

# 电场激活 Ti/Ni 扩散偶连接界面相变规律与力学性能的研究

董 凤，陈少平，樊文浩，胡利方，孟庆森

(太原理工大学，山西 太原 030024)

**摘 要：**本试验采用电场激活扩散连接技术 (FADB) 实现了 Ti/Ni 的扩散连接。研究了 Ti/Ni 两种材料发生界面扩散反应时新相的生成规律及其对连接强度的影响。利用扫描电子显微镜及能谱仪观察和分析了扩散层的显微组织、相组成和界面元素分布。采用万能试验机对扩散层的抗剪切性能进行了测试。研究表明，在电场作用下，Ti 与 Ni 通过固相扩散形成了良好的冶金结合界面，界面处金属间化合物的生成次序依次为  $Ni_3Ti$ 、 $NiTi_2$ 、 $NiTi$ 。当扩散温度  $\geq 750\text{ }^\circ\text{C}$  时，Ti 表现出超塑性和良好的扩散性，促使扩散层中的  $Ni_3Ti$  转变成富钛层，该富钛层的形成有利于接头强度的提高。界面的剪切强度随着电流的增大而增大，当电流为 930~1200 A 时，界面的剪切强度可达 90.54 MPa。

**关键词：**电场激活；扩散连接；相变；Ti/Ni；剪切强度

中图分类号：TB331

文献标识码：A

文章编号：1002-185X(2015)02-0349-06

钛及钛合金具有高的比强度、优良的耐热、耐腐蚀性及断裂韧性等优点，在航空、航天、车辆制造以及化工等领域受到广泛关注，但由于其价格昂贵，经常选择与不锈钢等其它金属连接后使用。在异种材料连接时接头往往会形成脆性金属间化合物而使得连接性能弱化<sup>[1-4]</sup>，工程上通常采用镍作为中间过渡层来提高接头的力学性能<sup>[5]</sup>，从而使工件达到服役条件。因此研究 Ti/Ni 体系连接界面的相变规律和性能对钛合金与其它金属的连接具有指导作用。

近年来，研究者对不同金属连接体系的界面反应进行了研究，如 Cu-Mg 体系<sup>[6]</sup>、Mg-Al 体系<sup>[7, 8]</sup>、Ti-Cu 体系<sup>[9]</sup>、Ti-Al 体系<sup>[10]</sup>等；对金属与陶瓷的连接界面也做了较多的探索和分析<sup>[11-14]</sup>，但影响界面反应和界面处金属间化合物的形成及生长的因素很多且较为复杂，各物理场对界面处新相的生成规律的作用还是比较模糊<sup>[15]</sup>。Garay 等人<sup>[16]</sup>采用等温扩散实验对 Ni/Ti 体系进行连接时发现，随着保温时间的延长扩散层的生长符合抛物线规律，并且施加电场后扩散层的生长速率明显增大。Zhou 等人<sup>[17]</sup>采用电阻焊实现了 Ti/Ni 的连接后对其进行热处理，发现电流促进了金属间化合物  $Ni_3Ti$  和  $NiTi$  层的生长，但对  $NiTi_2$  的影响不甚明确，并且施加电流后降低了  $NiTi$  的形成温度，但未对其力学性能进行测试。而 Locci 等人<sup>[18]</sup>在制备  $NiTi$

形状记忆合金时发现，增大电流密度会降低  $NiTi_2$ 、 $Ni_3Ti$  以及中间产物  $Ni_4Ti_3$  的含量，从而获得纯度较高的  $NiTi$  合金。

本试验采用电场激活扩散连接技术 (FADB)，通过电场能对连接界面激活实现 Ti/Ni 的扩散连接，对 Ti/Ni 两种材料发生界面扩散反应时新相的生成规律及界面连接强度进行研究。

## 1 实 验

本试验装置如图 1 所示，该装置由压力系统、加热系统、测控系统、真空系统和炉体 5 部分组成。外加电流由 RDY 2000A/12V 直流电源提供，炉体温度和

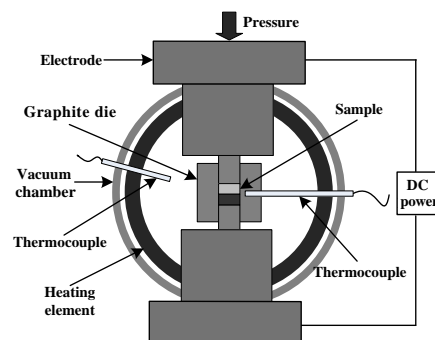


图 1 试验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of apparatus

收稿日期：2014-03-05

基金项目：国家自然科学基金 (50975190, 51101111)；山西省青年科学研究基金 (2011021022-3)

作者简介：董 凤，女，1988 年生，硕士，太原理工大学材料科学与工程学院，山西 太原 030024，电话：0351-6018254，E-mail: dongfengdff@163.com

试样温度分别由置于炉腔中的 W-5%Re/W-26%Re 热电偶和插入石墨模内的 Pt-10Rh/Pt 热电偶测试。

试验用 Ti 箔、Ni 箔的纯度  $\geq 99.95\%$ ，厚度为 50  $\mu\text{m}$ ，直径为 20 mm。试验前依次用浓硝酸和乙醇对 Ti 箔进行超声波清洗，用 1% 的盐酸和乙醇对 Ni 箔进行超声波清洗，清洗时间为 5 min。将 Ti 箔和 Ni 箔叠放置入石墨模具内，置于上下电极之间，施加一定的压力后，接通电源将电流调至设定值，当试样温度达到试验所需温度后，保温一定时间后，关闭电源，试样随炉冷却。试验过程在真空环境中进行，真空度为  $2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ ，试验电流为 800~1200 A，试样温度为 600~850  $^{\circ}\text{C}$ ，压力为 45 MPa。

利用扫描电子显微镜 (JEOL JSM 6390) 对试样连接界面的微观形貌进行观察分析，利用 X 射线能谱仪 (EDS, 牛津设备) 对扩散层进行成分分析，利用微机控制电子万能试验机 (DNS200) 对连接界面剪切强度进行测试，试样截面直径为 10 mm，加载速率为 1 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ti/Ni 界面微观组织形貌与成分分析

图 2 为 600  $^{\circ}\text{C}$  保温 30 min 的 Ti/Ni 连接界面扩散层的形貌图，从左向右依次为 Ti 基体、扩散层、Ni 基体。由图可见，扩散界面连接良好，实现了完整的冶金结合，界面平整且形成了明显的扩散层。根据 Ti-Ni 二元合金相图<sup>[16]</sup>和 EDS 分析结果表明，扩散层从左到右依次为 NiTi<sub>2</sub>、NiTi、Ni<sub>3</sub>Ti 金属间化合物。

### 2.2 Ti/Ni 界面相变规律

电场激活扩散连接机理与其它固相扩散连接一样，都属于局部的物理-化学反应过程，主要依靠界面塑性变形和元素扩散实现连接。连接初期，在压力的作用下，Ti/Ni 界面发生塑性变形达到扩散所需的临界距离，施加电场后，电场通过促进界面处晶格畸变和点缺陷迁移，使原子的扩散速率进一步增大<sup>[19]</sup>，界面

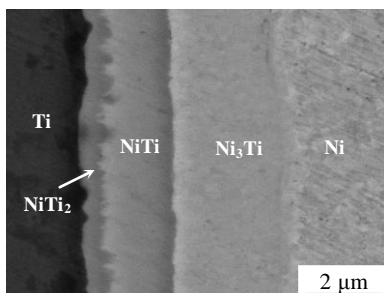


图 2 Ti/Ni 连接界面的微观形貌

Fig.2 BSE image of the interfaces between Ti/Ni couple (600  $^{\circ}\text{C}$ /30 min)

处新相的形成速度显著加快；另外有研究表明，电场有降低界面扩散激活能的作用<sup>[16]</sup>，即与一般的热扩散相比，电场作用下原子扩散所需能量明显降低，反应时间由几小时缩短至几十分钟。该现象在作者前期的试验研究中也得到了进一步证实<sup>[11-13]</sup>。

基于 HSC6.0 对 Ti/Ni 扩散连接过程中可能发生的反应及各反应对应的 Gibbs 自由能变化  $\Delta G$  进行计算，结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出，生成 Ni<sub>3</sub>Ti 的反应标准 Gibbs 自由能最小，即反应 (1) 发生的可能性最大，生成 NiTi<sub>2</sub> 的反应标准 Gibbs 自由能次之 (图 3 中反应 (2))，生成 NiTi 的各反应 (图 3 中反应 (3)~(6)) 中反应 (3) 的标准 Gibbs 自由能低于其它反应，所以在形成 NiTi 的过程中反应 (3) 发生的热力学可能性最大。

### 2.2.1 保温时间对扩散层生成相的影响

为了研究保温时间对 Ti/Ni 连接界面扩散层生长过程的影响，在 650  $^{\circ}\text{C}$  分别对试样进行不同时间保温。各连接界面的微观形貌如图 4 所示，当保温时间为 5 min 时，界面处生成了 Ni<sub>3</sub>Ti 相和少量的 NiTi<sub>2</sub> 相 (图 4a)；保温时间增加为 15 min 时，在 Ni<sub>3</sub>Ti 和 NiTi<sub>2</sub> 层间呈“葫芦”状生长出 NiTi 相 (图 4b)；保温时间为 30 min 时，NiTi 层的厚度明显增加，扩散层不再出现其它新相，Ni<sub>3</sub>Ti、NiTi<sub>2</sub> 和 NiTi 相基本呈平行生长 (图 4c)；当保温时间达到 50 min 时，Ni<sub>3</sub>Ti、NiTi<sub>2</sub> 和 NiTi 相的生长状态不再变化，NiTi 和 NiTi<sub>2</sub> 的厚度继续增加，而 Ni<sub>3</sub>Ti 层的厚度基本不变，扩散层新相进入稳定生长阶段 (图 4d)。根据以上分析，Ti/Ni 连接界面扩散层的形成过程可概括为：在扩散反应初期 (图 5a)，Ti/Ni 连接界面相互接触，在压力的作用下使得实际接触面积逐渐增大，当 Ti/Ni 的距离达到扩散所需的物理条件后，在浓度梯度和电场的共同作用下，Ti 原子和 Ni 原子摆脱晶格束缚不断向界

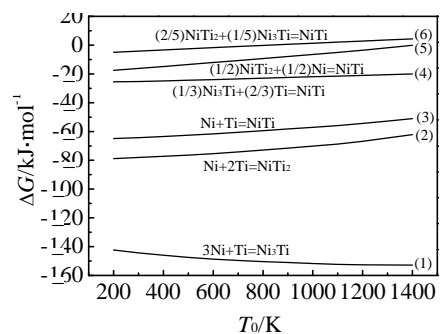


图 3 Ni/Ti 体系各反应的标准 Gibbs 自由能随温度  $T_0$  的变化曲线

Fig.3 Temperature ( $T_0$ ) dependence of standard Gibbs energies

( $\Delta G$ ) for different reactions of Ti-Ni system

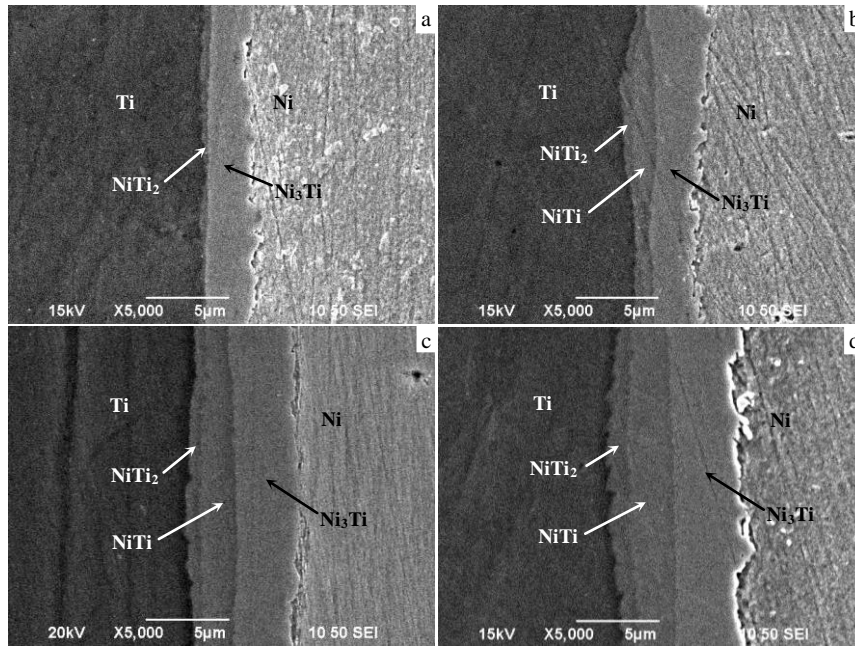


图 4 不同保温时间下 Ti/Ni 连接界面的微观形貌

Fig.4 SEM images of Ti/Ni interfaces with different diffusion time (650 °C): (a) 5 min, (b) 15 min, (c) 30 min, and (d) 50 min

面处扩散(图 5b), 达到固溶饱和后, 界面处开始形成金属间化合物。根据吉布斯自由能最小原理(如图 3), Ti 与 Ni 结合首先形成 Ni<sub>3</sub>Ti(图 5c), 当 Ni<sub>3</sub>Ti 层达到一定厚度后, 界面处的 Ti 与 Ni 反应开始形成 NiTi<sub>2</sub>(图 5d), 当 NiTi<sub>2</sub> 层厚度达到稳定后, 界面处聚集的 Ti 与 Ni 开始在 Ni<sub>3</sub>Ti 与 NiTi<sub>2</sub> 之间发生反应(3)形成 NiTi, 由 Ti-Ni 二元相图<sup>[16]</sup>可知, 扩散温度为 650°C 时 Ti 在 Ni 中的溶解度远大于 Ni 在 Ti 中的溶解度, 这在一定程度上为 Ti 向 Ni 一侧迁移提供了驱动力, 并且 Ti 的本征扩散系数大于 Ni<sup>[20]</sup>, 因此在 Ni 原子供给不足的情况下反应(3)的进行受到阻碍, 界面处聚集的 Ti 原子便与 Ni<sub>3</sub>Ti 发生反应(4)生成 NiTi, 从而在消耗 Ni<sub>3</sub>Ti 的同时生成了 NiTi(图 5e)。所以保温时间由 30 min 增加到 50 min 时(图 4c, 4d),

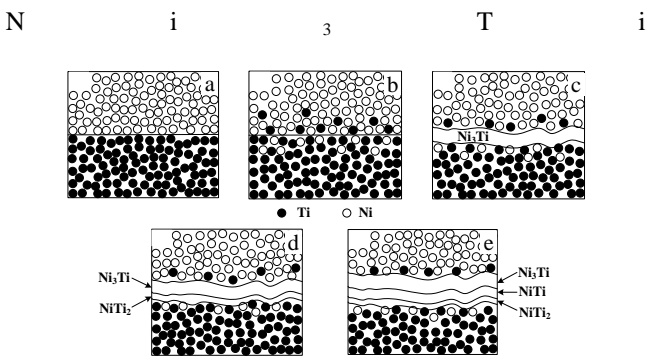


图 5 Ti/Ni 连接界面扩散层形成过程示意图

Fig.5 Schematic diagram of formation of the interface between Ti/Ni

层的厚度基本不变, 而 NiTi 和 NiTi<sub>2</sub> 的厚度有所增加。

Garay 和 Zhou 对 Ti/Ni 体系扩散层金属间化合物的生长进行研究时发现, Ni<sub>3</sub>Ti、NiTi<sub>2</sub>、NiTi 扩散层厚度的平方与扩散时间有如下关系<sup>[16,17]</sup>:

$$\Delta x^2 = kt \tag{1}$$

其中,  $\Delta x$  为扩散层厚度;  $k$  为速度常数;  $t$  为扩散时间。

在本实验中发现, 只有 NiTi<sub>2</sub> 的生长符合这一规律(如图 6)。由于生成 NiTi 的过程中消耗了大量的 Ni<sub>3</sub>Ti, 使 Ni<sub>3</sub>Ti 的宏观生长量较实际生长量少, 宏观的生长速率减慢(即直线 a 斜率变小), 从而使得直线 a 在纵坐标上的截距为正。而 NiTi 的生长存在一定的孕育期, 是当 Ni<sub>3</sub>Ti 和 NiTi<sub>2</sub> 的生成量达到一定时才

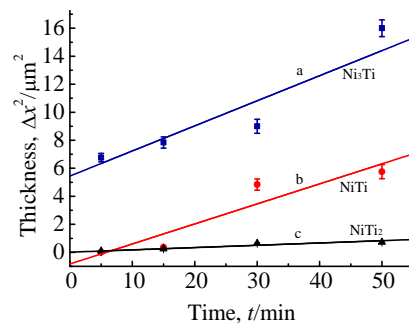


图 6 650 °C 时 Ti/Ni 连接界面不同金属间化合物厚度

与时间的关系

Fig.6 Time dependence of the thickness of intermetallic layers at 650 °C

开始形成 NiTi 相, 所以宏观表现出直线 *b* 在纵坐标的截距为负值。

### 2.2.2 电流大小对扩散层生成相的影响

图 7 为不同电流下 Ti/Ni 连接界面的微观形貌。可以看出, 电流为 1000 A 时, 靠近 NiTi 一侧的 Ni<sub>3</sub>Ti 层中出现了柱状的组织(如图 7a 中圆圈所示), 该组织由黑色和浅色两相依次排列而成。随着电流的增大, 黑色组织不断变大, 最终吞没整个 Ni<sub>3</sub>Ti 层, 形成一片黑色区域(如图 7d 中圆圈所示)。对该区域进行 EDS 分析表明, 该黑色相为  $\beta$ -Ti(含 Ti 97.24%, 含 Ni 2.76%, 质量分数), 浅色相为 Ni<sub>3</sub>Ti 基体。Ti/Ni 连接界面的元素分布见图 8。另外, 由 Ti-Ni 二元相图<sup>[16]</sup>可知, Ti 在 765 °C 以上发生  $\alpha \rightarrow \beta$  相变, 晶体结构由密排六方变为体心立方结构, 致密度减小, Ti 原子的自扩散系数增大, 此时的 Ti 具有极好的超塑性<sup>[21,22]</sup>, 即使非常小的应力作用也会引起晶体中的缺陷发生震荡和迁移, 随之释放出大量能量, 从而加快 Ti 原子向界面处的迁移扩散。基于以上试验结果, 认为  $\beta$ -Ti 层的形成过程为: 在电流大于 1000 A 的条件下进行扩散连接时, 试样的实际温度大于 765 °C, 很容易实现  $\beta$  相变, 使得 Ti 的扩散速度加快。因此, 在电流的作用下 Ti 原子不断向 NiTi/Ni<sub>3</sub>Ti 界面处扩散, 一部分 Ti 与 Ni<sub>3</sub>Ti 发生反应(4)生成 NiTi, 另一部分则穿过 Ni<sub>3</sub>Ti 中的晶界和位错等缺陷向 Ni 基体一侧扩散, 形成长条状的黑色  $\beta$ -Ti 相, 随着电流的增大, 黑色  $\beta$ -Ti 相区进一步扩大,

Ni<sub>3</sub>Ti 层逐渐缩小直至消失, 最终在 NiTi 与 Ni(Ti)之间聚集形成了富钛层。

同时由图 7a~7d 发现, 随着电流的增大, NiTi 层的枝状生长越来越明显。这是由于反应扩散会在界面处形成原子级别的扩散通道, 强电场通过促进原子扩散加快反应进行, 消耗掉大量的溶质原子, 在通道附近形成浓度梯度, 继而增强扩散驱动力, 促进微区反应的进行, 使得 NiTi 层的生长具有明显的方向性, 形成了枝状晶。

### 2.3 Ti/Ni 连接界面剪切性能

Ti/Ni 扩散偶连接界面剪切强度的测试结果如表 1 所示。可以看出, 当扩散温度由 650 °C 增加到 750 °C 时, 界面的剪切强度可增加 100%。这是因为在 750 °C 时, Ti 的超塑性发挥了作用, 此时的原子处于高激活状态, 能更迅速地发生扩散, 显著提高接头的性能。对比 No. 3~5 试样可以发现, 扩散温度一定时界面的剪切强度随电流的增大而增大, 当电流为 930~1200 A 时, 其值可达 90.54 MPa。从试样的断裂位置可以看出, No.1~3 的扩散层未出现黑色柱状组织时, 接头的薄弱环节为靠近 Ni 基体的 Ni<sub>3</sub>Ti 层, 而 No.4~5 的扩散层中 Ni<sub>3</sub>Ti 逐渐消失, 富钛层增加, 接头的薄弱环节转向 NiTi<sub>2</sub> 与 NiTi 的界面处。

图 9a 为 Ti/Ni 扩散偶断裂位置为 Ni<sub>3</sub>Ti 层时的断口形貌。从图中可看出, 断口整体呈现脆性断裂, 从断裂形式上看属于沿晶断裂, 断裂层的晶粒细小, 晶粒尺寸在 1  $\mu$ m 左右。图 9b 为 Ti/Ni 扩散偶断裂位置为 NiTi<sub>2</sub>/NiTi 界面处的断口形貌。此断口呈现凹凸不平的片层形态, 有大量的台阶, 也属于脆性断裂。

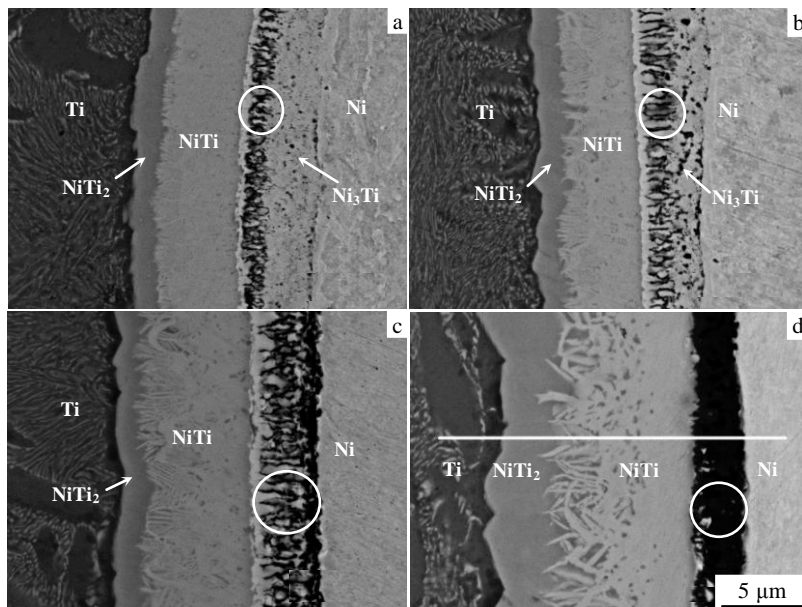


图 7 不同电流下 Ti/Ni 连接界面的微观形貌图

Fig.7 BSE images of Ti/Ni interfaces with different current (15 min): (a) 1000 A, (b) 1050 A, (c) 1100 A, and (d) 1200 A

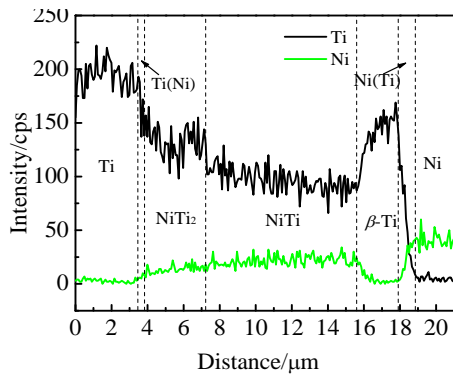


图 8 图 7d 中标示位置 Ti-Ni 扩散界面的元素分布

Fig.8 EDS analysis result across the Ti-Ni interface marked in Fig.7d

表 1 界面剪切强度  $\sigma$  及断裂位置

Table 1 Shearing strength and fracture position of interfaces

No.	I/A	T/°C	t/min	$\sigma$ /MPa	Fracture position
1	800~900	650	30	45.34	Ni <sub>3</sub> Ti layer
2	850~1000	700	30	56.58	Ni <sub>3</sub> Ti layer
3	880~1050	750	30	72.47	Ni <sub>3</sub> Ti layer
4	900~1100	750	30	79.62	NiTi <sub>2</sub> -NiTi
5	930~1200	750	30	90.54	NiTi <sub>2</sub> -NiTi

Note: The actual temperature of samples is higher than the diffusion temperature in tests

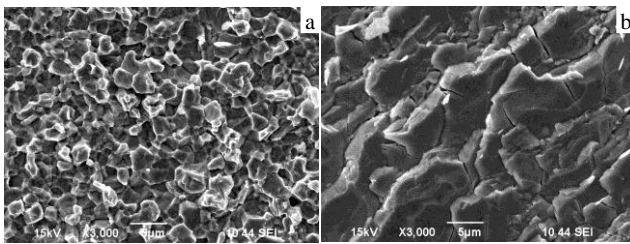


图 9 Ti/Ni 扩散偶的剪切断口形貌

Fig.9 Fracture morphology of interfaces between Ti/Ni couple: (a) Ni<sub>3</sub>Ti layer and (b) NiTi<sub>2</sub>/NiTi

### 3 结 论

1) 采用电场激活扩散连接技术 (FADB) 获得的 Ti/Ni 扩散偶层间连接良好, 形成了完整的冶金结合, 界面平整且形成了明显的扩散层。扩散层由金属间化合物 NiTi<sub>2</sub>、NiTi 和 Ni<sub>3</sub>Ti 组成。

2) Ti/Ni 扩散偶界面扩散层金属间化合物的生成次序依次为 Ni<sub>3</sub>Ti、NiTi<sub>2</sub>、NiTi。在大电流和超塑性的

双重作用下, Ti/Ni 扩散层的相组成发生了变化, 随着电流的增大, Ni<sub>3</sub>Ti 层逐渐消失, 形成黑色的富钛层。

3) 扩散温度在 650~750 °C 时, Ti/Ni 扩散连接界面的剪切强度随电流的增大而增大, 当电流为 930~1200 A 时, 其值可达 90.54 MPa。界面处靠近 Ni 基体的 Ni<sub>3</sub>Ti 层为接头的薄弱环节, 当扩散温度为 750 °C 时, Ni<sub>3</sub>Ti 层消失并形成新的富钛层, 该富钛层的出现有利于提高接头的剪切强度, 并使接头的薄弱环节转向 NiTi<sub>2</sub> 与 NiTi 的界面处。

### 参考文献 References

[1] Sato Y S, Park S H C, Michiuchi M *et al. Scripta Materialia* [J], 2004, 50(9): 1233

[2] Kurt B, Orhan N, Evin E *et al. Materials Letters*[J], 2007, 61(8-9): 1747

[3] Yao W, Wu A P, Zou G S *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 480(1-2): 456

[4] He G, Liu H H, Tan Q B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(27): 7324

[5] Zhang J, Shen Q, Luo G Q *et al. Materials & Design*[J], 2012, 39: 81

[6] Mahendran G, Balasubramanian V, Senthilvelan T. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2010, 20(6): 997

[7] Liu P, Li Y J, Geng H R *et al. Vacuum*[J], 2006, 80(5): 395

[8] Chen Shujun(陈树君), Xia Yu(夏羽), Yu Yang(于洋) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012,41(2): 352

[9] Aydin K, Kaya Y, Kahraman N. *Materials & Design*[J], 2012, 37: 356

[10] Xu L, Cui Y Y, Hao Y L *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 435-436: 638

[11] Chen S P, Meng Q S, Zhang N *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 538: 103

[12] Chen S P, Dong F, Fan W H *et al. Journal of Materials Science*[J], 2012, 48(3): 1268

[13] Chen Shaoping(陈少平), Dong Feng(董凤), Meng Qingsen(孟庆森) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 302

[14] Wang Yifeng(王义峰), Cao Jian(曹健), Song Xiaoguo(宋晓国) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 598

[15] Friedman J R, Garay J E, Anselmi-Tamburini U *et al. Intermetallics*[J], 2004, 12(6): 589

- [16] Garay J E, Anselmi-Tamburini U, Munir Z A. *Acta Materialia*[J], 2003, 51(15): 4487
- [17] Zhou Y, Wang Q, Sun D L *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(4): 1201
- [18] Locci A M, Orrù R, Cao G *et al. Intermetallics*[J], 2003, 11(6): 555
- [19] Garay J E, Glade S C, Anselmi-Tamburini U *et al. Applied Physics Letters*[J], 2004, 85(4): 573
- [20] Bertolino N, Garay J, Anselmi-Tamburini U *et al. Scripta Materialia*[J], 2001, 44: 737
- [21] Lee H S, Yoon J H, Park C H *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 187-188: 526
- [22] Wang Min(王敏), Guo Hongzhen(郭鸿镇). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(11): 1964

## Phase Transformation and Mechanical Performance of Interface between Ti/Ni Diffusion Bonding Couples Activated by Electric Field

Dong Feng, Chen Shaoping, Fan Wenhao, Hu Lifang, Meng Qingsen  
(Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The diffusion bonding between Ti/Ni was carried out by Field Activated Diffusion Bonding process (FADB). The formation of new phase during interfacial diffusion reaction between Ti/Ni and its effect on bonding strength were studied. The microstructure, phase component and element distribution across interfaces were observed and determined by SEM and EDS. The shearing properties of bonded interface were evaluated by a universal testing machine. The results indicate that complete metallurgical bonding between Ti/Ni has been reached, which is composed of intermetallics of  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\text{NiTi}_2$  and  $\text{NiTi}$  in order. When the diffusion bonding temperature is as high as 750 °C, Ti shows good performance of superplasticity and high diffusivity, which promotes  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  to transform into Ti-rich layer during diffusion bonding. The formation of Ti-rich layer improves the shearing strength of interface. The shearing strength of the Ti/Ni interface increases with increase of current, and when the current is 930~1200 A, it reaches 90.54 MPa.

**Key words:** field activated; diffusion bonding; phase transformation; Ti/Ni; shearing strength

---

Corresponding author: Chen Shaoping, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, Tel: 0086-351-6018254, E-mail: sxchenshaoping@163.com