

采用纯铜中间层的 TiNi 形状记忆合金激光焊接

Laser Welding of TiNi Shape Memory Alloy
Using Pure Cu as Interlayer

李洪梅, 孙大千, 王文权, 韩耀武, 董 鹏

(吉林大学 材料科学与工程学院 汽车材料教育部国家重点实验室, 长春 130025)

LI Hong-mei, SUN Da-qian, WANG Wen-quan, HAN Yao-wu, DONG Peng

(Key Laboratory of Automobile Materials (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

摘要: 采用纯 Cu 中间层, 对 TiNi 形状记忆合金丝脉冲激光焊接进行研究。利用光学显微镜, 扫描电镜, 微区 XRD 等分析测试手段, 研究了 TiNi 形状记忆合金丝激光焊接头的微观组织特点。为研究接头的力学性能和形状记忆效应, 对其进行拉伸和弯曲试验。结果表明, 焊缝区组织分布不均匀, 不同形貌区域的成分差别较大, XRD 分析焊缝区生成了 B_2 , B_{19} , Ti_3Ni_4 , Cu 基固溶体及 Cu 与 Ti 的金属间化合物相 $CuTi$, Cu_4Ti_3 , Cu_3Ti_2 , Cu_3Ti 等。TiNi 形状记忆合金激光焊接头抗拉强度为 489~536 MPa, 断口呈典型的韧-脆混合断裂特征。形状记忆恢复率达 99% 以上。

关键词: 激光焊; TiNi 形状记忆合金; 组织; 力学性能

中图分类号: TG456.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)10-0009-04

Abstract: YAG laser welding was used to join TiNi shape memory alloy thin wires with pure Cu as interlayer. The microstructural characteristics were investigated by means of optical microscopy, scanning electronic microscopy and micro-XRD et al. The tensile and bending tests were carried out to examine the mechanical properties and shape memory effect of the joint. Experimental results show that the joint has the heterogeneous microstructure and element distribution. B_2 , B_{19} , Ti_3Ni_4 , Cu solid solution and the intermetallic compounds, such as $CuTi$, Cu_4Ti_3 , Cu_3Ti_2 , Cu_3Ti were detected in fusion zone by XRD test. The laser-welded joint exhibits the ultimate strength of 489-536 MPa with ductile-brittle mixed fracture mode, and the shape recovery ratio reaches to 99%.

Key words: laser welding; TiNi shape memory alloy; microstructure; mechanical property

形状记忆合金 (Shape Memory Alloy, SMA) 是近几十年发展起来的一种新型功能材料, 它具有独特的形状记忆效应和超弹性。在已发现的具有形状记忆效应的合金中应用最广的是近等原子比的 TiNi 合金。它除了具有形状回复率高的优点外, 还具有优良的力学性能、抗腐蚀性和生物相容性等特点, 在航空航天、原子能、海洋开发、仪器仪表、家用电器以及医疗器械领域获得了广泛的应用^[1~4]。因此, TiNi 形状记忆合金的连接技术便成为制约其广泛应用的瓶颈技术。

形状记忆合金的连接除了要求没有缺陷和具有一定的力学性能外, 还必须保证连接后接头的形状记忆效应和超弹性达到要求。因此, 它比一般的金属材料的焊接性更差, 焊接质量更难把握, 连接方法亦受到限制。激光焊具有功率密度高, 焊缝细窄, 热变形小及光束方向性好等特点, 特别适用于 TiNi 形状记忆合金小

型器械的精密和微细焊接成型连接^[5~7]。但是, TiNi 合金直接对焊得到的接头强度不高, 多呈脆性断裂特征, 且很少有关形状记忆效应的研究^[8~10]。因此, 采用合适的中间层改善接头的脆硬性, 以获得较高力学性能的接头是必要的。Cu 具有熔点低, 屈服强度低, 塑性好, 变形能力强, 耐蚀性好等特点, 有利于激光焊接过程中降低接头应力, 改善接头性能。本工作采用纯 Cu 作为中间层, 对 TiNi 形状记忆合金进行了激光对接接头的成分、组织与力学性能的研究, 对接头的形状记忆效应进行了研究, 为改善 TiNi 形状记忆合金的连接质量提供实验数据和必要的理论依据。

1 实验材料及方法

实验材料为 Ti-49.8% (原子分数/%, 下同) Ni

形状记忆合金丝(TiNi SMA), TiNi SMA 组织由 B_2 相和少量 B_{19} 相组成, 其组织形貌如图 1 所示。尺寸规格为: 0.48mm 0.64mm 30mm。采用厚度为 40 μm 的纯 Cu 作为中间层。采用 JHM-1GY-300B 型 YAG 激光焊接机, 在脉冲频率 1HZ, 光斑直径 0.5mm, 单脉冲能量 5.23J, 脉冲宽度 6ms 条件下进行双面点焊。焊前将 TiNi SMA 丝待焊端面分别用 800, 1200[#] 砂纸磨平, 用丙酮去除试件表面的油脂, 然后用氢氟酸, 硝酸混合溶液去除材料表面的氧化膜, 清水冲洗后吹干, 装在自制的夹具上, 在氩气保护下施焊。激光焊示意图如图 2 所示。采用 OLYMBUS OS3000 型激光共聚焦扫描显微镜(Confocal Laser Scan Microscopy, CLSM), EVO18 型扫描电镜(Scanning Electron Microscopy, SEM) 研究接头的微观组织, 成分分布及断口形貌。采用 D8 Discover with GADDS 型微区 X 射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD) 分析接头的相组成。

采用 MTS810 型拉伸试验机对接头进行拉伸试验, 拉伸速率为 0.2mm/min, 重复 5 次; 用 MH-3 型显微硬度计测量焊接接头的显微硬度, 加载力为 200g 力, 作用时间为 5s。

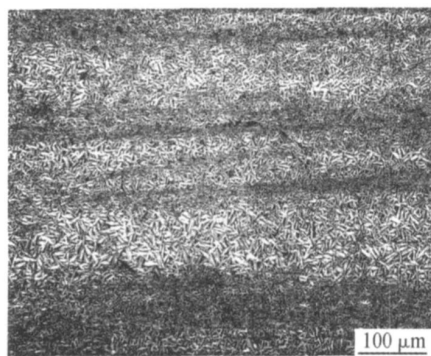


图 1 TiNi SMA 母材组织

Fig. 1 Microstructure of TiNi SMA base metal

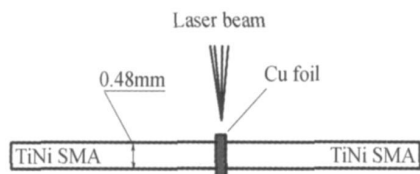


图 2 激光焊示意图

Fig. 2 Schematic diagram of laser welding

TiNi SMA 接头的形状记忆效应采用国内外常采用的弯曲变形方法测定, 试验原理图如图 3 所示。将试样放在自制的模具上均匀弯曲, 卸载后即发生弹性回弹, 测出试样的弹性回弹角 θ_e , 然后将变形后的试样

放在 100 的沸水中直到试样形状不再发生改变, 同时测量出回复角 θ_m 。变形恢复率 用下式计算:

$$= \frac{\theta_m}{180 - \theta_e} \times 100\%$$

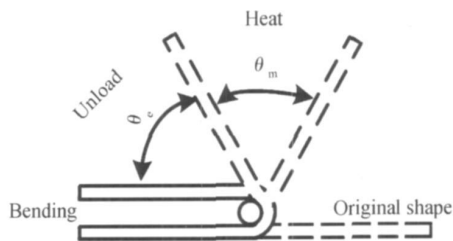


图 3 弯曲试验宏观示意图

Fig. 3 Macro schematic diagram of bending test

2 实验结果与讨论

2.1 接头组织

图 4 为 TiNi SMA 激光焊对接接头焊缝区形貌。由图 4 可见, 接头焊缝区组织分布不均匀, 且呈现出多种不同形貌区。为了研究方便将焊缝不同形貌区域分为柱状晶区 A, 灰色细针状区 B, 白色针状区 C 和黑色针状区 D。结晶形态主要决定于合金中的溶质浓度, 结晶速度和液相中温度梯度的综合作用。激光焊过程中各种力相互作用, 熔池运动复杂; 加之激光焊的加热和冷却速度相当快, 熔池持续时间非常短, 溶质元素没有充分混合均匀的情况下就已经凝固了, 因此焊缝组织不再是连续的金属间化合物层, 取而代之的是形态各异的不规则组织。

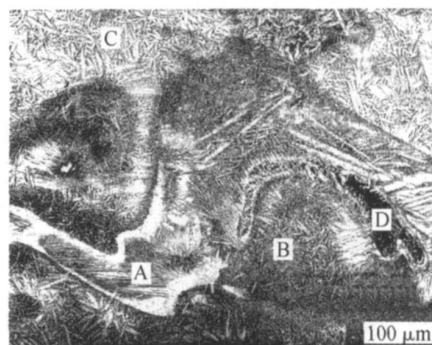


图 4 接头的微观组织

Fig. 4 Microstructures of welded joint

进一步将各区进行能谱分析, 图 5 为用点分析法得到的能谱图。能谱分析表明, A 区中 Cu, Ti, Ni 含量分别为 24.37%, 37.30%, 38.33%, 根据 Ti+Ni, Ti-Cu 和 Ni+Cu 二元相图推断, A 区可能形成 $B_2 + B_{19} +$

CuTi+ Cu₄Ti₃+ Cu₃Ti₂+ Cu 的混合相。B 区 Cu (14.06%) 的含量较 A 区少, Ti (41.60%), Ni (41.34%) 的含量较高, 推断该区主要形成 B₂+ B₁₉+ CuTi₂+ CuTi 的混合相。C 区能谱分析中未检测到 Cu 元素, Ti, Ni 含量分别为 48.13%, 51.87% (Ni 含量略高于母材), 表明该区仅为母材的重新熔化凝固,

激光焊的加热冷却速度极快, 该区熔化的母材来不及充分混合便凝固, 使该区成分与母材基本保持一致, 由此推断 C 区主要为 B₂+ B₁₉+ TiNi₃ 形成的混合相。在 D 区, Cu (74.46%) 元素含量明显增大, Ti (12.84%), Ni (12.70%) 含量较少, 推断该区主要为 Cu+ Cu₃Ti₂+ Cu₄Ti 的混合相。

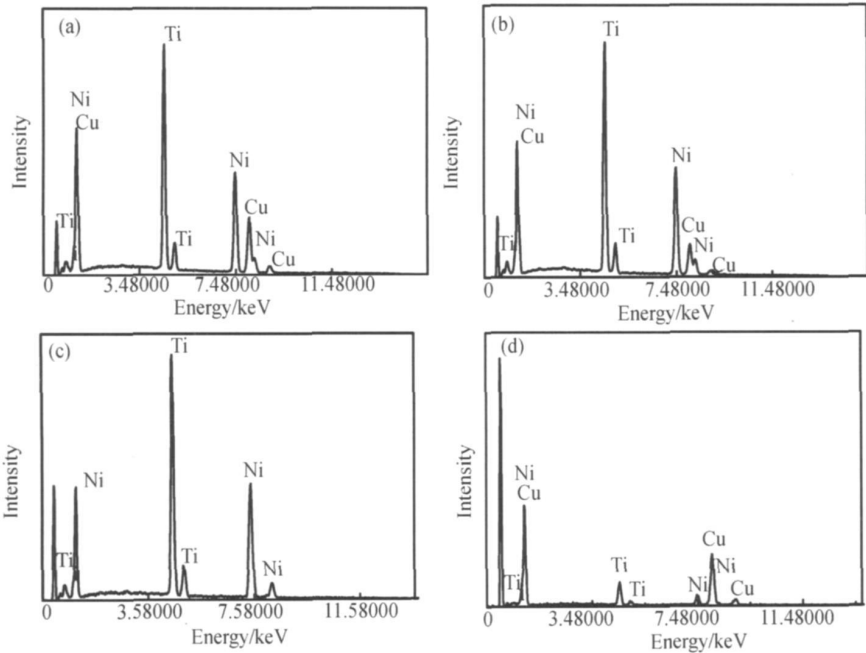


图 5 图 4 中 A 区(a), B 区(b), C 区(c), D 区(d) 的 EDS 分析结果
Fig. 5 EDS spectra of region (a), (b), (c), (d) in fig. 4

为了进一步确定激光焊接头的相组成, 对接头进行了 XRD 分析, 图 6(a), (b) 分别为焊缝区不同层面的 XRD 图谱。分析显示焊缝区主要由 B₂, B₁₉, Ti₃Ni₄, Cu, CuTi, Cu₄Ti₃, Cu₃Ti₂, Cu₃Ti 组成。分析结果中未检测出 TiNi₃ 相, 取而代之的是非平衡亚稳相 Ti₃Ni₄ 相, 这主要是由于激光焊冷却速度极快, 使 Ti₃Ni₄ 相来不及分解就被冷冻保存下来。Ti₃Ni₄ 相对改善接头形状记忆效应具有一定的作用。同时分析结果中未检测到 CuTi₂ 和 Cu₄Ti 两相, 可能是由于这两相在焊缝中相对含量比较少。而非平衡相 Cu₃Ti 被检测出, Cu₃Ti 被认为具有形状记忆, 高强度和声音吸收特性^[12], 对提高接头的形状记忆效应及力学性能起到积极作用。焊缝中的固溶体 Cu 的形成有利于缓解接头应力, 改善接头力学性能。

2.2 接头力学性能

焊接接头组织的不均匀性情况可通过硬度分布很好地反映。图 7 为 TiNi SMA 丝激光接头的显微硬度分布曲线。由图 7 可见, 焊缝区的硬度值分布极不均匀且偏高, 局部硬度值更高。这与焊缝区生成的 CuTi,

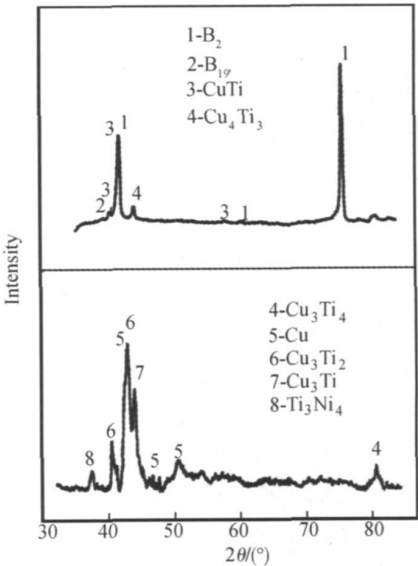


图 6 接头的 X 射线衍射图谱
Fig. 6 XRD pattern of welded joint

Cu₄Ti₃, Cu₃Ti₂ 等金属间化合物含量及晶粒大小有关。此外, 分别对不同形貌区域 A, B, C 和 D 进行硬

度测试,结果显示,灰色细针状区 B 的硬度值最高达 456HV,是由该区细晶强化和 Cu 与 Ti 生成的金属间化合物共同作用的结果;其次为柱状晶区 A 达 406HV,主要与生成的金属间化合物有关;白色针状区 266HV(与母材硬度值相当),表明该区组织与母材组织基本相同;硬度值最低的为黑色针状区 D 仅为 228HV,主要与 Cu 的软化作用有关,该区主要以 Cu 基固溶体为主,而 Cu 本身硬度低,延展性好。热影响区硬度值略低于母材,激光焊接过程中受热输入的影响,热影响区部分晶粒较母材的略大,硬度值下降。硬度的不均匀性与上述组织的不均匀性是一致的。

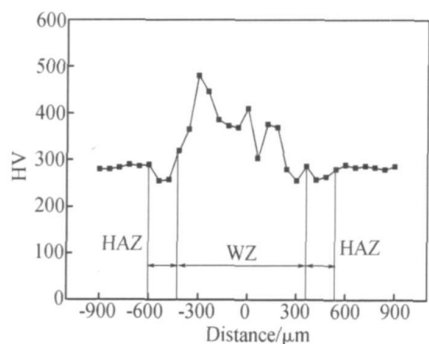


图 7 接头显微硬度分布

Fig. 7 Micro-hardness distribution curves of welded joint

图 8 为 TiNi 激光焊接头的应力-应变曲线。TiNi SMA 丝接头的应力-应变过程分为三个阶段: 弹性变形阶段; 屈服阶段; 塑性变形阶段。其中弹性变形阶段的延伸率约为 1%。特别值得注意的是,屈服阶段的延伸率高达 6.8%,约占应变总量的 60%,这是由于焊后试样在拉伸过程中经历了两侧母材的屈服叠加,从而使屈服阶段的延伸率提高。在随后的塑性变形阶段,应力应变同时增加,最终断裂。实验结果显示 TiNi SMA 激光焊接头的抗拉强度为 489~536MPa,其断口具有典型的韧脆混合型断口特征,如图 9 所示。虽然接头强度仅达到母材强度的 50% 左右,但这一结果明显高于文献[8]中作者采用直接对接焊接接头的力学性能。表明尽管添加中间层 Cu 在焊接过程中产生了一些金属间化合物,对接头的力学性能产生了一定影响,但总体上对提高 TiNi SMA 激光焊接头的力学性能是较为有利的。

在形状记忆效应测试中,母材的形状恢复率为 99.6%,激光焊接头的变形恢复率高达 99% 以上,几乎与母材相当。这一结构高于文献[12]中采用电阻点焊获得的变形恢复率。这可能与焊缝中形成的 Ti_3Ni_4 相有关。激光焊冷却速度快有利于获得非平衡凝固亚稳相 Ti_3Ni_4 ,而 Ti_3Ni_4 是与基体 TiNi 合金

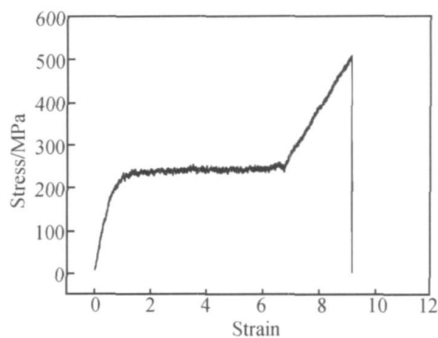


图 8 接头的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of welded joint

保持共格关系的化合物相, Ti_3Ni_4 相的析出不仅可以提高形状记忆合金的恢复率,同时也是 TiNi 合金产生双程和全程形状记忆效应的主要因素^[13]。

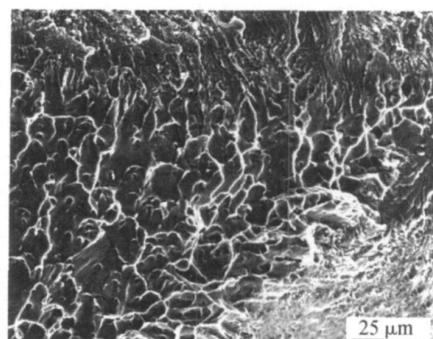


图 9 接头断口形貌

Fig. 9 Fracture surface morphologies of welded joint

3 结论

(1) 采用 Cu 中间层激光焊接可实现 TiNi 形状记忆合金丝的精密连接。激光焊接头组织和成分分布不均匀,可以见到组织差异明显的四个区域,即柱状晶区,灰色细针状区,白色针状区和黑色针状区。

(2) 焊缝区形成了固溶体 Cu 和 Cu 与 Ti 的金属间化合物 $CuTi$, Cu_4Ti_3 , Cu_3Ti_2 , Cu_3Ti 以及对 TiNi 形状记忆合金的形状记忆效应效果起到重要作用的 Ti_3Ni_4 。

(3) 焊缝区硬度值较高,且分布不均匀。接头抗拉强度为 489~536MPa,断口为典型的韧脆混合型断口,形状回复率达 99% 以上,几乎与母材相当。

参考文献

- [1] 赵连成,蔡伟,郑玉峰.合金的形状记忆效应与超弹性[M].北京:国防工业出版社,2002.

金钎料的熔程,同时细化钎料组织。

(2) 随着 Ag 含量从 0.5% 增加到 2.5%, Sn-1.5Zn-xAg 钎料的最大润湿力 F_{\max} 不断增加;但添加 Ag 也导致润湿时间增大;Ag 含量为 2.0% 时钎料的润湿性最好; Sn-1.5Zn-xAg 钎料对铝基板的润湿性要明显好于 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料。

(3) 添加 Ag 元素能提高 Sn-1.5Zn-xAg 钎料钎焊铝接头的抗腐蚀性,但并不明显; Sn-1.5Zn-xAg 钎料钎焊的铝接头的抗腐蚀性仍明显弱于 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料钎焊的铝接头。

参考文献

- [1] CHANG T C, WANG M C, HON M H. Effect of Ag addition on the structures of intermetallic compounds and the adhesion strength of the Sn-9Zn-xAg/Cu interface[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 252(1-3): 391-400.
- [2] SONG J M, LAN G F, LUI T S, et al. Microstructure and tensile properties of Sn-9Zn-xAg lead-free solder alloys[J]. Scripta Mater, 2003, 48: 1047-1051.
- [3] CHANG T C, WANG M C, HON M H. Microstructure and thermal behavior of Sn-Zn-Ag solders[J]. Journal of Crystal Growth, 2003, 32(12): 1496-1500.
- [4] TSAI Y L, HWANG W S. Solidification behavior of Sn-9Zn-xAg lead-free solder alloys[J]. Mater Sci Eng, 2005, A413-414: 312-316.
- [5] TCHANG T C, CHOU S M, HON M H. et al. Microstructure

and adhesion strength of Sn-9Zn-xAg lead-free solders wetted on Cu substrate[J]. Mater Sci Eng, 2006, A429(1-2): 36-42.

- [6] JIS Z3198-4 2003, Test methods for lead-free solders-Part 4: Methods for solderability test by a wetting balance method and a contact angle method[S].
- [7] SONG J M, LUI T S, LAN G F, et al. Resonant vibration behavior of Sn-Zn-Ag solder alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 379(1-2): 233-239.
- [8] CHEN K I, CHENG S C, WU S, et al. Effects of small additions of Ag, Al, and Ga on the structure and properties of the Sn-9Zn eutectic alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 416(1): 98-105.
- [9] ISLAM R A, WU B Y, ALAM M O, et al. Investigations on microhardness of Sn-Zn based lead-free solder alloys as replacement of Sn-Pb solder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 392(1-2): 149-158.
- [10] 钱乙余,毛建英. 铝钎焊时钎料元素的化学选择吸附作用[J]. 电子工艺技术, 1986, (7): 15-18.

基金项目: 广东省科技厅产学研项目(2008A080403008); 广东省科技厅粤港招标项目(2008A092000007)

收稿日期: 2010-06-20; 修订日期: 2010-07-17

作者简介: 刘亮岐(1984), 男, 硕士, 研究方向为电子封装材料及可靠性. 联系地址: 广州市天河区华南理工大学材料科学与工程学院(510640), E-mail: naruto14@163.com

(上接第 12 页)

- [2] DUERIG T, PELTON A, STICKEL D. An overview of nitinol medical applications[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 253-255: 149-160.
- [3] WEINERT K, PETZOLDT V. Machining of NiTi based shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 378: 180-184.
- [4] QIU X M, SUN D Q, LI M G, et al. Microstructures and properties of welded joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(3): 475-479.
- [5] 陈彦宾. 现代激光焊接技术[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [6] UENISHI K, SEKI M, KUNIMASA T, et al. YAG Laser micro welding of stainless steel and shape memory alloy[J]. Proceeding of SPIE, 2003, 4830: 57-62.
- [7] PETRETIS B, BALCIU NIENE M. Peculiarities of laser welding of metals[J]. Lithuanian Journal of Physics, 2005, 45(1): 59-69.
- [8] LI H M, SUN D Q, WANG W Q, et al. Effects of laser welding parameters on microstructure and mechanical properties of laser welded TiNi shape memory alloy (SMA) wires[J]. Lasers in engineering, 2010, 20(3-4): 167-177.

- [9] HSU Y T, WANG Y R, WU S K, et al. Effect of CO_2 laser welding on shape-memory and corrosion characteristics of TiNi alloys[J]. Metallurgical and materials transactions A, 2001, 32A: 569-575.

- [10] SONG Y G, LI W A, LI L, et al. The influence of laser welding parameters on microstructure and mechanical property of the as-jointed NiTi alloy wires[J]. Materials letters, 2008, 62: 2325-2328.
- [11] 魏永慧, 程建波, 赵冰, 等. Cu_3Ti 原子簇结构与光谱的密度泛函理论研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1488-1491.
- [12] 牛济泰, 张忠典, 王蔚青, 等. NiTi 形状记忆合金丝焊接性研究[J]. 材料科学与工艺, 1995, 3(4): 104-106.
- [13] 薛松柏, 吕晓春, 陈燕. TiNi 形状记忆合金电阻钎焊接头微观组织分析[J]. 焊接学报, 2004, 25(3): 7-10.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50975112)

收稿日期: 2010-06-20; 修订日期: 2010-07-10

作者简介: 李洪梅(1982), 女, 博士研究生, 主要从事先进材料连接的研究工作. 联系地址: 吉林大学材料科学与工程学院(130025), E-mail: lihm08@mails.jlu.edu.cn