

瞬间液相连接钛-钢复合板界面结构分析

于晓华, 董祥, 李如燕, 张靠民, 赵焱, 葛洁, 刘树和

(昆明理工大学 固体废弃物资源化国家工程研究中心, 云南 昆明 650093)

摘要: 用瞬间液相扩散连接法, 在 650 °C, 2 MPa 压力下, 真空保温 2 h 制备钛-钢复合板, 并与 550、600 °C 真空热压扩散进行对比。采用 SEM 研究界面连接处的微观形貌, 选用 EDS 线扫描分析界面连接处的元素分布, 利用 XRD 检测界面连接处的相组成。研究发现, 瞬间液相扩散连接界面出现的位置与真空热压扩散不同, Al 中间层可以起到阻止 Fe 元素向 Ti 基体中扩散形成 Fe-Ti 金属间硬脆相的作用。

关键词: 瞬间液相扩散连接; 热压扩散; 复合板

中图分类号: TG453+.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3156-04

钛-钢复合板既有 Ti 的耐腐蚀性, 又有普通钢的结构强度, 且成本大幅度降低, 应用前景十分广阔^[1,2]。然而, 由于晶格类型、熔点和线膨胀系数等物理、化学性能的差异, 二者在连接时会产生大量残余应力和有害金属间化合物, 阻碍钛-钢的复合连接^[3-5]。当前学术界普遍认为, 解决该问题的有效途径是添加 Cu, Ni 等中间层金属^[6,7]。实际上, Cu, Ni 中间层金属的熔点较高, 连接所需能耗亦随之提高^[8,10]。

此外, 为提高传统真空热压扩散的连接性能, 一些学者提出了瞬间液相扩散连接的方法 (transient liquid phase, TLP)^[11,12]。该方法采用比母材熔点低, 能与母材形成共晶反应的材料作中间层, 加热到中间层熔化温度时, 中间层熔化并在接口处形成瞬间液相膜, 保温过程中, 中间层向母材扩散形成共晶产物并逐渐消失, 进而产生牢固的冶金结合接头^[13,14]。

研究发现, 金属 Al 的耐腐蚀性好、流动性强、熔点较低、性价比高, 能有效阻止 Fe、Ti 金属扩散形成硬脆相, 并能与金属 Ti 发生共晶反应^[15-18]。为解决中间层金属熔点较高, 改善真空热压扩散的连接性问题, 本研究拟选用 Al 做中间层, 将瞬间液相扩散连接方法与传统真空热压扩散连接方法进行比较, 探讨 Ti-Al-304SS 接口扩散反应层的微观组织结构、反应相的生成规律, 为中间层金属的选择, 钛-钢复合板的制备和开发提供参考。

1 实验

本实验中, 304SS、纯 Ti 和纯 Al 的化学成分如表

1 所示。所有材料均用 DK7716 型线切割机制备成 10 mm×10 mm×2 mm 试样。切割完毕后, 将各材料进行机械喷丸抛光, 并用 240、360、400、600、800、1000、1200、1500、1800 和 2000#砂纸依次打磨。然后将表面用丙酮清洗, 干燥。

表面氧化层对界面扩散的影响较大^[14], 因此复合前需要去除表面氧化皮。Ti 侧用 100 mL H₂O 配比 3 mL HF 和 6 mL HNO₃ 进行腐蚀, 304SS 侧用 4% 的硝酸乙醇溶液进行刻蚀, Al 中间层用 10% 的 NaOH 溶液进行清理。去除表面氧化皮后, 所有材料再次使用丙酮、去离子水清洗, 而后烘干。

在本实验中, 使用 HVHP-2 型真空热压机在 650 °C (Al 的熔点为 660.4 °C), 2 MPa 压力下, 真空保温 2 h 瞬间液相连接制备 Ti-Al-304SS 复合板, 并与 550、600 °C 真空热压扩散进行对比。

随后, 使用 FEI 公司生产的 QUANTA-TA200 型扫描电子显微镜(SEM)观察接口处的微观形貌, 利用 EDX3600K 型 X 射线能量色散谱仪(EDS)确定扩散微区的化学组成, 采用 D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪分析扩散区的相组成。

表 1 304SS、纯 Ti 和纯 Al 的化学成分

Table 1 Chemical composition of base metals (wt%)

| Materials | C | Fe | Ti | Mn | Si | Cr | Ni | N | Al |
|-----------|------|------|------|------|------|----|----|-------|------|
| Ti | 0.02 | 0.10 | Bal. | — | — | — | — | 0.012 | — |
| 304SS | 0.04 | Bal. | — | 2 | 1 | 18 | 10 | 0.02 | — |
| Al | — | 0.40 | 0.05 | 0.05 | 0.25 | — | — | — | Bal. |

收稿日期: 2016-10-06

基金项目: 国家自然科学基金 (51264016, 513011446)

作者简介: 于晓华, 男, 1986 年生, 博士, 副教授, 昆明理工大学固体废弃物资源化国家工程研究中心, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-65109212, E-mail: xiaohua_y@163.com

2 结果与讨论

2.1 界面连接处的微观形貌分析

图 1 为 650、550 和 600 °C，2 MPa 压力，真空保温 2 h 条件下制得 Ti-Al-304SS 复合板界面的微观形貌。其中，图 1a 温度接近 Al 中间层的熔点 660.4 °C，图 1b 和 1c 温度低于 Al 中间层的熔点。可以发现，随着温度的变化，中间层的厚度发生了一定程度的改变，且在中间层和两侧基体之间产生了清晰的扩散层。

图 1a 中，因 650 °C 较为接近中间层 Al 的熔点，此时 Al 发生熔化（热压作用）并在接口处形成瞬间液相膜与 Ti 产生冶金结合。随着熔化与结合的逐渐推进，出现了界面清晰、明显的多层 Ti、Al 扩散层，这与瞬间液相扩散连接结果一致^[14,19]。此外，界面接口出现在 Ti 侧，这是因为 Al 与 Ti 在相图上更容易形成共晶反应的原因^[20-22]。

图 1b 和 1c 中，随着温度的逐渐升高，Fe-Al 侧扩散中间层厚度逐渐增加，接口处缺陷也不断增多。550 °C 时，界面光滑平整，扩散层厚度为 15~20 μm；600 °C 时，界面出现大量空位和孔洞等缺陷，且界面

接口处坑洼不平整，扩散层厚度为 30~50 μm。根据阿伦尼乌斯公式和扩散激活能理论，外界温度逐渐升高，扩散激活能和空位形成能降低，将会导致扩散层厚度和扩散深度增加，界面接口处空位、孔洞等缺陷增多。总而言之，温度对 Ti-Al-304SS 复合板界面的微观形貌影响较大，瞬时液相连接与真空热压扩散制备复合板的界面接口出现位置不同。根据这一结果可以分别将 Al 中间层与 Ti 基体，Al 中间层与 Fe 基体建立连接，为优化工艺提供参考。

2.2 界面连接处各元素的扩散与分布

为了准确给出界面连接处元素扩散情况，采用 EDS 线扫描分析各元素的含量变化。图 2 为 650、550 和 600 °C 条件下制得 Ti-Al-304SS 复合板界面的 EDS 线扫描。

图 2b、2c 中，随着温度的升高，Fe 元素与 Cr 元素在 Al 中间层的含量不断增多，而 Al 元素基本不向 Fe 基体扩散。这一现象说明 Fe 元素和 Cr 元素的扩散激活能比 Al 元素的要低，扩散时以 Fe 元素和 Cr 元素为主导。

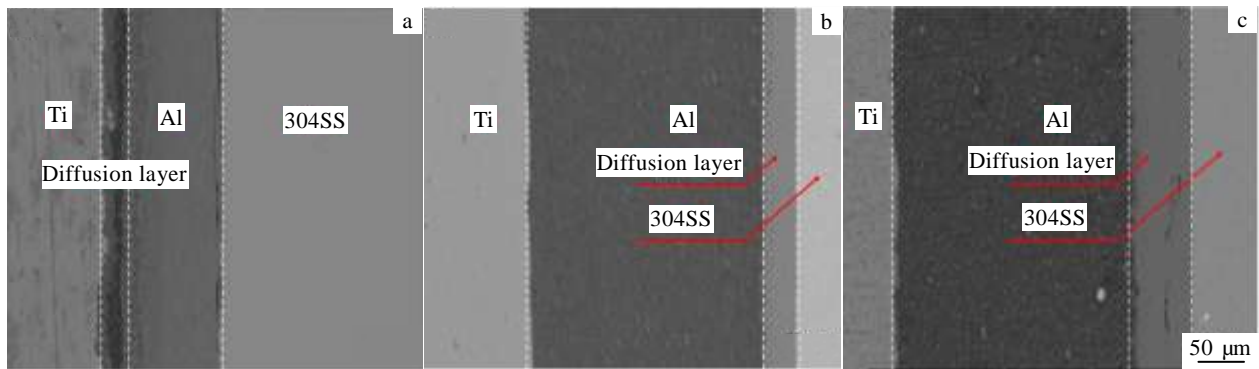


图 1 不同温度下 Ti-Al-304SS 复合板界面的微观形貌

Fig.1 Micrographs of interface of Ti-Al-304SS composite plate at different temperatures: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 600 °C

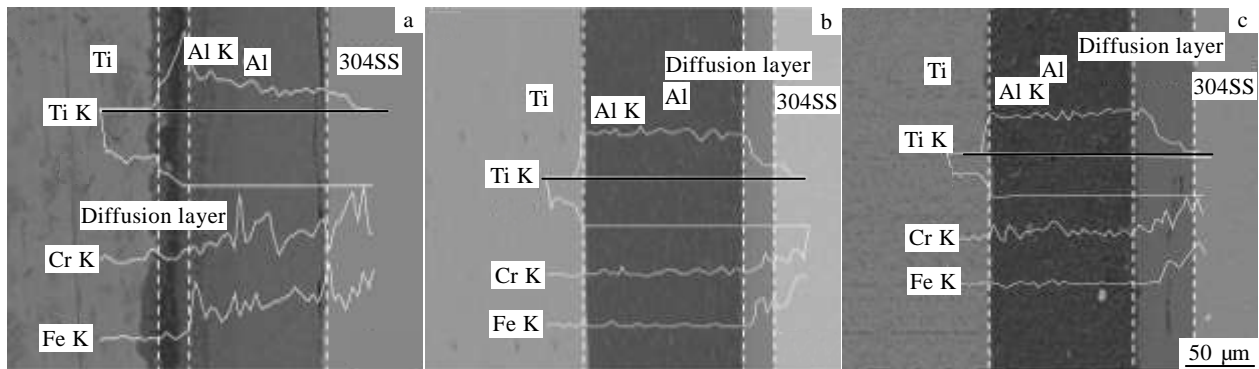


图 2 不同温度下 Ti-Al-304SS 复合板界面的 EDS 线扫描

Fig.2 EDS line scanning of interface of Ti-Al-304SS clad plate at different temperatures: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 600 °C

但在 650 °C 时, 如图 2a 所示, Al 元素在 Ti 和 Al 界面接口处变化显著, 这是因为瞬时液相连接过程中 Al 与 Ti 形成了共晶相的缘故。此外, 不管温度如何变化, Ti 元素的含量都变化不大, 这一结果表明 Al 元素的扩散速率比 Ti 元素要大。因此, 根据 Fe 元素、Al 元素和 Ti 元素互扩散实验结果, 可以推测出这三者的互扩散激活能顺序为: Fe<Al<Ti。

图 3 为复合板界面处的 EDS 点分析 (在图 2 扫描线上进行点分析) 结果。从图中可以看出, 随着扩散温度的升高, 扩散层厚度增加, 元素含量变化缓慢。图 3f 中, Al 元素的含量大于 Ti 元素的含量, 且 Al 元素

的质量分数为 75.84%。这是因为 Al 元素发生了扩散并形成了相应的金属化合物。图 3l 中, Cr 元素的含量为 16.26%, Al 元素为 2.16%, Fe 元素为 81.58%。这说明采用 Al 作为中间层, 可以有效地防止 Fe 元素扩散到 Ti, Ti 元素扩散到 Fe 中, 阻止有害 Fe-Ti 金属间脆性相的形成。

2.3 界面连接处的相成分分析

Fe-Ti 金属间硬脆相对复合板的连接有很大破坏作用, 而加入中间层可以减少这种情况的发生。图 4 为 650、550 和 600 °C 时, Fe-Al 侧的 XRD 图谱 (Al-Ti 侧在 550 °C 和 600 °C 时未形成扩散层, 不宜比较)。值

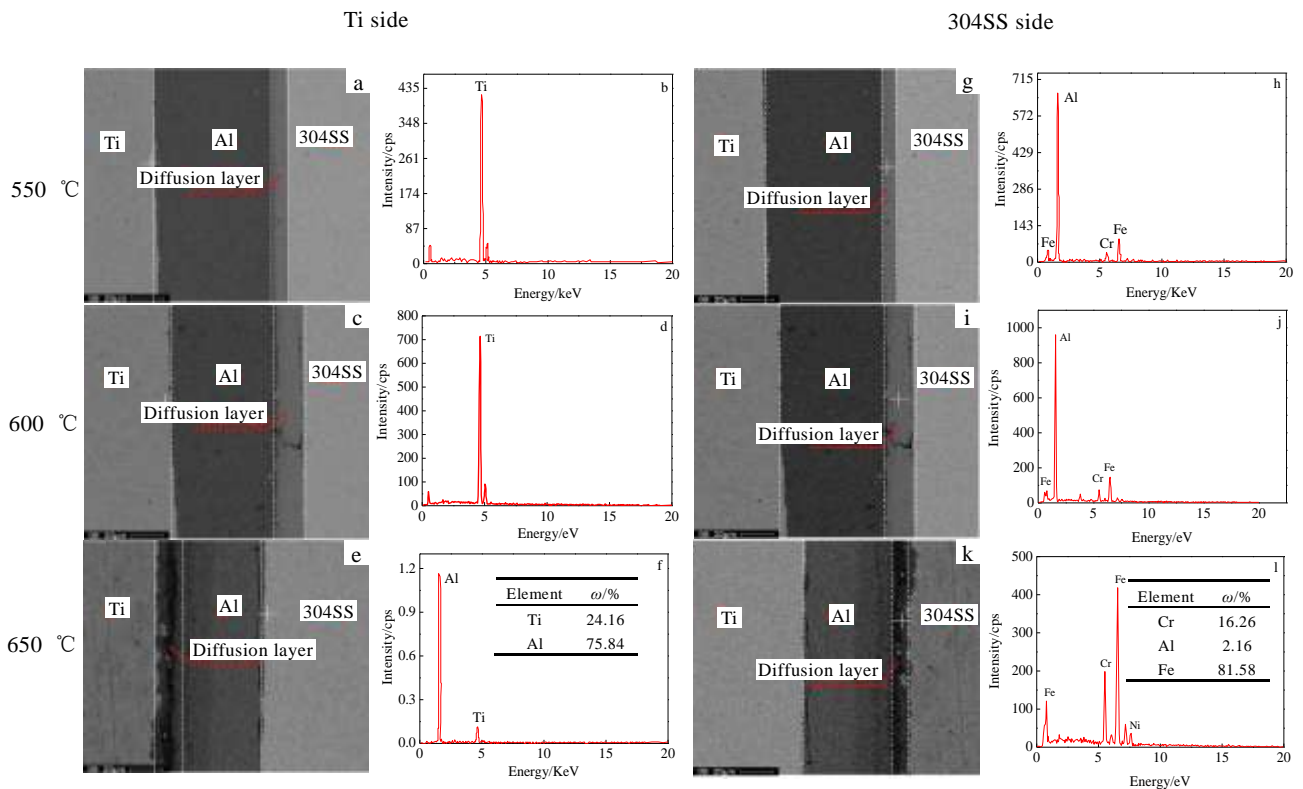


图 3 复合板界面处的 EDS 点分析能谱

Fig.3 EDS results of interface of composite plate

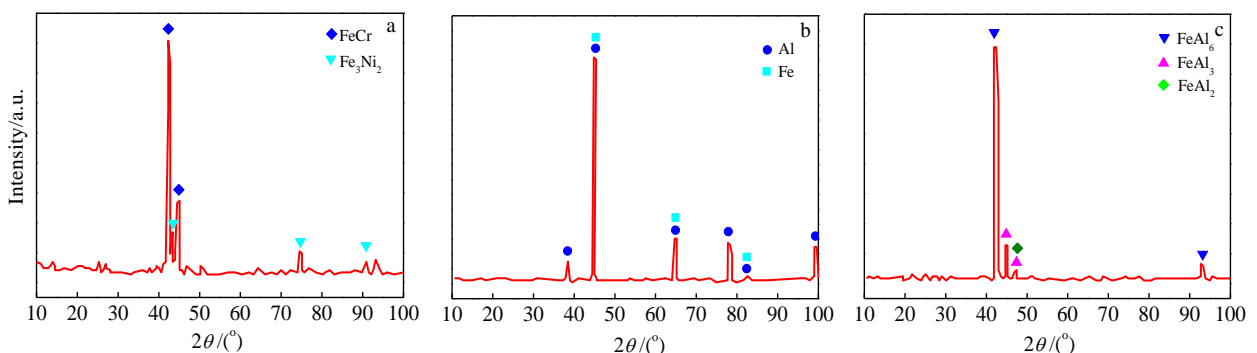


图 4 不同温度下 Fe-Al 侧的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of the Fe-Al side at different temperatures: (a) 650 °C, (b) 550 °C, and (c) 600 °C

值得注意的是, 进行 Fe-Al 侧 XRD 分析时, 应将 304SS 基体一侧进行打磨、剥离, 使 304SS 与中间扩散层完全露出, 然后再进行 XRD 测试分析。

可以发现, 不同温度条件下, 相组成不同。图 4a 中, 主要相为 FeCr 相和 Fe₃Ni₂ 相, 未见 Fe-Ti 金属间硬脆相的出现。这说明 650 °C 时, Al 中间层的加入能有效阻止硬脆相的产生。图 4b 中, 550 °C 时主要相为 Fe 和 Al 相, 图 4c 中, 600 °C 时主要相为 FeAl₆, FeAl₃ 和 FeAl₂, 这说明随着温度的升高, 逐渐产生了 Fe-Al 化合物相。研究表明^[13], Fe-Al 金属间化合物相比 Fe-Ti 金属间相性能优越。因此, 用 Al 作中间层, 能有效避免复合板中 Fe-Ti 金属间硬脆相的产生, 形成较好的连接。

3 结 论

1) 用 Al 作中间层, 能够有效阻止 Fe、Ti 金属扩散形成硬脆相;

2) 瞬间液相扩散连接钛-钢复合板界面出现的位置在 Ti 侧, 而真空热压扩散不同, 界面出现在 Fe 侧。根据这一结果可以分别将 Al 中间层与 Ti 基体, Al 中间层与 Fe 基体建立连接, 为优化复合工艺提供参考;

3) 扩散时以 Fe 元素和 Cr 元素主导, 根据 Fe、Al 和 Ti 互扩散实验结果, 可以推测出这三者的互扩散激活能顺序为: Fe<Al<Ti。

参考文献 Reference

- [1] Kundu S, Ghoshb M, Laik A *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2005, 407: 154
 [2] He P, Yue X, Zhang J H. *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 486: 171
 [3] Balasubramanian M. *Mater Design*[J], 2015, 77: 161
 [4] Yu X H, Zhan Z L. *Nanoscale Res Lett*[J], 2014, 9: 516
 [5] Satoh G, Qiu C, Naveed S *et al. J Manuf Sci E-T ASME*[J],

2015, 137(1): 11 012

- [6] Wei W, Qi Y. *Sensors* [J], 2011, 11(5): 4794
 [7] Atieh M, Khan T I. *Sci Technol Weld Joi* [J], 2014, 19(4): 333
 [8] Yu X H, Ju R, Zhan Z L *et al. Mater Design* [J], 2015, 83: 159
 [9] Peng L, Jinglong L, Jiangtao X. *Mater Charact* [J], 2012, 68: 82
 [10] Wang T, Zhang B G, Feng J C. *Trans Nonferrous Met Soc China* [J], 2014, 24(1): 108
 [11] Wei W, Xu Q, Wang L *et al. Int J of Commun Syst*[J], 2014, 27(11): 3013
 [12] Zhang B G, Wang T, Chen G Q *et al. J Mater Eng Perform* [J], 2012, 21(10): 2067
 [13] Lee M K, Lee J G, Choi Y H *et al. Mater Lett*[J], 2010, 64(9): 1105
 [14] Liu X B, Chen R S, Han E H. *J Mater Process Tech*[J], 2009, 209(10): 4675
 [15] Yu X H, Zhan Z L, Rong J *et al. Chem Phys Lett*[J], 2014, 600: 43
 [16] Zhao D S, Yan J C, Liu Y J. *T Nonferr Metal Soc*[J], 2013, 23(7): 1966
 [17] Wei W, Qiang Y, Zhang J. *Math Probl Eng*[J], 2013, 2013(2): 1
 [18] Satoh G, Yao Y L, Qiu C. *Int J Adv Manuf Tech*[J], 2013, 66(1-4): 469
 [19] Yu X H, Rong J, Zhan Z L *et al. J Comput Theor Nanos*[J], 2015, 12: 1
 [20] Laik A, Shirzadi A A, Tewari R. *Metall Mater Trans A*[J], 2013, 44A(5): 2212
 [21] Deng J S, Mao Y B, Wen S M *et al. Int J Min Met Mater*[J], 2015, 22: 111
 [22] Deng J S, Wang Q B, Zhou Y Y *et al. RSC Adv*[J], 2017, 7: 9294

Interface Analysis of Ti-304SS Clad Plate by Transient Liquid Phase Diffusion Bonding

Yu Xiaohua, Dong Xiang, Li Ruyan, Zhang Kaomin, Zhao Yan, Ge Jie, Liu Shuhe

(National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery,
 Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Titanium-steel clad plate was prepared by transient liquid phase diffusion bonding at the temperature of 650 °C for 2 h under 2 MPa load in vacuum. Then the result was compared with the case of 550 and 600 °C. The morphologies of the transition joints were observed by SEM, chemical composition distribution of the interface was analyzed by EDS and reaction products were tested by XRD. The results show that the joined interface position of the transient liquid phase diffusion bonding is different from that of the conventional thermal diffusion bonding, and aluminum interlayer can prevent iron diffusion to titanium master alloys and the formation of brittle intermetallic phase Fe-Ti.

Key words: transient liquid phase diffusion bonding; hot diffusion; clad plate

Corresponding author: Li Ruyan, Ph. D., Researcher, National Engineering Research Center of Solid Waste Resource Recovery, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-65109212, E-mail: 120401152@qq.com