

加热温度对镍中间层热轧钛钢复合板 微观组织及力学性能的影响

彭 琳

(攀钢集团研究院有限公司 四川 攀枝花 617000)

摘 要: 以 Ni 为中间层制备钛/钢轧制复合板,借助扫描电镜、能谱仪、X 射线衍射仪和 Instron 万能拉伸试验机等分析手段,研究了 850~950 ℃ 加热温度对钛钢复合板力学性能和显微组织的影响。结果表明:当加热温度在 850~900 ℃ 时,剪切强度随温度升高而升高;加热温度为 900~950 ℃ 时,剪切强度随温度升高而降低,最高剪切强度都在 900 ℃ 时获得。以 Ni 为中间层有效阻止了 Fe 和 C 等元素扩散到 Ti 侧形成金属间化合物,界面化合物种类不随温度变化,但化合物量随温度升高而增加。轧制温度为 850 ℃ 时,界面上金属间化合物非常少,对应的剪切强度最低;轧制温度为 900 ℃ 时,复合板界面剪切强度最优,与之相对应的界面结构是较为充分的元素扩散以及少量的金属间化合物;轧制温度为 950 ℃ 时,金属间化合物层急剧变厚, TiNi₃ 和孔洞急剧增多,因而严重削弱了界面的剪切强度。

关键词: 钛—钢复合板; 加热温度; 界面特征; 剪切强度

中图分类号: TF823 ,TG335.11

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)02-0128-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.02.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Heating Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of Q235/Ti Composites Plates with Ni Interlayer

Peng Lin

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: In this paper a comparative experiment was carried out to prepare titanium/steel rolled composite plates under different heating temperature conditions with Ni as intermediate layer. Scanning electron microscope, energy spectrometer, X-ray diffractometer and Instron universal tensile testing machines and other analytical methods were used to study the effects of heating temperature on the mechanical properties and microstructure of the composite sheets. The results show that when the heating temperature is 850~900 ℃, the shear strength of resulted composite plate increases with the increase of temperature, when the heating temperature is 900~950 ℃, the shear strength decreases with the increase of temperature. The highest shear strength is obtained at 900 ℃. When Ni is used as the intermediate layer, elements such as Fe and C can be effectively prevented from diffusing to the Ti side to form an intermetallic compound, the type of the interface compound does not change with temperature but the number of interfacial compound increases with increasing temperature. When the rolling temperature is 850 ℃, there are very few intermetallic compounds at the interface, and the corresponding shear strength is the lowest. When the rolling temperature is 900 ℃, the interfacial shear strength of the composite plate is the best, and the corresponding interface structure is more sufficient, the element diffusion and a small amount of intermetallic compounds. When the rolling temperature is 950 ℃, the intermetallic compound layer sharply thickens, TiNi₃ and pores increase sharply, thus seriously weakening the shear strength of the interface.

Key words: titanium-steel composite plate, heating temperature, interface characteristics, shear strength

0 引言

钛钢复合板因其综合了钛和钢的优点而广泛应用于石油、化工、海洋工程等领域^[1]。利用钢铁企业现有大型轧机制备热轧钛—钢复合板的研究得到越来越多的重视和关注。轧制法因其环保、高效、成本低等绝对优势,已成为钛钢复合板生产的必然趋势^[2]。

由于钛、铁之间的固溶度较小,钛—钢直接复合时,在界面处容易形成 TiC、FeTi、Fe₂Ti 脆性相^[3],损害结合性能,因此,通常需要选择合适的中间层材料来阻止 Fe、C 等元素与 Ti 的相互扩散,国外有学者对此开展了研究^[4-6]。Kundu 等人^[7]通过扩散复合研究发现,采用纯镍做中间层可以改善界面结合性能,相比钛、钢直接复合,添加了 Ni 中间层的钛钢复合试样,其抗拉强度和剪切强度分别提高了 120 MPa 和 74 MPa。Thirunavukarasu^[8]也开展了大量以镍为中间层的钛合金/不锈钢的扩散复合试验,结果表明,在 850 ℃ 条件下得到最大的剪切强度 194 MPa,当温度大于 900 ℃ 时,SS-Ni 界面出现 λ+χ+α-Fe、λ+FeTi 和 λ+FeTi+β-Ti 的混合相,而 Ti-Ni 界面为 α+β-Ti 和 Ti₂Ni 化合物。S.Sam^[9-10]等人在钛合金和双相不锈钢中加入 0.15 mm 的 Ni 作为中间层,在 850~950 ℃ 下进行扩散焊接,界面处有 Ni₃Ti、NiTi 和 NiTi₂ 生成,随着温度升高,化合物增多。在 900 ℃ 加热 45 min 的条件下试样的剪切强度最高,950 ℃ 时剪切强度下降的原因是化合物的量增多,所有条件下剪切断裂均发生在 Ti-Ni 界面。

上述研究都是基于扩散复合的方法。相比于扩散复合,轧制过程会使结合界面发生大程度的塑性延伸变形,对界面化合物的分布、形态等都将产生巨大影响,目前,国内以 Ni 为中间层进行钛钢复合的研究相对较少。笔者利用真空轧制复合方法,对以纯 Ni 为中间层材料,在不同加热温度条件下获取的钛钢复合板结合界面进行研究,通过对其结合强度和结合界面特征的分析比较,研究加热温度对界面微观组织和力学性能的影响规律。

1 试验材料与方法

试验采用工业纯钛 TA2(热轧态)作为复层材料,尺寸为 160 mm×110 mm×20 mm,化学成分见表 1;Q235 钢板(热轧态)为基层材料,尺寸为 200 mm×150 mm×18 mm,化学成分见表 2。厚度为 600 μm

的纯镍箔为中间层材料。采用铣床加工和丙酮擦拭的方法去除材料表面氧化层和油印,露出新鲜金属,表面粗糙度 $R_a < 5.5 \mu\text{m}$ 。

表 1 复层材料的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the intermediate layer %

Ti	Fe	C	Si	O	H	N
Bal.	0.13	0.05	0.09	0.15	0.013	0.02

表 2 基层材料的化学成分
Table 2 Chemical compositions of base material %

Fe	C	Si	P	S	Mn
Bal.	0.13	0.18	0.023	0.024	0.38

采用对称组料的方式将钛板、钢板和镍中间层进行组坯,如图 1 所示,并对组坯内部进行真空处理,界面真空度控制在 0.01 Pa 以下。

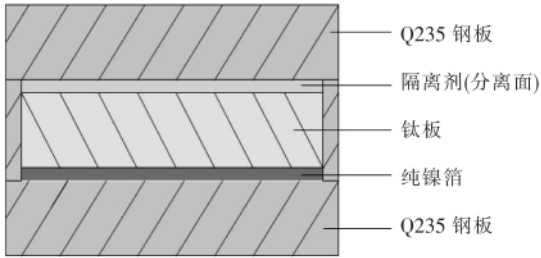


图 1 轧制钛钢复合板的组坯示意
Fig.1 Schematic diagram of titanium steel composite plate

采用箱式电阻炉对封装后的复合坯进行加热,加热温度分别为: 850、900、950 ℃,保温时间均为 6 h,保温结束后立即出炉轧制,总变形量为 90%,单道次变形量为 10%左右。轧后在中部取样,进行剪切强度测试,试样尺寸规格如图 2 所示。在 Instron5569 电子拉伸试验机上进行剪切强度的测试,变形速率为 1 mm/min。在剪切试样完好部位取样进行界面形貌观察,将截面抛光后利用 JSM-5600LV 扫描电镜对其结合界面进行形貌观察,工作电压 20 kV,利用 INCA 能谱仪(EDS)进行元素分布的测试,采用扫描电镜的 BSE 模式对界面的不同物相进行观察。取尺寸为 25 mm×30 mm 的试样沿结合界面进行机械剥离,在保证剥离面平整的情况下利用 X'pert Pro XRD 衍射仪对剥离断面进行物相

分析,利用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)分别对其表面进行形貌观察和元素分布测试。

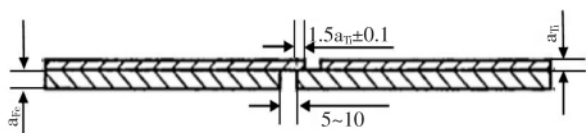


图2 结合界面结合强度测试试样示意
Fig.2 Drawing of the shear sample

2 结果与讨论

2.1 温度对结合强度的影响

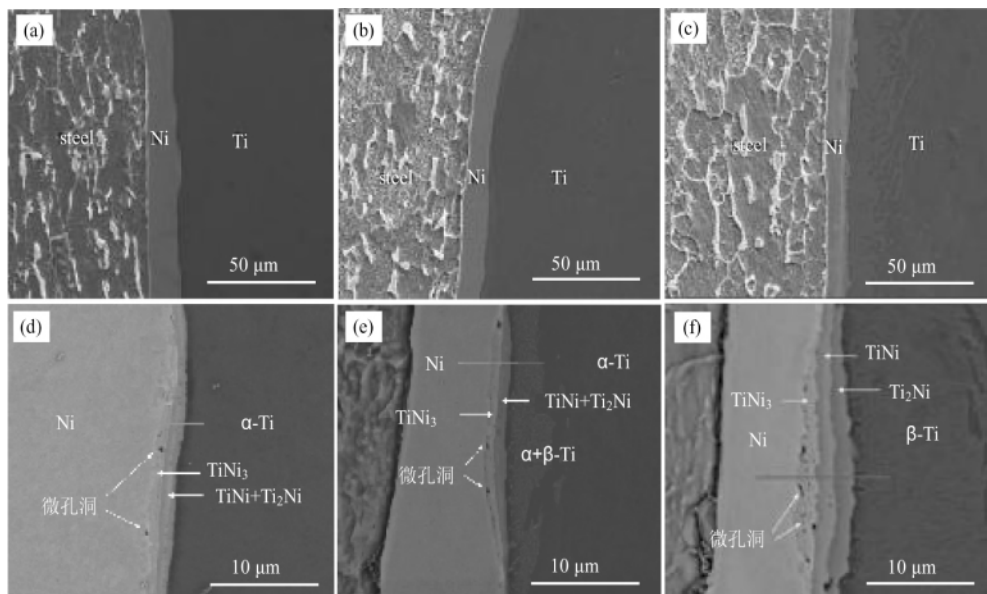
各温度条件下的结合强度具体数值见表3。需要说明的是900℃进行拉剪测试时,断裂发生在钛复层而非结合部位,说明该温度下试样结合部位的强度大于钛复层的强度,因此以钛复层的强度进行估算,其剪切强度>400 MPa。到了950℃时,结合强度有所降低且强度波动变大。

2.2 温度对微观组织的影响

图3为不同加热温度条件下轧制获得的Q235/Ni/TA2钛钢复合板结合界面的SEM-BSE形貌,其界面处元素的分布结果见图4。由图3可见,由于Ni和Fe几乎无限固溶,三种加热温度条件下,钢基体与Ni金属界面始终无化合物生成迹象,界面形貌不随温度变化而改变,且钢侧始终未见脱碳组织,说明Ni很好的起到了阻碍C扩散的作用。而Ni-Ti处的界面形貌随温度变化发生了明显变化,因此重点分析Ni-Ti界面。

表3 Q235/Ni/Ti 轧制复合板剪切强度
Table 3 Shear strength of Q235/Ni/Ti rolled composite plate

温度/℃	编号	剪切强度/MPa	平均值/MPa	备注
850	1	236.1	240	钛层断裂 钛层断裂 钛层断裂
	2	241.0		
	3	243.0		
900	1		>400	钛层断裂 钛层断裂 钛层断裂
	2			
	3			
950	1	292.5	280	
	2	248.0		
	3	299.5		



(a)、(d) 850℃; (b)、(e) 900℃; (c)、(f) 950℃

图3 不同加热温度条件下的结合界面SEM-BSE形貌

Fig.3 SEM-BSE morphology of bonding interfaces at different heating temperatures

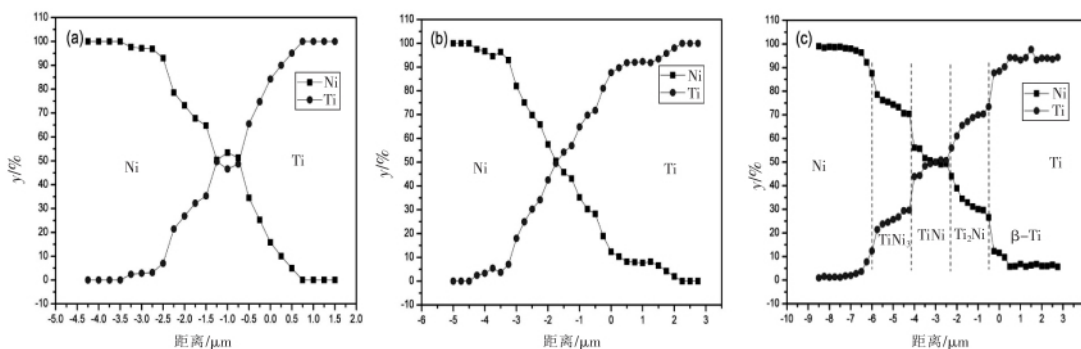
图4反应了3种温度条件下Ni-Ti界面元素互扩散程度。850℃时,在Ni侧,Ti的扩散深度为2.25 μm,Ti侧,Ni的扩散深度为0.75 μm,900℃时,两者之间的互扩散距离增加了一倍,分别为4.25 μm

和2 μm,这是因为Ni为面心立方(FCC)晶体结构,Ti在相变温度(882℃)以下时是密排六方(HCP)晶体结构,因此在加热温度为850℃时,二者的相互扩散受到抑制,当在高于相变温度之上的900℃加

热时, Ti 发生 α (HCP) 向 β (BCC) 相变, 此时 β -Ti 与 Ni 都是立方晶体结构, 元素的相互扩散得到促进, 因此随着温度升高, 两者的扩散加剧。当温度为 950 °C 时, Ni 侧, Ti 的扩散深度达到 8 μm , Ti 侧, Ni 的扩散深度已大于 20 μm 。

由 Ti-Ni 相图可知, 当 Ni 在 Ti 中的含量(原子分数)为 33%~75% 时, 会分别生成 Ti_2Ni , TiNi , TiNi_3 化合物。伴随着互扩散程度的加剧, Ni-Ti 界面化合物厚度也随之变化。加热温度为 850 °C 时, 如图 3(b), 在界面处, 有厚度约 1 μm 左右的化合物层。能谱分析结果显示靠近 Ni 基体的一层为 TiNi_3 , 靠近 Ti 侧的为 TiNi 和 Ti_2Ni 混合区域(由于厚度太薄, 无法准确区

分), Ti 侧无明显 β -Ti 生成迹象。900 °C 时, 界面化合物层厚度略有增加但变化不大, 如图 3(c), 但 Ti 侧出现一层厚度为 2 μm 左右的 α + β -Ti 层。当温度为 950 °C 时, 钛侧 β -Ti 层厚度已超过 10 μm , 化合物层也显著增厚且有明显的衬度(图 3(f)), 此时元素分布曲线出现了三个明显的台阶, 台阶处元素的原子百分比分别为: Ti (21.44~29.65), Ni (78.56~70.35); Ti (43.86~55.98), Ni (56.14~44.02); Ti (61.09~73.44), Ni (38.91~26.56), 因此推测此时界面靠近 Ni 基体的白色区域为 TiNi_3 化合物层, 靠近 Ti 侧的深色区域为 Ti_2Ni , 中部灰色区域为 TiNi 。三者厚度基本一样, 均为 1 μm 左右, 总厚度约 3 μm 。



(a) 850 °C (b) 900 °C (c) 950 °C (测定区域在图 4 中以线条标出)

图 4 不同温度条件下界面元素的分布曲线

Fig.4 Distribution curves of interface elements at different temperatures

上述化合物的生成位置均是在靠近 Ni 侧, 这是因为 Ti 的扩散系数远大于 Ni 的扩散系数 ($D_{\text{Ti}, 900\text{ °C}} = 5.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Ti}, 800\text{ °C}} = 9 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_{\text{Ni}, 800\text{ °C}} = 3 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)。Ti 会首先在 Ni 基体内达到过饱和而形成化合物, 同时二者扩散系数的不同也会在加热过程中产生柯肯达尔效应, 形成孔洞。从图 3 中可以观察到, 在三个加热温度条件下, 化合物与 Ni 基体的结合部位都有孔洞出现, 950 °C 时, 孔洞数量急剧增多(如图 3(f))。可以预见, 这些孔洞的存在, 会在界面受剪切力的过程中产生应力集中现象, 裂纹更容易形成和扩展, 对界面结合效果产生恶化影响, 降低结合强度。

2.3 界面特征对结合性能的影响

对 850、900 和 950 °C 三个温度条件下加热后轧制获得的 Q235/Ni/TA2 钛钢复合板进行剥离, 观察剥离断面形貌, 并对剥离表面进行 XRD 物相分析。

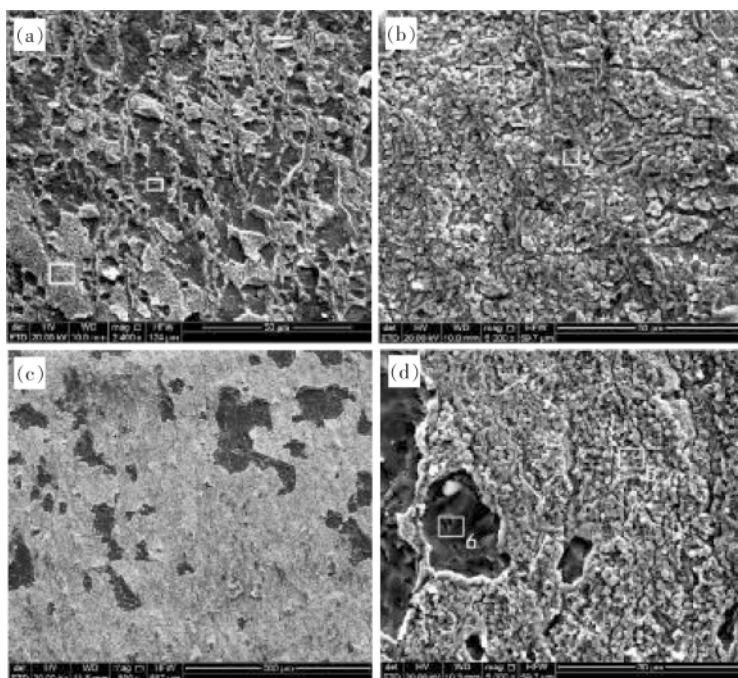
图 5 为剥离断面 Ti 侧的 SEM 形貌, 选定区域的化学成分见表 4, 通过 Ti 和 Ni 元素的原子比例可以知道, 图 5(a) 中深色区域为露出的 α -Ti, 浅色区

域为 $\text{TiNi} + \text{TiNi}_3$ 化合物混合区, 这说明, 在 850 °C 加热条件下, 该部分剪切断裂发生在了基体金属和化合物层的界面上; 在当加热温度升高到 900 °C 时, 剥离表面几乎全为化合物, 如图 5(b), 表明剪切断裂发生在化合物之间; 图 5(c) 和 (d) 是 950 °C 加热时的剥离表面形貌, 由元素测定可以知道, 深色区域为 β -Ti, 其余的浅色区域为 TiNi_3 , 同时, 在化合物上可以观察到大量的微孔洞(如图 5(d) 中箭头所示), 这与图 4 观察的结果相吻合, 说明该温度下断裂仍发生在化合物层。

图 6 为三个加热温度条件下钛钢复合板剥离表面 XRD 物相分析结果。从结果来看, 钢侧和钛侧均没有检测到 TiC 和 Ti-Fe 相的存在, 再次说明 Ni 中间层有效阻止了 Fe、C 等元素扩散到 Ti 侧形成金属间化合物, 达到了预期目的。850 °C 时, 钛侧主相为 α -Ti, 钢侧主相为 Ni, 界面两侧均有 Ti-Ni 化合物; 900 °C 时, 钛侧主相仍为 α -Ti, 但强度减弱, 同时 Ti-Ni 化合物的强度有所增加, 钢侧

也表现出同样的趋势。到 950 ℃ 时,钛侧主相由原来的 α -Ti 变为 TiNi_3 ,钢侧仍为 Ni,但 TiNi_3 强度明显增加。 Ti-Ni 界面在各个温度条件下都有 TiNi 、 Ti_2Ni 和 TiNi_3 三种化合物生成,这些都与前面观察的结果相吻合。上述化合物都同时出现在钛侧和钢侧,进一步表明剪切断裂通常沿 Ti-Ni 化

合物层发生。而 Fe-Ni 界面没有生成化合物,在实验所选温度条件下,断裂也没有发生在 Fe-Ni 界面,表明该界面的结合效果好于 Ti-Ni 界面的结合效果。因此实验所得钛钢复合板的结合强度由 Ti-Ni 界面的结合效果所决定,而 Ti-Ni 界面的结合效果主要受界面化合物的影响。



(a) 850 ℃; (b) 900 ℃; (c) 950 ℃

图 5 不同加热温度条件下钛侧剥离断面 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphology of titanium side stripping section at different heating temperatures

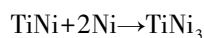
表 4 剥离断面各区域 Ti 和 Ni 的元素分布
Table 4 Element distributions of Ti and Ni in different areas of stripping section

编号	区域	成分 / %		物相
		Ti	Ni	
图 5(a)	1	34.60	65.40	TiNi 、 TiNi_3
	2	97.02	2.98	α -Ti
	3	11.16	88.84	TiNi_3
图 5(b)	4	66.45	33.55	TiNi 、 Ti_2Ni
	5	21.53	78.47	TiNi_3
图 5(d)	6	88.77	11.23	β -Ti

根据剥离断面的 XRD 物相分析结果,对各个组元进行半定量统计,结果见图 7。可以看到,随温度的升高, TiNi 和 Ti_2Ni 化合物量的变化趋势与 TiNi_3 的有所不同,并没有在 950 ℃ 时出现急剧增多的现象,说明各个化合物的形成和生长机制并不相同。由于 Ti 与 Ni 反应的主要产物的生成自由能大小依次为 $\text{TiNi}_3 < \text{TiNi} < \text{Ti}_2\text{Ni}$ ^[11],且 Ti 的扩散系数远大于

Ni,因此在加热时, TiNi_3 首先在 Ni 基体靠近界面处形核,随着加热时间的增长, TiNi_3 生长连接成片,最终在界面处形成化合物层,且厚度逐渐增加。化合物层的存在使 Ni 和 Ti 的相互扩散受到阻碍,在 Ti-TiNi_3 界面上满足扩散通量相同时, TiNi 化合物开始生成。同理, TiNi 化合物层达到一定厚度时, Ti_2Ni 化合物开始在靠近钛侧生成。

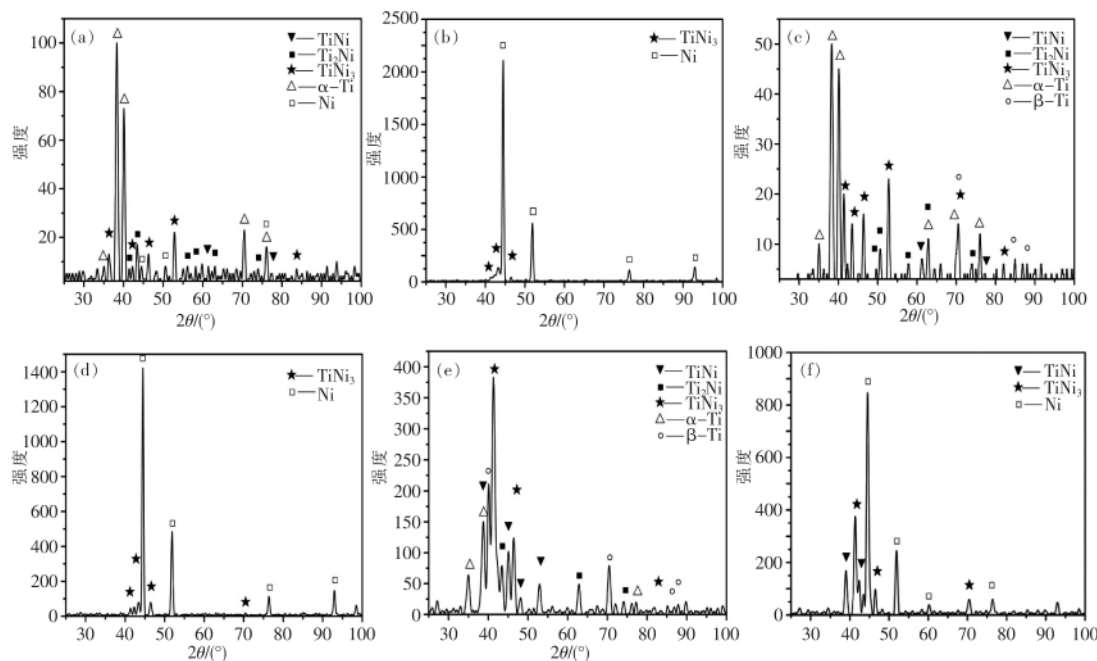
已有相关研究表明,在界面满足一定热力学和动力学条件时,最有可能发生如下反应^[12]:



当温度升高时, TiNi 和 Ti_2Ni 化合物会持续生长,但同时 Ni 的扩散量也会增加,在一定条件下,生成的 Ti_2Ni 便会和 Ni 发生反应,转化为 TiNi ,同理 TiNi 也会与 Ni 发生反应生成 TiNi_3 ,因此当化

化合物的生成与分解达到平衡时, TiNi 和 Ti_2Ni 化合物的量便不会随着温度升高而继续增多。而对于 TiNi_3 , 随元素的相互扩散很容易形成且不会发生

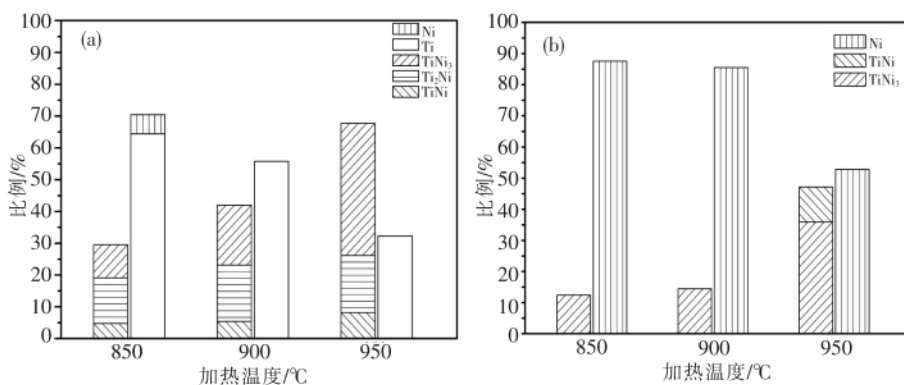
分解, 所以其量随温度升高呈急剧增多的趋势。由此很好解释了图7中各化合物的量随温度的变化趋势。



(a) 850 °C, 钛侧; (b) 850 °C, 钢侧; (c) 900 °C, 钛侧; (d) 900 °C, 钢侧; (e) 950 °C, 钛侧; (f) 950 °C, 钢侧

图6 不同加热条件下试样剥离断面的XRD物相分析

Fig.6 XRD results of exfoliation section of specimens at different temperatures



(a) 钛侧; (b) 钢侧

图7 剥离断面各组元的半定量统计结果

Fig.7 Semi-quantitative statistical results of components in stripping section

3 结论

1) 剪切强度随加热温度升高先增加后降低, 最高剪切强度在 900 °C 获得, 剪切强度 > 400 MPa。

2) Ni 中间层有效地阻止了 Fe 和 C 等元素扩散到 Ti 侧形成金属间化合物, 达到了预期目的。

3) Ni 作为中间层材料轧制复合钛钢复合板, 三

个温度条件下界面都有 TiNi 、 Ti_2Ni 和 TiNi_3 生成, Ni/Ti 界面化合物种类不随温度的变化而变化, 但 Ti-Ni 金属间化合物层厚度会随着轧制温度的升高而逐渐增厚。

4) 在 850 °C 进行轧制时, 界面上金属间化合物非常少, 不利于元素的相互扩散和金属间化合物层的形核和长大, 对应的剪切强度最低。在 900 °C 进

行轧制时,复合板界面剪切强度最优,与之相对应的界面结构为较为充分的元素扩散以及少量的金属间化合物;轧制温度达到 950 ℃ 之后金属间化合物层急剧变厚,严重削弱了界面的剪切强度。

参考文献

- [1] Ma Zhixin, Hu Jie, Li Defu *et al.* Overview of research and manufacture of layer-metal composite plate [J]. Chinese Journal of Rare Metals 2003, 11(6): 799-803.
(马志新, 胡捷, 李德富, 等. 层状金属复合板的研究和生产现状 [J]. 稀有金属 2003, 11(6): 799-803.)
- [2] Wang Jingzhong. Summarization of the rolling Ti-steel composite plates process [J]. Materials Review 2005, 19(4): 61-63.
(王敬忠. 轧制钛钢复合板工艺综述 [J]. 材料导报 2005, 19(4): 61-63.)
- [3] Dong Chengwen, Yuan Qinghua, Ren Xueoung *et al.* Study of the TA1/Q235 clad plate's interface structure and bonding characteristics [J]. Journal of Plasticity Engineering 2009, 16(3): 131-135.
(董成文, 袁清华, 任学平, 等. TA1/Q235 钢复合板界面结构与结合特性 [J]. 塑性工程学报 2009, 16(3): 131-135.)
- [4] Kundu S, Chatterjee S. Diffusion bonding between commercially pure titanium and micro-duplex stainless steel [J]. Material Science and Engineering A 2008, 480: 316-322.
- [5] Ghosh M, Chatterjee S. Characterization of transition joints of commercially pure titanium to 304 stainless steel [J]. Materials Characterization 2002, 48: 393-399.
- [6] Kundu S, Sam S, Chatterjee S. Interface microstructure and strength properties of Ti-6Al-4V and microduplex stainless steel diffusion bonded joints [J]. Materials Design 2011, 32: 2997-3003.
- [7] Kundu S, Sam S. Diffusion bonding of microduplex stainless steel and Ti alloy with and without interlayer: Interface microstructure and strength properties [J]. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science 2014, 45A: 371-383.
- [8] Thirunavukarasu G, Kundu S, Mishra B. Effect of bonding time on interfacial reaction and mechanical properties of diffusion-bonded joint between Ti-6Al-4V and 304 stainless steel using nickel as an intermediate material [J]. Materials Science and Engineering A 2014, 45A: 2067-2077.
- [9] Sam S, Kundu S, Chatterjee S. Diffusion bonding of titanium alloy to micro-duplex stainless steel using a nickel alloy interlayer: Interface microstructure and strength properties [J]. Materials and Design 2012, 40: 237-244.
- [10] Kundu S, Sam S, Chatterjee S. Interfacial reactions and strength properties in dissimilar titanium alloy/Ni alloy/microduplex stainless steel diffusion bonded joints [J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 560: 288-295.
- [11] He Ping, Feng Jianchao, Qian Yanyan *et al.* Forming mechanism of interface intermetallic compounds for diffusion bonding [J]. Transactions of the China Welding Institution 2001, 22(1): 53-55.
(何平, 冯建超, 钱艳艳, 等. 界面金属间化合物形成机理研究 [J]. 中国焊接学会学报 2001, 22(1): 53-55.)
- [12] Pavel Novak, Petr Pokorný, Vladimír Vojt. Formation of Ni-Ti intermetallics during reactive sintering at 500~650 ℃ [J]. Materials Chemistry and Physics 2015, 155: 113-121.

编辑 张继东

攀钢研究院开展“川藏铁路”钢轨焊接探索研究

(2020 年 4 月 7 日消息) 由攀钢研究院牵头联合铁科院、中铁二院、西南交大、四川大学、西华大学等 7 家单位联合申报的 2020 年四川省重大专项课题“高寒区铁路微合金化钢轨关键技术研究”已结束公示, 标志着该项目即将进入实质性启动阶段。

据悉, 该项目属于重大前瞻性基础研究项目, 围绕川藏铁路“长大坡道、长制动、易擦伤”等线路特点有针对性的制定钢轨新产品开发、苛刻服役环境下轮轨接触疲劳及损伤预测、钢轨焊接技术、钢轨腐蚀防护新技术等内容。为积极推动项目进程, 攀钢研究院焊接团队开展了大量焊接基础研究工作并于近期针对“川藏铁路”实物试验钢轨进行了大量焊接试验, 旨在全面评价新品种试验钢轨焊接性以及掌握钢轨焊接及焊后热处理工艺窗口, 为后续钢轨产品定型提供必要的数据支撑。

(白威 供稿)