

冶金电化学对埋弧焊接过程中氧迁移的影响

王光耀¹, 杜汉斌¹, 叶平¹, 李晓泉²

(1. 上海汽车集团股份有限公司汽车工程研究院, 上海 200437;

2. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212003)

摘 要: 对五种自制焊剂进行了正反极性的埋弧焊接, 利用 LECO 氧分析仪测定熔滴的含氧量。结果表明: 直流正接条件下熔滴的含氧量明显高于直流反接, 且这一趋势随着熔渣碱度的增大而增大, 间接证明了焊接电弧阴极和阳极熔渣/液态金属界面存在冶金电化学作用。进一步分析显示, 在焊接参数一定的条件下, 熔渣中氧离子浓度是影响熔滴阶段金属电化学增氧的关键因素。

关键词: 冶金电化学; 碱度; 氧离子浓度

中图分类号: TG401

文献标识码: A

文章编号: 1000-3738(2006)03-0020-03

The Influence of Metallurgical Electrochemical Reaction on Oxygen Transfer in Submerged Arc Welding

WANG Guang-yao¹, DU Han-bin¹, YE Ping¹, LI Xiao-quan²

(1. Automotive Engineering Academy of SAIC, Shanghai 200437, China;

2. Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

Abstract: Five different experimental welding fluxes were used in SAW(submerged arc welding) of both positive and negative polarity. Analyses for oxygen content of droplet were carried out using a LECO interstitial analyzer. It was found that oxygen content welded in DCEP was higher than in DCEN, and the trend became obvious when basicity index was enhanced. It was indirectly shown that metallurgical electrochemical reaction occurred at the interface between molten slag and liquid metal in the cathode and anode of welding arc. Further analyses showed that when welded in consistent parametera, oxyanion content of slag was the predominant factor influencing electrochemical oxygen pickup at electrode-tip.

Key words: metallurgical electrochemistry; basicity index; oxyanion content

1 引 言

埋弧焊接(SAW)在汽车制造中主要应用于半桥套管、法兰等, 焊接结构的强度直接影响着汽车的安全性能, 焊接时引起的焊缝金属增氧一直是影响焊接接头质量的主要原因。传统冶金学观点认为, 焊缝金属的增氧是由于热化学导致高温化学反应所引起的, 20 世纪 80 年代末, 美国 Blandar、Indacocha、Kim、Olson 和 Polar^[1-5]等根据焊接过程熔渣在高温液态的离子特性, 即熔渣离子理论, 提出由于焊接过程中液态金属与熔渣间存在极小的载流界面以及熔渣对焊接电流的分流效应, 在熔滴生长阶段必然存在极大的钢-渣界面电流, 从而会导致直流焊

接时强烈的电化学作用, 并且用试验证明了这一现象的存在。Liu 也提出熔渣与金属间的这种电化学作用具有与热化学作用等同的重要性^[6]。因此深入研究焊接过程中影响电化学作用的因素及其影响规律可进一步丰富、完善传统的焊接冶金理论。作者对五种碱度不同的焊剂进行了研究, 通过改变电流极性, 测试熔滴金属氧含量, 对埋弧焊接过程中电化学作用进行了分析。

2 试样制备与试验方法

根据液态熔渣中存在离子的观点, 图 1 中在阴阳极发生以下反应:



在直流反接情况下在焊丝尖端熔滴金属作为阳极存在强烈的电化学增氧; 而在直流正接情况下作

收稿日期: 2004-12-02; 修订日期: 2005-01-21

作者简介: 王光耀(1978—), 男, 江苏姜堰人, 助理工程师, 硕士。

为阴极则存在一定的电化学脱氧。当熔滴脱离焊丝穿越弧柱期间,由于熔滴与焊接回路断路,电化学作用停止,待进入熔池后又进行与熔滴生长阶段逆向的电化学反应。

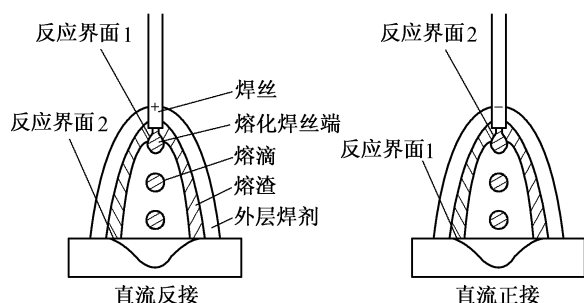


图1 SAW 直流反接和直流正接熔滴过渡示意

Fig. 1 Schematic diagram of droplet transfer in DCEP and DCEN

为研究碱度对熔滴阶段熔渣/液态金属界面电化学反应的影响,试验采用相同条件下直流正、反接法埋弧焊接快速提取激冷态熔滴的方法,以分析熔滴中电化学对氧迁移的影响。试验中所用焊丝为H08A,符合GB 3429—1982,直径为4 mm,其成分(质量分数/%)为:≤0.1C,≤0.03S,0.3~0.55 Mn,≤0.2Cr,≤0.3Ni,≤0.03S,≤0.03P。所用焊剂为自制烧结焊剂,主要成分是矿物粉,粘结剂采用钾钠水玻璃。表1中给出了焊剂编号、成分及碱度。其中: $B_1 = [\omega(\text{CaF}_2) + \omega(\text{CaO}) + \omega(\text{MgO}) + 0.5\omega(\text{FeO}) + 0.5\omega(\text{MnO})] / [\omega(\text{SiO}_2) + 0.5\omega(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.5\omega(\text{MnO})]$; $B_L = \sum \alpha_i M_i$ (α_i 为各氧化物的碱度系数; M_i 为各氧化物的原子分数)。

表1 焊剂成分及碱度

Tab. 1 Chemical composition and basicity index of fluxes

编号	质量分数/%			分子碱度 B_1	离子碱度 B_L
	MgO	CaO	SiO ₂		
L1	10	45	45	1.2	0.6
L2	20	40	40	1.5	1.1
L3	30	35	35	1.9	1.6
L4	40	30	30	2.3	2.0
L5	50	25	25	3.0	2.4

采用通过冷却水的铜板来提取激冷态熔滴(图2),通有冷却水的铜板由于降温快,而且铜与铁的界面张力很大,导致熔滴快速凝固,液态球状被保留到固态,形成无熔池的熔滴金属。将熔滴取出,用砂纸打磨干净并清洗后,利用LECO氧氮联测分析仪TC-436分析熔滴金属氧氮含量。

3 试验结果及分析

测得H08A焊丝原始含氧量(质量分数,下同)

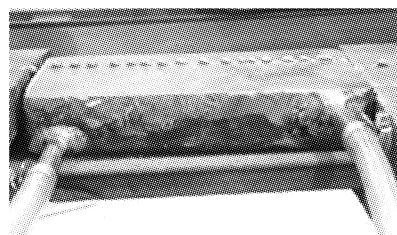


图2 水冷铜板熔滴

Fig. 2 Photo of rapidly cooled droplet

为0.003%,所测熔滴氧含量与焊丝原始氧含量的差即为熔滴的氧增量。由图3可见,在直流正接和直流反接条件下,熔滴的氧含量都有很明显的增大,而对应于每种焊剂,直流反接时金属氧含量总是高于直流正接情形,而且随碱度的增大,这种差异越加明显。在碱度 $B_1=3$ 时,电流反接的氧含量大约是电流正接时的3倍。

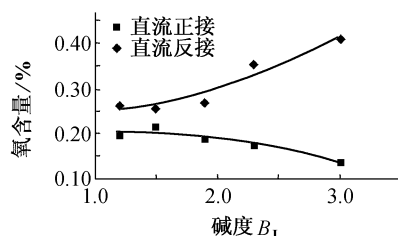


图3 直流正反接时熔滴氧含量随碱度的变化

Fig. 3 Variation of oxygen content in droplet with basicity index in DCEN and DCEP

直流正接时,随着熔渣碱度的增大,熔滴金属氧含量降低,这与传统的熔渣碱度的活性理论是相符的;然而直流反接时,随着熔渣碱度的增大,熔滴金属氧含量却呈上升趋势,与传统的熔渣碱度理论完全相反。这一点可以从冶金电化学观点进行解释,直流反接时,焊丝尖端金属与熔渣界面是回路的阳极,而直流正接时为阴极,分别发生式1和式2反应,熔渣的离子理论将熔渣中自由氧离子的浓度定义为碱度,在低碱度的酸性熔渣中,氧离子往往形成复杂的链状复合离子团,从电极过程动力学角度上讲是不利于电化学反应进行的;反之具有较高氧离子活度的高碱度熔渣却是极其有利于电化学反应的。这说明高碱度在抑制熔渣/液态金属界面热化学作用方面是有利的,但同时在熔滴生长期导致电化学作用方面也是明显的。当电化学作用导致增氧时,高碱度带来的影响与热化学作用是相反的。这种解释也同时说明了随着碱度的提高,直流正接和直流反接条件下熔滴金属氧含量差异增大的试验结果。

直流正反接时焊丝尖端在电流回路中分别是阴

极和阳极,而阳极和阴极的温度是有一定差异的,这里存在一个问题,这种差异造成的热化学作用的不同,对分析是否产生干扰。通过对熔滴金属氮含量的分析发现(图4),这种影响是很弱的,无论是电源极性还是碱度的大小,对熔滴金属含氮量的影响不大。由于氮在熔渣或液态金属中不具备像氧那样的离子特性,因而并没有表现出氧那样的冶金电化学变化趋势,而仅取决于热化学作用的结果,这也从另一角度可以看出直流焊接时冶金电化学作用的效果是存在的。

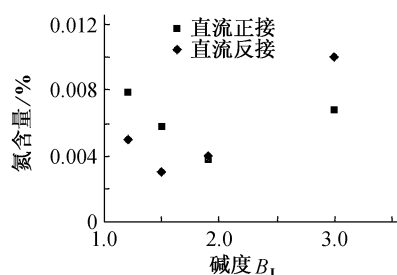


图4 直流正反接时熔滴氮含量与碱度的关系

Fig. 4 Variation of nitrogen content of droplet with basicity index in DCEN and DCEP

4 氧离子浓度对电化学增氧的影响

在焊接参数一定的条件下,熔渣中氧离子浓度势必成为影响 $(O^{2-}) - 2e \rightarrow [O]$ 反应速度的关键因素。高温下(大于 1700°C), $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 三元熔渣中的结构单元为 Ca^+ 、 Mg^{2+} 、 O^{2-} 、 SiO_2 、 CaSiO_3 、 Ca_2SiO_4 、 Ca_3SiO_5 、 MgSiO_4 、 Mg_2SiO_4 、 CaMgSiO_4 、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ 和 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ^[7]。根据熔渣中物质反应的化学平衡关系可得到9个化学反应平衡式,由元素的质量守恒规律,可得到4个关于元素物质量的化学式,经计算简化可得到一个关于 N_1 、 N_2 和 N_3 (分别为熔渣中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 SiO_2 的摩尔数量)非线性方程组,采用matlab对其进行求解,计算出 N_1 、 N_2 和 N_3 ,从而可以求出五种焊剂对应的高温熔渣中氧离子浓度分别为:

$$\begin{aligned} C_1 &= 1.97 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \\ C_2 &= 6.22 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \\ C_3 &= 11.34 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \\ C_4 &= 14.65 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \\ C_5 &= 19.20 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3 \end{aligned}$$

由图5可见,直流正反接时熔滴氧含量的差随

着熔渣中氧离子浓度的增大而增大,而且其增大的趋势随着熔渣中氧离子浓度的增大愈加明显。

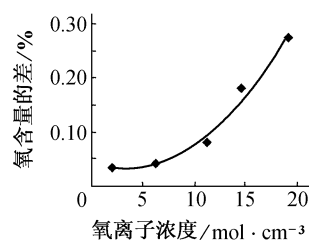


图5 正反接时熔滴氧含量的差与熔渣中氧离子浓度的关系

Fig. 5 Variation of electrochemical enhancement of oxygen content with oxyanion content in flux

事实上,随着碱度的增大,一方面熔渣中复杂聚合阴离子团的减少,有利于氧离子在熔渣中的迁移;另一方面,碱度的增大意味着熔渣中氧离子浓度的增大,这有利于电极反应中扩散传质过程的进行。这两方面作用造成了高碱度熔渣与碱度较低的熔渣相比,必然存在较强的电化学作用。

5 结 论

(1) 高碱度焊剂进行直流SAW焊接时,除传统的冶金热化学作用外,在焊接电弧的阴极和阳极熔渣与液态金属界面存在一定的冶金电化学作用。

(2) SAW直流正极性焊接时,熔滴由于冶金电化学作用导致明显脱氧。

(3) 高温熔渣氧离子浓度对直流SAW焊接冶金电化学作用有着重要的影响,随着氧离子浓度的增加,冶金电化学作用愈加明显,因而电化学对氧迁移的影响愈大。

(4) 基于电化学反应在焊接冶金中的作用,焊接材料的设计及焊接工艺的制订应考虑电化学作用的影响。

参考文献:

- [1] Indacochea J E, Blander M, Shah S. Submerged arc welding: evidence for electrochemical effects on the weld pool[J]. Welding Journal, 1989, 68(3): 77-83.
- [2] Kim J H, Frost R H, Olson D L, et al. Effect of electrochemical reactions on submerged arc metal composition[J]. Welding Journal, 1990, 69(12): 446-453.
- [3] Polar A, Indacochea J E, Blander M. Electrochemically generated oxygen contamination in submerged arc welding[J]. Welding Journal, 1990, 69(2): 69-74.
- [4] Kim J H, Frost R H, Olson D L. Electrochemical oxygen transfer during direct current arc welding[J]. Welding Journal, 1998, 77(12): 488-494.

(下转第26页)

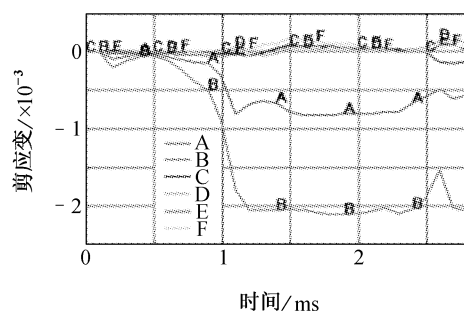


图 8 各单元剪应变

Fig. 8 Shear strains of the elements

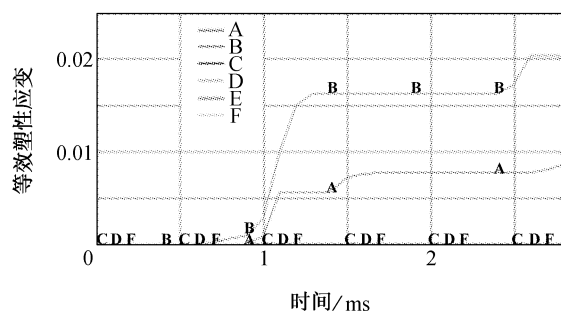


图 9 各单元等效塑性应变

Fig. 9 Effective plastic strains of the elements

对于板料上边涂层界面,研究结果表明,上涂层界面应力应变场的变化与下涂层界面类似,但上涂层界面的应力应变小,下涂层界面受力要严重得多,特别是冲头直接接触的涂层区域,要特别关注。

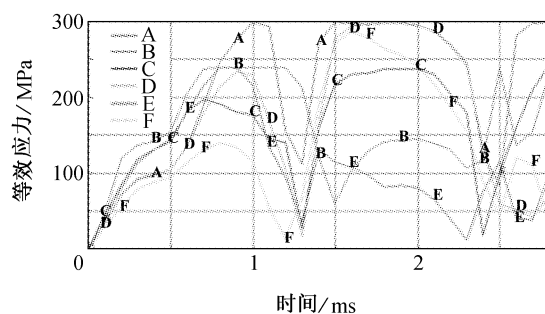


图 10 各单元 von Mises 等效应力

Fig. 10 Von Mises effective stresses of the elements

5 结 论

在冲压过程中,电沉积镍涂层界面上的正应力有拉应力,也有压应力,大小在 $-50\sim 50$ MPa 之间;

剪应力也有正有负,大小在 $-40\sim 30$ MPa 之间。其中与冲头接触的涂层的界面应力大些。在冲压过程中,涂层的变形比相邻基体的变形要大,有的位置还大得多,但相邻位置的涂层与基体的变形表现出了较好的匹配性,涂层与基体的应力场较复杂。

参考文献:

- [1] Ahmaniemi S, Vuoristo P, Mantyla T. Mechanical and elastic properties of modified thick thermal barrier coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 366(1): 175—182.
- [2] Spaepen F. Interfaces and stresses in thin films[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 31—42.
- [3] Mamalis A G, Manolacos D E, Baldoukas A K. Finite-element modeling of the stretch forming of coated steels[J]. J Mater Proc Technol, 1997, 68: 71—75.
- [4] Kim K J, Kim D, Choi S H, et al. Formability of AA5182/polypropylene/AA5182 sandwich sheets[J]. J Mater Proc Technol, 2003, 193: 1—7.
- [5] Zhang S H, Nielsen K B, Danckert J, et al. Numerical simulation of the integral hydro-bulge forming of non-clearance double-layer spherical vessels[J]. Computers and Structures, 1999, 70(7): 243—256.
- [6] Peng Y H, Ruan X Y. Interface deformation characteristics of bimetal forming[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 1998, 8(1): 34—38.
- [7] Hauw B, Dubar L, Oudin J. Improvement of stamping computations by means of the identification of the bulk behaviour of coatings; application to galvanized sheets[J]. J Mater Proc Technol, 1999, 94: 23—29.
- [8] Parisot R, Forest S, Gourgues A F, et al. Modeling the mechanical behavior of a multicrystalline zinc coating on a hot-dip galvanized steel sheet[J]. Computational Materials Science, 2000, 19: 189—204.
- [9] Kim H Y, Hwang B C, Bae W B. An experimental study on forming characteristics of pre-coated sheet metals[J]. J Mater Proc Technol, 2002, 120: 290—295.
- [10] Zhou L Q, Li Y P, Zhou Y C. Numerical analysis of electro-deposited nickel coating in multistage drawing processes[J]. Journal of Engineering Materials and Technology, 2005, 127(4): 233—243.
- [11] 周里群,周益春. 电沉积镍涂层的制备及其抗冲击性能[J]. 材料保护, 2004, (2): 26—27.
- [12] 肖景容,江奎华. 冲压工艺学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.

(上接第 22 页)

- [5] Blander M, Olson D L. Electrochemical effects on weld pool chemistry in submerged arc and D. C. electroslag welding [A]. Proceedings of the international conference on the trends in welding research[C]. Gatlinburg Tenn, 1986. 363—366.

- [6] Liu S. Design details for the development of flux related arc welding consumables[A]. 第十次全国焊接会议论文集[C]. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 2001.
- [7] 张 鉴. 冶金熔体的计算热力学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990.