

TA2/Q235 复合板用 Ni 基过渡层熔焊接头组织和性能

张亚运^{1,2}, 魏金山¹, 齐彦昌¹, 马成勇¹, 徐玉松²

(1. 钢铁研究总院 焊接研究所, 北京 100081; 2. 江苏科技大学 材料科学与工程学院, 镇江 212000)

摘要: 采用 Ni 基过渡填充材料, 进行 TA2/Q235 复合板对接熔化焊试验, 研究了接头组织形貌、成分分布、相组成及力学性能。结果表明, 近焊缝区, TA2 覆层组织主要是板条 α 相, Q235 基层组织为块状珠光体和铁素体; 焊缝中 Ti 层组织主要为呈树枝晶生长的 β 相, 并含有 NiTi_2 , Ni_3Ti , TiFe , TiFe_2 和 TiCr_2 相, Ni 基层中主要是 γ -Ni, 并含有少量 Fe_3Ni_2 , CrNi_2 和 (CrNiMo) 化合物, Ti 层与 Ni 基层之间存在宽约 50 μm 过渡层, 过渡层中存在大量针叶状 NiTi_2 , NiTi 金属间化合物, 被 CrNi_2 相包覆, 从 Ti 层到 Ni 基层, Ti 元素缓慢下降, Ni 元素先升高后降低, Cr, Mo 元素波动升高; Ti 层及与 Ni 基焊缝的过渡层中的金属间化合物和脆性相, 提高了硬度, 降低了塑韧性。

关键词: 钛钢复合板; 组织特征; 过渡层; 元素分布; 力学性能

中图分类号: TG 442 文献标识码: A doi: 10.12073/j.hjxb.2019400015

0 序 言

钛钢复合板既具有钛覆层良好的低温耐腐蚀性能, 又具有钢基层的强度和塑性, 成为耐腐蚀设备制造的理想材料, 而且作为海洋工程用特殊钢, 它具有高性能、长寿命、绿色环保、低成本的优点^[1]。但对于钛钢复合板的焊接, 由于钛极易与铁形成脆性化合物, 大大增加了焊接的难度, 这也成为钛钢复合板应用的主要瓶颈。国内外目前关于工程用钛钢复合板的焊接多采用钛与钢互不相溶的方式焊接^[2], 焊接接头区域存在明显的缺陷, 很难直接广泛地用在海洋工程领域。为了形成完整、无缺陷的焊接接头, 许多学者尝试采用加中间过渡层的方法, Kundu 等人^[3]选用铜作为过渡材料, 在纯钛与 304 不锈钢进行扩散焊试验, 结果表明, 随着温度升高, 铜层不能阻止 Fe, Ti 元素的扩散, 最高结合强度在 900 °C 下获得。孙荣禄等人^[4]认为钛和铜的金属间化合物与共晶化合物组成的过渡层组织易造成钛/铜界面脆断。Kundu 等人^[5]在钛合金和双相不锈钢中, 以厚度为 0.15 mm 的镍层作为中间层, 在 850 ~ 900 °C 下进行扩散焊接, 结果表明, 界面处有 Ni_3Ti , NiTi 和 NiTi_2 塑韧性较好的金属间化合物。而且, 镍是非碳化物形成元素, 与铁无限固溶, 并且镍合

金以其优良的耐腐蚀性能和塑性, 可以缓解接头的内应力, 成为最常用的中间过渡材料^[6]。

文中研究的主要内容是从堆焊、熔化焊非均匀温度场出发, 采用 Ni 基焊接材料, 进行了钛钢复合板堆焊+熔化焊的对接试验, 解剖钛钢复合板界面适配及组织匹配不佳的问题, 并分析各个接头组织演变、成分变化、相组成及接头性能, 为钛钢复合板更广泛、深入的应用提供理论参考。

1 试验方法

试验用母材为 TA2/Q235 轧制型复合板, 中间层采用工业纯铁, 尺寸为 500 mm × 150 mm × 12 mm (TA2 层厚 2 mm, Q235 层厚 10 mm)。焊接材料分别用纯钛焊丝, 自制的 Ni 基焊丝, 直径规格分别为 $\phi 1.2$ mm, $\phi 3.2$ mm, 母材及 Ni 基焊丝的主要化学成分如表 1 所示。母材坡口为单面 V 形, 坡口角度为 60°, 焊接接头的坡口及工序如图 1 所示, 先在坡口处用 Ni 基焊丝堆焊一层 3 mm 厚的隔离层(图 1 中网状位置), 然后再用 Ni 基焊丝钨极氩弧焊(TIG)焊接(图 1 中 1 ~ 4 次焊道), 最后用纯钛焊丝(焊前 4 h 之内酸洗, 再用不锈钢钢丝打磨、丙酮擦拭表面)焊接钛层(图 1 中 5 ~ 9 次焊道)。主要焊接工艺参数见表 2, 焊接的全过程都用富氩整流罩保护, 氩气流量为 9 ~ 10 L/min。

焊后截取焊缝的横截面, 经过抛光、腐蚀后

进行分析(钛层腐蚀液用 Krou's 试剂 $\text{HF}:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:3:49$ (体积比), Ni 基层用 10% 的高铬酸钾电解, 采用 Leica MEF4-M 型金相显微镜进行显微组织分析, 用 S43000 冷场扫描电子显微镜以及自带的 EDAX Genesis6.0 型能谱仪对焊缝进行 SEM 形貌观察及点、线扫描, 利用 D8-Discover X 射线衍射仪对焊缝中 Ti 层和 Ni 基层进行相分析, 扫描范围 $20^\circ \sim 100^\circ(2\theta)$, 扫描速率 $4^\circ/\text{min}$, 靶材为 $\text{CuK}\alpha$, 并利用日本 AKASHI 的 MVK-E 型维氏硬度仪、HT02402 万能试验机和 JB-300 冲击试验机分别进行硬度、拉伸和冲击试验, 拉伸试样为标准板状拉伸试样, 试样厚度 TA2 层 1 mm, Q235 层 7 mm, 冲击试样尺寸及取样位置见图 2(钛侧 1 mm, 钢侧 9 mm)。

表 1 母材及 Ni 基焊丝的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of base metal and Ni alloy welding wire

材料	C	Si	Cr+Mo	Ni	Fe	Ti
TA2	0.02	0.10	—	—	—	余量
Q235	0.14	0.18	—	0.01	余量	0.01
Ni基	0.03	0.40	30.90	余量	0.10	—

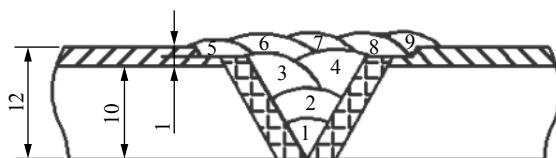
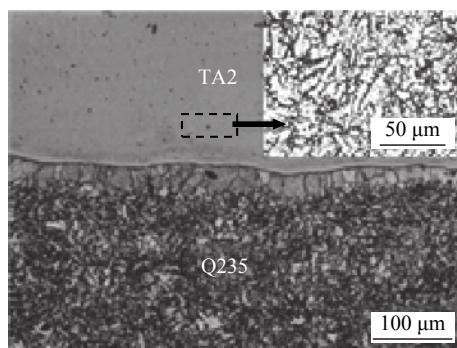


图 1 试样坡口及工序图
Fig. 1 Groove and working drawing

表 2 焊接工艺参数
Table 2 Welding parameters

焊接方法	焊接电流 I/A	焊接电压 U/V	焊接速度 $v/(\text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$
TIG堆焊	70~90	15	50
TIG	100~120	20	25



(a) 近焊缝母材区

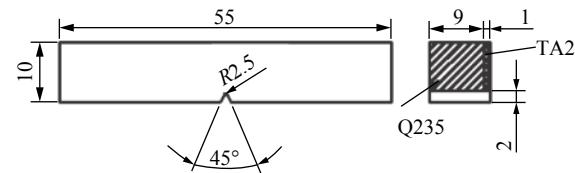


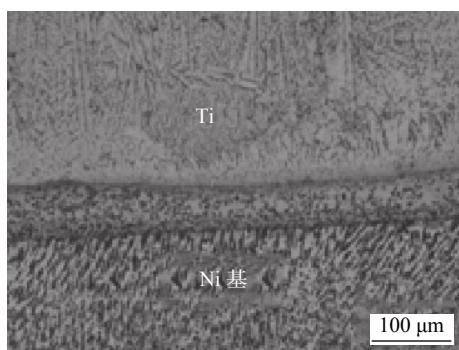
图 2 冲击试样尺寸及取样位置图 (mm)
Fig. 2 Sampling position diagram of impact sample

2 结果与讨论

2.1 焊接接头的组织形态

图 3 为 TA2/Q235 复合板焊接接头近焊缝母材区及焊缝区光学显微组织。由图 3a 可以看出, 在靠近焊缝的母材区域, TA2 和 Q235 结合良好, 由于采用小电流焊接工艺, 没有开裂。结合文献 [7], 母材 TA2 组织为板条 α 相和少量针状 α 相, 并且在靠近中间层处还有少量 β 相组织, TA2 与 Q235 之间有明显的界面线, 在靠近界面线的 Q235 侧形成一层粗大的铁素体组织, 主要是由于在钛覆层和钢的结合部位存储了较多变形能, 在随后的再结晶过程中率先再结晶引起的^[8], 远离界面处的 Q235 为均匀的块状珠光体和铁素体组织。

由图 3b 可以看出钛侧焊缝组织主要呈树枝晶生长, 在靠近过渡层的组织为平面晶。在焊接过程中, 在成分相同的情况下, 钛层的结晶形态取决于结晶方向上的温度梯度和结晶前沿的晶体生长速率的比值 (G/v), 金属熔池在与镍基焊缝冷金属接触时, 由于 Ni 基焊缝导热系数大, 蓄热量大, 造成大的温度梯度, 即 $G/v \rightarrow \infty$, 出现平面晶。钛层和镍基焊缝之间存在宽约 50 μm 过渡层, 其内部弥散分布着大小不一的黑色点状物, 且靠近镍基侧的黑色点状物更为细密, 文献 [9] 认为, 这些黑色点状物是 Ni 元素与 Cr 元素在高温下发生共晶反应生成



(b) 焊缝区

图 3 焊接接头光学显微组织
Fig. 3 OM images of welded joint

的 CrNi₂ 化合物, 并且在冷却过程中能够保留下. 镍基焊缝组织主要为呈树枝状生长的奥氏体.

2.2 接头的微观形貌及成分分布

图 4a 为焊接接头近焊缝区母材的 SEM 形貌及 EDS 元素分布情况. 在 TA2 和 Q235 过渡带中, Ti 元素急剧下降, Fe 元素急剧上升, 说明在该轧制工

艺下, Ti 和 Fe 元素在中间层没有或很少相互扩散. 另外, 焊缝中的一定量的 Mo, Cr, Ni 元素扩散到了母材中, 其中 Cr, Ni 元素原子半径都在 1.2 Å 左右, 与 Ti 元素原子半径 (1.47 Å) 相差很大, 相互扩散能力比较强, 高温停留时间延长, 将与 Ti 元素形成金属间化合物.

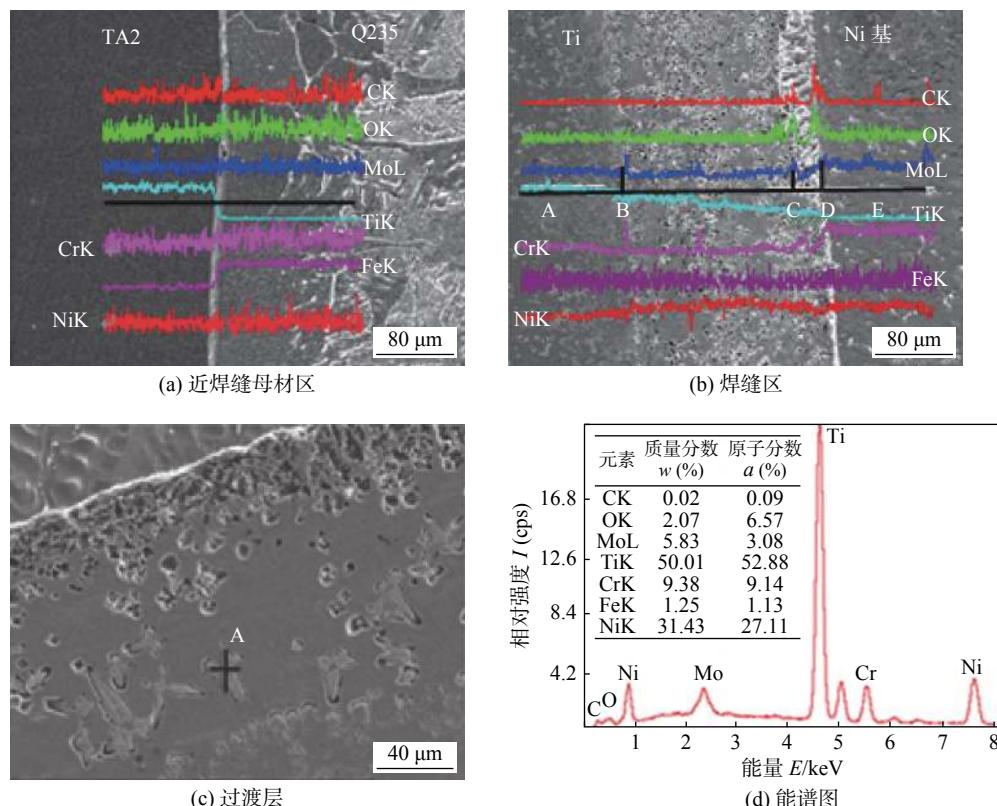


图 4 焊接接头各区域 SEM 形貌、EDS 元素分布及含量

Fig. 4 SEM morphology, EDS element distribution curves and contents in different zones of welded joint

图 4b 为焊缝区的 SEM 形貌及 EDS 元素分布情况. 从图中 AB 段能谱看出部分 Ni, Cr, Mo 元素都扩散或溶解到了 Ti 焊缝中, 在 B 点有 Cr, Mo 元素的偏聚现象, BD 段过渡层中 Ti 元素逐渐下降, Ni 元素先升高后逐渐下降, 另外在 D 点有 C, O 元素的偏聚现象, Fe 元素在整个线扫描中都存在. 通过 Ti-Fe 的二元合金相图可知, 在 1 317 °C 下约 1/2 的 Fe 发生包晶反应, 即 L+TiFe₂→TiFe, 在 1 289 °C 下约 4/5 的 Fe 发生共晶反应 L→(α-Ti)+TiFe₂, 在 1 085 °C 温度下, 约 1/3 的 Fe 发生共晶反应 L→(β-Ti)+TiFe, 当温度下降到 590 °C 时, 约 1/10 的 Fe 与 β-Ti 相发生共析分解反应 (β-Ti)→(α-Ti)+TiFe, 这些硬脆的金属间化合物都位于晶界处, 大大降低了焊缝的韧性和结合强度^[10]. 在 BD 段过渡层中, 如图 4c, 可以清楚发现, 存在许多大小不一的孔洞,

且靠近 Ni 基层孔洞更加致密, 部分孔洞上仍残有灰白色物质, 通过对图 4c 上的针状灰白色物质 A 点进行能谱分析发现 (4d), 主要是 Ti, Ni 元素, 其中 Ti 的质量分数约是 Ni 的 1.5 倍, 结合两者相图分析, 主要形成 NiTi 和 NiTi₂ 的化合物, 在制样过程中, 一部分 NiTi 和 NiTi₂ 化合物剥落便形成这些显微孔洞. 结合光学显微镜发现, 如图 3b, 这些黑色点状物, 即 CrNi₂ 相, 分布在这些显微孔洞上. 从而可以推出, 过渡层在冷却过程中, Ni 和 Ti 元素先形成 NiTi 和 NiTi₂ 化合物, 剩余的 Ni 和 Cr 元素便在先形成的化合物表面形成 CrNi₂ 相.

2.3 焊缝的相组成

为了确定钛层和镍基层相组成, 分别截取 Ti 层焊缝和 Ni 基层焊缝的横向面, 进行 XRD 衍射分析, 分析图谱如图 5 所示, 通过对比标准衍射卡, 标

定在钛层焊缝由 β -Ti, Ni_3Ti , $NiTi_2$, $TiFe_2$, $TiFe$ 及 $TiCr_2$ 等组成。镍基层中主要由 γ -Ni, Fe_3Ni_2 , $CrNi_2$

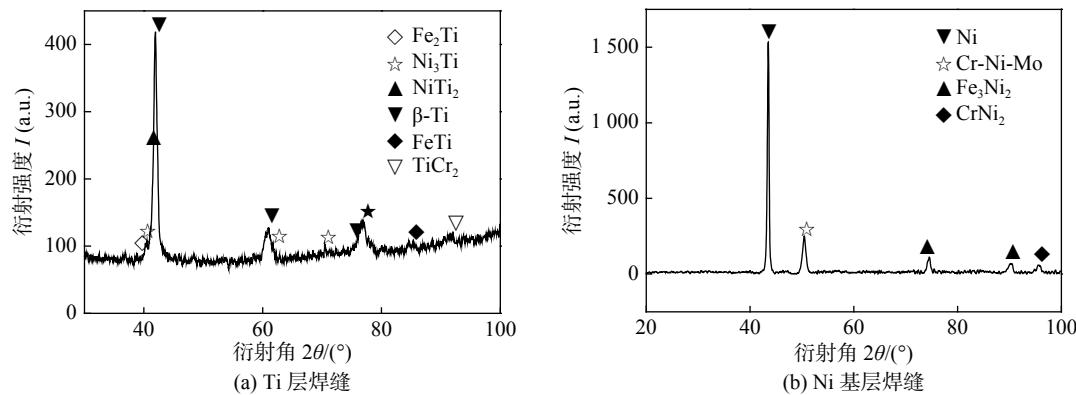


图 5 焊缝不同区的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD patterns in different layers of weld seam

2.4 焊接接头的力学性能

表 3 所示为焊接接头拉伸和冲击试验结果。在接头拉伸试验中, 钛层由于形成许多金属间化合物, 使得其塑性、抗弯能力变得很差, 最先起裂, 而 Ni 基层在与钢 Q235 的熔合线处断裂, 这由于在熔合处元素成分和组织差异大, 最为脆弱。从表 3 中看出接头的屈服强度达到 268 MPa, 低于母材的 292 MPa, 塑韧性也低于母材, 在 25 °C 下的冲击吸收能量有 112 J。主要是由于焊缝中的钛层与镍基层的过渡层中存在大量 $NiTi_2$ 和 $NiTi$ 金属间化合物, 塑韧性较差, 而且这些金属间化合物被一层黑色 $CrNi_2$ 脆性化合物包覆, 所形成的结合力较低, 大大降低了接头的强度和韧性, 而且过渡层宽度随着温度升高而变厚, 焊缝强度及塑韧性就越差^[6, 9]。

表 3 焊接接头的力学性能

Table 3 Mechanical properties of welded joints

材料	屈服强度 R_{sl} /MPa	抗拉强度 R_m /MPa	断面收缩 率 Z(%)	断后伸长 率 A(%)	冲击吸收能量 A_{kv} /J(25°C)
母材	292	434	24.5	71	153
焊缝	268	425	19.5	45	112

图 6 所示为焊接接头横截面的硬度曲线。从图 6 可以看出, 焊接接头横截面上钛层焊缝平均硬度最高, 平均值为 576 HV5, 镍基焊缝平均硬度为 260 HV5, 母材中钢 Q235 平均硬度值为 145 HV5, TA2 覆层硬度最低, 只有 125 HV5。焊缝中钛层硬度约达到母材 TA2 的 6 倍, 这是由于焊缝中 Ti 主要是 β -Ti 相, Ni_3Ti 和 $NiTi_2$ 金属间化合物和少量 $TiFe_2$, $TiFe$ 金属间化合物, 这些相硬度都大大高于

和 ($CrNiMo$) 化合物, 通过 XRD 分析, 在镍基层没有发现 Ti 的化合物。

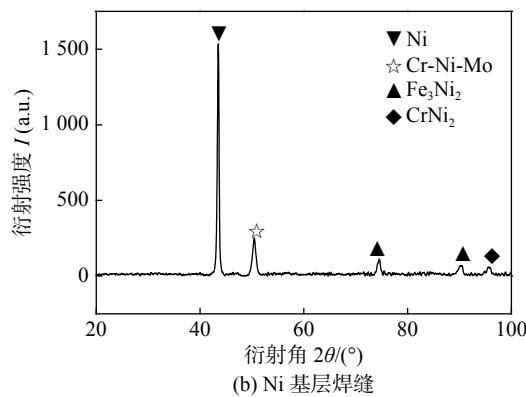


图 6 焊接接头横截面硬度分布曲线

母材 α 相组织。另外, 镍基焊缝中的 Cr, Mo 元素扩散或溶解到钛焊缝中, 其中 Cr 元素是 Ti 的慢共析元素, 在 β -Ti 中 Cr 与 Ti 元素形成 $CrTi_2$ 间隙化合物^[11], Mo 元素也是钛合金中常用的同晶型 β 相稳定元素, 在 β 相无限固溶, 形成无限固溶体^[12], 通过固溶强化, 强化了 Ti 组织。

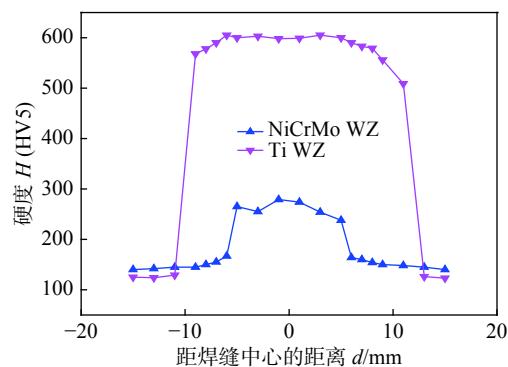


图 6 焊接接头横截面硬度分布曲线

Fig. 6 Hardness distribution curve of welded joint

3 结 论

(1) 焊接热循环对母材影响不大, 近焊缝区母材 TA2 覆层组织主要是板条 α 相, 中间层近钢侧有一层粗大的块状铁素体组织, 焊缝中的部分 Ni, Cr, Mo 元素扩散到母材。

(2) 焊缝中钛层组织以 β -Ti 为主, 并含有 $NiTi_2$, Ni_3Ti , $TiFe$ 和 $TiFe_2$ 相, Ni 基层中主要是 γ -Ni, 并含有少量 Fe_3Ni_2 , $CrNi_2$ 和 $CrNiMo$ 化合物, 钛层与镍基层之间存在宽约 50 μm 过渡层, 过渡层中存在

大量针叶状 NiTi_2 , NiTi 和 CrNi_2 化合物, 从钛层到镍基层, Ti 元素缓慢下降, Ni 元素先升高后降低, Cr, Mo 元素缓慢升高。

(3) 钛层及其与镍基层的过渡层存在的金属间化合物及脆性相, 提高了硬度, 降低了塑韧性, 焊缝的强度及韧性低于母材.

参考文献:

- [1] 汪 汀. 钛/钢复合板反应釜简体的焊接工艺 [J]. *材料开发与应用*, 2003, 18(2): 15 – 18.
Wang Ting. Welding process of reaction tube body of titanium steel composite plate[J]. Development and Application of Materials, 2003, 18(2): 15 – 18.
- [2] 陈满乾, 刘亚芬. TA2/Q235B 钛钢复合板的焊接 [J]. *焊接*, 2007(8): 53 – 55.
Chen Manqian, Liu Yafen. Welding of TA2/Q235B titanium steel composite plate[J]. Welding & Joining, 2007(8): 53 – 55.
- [3] Kundu S, Ghosh M, Laik A, et al. Diffusion bonding of commercially pure titanium to 304 stainless steel by using copper interlayer[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 407(1-2): 154 – 160.
- [4] 孙荣禄, 杨文杰, 于 斌, 等. 钛合金与不锈钢扩散焊中间金属的选择 [J]. 宇航材料工艺, 1997(5): 15 – 18.
Sun Ronglu, Yang Wenjie, Yu Bin, et al. Selection of intermediate metals for diffusion welding of titanium alloy and stainless steel[J]. Aerospace Materials & Technology, 1997(5): 15 – 18.
- [5] Kundu S, Sam S, Mishra B, et al. Diffusion bonding of microduplex stainless steel and Ti alloy with and without interlayer: interface microstructure and strength properties[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(1): 371 – 383.
- [6] 孙荣禄, 李慕勤, 张九海, 等. 中间过渡金属对钛合金与不锈钢扩散焊接头强度的影响 [J]. 焊接学报, 1996, 27(4): 212 – 218.
Sun Ronglu, Li Muqin, Zhang Juhai, et al. Effect of intermediate transition metal on the strength of titanium alloy and stainless steel diffusion welded joints[J]. Transactions of the China Welding Institution, 1996, 27(4): 212 – 218.
- [7] 孙 珮. 氩弧焊接 TA2 及 Ti62421s 合金组织、性能的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [8] 王敬忠, 颜学柏, 阎静亚, 等. 钛-钢复合板生产中的过渡层材料 [J]. *有色金属工程*, 2009, 61(4): 39 – 42.
Wang Jingzhong, Yan Xuebai, Yan Jingya, et al. Transition layer materials in the production of titanium-steel composite sheets[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2009, 61(4): 39 – 42.
- [9] 吴伟刚, 张 敏, 丁 旭, 等. TA1/X80 复合板用 $\text{TiNi}/\text{NiCrMo}$ 双过渡层熔焊对接接头组织及性能 [J]. *材料研究学报*, 2016(5): 372 – 378.
Wu Weigang, Zhang Min, Ding Xu, et al. Microstructure and properties of butt joints of $\text{TiNi}/\text{NiCrMo}$ double transition layer welded joints for TA1/X80 composite sheets[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2016(5): 372 – 378.
- [10] Qin B, Sheng G M, Huang J W, et al. Phase transformation diffusion bonding of titanium alloy with stainless steel[J]. Materials Characterization, 2006, 56(1): 32 – 38.
- [11] Okamoto H. Cr-Ti (chromium-titanium)[J]. Journal of Phase Equilibria, 2002, 23(4): 382.
- [12] 葛 鹏, 吴 欢, 赵永庆. Mo、V、Cr 对钛合金 β 相的合金化效应 [J]. 中国材料进展, 2016, 35(10): 795 – 798.
Ge Peng, Wu Huan, Zhao Yongqing. Alloying effect of Mo, V and Cr on β phase of titanium alloy[J]. Materials China, 2016, 35(10): 795 – 798.

第一作者简介: 张亚运, 男, 1990 年出生, 硕士研究生. 主要从事焊接材料的研究. Email: 1105259354@qq.com

通信作者简介: 魏金山, 男, 博士, 教授级高级工程师. Email: weijinshan@nercast.com