

TiNi 形状记忆合金/不锈钢异种材料激光焊研究

Study on Laser Welding of Dissimilar Materials
Between TiNi Shape Memory Alloy/Stainless Steel

李洪梅, 孙大千, 董 鹏, 王文权, 殷世强

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

LI Hong-mei, SUN Da-qian, DONG Peng, WANG Wen-quan, YIN Shi-qiang

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

摘要: 采用纯镍中间夹层和激光焊技术, 连接 TiNi 形状记忆合金丝和不锈钢丝异种材料。对比分析了加镍夹层与未加镍夹层的激光焊接头的组织和性能。结果表明, 与未加镍夹层的接头相比, 加镍夹层的接头组织和性能得到明显改善, 接头组织中 γ -Fe 相含量增加, TiFe_2 , TiCr_2 等金属间化合物相含量减少, 焊缝区硬度明显降低, 接头抗拉强度提高。未加镍夹层的接头的抗拉强度仅为 187MPa, 断口呈现典型的脆性断裂特征。加镍夹层后, 接头抗拉强度提高至 372MPa, 断口具有脆-韧混合型断裂特征。

关键词: 激光焊; TiNi 形状记忆合金; 不锈钢; 微观组织; 力学性能

中图分类号: TG456.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)10-0047-05

Abstract: TiNi shape memory alloy and stainless steel wires were butt joined by laser welding with pure Ni interlayer. Microstructures and properties of joints with and without Ni interlayer were analyzed and discussed. The results showed that microstructures and properties of the joint with Ni interlayer were improved significantly compared with the joint without Ni interlayer. More γ -Fe phase and less intermetallic compounds such as TiFe_2 , TiCr_2 were formed in the joint with Ni interlayer, which led to the decrease of weld microhardness and increase of joint strength. The joint strength without Ni interlayer was only 187MPa and the corresponding fracture surface exhibited a typical brittle feature. Using the Ni interlayer elevated joint strength to 372MPa and changed the joint fracture mode from pure brittle feature to mixture of cleavage and dimples.

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

TiNi 形状记忆合金 (Shape Memory Alloy, SMA) 是一种新型功能材料, 它具有独特的形状记忆效应和超弹性及优良的抗腐蚀性、生物相容性, 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^[1-3]。随着科学技术的进步和现代工业的发展, 现代社会 (特别是高科技领域) 对产品性能提出了更高、更苛刻的要求。单一的 TiNi 形状记忆合金很难同时满足产品不同部位对使用性能的要求。TiNi 形状记忆合金与其他异种材料的连接是解决这一问题的主要对策。但是, 由于缺乏 TiNi 形状记忆合金与其他异种材料焊接理论和焊接技术的研究, 无法获得满足使用性能要求的 TiNi 形状记忆合金异种材料焊接接头, 这在一定程度上制约了 TiNi 形状记忆合金的更广泛应用。因此, 开展 TiNi 形状记忆合

金/不锈钢异种材料激光焊研究, 有利于促进 TiNi 形状记忆合金与其他异种材料焊接技术的发展。

由于 TiNi 合金与不锈钢在物理和化学性能方面存在较大差异^[4], 直接对焊易在焊缝区形成大量的金属间化合物, 严重恶化接头的力学性能^[5-7]。通过焊接材料添加合适的合金元素是改善焊缝组织及接头力学性能的有效途径。本研究采用纯镍中间夹层作为焊接材料实现 TiNi 合金/不锈钢激光焊接。选择镍焊接材料的依据主要有以下几点: (1) 根据 Fe-Ni, Cr-Ni, Ti-Ni 二元相图^[8-10], Ni 与不锈钢中的 Fe, Cr 及 TiNi 合金中的 Ti 在液相无限互溶, 在固相有限互溶, 且 Ti 在 Ni 中具有较大的溶解度, 有利于改善激光熔焊的结合性能和接头的力学性能; (2) Ni 是一个奥氏体形成元素, 有利于增加焊缝金属的 γ -Fe 量, 改善接头的

力学性能；(3)镍的线膨胀系数处于 TiNi 合金和不锈钢线膨胀系数之间,有利于缓解异种材料焊接接头的残余应力；(4)镍具有较高的塑性及变形能力,有助于改善接头的脆性；(5)镍的耐腐蚀性较好,对异质接头的耐腐蚀性影响较小。

本研究对比分析了加镍中间夹层和不加镍中间夹层的 TiNi 合金/不锈钢异种材料激光焊接头微观组织与力学性能特点。

1 实验材料与方法

实验采用 TiNi 形状记忆合金丝和奥氏体不锈钢丝作为母材,两种丝的截面尺寸均为 $\phi 0.48\text{mm} \times 0.64\text{mm}$,长度为 30mm。TiNi 合金丝的化学成分为 50.20Ti-49.80Ni(原子分数/%)。奥氏体不锈钢丝的化学成分为 Fe-0.05C-0.8Si-1.9Mn-17.5Cr-9Ni(质量分数/%,下同)。实验采用厚度为 $50\mu\text{m}$ 的纯镍箔作为焊接材料,将其置于 TiNi 合金丝与不锈钢丝的界面处(中间夹层)。TiNi 合金/不锈钢焊接采用 JHM-1GY-300B 型 YAG 激光焊接机。焊前将 TiNi 合金丝和不锈钢丝待焊端部分别用 800#,1200#,2000# 砂纸磨平,用丙酮去除丝材试样表面的油脂,用 HF + HNO₃ 的混合溶液去除试样表面的氧化膜,而后清水冲洗吹干。将处理后的 TiNi 合金丝、不锈钢丝装在自制的夹具上。由于本研究为细丝激光熔焊,焊接试验选用激光单脉冲法,焊接过程中采用氩气保护。脉冲

频率为 1HZ,光斑直径为 $\phi 0.3\text{mm}$,单脉冲能量为 7.2J,脉冲宽度为 10ms。图 1 为加镍夹层和未加镍夹层激光焊示意图。

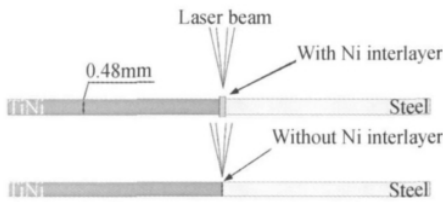


图 1 激光焊示意图
Fig. 1 Schematic diagram of laser welding

采用激光共聚焦扫描显微镜(CLSM),扫描电镜(SEM)研究接头的微观组织和断口形貌;用能谱仪(EDS)研究接头成分分布特点;采用微区 X 射线衍射仪(micro-XRD)分析接头的相组成。焊接接头的显微硬度测试在 MH-3 型显微硬度计上进行,加载力为 200g,作用时间为 5s。在室温下采用 MTS810 型拉伸试验机对接头试样进行拉伸试验,拉伸速率为 0.2mm/min,重复 3 次。

2 实验结果与讨论

2.1 接头微观组织

图 2 为未加镍中间夹层和加镍中间夹层的 TiNi 合金/不锈钢激光焊接头的低倍组织照片及 EDS 线扫

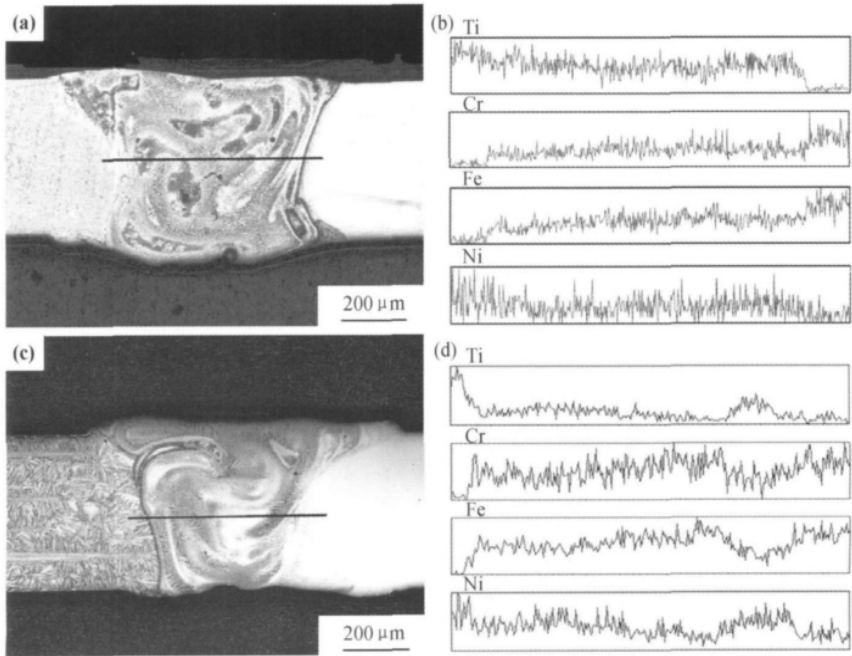


图 2 接头低倍组织结构照片及 EDS 线扫描分析结果 (a),(b)未加镍夹层;(c),(d)加镍夹层
Fig. 2 Macrostructures and EDS line scans of joints (a),(b)without Ni interlayer;(c),(d)with Ni interlayer

描分析结果。从图 2(a), (c) 中可看出, 接头熔合良好, 无未焊透及未熔合缺陷。在激光焊缝区可看到由液态金属流动引起的旋涡状特征。由 EDS 线扫描分析结果可知(图 2(b), (d)), 焊缝区成分分布是不均匀的, 这意味着焊缝区的组织分布也是不均匀的。这主要是由于激光焊极快的加热和冷却速度影响异种材料焊接熔池的成分均匀化过程, 因而导致焊接区化学成分分布的不均匀性。根据焊缝金属的颜色差异可分为白色区、灰色区和黑色区。其中白色区含有较多的 Fe, Cr 元素, 黑色区含有较多的 Ti, Ni 元素。对比图 2(b), (d) 发现, 与未加镍夹层的焊缝区相比, 加镍夹层的焊缝区的含 Ti 量明显降低, 含 Ni 量提高。能谱分析表明, 加镍夹层的焊缝区含 Ti 量由未加镍夹层的 22.37% 下降至 9.95%, 而 Ni 含量由 32.13% 增加至 47.25%。镍中间层对焊缝化学成分的上述影响不仅归因于焊缝中加入了更多的 Ni 元素, 而且也与 TiNi

合金、不锈钢母材的熔合比降低有关。

图 3(a), (b) 分别为对应于图 2(a), (c) 焊缝中部的高倍像。由图可见, 焊缝金属主要为树枝晶结构。未加镍夹层的焊缝区存在微裂纹缺陷(见图 3(a)), 而加镍夹层的焊缝区得到明显的改善, 未发现裂纹缺陷(见图 3(b))。这主要是由于 TiNi 合金与不锈钢的线膨胀系数相差较大, 直接对焊容易产生较大的焊接应力, 从而易于产生裂纹。此外, 由 Ti-Fe 二元相图可知^[11], Fe 与 Ti 的溶解度很低, Fe 在 α -Ti 中的最大溶解度为 0.047% (700℃), 而 Ti 在 γ -Fe 中的最大溶解度为 0.93% (1150℃), 因此 Fe 与 Ti 极易形成金属间化合物 (TiFe_2 , TiFe), 使焊缝严重脆化, 在焊接应力的作用下易产生裂纹。而纯镍的线膨胀系数处于二者之间且 Ti 在 Ni 中溶解度较大, 有利于缓解接头焊接应力, 一定程度上抑制了裂纹的产生。

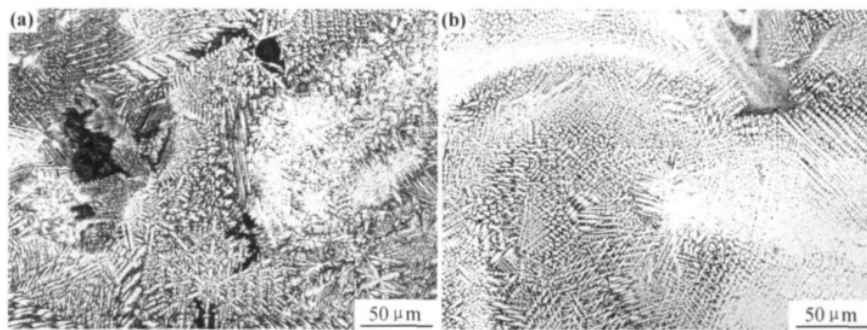


图 3 焊缝区微观组织 (a) 未加镍夹层; (b) 加镍夹层

Fig. 3 Microstructures of weld zones with and without Ni interlayer (a) without Ni interlayer; (b) with Ni interlayer

图 4(a), (b) 为未加镍夹层的焊缝两侧熔合区的微观组织, 图 4(c), (d) 为加镍夹层的两侧熔合区微观组织。从图中可以看出, TiNi 合金侧存在一定宽度的黑色结晶层(见图 4(a), (c))。加镍夹层使结晶层宽度明显减少。分别在未加镍夹层和加镍夹层的 TiNi 合金侧结晶层处取两点进行能谱分析, 如表 1 所示。结果显示黑色结晶层含有大量的 Ti, Ni 元素和少量的 Fe, Cr 元素。根据 Fe-Ni-Ti 三元相图可知^[12], 黑色结晶层的相组成主要为 $\text{TiFe}_2 + \text{B}_2 + \text{TiNi}_3$ 。因此, TiNi 合金侧熔合区的黑色结晶层可能为金属间化合物层。这意味着 TiNi 合金侧熔合区将成为接头的薄弱地带。由图 4(b), (d) 可见, 不锈钢侧熔合区具有联生结晶的特点, 熔合区主要为胞状晶和胞状树枝晶。加镍夹层, 熔合区的胞状晶区宽度有增加的趋势。这主要是由于加入镍夹层使熔合区的 Ti 含量降低一定程度上抑制了成分过冷的增大, 因而导致胞状晶区的宽度增加。

图 5 为未加镍夹层和加镍夹层激光焊焊缝的 XRD 衍射分析结果。由图可见, 二者均含有 γ -Fe, B_2 , TiFe_2 , TiCr_2 , TiNi_3 和 Ti_2Ni 相。加镍夹层的焊缝金属 γ -Fe 相衍射峰明显增强, TiFe_2 , TiCr_2 等金属间化合物衍射峰有减弱的趋势, 并出现镍基固溶体衍射峰(见图 5(b))。这意味着焊缝金属 γ -Fe 相增加, TiFe_2 , TiCr_2 等金属间化合物减少。镍夹层对焊缝金属相组成的影响主要归因于焊缝金属化学成分的变化。Ni 是一个奥氏体形成元素。加入镍夹层, 焊缝金属的 Ni 含量增加, 因而促进了焊缝金属中 γ -Fe 相的形成。焊缝中的 Ti, Fe, Cr 元素主要来源于熔化的 TiNi 合金、不锈钢母材。加入镍夹层, TiNi 合金、不锈钢母材熔合比降低, 使进入焊接熔池的 Ti, Fe, Cr 元素减少, 这是焊缝中 TiFe_2 , TiCr_2 等金属间化合物减少的主要原因。由于 γ -Fe 相具有较高的塑性, 焊缝金属中 γ -Fe 相增多、金属间化合物减少将有利于改善激光焊接头的力学性能。

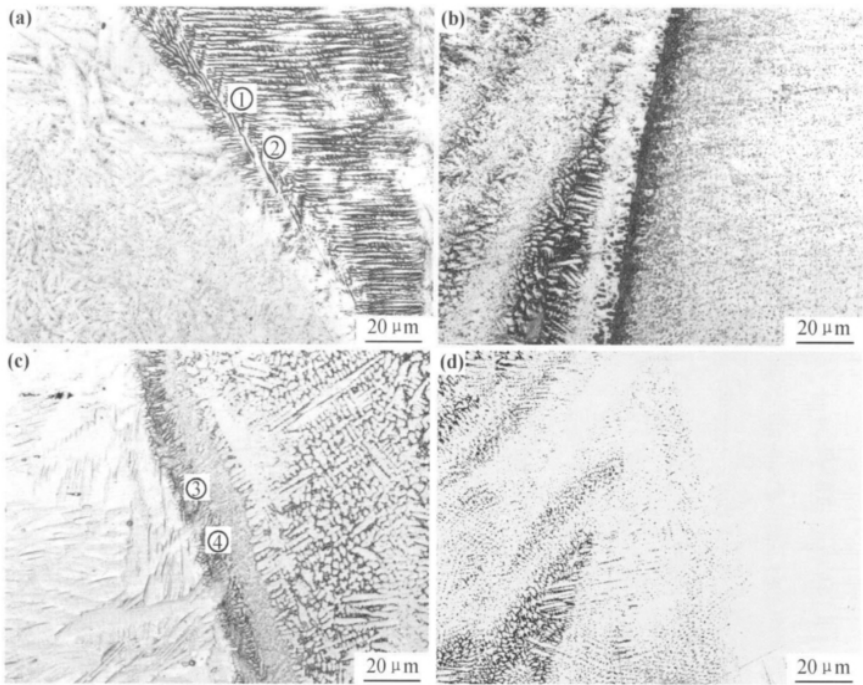


图 4 熔合区的微观组织 (a),(c)TiNi 合金侧;(b),(d)不锈钢侧
Fig. 4 Microstructures of the fusion zones of both joints
(a),(c) TiNi alloy side;(b),(d)stainless steel side

表 1 TiNi 合金侧熔合区能谱分析结果(质量分数/%)

Table 1 EDS analysis results of fusion zone for TiNi alloy side(mass fraction/%)

Element	Ti	Ni	Fe	Cr
Ni-free	① 28.13	48.85	19.53	3.49
	② 28.47	47.32	19.58	4.63
Ni-added	③ 27.77	59.42	11.48	1.33
	④ 25.36	57.57	15.34	1.73

2.2 接头力学性能

图 6 为未加镍夹层和加镍夹层的接头硬度分布曲线。从图中可以看出,与未加镍夹层的焊缝区硬度相比,加镍夹层的焊缝区硬度明显降低,这主要归因于焊缝区 γ -Fe 相增加和 TiFe_2 , TiCr_2 等金属间化合物减少;焊缝区最高硬度值出现在 TiNi 侧熔合区,主要与该区形成大量的金属间化合物有关。

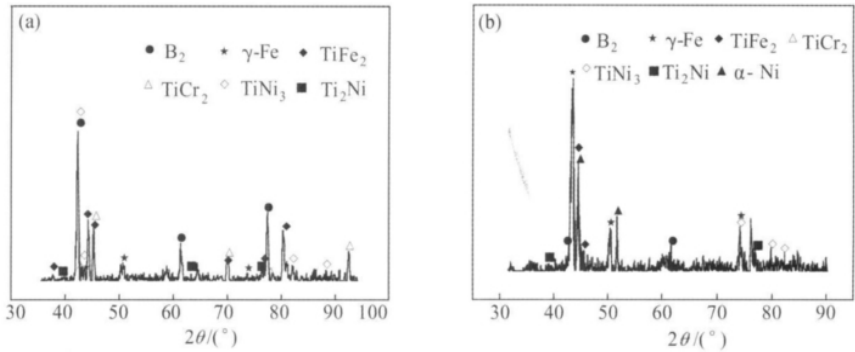


图 5 焊缝 XRD 分析结果 (a)未加镍夹层;(b)加镍夹层
Fig. 5 XRD analysis of welds (a)without Ni interlayer;(b)with Ni interlayer

图 7 为未加镍夹层和加镍夹层的激光焊接头的应力-应变曲线。由图可见,与未加镍夹层的接头相比,加镍夹层的激光焊接头断裂应力和应变得到的明显的提高,接头断裂应力和应变分别达 372MPa 和 4.4%,高

于应力诱发马氏体相变产生的屈服应力。而未加镍夹层的激光焊接头在拉伸过程中未达到屈服应力便发生断裂,断裂应力仅为 187MPa,应变仅为 0.5%。加镍夹层后应力应变的变化主要归因于焊缝区 γ -Fe 相增

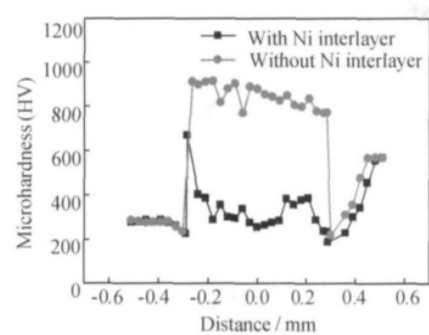


图 6 接头硬度分布曲线
Fig. 6 Microhardness profiles of joints

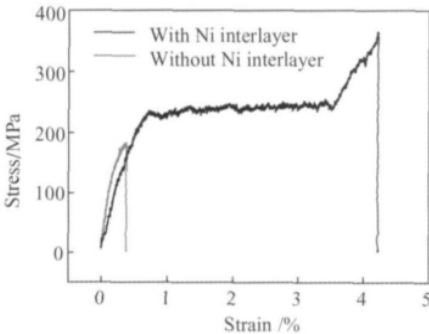


图 7 接头应力-应变曲线
Fig. 7 Stress-strain curves of joints

加和金属间化合物的降低。接头断裂主要发生在 Ti-Ni 合金侧熔合区处(见图 8),这进一步证明 TiNi 合金熔合区为接头的薄弱地带,主要由于该区生成大量的金属间化合物,在拉伸过程中裂纹易于在该处萌生并扩展。研究表明,镍夹层对接头的断口形貌也具有明显的影响(见图 9)。未加镍夹层的接头断裂表面呈现脆性断裂特征,断口表面可看到气孔和裂纹缺陷(见图 9(a))。加镍夹层的接头断口局部出现韧窝等塑性变形特征,具有韧-脆混合断裂特征(见图 9(b))。

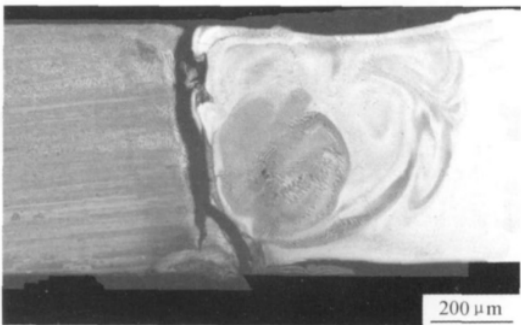


图 8 加镍夹层的接头断裂位置
Fig. 8 Fracture site of the joint with Ni interlayer

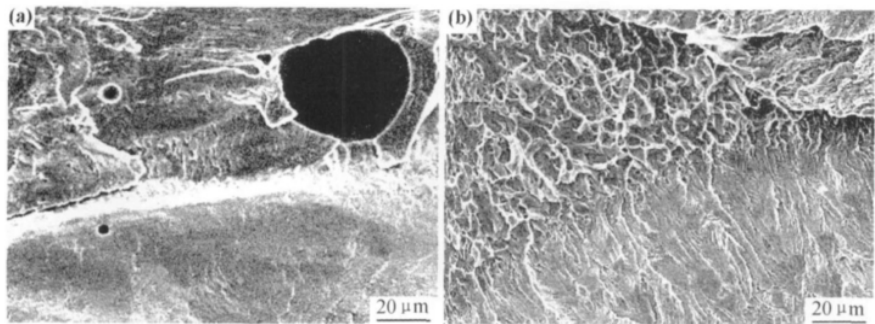


图 9 接头断口形貌 (a)未加镍夹层;(b)加镍夹层
Fig. 9 Fracture surface morphologies of joints (a)without Ni interlayer;(b)with Ni interlayer

3 结论

(1)采用纯镍中间夹层可实现 TiNi 合金/不锈钢丝激光焊接,并对接头微观组织具有明显的改善作用。加镍夹层的焊缝区组织为树枝晶结构,无裂纹缺陷。焊缝金属主要由 γ -Fe, B_2 , $TiFe_2$, $TiCr_2$, $TiNi_3$ 和 Ti_2Ni 相组成。与未加镍夹层的焊缝金属相比,加镍中间层的焊缝区 γ -Fe 相增加, $TiFe_2$, $TiCr_2$ 等金属间化合物减少;熔合区金属间化合物层宽度减少。

(2)与未加镍夹层的接头相比,加镍夹层的焊缝区硬度明显降低;接头断裂强度和应变明显增加,分别达

372MPa 和 4.4%。接头断裂于 TiNi 合金侧熔合区,断口呈现韧窝等塑性变形特征。

参考文献

[1] 赵连城,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.

[2] OTSUKA K, WAYMAN C M. Shape memory materials [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.

[3] THOMPSON S A. An overview of nickel-titanium alloys used in dentistry [J]. International Endodontic Journal, 2000, 33 (4): 297-310.

[4] 汪应玲,李红,栗卓新,等. TiNi 形状记忆合金与不锈钢瞬间液相扩散焊工艺研究[J]. 材料工程,2008,(9):48-51.

(下转第 57 页)

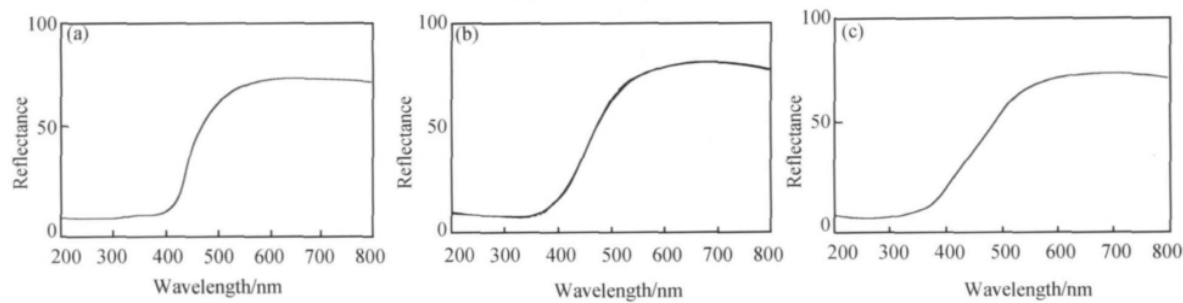


图 4 着色剂结构中 G=OCH₃(a),CH₃(b),Cl (c)时所获着色膜的 UV 反射光谱
Fig. 4 The reflection spectra of the films colored with G=OCH₃(a),CH₃(b),Cl (c) substituted colorants

参考文献

[1] 郭鹤桐,王为. 铝阳极氧化的回顾与展望[J]. 材料保护,2000,33(1):43-45.

[2] 吴敏,孙勇. 铝及其合金表面处理的研究现状[J]. 表面技术,2003,32(3):13-15.

[3] MONTGOMERY D C. Anodizing[J]. Plating and Surface Finishing, 2004, 91(8): 8-8.

[4] 李淑华. 铝及其合金的表面处理技术[J]. 材料保护,2001,34(3):20-22.

[5] 崔昌军,彭乔. 铝及铝合金的阳极氧化研究综述[J]. 全面腐蚀控制,2002,16(6):12-17.

[6] HERBST W, HUNGER K. Industrial Organic Pigments[M]. Weinheim; WILEY-VCH Verlagsgesellschaft, 2004.

[7] 王莉贤,王红,马引民,等. 一种铝阳极氧化膜的着色方法[P]. 中国专利:10052813.1,2008-04-16.

[8] 王莉贤,郭强,潘安健. N,N-二苯基丙二酰胺的制备[J]. 化学世界,2006,47(2):102-104.

[9] 始荣明,白登科. 军用电子电器设备环境试验方法[M]. 北京:国防科工委. 1986.

[10] 曾三凌. 铝阳极氧化膜的剥离与剥离技术[J]. 电镀与精蚀,1997,19(2):24-27.

[11] WANG Li-xian, LU Min, LIANG Yan-ping. Study on composite Al oxide film with permanent protection[A]. The 3rd International Conference on Thin Physics and Applications [C]. Shanghai: Chinese Physical Society and Shanghai Physical Society Press, 1997.75-77.

基金项目:上海市重点学科建设项目资助项目(P1502)
收稿日期:2010-03-10;修订日期:2011-06-12
作者简介:王莉贤(1959-),女,副教授,博士生,主要从事有机合成及材料表面处理等方面的研究工作,联系地址:上海应用技术学院(200235),E-mail: wlxl7602@yahoo. com. cn
通讯作者:郭强,男,教授,高分子材料专业,联系地址:上海市城中路 20 号上海大学材料科学与工程学院(201800),E-mail: guoq@shu. edu. cn

(上接第 51 页)

[5] LI M G, SUN D Q, QIU X M, et al. Microstructures and properties of capacitor discharge welding joint of TiNi shape memory alloy and stainless steel [J]. China Welding, 2005, 14(2): 95-100.

[6] GUGEL H, SCHUERMANN A, THEISEN W. Laser welding of NiTi wires [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 481-482: 668-671.

[7] 李洪梅,孙大千,王文权,等. 激光光斑位置对 TiNi SMA 与不锈钢激光焊接头组织与性能的影响[J]. 材料科学与工艺,2009,17(增刊 1):143-147.

[8] SWARTZENDRUBER L J, ITKIN V P, ALCOCK C B. The Fe-Ni (iron-nickel) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1991, 12(3):288-312.

[9] NASH P. The Cr-Ni (chromium-nickel) system [J]. Journal of

Phase Equilibria, 1986, 7(5):446-476.

[10] TAM B. Micro-welding of Nitinol shape memory alloy [D]. Waterloo: Univ of Waterloo, 2010.

[11] MURRAY J L. The Fe-Ti (iron-titanium) system [J]. Journal of Phase Equilibria, 1981, 2(3):320-334.

[12] RAGHZVAN V. Fe-Ni-Ti (iron-nickel-titanium) [J]. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2010, 31(2):186-189.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50975112)
收稿日期:2011-02-15;修订日期:2011-06-10
作者简介:李洪梅(1982-),女,博士,工程师,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:lihongmei@jlu. edu. cn
