

异种钢熔合区及其氢分布的研究

施雨湘讲师

张有为高级工程师

(武汉水运工程学院)

(北京冶金部钢铁研究总院)

摘 要

本文探讨了 $\gamma+\alpha$ 异种钢焊接接头的区域划分,熔合区的形成及化学不均匀性,并用氚示踪的自射线照相方法直接观察了异种钢接头的氢分布。结果表明,W.F.Savage关于焊接接头区域划分的新方案也基本适合于异种钢接头;熔合区的形成经历了局部熔化、完全熔化、元素扩散和凝固结晶四个阶段;用该模型计算镍、铬等置换元素在熔合区的理论分布与实测结果比较一致。碳、氢等间隙元素的扩散分布受到活度和陷阱的强烈影响,碳富集在焊缝熔合区,氢(氚)强烈偏聚在实际熔合线,母材熔合区则同时发生贫碳和贫氢现象。氚显示的实际熔合线是宽约 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的厚边界层。

一、序 言

随着现代工业中复合钢板和异种金属连接的大量使用,人们日益重视异种钢焊接接头,尤其是容易发生失效现象的熔合区的研究^[1]。近年来,由于电子显微技术等研究手段的应用,同时配合有效的金相分析方法,以及通过模拟熔合区的化学成分等,使得研究熔合区的工作有了较大进展,并取得了不少成果。

但目前对异种钢焊接接头的区域划分还不够明确,特别是熔合区,实际所指比较含混。研究熔合区形成过程的文献不多,且观点尚不一致。研究熔合区化学不均匀性的文献虽然比较多,但关于碳、氢等间隙元素在熔合区的扩散和分布,由于实验手段尚不理想等原因,至今认识仍不很全面。尤其是氢,目前还只能用油膜法、气相色谱法或电化学方法等作一些间接观察,或者从理论上作一些计算分析,迄今尚未见到有关直接观察的报道。至于实际熔合线,自从W.F.Savage首次提出关于焊接接头区域划分的新方案之后^[2],越来越受到普遍的重视。人们试图能够把实际熔合线单独显示出来加以研究,这显然是很有意义的。但是,仅仅采用普通金相方法来显示似有一定困难,到目前为止,也未见到通过其它途径来单独显示的报道。

本文试图采用金相、能谱和波谱分析的方法,以及利用氢的同位素——氚 (^3H) 示踪的自射线照相法等探讨 $\gamma+\alpha$ 异种钢焊接接头的区域划分、熔合区形成和化学不均匀性,同时对焊接接头氢分布的直接观察以及焊接接头实际熔合线的单独显示等作一些初步尝试,以期获得新的认识。

二、试验方法

本文所研究的异种钢焊接接头均用奥氏体焊条在碳钢或调质高强钢母材上单道堆焊而成,试验材料的化学成分列于表 1。

表 1 试验材料的化学成分 (%)

化 学 成 分		C	S	P	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	N	V	Fe
母 材	45	0.46	0.009	0.015	0.67	0.25	—	—	—	0.009	—	其余
	12Ni5CrMoV	0.12	0.008	0.008	0.63	0.35	0.63	4.60	0.47	—	0.06	其余
	12Ni3CrMoV	0.115	0.010	0.006	0.46	0.23	1.05	2.50	0.24	—	0.06	其余
堆焊金属	Cr18-Ni13	0.048	0.013	0.022	1.40	0.40	18.40	13.06	2.40	0.048	—	其余

堆焊用 S-11 型自动焊机进行,异种钢接头种类和焊接规范列于表 2。堆焊后用钼丝将试样切成 $25 \times 12 \times 8 \text{ mm}$ 大小。

表 2 异种钢接头种类

编 号	接 头 种 类	焊 接 参 数
A	45 + Cr18Ni13	160 A
B	12Ni5CrMoV + Cr18Ni13	26 V
E	12Ni3CrMoV + Cr18Ni13	130 mm/min

金相试样用铬酐电解腐蚀和硝酸酒精腐蚀。供 PSEM-500X 扫描电镜分析的试样只作轻微腐蚀。

自射线照相试样在 155mmHg 氚气压下高温充氚,然后室温放置 24h 以上不同时间,以模拟氢在焊接后的释放、聚集和分布状态。为避免试样制备过程产生表面变形层和残留应力而影响焊接接头的实际氢分布,所有试样都经过电解抛光。试样再经金相腐蚀后放入 -40°C 充有干燥氚气的密封罐中,用微粒核乳胶曝光。曝光时间主要根据试样的

氟射线强度来选择。

三、试验结果

1. 异种钢接头的金相显示

图 1 (图版39) 是 A、B 接头的金相组织一例。具有明显凝固组织的区域不是从异相界面, 而是伸入母材内部从实际熔合线开始的 (图 5)。A 接头伸入宽度大约是 25~30 μm , B 接头大约是 50~65 μm , E 接头比 B 接头略窄一些。

2. 异种钢接头的合金元素分布

图 2 (图版40) 是 A 接头的线扫描分析结果一例。从焊缝到母材, Ni、Cr 浓度单调下降, 其分布曲线呈均匀变化; 而碳的分布曲线却呈不均匀变化, 在异相界面两侧出现波峰和波谷。这种以化学不均匀性为特征的过渡区宽度, 对于 A 接头大致是 60~70 μm 。B、E 接头的 Ni、Cr 分布趋势与 A 接头相同, 但是碳分布绝然不同, 未出现波峰和波谷现象, 而且具有化学不均匀性的过渡区宽度只有 25~35 μm 左右, 比 A 接头的窄得多, 图 3 (图版40) 示出了 B 接头线扫描分析结果的一例。

3. 异种钢接头的氚分布

图 4 (图版39) 是 A 接头的氚自射线照相一例。氚主要聚集在 γ 焊缝, 且隐约可见树枝晶形貌。在 γ 焊缝和 α 母材之间存在一个宽约 25~30 μm 的贫氚区, 一条宽约 2~3 μm 的富氚带和一个宽约 40~50 μm 的氚过渡区。 α 母材中的氚比较少, 其分布也不是均匀的。

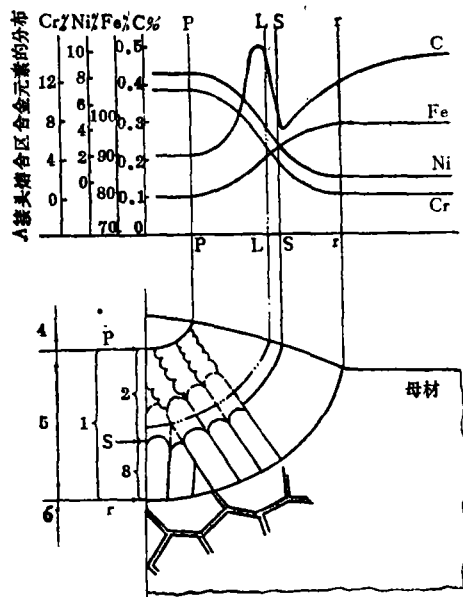
四、讨 论

1. 异种钢接头区域划分探讨

最近, W.F. Savage 提出了同类钢焊接接头区域划分的新方案^[2], 从而给熔合区微观行为的研究等带来了方便。异种钢接头也存在区域划分不明确的问题, 尤其是经常使用的熔合线、熔合区、过渡区等术语, 其所指或含义时有含混。

本文依据图 1、图 2、图 3 等试验结果, 认为 Savage 方案也基本适合于异种钢接头。但考虑到异种钢的焊缝与母材成分差别很大, 过渡区存在特别明显等特点, 本文特建议如图 5 的接头各区域划分方案。即将实际熔合线与化学不均匀性边界所围成, 以化学不均匀性为特征的区域称为熔合区。由于异种钢对腐蚀剂敏感性不同, 因而极易显示的异相界面将熔合区分成两部分: 由异相界面与实际熔合线围成的部分具有典型的柱状晶凝固组织, 其成分接近母材, 特称之为母材熔合区。相应地将成分接近焊缝、对腐蚀剂敏感性与焊缝相同的另一部分, 即异相界面与化学不均匀性边界围成的部分称为焊缝

熔合区。如后所述,这两部分的区分给熔合区的分析研究带来了方便。



P-P: 化学不均匀性边界

L-L: 理论液相界面

S-S: 异相界面

r-r: 实际熔合线

本研究划分方案

1. 熔合区 2. 焊缝熔合区 3. 母材熔合区

Savage划分方案

4. 完全混合区 5. 不完全混合区 6. 局部熔化区

图5 异种钢焊接接头各区域的划分

2. 异种钢熔合区的形成

某些文献研究过异种钢熔合区的形成,一般认为它与熔池底部存在滞流层,电弧通过之后熔池金属对近缝区的加热作用,以及合金元素的迁移扩散等因素有关^[1-3],但作细致综合分析的却比较少。

本文试以图6说明熔合区的形成过程,同时为后面对熔合区元素扩散的理论计算建立简化模型。在图6 a) 状态下,电弧热源直接作用于熔池,熔化的焊条和母材金属因激烈对流和搅拌而形成充分混合的熔池金属,又由于热传导,母材局部熔化区也开始形成。电弧前移,线能量减少,但熔池仍处于过热状态,故仍有一部分热量加热局部熔化区并使其一部分完全熔化后形成母材熔化区。由于此时的熔池过热度已经下降,且电弧已不直接作用,因此,搅拌和对流作用剧减,熔池底部形状基本形成,以致熔池金属能够同母材熔化金属不混合而共存。决定熔合区化学不均匀性的元素扩散正是此刻通过二者液相界面开始进行的。这就是图6 b) 所示状态。在随后的冷却过程中,首先是母材熔化区的温度迅速下降,开始联生结晶过程。由于一般合金元素的液相扩散系数 D_M^L 比固相扩散系数 D_M^S 大好几个数量级,因此可以忽略固相扩散(间隙元素的 S_M 比较大,故不能忽略)。所以,对于元素分布的线扫描分析结果大致就是熔合区结晶瞬间,元素在液相中的最终分布。这一状态如图6 c) 所示。

综上所述,母材熔合区是未经熔池混合的母材熔化区经历局部熔化、完全熔化、元素扩散和凝固结晶四阶段所形成。经熔池混合的焊缝熔合区主要是元素扩散所形成。因

此,在相同热规范下,母材熔合区的宽度主要取决于母材熔化特性。母材局部熔化温度越低,其母材熔化区越宽,最终形成的母材熔合区也越宽。焊缝熔合区的宽度则主要取决于元素扩散推动力。焊缝与母材的化学成分差别越大,浓度梯度越大,扩散驱动力也越大,焊缝熔合区越宽。以上分析讨论可以圆满地解释本文的实验结果。同为Ni-Cr-Mo钢局部熔化温度较低,所以B、E接头的母材熔合区比A接头的宽得多。但是,B、E接头的焊缝与母材成分差别比A接头的小,因此,B、E接头的元素扩散过渡区却比A接头的窄得多。(比较图1的a)与b)以及图2与图3。)如果单纯用滞流层、熔池的加热作用和元素扩散等孤立观点,显然是无法解释上述试验现象的。

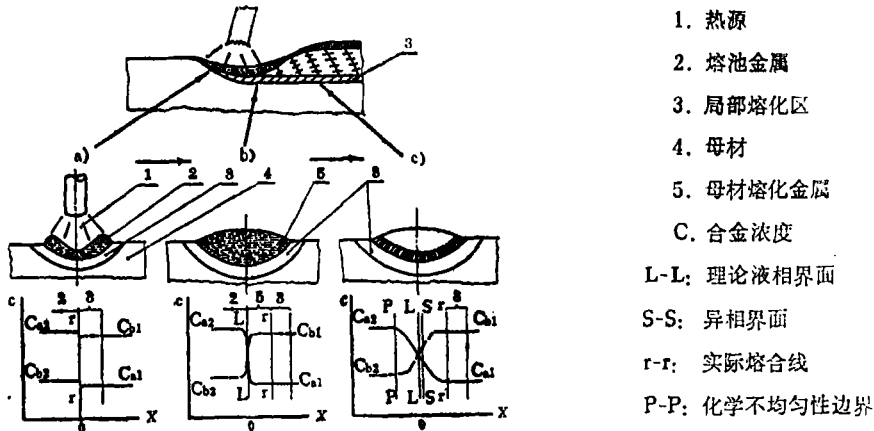


图6 异种钢焊接接头熔合区形成过程示意图

3. 异种钢熔合区化学不均匀性分析

利用图6模型可以对异种钢接头熔合区化学不均匀性的形成过程分析如下。

(1) 置换元素的扩散分布

在图6a)的初始条件和边界条件下,由一维Fick扩散方程,可以解得 t_s 后元素在熔合区(假定为二元合金系统)的浓度分布 $c(x, t)$ 是^[1]:

$$\frac{c(x, t) - C_{a1}}{C_{a2} - C_{a1}} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (1)$$

现以A接头为例,讨论Ni在液态Fe中的扩散。假定熔合区温度是1350℃,由(1)式求得 $t=0.1, 0.2, 0.3s$ 的Ni分布曲线如图7。其中实测点是图2b)实测结果。显然, $t=0.2s$ 的理论曲线与实测结果吻合较好。因此,熔合区的液相存在时间在本实验条件下大致是0.2s,这与一般估计值比较一致。如果不是液相扩散,而是固相扩散,那么在相同温度下要获得相同分布,计算得到固相扩散时间 $t \approx 2.3h$ 。这显然不能

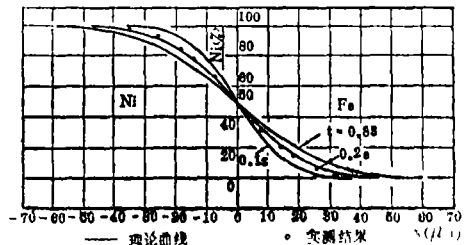


图7 Ni在液态Fe中扩散的浓度分布

成立, 熔合区的高温存在时间根本不可能这么长。这就较好地说明熔合区的化学不均匀性主要是元素液相扩散的结果, 因而实测的置换元素分布的确如前所述, 是熔合区结晶瞬间的最终液相分布。这又在一定程度上佐证了本文提出的异种钢熔合区形成四阶段模型大致是适当的。

(2) 间隙元素的扩散分布

碳、氢等间隙元素在熔合区的迁移扩散比 Ni、Cr 等置换元素更为复杂, 一方面由于扩散激活能较低, 固相扩散已不能忽略; 另一方面扩散驱动力已不简单的仅是浓度梯度, 还要受活度的较大影响, 以致常常发生上坡扩散现象。如图 2a) 的碳分布就是典型一例, 即在焊缝熔合区发生增碳现象, 而在母材熔合区发生贫碳现象。虽然用活度理论已能较好地解释这种由上坡扩散引起的熔合区增碳和贫碳现象, 但是关于碳迁移扩散发生时期这一更具体而重要的问题至今还不甚明确。

本文利用文献〔3〕的方法, 得到焊接热循环下, 元素在熔合区的浓度分布是:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi L t}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\lambda) \exp \left[-\frac{(x-\lambda)^2}{4L t} \right] d\lambda \quad (2)$$

式中

$$\overline{L t} = \int_0^t L(t) dt \quad (3)$$

从 (2)、(3) 式解得由浓度梯度决定的只考虑液相扩散和同时考虑高温 ($\geq 900^\circ\text{C}$) 固相扩散的熔合区碳分布曲线如图 8 I、II。图中还给出 A 接头的碳分布实测曲线 III。从图可见, 理论曲线与实测曲线不符。有理由认为, 这种差异是理论计算只考虑了浓度, 未考虑活度造成的。因此, 分析其差异有助于了解活度的影响, 并为确定碳迁移扩散发生时期提供依据。

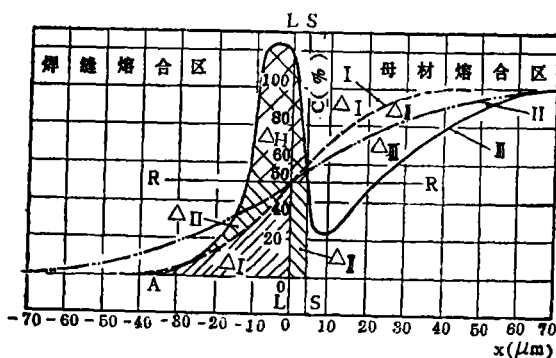


图 8 熔合区碳的理论分布与实测结果的比较

I: 液相扩散理论曲线 II: 考虑 900°C 以上固相扩散的理论曲线 III: 实测曲线

ΔI : 液相扩散的碳迁移量 ΔII : 考虑 900°C 以上固相扩散的碳迁移增量

ΔIII : 900°C 以下的碳迁移量 ΔN : 活度引起的碳迁移量

$\Delta = \Delta I + \Delta II + \Delta III$: 碳迁移总量

1) 曲线 I 和 II 在 A 段重合说明碳向焊缝迁移的最大宽度决定于液相扩散, 其扩散推动力是浓度梯度, 活度尚不大起作用。

2) 由浓度梯度推动的扩散, 其碳分布极限位置是 R-R。因此, 焊缝熔合区内由曲线 II 与 R-R 围成面积 ΔH 所表示的碳迁移量就应当是浓度梯度以外的原因, 即活度梯度推动的结果, 它大致占碳迁移总量 Δ 的 43% 左右 ($\Delta H / \Delta \approx 43\%$)。由此可见, 活度对碳迁移的影响是很大的。

3) ΔI 是液相扩散的碳迁移量, ΔII 是考虑 900℃ 以上的固相扩散时所增加的碳迁移量, 二者之和 ($\Delta I + \Delta II$) 大致等于焊缝熔合区内曲线 II 与 R-R 以下所围面积所表示的碳迁移量。而后者正是浓度扩散所能达到的最大碳迁移量。因此, 这反映出一种临界状态, 即碳迁移如果继续进行, 就将发生上坡扩散, 其推动力当然是活度梯度。而本试验表征这一临界状态的温度 900℃ 左右很接近 Cr-Ni 奥氏体焊缝的碳化物固溶温度。因此可以认为, 上坡扩散是熔合区冷却到焊缝碳化物固溶温度附近时开始的。图中 ΔII 是 900℃ 以下的碳迁移量, 它大致等于 ΔH , 这对以上分析又是有力佐证。

综上所述, 碳在熔合区的扩散发生时期主要与焊缝碳化物固溶温度有关, 高于该温度是浓度扩散期, 它决定碳向焊缝迁移的最大宽度; 低于该温度是上坡扩散期, 它决定熔合区的增碳贫碳程度。因此, 对于 $\gamma + \alpha$ 异种钢接头, 减小焊缝和母材的碳浓度差可以缩小碳宽度; 减小碳活度 (活度系数) 差可以减轻上坡扩散程度, 缓和增碳贫碳现象; 若同时控制浓度和活度差, 就可以减少甚至避免熔合区发生碳迁移。A 接头与 B、E 接头熔合区碳分布的绝然不同 (比较图 2 a) 与图 3 a)) 正是一个很好的例证。

4. 异种钢接头氢分布探讨

研究熔合区的氢分布比碳更为困难, 因为目前还不能十分有效地直接观测氢。近年来, 用氢的同位素——氚 (^3H) 示踪的自射线照相法正在发展成为一种研究钢中氢行为的重要手段^[4]。本文试用这一方法直接观察异种钢接头的氢分布, 探讨其分布特征、熔合区氢陷阱效应和焊接氢裂纹形核的可能机制。

(1) 异种钢接头的氢分布特征

图 4 的自射线照相结果表明, 异种钢焊接接头氢分布的主要特征是不均匀性。氚聚集在 γ 焊缝和实际熔合线, 其次是局部熔化区。母材熔合区和局部熔化区以外的母材中, 氚分布较少。同时, 氚在各个区域内的分布也不是均匀的, 有沿焊缝树枝晶晶界、母材晶界和母材熔合区柱状晶晶界偏聚的趋势。不过, 区域内部的不均匀性不如接头各个区域之间的那样明显。

试验还表明, 在室温放置不同时间的试样所获得的接头氚分布, 除了在偏聚程度上有些差异外, 其不均匀性分布的趋势不变。有些间接观察结果也曾指出过类似现象^[5]。这都充分说明, 焊接接头氢分布的不均匀性是形成接头材料在焊接热循环和应力应变条件下自身固有的一种属性。而直接观察和间接观察的一致性又说明用氚示踪的方法研究实际接头的氢分布是可行的。

(2) 异种钢接头的氢陷阱效应

γ 焊缝与 α 母材在氦浓度分布上的显著差异, 可以用它们在氢溶解度和扩散系数上的显著差异来说明。 γ 的氢溶解度大, 而且扩散系数小, 因此, 在相同放置时间内释放的氦也少, 当然分布的氦浓度也高。

同在 α 相的母材熔合区、实际熔合线、局部熔化区和母材基体的氦浓度差异同样是因为它们各自在氢溶解度和扩散系数上存在差异的缘故。但是, 它们的差异不象 γ 焊缝和 α 母材系起因于相结构不同, 而是起因于氢陷阱效应不同。氢陷阱效应的强弱可以用室温放置下氦浓度衰减的快慢(难易)程度来评定^[6]。衰减慢(难)的陷阱, 表明它同氢的相互作用能大, 故属高能陷阱; 反之, 则是低能陷阱。试验结果表明, 甚至在室温放置几十天之后, 实际熔合线的氦浓度仍无明显衰减, 可见, 实际熔合线是一个高能陷阱区, 具有强烈的氢陷阱效应。熔合线的这一特点显然与其空位等缺陷密度高, 且存在应变集中等因素有关。紧靠实际熔合线的局部熔化区, 其氢陷阱效应虽不象熔合线那样强烈, 但比母材要强, 因此分布有一定浓度的氢。引人注目的是, 母材熔合区却是一个贫氢区, 并正好与该区贫碳相对应。这可能与该区最早结晶杂质少, 胞晶间多为致密固相连接, 加之碳浓度低, 故氢陷阱效应很弱, 以致在放置期间氦已基本释放有关。

单独显示出实际熔合线是一个令人十分感兴趣的问题, 但至今未见到有关这方面的报道。本文利用氢陷阱效应单独显示的实际熔合线是一个宽约 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的特殊的厚边界层, 从其捕氢效应和焊接本身的急冷条件考虑, 它很可能具有类似过冷液体的原子排列, 因而表现为具有高的空位浓度等缺陷。

(3) 焊接接头氢裂纹形核机制探讨

关于焊接接头的氢裂纹扩展机制已有大量的试验和理论研究^[2], 但是, 讨论裂纹形核机制的不多。有不少文献指出, 氢陷阱

(尤其是高能陷阱) 常常是潜在的氢裂纹源。本文又依据自射线照相结果, 以及焊接氢裂纹的一系列特征, 认为其裂纹形核过程可能如图 9 所示, 即当焊缝中的氢向母材扩散时, 将优先被高能陷阱捕捉, 其次是低能陷阱。一旦陷阱捕捉的氢的浓度达到一定临界值, 邻近的高能陷阱将经由低能陷阱相互连接而以形核能最小的方式完成裂纹形核过程。用这一形核过程可以较好地解释焊接接头中的氢裂纹为什么容易产生在熔合线、局部熔化区和缺陷处, 常常沿着马氏体板条界面和原奥氏体晶界扩展, 多数为多裂源的相互串集, 以及在较低的拉应力作用下仍能产生等一系列特征。

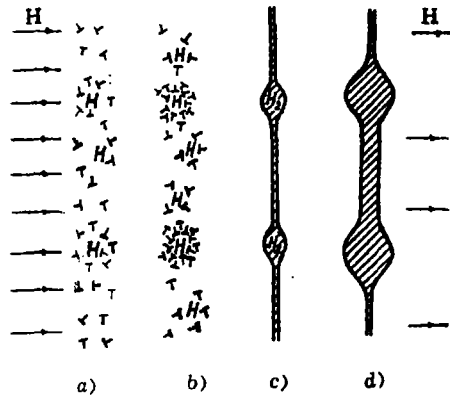


图 9 焊接接头氢裂纹形核过程示意图

五、结 论

1. W.F. Savage 关于焊接接头区域划分的新方案也基本适合于异种钢接头。本文

考虑到异种钢接头本身的特点, 建议将实际熔合线与化学不均匀性边界所围成区域称为熔合区, 异相界面又将其分成焊缝熔合区和母材熔合区两部分。

2. 异种钢接头熔合区的形成经历了局部熔化、完全熔化、元素扩散和凝固结晶四个阶段。在相同热规范下, 母材熔合区的宽度主要取决于母材熔化特性, 而焊缝熔合区的宽度主要与焊缝和母材化学成分的差异有关。

3. 熔合区化学不均匀性的形成主要是合金元素液相扩散的结果。

4. 碳在熔合区迁移扩散的发生时期与焊缝的碳化物固溶温度密切相关, 高于该温度是浓度扩散期, 低于该温度发生上坡扩散。同时控制焊缝和母材的浓度与活度差, 就有可能避免异种钢熔合区发生碳迁移。

5. 异种钢接头的氢分布特征是不均匀性, 氢聚集在 γ 焊缝和实际熔合线, 其次是局部熔化区, 母材熔合区发生贫氢现象。

6. 氚显示的实际熔合线是一个宽约 $2\sim 3\mu\text{m}$ 的特殊的厚边界层。

7. 用高能陷阱经由低能陷阱相连接的氢裂纹形核过程可以说明焊接氢裂纹的一系列特征。

(1984年12月21日收到)

· 本研究得到冶金部钢铁研究总院杨师信、中国科学院金属研究所尹万全、原子能研究所陈庆望等同志的大力协助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Ikawa H. et al.: IIW Doc., IX-785-72.
- [2] Savage W. F. et al.: 《Welding Journal》, 55 (1976), №9, P260s~268s, 276s~284s; №11, P368s~376s; №12, P400s~407s.
- [3] 井川博等: 《溶接学会志》, 43 (1974), №2, P162~173; №3, P247~259; №7, P650~660.
- [4] Toy S. M. et al.: 《Corrosion》, 26 (1970), №7, P200.
- [5] Петров Г. Л., Миллион А.: 《Сварочное производство》, (1964), №10, P1~6.
- [6] Asaoka T. et al.: 《Corrosion》, 34 (1978), №2, P39~42.

STUDY ON FUSION ZONE OF DISSIMILAR STEEL JOINTS AND THEIR HYDROGEN DISTRIBUTION

Lecturer Shi Yuxiang

(Wuhan Institute of Water Transportation Engineering)

Senior Engineer Zhang Youwei

(Central Iron and Steel Research Institute of M.M.I., Beijing)

Abstract

In this paper the division of zones, the formation of fusion zone and the chemical inhomogeneity in $\gamma + \alpha$ dissimilar steel joints are discussed. The hydrogen distribution in dissimilar steel joints was directly observed by a tritium-labelled autoradiograph. The activity and trap strongly affect the diffusion and distribution of interstitial elements (carbon, hydrogen, etc.) in the fusion zone. Carbon segregates in the fusion zone of weld metal, and hydrogens accumulate in the true fusion line. The phenomenon of the lack of carbon and hydrogen occurs in the fusion zone of base metal. The true fusion line labelled by tritium is a heavy boundary layer of about $2 \sim 3 \mu\text{m}$ in width.