

Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头组织与性能

翟秋亚¹, 刘帅宾¹, 杨全虎¹, 叶建林², 徐锦锋¹

(1. 西安理工大学, 西安, 710048; 2. 西安优耐特容器制造有限公司, 西安, 710201)

摘要: 针对钽与钢之间因物化性能差异大, 储能焊接头易产生脆性金属间化合物等问题, 依据熔核金属高熵化技术思路, 以等摩尔比的 Ta₂₀Fe₂₀Ni₂₀Cr₂₀Cu₂₀ 合金为熔核目标成分, 依据焊接过程两种母材熔合比折合得到 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂ 中间层合金, 将其用于 Ta1/0Cr18Ni9 的储能焊连接. 结果表明, 熔核金属的高熵合金化可有效地抑制熔核中脆性金属间化合物的形成, Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头形貌完整, 熔核呈规则的杯形, 长径约 0.6 mm, 整体向钢侧发生了偏移. 熔核组织以简单 FCC 固溶体为主相, 兼有少量 BCC 固溶体. 熔核中心凝固组织以细小的等轴晶为特征, 熔核与两侧母材熔合区则形成了平行生长的柱状晶, 熔核区与母材结合良好. 在焊接电压 1 000 V, 电容 500 μ F, 电极力 30 N 工艺条件下, 接头平均抗剪强度 372 MPa.

关键词: 钽; 不锈钢; 储能焊; 高熵熔核; 组织与性能

中图分类号: TG 453+.9

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20200822001

0 序言

钽及钽合金具有高密度、高熔点、耐腐蚀和良好的加工性等性能优点, 是电子工业、化工机械和空间技术发展不可或缺的战略原料, 但是钽材价格昂贵, 在一定程度上限制了其应用^[1]. 钽-不锈钢复合结构既能发挥钽金属的性能优势又可降低生产成本, 在工程领域有着巨大的应用潜力. 然而, 由于钽与钢的物化性质差异大, 要实现两者之间的高强度可靠焊接难度较大^[2-4]. 主要表现为焊接区易产生残余应力和脆性金属间化合物, 如 FeTa, Fe₂Ta, Fe₅Ta₃, NiTa 等, 从而严重恶化接头力学性能和结构件的安全性. 同时, 两种金属的熔点差异较大, 致使直接熔焊方法很难用于钽-钢复合结构的制造, 即便使用激光、电子束等高能焊方法也避免不了接头钢侧的过度熔化及钽侧的欠熔化, 即使勉强形成熔池, 也往往因焊缝的偏移而难以达到焊缝与钽侧母材的有效结合^[5]. 为此, 需要借助新型焊接材料来调控焊缝的冶金反应并改善焊缝的成形性. 杨全虎的钽与钢储能焊试验^[6]与笔者的熔核高熵化机理研究^[7]表明, 高熵合金所引发的焊缝高熵化效应可以有效

地避免熔焊焊缝金属间化合物的形成. 并且电容储能焊属快速凝固焊接方法, 兼具压焊与熔焊冶金结合性能优势, 特别适宜于异种金属的焊接^[8-11]. 文中选用急冷 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂ 中间层合金箔进行 Ta1 与 0Cr18Ni9 薄板电容储能点焊连接, 通过熔核金属高熵化从源头上消除脆性金属间化合物, 促进简单固溶体形成, 以期提升接头的力学性能.

1 试验条件与方法

选用 Ta1 钽板和 0Cr18Ni9 钢板进行电容储能焊连接.

Ta1 板的化学成分 (质量分数, %): W 0.010, Nb 0.050, Mo 0.010, C 0.010, O 0.015, 余量为 Ta; 试板尺寸为 45 mm \times 8 mm \times 0.8 mm.

0Cr18Ni9 不锈钢板的化学成分 (质量分数, %): Cr 17.00 ~ 19.00, Ni 8.00 ~ 10.00, C 0.08, Si 1.00, Mn 2.00, P 0.045, S 0.030, 余量为 Fe; 试板尺寸为 45 mm \times 10 mm \times 1 mm.

焊前用细砂纸打磨去除母材待焊表面的氧化膜, 再经超声波清洗后, 装配成钽板/中间层/钢板搭接接头, 在电容储能焊机上进行点焊连接. 钽侧电极尺寸为 ϕ 2 mm, 钢侧电极尺寸为 ϕ 4 mm, 焊接电压为 900 ~ 1 100 V, 电容 500 μ F, 电极力 20 ~ 40 N. 接头试样经树脂镶嵌、砂纸打磨、抛光后, 采用

5 g FeCl₃ + 50 mL HCl + 50 mL H₂O 腐蚀液浸蚀 8 ~ 10 s, 用热风吹干备用. 用 OlympusGX-71 金相显微镜观察接头形貌, JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察接头组织和断口形貌, 并进行微区能谱 (EDS) 分析, 用 WE-100 型万能试验拉伸机测试接头的抗剪强度, 并使用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析抗剪断面钢侧熔核的物相组成.

2 中间层合金选择及制备

2.1 中间层合金的设计

中间层合金的选取应综合考虑组元间结构和尺寸相近、性能相似及焊接过程中母材的熔化等因素, 因此熔核中必须含有 Ta 和 Fe, Cr, Ni 四种主元元素. Cu 与 Fe 能无限互溶, 也不生成金属间化合物, 在合金凝固过程中, Cu 元素被排斥到枝晶间区域, 形成富 Cu 的 FCC 结构, 有助于降低合金的脆性. 故熔核金属可设计为 Ta-Fe-Ni-Cr-Cu 多主元高熵合金. 由于高熵合金在等摩尔比混合时具有最大的混合熵, 故选择 Ta₂₀Fe₂₀Ni₂₀Cr₂₀Cu₂₀ 高熵合金作为熔核的目标成分. 同时, 通过预试验发现, 在钽/钢储能焊过程中, 钢熔化量较多, 而钽熔化量较少, 因此在设计中间层合金时可以不添加 Fe 元素, 其它元素按熔合比进行折合, 最终确定的适用于钽/钢储能焊中间层合金成分 (原子分数, %) 为 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂.

2.2 中间层合金制备

使用纯度为 99.99% 的高纯金属, 在真空电弧炉中熔制 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂ 钎扣合金锭, 样品质量约 5 g, 随后采用单辊法制备成厚度 80 ~ 100 μm、宽度 8 ~ 10 mm、长度 0.1 ~ 1 m 的合金箔.

3 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头组织与性能

3.1 接头的微观组织

3.1.1 接头的宏观形貌

图 1 为储能焊接头整体形貌. 熔核形貌规则完整, 呈杯形, 整体向钢侧发生了偏移, 长径约 0.6 mm. 熔核组织致密, 无夹渣、气孔等常见焊接缺陷.

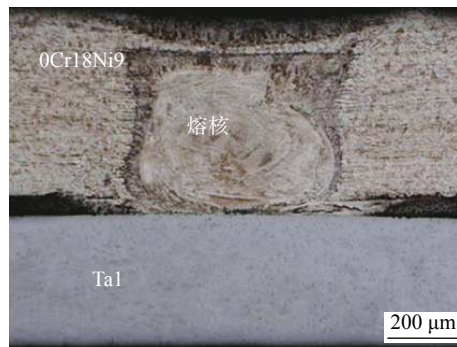


图 1 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 接头形貌
Fig. 1 Morphology of Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 joint

3.1.2 熔核的相组成

图 2 为试验测定的熔核金属 XRD 图谱. 可以看出, 熔核金属的晶体结构主要为 FCC 和 BCC 的简单固溶体. 根据吉布斯自由能公式: $G_{\text{mix}} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}$, 当系统的混合熵变大于合金元素间生成化合物的熵变时, 系统的自由能低于形成化合物的自由能, 则合金中元素偏析的趋势就较小, 使得合金中固溶体相先形成, 从而间接减小了金属间化合物或其它有序相生成的可能性. 这说明, 以 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂ 合金作为中间层, 通过熔化的界面母材与中间层合金的相互熔合, 熔核化学成分向 Ta₂₀Fe₂₀Ni₂₀Cr₂₀Cu₂₀ 多主元合金发生了转化, 经快速冷却凝固形成了高熵熔核, 有效地避免了金属间化合物的形成.

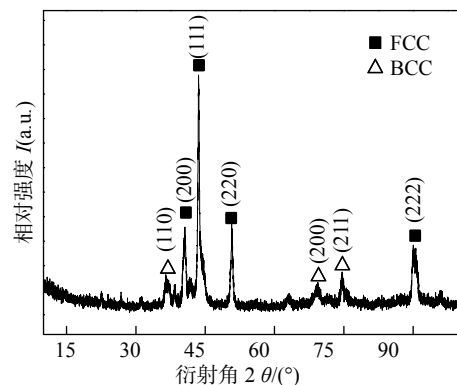


图 2 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊熔核 XRD 分析
Fig. 2 X-ray pattern analysis of Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 CDW nugget

3.1.3 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 接头组织

图 3 为用 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂ 中间层合金获得的钽/钢储能焊接头熔核横截面整体形貌及局部放大. 其中, 图 3 中 A 区为熔核与 0Cr18Ni9 钢熔合区组织. B 区为熔核、Ta1 钽母材和 0Cr18Ni9 不锈钢母材三区结合处组织. 在钽-钢以往的焊接中, 钽/钢结合界面易于产生金属间化合物, 进而产生裂纹等缺陷, 试验中焊接接头未出现明显的金属间化合物和焊

接裂纹,这主要归功于该区中简单固溶体的形成,其对脆性金属间化合物的形成起到了一定的抑制作用. C 区为熔核与钽侧结合界面的微观组织. D 区和 E 区为 C 区局部放大. 可以看出,熔核与钽侧结合区宽度约 2~4 μm,从钢侧向熔核出现了分区过渡结构,在靠近钽侧处形成了一薄层等轴晶区 (I 区),如图 3 中 D 区所示. 与等轴晶区相毗邻的区域为柱状晶区 (II 区),如图 3 中 E 区所示. 这主要与靠近母材处散热快,激冷作用强,温度梯度大有关. 另外,由于钢板的冷却速率大,形核率高,近钢侧熔核晶粒更加细小,熔合区窄约 1~2 μm,如

图 3 中 A 区所示.

图 3 中各点能谱分析结果见表 1. 1~3 点分别位于 Ta1 和熔核边界处、钽母材和熔合区. 各主元含量基本在 5%~35% 之间. 测点 4 位于近熔核钽侧母材上, Ta 含量最多, Ni 和 Cu 元素含量较少. 由 XRD 结果可知,熔核中没有金属间化合物产生. 这主要与储能焊快速熔化、快速冷却、快速凝固和溶质截留效应显著增强有关,因而形成了 BCC 结构的 Ta 的固溶体 (Ta). 测点 5 位于在熔核靠近 Ta1 侧界面反应区,平均厚度约为 2 μm,此处含有较多的 Ta 元素,由于该侧靠近 Ta1 钽母材,较多

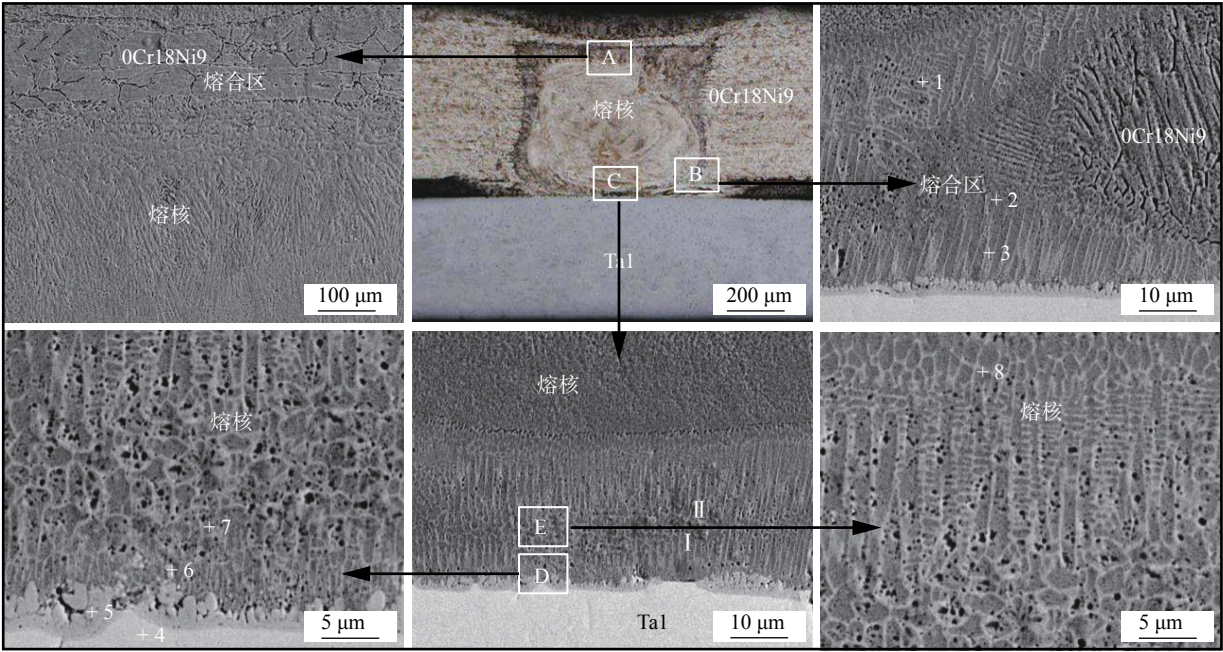


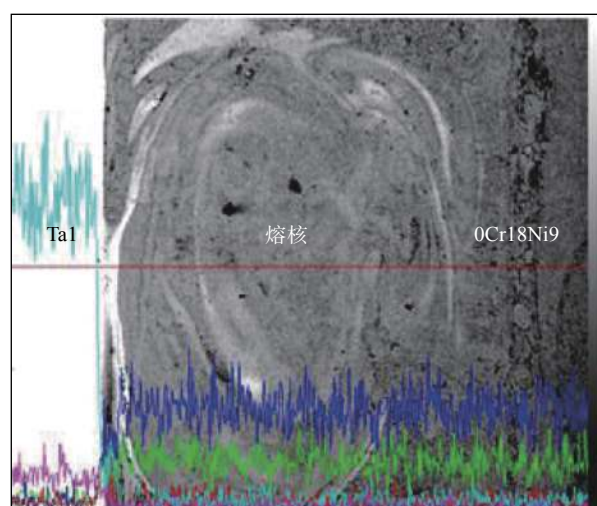
图 3 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头的微观组织
Fig. 3 Microstructure of Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 CDW joint

表 1 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头 EDS 结果 (原子分数, %)
Table 1 EDS results of Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 CDW joint

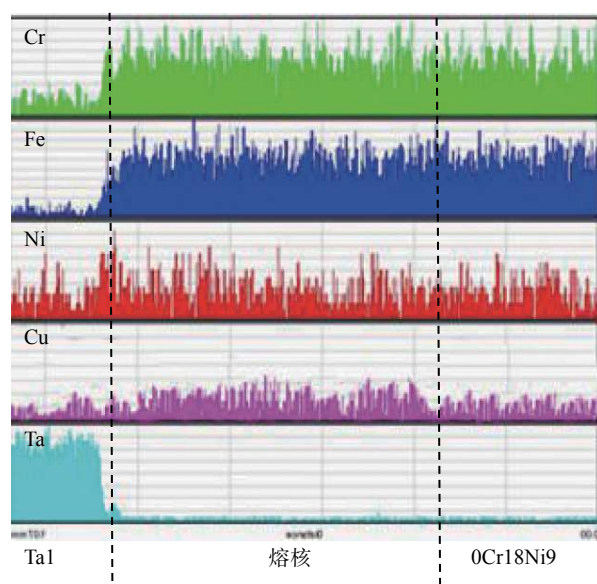
位置	Ta	Fe	Cr	Ni	Cu
1	5.54	44.62	20.31	25.63	3.90
2	8.53	36.87	25.23	19.42	9.39
3	20.15	18.87	21.65	27.01	12.32
4	93.24	0.31	0.91	2.56	2.98
5	52.99	4.89	9.74	19.11	12.27
6	24.66	17.77	19.76	27.82	10.59
7	7.19	36.37	19.93	28.26	8.26
8	2.32	45.78	22.14	24.37	5.39

的 Ta 从母材向熔核中扩散溶入, 因而测点 5 所在区域组织可能为 Ta, Cu, Ni 的固溶体. 点 6 位于细长网状相上, 所有的合金元素原子分数均在 5% ~ 35% 之间, 故也形成了由 (Ta, Fe, Ni, Cr, Cu) 固溶体组成的高熵合金. 另外, 除 4, 5 两点外, 其它区域元素范围基本在高熵合金成分范围 (5% ~ 35%), 熔核组织均由简单固溶体组成, 具有良好的塑性. 这说明, 母材熔化部分与中间层合金的重新熔合, 最终形成了高熵合金熔核.

为了解各主元在熔核中的分布情况, 对高熵熔核进行 EDS 线扫描分析, 测试结果如图 4 所示: 可以看出, Ta, Fe, Cr, Ni, Cu 各元素在熔核中的分布



(a) 线扫描位置



(b) 元素分布

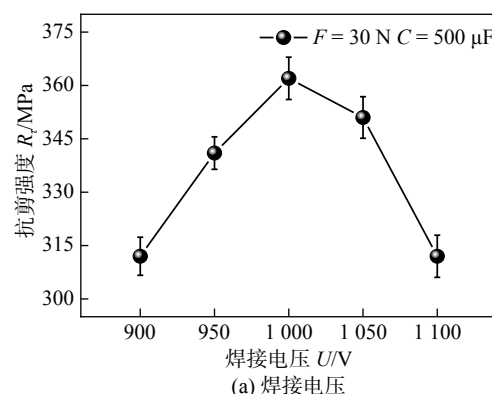
图 4 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头线扫描

Fig. 4 Line scanning spectrums of Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 CDW joint. (a) line scanning position; (b) distribution of elements along 0Cr18Ni9 to Ta1

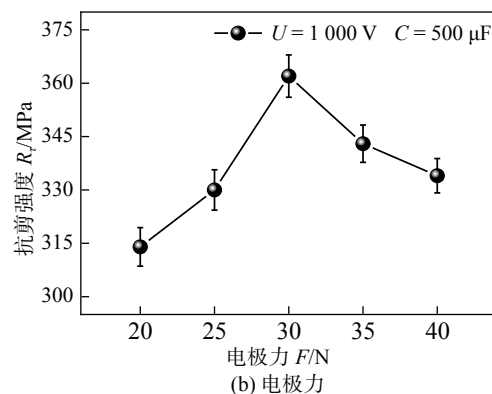
比较均匀. 中间层中的 Cu 元素主要分布于熔核区, 向两侧母材的扩散程度较轻, 仅有少量 Ni 元素和钼中的 Ta 元素发生了有限的原子互扩散. 这与储能焊时间短及高熵合金的迟滞扩散效应, 原子扩散不能充分密切相关.

3.2 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头力学性能

在焊接时间和电容一定情况下, 焊接电压和电极力对接头抗剪强度的影响如图 5 所示. 当电极力一定时, 接头抗剪强度随焊接电压的变化如图 5a 所示, 可以看出, 接头抗剪强度是随着焊接电压先增大后减小, 当焊接电压为 1 000 V 时, 焊接接头的抗剪强度达到最大值为 372 MPa. 根据 $Q = CU^2/2$, 在电容一定条件下, 当焊接电压较小时, 在点焊接触面处产生的热量小, 接头不能达成有效连接. 随着电压的不断增大, 焊点处热量急剧增大 ($Q \propto U^2$), 熔核在此时快速形成并逐渐长大, 当焊接电压达到 1 000 V 时, 抗剪强度达到最大, 继续增大焊接电压, 会使母材加热过于强烈, 接头出现过热、飞溅等现象, 同时熔核中心易产生气孔、裂纹等缺陷, 造成接头力学性能下降.



(a) 焊接电压



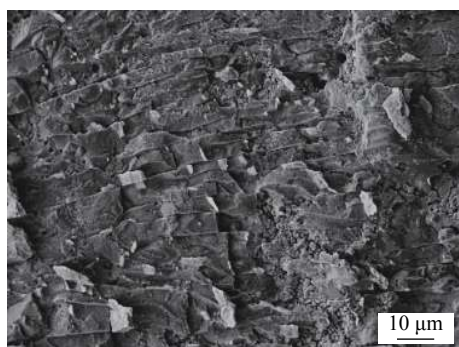
(b) 电极力

图 5 焊接工艺参数对接头抗剪强度的影响

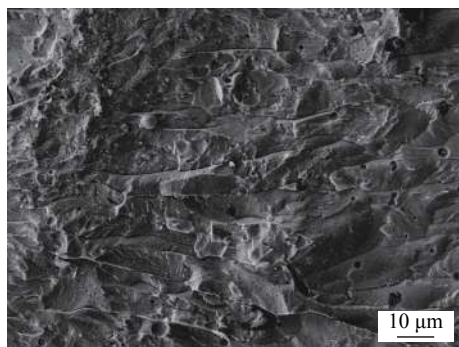
Fig. 5 Effect of welding process parameters on joints shear strength. (a) welding voltage; (b) electrode force

图 5b 焊接电压为 1 000 V, 电容为 500 μF 焊接工艺条件下, 电极力对接头抗剪强度的影响. 可以看出, 在不同的电极力下, 接头抗剪强度则随着电极力的增大呈现出先增大后减小的趋势. 这是因为当电极力较小时, 易产生飞溅, 造成金属流失, 并在熔核内滋生气孔等缺陷, 从而降低接头的力学性能. 相反, 过大的电极力会减小界面接触电阻, 降低焊接热能输入, 使接头强度有所下降.

图 6 为接头剪切断面二次电子像. 其中图 6a 为 0Cr18Ni9 侧断面形貌, 图 6b 为 Ta1 侧断面形貌. 可以看出钢侧断面处有大量的解理台阶, 断面由一系列小裂面组成, 钽侧断面呈河流状花样且有大量的解理台阶, 仅有少许韧窝存在, 说明接头断裂形式以脆性断裂为主.



(a) 0Cr18Ni9 侧断面



(b) Ta1 侧断面

图 6 Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 储能焊接头拉剪断面形貌

Fig. 6 Fracture images of Ta1/Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂/0Cr18Ni9 CDW joint. (a) 0Cr18Ni9 side; (b) Ta1 side

4 结论

(1) 基于熔核金属高熵化思路设计出用于钽/钢薄板储能焊的 Ta₈Ni₃₀Cr₂₀Cu₄₂ 中间层合金, 实现了熔核金属的高熵化, 有效抑制了金属间化合物的形成.

(2) 储能焊熔核以简单 FCC 固溶体为主, 兼有

少量 BCC 固溶体. 接头形貌完整, 熔核呈规则的杯形, 长径约 0.6 mm, 整体向钢侧发生了偏移.

(3) 在焊接电压 1 000 V, 电容 500 μF , 电极力 30 N 工艺条件下, 所得接头抗剪强度达 372 MPa.

参考文献

- [1] 王晖, 张小明, 李来平, 等. 钽及钽合金在工业装备中的应用 [J]. 装备制造技术, 2013(8): 115 - 117.
Wang Hui, Zhang Xiaoming, Li Laiping, *et al.* Application of tantalum and tantalum alloy in industrial equipment[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2013(8): 115 - 117.
- [2] 陈国庆, 张秉刚, 赵宇星, 等. 难熔金属与钢异种材料焊接研究现状 [J]. 焊接, 2014(7): 21 - 25.
Chen Guoqing, Zhang Binggang, Zhao Yuxing, *et al.* Current status of refractory metals and steel dissimilar metal welding[J]. Welding & Joining, 2014(7): 21 - 25.
- [3] 黄本生, 黄龙鹏, 李慧. 异种金属焊接研究现状及发展趋势 [J]. 材料导报, 2011, 15(12): 118 - 121.
Huang Bensheng, Huang Longpeng, Li Hui. Research status and development trend of dissimilar metal welding[J]. Materials Reports, 2011, 15(12): 118 - 121.
- [4] 冯吉才, 王廷, 张秉刚, 等. 异种材料真空电子束焊接研究现状分析 [J]. 焊接学报, 2009, 30(10): 108 - 112.
Feng Jicai, Wang Ting, Zhang Binggang, *et al.* Research status of vacuum electron beam welding of dissimilar materials[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(10): 108 - 112.
- [5] 陈国庆, 张秉刚, 庄元, *et al.* Microstructure and properties of electron beam welded tantalum-to-stainless steel joints[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(5): 914 - 918.
- [6] 杨全虎, 翟秋亚, 徐锦锋, 等. Ta1 与 0Cr18Ni9 薄板的储能焊试验 [J]. 焊接学报, 2019, 30(9): 116 - 121.
Yang Quanhu, Zhai Qiuya, Xu Jinfeng, *et al.* Capacitor discharge welding of Ta1 and 0Cr18Ni9 thin plates[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 30(9): 116 - 121.
- [7] 翟秋亚, 刘帅宾, 杨全虎, 等. Ta1/0Cr18Ni9 薄板储能焊熔核高熵化机理 [J]. 焊接学报, 2020, 41(8): 79 - 84.
Zhai Qiuya, Liu Shuaibin, Yang Quanhu, *et al.* High entropy mechanism of nugget in Ta1/0Cr18Ni9 sheet energy storage welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(8): 79 - 84.
- [8] Xu Jinfeng, Zhai Qiuya, Jiang Yong. Energy-storage welding connection characteristics of rapidly solidified Cu-Co alloy foils[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society China, 2004, 14(4): 785 - 789.

[下转第 86 页]