

镀 Ni 层对钛/钢钎焊接头原子扩散行为的影响机制

张鹏贤, 马驰原, 于海宇

(兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 针对钛/钢钎焊接头金属间化合物引起的焊缝组织性能恶化问题, 通过对比试验, 研究了母材匹配面镀 Ni 层对接头原子扩散行为、微观组织和力学性能的影响机制。结果表明: Ni 层对 Fe、Ti 等元素扩散的阻碍作用程度上存在差异, 这种差异性与 Ni 层在接头区域中的介入位置相关。Ni 层阻碍作用改变了 Fe、Ti 等元素在接头各区域的原子浓度分布, 减缓了原子之间的冶金反应程度, 降低了脆性金属间化合物的生成量。Ni 层的介入可使接头微观组织和力学性能得到有效改善。

关键词: 镀 Ni 层; 原子扩散; 剪切强度; 金属间化合物

中图分类号: TG40

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0449-05

钛/钢异种金属连接结构具有 2 种金属的综合优势和良好的经济效益^[1,2]。但由于在这 2 种金属之间物理、化学及力学等性能差异较大, 致使焊接接头中易形成脆性金属间化合物和低熔点共晶组织而引起焊缝脆化, 限制了异种金属焊接结构在工业上的推广和应用^[3,4]。Ghosh M 等人对 304 不锈钢与纯钛板连接时, 以 Ni 为中间层进行扩散焊, Ni 元素的介入, 使其接头的剪切强度明显提高^[5]; 董志红等人在钛合金与不锈钢钎焊时, 研究了钎料中加入适量的 Ni 元素对接头中冶金反应的影响, 表明 Ni 元素可降低 Ti 和钎料的反应程度^[6]。M. K. Lee 等人对钛合金与不锈钢钎焊深入研究表明, 仅仅使用一种钎料或添加一种金属, 很难避免焊缝中脆性相的形成, 在钎料和母材之间加入合适的中间层是值得探索的一种措施^[7]。本实验通过对 TC4 钛合金和 304 不锈钢匹配面镀 Ni 层, 以 Ag45CuZn 为钎料, 进行真空钎焊, 研究 Ni 层对其接头原子扩散行为、微观组织及力学性能的影响机制。

1 实验

试验选用了钛合金 (TC4) 和不锈钢 (304SS) 为母材, 熔化温度范围在 665~745 °C 的 Ag45CuZn 为钎料, 试样尺寸为 100 mm×30 mm×1.5 mm, 接头搭接长度为 6 mm。接头搭接方式采用 A、B、C 3 种不同方式的组合, 如表 1 所示。钎焊时, 施加的静压力为 3 MPa, 真空度为 5.32~7.98 Pa, 加热速率为 0.34 °C s⁻¹, 冷却速率为 0.1 °C s⁻¹。

表 1 接头搭接形式

Joint	Overlapping forms
A	Ni plating layer on SS surface+titanium alloy
B	Titanium alloy+stainless steel
C	SS+Ni plating layer on titanium alloy

为了保证 Ni 层与母材的结合强度和孔隙率, 对基体匹配面进行了打磨、抛光及化学处理等去除氧化膜处理。TC4 钛合金匹配面用 HNO₃ (8 mL) 和 HF (4 mL) 的水溶液进行处理, 蚀刻的比例为水:HNO₃:HF=22:2:1, 酸洗 25 s 后用自来水将酸液冲洗。304 不锈钢采用 HNO₃ (10 mL)、HCl (40 mL) 和甘油 (50 mL) 的水溶液进行处理, 水溶液的比例为丙三醇:HNO₃:HCl=3:1:3。将去膜后的匹配面完成超声波清洗后, 对其进行电化学镀 Ni。镀液成分如表 2 所示, 将各成分按表中比例混合, 搅拌溶解 30 min 后, 加入适量的盐酸和 NaOH 使电镀液的 pH 值为 2.5, 采用水浴法使得镀液温度保持在 88~92 °C, 电流密度为 3.0 A/dm², 电镀时间为 15 min, 获得的 Ni 层厚度为 3.5 μm。对钎焊获得的 A、B、C 3 类接头试样分别进行力学性能测定和微观组织的 SEM、EDS 和 XRD 等分析。

2 结果分析与讨论

2.1 镀 Ni 层对接头剪切强度的影响

在钎焊温度分别为 800, 850, 920, 950 °C, 保温时

收稿日期: 2015-01-31

作者简介: 张鹏贤, 男, 1970 年生, 博士, 教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2974557, E-mail: pengxizhang@163.com

表 2 镀液成分表

Table 2 A formula for plating solution (g/L)

Ingredient	Sodium citrate	CrCl ₃ 6H ₂ O	NiCl ₂ 6H ₂ O	NH ₄ Cl	KBr	H ₃ BO ₃	NiSO ₄ 6H ₂ O
Content	130	75	45	50	12.5	50	50

间为 20 min 时, 获得了 A、B、C 3 类钎焊接头, 对接头抗剪强度进行了测定。测定结果表明, Ni 层的介入对钎焊接头强度有显著影响, 其影响程度与 Ni 层在接头结合区中所处的物理位置有关。不同温度下 3 类接头抗剪强度的数据如表 3 所示。其中, 每类接头的抗剪强度为 3 次测量的平均值。从图中可以看出, 相同温度下 A 类接头的强度值比 B 类的明显要大; 而 C 类接头强度值比 B 类接头的值小。这表明, 在不锈钢和钛合金钎焊时, 在不锈钢表面镀 Ni 使接头抗剪强度明显提高, 而在钛合金侧镀 Ni 却导致接头抗剪强度下降。

2.2 镀 Ni 层对接头微观组织的影响

不锈钢侧 Ni 层的存在使钎焊接头剪切强度显著提高, 为探明其原因, 观察了 A、B 两类接头在反应区的组织形态。图 1 为焊接温度 920 °C 时, A、B 两类的接头显微组织 SEM 照片。B 类接头微观组织如图 1a 所示, 不锈钢侧的反应层的宽度较宽, 在近钎料层侧的形态呈锯齿状, 并有粗大、树枝状的组织深入到钎料层中。而图 1b 所示的 A 类接头不锈钢侧的反应层宽度均匀, 相对 B 类接头宽度较窄, 约为其宽度的一半。而且, 近钎料侧的反应层分界线分布相对 A 类接头的较为规则, 无树枝状组织深入到钎料层。这表明, Ni 层的存在使原子反应程度明显降低, 使 B 类接头的反应区组织形态更为均匀, 有效防止了树枝状组织的生成。

2.3 镀 Ni 层对原子扩散行为的影响

钎焊是液态钎料和固态母材在溶解、原子反应、扩散等作用下的冶金结合过程。母材中主导原子扩散到对侧的浓度对金属间化合物和固溶体等化合物形成量起决定作用, Ni 层对原子的扩散行为的影响可通过 EDS 测定的原子浓度分布反映, 图 2 为钎焊接头中 Ti、Fe 等主导元素在结合区域内原子渗透浓度量随扩散距离的变化曲线。其中, SS 代表不锈钢母材区, α - β Ti 为钛合金母材区, rz 为近不锈钢侧反应层, bz 为钎料层。图 2a、2c 为钎焊温度分别在 800, 920 °C 下 B 类接头的原子浓度分布曲

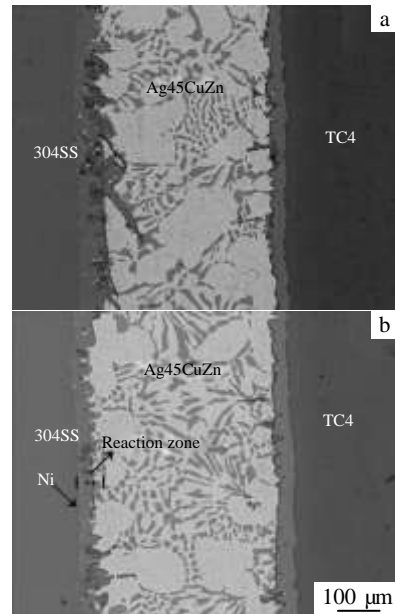


图 1 钎焊温度为 920 °C 时的接头微观组织

Fig.1 Microstructure of the joints at 920 °C: (a) B and (b) A

线, 图 2b、2d 则为上述 2 种钎焊温度下 A 类接头的原子浓度分布曲线。A、B 2 类接头主导元素原子浓度量对比表明, 匹配面 Ni 层的存在使各元素扩散到对侧区域的原子浓度明显下降。例如, 对比图 2c、2d 可知, 在反应层 A 类接头相比 B 类接头, Fe 原子的浓度大约由 72% 变为 60%, Fe 含量下降了约为 12%, 钎料层 Fe 原子浓度大约由 38% 下降到 32%; 而 Ti 原子扩散到不锈钢侧的浓度大约由 22% 下降到 15%, Ti 原子含量下降了约为 7%。这表明, Ni 层对各主导元素的扩散都有阻碍作用, 其阻碍程度因原子而有所不同, 对 Fe 原子的阻碍程度大于 Ti 原子。

B 类接头中, Ni 原子在不锈钢母材中的浓度量为 9%, Ni 原子从母材向反应层、钎料层方向的扩散, 浓度呈现为逐渐下降, 直至钛合金母材处含量基本为 0。而 A 类接头, 不锈钢匹配面 Ni 层的引入, 使接头中 Ni 原子的浓度分布发生了变化。图 3 为 4 种不同钎焊温度下 Ni 原子浓度分布图。镀层中的 Ni 原子向其双侧扩散, 使 Ni 浓度量相比 B 类接头整体提高。并且, 当钎焊温度从 800 °C 升高到 950 °C 时, 反应层中 Ni 原子浓度由 12% 升高到 16%。这表明, 只有部分 Ni 层参与了接头冶金反应, 其它仍旧以固态膜的形式存在。而随着钎焊温度的升高,

表 3 接头剪切强度对比

Table 3 Shear strength of the joints (MPa)

Joint	800 °C	850 °C	920 °C	950 °C
A	92	124	467	69
B	79	103	118	62
C	62	75	84	47

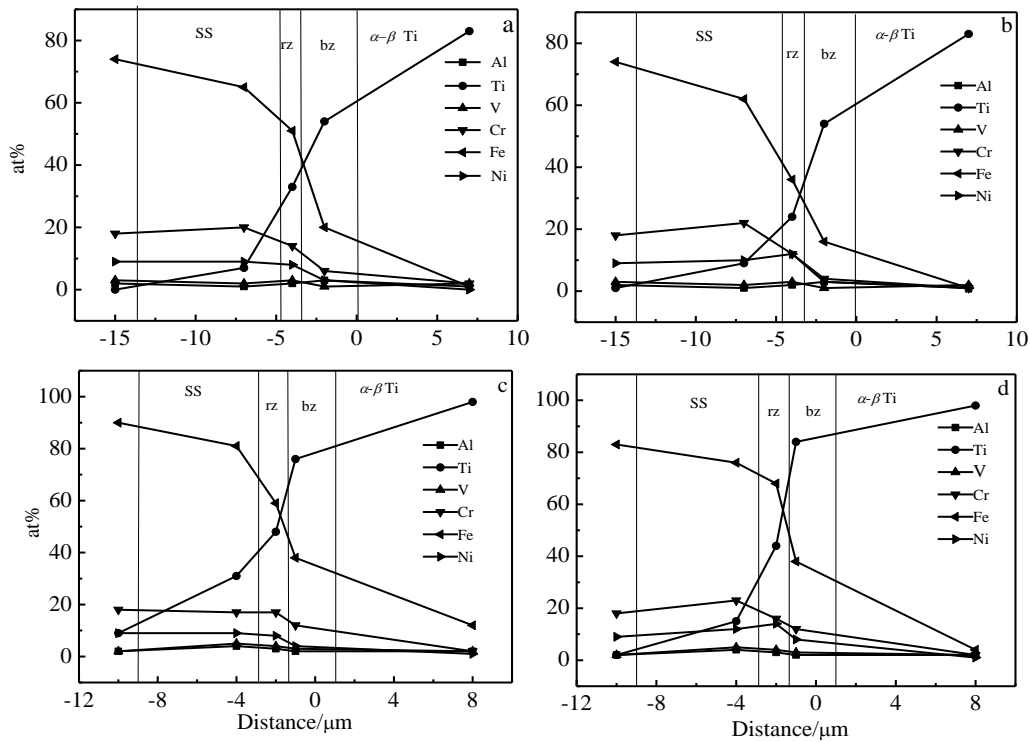


图 2 A、B 2 类接头的原子渗透浓度变化

Fig.2 Osmotic concentration of atoms for B (a, c) and A (b, d) brazing joints at different brazing temperatures: (a, b) 800 °C, and (c, d) 920 °C

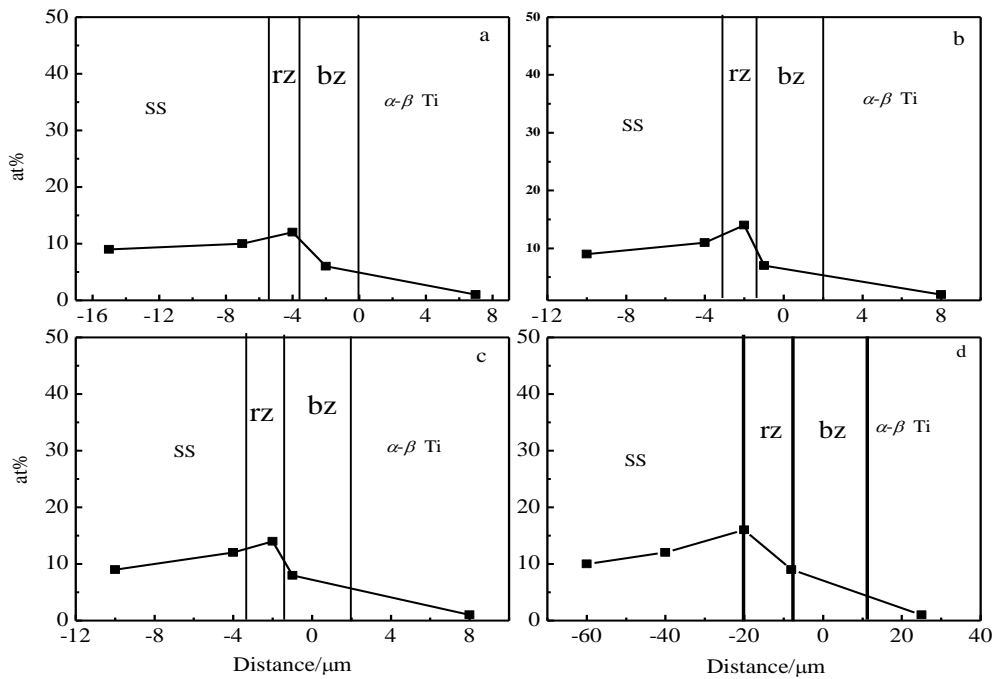


图 3 不同钎焊温度下 A 类接头 Ni 原子的浓度渗透量

Fig.3 Ni osmotic concentration of A brazing joint at different temperatures: (a) 800 °C, (b) 850 °C, (c) 920 °C, and (d) 950 °C

镀层中更多的 Ni 原子将会参与反应。

钎焊温度为 920 °C 的 A、B 2 类接头的 XRD 结果如图 4a、4b 所示。B 类接头的结合层主要有 FeTi、Cr₂Ti、Fe₂Ti、α-Fe、β-Ti 等金属间化合物存在；而 A 类接头结合层存在的化合物主要为 FeTi、Cr₂Ti、Fe₂Ti、Ti₂Ni、TiNi₃。2 类接头化合物衍射峰强度对比表明，A 类接头的 Fe-Ti 以及 Cr-Ti 金属间化合物的含量相比 B 类接头有一定程度的降低。这主要是由于 Ni 层的存在，有效的阻止了 Ti、Fe 等原子的扩散，致使 Ti-Fe 等金属间化合物的含量下降，这是 A 类接头剪切强度明显高于 B 类接头的主要原因。

图 5 为 A、B 2 类接头的 SEM 断面形貌。图 5a、5b 分别为 2 类接头在不锈钢侧的断面形貌，B 类接头断裂处 I 位置存在大面积的片状光亮化合物，而 A 类接头无明显片状组织存在。图 5c、5d 分别为 2 类接头在钛合金侧的断面形貌，B 类接头有大量的光亮组织存在（II 位置），该位置是 Fe、Ti、Cr、Ni 富集区。经 XRD 分析，该光亮组织为 FeTi+Cr₂Ti+β-Ti 组成的共晶化合物。正是由于这些光亮组织的存在，致使近钛合金区域成为整个接头的薄弱区。

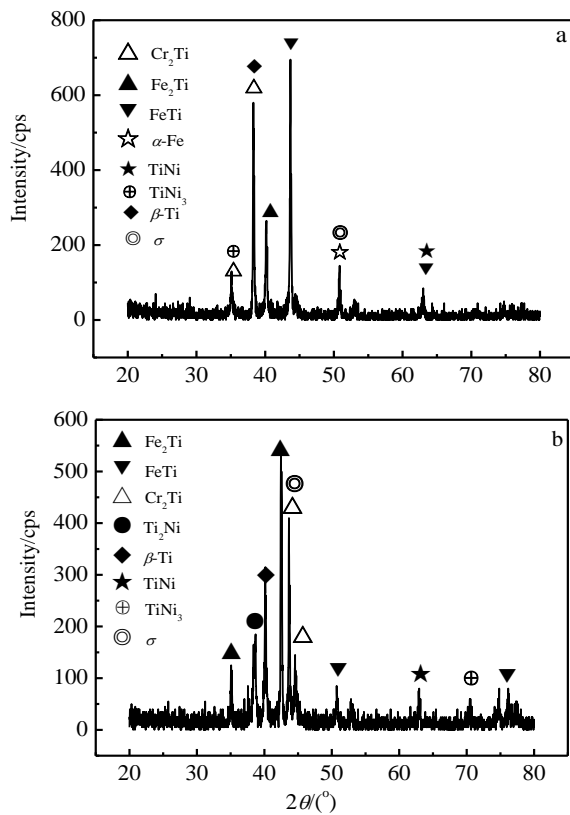


图 4 钎焊温度为 920 °C 接头的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of brazing joint B (a) and A (b) at 920 °C

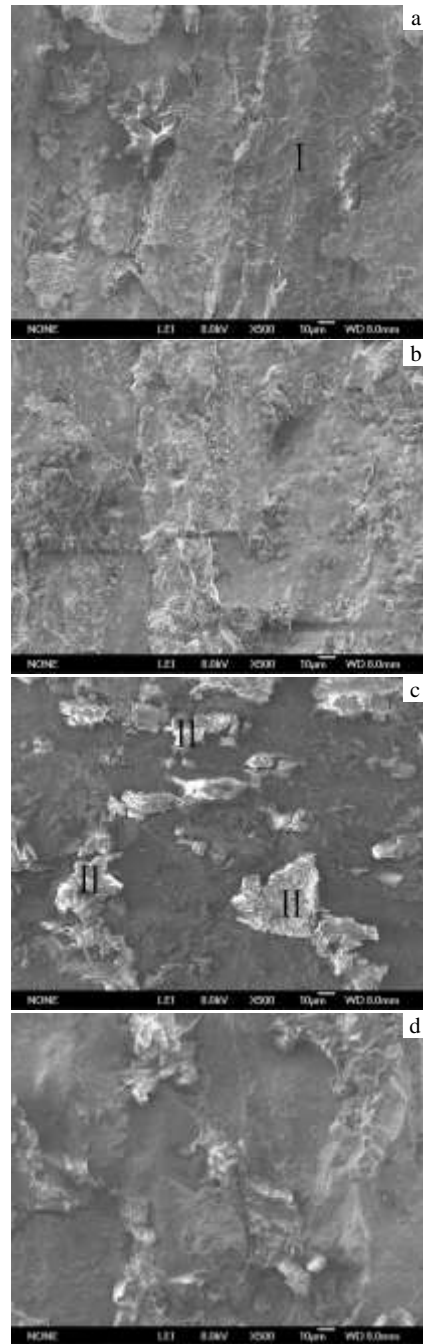


图 5 钎焊接头断面形貌

Fig. 5 Fracture morphologies of B and A brazing joints: (a) stainless steel side fracture morphology of B joint, (b) stainless steel side fracture morphology of A joint, (c) titanium alloy side fracture morphology of B joint, and (d) titanium alloy side fracture morphology of A joint

3 结 论

1) 钛/钢异种金属真空钎焊时，Ni 层对 Fe、Ti 等元素扩散的阻碍程度存在差异，这种差异性与 Ni 层在接头

区域中的介入位置相关,在不锈钢侧镀 Ni 使组织和性能得到改善,而在钛合金侧镀 Ni 却使组织和性能恶化。

2) 不锈钢侧镀 Ni 改变了 Ti、Fe 等元素在各区的原子浓度分布,原子间冶金反应程度明显降低,接头组织形态更为均匀,并且使钎焊接头中 Ti-Fe 等金属间化合物的生成量下降,从而使其接头的剪切强度明显提高。不锈钢表面镀 Ni 层,是改善钛/钢异质钎焊接头微观组织和力学性能的一种有效途径。

参考文献 References

- [1] Li Wenping(李文平). *Light Metals*(轻金属)[J], 2002, 5: 53
- [2] Li Biaofeng. *Development and Application of Materials*[J], 2004, 19(2): 45
- [3] Yang Jing(杨静), Wang Fei(王飞), Zhu Jinxia(朱金霞). *Transaction of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2004, 25(1): 60
- [4] Sun Ronglu(孙荣禄), Li Muqin(李慕勤), Zhang Jiuhai(张九海). *Transaction of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 1996, 17(4): 212
- [5] Kundu S, Ghosh M, Laik A. *Materials Science and Engineering*[J], 2005, 407(1): 154
- [6] Dong Zhihong(董志红), Fan Hongyuan(范洪远). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2004, 32(3): 14
- [7] Lee M K, Lee J G, Choi Y H. *Materials Letters*[J], 2010, 64(9): 1105

Influencing Mechanism of Ni Clad Layer on Atomic Diffusion Behavior of Titanium/Steel Brazing Joints

Zhang Pengxian, Ma Chiyuan, Yu Haiyu

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Brittle intermetallic compounds in brazing joints of titanium and steel easily worsen their weld organization and mechanical properties. In order to solve this problem, a series of contrast tests in which the Ni layer was plated on the matching surface of base metal or not were conducted and the influencing mechanism of Ni clad layer on the atomic diffusion behavior, microstructure and mechanical properties of the brazing joint were investigated. The results show that the Ni layer blocks the atom diffusion of brazing joints; however, the degrees of obstruction are different among Fe, Ti and other atoms. The difference is closely related to the physical location of Ni layer in the joint region. The obstruction of Ni layer alters osmotic concentration of the atoms, slows down the metallurgical reaction degree, and reduces the content of brittle intermetallic compounds. Consequently, Ni clad layer can effectively improve the microstructure and mechanical properties of the brazing joints.

Key words: electroless nickel plating; atomic diffusion; shear strength; intermetallic compound

Corresponding author: Zhang Pengxian, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2974557, E-mail: pengxizhang@163.com