

TiB₂-ZrB₂/Ni 涂层电极点焊镀锌钢板 失效过程分析

肖瑶^{1,2}, 李智^{1,2}, 覃富城^{1,2}, 王冲^{1,2}, 董仕节^{1,2}, 罗平^{1,2}

(1.绿色轻工材料湖北省重点实验室, 武汉 430068;

2.湖北工业大学 材料与化学工程学院, 武汉 430068)

摘要: **目的** 了解 TiB₂-ZrB₂/Ni 涂层电极点焊镀锌钢板时的失效机理。**方法** 通过扫描电镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、显微硬度测试等表征方法, 研究 TiB₂-ZrB₂/Ni 涂层点焊电极点焊镀锌钢板时表面结构、物相及性能的变化。**结果** TiB₂-ZrB₂/Ni 涂层电极对提高点焊电极寿命有很大帮助, 点焊电极寿命可提高 5 倍左右。涂层使点焊电极表面的硬度得以明显提高, 减缓了点焊电极端部塑性变形的进程。ZrB₂-TiB₂/Ni 涂层在一定程度上减缓了钢板镀层与点焊电极产生合金化反应的进程。**结论** ZrB₂-TiB₂/Ni 涂层电极由于具有一定的塑性, 点焊过程中涂层不会出现完全脱落现象。涂层作用一直持续至电极失效, 电极失效的形式主要表现为塑性变形。

关键词: TiB₂-ZrB₂/Ni 涂层; 电阻点焊; 电极失效; 合金化; 塑性变形; 失效分析

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)01-0142-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.01.022

Failure Process Analysis of Electrodes with TiB₂-ZrB₂/Ni Coatings for Spot Welding Galvanized Steel Sheet

XIAO Yao^{1,2}, LI Zhi^{1,2}, QIN Fu-cheng^{1,2}, WANG Chong^{1,2}, DONG Shi-jie^{1,2}, LUO Ping^{1,2}

(1.Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Wuhan 430068, China;

2.School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

ABSTRACT: The work aims to reveal failure mechanism of electrodes with TiB₂-ZrB₂/Ni coatings for spot welding galvanized steel sheet. Changes in surface structure, phase and properties of the coatings for spot welding galvanized steel sheet were characterized with scanning electron microscopy, X-ray diffractometer and microhardness test, respectively. Applying TiB₂-ZrB₂/Ni coatings to electrodes could significantly improve service life of spot-welding electrodes by nearly 5 times. Surface hardness of electrodes was obviously increased by the ZrB₂-TiB₂/Ni coatings, which slowed down plastic deformation on tips of coated electrodes. In addition, the ZrB₂-TiB₂/Ni coatings could mitigate alloying reaction between steel sheet coatings and spot-welding electrodes to some extent. The coatings will not drop off completely during the process of spot welding as ZrB₂-TiB₂/Ni-coated electrodes are of certain plasticity. The coatings acts until the electrodes fail, and primary form of elec-

收稿日期: 2017-07-10; 修订日期: 2017-08-21

Received: 2017-07-10; Revised: 2017-08-21

基金项目: 国家自然科学基金 (51375150); 博士科研启动基金 (BSQD2015015); 绿色轻质材料与加工湖北工业大学协同创新中心开放基金 (201611A07)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China (51375150); Doctor Startup funds (BSQD2015015); Collaborative Innovation Center Open Fund of Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Hubei University of Technology (201611A07)

通讯作者: 罗平 (1979—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属材料表面处理。

Corresponding author: LUO Ping (1979—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: surface modification of metal materials.

trode failure is plastic deformation.

KEY WORDS: $\text{TiB}_2\text{-ZrB}_2/\text{Ni}$ coatings; resistance spot welding; electrode failure; alloying; plastic deformation; failure analysis

镀锌钢板具有较好的耐腐蚀性,是目前车身生产的首选材料。点焊镀锌钢板时,因为镀锌层的熔点低(692 K),在焊接过程中,镀层极易与点焊电极工作面发生粘连,锌原子向电极扩散,使铜电极合金化,导致其导电、导热性能变坏^[1]。连续点焊时,电极头将迅速过热而变形,使焊点强度逐渐降低,焊点质量难以满足要求。由于电极过早失效,必然增加更换或修磨点焊电极频次,进而降低生产效率,导致生产成本大大提高。因此,提高点焊镀锌钢板的电极寿命,是汽车生产过程中迫切需要解决的现实问题。

研究表明,采用电火花熔敷技术在点焊电极表面制备 TiC ^[2-4]、 TiB_2 ^[5-7]、 TiC-TiB_2 ^[8-12]、 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ ^[12-14]等金属陶瓷涂层,可有效提高点焊电极的使用寿命。涂层电极寿命的提高机理主要体现在:涂层可以阻碍电极材料 Cu 与钢板表面镀层 Zn 直接接触,大大减轻电极表面合金化的程度;同时,涂层可以减轻点焊时的热量从焊点向电极传递,从而降低电极的塑性变形;此外涂层硬度远高于点焊电极原始组织的硬度,也可以提高点焊电极的耐磨性^[15]。

过渡金属硼化物,如硼化锆(ZrB_2)、硼化钛(TiB_2),由于具有高强度、高硬度、高熔点、良好的抗热震性、较好的化学稳定性以及良好的导热导电性,越来越受到人们的关注。 ZrB_2 和 TiB_2 除均具有较好的综合性能外,晶体结构也相同,同属六方晶系 C32 型准金属结构化合物,但在工程应用中,二者在韧性方面的表现却不尽人意。Mroz^[16]的研究成果表明, $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ 复合材料相对于 ZrB_2 和 TiB_2 单相而言具有更好的综合性能,特别是在材料韧性方面, $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ 复合材料明显优于 ZrB_2 、 TiB_2 单相材料,而且结构上的相容性也使得 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ 复合材料较不同结构的 TiC (正方晶系)和 TiB_2 (六方晶系)所复合而成的 TiC-TiB_2 复合材料的性能好。Luo 等人^[13-14]通过电火花沉积技术,在点焊电极表面成功沉积了 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 复相涂层,并重点讨论了沉积工艺对涂层质量的影响。本文主要讨论了 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极点焊镀锌钢板时,涂层电极失效的相关机理。

1 实验

$\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极通过自制电火花沉积装置制备。首先在点焊电极表面预沉积一层 Ni,再于 Ni 涂层表面电火花沉积 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ 复合材料。 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层为多层结构。

点焊电极寿命测试在 YR-350SA2HGE 型单相交流电阻点焊机上完成,寿命测试所用钢板为上海宝钢生产的 DX56D+Z 型双面热镀锌钢板,板厚度为 0.7 mm。

焊后涂层电极表面微观形貌采用 NoVaTM Nano SEM 250 型场发射扫描电镜(SEM)或光学显微镜(OM)进行表征,物相变化采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪(XRD)进行分析(Cu 靶, 2θ 为 $20^\circ\sim 90^\circ$,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描电压为 40 kV,电流为 40 mA)。点焊过程中,涂层电极表面显微硬度的变化使用 HVS-1000 型硬度计测量,加载载荷为 0.5 N,保持时间 20 s。点焊过程中,上下电极端部直径变化通过复印纸复写方式进行采集。

2 结果与讨论

图 1 反映了无涂层电极与 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极点焊镀锌钢板时的平均寿命,其中 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极的平均寿命大约为 3700 个焊点,而无涂层点焊电极的平均寿命在 600 个焊点以下。

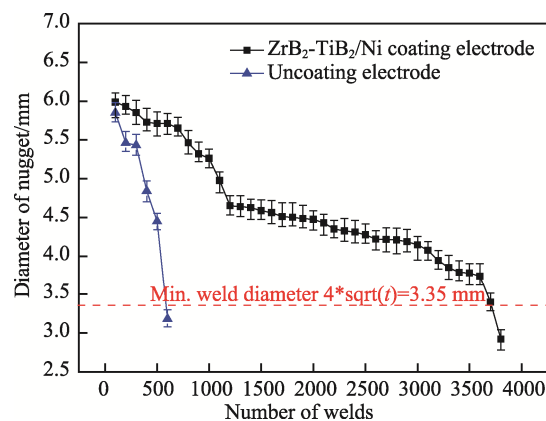


图 1 焊点熔核直径随焊点数变化趋势

Fig.1 Dependence of nugget diameter as a function of quantity of welding spots

图 2 反映了无涂层电极、 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极的端部直径及表面硬度随焊点数的变化趋势。由图 2a、b 可知,无涂层电极相对 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极,其端部直径增加的速率更快,说明涂层对电极端部变形起到了一定的抑制作用。点焊过程中,点焊电极端部的显微硬度变化也为上述结论提供了有利证据。无涂层电极点焊过程中,其表面硬度始终低于基体(图 2c); $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极点焊过程中,其表面硬度一直处于基体硬度之上(图 2d)。电极端部软化的直接结果便是“蘑菇化”。

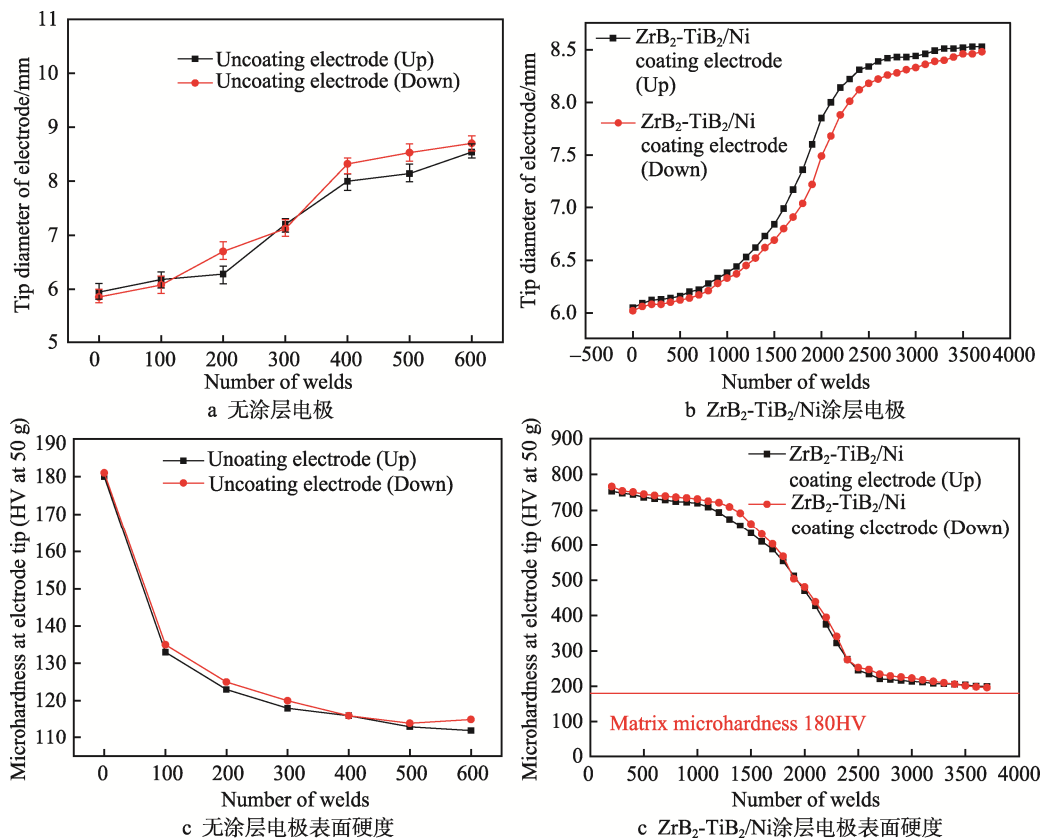


图2 电极端部直径及硬度变化

Fig.2 Variation of diameter (a) uncoated and (b) ZrB₂-TiB₂/Ni-coated electrodes and surface microhardness for (c) uncoated and (d) ZrB₂-TiB₂/Ni-coated electrodes

图3为第500个焊点时,无涂层点焊电极和ZrB₂-TiB₂/Ni涂层电极的截面形貌。图3a中虚线所示区域为典型“蘑菇化”特征,其产生的原因是点焊压应力大于电极所处温度下的屈服强度,电极头部与焊件接触处的温度最高,塑性变形集中在头部。电极端部“蘑菇化”后,电极端部直径产生额外增加量 ΔR (图3a),通过电极端部电流密度的减少,使焊点形核热量降低,焊点熔核达不到要求,导致电极失效。涂层电极由于存在涂层保护,使电极具有一定的抗变形能力,从而避免了“蘑菇化”的产生。通过上述结果分析,对于无涂层电极而言,塑性变形是导致其失

效的主要因素之一。而ZrB₂-TiB₂/Ni涂层在减缓电极端部软化、避免“蘑菇化”、减缓端部直径增长率方面,都具有明显作用。

图4揭示了无涂层点焊电极和ZrB₂-TiB₂/Ni涂层电极第500个焊点时,电极表面XRD检测结果。从曲线a中可以发现,当使用无涂层电极点焊至第500个焊点时,电极端部除检测到Zn衍射峰外,还存在CuZn衍射峰。这说明在点焊过程中,点焊电极工作面与钢板镀锌之间产生了明显的合金化反应。ZrB₂-TiB₂/Ni涂层电极点焊500点后,端部衍射结果虽有Zn存在,但并未发现Cu、Zn合金相(曲线b)。

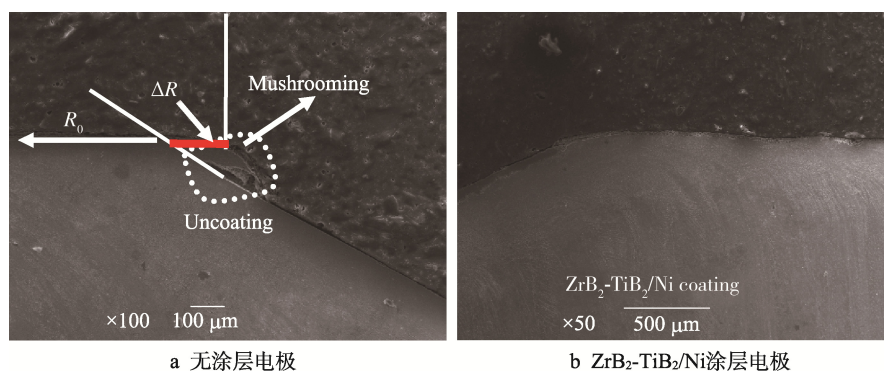


图3 第500点时点焊电极截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphology of (a) uncoated and (b) ZrB₂-TiB₂/Ni-coated electrodes obtained after 500 welds

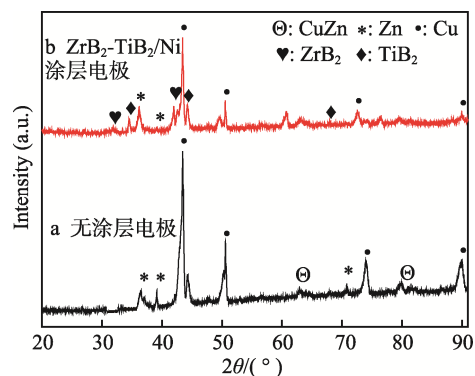


图 4 第 500 点时点焊电极表面 XRD
Fig.4 XRD spectra of (a) uncoated and (b) $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ -coated electrodes after 500 welds

点焊时, CuZn 合金在无涂层电极表面产生, 这是因为 Cu 、 Zn 可在相对较低的温度下形成多种合金相, 且点焊时接触区的温度较高, 超出了锌的熔点。Babu 等人发现, 当锌呈液态时, 其在铜内的扩散速

率将大大提升, 大约是固态下的 500 倍^[17], 这必然加速无涂层电极点焊镀锌钢板时, 电极工作面与钢板镀层间的合金化。电极合金化最直接的结果是使电极基体产生合金化腐蚀, 从而加快电极失效。涂层电极由于涂层的存在, 合金化过程的产生得以减缓。

图 5a 揭示了第 1000 个焊点时, $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极截面的微观形貌。 Cu 、 Zn 、 Ti 、 Zr 、 Ni 元素面扫描结果如图 5b—f 所示。从图 5 可以发现, 此时涂层相对完整, 仅在内部出现些许裂纹, 且涂层与基体界面的完整性未受到破坏, 这源于 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极中 Ni 过渡层的缓冲作用。随着焊接过程的延续, 当点焊至 2000 点时, $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极的截面形貌以及元素面扫描结果如图 6 所示。此时, 涂层虽存在很多裂纹, 但完整性未遭破坏, 涂层还能完全覆盖于基体表面, 这为减缓电极合金化提供了保障。此时电极表面 XRD 检测结果也说明, 电极未发生明显的合金化反应 (图 7)。

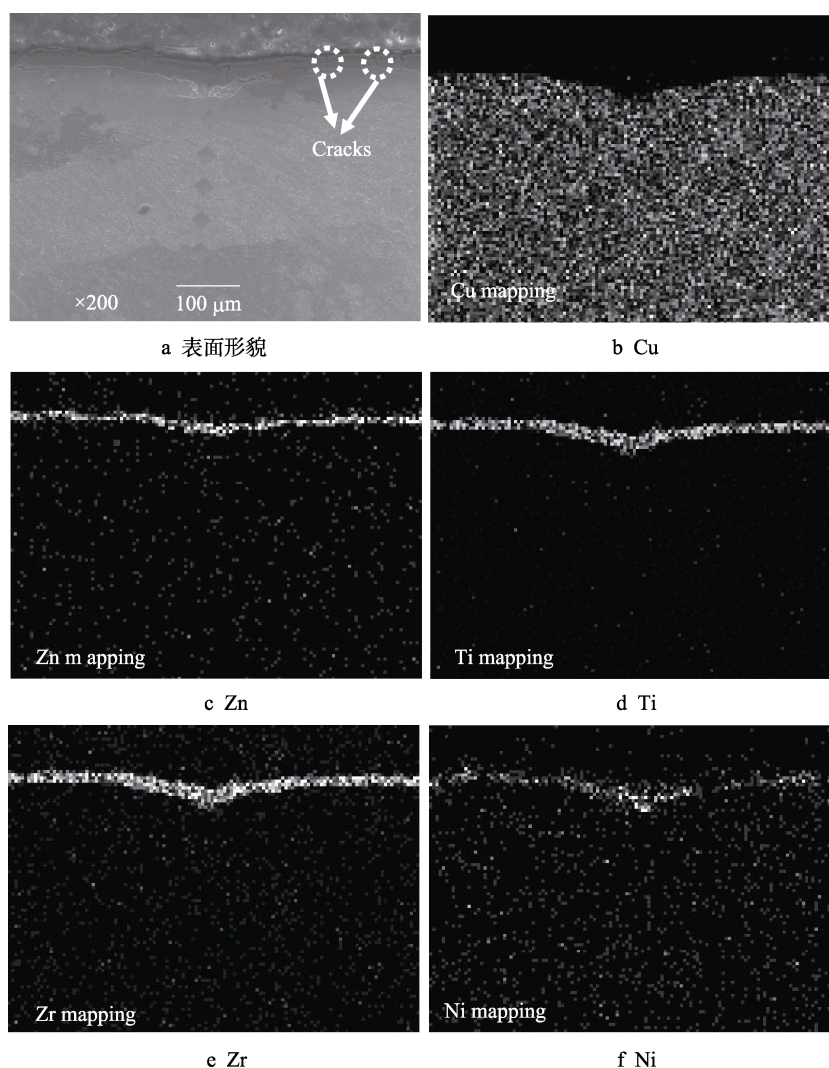


图 5 1000 点时 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极表面形貌及各元素面扫描结果
Fig.5 (a) Surface morphology of $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ -coated electrode and elemental scanning results of (b) Cu , (c) Zn , (d) Ti , (e) Zr (e), and (f) Ni elements after 1000 welds

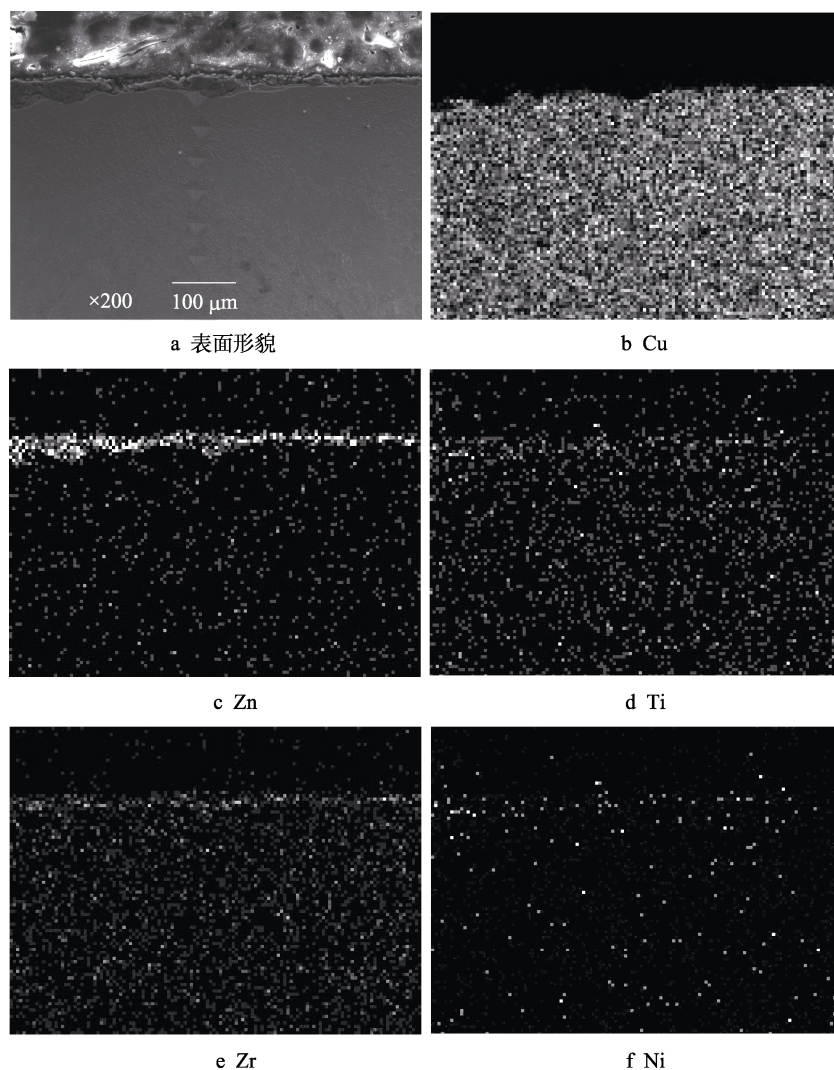
图 6 2000 点时 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极表面形貌及各元素面扫描结果

Fig.6 Surface morphology of $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ -coated electrode (a), elemental scanning results of (b) Cu, (c) Zn, (d) Zr, (e) Ti, and (f) Ni elements (g) XRD of as-coated electrodes after 2000 welds

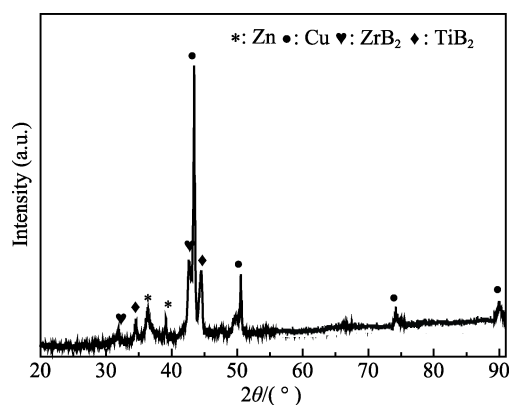


图 7 涂层电极表面 XRD

Fig.7 XRD of as-coated electrodes after 2000 welds

图 8 揭示了 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极失效时 (即第 3700 点), 电极截面形貌及主要元素的面扫描结果。可知 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极直至失效, 仍有部分涂层残留于电极表面。

通过对 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极点焊过程中微观形

貌分析发现, $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极的失效过程大致可概括为: 点焊过程中, 涂层虽然也会产生裂纹, 但由于存在塑性相对较好的过渡层 (Ni 层), 在元素扩散的作用下, 使多层结构 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ 沉积层内的塑性相含量相对较高, 这使涂层具备一定的变形能力, 在点焊过程中出现类似于卷边现象 (图 9a 及插图), 虽然此结构下的涂层具备一定的塑性, 但相对于基体而言, 塑性相差较大, 因此卷边相对于无涂层电极而言小得多。而卷边接头处, 往往是应力较集中的部位, 在随后焊接过程中, 会产生应力裂纹而脱落 (图 8b), 从而可避免端部直径额外增加。 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极完整性最终虽然被破坏, 但仍有部分涂层镶嵌于电极表面, 起到了弥散强化的作用 (图 8c)。通过上述分析, 可以发现 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极失效, 主要表现为塑性变形引起的端部直径增加, 但这样的塑性变形相对无涂层电极而言相当小, 从而使点焊电极寿命得到有效提高。

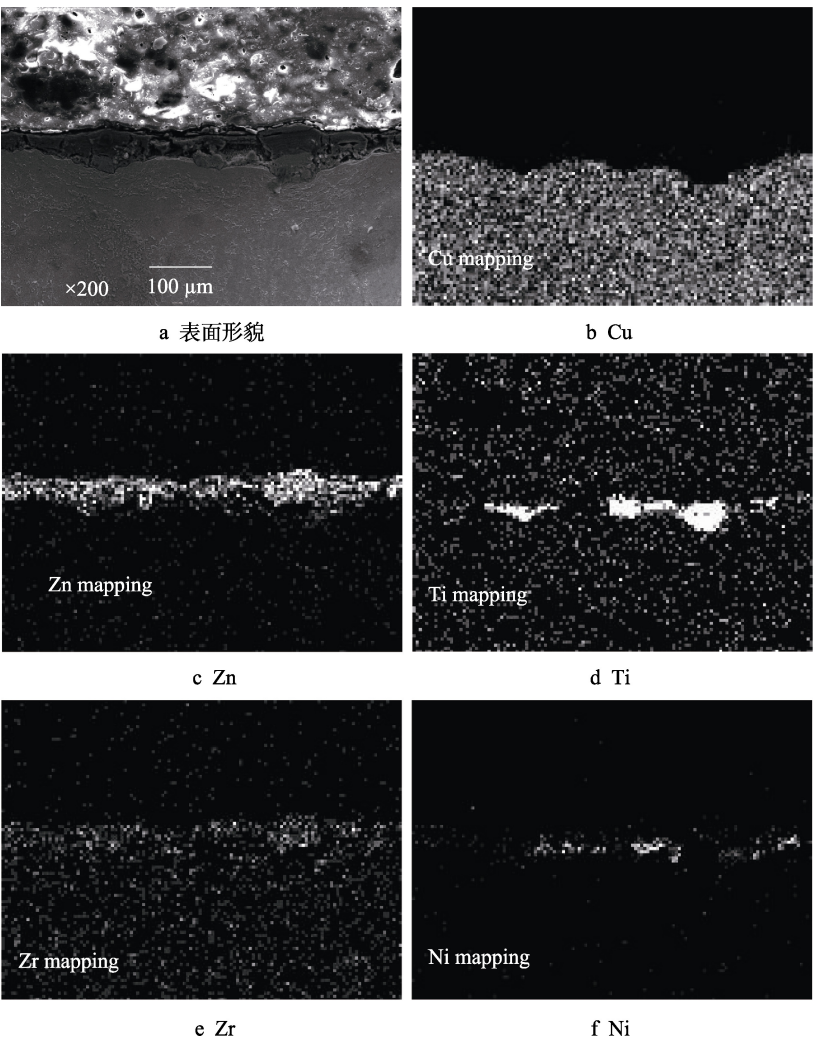


图 8 3700 点时 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极表面形貌及各元素面扫描结果
Fig.8 Surface morphology of $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ -coated electrode (a) and elemental scanning results of (b) Cu, (c) Zn, (d) Ti, (e) Zr, and (f) Ni elements after 3700 welds.

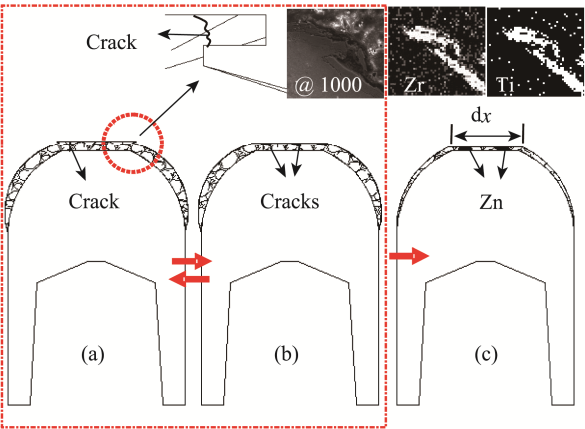


图 9 $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极失效模型
Fig.9 Failure model of $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ -coated electrodes.

3 结论

1) $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$ 涂层电极可提高点焊电极寿命, 约 5 倍。

2) 涂层使点焊电极表面的硬度得以明显提高, 减缓了点焊电极端部的塑性变形进程。

3) $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层在一定程度上减缓了钢板镀层与点焊电极产生合金化反应的进程。

4) $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2/\text{Ni}$ 涂层电极由于具有一定的塑性, 点焊过程中涂层不会出现完全脱落现象, 涂层作用一直持续至电极失效, 电极失效的形式主要表现为塑性变形。

参考文献:

- [1] 中国机械工程学会焊接学会电阻焊(III)专业委员会. 电阻焊理论与实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994. Welding society resistance welding (III) professional committee of the Chinese Mechanical Engineering Society. Resistance Welding Theory and Practice[M]. Beijing: China Machine Press, 1994.
- [2] CHEN Z, ZHOU Y. Surface Modification of Resistance Welding Electrode by Electro-spark Deposited Composite

- Coatings: Part I. Coating Characterization[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1503-1510.
- [3] DONG S J, ZHOU Y. Effects of TiC Composite Coating on Electrode Degradation in Microresistance Welding of Nickel-plated Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003(34A): 1501-1511.
- [4] XIE ZX, LUO P, DONG S J, et al. Improved Properties of TiC Coating Deposited on Copper Alloy via Friction Stir Processing[J]. Materials Transactions, 2014, 55(11): 1639-1642.
- [5] LUO C, XIONG X, DONG S J. TiB₂/Ni Coatings on Surface of Copper Alloy Electrode Prepared by Electrospark Deposition[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(2): 317-321.
- [6] 罗成, 熊翔, 董仕节, 等. 点焊电极表面电火花沉积 TiB₂ 涂层的特征[J]. 材料热处理学报, 2009(6): 178-182.
- LUO C, XIONG X, DONG S J, et al. Characteristics of TiB₂ Coating on Surface of Copper Electrode Prepared by Electrospark Deposition[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009(6): 178-182.
- [7] 罗成, 熊翔, 董仕节. 铜电极表面电火花沉积 TiB₂/TiC 复层涂层的微观结构及成因[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012(1): 39-43.
- LUO C, XIONG X, DONG S J. Microstructure and Formation Mechanism of TiB₂/TiC Bilaminar Coatings Deposited on Copper Electrode Surface by Electrospark [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012(1): 39-43.
- [8] 罗平. 点焊电极表面电火花原位熔敷鳞片状 TiB₂-TiC 复相涂层研究[D]. 武汉: 湖北工业大学, 2012.
- LUO P. The Study on Scale Complex Phases TiB₂-TiC Coating on Spot Welding Electrode by Electro-spark in Situ Deposition[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2012.
- [9] LUO P, DONG S J, YANG L A Z, et al. The Effects of Coating Parameters on the Quality of TiB₂-TiC Composite Phase Coating on the Surface of Cu-Cr-Zr Alloy Electrode[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 253: 132-138.
- [10] LUO P, XIE Z X, DONG S J, et al. Defects Modification of TiB₂-TiC Composite Phase Coating Resistance Spot Welding Electrode via Friction Stir Processing[J]. Materials Transactions, 2014, 55(6): 917-920.
- [11] 汤精明, 姜忠宇, 石平. 点焊电极表面电火花强化 TiC-TiB₂ 涂层[J]. 材料热处理学报, 2012(3): 133-136.
- TANG J M, JIANG Z Y, SHI P. Research on TiC-TiB₂ Coating on Tip Surface of Spot-welding Electrode Prepared by Electrical Discharge Hardening[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012(3): 133-136.
- [12] 刘琪, 罗平, 董仕节, 等. TiB₂-TiC 复相涂层点焊电极焊接镀锌钢板失效过程分析[J]. 材料热处理学报, 2015(8): 198-202.
- LIU Q, LUO P, DONG S J, et al. Failure Analysis of Electrodes Coated with TiB₂-TiC Composite during Spot-welding of Galvanized Steel Plates[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015(8): 198-202.
- [13] 杨李安卓, 董仕节, 罗平, 等. 铜电极表面电火花沉积 ZrB₂-TiB₂ 复相涂层[J]. 材料热处理学报, 2015(5): 167-171.
- YANG L A Z, DONG S J, LUO P, et al. ZrB₂-TiB₂ Composite Coating on Surface of Copper Electrode by Electrospark Deposition[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015(5): 167-171.
- [14] LUO P, DONG S J, YANG L A Z, et al. Electrospark Deposition of ZrB₂-TiB₂ Composite Coating on Cu-Cr-Zr Alloy Electrodes[J]. International Journal of Surface Science & Engineering, 2016, 10(1): 23-31.
- [15] 罗成. 点焊电极表面电火花沉积 TiC、TiB₂ 涂层结构和性能的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- LUO C. Study on the Structure and Properties of TiC、TiB₂ Coating on Spot Welding Electrode by Electro-spark Deposition[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [16] MROZ C. Processing TiZrC and TiZrB₂[J]. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73: 78-81.
- [17] BABU S S, SANTELLA M L, PETERSON W N. Modeling Resistance Spot Welding Electrode Life[J]. AWS Welding Shows, 2004, 56: 1-16.