板材加工成长 60 mm、宽 30 mm 的对接试样, 对其待焊表面进行表面机加工, 使表面粗糙度 $R_a \leq 3.2 \mu\text{m}$, 以便获得平整光洁的表面, 保证焊接间隙极小, 微观上紧密接触点尽可能地多。焊前还要用丙酮清洗待焊表面及中间层表面, 以便去除表面油污。

1.2 扩散焊焊接工艺参数

采用辐射加热真空扩散焊机对试样进行焊接, 焊接的工艺规范参数如表 1 所列。焊接后的样品应进行淬火+ 时效处理以得到具有形状记忆效应的马氏体组织, 其热处理工艺如图 1 所示。

表 1 扩散焊焊接工艺参数

Table 1 Process parameters of diffusion bonding

Sample number	Material	Inter layer	Welding temperature/ K	Heating rate/ (K·min ⁻¹)
1	CuZnAl	—	850	30
2	CuZnAl	Cu	750	30
3	CuZnAl	Ni	800	30

Sample number	Cooling rate/ (K·min ⁻¹)	Pressure/ MPa	Isothermal holding/ min	Shielding gas
1	25	5	30	Ar
2	25	5	30	Ar
3	25	5	30	Ar

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971007)

收稿日期: 2002 - 05 - 17; 修订日期: 2002 - 09 - 27

作者简介: 郭立伟(1974 -), 女, 讲师, 博士研究生。

通讯联系人: 郭立伟, 女, 讲师; Tel: + 86 - 451 - 6390500; E-mail: ghwyc2816@sohu.com

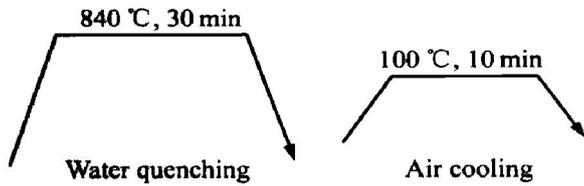


图 1 热处理工艺

Fig. 1 Process of heat treatment

1.3 性能测试

将焊好的试样沿垂直焊缝方向切割成条状, 然后在 Instron Model1186 拉伸机上进行强度测试。用 EDAX 电子探针分析焊缝区(中间层、扩散区)、基体成分变化情况。利用光学显微镜和 S570 扫描电镜进行焊缝组织和拉伸断口的观察。取 2 mm 厚板材焊接后切割成丝, 用电阻电桥法测试其相变点, 即 M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f 点; 测试焊接后样品的单向恢复率。

2 结果分析

2.1 中间层对扩散焊接头强度的影响

1) 不加中间层 在 5 MPa 压力、850 K 温度下保温 30 min, 焊接样品发生明显的塑性变形, 如图 2 所示, 但是两块基体没有接合上。这是因为扩散焊温度高于 β 相的临界温度^[10], 此时 β 相的延展性和韧性显著增加。而且, 此种成分的 CuZnAl 合金在 850 K 的扩散焊温度下, 处于($\alpha + \beta$)区内, 而 α 相也具有良好的塑性, 所以容易发生塑性变形。另外, 由于基体中含有 Al, 会在待焊表面形成一层致密的氧化膜, 在扩散焊温度下, 基体塑性好, 难以通过破碎作用完全去除氧化膜。

2) 纯铜中间层 加入纯铜为中间层, 在 750 K、5 MPa 下保温 30 min, 母材焊接不好, 连接强度只有 40 MPa 左右。其原因是在基体表面有一层致密的氧化膜, 严重阻碍原子的扩散, 影响焊接效果。

3) 纯镍中间层 加入镍为中间层, 在 800 K、5 MPa 下保温 30 min, 样品连接在一起, 并经拉伸测试, 试验结果如表 2 所列。由表可见, 焊接效果较好。其原因是铜和镍这两种金属的塑性差别不大, 在 5 MPa 压力下能够形成致密接触, 且铜与镍在整体扩散过程中, 形成无限连续的固溶体^[11]。另外, 在高温下铝能溶于镍中, 能形成 γ 相和 γ' 相, 由于 γ 相和 γ' 相都是面心立方晶格, 其晶格常数也非常接近, 大约只相差 0.5%。因此 γ' 相势必与基体 γ

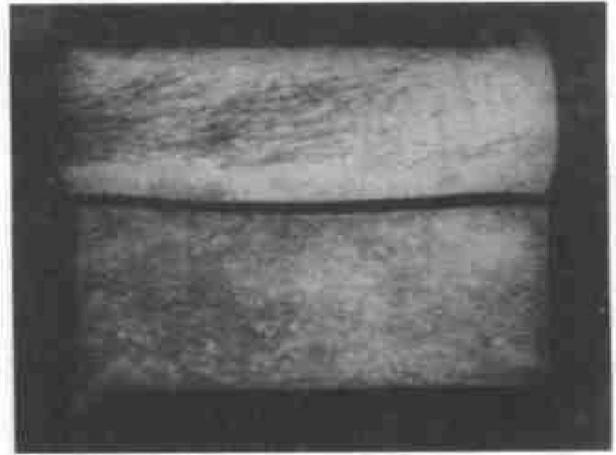


图 2 不加中间层焊后外观

Fig. 2 Surface of sample without interlayer after diffusion bonding

相形成共格体, 两者的每个晶胞的各面和各棱边都是互相平行的, 所以镍和铝原子之间会产生很强的键合力。当铝原子运动到与镍原子相关的位置时就形成小的有序原子团并且相对稳定, 即使溶质浓度较高, 铝原子不生长距离的迁移, 也容易形成这样的原子团, 而且形核很快。因而增加了扩散焊的扩散驱动力, 焊接顺利进行。

表 2 镍夹层扩散焊试样拉伸强度值

Table 2 Tensile strength of sample using Ni as interlayer after welding

No.	Cross section area/mm ²	Tension stress/N	Tensile strength/MPa
1	9.87 × 7.15	6 775	96.00
2	10.38 × 7.15	7 025	94.65
3	7.87 × 7.15	4 675	83.08

3 个试样均断裂于焊缝, 其平均抗拉强度值 (91.24 MPa) 大约为母材 (240 MPa) 的三分之一。拉伸断口平整, 宏观显示为脆性断裂, 如图 3 所示。

图 4 所示为断口的微观形貌, 呈混合断口。其中, 图 4(a) 所示是晶间断裂, 有较明显的晶界刻面的冰糖状形貌; 图 4(b) 所示是脆性相解理断裂, 断裂面上有大量河流花样, 另外在晶面上还有一些黑色圆点, 这是焊接过程中, 由于扩散过程进行不彻底而留下的一些孔穴, 这也是导致接头抗拉强度低于母材的原因之一。

2.2 以镍为中间层的接头的成分分布

在图 5 所示的位置上, 用电子探针检测由焊缝中心至母材的成分变化情况, 其结果如表 3 所列。由于采用镍为中间层, 故焊缝与母材成分差异较大。



图 3 扩散焊拉伸断口宏观形貌
Fig. 3 Macrograph of fracture



图 5 扩散焊接头检测点的位置
Fig. 5 Locations of measuring points of diffusion bonded joint

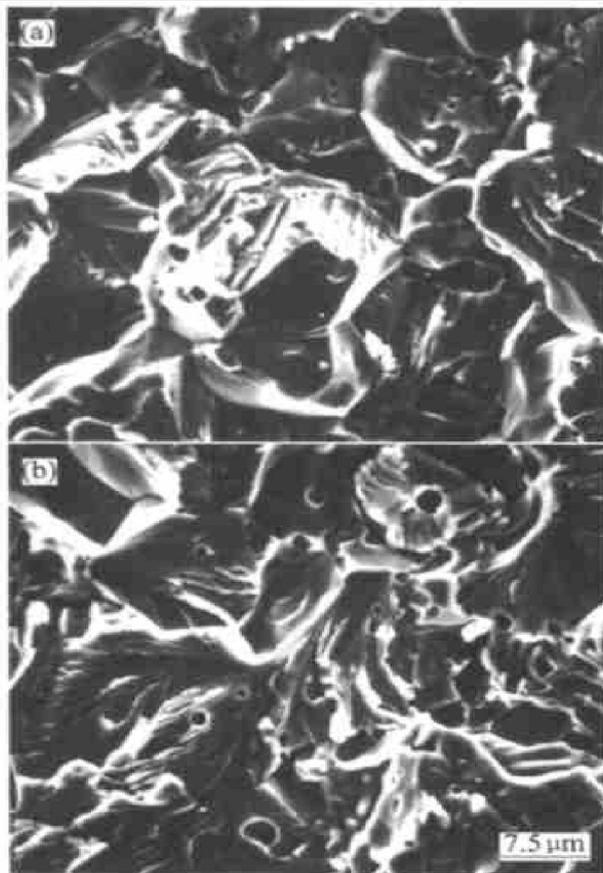


图 4 扩散焊拉伸断口微观形貌
Fig. 4 Morphologies of fracture
(a) —Intercrystalline fracture;
(b) —Brittle cleavage fracture

由表 3 可见,在焊缝中心铝含量达到 8.43%,接近母材含铝量的 3 倍; 锌含量是 21.90%,与母材的锌含量接近; 铜含量是 17.15%,是母材含铜量的三分之一。这说明在焊接温度下,铝的扩散速度最快,锌次之,而铜最慢。产生这种结果的原因是: 铝容易

溶于镍中,并与镍形成 Ni_3Al 的面心立方化合物,其键合力较大,增加了铝向镍中扩散的驱动力,同时有利于清除基体表面的氧化膜。所以,以镍为中间层时,CuZnAl 合金容易实现焊接。

表 3 图 5 所示扩散焊接头检测点的成分(%)

Table 3 Component of diffusion bonded joints shown in Fig. 5(%)

Element	A	B	C	D	E	F	G
Cu	17.15	68.30	70.40	74.06	67.43	70.54	69.37
Zn	21.90	24.81	25.19	22.15	27.36	27.36	26.89
Al	8.43	3.72	2.26	2.17	3.47	3.47	2.95
Ni	51.34	2.69	2.15	1.43	1.53	1.53	0.60

2.3 金相组织分析

1) 焊接前基体金相组织分析 本实验采用的基体材料含锌 27%,含铝 3%,由于铝的锌当量较大,使该材料含锌当量为 40%。淬火时加热到 840 °C,该材料处于 β 相区^[10],BCC 结构的 β 相冷却到 460 °C 时转变为有序的 β' 相,当冷却到低温时,发生马氏体相变。图 6 所示是在室温下的 $\alpha + \beta$ 组织,图中白色相为 α 固溶体,深灰色相为 β 相,在 β 相中也有 α 相呈方向性排列(白针状)。

2) 扩散焊接头金相组织分析 图 7 所示为合金在进行扩散焊后经淬火+ 时效处理后的接头组织。图 7(a) 所示为抛光后试件焊缝两侧的马氏体浮凸,图 7(b) 所示为同一试件在化学浸蚀后显现的基体马氏体。由图可见,焊后经淬火+ 时效处理,在镍中间层两侧均为马氏体组织。另外,从放大的金相

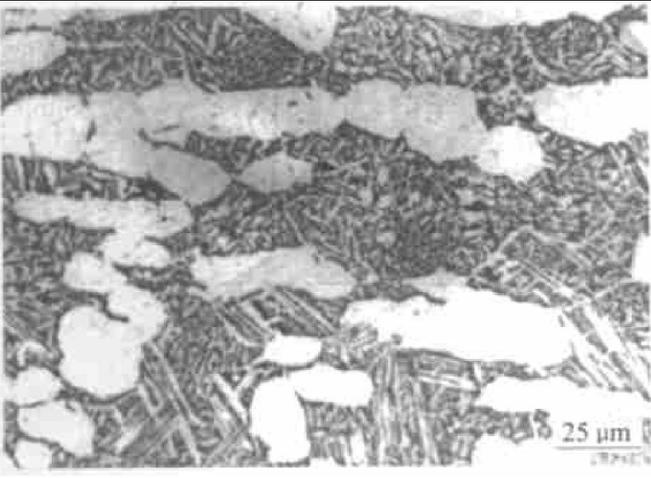


图 6 焊接前基体金相组织

Fig. 6 Microstructure before diffusion bonding

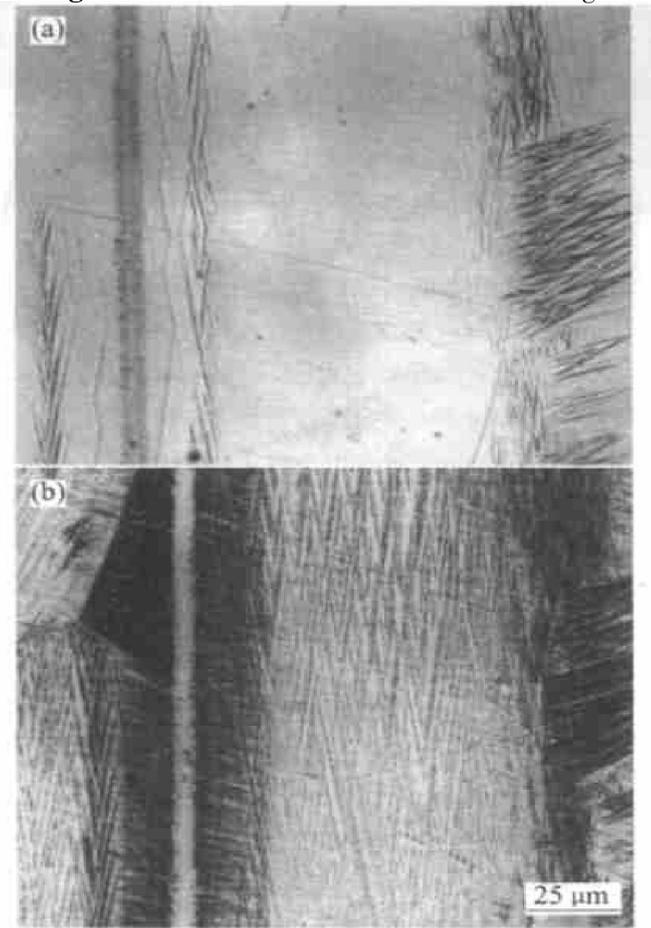


图 7 扩散焊接头金相组织

Fig. 7 Microstructures of diffusion bonded joint

(a) —Martensite before eroding;
(b) —Martensite after eroding

照片上测得镍层宽度为 3.18 mm, 即实际扩散层达到了 63.6 μm, 比扩散前的 30 μm 只增加一倍, 焊缝区狭窄, 因而对记忆性能影响不大, 这对器件在形状记忆方面的应用是非常有利的。

2.4 形状记忆效应测试结果分析

1) 相变点测试 将焊后样品沿垂直焊缝方向切

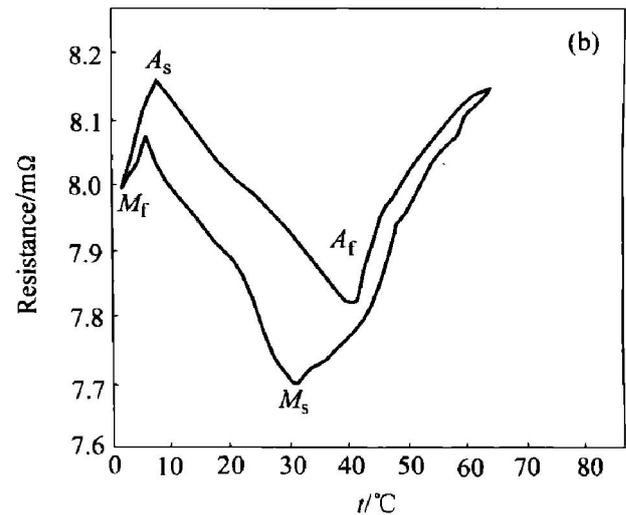
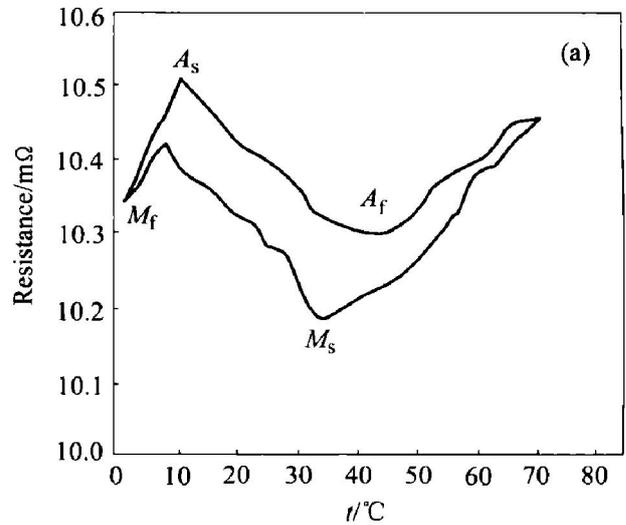


图 8 CuZnAl 合金的电阻—温度曲线

Fig. 8 Curves of resistance vs temperature of CuZnAl alloy
(a) —Before welding; (b) —After welding

表 4 两种样品的相变点

Table 4 Transition point of two samples

Conditions	$A_s / ^\circ\text{C}$	$A_f / ^\circ\text{C}$	$M_s / ^\circ\text{C}$	$M_f / ^\circ\text{C}$
Before welding	10	44	36	8
After welding	8	41	31	6

成条与未焊样品经淬火时效处理后, 进行相变点测试, 温度每变化 3 °C 测量样品电阻值的变化, 绘制成电阻—温度曲线, 如图 8 所示, 其相变点见表 4。可见, 焊后相变点比焊接前低, 这是因为焊接时锌铝的挥发使焊后样品的锌当量降低所致。

2) 单向恢复率的测试 试样的形状记忆效应用压弯角的恢复率表示, 图 9 所示为压弯试样宏观恢复示意图。

在图 9 中, $\angle A$ —初始压弯角; $\angle B$ —由于弹性

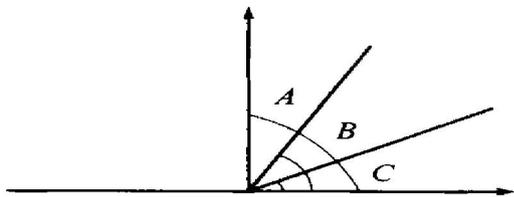


图9 压弯试样宏观示意图
Fig.9 Macro sketch map of yield sample

和伪弹性经恢复后的变形角；∠C—将试样放在热水中经恢复后的变形角。利用量角器测出图中的变形角，其恢复率可按下式计算：

$$\text{恢复率 } \phi = \frac{\angle B - \angle C}{\angle B} \times 100\% \quad [12]$$

样品经淬火+时效处理后，先使∠A=90°，测出∠B，再放至100℃水中测出∠C。

焊接前：∠B=72° ∠C=31° 故 φ=56.9%

焊接后：∠B=68° ∠C=32° 故 φ=52.9%

焊接后样品的单向恢复率比焊接前低，即焊件的形状记忆指数相当于母材的91%，这主要是因为采用纯镍为中间层使焊缝区镍层宽度增加所致。

REFERENCES

[1] 杨大智, 张连生, 王凤庭. 形状记忆合金[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1988. 86-111.
YANG Da zhi, ZHANG Lian sheng, WANG Feng ting. Shape Memory Alloy[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 1988. 86-111.

[2] Qi Min, Zhu Min, Zhao Xu. Influence of a phase on shape memory effect and superelasticity of CuZnAl alloy [J]. Chinese Journal of Metal Science & Technology, 1992, 8: 21-24.

[3] 郭立伟, 邱平善, 赵密. 关于CuZnAl形状记忆合金氩弧焊性能研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2000, 26(5): 35-38.
GUO Li wei, QIU Ping shan, ZHAO Mi. Study of welding properties of alloy TIG welding of CuZnAl [J]. Journal of University of Science and Technology, 2000, 26(5): 35-38.

[4] Wang Ge. Welding of nitinol to stainless steel[A]. The International on SMST[C]. 1997. 131-133.

[5] Schlo Bmacher P, Haas T, Schübler A. Laser-welding of a Ni-rich TiNi shape memory alloy: pseudoelastic properties [A]. The International on SMST[C]. 1997. 137-139.

[6] Gwangly Mingphu. Welding of TiNi shape memory alloy [J]. Metals, 1989, 59(8): 61-68. (in Japanese)

[7] 牛济泰, 王蔚青, 王儒润, 等. TiNi系形状记忆合金丝焊接工艺的研究[J]. 宇航材料工艺, 1994(5): 12-16.
NIU Ji tai, WANG Wei qing, WANG Ru run, et al. Study on welding process of NiTi shape memory alloy wire [J]. Aircraft Materials Processes, 1994(5): 12-16.

[8] Hall P C. Methods of promoting solder wetting on nitinol [A]. The International on SMST[C]. 1997. 125-130.

[9] Gomez J M, Mendez F J, Urena A, et al. Transient liquid phase (TLP) diffusion bonding of a copper based shape memory alloy using silver as interlayer [J]. Scripta Materialia, 1997, 37(6): 861-867.

[10] Brucoss C R. Structure and Properties of Nonferrous Alloy After Heat Treatment [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1988. 314-355.

[11] Kadgackorphu H Φ. Diffusion Bonding of Materials [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 1986. 215-223.

[12] 舟久保, 熙康. 形状记忆合金[M]. 北京: 机械工业出版社, 1992. 97-108.
ZHOU Ji u bao, XI Kang. Shape Memory Alloy [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1992. 97-108.

Weldability of CuZnAl alloy in diffusion bonding

GUO Liwei, YU Yandong, GU Feng, LI Dan, MENG Gongge

(College of Mechanical and Power Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: Adopting copper and nickel as interlayer, the weldability of CuZnAl alloy diffusion bonding was studied. The results show that, the joint of diffusion bonding has poor weldability without interlayer or using copper as interlayer; but using nickel as interlayer it has little deformation, narrow HAZ, slight volatilization of Zn and Al, low transition point, and the ratio of shape memory recovery of the joint to the matrix is 91%. By tensile tests, the joint shows brittle fracture which makes its tensile strength lower than the matrix.

Key words: CuZnAl; shape memory; diffusion

(编辑 何学锋)