

瞬间液相连接的过冷连接新工艺*

王学刚 李辛庚 严 黔

(山东电力研究院特种焊接与新材料实验室, 济南 250002)

摘 要 提出了瞬间液相 (TLP) 连接的新工艺——过冷连接工艺, 即首先将待连接区域加热至某高温进行短时保温, 然后再降至一定温度进行长时保温连接。由于液相经历了一次温度过冷, 在液 / 固界面前沿就形成了成分过冷区, 破坏了平衡状态下的界面稳定性, 形成胞状界面。随着凝固过程的完成, 界面消失, 形成跨界面连续晶粒, 实现冶金接合。以 Fe-Ni 基非晶合金为中间层, 进行了低碳钢过冷 TLP 连接实验, 并与传统的 TLP 连接工艺进行了比较。结果表明, 过冷 TLP 连接工艺产生了非平面状界面, 并且随着凝固的完成界面消失, 形成无界面的组织均匀接头。与传统 TLP 连接工艺接头相比, 过冷 TLP 连接工艺可大大提高接头冲击韧性, 其数值达到母材水平。

关键词 瞬间液相连接, 过冷, 界面, 低碳钢

中图法分类号 TG457.11

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)10-1096-05

A NOVEL BONDING PROCESS: SUPER-COOLED TRANSIENT LIQUID PHASE BONDING

WANG Xuegang, LI Xingeng, YAN Qian

Laboratory of Special Welding and New Materials, Shandong Electric Power Research Institute, Jinan 250002

Correspondent: WANG Xuegang, engineer, Tel: (0531)82999474, E-mail: wxuegang@sohu.com

Supported by National Science and Technology Achievements Outreach Program (2005EC000213)

Manuscript received 2007-01-26, in revised form 2007-05-14

ABSTRACT A novel super-cooled process for transient liquid phase (TLP) bonding was proposed, which is different from conventional TLP bonding in the following: the liquid interlayer (Fe-Ni base amorphous alloy) is treated at a high temperature for a few seconds, and then at a low temperature for a few minutes, both two temperatures are higher than its melting point. Owing to a fall of temperature, a super-cooling of composition is formed at the liquid/solid interface and the interfacial stabilities of the equilibrium solidification is broken, resulting in a cellular interface. After the completion of solidification, the interface disappeared, and a seamless joint is produced. The experiment of the novel super-cooled process was carried out using carbon steel as base metal and iron-nickel base amorphous alloy as interlayer, and compared with that of conventional TLP bonding. A non-planar interface formed at the first stage and disappeared at the finally stage during super-cooled bonding, so a homogenous joint without interface was obtained. As the detrimental effect of interface on bond properties is avoided, the impact toughness of joint is improved, which reached the base metal level.

KEY WORDS transient liquid phase bonding, super-cooled, interface, low carbon steel

瞬间液相 (TLP) 连接技术因其能形成组织、成分与母材相似的均匀化接头而成为研究热点, 并且在高温合金、陶瓷、复合材料等先进材料的连接中得到了成功应用。为避免大气的氧化, 这些先进材料的 TLP 连接都是在真空中经过长时间的保温完成焊接过程。近年来, 大气条件下的 TLP 连接技术在一般碳素结构钢管、不锈钢管、耐热

钢管的对焊中表现出了极大的优越性^[1-3]。该技术无需真空设备, 焊接时间短, 在代替手工焊条电弧焊焊接方面 (特别是在熔焊易烧的薄壁管与需开坡口的厚壁管的焊接方面) 具有巨大的潜力。

从 TLP 连接的操作过程来看, 需要将待连接区域加热至中间层熔点以上某一温度进行保温。在此过程中, TLP 经历了液相生成、等温凝固、成分及组织的均匀化 3 个过程^[4]。由 TLP 连接的二元共晶合金相图可知^[5,6], 在连接温度下, 液 / 固界面处达到一个成分平衡, 并且该平衡始终贯穿整个等温凝固过程。在平衡状态下, 随着降低熔点的元素继续扩散, 液相区逐渐变窄, 经过足够长的

* 国家科技成果重点推广计划项目 2005EC000213

收到初稿日期: 2007-01-26, 收到修改稿日期: 2007-05-14

作者简介: 王学刚, 男, 1975 年生, 工程师, 硕士

保温时间,液相完全消失,实现了冶金接合。由于该进程是在平衡状态下进行,液/固界面保持平面状前进,最终形成的接头区存在平直界面,影响了接头性能。另外,降低熔点的元素在平衡状态下扩散速度较慢,导致连接时间过长。

Rutter 与 Chalmers 指出^[7],平滑的液/固界面前方出现成分过冷后,在液/固界面上如果出现小的凸起,该小的凸起会进入到比主界面处更大的成分过冷区域中,则小的凸起越长越大,平滑的液/固界面失去稳定性,形成胞状晶体。Shirzadi 等人^[8,9]通过在连接区域施加一个温度梯度,破坏了平衡状态下的界面稳定性,形成一个非平直界面(胞状或者正弦状)。与传统的 TLP 连接工艺相比,采用温度梯度的 TLP 连接工艺不仅焊接时间短,而且提高了接头剪切强度,并避免了接头质量的随机波动。但是,该工艺在操作中需要控制连接区域的温度梯度,操作复杂,而且最终形成的非平面界面仍会限制接头性能。

为保留温度梯度 TLP 连接工艺界面不稳定性优点,同时消除界面对接头性能的影响,本文提出了一种新的过冷连接工艺。其操作过程是在大气条件下首先将待连接区域加热至某高温进行短时保温,然后再降至一定温度进行长时间的保温连接。由于液相经历了一次温度过冷,在液/固界面前沿就形成了成分过冷区,破坏了平衡状态下的界面稳定性,形成胞状界面。与温度梯度 TLP 连接工艺不同的是,过冷连接工艺中两个液/固界面是相向移动,最后在液相中央区会合,出现界面合并,消除界面,实现无缝连接。

1 实验方法

母材选用 20G 低碳钢管,试样管的尺寸为直径 63.5 mm,管壁厚度 5 mm。焊前车削加工管子端面,用 180 号金相砂纸打磨平整,再用酒精清洗干净。中间层为自主研发的 Fe-Ni 基非晶箔带^[10],其成分(质量分数)为 46%Fe-40%Ni-5.5%Cr-5.5%Si-3%B,融化区间为 1065—1090 °C,厚度约为 50—60 μm。中间层为环状,尺寸与试样管端面相同。

实验采用中频电源感应加热,焊接升温速率为 30—50 °C/s,焊接过程中采用 Ar 气保护,冷却条件为空冷。为充分体现过冷连接新工艺的优点,采用传统的单温 TLP 连接工艺获得试样 A 作为参考,其实验工艺参数如表 1 所示;过冷连接工艺获得的试样 B,其高温保温时间仅 1 s,目的是观察接头界面形貌;试样 C 是在高温阶段保持足够长的时间,使液相区达到最大宽度,然后再降温进行保温过程,目的是完成完整的过冷连接过程,获得无界面接头。依照 GB 2651-89、GB 2653-89、GB 2650-89 进行接头拉伸、弯曲和冲击实验。采用电子探针(EPMA)观察接头组织和成分分布,重点考核接头界面,以分析过

表 1 焊接工艺参数
Table 1 Parameters used in welding

Specimen	First holding		Second holding	
	Temp., °C	Time, s	Temp., °C	Time, min
A	—	—	1220	3
B	1230	1	1220	3
C	1230	10	1220	3

冷连接新工艺的特点及连接机制。

2 实验结果及分析

图 1 为 3 个试样的接头组织。传统 TLP 工艺连接的试样 A,接头界面为平面状(图 1a1);由高倍组织分析可以看出,接头区仍有未扩散的残留中间层合金,并且基本保持相同的宽度,连接界限清晰,接头界面为直线状(图 1a2)。过冷工艺 TLP 连接的试样 B,接头界面为非平面状(胞状),如图 1b1 箭头所示;由高倍组织可观察到,接头区仍有未扩散的残留中间层合金,接头界面为曲线状(图 1b2)。延长高温保温时间而获得的过冷 TLP 工艺试样 C,其接头区无界面存在,接头组织与母材相同;由高倍组织可观察到,中间层合金扩散充分,接头区晶粒跨界面连续生长,实现了无缝连接(图 1c2)。传统的 TLP 连接工艺,接头是经过平衡凝固过程形成的。在平衡状态下,元素扩散速度慢,界面移动速度慢,因此在较短的时间内,液相未能完成平衡凝固过程,最终形成的接头区存在不同于母材的固溶体。过冷连接工艺在液相区形成了一个温度过冷,破坏了界面的平衡状态,加速了元素的扩散和界面移动速度,因此在较短的时间内可以实现接头的等温凝固过程。

图 2 为 3 个试样接头区的成分线分布曲线。可以看出,3 个试样中,除试样 A 和试样 B 个别位置外,基体 Fe 元素在接头区基本均匀分布。Ni、Cr 元素主要集中在接头区,向母材扩散较少。降低熔点的元素 B、Si 已向母材充分扩散,但是试样 A 中 Si 元素主要集中在接头区附近,并且其相对强度远远高于试样 B 和试样 C。这说明与传统 TLP 工艺相比,过冷工艺主要促进了 Si 元素向母材侧的扩散。已有的研究结果表明^[3],传统的 TLP 工艺中,B 元素在接头区均匀分布,而 Si 元素却主要集中在接头区,分析其原因主要是由于 B 元素的扩散系数远远高于 Si 元素;而在过冷工艺中,液/固界面前沿形成的过冷度有效地促进了 Si 元素的扩散。

力学实验结果表明,3 个试样接头拉伸均断在母材,弯曲 180° 未开裂。冲击实验表明,试样 A 冲击韧性最差, $\alpha_{kv}=7.6 \text{ J/cm}^2$;断口为河流花样(图 3a),表现为脆性断裂。试样 C 冲击韧性最好, $\alpha_{kv}=67 \text{ J/cm}^2$,达到母材水平($\alpha_{kv}=62 \text{ J/cm}^2$);断口出现大量韧窝,表明为

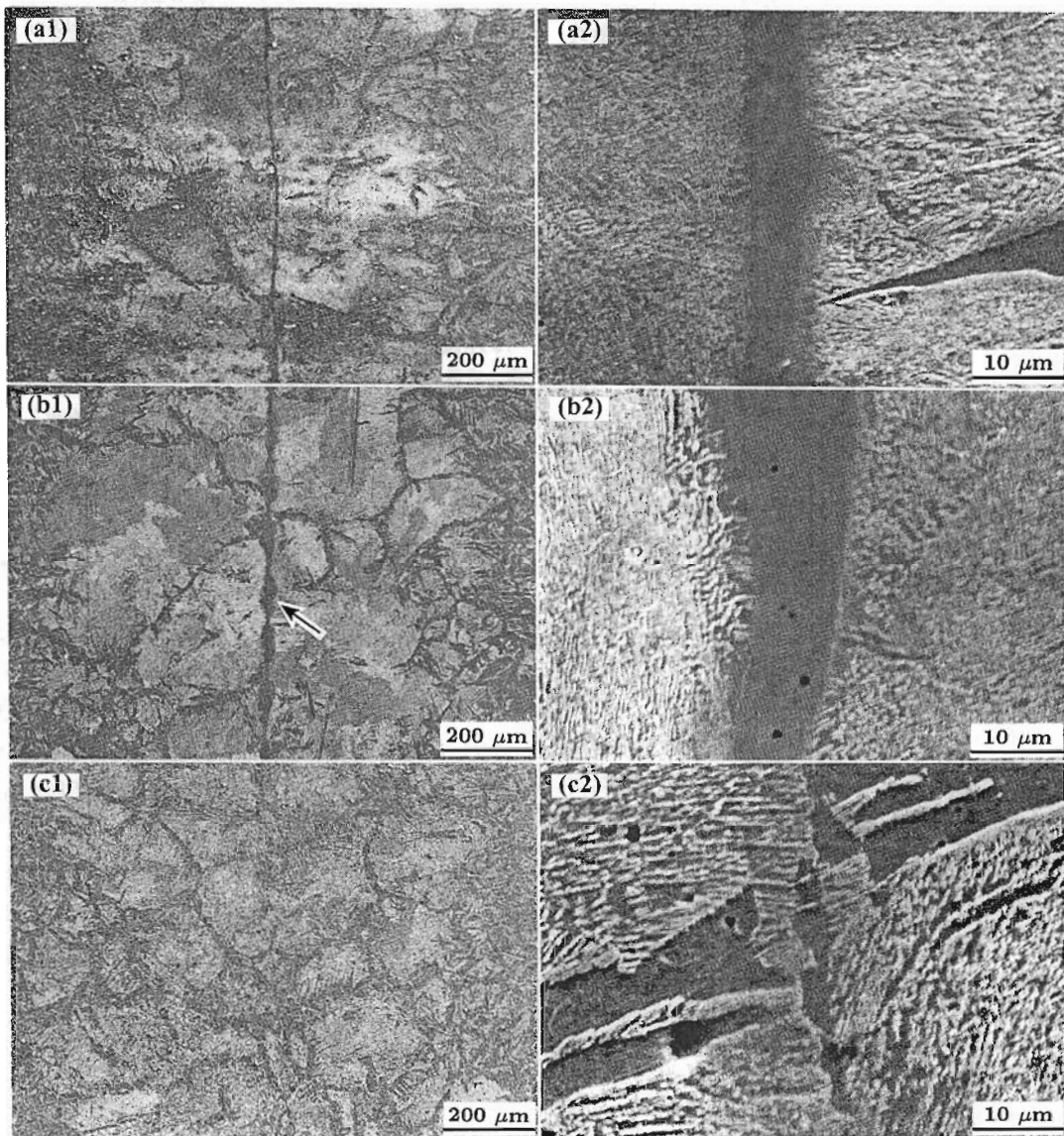


图 1 传统 TLP 连接工艺与过冷 TLP 连接工艺接头组织

Fig.1 Microstructures of three specimens joined by TLP bonding without and with super-cooled process

- (a1) specimen A, conventional TLP bonding, planar-like interface
 (a2) magnified image of the jointed V in zone Fig.1a1, some remnant interlayer alloy existed
 (b1) specimen B, super-cooled TLP bonding, cellular interface as shown as arrow
 (b2) magnified image of the jointed V in zone Fig.1b1, a few of interlayer alloy still remained
 (c1) specimen C, super-cooled TLP bonding for a longer time, without interface
 (c2) magnified image of the jointed V in zone Fig.1c1, joint structure is similar to the matrix structure

韧性断裂 (图 3c). 试样 B 的冲击韧性 $a_{kv}=43 \text{ J/cm}^2$, 介于两者之间; 断口中河流花样与韧窝并存 (图 3b), 这说明过冷工艺形成的胞状界面使接头区形成了不连续的跨晶粒连接. 虽然 3 个试样的接头强度、塑性均达到母材水平, 但异质界面的存在所产生的微观缺口效应, 大大降低了接头冲击韧性^[11,12], 因此试样 A、B 的韧性差. 这说明采用合适的过冷工艺可产生组织均匀接头, 消除界面对性能的影响, 获得与母材等性能接头.

3 讨论

由接头组织分析可知, 与传统的 TLP 工艺平衡凝固所得的平直界面不同, 过冷工艺可使界面变为非平面状, 并且随着液 / 固界面的推移及凝固的完成, 最终界面消失, 形成无界面的均匀接头. 为讨论过冷工艺对界面形貌的影响, 以二元共晶合金相图为基础进行连接过程分析, 如图 4 所示 (图中 x 为与液 / 固界面的距离).

中间层的原始成分为 C_1 , 其初熔温度为 T_1 , 低于母

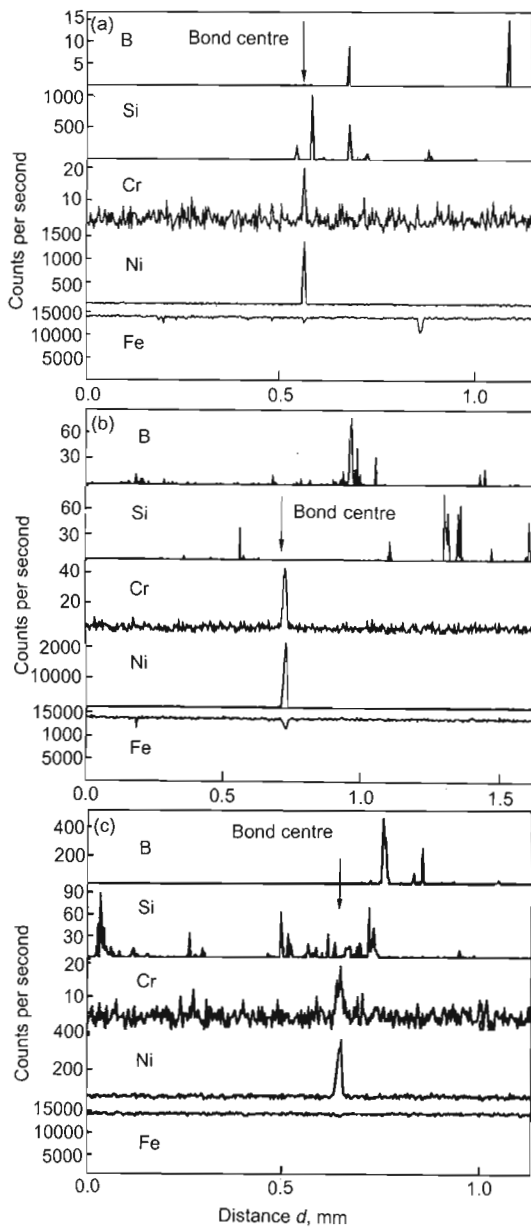


图 2 TLP 连接接头区域合金元素线分布曲线

Fig.2 Element distribution curves of TLP bonding joint measured by EPMA

(a) specimen A (b) specimen B (c) specimen C

材熔点. 当待连接区加热到 T_1 温度时, 中间层完全熔化, 并填充接头间隙. 液体和邻近母材的反应使母材配合面处的溶质 (降熔元素) 浓度提高到 C_{S1} , 界面处的母材开始部分熔化. 由于溶质原子的扩散和母材向液相的溶解, 母材配合面的熔化一直延续到液相中间层的成分降低到 C_{L1} (图 4a), 此时在液 / 固界面处建立了平衡. 在该温度下, 液 / 固界面开始向液相移动, 等温凝固发生, 并随着时间的推移最终形成传统 TLP 连接的平直界面接头. 当快速降温至 T_2 再进行凝固连接时, 由于初始的 T_1 温度下成分浓度未能达到 T_2 温度下的成分平衡状态, 界面及界面两侧

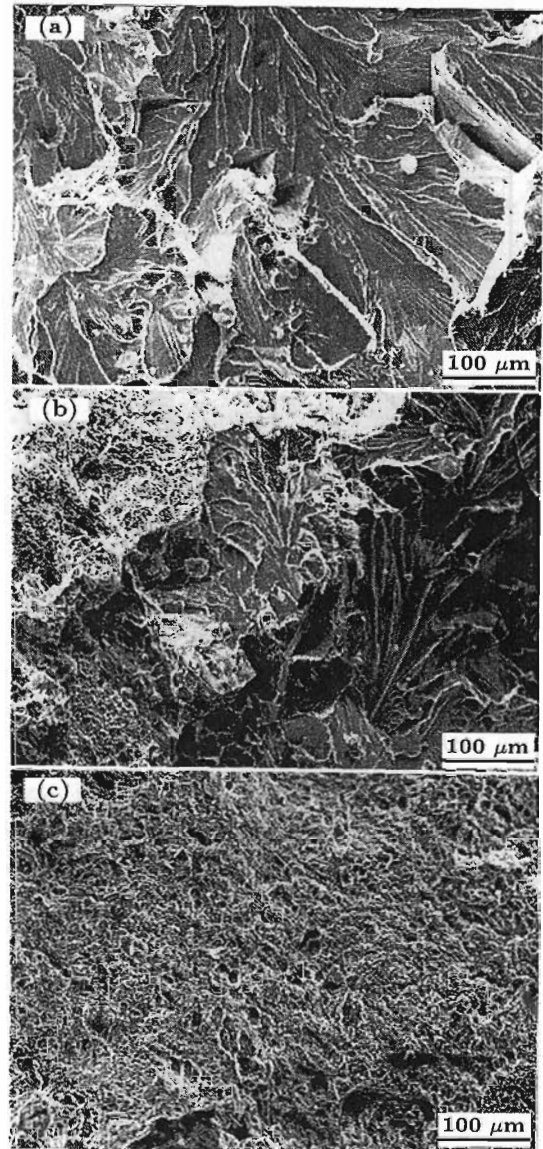


图 3 TLP 连接接头冲击断口形貌

Fig.3 Impact fractographs of the TLP bonding joints

(a) specimen A, river pattern
(b) specimen B, river pattern and dimples
(c) specimen C, dimples

处于成分过冷, 如图 4b 所示. 由于成分过冷的存在, 打破了 T_1 温度下的界面平衡状态, 界面处开始形核, 并且界面处液相成分为 C_{L2} , 固相成分为 C_{S2} . 降温至 T_2 温度时, 由于液相中的实际溶质浓度低于平衡浓度, 伴随着溶质原子由液相向母材的扩散, 液相容积逐渐变少, 凝固过程不断从两配合面向中间进行, 直至液相完全消失, 形成接合.

在晶体生长过程中, 当不存在成分过冷时, 如果在平直的固 / 液界面上由于不稳定因素扰动产生凸起, 也会由于过热的环境将其熔化而继续保持平面界面; 而当界面前沿存在成分过冷时, 界面前沿由于不稳定因素而形成的凸

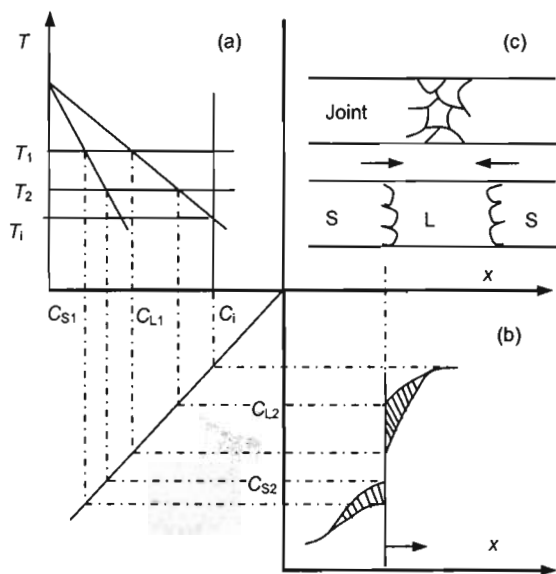


图 4 过冷 TLP 连接工艺示意图

Fig.4 Sketch of super-cooled TLP bonding

- (a) binary phase diagram
 (b) formation of composition super-cooling
 (c) motion of cellular interface and formation of homogenous joint

起会因为处于过冷区而发展, 平界面失稳, 导致胞晶或者树枝晶的形成. 本实验中, 由于过冷度不是很大, 界面处形成的凸起不可能有较深的伸展, 只能形成胞状界面 (图 4c). 当凝固完成时, 两侧液 / 固界面相遇, 晶界合并, 形成跨界面的连续晶粒, 产生均匀组织接头.

根据 Tuah-Poku 等^[13] 和 Liu 等^[14] 对 TLP 连接过程的动力学分析, 中间层熔化完成时间主要与中间层厚度、溶质原子在液相中的扩散系数以及和相图有关的常数有关, 完成时间一般为秒级. 本实验中虽然试样 B 加热到 T_1 温度保温时间仅 1 s, 但从中间层开始熔化温度 T_2 至 T_1 温度也需要经历几十秒的时间, 中间层在此过程中足够完成熔化. 中间层完全熔化后, 由于液相中仍然存在着从中心线到固 / 液界面的溶质原子的正的质量浓度梯度, 导致液相中溶质原子继续向液 / 固界面扩散, 使母材溶解. 随着液相中溶质原子质量浓度的不断降低, 当液相与熔化边缘的固相成分达到平衡时, 液相层达到了最大宽度. 由于中间层完全熔化后, 溶质原子的质量浓度分布比较复杂, 因此关于液相层变宽还没有明确的解析解. 试样 B 在 T_1 保温 1 s 后就降温进行凝固, 显然, 液相并没有来得及进行充分变宽, 因此凝固时间主要受固相扩散控制. 试样 C 在 T_1 保温 10 s 后再降温凝固, 液相有足够时间变宽, 凝固时间由液相扩散控制. 由于液相扩散速度高于

固相扩散速度, 因此在相同的凝固时间内, 试样 C 首先完成等温凝固, 而试样 B 未能完成等温凝固, 试样 B 的接头未能达到组织均匀化 (图 1). 单晶合金的传统 TLP 连接研究结果也说明^[15], 延长保温时间可促进接头组织的均匀化.

4 结论

过冷工艺通过在界面处产生成分过冷, 破坏了传统 TLP 工艺的界面平衡状态, 使凝固过程具有不平衡结晶特征, 加快了等温凝固过程. 成分过冷度的存在使传统的平直界面失稳, 变成非平面状界面; 并且随着凝固的完成, 最终界面消失, 形成无界面的组织均匀接头. 与有界面接头相比, 无界面接头的冲击韧性最高, 并且达到母材水平. 这说明过冷工艺不仅可缩短焊接时间, 而且可获得高质量的无缝接头.

参考文献

- [1] Zhang G F, Zhang J X, Wang S Y, Qiu F X, Yang Y X. *Weld Pipe Tube*, 2003; 26(5): 56
(张贵锋, 张建勋, 王士元, 邱凤翔, 杨永兴. 焊管, 2003; 26(5): 56)
- [2] Zhang G F, Zhang J X. *Elect Weld Mach*, 2006; 36(1): 37
(张贵锋, 张建勋. 电焊机, 2006; 36(1): 37)
- [3] Epelbaum C, Fontana M, Audebert F, Arcondo B. *J Mater Sci*, 2005; 40: 4867
- [4] Duvall D S, Owczarski W A, Paulonis D F. *Weld J*, 1974; 53(4): 203
- [5] Zhou Y, Gale W F, North T H. *Int Mater Rev*, 1995; 40: 181
- [6] Gale W F, Butts D A. *Sci Technol Weld Join*, 2004; 9: 283
- [7] Rutter J W, Chalmers B. *Can J Phys*, 1953; 31: 15
- [8] Shirzadi A A, Wallach E R. *Acta Mater*, 1999; 47: 3551
- [9] Assadi H, Shirzadi A A, Wallach E R. *Acta Mater*, 2001; 49: 31
- [10] Li X G, Wu J, Yan Q, Zhang X H, Wang X G. *Chin Invent Pat*, ZL02135336.0, 2005
(李辛庚, 吴军, 严黔, 张西鸿, 王学刚. 中国专利, ZL02135336.0, 2005)
- [11] Wang X G, Yan Q, Li X G. *Trans Chin Weld Inst*, 2005; 26(5): 56
(王学刚, 严黔, 李辛庚. 焊接学报, 2005; 26(5): 56)
- [12] Katoh M, Nishio K, Yamaguchi T. *NDT E Int*, 2002; 35: 263
- [13] Tuah-Poku I, Dollar M, Massalaki T B. *Metall Trans*, 1988; 19A: 675
- [14] Liu S, Olsen D L, Martin G P, Edwards G R. *Weld J*, 1991; 70(8): 207
- [15] Li X H, Mao W, Guo W L, Xie Y H, Ye L, Cheng Y Y. *Chin Weld*, 2005; 14(1): 19