# TiNi 形状记忆合金与不锈钢 TLP-DB 接头界面组织及力学性能

汪应玲<sup>1</sup>, 李 红<sup>1</sup>, 栗桌新<sup>1,2</sup>, 冯吉才<sup>2</sup>
(1. 北京工业大学 材料学院,北京 100124,
2. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室,哈尔滨 150001)

摘 要:采用 AgCu 金属箔作中间层,对TiNi 形状记忆合金与不锈钢进行了瞬间液相扩 散焊.分析了接头的显微组织、元素分布、物相组成等,研究了接头的显微硬度和不同 工艺参数下的抗剪强度.结果表明,接头界面区由 TiNi 侧过渡区、中间区和不锈钢侧过 渡区组成,主要相分别为 Ti(Cu Ni Fe), AgCu, TiFe 等. 过渡区的显微硬度值高达 500~ 650 HV,但中间区的硬度值只有大约 120 HV. 随加热温度的升高和保温时间的延长,接 头抗剪强度均呈先增大后减小的趋势,最大抗剪强度为 239.4 MPa. 断裂发生在 TiNi 母 材和 AgCu 中间层扩散界面上,断口为混合断裂形貌.



关键词: TiNi 形状记忆合金; 不锈钢; 瞬间液相扩散焊; 显微组织; 抗剪强度 中图分类号: TG453.9 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2009)04-0077-04

汪应玲

## 0 序 言

TiNi 形状记忆合金(TiNi SMA)是一种新型功能 材料,具有特殊的形状记忆效应和超弹性、比强度 高、抗腐蚀、抗磨损和生物相容性好等特点,广泛应 用于航空航天、工业制造、医疗器械等领域<sup>[1]</sup>.但是 TiNi SMA 价格较高,实际应用中将其与性能优异、 价格低廉的不锈钢连接成复合结构件是降低材料成 本、扩大其应用范围的重要途径.

目前国内外关于 TiNi SMA 和不锈钢连接的研 究较少,主要涉及等离子弧焊<sup>21</sup>、激光焊<sup>[3]</sup>、钎焊<sup>[4]</sup> 等. 熔焊时由于 TiNi SMA 和不锈钢的物理化学性能 相差很大,接头易产生应力集中而开裂. 同时 Ti 元 素和不锈钢中的 Fe 元素、Cr 元素之间的互溶度很 小,且 Ti 为强碳化物形成元素,因此连接界面易形 成大量 TiNi<sub>2</sub>, TiC, TiFe 等脆性金属间化合物,严重 影响接头性能. 采用扩散焊工艺不仅能够有效的避 免熔焊时裂纹的影响,而且可以通过中间层来控制 界面金属间化合物的产生,从而实现异种材料的可 靠连接<sup>[5]</sup>.采用 AgCu 金属箔作中间层,在真空条件 下进行了 TiNi SMA 和不锈钢的瞬间液相扩散焊 (TLP-DB)试验,分析了接头界面的组织结构和成分 分布,研究了不同工艺参数对接头抗剪强度的影响 规律.

# 1 试验方法

试验材料选用 50. 2%Ti49. 8%Ni(质量分数)形状 记忆合金板和 304 不锈钢板,其尺寸均为30 mm×10 mm×2 mm. 中间层材料为 50  $\mu$ m 厚的 AgCu 金属 箔,其成分为 72%Ag28%Cu(质量分数),熔点为 779 °C. 焊接时,两者在长度方向搭接,搭接长度为 10 mm. 焊前用 1500 号 SiC 砂纸将待焊面打磨平整,然 后用丙酮超声波清洗 10 min,烘干. 将准备好的材 料按 TiNi/AgCu/304 的形式装配,试验在真空扩散 炉中进行,真空度为  $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.0 \times 10^{-3}$  Pa,加 热温度为 820~900 °C,保温时间为 20~100 min,连 接压力为 0.05 MPa.

用配有 EDS 附件的 HITACHIS—3400N 型扫描 电镜对接头界面微观组织和化学成分进行分析.用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪分析连接界面相组 成.采用HXD—100型数字式显微硬度计测量接头 的显微硬度,载荷为 0.5 N,加载时间为 15 s.用 MTS810型万能试验机对不同工艺参数下获得的 Ti-Ni/AgCu/304 接头的抗剪强度进行测定,取三个试

收稿日期: 2008-12-15

基金项目:哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室开放 课题(06003)

样的平均值,加载速度为0.5 mm/min.

- 2 试验结果及分析
- 2.1 接头的显微组织

图 1 为加热温度 860 <sup>℃</sup>, 保温时间为 60 min 和 连接压力为 0.05 MPa 条件下 TiNi SMA 和 304 不锈 钢 TLP-DB 接头的显微组织形貌.图中从左到右依 次为 TiNi 母材 (A)、TiNi 侧过渡区 (B)、中间区 (C)、 不锈钢侧过渡区 (D)和 304 母材 (E).焊缝整体平直 致密,仅在不锈钢侧过渡区存在少量的扩散微孔. 过渡区 B 和 D 中扩散层明显,中间区 C 面积较大, 主要为富 Ag 相和富 Cu 相的 AgCu 二元合金.初始 中间层厚度为 50 μm,而焊缝的宽度只有 35 μm 左 右,原因可能是连接过程中施加的压力挤出部分熔 化的液态中间层,导致焊缝变窄.



图 1 接头微观组织 Fig. 1 Microstructure of joint

图 2 为接头能谱线扫描结果. 由图可知, 在 Ti-Ni 侧过渡区, Ni 元素的线扫描分布图在界面处发生 倾斜,说明 Ni 元素向界面中产生了一定的扩散, Ag 元素出现了峰值,且与Ti元素此处的线扫描结果呈 现相反的情况, Cu 元素在 TiNi 侧过渡区的含量较 少,但峰值较Ag元素靠左,说明此处原子扩散为Cu 原子向 TiNi 合金中扩散,根据 TiNiCu 相图可知,860 °C时, Cu 原子在 TiNi 合金中的溶解度较大, 但由于 中间层的 Cu 元素含量较少, 所以扩散到母材中的 Cu元素含量也很少. TiNi 侧过渡区出现 Fe 元素的 峰值, 且与 Ti 元素此处出现的峰值相对应. 说明连 接过程中 Fe 原子穿过中间层, 扩散到 TiNi 侧界面与 TiNi 形成 TiNiFe 金属间化合物. 在不锈钢侧过渡 区, Ti 元素也出现了峰值, 与之对应的 Fe, Cr 元素均 出现浓度梯度, 故推断不锈钢侧的界面上除 TiFe 系 金属间化合物外,还可能存在 TiCr 相<sup>[6]</sup>.

为进一步揭示中间层与两母材反应过渡区的组 织结构特点,分别对图1中的B区和D区局部放大,





并对各层进行能谱分析,结果见图3和表1.TiNi侧 过渡区由三层连续的反应层构成、分别为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ 层,见图 3a. 不锈钢板 侧过渡区只有两层连续的反 应层,分别为 IV, V 层, 见图 3b. 从成分上看, I 层主 要由Ti, Ni, Cu 元素组成. 已有研究表明<sup>71</sup>, 860 ℃ 时液态的 AgCu 合金中 Cu 原子扩散 TiNi 中, 可取代 部分Ni 原子, 形成 TiNiCu 相. 同时该层 Ni 元素的 相对含量高于 Ti 元素,因此推断 I 层除 TiNiCu 相 外,还可能存在  $TiNi_2$  相. II 层白色相中主要含 Ag元素,连接过程中Ag 元素与TiNi 不反应<sup>[8]</sup>,主要以 固溶体的形式存在. II层中 Fe 元素含量显著增多, 多种元素形成复杂的 Ti(Cu, Ni, Fe)化合物<sup>[2]</sup>. 从 I 层到 II 层, Ti, Ni 元素降低幅度较大, 而从 II 层到 III 层变化则较平缓,因此,认为 I 层主要为 Cu 原子向 TiNi 基体中扩散时,II 层、III层为各原子的互扩散 区.d点和e点的能谱分析表明,中间区成分变化不 大,仍以AgCu 二元合金为主. IV层颜色较深, 主要 含Ti 元素和 Fe 元素, 根据 TiFe 二元相图可知, 860 <sup>°</sup>C时 Ti 原子在 Fe 原子中溶解度较小(约为 3%, 摩尔分数),Ti 原子在不锈钢中扩散,其浓度很快达 到铁基固溶体的溶解度极限,从而形成TiFe2,TiFe



(a) TiNi側B区

(b) 304側D区

图 3 接头扩散界面的微观组织 Fig. 3 Microstructure of diffusion interface of joint 第4期

和 Ti<sub>2</sub>Fe 金属间化合物,所以认为 IV层主要为 TiFe 系 金属间化合物. V 层为混合层,其中白色区域主要为 富 Ag 相,灰色区域仍然以 Ti, Fe 元素为主,还有较少 量的 Ag 元素,故 V 层主要为 Ag 相和 TiFe 系金属间 化合物.

表 1 图 3中各点成分能谱分析(摩尔分数,%) Table 1 Results of EDS in Fig. 3

点	Ti	Ni	Ag	Cu	Fe	Cr	可能相
а	34.51	46.73	0.54	17.87	0.35	0.00	TiNiCu, TiNi <sub>2</sub>
$\mathbf{b}$	18.97	12.76	46.92	14.63	5.49	1.23	Ag TiNiCu
с	21.57	15.51	19.36	9.66	31.56	2.35	Ti (Cu, Ni, Fe)
$\mathbf{d}$	0.11	0.87	18.22	80.80	0.00	0.00	Cu(Ag)
e	0.70	0.14	90.20	7.62	0.31	0.26	Ag(Cu)
f	30.20	6.71	8.11	2.43	45.99	6.56	TiFe TiFe <sub>2</sub>
g	3.08	0.00	68.07	9.62	2.80	0.00	Ag(Cu)
h	20.06	4.18	17.57	1.18	35.42	4.97	TiFe <sub>2</sub> , Ag(Cu)

#### 2.2 接头的显微硬度

加热温度为 860 <sup>°</sup>C, 保温时间为 60 min, 连接压 力 0. 05 MPa 的条件下 TiNi/ AgCu/ 304 TLP-DB 接头 的显微硬度分布见图 4. 接头存在五个不同的硬度 分布区, 两侧过渡区的硬度值达 500 ~650 HV, 明显 高于两侧基体. 这跟连接过程中过渡区形成了多种 硬质金属间化合物有关. 焊缝中间硬度较低, 与其 成分有关. AgCu 合金本身的硬度仅为 85 HV 左右, 焊接过程中其它元素(如 Ti, Cr)的扩散, 使得焊缝中 间的显微硬度值增加到 120 HV 左右<sup>[9]</sup>.



图 4 接头显微硬度分布 Fig. 4 Distribution of microhardness in joint

## 2.3 接头的抗剪强度及断口 XRD 分析

图 5 为 0.05 MPa 压力下保温时间为 60 min 时, TLP-DB 加热温度对接头抗剪强度的影响.图 6 为 0.05 MPa 压力下,加热温度为 860 ℃时,TLP-DB 保温 时间对接头抗剪强度的影响.由图可见,随加热温度 的升高和保温时间的延长,接头抗剪强度均呈先增大 后减小的趋势.当加热温度为 860 ℃,保温时间为 60 min时,接头的抗剪强度最大达到 239.4 MPa.



#### 图 5 加热温度对接头抗剪强度的影响

Fig. 5 Effect of heating temperature on shear strength of joints



图 6 保温时间对接头抗剪强度的影响

Fig. 6 Effect of holding time on shear strength of joints

图 7 为抗剪强度最大时接头断口形貌(TiNi 侧). 图中各区能谱扫描结果见表 2. M 区主要含 Ti 元素和 Fe 元素, 断裂发生金属间化合物上, 为典型 的脆性断裂形貌. N 区 Ag 元素和 Cu 元素含量增 加, 微观形貌为方向一致的纤维状韧窝, 呈韧性断裂 特征. 断口表面整体较平坦, 脆性断裂和韧性断裂 交互存在. 虽然韧性断裂占据大部分区域, 但是裂 纹首先在脆性金属间化合物处萌生, 应力作用下, 接 头发生塑性变形, 裂纹向 N 区扩展, 最终导致接头 呈混合断裂特征.



图 7 接头 TiNi 侧断面显微组织 Fig. 7 Fracture surface of joints at TiNi side

表2 图 7中各区能谱分析(摩尔分数,%)

Table 2 Results of EDS in Fig. 7											
位置	Ti	Ni	Ag	Cu	Fe	Cr					
М	26.63	10.60	7.86	6.23	36.29	6.66					
Ν	16.31	3. 57	36.64	15.17	19.93	8.38					

图 8 为接头剪切断口 TiNi 侧表面 XRD 分析. 结果表明断面上存在较多的 TiNiCu, TiNi2, TiFe2 和 Ag 元素, 故断裂发生在 TiNi 母材和 AgCu 中间层的 扩散界面上. 连接过程中, 一方面合金元素(Ti, Cr, Ni)的扩散对AgCu中间层起强化作用<sup>19</sup>,另一方面 扩散界面上形成大量的脆性金属间化合物导致界面 强度降低.因此,尽管接头存在约 20 µm 宽的 AgCu 合金层,断裂仍发生在扩散界面上.



图 8 接头剪切断口 TiNi 侧表面 XRD 分析结果 Fig. 8 XRD patterns of fracture surface at TiNi side

3 结 论

(1) TiNi/ AgCu/ 304 TLP-DB 接头界面区由 TiNi 侧过渡区、中间区和不锈钢侧过渡区组成,主要相分 别为 Ti (Cu, Ni, Fe), AgCu, TiFe 等. 接头存在五个不 同的硬度分布区,过渡区的显微硬度值高达 500~ 650 HV, 明显高于两侧基体, 中间扩散区的显微硬度 值约为120 HV.

(2) 随着加热温度的升高和保温时间的延长, 界面抗剪强度均呈先增大后减小的趋势. 当加热温 度为 860 ℃, 保温时间 为 60 min, 连接压力 为 0.05 MPa时,接头抗剪强度最大为 239.4 MPa. 由于界面 生成大量的脆性金属间化合物,断裂发生在 TiNi 母 材和AgCu 中间层的扩散界面上, 断口为混合断裂 形貌.

#### 参考文献:

- [1] 吴全兴. TNi 合金形状记忆和超弹性特性的应用[J]. 稀有金 属快报, 2007, 26 (10): 42-44. Wu Quanxing. Application of shape memory effect and superelastic property of the TiNi alby[ J] . Rare Metals Letters, 2007, 26 (10): 42-44.
- [2] Casper V E, Fostervoll H, Zuhair K, et al. Plasma welding of NiTi to NiTi, stainless steel and hastelloy-C276[C] // Pittsburgh, Pennsylvania, USA: ASM Materials Solutions 2003 Conference, 2003: 13-15.
- [3] Gugel H, Schuermann A, Theisen W. Laser welding of NiTi wires [J]. Materials Science and Engineering, 2008, 481-482(1); 668-671.
- [4] Qiu X M, Li M G, Sun D Q, et al. Study on brazing of TiNi shape memory alloy with stainless steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 176(1-3): 8-12.
- [5] 张汇文,岳 鑫,张九海,等. 钛合金与不锈钢的钎焊和扩散 焊技术研究现状及发展趋势[]].焊接,2006(1):11-16. Zhang Huiwen, Yue Xin, Zhang Jiuhai, et al. Tendency and research status on brazing and diffusion bonding for titanium as well as its alloy to stainless steel[ J] . Welding & Joining, 2006(1): 11-16.
- [6] 上西启介,小林紘二郎.形状记忆合金とステンレス钢のろ う付[]. 溶接技术, 2004, 52(6): 75-79. Uenishi K, Kobayashi K F. Brazing of shape memory alloy with stainless steel J. Welding Technogy, 2004, 52(6); 75-79.
- [7] Yang T Y, Shiue R K, Wu S K. Infrared brazing of Ti50Ni50 shape memory alloy using pure Cu and Ti-15Cu-15Ni foils[ J] . Intermetallics, 2004, 12(12); 1285-1292.
- [8] Shiue R H, Wu S K. Infrared brazing of Ti50N i50 shape memory alloy using two Ag-Cu-Ti active braze alloys[ J] . Intermetallics, 2006, 14(6): 630-638.
- 杨富陶,周世平,王海燕,等. 钛对 Ag-Cu 合金性能的影响[]]. [9] 贵金属 1999 20(2): 28-29. Yang Futao, Zhou Shiping, Wang Haiyan, et al. Effect of Ti addition on the properties of Ag-Cu Albys[ J] . Precious Metals, 1999, 20(2): 28-29.
- 张 雷, 孟 亮. 合金元素对 Cur Ag 合金组织、力学性能和电 [ 10] 学性能的影响[]].中国有色金属学报,2002,12(6);1218-1223. Zhang Lei, Meng Liang. Effects of alloying elements on microstruc-

ture, mechanical and electrical properties of Cu-Ag based alloys [ J] . The Chinese Journal of Nonferrous Metals 2002, 12(6): 1218-1223.

作者简介: 汪应玲, 女, 1982 出生, 硕士研究生. 主要从事材料的 扩散焊研究.发表论文2篇.

Email: wangyingling @emails. bjut.edu. cn

V

According to the welding heat input control based on the EN and EP transition, the arc instability and exclusion have been improved. In order to make the energy control continuous, double transition was implemented in each cycle. This method can control the energy during welding process with the heat distribution control of the base met al and wire. The welding machine designed for this method can meet the technical requirements and realize service reliability and precise output. The experimental results indicate the AC shortcircuit tansfer technique has stable welding with the less spatter and the good weld bead.

Key words: energy; welding; AC; short circuit transition

#### Microstructure and properties of transient liquid phase diffusion bonded joint for TiNi shape memory alloy and stainless steel

WANG Yingling<sup>1</sup>, LI Hong<sup>1</sup>, LI Zhuoxin<sup>1, 2</sup>, FENG Jicai<sup>2</sup> (1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. State Key Lab of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p77-80

Abstract: TiNi shape memory alloy and stainless steel were bonded by transient liquid phase diffusion bonding (TLP-DB) with AgCumetal foil as the interlayer. The microstructure, alloy elements profile and the patterns of joint were analyzed, while the microhardness and the shear strength of the joint were investigated. The results show that the interface zone of joint is composed of TiNi transition zone, middle zone and stainless steel transition zone, which contains Ti(Cu, Ni, Fe) phase, AgCu phase, TiFe phase respectively. The microhardness of diffusion zone in both TiNi side and stainless steel side wries in the range of 500-650 HV. However, the microhardness of middle zone is only about 120 HV. With the increase of heating temperature or the prolonging of the holding time, the shear strength of joint interface increases firstly and then decreases. The highest shear strength is about 239.4 MPa. The fracture occurs at diffusion interface between TiNi alloy and AgCu interlayer, and the joint presents a characteristic of mixed fracture ductile-brittle mode.

Key words: TiNi shape memory alloy; stainless steel; transient liquid phase diffusion bonding; microstructure; shear strength

Residual stress evaluation of high speed train body structure by ultrasonic method and verification LU Hao<sup>1</sup>, LIU Xuesong<sup>1</sup>, MENG Lichun<sup>2</sup>, MA Ziqi<sup>1</sup>, FANG Hongyuan<sup>1</sup>(1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 15001, China; 2. CSR Sifarg Locomotive and Rolling Stock. Co. Li, Qingdao 266000, Shandong, China). p81-83

**Abstract:** Residual stress is one of the most important challenges to the safety of parts and structures as welled. Ultrasonic stress measurement system is modified for the measurement of thin wall welded structure. The residual stress of high-speed train body structure is measured by the system. The measurement process is not only nondestructive, but also real-time and quick. The results of the ultrasonic method are verified by the laser hologram interference hole-drilling method and finite element method. The deviations of the results are also discussed. Key words: ultrasonic; thin wall welded structure residual stress; high-speed train; nondestructive

Fabrication and property of nano-SiC whisker/ ZrO2 compositethermal barrier coatingsHOU Pingjun, WANG HangongWANG Liuying, ZHA Bailin (The Second Artillery Engineering College 501 staff, Xi' an 710025, China). p84–88

SiC whisker (SiC<sub>w</sub>)/Z<sub>1</sub>O<sub>2</sub> composite thermal barri-Abstract er coatings (CTBCs) were sprayed by micro-plasma on stainless steel substrates. Both nano-ZrO2 and micro-ZrO2 were used in the CTBCs. The zirconia powders were 7 wt% Y2O3 partially stabilized ZrO2(YP-SZ). Microstructure of the coatings was analyzed by scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of the top coating was measured by energy dispersive X-ray (EDX). Phase content of the coatings investigated by X-ray diffraction (XRD). In the spraying process, a large quantity of SiCw in the powder has been decomposed at high temperature, which produces pores in the top coating, and little SiC<sub>w</sub> embedded in the top coating decreases the thermal stress, nailing and bridging the coating. With SiCw content increasing, the porosity of composite TBCs was increased, and the thermal shock life was improved firstly and weakened later. The highest thermal shock resistance was achieved at 20% volume ratio of SiC<sub>w</sub> to nano- $ZrO_2$  was better than that of the single  $ZrO_2$  coatings.

**Key words:** them al barrier coatings (TBCs); micro-plasma spray; SiC whisk er; composite coating; them al shock resistant

Study on cold cracking susceptibility of domestic X80 pipeline steel using implant tests HUANG Fuxiang<sup>1,2</sup>, DU Zeyu<sup>1</sup>, SUI Yongli<sup>2</sup>, ZENG Huilin<sup>1,2</sup>, GUO Xiaojiang<sup>2</sup>(1. School of Materials Science and Engineering. Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Pipeline Research Institute of CNPC, Langfang 065001, Hebei, China). p89–92

Abstract Cold crack sensitivity and the fracture characteristic of the root pass welding of X80 pipeline steel  $CO_2$  gas shielded arc weld with solid wire was investrgated by implant testing. The results indicate that the X80 steel has the excellent resistance to cold cracking under the preheating 100 °C condition the critical breaking stress  $\sigma_{\rm cr}(624 \text{ MPa})$  is equivalent to its tensile strength Rm. When the tension stress is higher than Rm, the expiration break would happen, and the breaking nature is the ductile fracture. Under the condition of  $CO_2$  gas shielded arc weld for root pass the good resistence to crack characteristic of X80 steel has not only been related with the welding procedure with the ultra low hydrogen welding, but also with the lower crack sensitive coefficient (0, 17%) as well as the unobvious quench hardening of HAZ. The microstructure of superheat section, with the maximum hardness degree of 297 HV is mainly the block ferrite.

Key words: X80 pipeline steel; implant test; cold crack; not weld

Microstructure and mechanical properties of TIG welded 20G/ 316L clad pipe joint LV Shixiong, WANG Ting, FENG Jicai