

采用纯铁中间层热轧钛合金/不锈钢复合板显微结构和性能

余超, 谢红飙, 肖宏

(燕山大学, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 针对钛/不锈钢不易直接热轧复合的问题, 通过添加工业纯铁为中间层材料, 采用真空轧制的方法制得钛合金/不锈钢复合板。利用扫描电子显微镜、能谱仪、X 射线衍射仪和拉剪实验, 研究纯铁中间层和不同温度对复合板界面组织特征和性能的影响。结果表明: 添加纯铁中间层后, 在轧制温度为 750~950 °C、压下率为 20% 时, 随着轧制温度的升高, 复合面抗剪切强度增加, 在轧制温度为 950 °C 时, 复合效果最好, 复合界面抗剪切强度达到 248 MPa; 在高温 1050 °C 时, 纯铁和钛合金的交界面上生成 β -Ti 和 Fe₂Ti 化合物会降低复合强度。

关键词: 钛合金/不锈钢复合板; 纯铁; 热轧复合; 复合强度

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1631-06

钛/不锈钢复合板是采用特定的复合技术使钛及钛合金(复材)与各类不锈钢(基材)达到冶金结合状态的金属复合板。常见的钛/不锈钢复合板的生产方法主要有扩散焊接^[1,2]、爆炸复合^[3,4]和轧制复合^[5,6]。其中, 轧制复合具有较高的生产效率、低污染、低能耗以及可生产大面积和薄规格复合板的优点。

当钛与不锈钢直接复合时, 界面往往会生成 σ 相、 λ 相、Fe₂Ti、FeTi、Cr₂Ti 和 NiTi₂ 等多种金属间化合物^[7,8]。脆性金属间化合物层会使复合强度降低, 对钛/不锈钢复合板的制备带来一定困难^[9]。为了避免金属间化合物的生成从而提高复合强度, 诸多学者在钛和不锈钢之间加入夹层取得较好的效果。除了爆炸复合^[3,4]不使用中间层外, 扩散焊接和热轧复合中经常用到 Cu^[9,10]、Ni^[11,12] 和 Nb^[13,14] 等中间层金属。D. S. Zhao 等^[10] 使用 Cu 中间层, 在轧制温度 780 °C、20% 压下率下, 获得最大的复合界面抗拉强度为 343 MPa (依据剪切强度与抗拉强度对应关系: $\tau=0.58\sigma$, 剪切强度约为 199 MPa)。J. C. Yan 等^[12] 使用 Ni 中间层, 在轧制温度 760 °C、20% 压下率下, 获得最大的复合界面抗拉强度为 440.1 MPa (剪切强度约为 255 MPa)。D. S. Zhao 等^[14] 使用 Nb 中间层, 在轧制温度 900 °C、25% 压下率下, 获得最大的复合界面抗拉强度为 396 MPa (剪切强度约为 230 MPa), 断裂发生在 Nb 中间层。Z. A. Luo 等^[15] 使用 Nb 中间层, 在轧制温度 900 °C、83% 压下率下, 获得复合界面抗拉强度最大为 417.5

MPa (剪切强度约为 242 MPa), 断裂发生在 Ti-Nb 交界面上, 呈现塑性断裂特征。但在卷圆焊接加工石油管道、化工容器的筒体时需要使用大宽幅复合板, 而 Cu、Ni、Nb 成品的尺寸较小, 而且成本较高, 使其作为中间层在制备大宽幅钛/不锈钢复合板的工业生产中受到了限制。纯铁具有较大的尺寸规格, 而且廉价, 可以不受这种限制。纯铁与不锈钢之间化学成分接近, 不存在生成化合物的问题, 比较容易复合。而纯铁与纯钛在 850 °C、25% 压下率的工艺下, 具有良好的复合效果^[16]。钛合金与纯钛相比, 不仅具有优良的耐腐蚀性, 而且具有更高的强度、硬度和耐磨性, 钛合金/不锈钢复合板更适用于复材表面有摩擦或冲击的领域, 如石油管道、船舶、海洋工程等。因此试图以纯铁为中间层来热轧制备钛合金/不锈钢复合板。

在本实验中, 通过添加纯铁中间层与不添加中间层作为对比, 采用真空热轧复合钛合金/不锈钢, 研究纯铁中间层和轧制温度对复合界面的微观结构和结合强度的影响。

1 实验

实验复材选用钛合金 TC4, 基材选用 304 不锈钢, 采用工业纯铁 DT4 作为中间层材料, 材料的化学成分列于表 1。TC4、304、DT4 厚度分别为 3, 3, 1 mm。为了将添加纯铁中间层与不添加纯铁中间层作对比, 采用如图 1 所示的组坯方式。组坯前先用平板打磨机

收稿日期: 2018-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(51474190)

作者简介: 余超, 男, 1990 年生, 博士生, 燕山大学机械工程学院, 河北 秦皇岛 066004, E-mail: ymachine@163.com

表 1 试验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the experiment materials ($\omega/\%$)

Materials	C	O	N	H	Al	V	Mn	P	Si	S	Cr	Ni	Fe	Ti
TC4	0.10	0.15	0.03	0.01	6.2	3.9	-	-	-	-	-	-	0.18	Bal.
304	0.03	-	-	-	-	-	1.4	0.03	0.7	0.03	18.9	8.7	Bal.	-
DT4	0.02	-	-	-	-	-	0.05	0.07	0.02	0.003	-	-	Bal.	-

对待复合面进行清理，并用丙酮和乙醇擦拭干净。在氩气的保护氛围下对坯料进行焊接，随后通过焊管对坯料内部抽真空至 0.1 Pa，再将焊管端部焊封。组坯后坯料长、宽、高分别为 100，50，10 mm。坯料加热温度分别选用 750，850，950 和 1050 °C，保温时间 2 h，轧辊直径 200 mm，轧制速度为 50 mm/s。以往的研究中，使用中间层材料真空热轧复合钛合金/不锈钢复合板，在合适的轧制温度下，压下率在 20%~25%时，即可获得良好的复合效果^[10,12,16]，而且在实际生产中单道次大压下率很难达到，所以采用 20%压下率单道次轧制，轧后复合板空冷。

依据 GB/T 8547-2006《钛-钢复合板》和 GB/T 6396-2008《复合钢板力学及工艺性能试验方法》做拉剪试验。每块复合板平行于轧制方向切割 4 个拉剪试样，所得剪切强度取平均值作为该复合板的剪切强度。在切割样品过程中，在各个轧制工艺下，钛合金与不锈钢直接复合的界面均发生了分离，如图 2 所示，说明不锈钢与钛合金并没有达到良好的结合状态。添加纯铁一侧的拉剪实验在 Inspekt Table 100 kN 电子万能高温试验机上进行，拉剪速率为 1 mm/min，拉剪试样如图 3 所示。平行于轧制方向取金相试样进行打磨抛光，随后用 4%硝酸乙醇溶液侵蚀。用扫描电镜(SEM, Zeiss Sigma 700)观察复合面附近的微观组织和复合面拉剪断裂面的形貌，同时用能谱分析仪(EDS)分析复合面附近的元素分布，并用 X 射线衍射仪(XRD, D-Max 2500)对断裂面的物相成分进行检测。

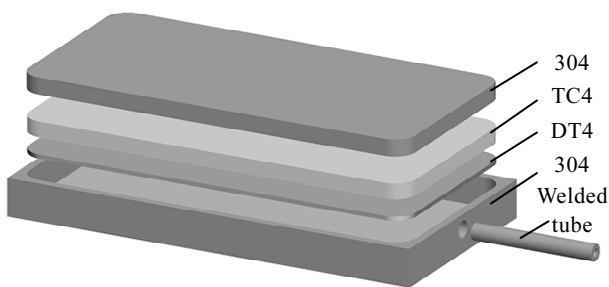


图 1 组坯方式

Fig. 1 Assembly pattern

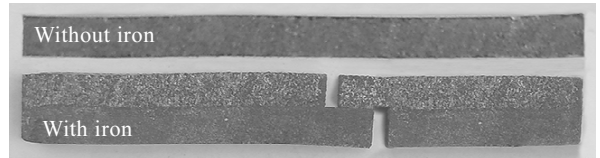


图 2 拉切试样

Fig. 2 Tension-shear sample

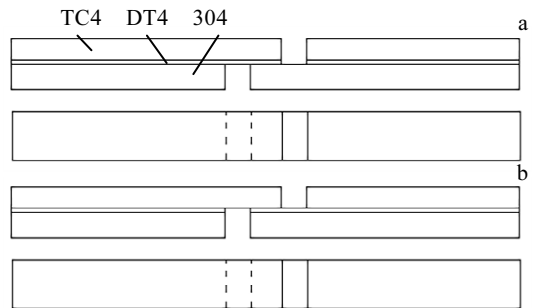


图 3 拉剪试样图

Fig.3 Schematic of tension-shear sample: (a) 304 and DT4, and (b) TC4 and DT4

2 结果与讨论

2.1 显微结构

添加纯铁侧的交界面显微结构如图 4 所示。在 850 °C 时，不锈钢和纯铁的复合界面上仍然可以看到有缝隙存在，在纯铁和钛合金的复合界面上有少量的孔洞，说明在 850 °C，纯铁与不锈钢和钛合金之间均存在着部分未结合区。在 950 °C 时，纯铁与不锈钢和钛合金之间均结合较好，没有明显的孔洞存在，说明在该温度下材料的接触面比 850 °C 时贴合的更紧密，主要是因为温度越高，材料本身变形抗力越小，金属流动性更好，轧制时可使接触面贴合的越紧密，使复合面不存在孔洞或是裂纹等未结合区。在 1050 °C 时，纯铁侧靠近不锈钢的组织为较均匀的铁素体组织，界面附近的铁素体比远离界面的铁素体略小，这是由于在高温状态下，不锈钢中的 Cr、Ni、Mn 等元素会向纯铁组织中扩散，同时纯铁中的 Fe 元素也会向不锈钢中扩散，靠近交界面处纯铁中因元

素含量发生了变化，使其组织发生了一定程度的细化。在纯铁中靠近钛合金的一侧，铁素体组织发生了明显细化，主要原因为钛合金中的 Ti、Al、V 元素为钢铁材料晶粒细化元素，在高温状态下，纯铁组织由铁素体转变为奥氏体，钛合金中的元素向纯铁中发生了充分扩散，在降温过程中，这些元素的存在使纯铁的铁素体组织在相转变和再结晶形成铁素体过程中发生明显细化，而且越靠近交界面，晶粒细化元素越多，铁素体组织越细小。同时，在钛合金侧出现了约 1.6 μm 的 β-Ti 层，表 2 的 EDS 点分析结果显示，该处 Fe 元素的质量分数约为 12.3%，明显高于点 5 和点 6 处的 Fe 元素含量。这是由于在 1050 °C，处于钛合金相变点 980 °C 以上，钛合金组织由原始的 α+β-Ti 转变为 β-Ti，而 Fe 元素由纯铁向钛合金中发生了扩散，Fe 作为 β-Ti 的强稳定元素，使复合板冷却后其交界面附近的组织仍然为 β-Ti^[17,18]。

对钛合金和纯铁复合界面元素分布进行 EDS 线扫描分析，结果如图 5 所示，钛合金和纯铁之间元素均发生了元素的相互扩散。在轧制温度为 1050 °C 时，相比

于 950 °C，Fe 和 Ti 元素的扩散深度和扩散量均增加，而且在 1050 °C 时，在纯铁和钛合金侧元素的分布均出现一个台阶状。在钛合金一侧台阶状的 Fe 元素分布对应着图 4f 中 β-Ti 层。在纯铁一侧台阶状的 Ti 元素分布对应着图 4f 靠近界面更加细化的铁素体组织。

拉伸剪切断面如图 6 所示。在 950 °C 时不锈钢侧和钛合金侧、1050 °C 时不锈钢侧的剪切断面均出现韧窝，呈现出塑性断裂特征，元素分析结果显示该面上的 Fe 元素质量分数接近 100%，说明断裂均发生在纯铁基体。在 1050 °C 时，钛合金侧和纯铁侧的剪切断面如图 7a、7b 所示。钛合金和纯铁两侧的断裂面相对应，钛合金侧为平坦区和沟壑区，纯铁侧为平坦区和凸台区。结合图 8 中断裂面两侧的 XRD 分析结果可以推断出，在平坦区主要为 Fe₂Ti 化合物，而沟壑区和与之对应的凸台区主要为 β-Ti。由于钛合金和纯铁的交界面上 Fe₂Ti 化合物的存在，在拉伸剪切变形过程中，先在化合物区域产生裂纹，再进一步向钛合金侧 β-Ti 层发生裂纹扩展，使断裂面呈现出河流花样的脆性断裂特征。

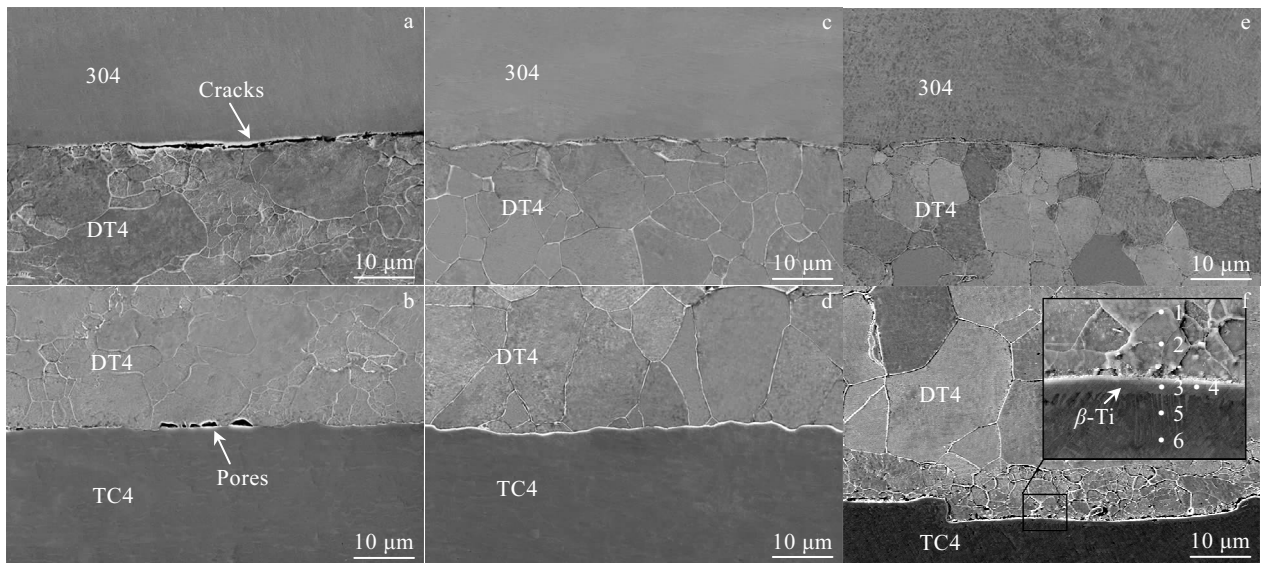


图 4 压下率 20%复合板交界面显微结构

Fig. 4 Microstructure of composite plate interface under 20% reduction ratios and at different temperatures: (a, b) 850 °C, (c, d) 950 °C, and (e, f) 1050 °C

表 2 图 4f 中的 EDS 点分析结果

Table 2 EDS point scanning results of Fig.4f (wt%)

Point	Fe	Ti	Al	V
1	98.30	0.60	1.10	0
2	96.74	1.47	1.79	0
3	12.26	81.06	4.19	2.49
4	12.32	80.94	4.38	2.36
5	2.28	88.70	5.14	3.88
6	1.76	89.19	5.43	3.62

不添加纯铁中间层时，4 个轧制工艺下轧后的复合板在切割试样时不锈钢和钛合金的界面均发生了开裂，如图 2 所示，说明在 750~1050 °C、20%压下率下不锈钢与钛合金很难直接复合。分别对开裂面进行 XRD 物相分析，结果如图 9 所示。在 950 °C 时，如图 9a 所示，复合界面的钛合金侧为 α-Ti，而不锈钢侧为 γ-Fe，均为材料本身的原始物相，而且没有其它物相存在，说明钛合金和不锈钢之间在该轧制工艺下并

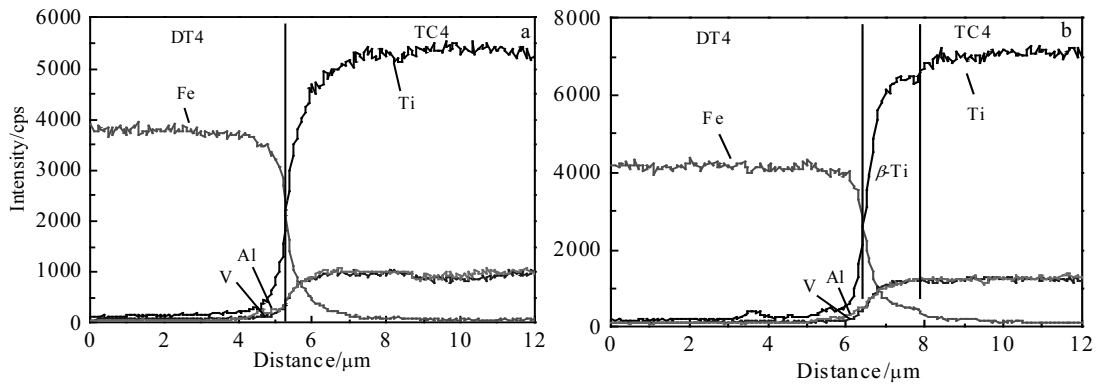


图 5 纯铁和钛合金之间元素分布

Fig.5 Distribution of elements between DT4 and TC4 at temperature of 950 °C (a) and 1050 °C (b)

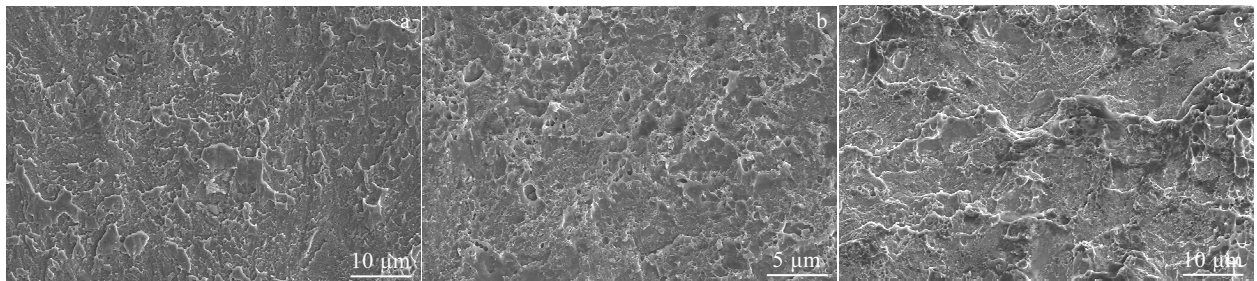


图 6 不同区域剪切断面

Fig.6 Shear section of different areas at temperature of 950 °C and 1050 °C: (a) 950 °C-304 side, (b) 950 °C-TC4 side, and (c) 1050 °C-304 side

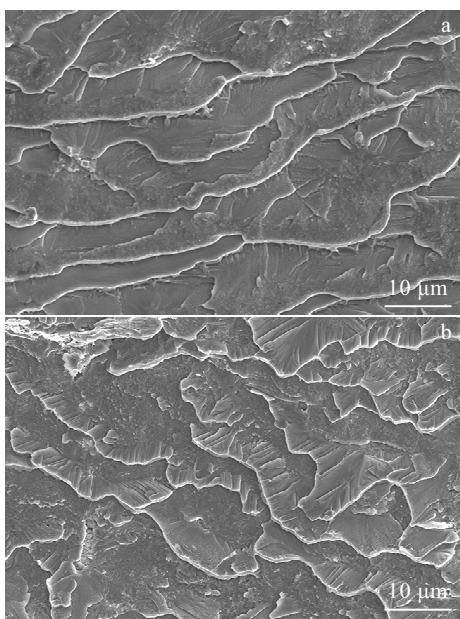


图 7 1050 °C 时剪切断面

Fig. 7 Shear section at 1050 °C: (a) TC4 side and (b) DT4 side

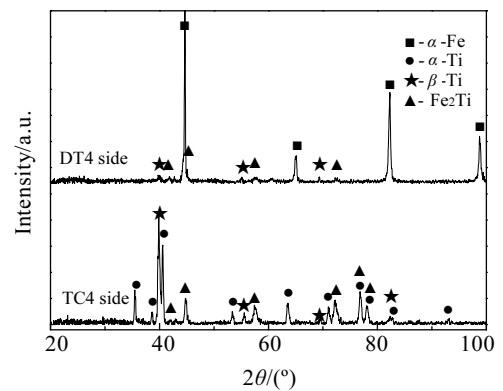


图 8 1050 °C 纯铁和钛合金的剪切断面 XRD 分析结果

Fig. 8 XRD patterns of DT4 and TC4 shear section at 1050 °C

没有发生有效的冶金结合。在 1050 °C 时，如图 9b 所示，钛合金侧和不锈钢侧的复合面上均出现了 NiTi 和 Fe₂Ti 化合物，而且在不锈钢侧有 Cr₂Ti 和 σ 相存在。NiTi、Cr₂Ti、Fe₂Ti 和 σ 相等金属间化合物在复合面上生成，会使复合界面处的性能变差^[19,20]。

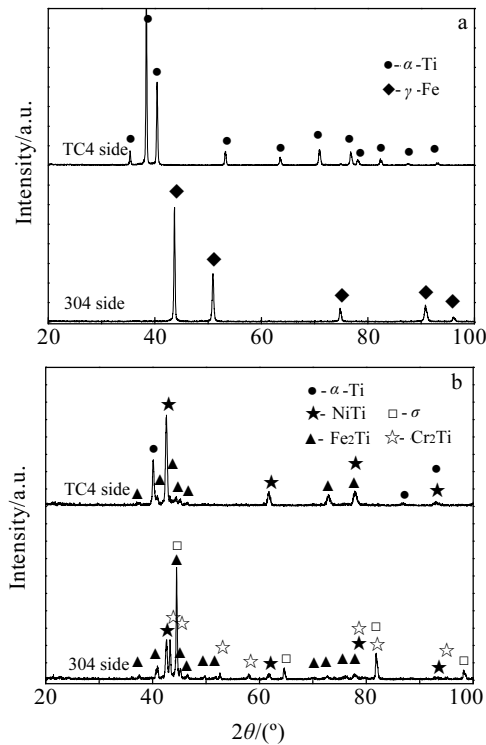


图 9 钛合金和不锈钢复合面 XRD 分析结果

Fig. 9 XRD patterns of bonding surfaces at 950 °C (a) and 1050 °C (b)

2.2 结合性能

纯铁与不锈钢和钛合金之间的抗剪切强度与温度的关系如图 10 所示。随着轧制温度的升高，纯铁与不锈钢之间的抗剪切强度随之上升，其主要原因为纯铁和不锈钢中主要元素为 Fe 元素，轧制温度越高，纯铁与不锈钢之间元素扩散越充分，复合效果越好。在 950 °C 和 1050 °C，因为此时剪切断裂均发生在纯铁

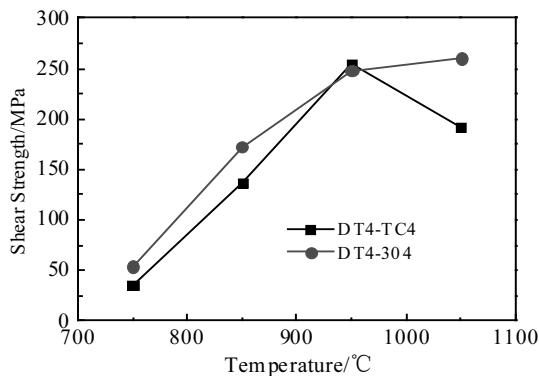


图 10 不同温度下复合界面的抗剪切强度

Fig. 10 Shear strength of bonding surface at different temperatures

基体，所以抗剪切强度趋于 250 MPa。在 750~950 °C 时，随着轧制温度的升高，纯铁和钛合金的抗剪切强度上升，在 950 °C 时，强度达到最高 255 MPa，此时复合界面剪切强度达到国家标准(GB/T 8546-2007)中 0 类钛-钢复合板不小于 196 MPa 标准。在 1050 °C 时，因 DT4 和 TC4 的复合界面生成金属间化合物，使抗剪切强度下降至 192 MPa。

3 结 论

1) 添加纯铁中间层真空热轧制备钛合金/不锈钢复合板，在轧制温度为 750~1050 °C，压下率为 20% 时，纯铁与不锈钢之间因化学成分相近易结合，其复合面的抗剪切强度随着轧制温度的升高而增加；纯铁和钛合金复合面的抗剪切强度随着轧制温度的升高先增加后减小。

2) 在轧制温度为 950 °C、压下率为 20% 时，纯铁与不锈钢和钛合金之间均具有良好的结合状态，纯铁与不锈钢和钛合金之间的抗剪切强度分别为 248 和 255 MPa，剪切断裂均发生在纯铁基体。

3) 在轧制温度低于 850 °C 时，纯铁与不锈钢和钛合金之间存在部分未结合区，导致复合强度较低；在 1050 °C 时，纯铁和钛合金复合界面生成较多的 β-Ti 和 Fe₂Ti 金属间化合物，使抗剪切强度降低至 192 MPa。

参考文献 References

[1] Lee M K, Lee J G, Lee J K *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(S1): 7
 [2] Yu Xiaohua(于晓华), Dong Xiang(董 祥), Li Ruyan(李如燕) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2017, 46(10): 3156
 [3] Mousavi S A A A, Sartangi P F. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 494: 329
 [4] Mousavi S A A A, Sartangi P F. *Materials & Design*[J], 2009, 30(3): 459
 [5] Hwang Y M, Hsu H H, Hwang Y L. *International Journal of Mechanical Sciences*[J], 2000, 42(12): 2417
 [6] Luo Zongan(骆宗安), Wang Guanglei(王光磊), Xie Guangming(谢广明) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2013, 23(12): 3335
 [7] Kundu S, Sam S, Chatterjee S. *Materials Science and Engineering A*[J], 2011, 528(15): 4910
 [8] Qin B, Sheng G M, Huang J W *et al.* *Materials Characterization*[J], 2006, 56(1): 32
 [9] Eroglu M, Khan T I, Orhan N. *Metal Science Journal*[J], 2013,

- 18(1): 68
- [10] Zhao D S, Yan J C, Wang C W *et al. Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2008, 13(8): 765
- [11] Kundu S, Chatterjee S. *Metal Science Journal*[J], 2006, 22(10): 1201
- [12] Yan J C, Zhao D S, Wang C W *et al. Materials Science and Technology*[J], 2009, 25(7): 914
- [13] Kundu S, Chatterjee S. *ISIJ International*[J], 2010, 50(10): 1460
- [14] Zhao D S, Yan J C, Liu Y J *et al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2014, 13(8): 765
- [15] Luo Z A, Wang G L, Xie G M *et al. Acta Metallurgica Sinica*[J], 2013, 26(6): 754
- [16] Yu C, Xiao H, Yu H *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 695: 120
- [17] Elrefaey A, Tillmann W. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(5): 2746
- [18] Dziallach S, Bleck W, Köhler M *et al. Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 11(1-2): 75
- [19] Wang Guanglei(王光磊), Luo Zongan(骆宗安), Xie Guangming(谢广明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(2): 387
- [20] He P, Zhang J H, Li X Q. *Metal Science Journal*[J], 2013, 17(9): 1158

Mechanical Properties and Interfacial Structure of Hot-roll Bonding TC4/304 Composite Plate Using DT4 Interlayer

Yu Chao, Xie Hongbiao, Xiao Hong

(Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)

Abstract: In view of the problem that TC4/304 is difficult to be directly bonded by hot-roll, a TC4/304 composite plate was prepared by hot-roll bonding in a vacuum using a DT4 interlayer. The effects of the DT4 interlayer and the bonding temperature on the mechanical properties and interfacial structure of the composite plate were investigated by scanning electron microscopy, energy spectrometry, X-ray diffractometer and tensile-shear testing. The results show that after addition of the intermediate layer of DT4, the shear strength of the bonding surface increases with the increasing of bonding temperature when the bonding temperature is between 750 °C and 950 °C and the reduction ratio is 20%. At 950 °C, the bonding effect is best, and the shear strength of the bonding interface reaches 248 MPa. At 1050 °C, formation of intermetallic compounds including β -Ti and Fe₂Ti at the interface between DT4 and TC4 decreases the bonding strength.

Key words: TC4/304 composite plate; DT4; hot-roll bonding; bonding strength

Corresponding author: Xie Hongbiao, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, P. R. China, E-mail: hbxie@ysu.edu.cn