

AA-TIG 焊表面氧化层成分及形成过程分析

樊 丁^{1,2}, 康再祥¹, 黄 勇^{1,2}, 王新鑫², 瞿怀宇², 刘瑞琳²

(1. 兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050)

摘 要: AA-TIG 焊(arc assisted activating TIG welding)通过焊前采用小电流辅助电弧以 Ar + O₂ 作为保护气体在待焊部位预熔形成表面氧化层,从而引入活性 O 元素改变熔池流动形态使熔深增加. 试验通过改变辅助电弧保护气氛中的氧气流量来获得不同厚度的表面氧化层,分别对表面氧化层进行 EPMA, XRD 分析,并进行热力学计算. 结果表明,表面氧化层中主要以铬、锰、硅的氧化物及其复合氧化物为主,由于电弧力的作用,电弧中心的氧化物被排向电弧边缘区域,最终形成的氧化层中心区域的厚度较两边区域薄,通过热力学计算的氧化层中平均氧含量与 XRD 分析结果相近.

关键词: 不锈钢; AA-TIG 焊; 氧化层成分; 热力学

中图分类号: TG401 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2012)06-0005-05



樊 丁

0 序 言

钨极氩弧焊具有焊接过程稳定,保护效果好,能实现精密及高品质焊接,可获得优质可靠的焊缝等优点而被广泛应用, TIG 焊不足之处是焊接电弧热量分散,钨极载流能力有限,单道焊无法获得较大熔深. 为提高 TIG 焊的效率,20 世纪 60 年代巴顿焊接研究所^[1]首先研究了活性焊接技术 A-TIG 焊(activating flux TIG welding),该方法可大幅提升焊接效率,受到人们广泛关注,为以后多种活性焊接方法的研究奠定了基础.

A-TIG 焊在焊前需要手工涂敷活性剂,难以实现自动化焊接. 为解决这一问题,樊丁等人^[2,3]提出了电弧辅助活性 TIG 焊接方法,即 AA-TIG 焊. 该方法通过辅助电弧在待焊部位制造一道表面氧化层来替代表面活性剂,然后再进行普通 TIG 焊,也可达到与 A-TIG 焊同样的效果. AA-TIG 焊接法相比于 A-TIG 焊接方法,首先省去了活性剂的研制开发以及涂敷工序,同时可实现机器人自动化. 对活性剂增加熔深机理的研究一般认为^[4,5]是电弧收缩与表面张力温度系数改变的作用.

经过多年的研究发现,焊接母材不同时活性剂所起的作用不同,对于铁合金及不锈钢^[6]而言,由

于加入活性剂时熔池金属的表面张力温度系数由负变正,在熔池中形成从熔池边缘向熔池中心以内对流为主的流动形式,引起熔池中心表面的高温金属向中心下方流动从而使熔深显著增加,而对于铝、镁等轻金属及其合金^[7],电弧收缩是其熔深增加的主要原因. 由于 AA-TIG 焊预熔表面氧化层可起到活性剂的作用,且表面氧化层的厚度及成分对 AA-TIG 焊缝形貌有较大影响,因此深入分析表面氧化层成分及形成过程对于理解 AA-TIG 焊熔深增加机理及其应用具有重要意义.

1 试验方法

试验选用的材料是 SUS304 奥氏体不锈钢板材,规格为 150 mm × 80 mm × 8 mm,焊前先用砂纸打磨表面,去除材料表面的氧化膜,直到露出金属光泽为止,然后用酒精擦拭表面,去除表面油污再进行焊接试验.

为研究不同厚度的表面氧化层成分,试验时通过改变辅助电弧保护气氛中氧气的流量来形成不同厚度的表面氧化层,然后对表面氧化层进行金相试样制备,用王水进行腐蚀,在光学显微镜下观察表面氧化层形貌,同时对试样进行 XRD, EPMA 分析,确定氧化层中的物相及各相的分布情况. 焊接时辅助电弧所选用的两组工艺参数如表 1 所示,即只通过改变氧气的流量来改变表面氧化层的厚度.

表 1 辅助电弧工艺参数

Table 1 Specification of assisted arc

编号	电流 I/A	速度 $v/(mm \cdot min^{-1})$	氩气流量 $Q_1/(L \cdot min^{-1})$	氧气流量 $Q_2/(L \cdot min^{-1})$	弧长 L/mm
A 组	70	90	14.5	0.5	3
B 组	70	90	12	3	3

2 试验结果及分析

2.1 AA-TIG 电弧预熔层表面及横截面形貌

用表 1 中的两组参数进行焊接, 所获得的预熔层表面形貌如图 1 所示。图 1a 为氧气流量 0.5 L/min 时预熔层表面形貌, 图 1b 为氧气流量 3 L/min 时预熔层表面形貌, 从图 1 中可以看出, 随着氧气流量的增加, 预熔层表面变宽, 形成氧化物增多, 且氧化物覆盖均匀, 在预熔层表面形成表面氧化层。

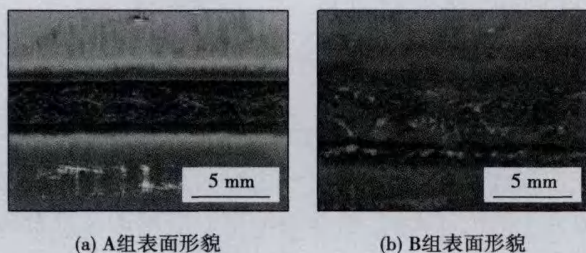


图 1 预熔层表面形貌

Fig. 1 Pre-melting layer surface appearances

图 2 为预熔层横截面形貌, 其中图 2a 为氧气流量 0.5 L/min 时预熔层横截面形貌, 图 2b 为氧气流量为 3 L/min 时预熔层横截面形貌。从图 2 可以看出: 保护气体中氧气流量对预熔层深度影响不大, 均在 0.9 mm 左右, 对预熔层宽度稍有影响。

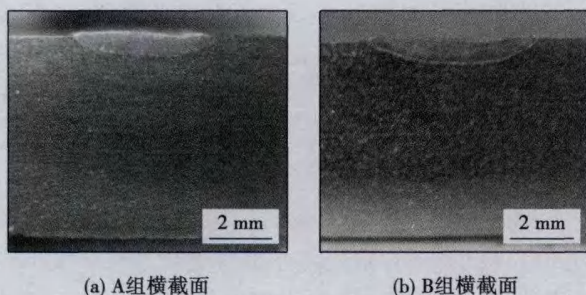


图 2 预熔层横截面

Fig. 2 Pre-melting layer cross-section appearances

2.2 预熔表面氧化层形貌

图 3 为辅助电弧预熔形成的表面氧化层显微组

织, 其中图 3a 为氧气流量 0.5 L/min 时表面氧化层形貌, 图 3b 为氧气流量 3 L/min 时表面氧化层形貌。可见随氧气流量的增大, 氧化层变厚, 且生成的氧化物富集在表面。当氧气流量为 3 L/min 时, 生成的氧化物较多, 部分氧化物未及时浮出表面而形成氧化物夹渣。

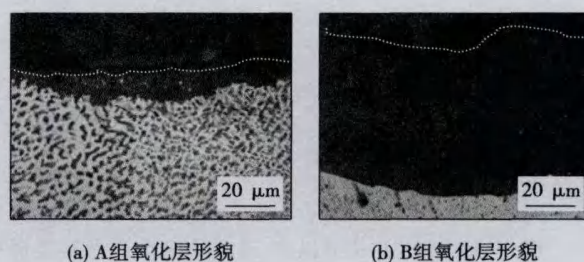
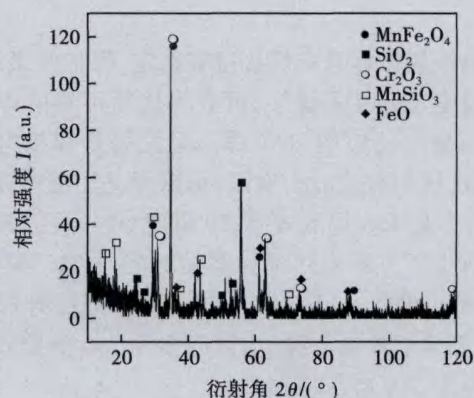


图 3 表面氧化层形貌

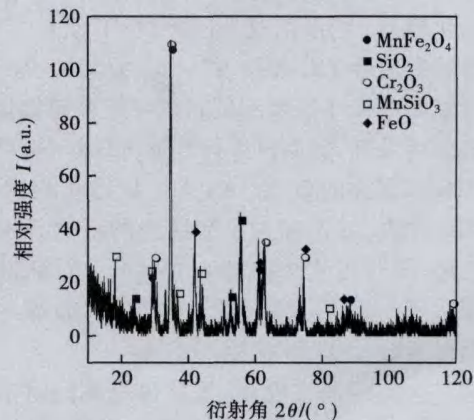
Fig. 3 Appearances of oxide layer on pre-melting surface

2.3 预熔表面氧化层物相分析

图 4 为不同厚度表面氧化层的 X 射线衍射图,



(a) A组氧化层X射线衍射图



(b) B组氧化层X射线衍射图

图 4 表面氧化层 X 射线衍射图

Fig. 4 X-ray patterns of surface oxide layer

其中图4a为氧气流量0.5 L/min时形成氧化层的X射线衍射图,图4b为氧气流量3 L/min时形成氧化层的X射线衍射图。

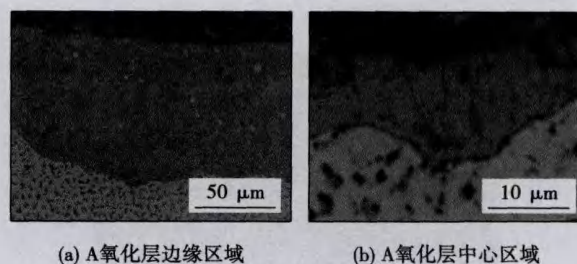
从图4可以看出氧气流量对预熔表面氧化层中氧化物的物相基本没有影响,其中各氧化物均在辅助电弧预熔温度下形成且稳定存在的。辅助电弧保护气氛中氧气流量的不同最终导致氧化层厚度的变化,XRD分析结果表明,不同厚度的氧化层中平均氧含量均在38%左右。

2.4 预熔表面氧化层成分及分布

AA-TIG 焊预熔表面氧化层的形成是氧气通过电弧空间解离形成O原子并与不锈钢表面预熔金属反应形成氧化物的过程。此过程由于受到电弧力的作用,电弧中心形成的氧化物被排向边缘,使表面氧化层表面并不平整,呈现中心薄两边厚的分布。通过对不同厚度表面氧化层的XRD分析结果可知,不同厚度氧化层的物相基本一致,因此以下针对以0.5 L/min时形成的表面氧化层为对象,对氧化层中各种氧化物的分布进行研究。

图5为氧气流量0.5 L/min时形成的预熔表面氧化层在不同区域的背散射电子形貌,图5a为表面氧化层在边缘区域的形貌,厚度约为164 μm ,图5b为表面氧化层在中心区域的形貌,厚度约为17 μm 。从图5中可明显看出氧化层中存在深灰色和浅灰色二种组分的氧化物。熔池中心氧化反应进行的比较剧烈,且部分氧化物在电弧力作用下被排向边缘,而

边缘区域由于温度较低且受电弧力作用较小,氧化物分布比较均匀。



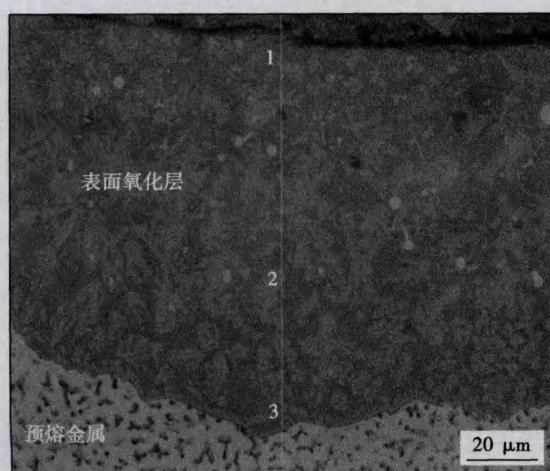
(a) A氧化层边缘区域

(b) A氧化层中心区域

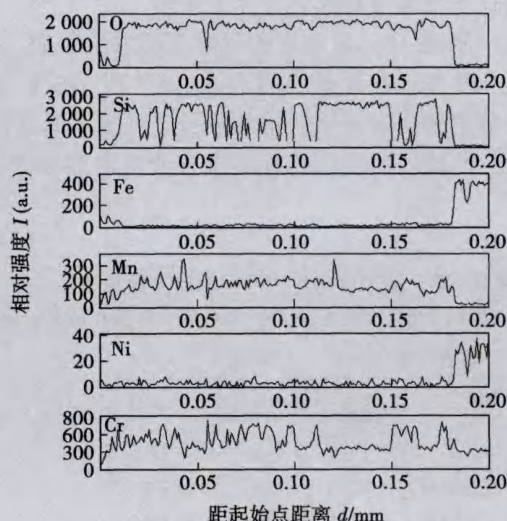
图5 表面氧化层不同区域形貌

Fig. 5 Appearances on different regions of surface oxide layer

采用EPMA对图5a中氧化层进行线扫描分析,确定氧化层成分及分布,线分析区域及结果如图6所示,扫描方向为从1至3。从线分析结果图6b可以看出:氧化层中主要含有Cr,Mn,Si及O四种元素,即氧化层由Cr,Mn,Si三种元素的氧化物及其复合氧化物组成,这与XRD分析结果一致。其中深灰色区域是Cr,Mn,Si三种元素的氧化物及其复合氧化物组成的混合相,浅灰色区域主要是由Cr,Mn二种元素的氧化物组成。由于形成的氧化物不溶于预熔金属中且其密度小而最终上浮到表面。而FeO能溶解于液态金属中,且富集于氧化层与预熔金属界面的预熔金属中,与Si,Mn元素发生了反应。



(a) EPMA线扫描区域



(b) EPMA线扫描结果

图6 表面氧化层线分析

Fig. 6 Line analysis of surface oxide layer by EPMA

图7为采用EPMA对表面氧化层中不同区域的氧化物进行点分析,确定氧化物的组成,分析结果如

表2所示。由EPMA点分析结果可以看出,图7中白亮区域①主要含有Fe和Cr元素,即为铁,铬的氧

化物被还原后夹杂于氧化层中,浅灰色区域②主要为铬的氧化物与锰的氧化物,深灰色区域③主要为铬的氧化物与硅的氧化物。

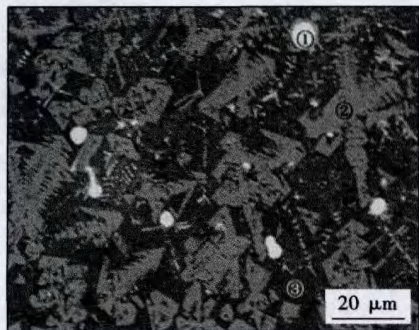


图7 电子探针点分析区域

Fig. 7 Regions of electron probe spot analysis

表2 氧化层中不同区域 EPMA 点分析结果(原子分数,%)

Table 2 EPMA results of different regions of oxide layer

分析区域	O	Si	Mn	Cr	Fe	Ni
①	0.99	1.47	0.92	46.6	49.8	0.19
②	55.73	2.37	8.22	31.4	2.24	0
③	63.1	19.9	4.91	11.81	0.26	0.02

2.5 预熔表面氧化层形成过程分析

AA-TIG 焊预熔氧化层的形成是在辅助电弧温度下进行的,预熔层表面的氧化反应以及预熔金属内部 FeO 被合金元素还原的过程同时都在发生,但可以将这一复杂过程简化为两个阶段。

第一阶段:O 元素与表面预熔金属发生反应,生成的氧化物覆盖在预熔金属表面,该阶段生成的氧化物成分主要决定于不锈钢的成分。氧化层形成过程的第一阶段发生反应的标准吉布斯自由能如表3所示^[8]。

表3 第一阶段化学反应及标准吉布斯自由能

Table 3 Chemical reaction and standard Gibbs free energy in first stage

化学反应	1 800 K 标准吉布斯自由能 ΔG°
$\frac{4}{3}\text{Cr} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$	-106 746.7
$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$	-118 708
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	-140 856
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	-71 248

第二阶段:第一阶段生成的 FeO 由于能溶解于液态金属中故向其中扩散,其它氧化产物(Cr, Mn, Si 三种元素的氧化物)不溶于液态金属中且其密度较小而上浮到表面形成氧化层,阻碍了氧气与预熔

金属的直接反应。该阶段溶解于液态金属中的 FeO 在液态金属中被 Cr, Mn, Si 元素还原,生成的氧化产物向氧化层过渡,使氧化层进一步增厚。氧化层形成过程的第二阶段发生反应的标准吉布斯自由能如表4所示^[8]。

表4 第二阶段化学反应及标准吉布斯自由能

Table 4 Chemical reaction and standard Gibbs free energy in second stage

化学反应	1 800 K 标准吉布斯自由能 ΔG°
$\frac{4}{3}[\text{Cr}] + 2(\text{FeO}) = \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2[\text{Fe}]$	-35 498.7
$2[\text{Mn}] + 2(\text{FeO}) = 2\text{MnO} + 2[\text{Fe}]$	-47 460
$\text{Si} + 2(\text{FeO}) = \text{SiO}_2 + 2[\text{Fe}]$	-69 608

由于辅助电弧电流较小,生成的预熔金属层厚度小于1 mm,且其底部较为平整,可近似认为以上反应发生的温度在不锈钢熔点附近(1 800 K),以上反应的吉布斯自由能公式在该温度下均适用,且 ΔG° 均小于零,两个阶段的反应可自发进行, ΔG° 越小反应越容易进行。根据 XRD 及 EPMA 的分析结果可知,FeO 主要存在于预熔金属中。这说明预熔表面氧化层形成过程中第二阶段的反应物 FeO 未被完全还原,因此认为不存在 Cr, Mn, Si 三种元素与其氧化物之间的氧化还原反应,而 MnSiO₃ 等复合氧化物的形成是因为该反应更容易发生,相当于复合脱氧,生成的复合氧化物易上浮至表面。

对表面预熔金属层进行电子探针线扫描分析,分析区域如图8所示,分析位置从预熔金属表面(不含氧化层)至母材,线扫描结果如图9所示。线扫描分析结果主要显示了氧化层形成过程的第二阶段各元素的消耗量及最终的分布。

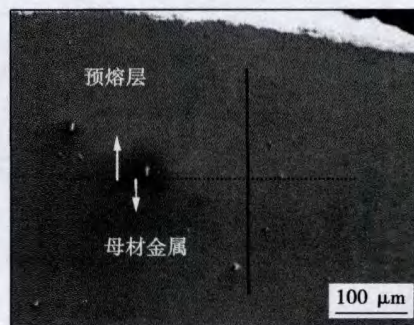


图8 预熔层线分析区域

Fig. 8 Regions of line analysis of pre-melting layer

分析结果表明预熔金属中 Si 元素反应较充分,因其结合氧的能力最强(ΔG° 最小),反应后预熔金

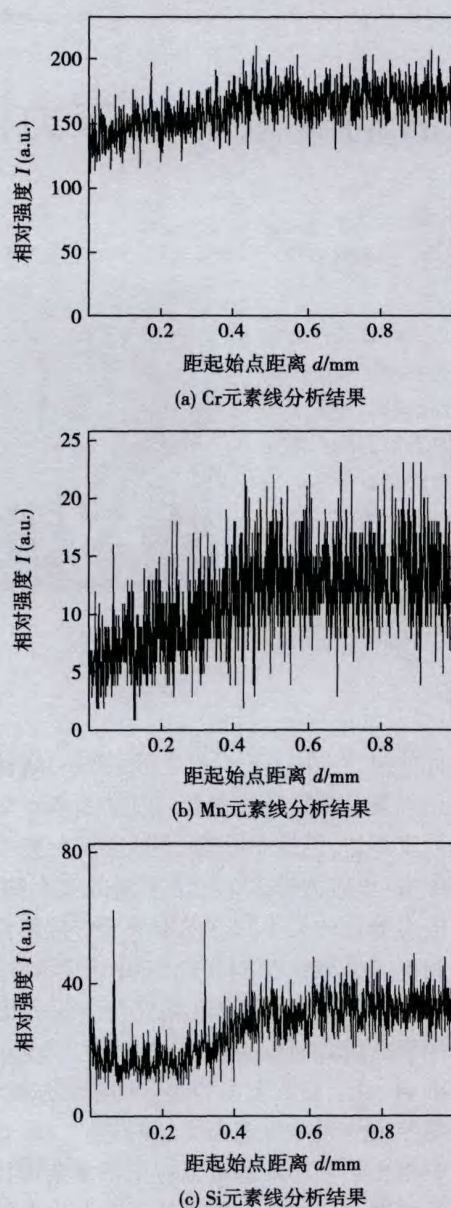


图9 预熔层金属线分析

Fig. 9 Line analysis of pre-melting layer

属表面的Si元素呈均匀分布,而Mn,Cr元素在氧化层与预熔金属界面处反应的较多,因此预熔金属表面的Mn,Cr元素含量较内部低。

为确定表面氧化层中O元素含量,试验采用电子探针分别对母材及氧化层与预熔金属界面处(10 μm 范围)的预熔金属进行点分析,结果如表5所示。根据氧化层形成过程中两个阶段的化学反应方程,将第一阶段的反应产物FeO作为第二阶段的反应物进行分析,将各参与反应的反应物含量设为未知量,根据化学反应方程及质量守恒列方程组,再结合反应前后各元素的含量对方程组进行求解计算,结果表明表面氧化层中的平均氧含量为38.7%,这

与XRD分析结果相近。

表5 电子探针点分析结果(质量分数,%)

Table 5 Electron probe spot analysis result

分析元素	Fe	Cr	Ni	Si	Mn
母材成分	72.1	18.1	7.586	0.435	1.161
预熔金属成分	73.64	17.48	7.88	0.13	0.86

3 结 论

(1) AA-TIG焊预熔表面氧化层的成分主要以Cr,Mn,Si元素的氧化物及其复合氧化物为主,FeO主要存在于预熔金属中。

(2) AA-TIG焊预熔表面氧化层中心薄,边缘厚,各氧化物在边缘区域分布较均匀,而中心区域分布不均匀。

(3) 对AA-TIG焊预熔表面氧化层的平均氧含量通过热力学计算结果与XRD分析结果相近。

参考文献:

- [1] Gurevich S M, Zamkov V N. Nekotorye osovennosti svarki titana neplaviachimsia elektrodoms primeneniem flynssov[J]. Avtomaticheskaya Svarka, 1966, 12: 13-16.
- [2] 樊丁,林涛,黄勇,等. 电弧辅助活性TIG焊接法[J]. 焊接学报, 2008, 29(12): 1-4.
Fan Ding, Lin Tao, Huang Yong, *et al.* Arc assisted activating TIG welding process[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2008, 29(12): 1-4.
- [3] 黄勇,樊丁,林涛,等. 不锈钢电弧辅助活性TIG焊[J]. 焊接学报, 2009, 30(10): 1-4.
Huang Yong, Fan Ding, Lin Tao, *et al.* Arc assisted activation TIG welding process for stainless steels[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(10): 1-4.
- [4] Tanaka M, Shimizu L, Terasaki H, *et al.* Effect of activating flux on arc phenomena in gas tungsten arc welding[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2000, 5(6): 397-402.
- [5] 董文超,陆善平,李殿中,等. 焊接电弧与活性组元对TIG焊熔池形貌影响的数值模拟[J]. 焊接学报, 2009, 30(11): 49-52.
Dong Wenchao, Lu Shanping, Li Dianzhong, *et al.* Numerical simulation of welding arc and surface-activating element on weld shape in TIG welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(11): 49-52.
- [6] 张瑞华. 活性焊接法及熔深增加机理的数值模拟研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2005.
- [7] 黄勇. 铝合金活性TIG焊接法及其熔深增加机理的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2007.
- [8] 魏寿昆. 冶金过程热力学[M]. 北京: 科学出版社, 2010.

作者简介: 樊丁,男,1961年出生,教授,博士研究生导师。主要从事焊接物理、焊接智能控制以及激光加工等方面的研究。发表论文180余篇。Email: fand@lut.cn