

在 TIG 粉末焊接中 Y_2O_3 对 ODS 合金焊接接头组织和性能的影响

梁申勇, 雷玉成, 赵 凯, 朱 强

(江苏大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: ODS 铁素体钢进行熔化焊接时容易出现氧化物颗粒聚集现象, 采用 TIG 填充粉末焊接能有效避免这种现象的产生, 本文通过 TIG 填充焊接重点研究了焊接填充粉末成分与焊接接头性能之间的关系. 试验结果表明: 在合适的 Y_2O_3 填充粉末和工艺条件下焊接 ODS 铁素体钢, 能得到外观美观无裂纹、高强度、高硬度的焊接接头; 适当 Y_2O_3 含量的合金填充粉末能有效抑制 ODS 铁素体钢熔化焊接时氧化物颗粒的聚集、细化晶粒、产生新的增强颗粒相; 这些均匀分布在焊缝金属上的纳米级和亚微米级颗粒呈 Y—M—O 类型结构, 有效提高了 ODS 铁素体钢焊接接头的组织和性能.

关键词: 熔化焊接; TIG; ODS 铁素体钢; 填充粉末; 焊接接头; Y_2O_3

中图分类号: TG456 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-0299(2013)05-0020-06

Effect of Y_2O_3 on microstructure and mechanical properties of ODS welded joint in TIG powders welding

LIANG Shen-yong, LEI Yu-cheng, ZHAO Kai, ZHU Qiang

(School of Material Science and Engineering of Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: When oxide dispersion strengthened (ODS) ferritic steels are melted in traditional fusion welding, the oxide particles are easy to aggregate. Tungsten Insert Gas (TIG) welding of filler powders can effectively solve this problem. This paper mainly researches the relationship between the properties of the welded joint and the chemical composition of the filler metal powders by TIG welding in filler powders. The results show that the ODS ferritic steels can be welded with proper content of Y_2O_3 and weld craft to get welded joint with good appearance, high strength and high hardness; the proper Y_2O_3 filler metal powders can effectively restrain the oxide particles from gathering, fine grains and produce new reinforcing particles; the nanometers or sub-micrometer particles Y—M—O are evenly distributed in the weld metal, which can effectively improve the comprehensive performance of ODS ferritic steels welded joint.

Key words: fusion welding; TIG; ODS ferritic steel; filler powders; welded joint; Y_2O_3

在冷却反应堆和四代反应堆中, ODS 铁素体钢是最具有前景的结构材料^[1-2], 因其具有出色的抗辐射性能和高温性能^[3-5], 已被用于航天、能源及其他领域, 如航空发动机的某些冷却部件就

是用此种合金^[6-8]. 由于 ODS 铁素体钢的成型工艺特殊, 使其具有冶金不平衡状态, 用传统的熔化焊接很难焊接, 这主要是因为: 传统熔化焊接的熔化冶金过程破坏了这种合金的冶金不平衡性, 使原先分布在基体上的高熔点、低密度的氧化物弥散强化颗粒与基体液态金属发生分离, 这种现象严重破坏母材原有的组织和性能^[9-12]. 若采用熔化焊接工艺, 并保持或提高焊缝金属的性能, 就必须从根本上抑制焊缝金属中弥散氧化物颗粒的聚

收稿日期: 2012-05-02.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51075191); 江苏省高校博士创新基金项目(CXZZ11-0556).

作者简介: 梁申勇(1974-), 男, 博士;

雷玉成(1962-), 男, 教授, 博士生导师.

通信作者: 梁申勇, E-mail: s_y_liang@126.com.

集现象. 前期研究表明,稀土元素能对熔化金属起净化和变质处理的作用,也能对熔化金属起细化和球化的作用^[13];有些研究也表明,采用稀土氧化物在焊接药皮分解后过渡到熔池的办法,实现合金元素在熔池中形成新的颗粒增强相,可以起到提高焊缝金属性能的作用^[14-17].

本文通过对焊接工艺和熔池冶金两者同时作用,实现晶粒细化,并生成增强颗粒相,从而提高焊缝金属性能. 此填充材料是自行研制一定配比的金属粉末,通过对 ODS 铁素体钢 TIG 焊接,接头微观组织观测和分析,显微硬度和抗拉强度的测试,重点分析和研究了填充金属粉末中 Y_2O_3 对 ODS 铁素体钢焊接接头的影响.

1 试 验

试验材料是采用机械合金化方法制备并经轧制的 ODS 合金,板厚为 2.0 mm,加工状态热轧、冷轧后在 1 350 ℃ 进行再结晶退火 1 h,其化学成分(质量分数/%)如下: 0. 018C、19. 34Cr、5. 06Al、0. 5Ti、0. 017N、0. 26O、0. 51 Y_2O_3 , 其余为 Fe. 焊接填充金属粉末自行配制,其具体的配制过程为:将 Y_2O_3 和其他金属粉末采用氩气保护机械混合 48 h,其磨球转速为 220 r/min,每组填充粉末的具体组成配比见表 1.

表 1 填充材料合金化学成分(质量分数/%)

序号	Cr	Si	Ti	Mn	C	Y_2O_3	Fe
0 [#]	25.00	2.00	1.00	1.00	0.25	0.00	余量
1 [#]	25.00	2.00	1.00	1.00	0.25	1.00	余量
2 [#]	25.00	2.00	1.00	1.00	0.25	2.00	余量
3 [#]	25.00	2.00	1.00	1.00	0.25	3.00	余量
4 [#]	25.00	2.00	1.00	1.00	0.25	4.00	余量
5 [#]	无填充材料						

ODS 铁素体钢的试板尺寸为 60 mm × 30 mm,并开“V”形坡口. 焊接前,对焊接试件进行丙酮超声清洗,并在坡口内填充焊接材料粉末,如图 1 所示. 试验所用焊机为 MW3000 逆变全数字钨极氩弧焊机,其钨极直径 2.4 mm,直流正接,焊接电流 80 A,焊接电压 13 V,保护气体 99.9% 纯氩气,气体流量 10 L/min,脉冲幅比 50%,脉冲宽比 50%,焊接速度 2 mm/s.

焊接后对焊接试样进行 X 射线探伤检测,每组各焊 5 件,对焊接接头进行微观组织测定和物相分析,其(HVS - 1000)维氏显微硬度计、LEI-CADM 2500M 正置透反射显微镜(OM)、JEOL JSM 7001F 扫描电子显微镜(SEM)、JEM - 2100

透射电镜(TEM)结合能谱分析(EDS),试样所用腐蚀液为:体积分数 10% 的 HNO_3 + 体积分数 10% 的 HF + 体积分数 80% 的 H_2O .

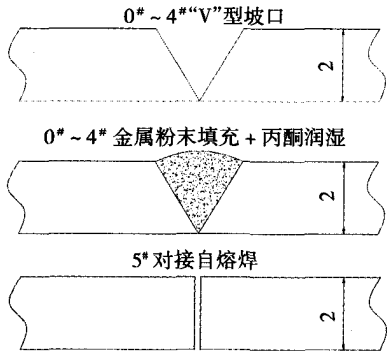


图 1 ODS 钢板粉末焊接示意图

2 结果与讨论

2.1 稀土氧化物 Y_2O_3 对 ODS 钢晶粒的细化作用

试验中,不同质量分数的稀土氧化物 Y_2O_3 粉末被添加到焊接填充材料中,以分析稀土氧化物 Y_2O_3 对焊缝金属微观组织的影响. 随着焊接过程的进行,稀土氧化物 Y_2O_3 在高温熔池中被分解. 随着熔池温度的降低,熔池中溶解的[Y]原子活性增强,将与其他原子结合,生成化合物颗粒,这些化合物颗粒为熔池的结晶和形核提供了固体界面. 熔池中这些固体界面的存在,会降低晶核形成的自由形核能,促进熔池中晶核的形成和长大. 随着熔池中晶核数量的增加,形核率增加,金属原子不能做长距离的扩散,晶核的长大也将受到抑制,从而熔池凝固后,其晶粒细小. 试验结果表明,稀土氧化物 Y_2O_3 对焊缝金属的晶粒尺寸有明显影响. 当焊接热输入量增大时,即增大焊接电流或减小焊速度时,由于有足够的热输入量,熔池中的原子将做长距离扩散,焊缝金属的晶粒长得粗大,甚至引起原本弥散增强氧化物的团聚,这种现象的出现不利于焊缝金属性能的提高和改善. 试验统计表明,稀土氧化物 Y_2O_3 对焊缝金属晶粒的细化作用受其含量的影响,并且在接近某一具体含量时其细化效果尤其显著,在填充粉末中过高或过低的 Y_2O_3 含量对焊缝金属晶粒的细化作用并不明显. 在本次粉末配比试验中,测试结果表明,在焊接填充粉末中质量分数 2.00% 的 Y_2O_3 能有效细化晶粒,并且效果明显,如图 2 所示.

2.2 Y_2O_3 对 ODS 钢颗粒增强作用

在试验焊接填充粉末和 ODS 铁素体钢的母材中,稀土氧化物 Y_2O_3 和 Al_2O_3 是广泛存在的.

在 TIG 焊接填充粉末时,在电弧高温作用下,稀土氧化物 Y_2O_3 与其他合金元素在熔池中很难以分子形式存在,它们在高温作用下将被分解成原子

并溶解于焊接熔池,如式(1)和(2)所示.

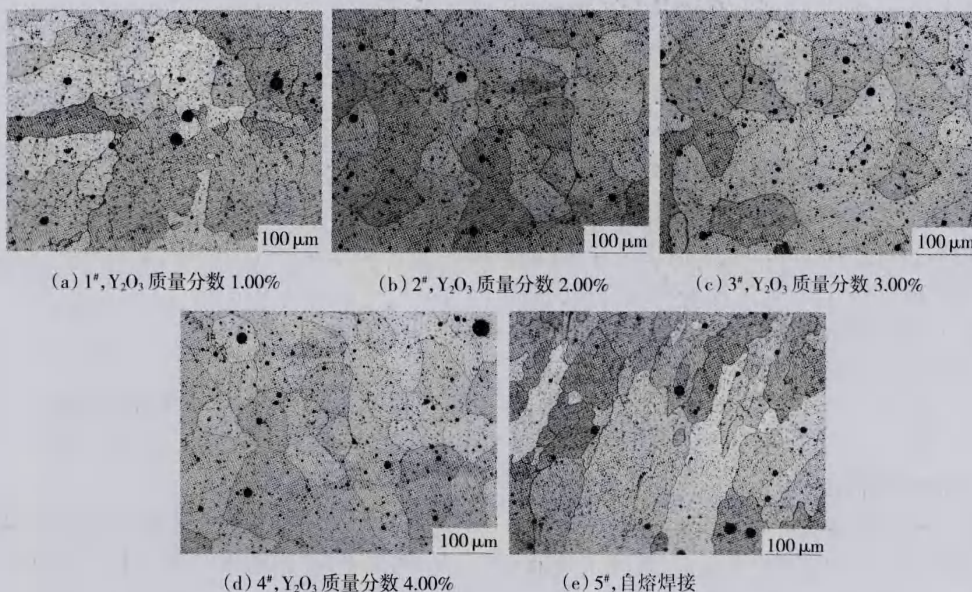
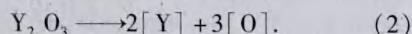
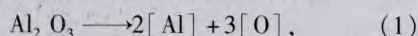


图 2 不同含量 Y_2O_3 对焊缝微观组织的影响

这些被分解并溶于熔池的高能原子,在电弧力作用下做高速运动、扩散、碰撞.随着焊接的进行和熔池温度的降低,在焊接熔池中将出现成分过冷现象,熔池开始凝固结晶,这为各种合金元素发生化学反应而生成高熔点化合物颗粒创造了条件,其具体化学反应方程式如式(3)所示.



各种原子发生化合反应进行的程度取决于参与反应物的化学反应吉布斯自由能,以及它们在熔池中扩散和相遇的机会.在熔池凝固结晶时,高熔点的质点或颗粒将首先结晶形核,然后才是较低熔点质点或颗粒形核.

为了确保化学反应能够在熔池中反应充分,在准备焊接填充粉末之前,应先考虑化合物生成的条件以及化合反应进行的难易程度.为了生成所需要的增强颗粒,应该选择那些能够产生高熔点化合物的合金粉末,这也是实现粉末焊接过程中发生原位反应、并产生增强颗粒的关键.

用自行配制的焊接粉末焊接后,SEM 测试结果表明,在焊缝金属中有大量亚微米级颗粒生成,如图 3 和图 4 所示.

这些在焊缝金属中弥散分布的颗粒是焊接熔池中发生大量原位反应和颗粒聚集的结果,这些化合物颗粒的形成和长大是一个复杂的物理化学过程.这个过程需要结构、成分和能量的起伏,而

自行配制的焊接粉末工艺为这个过程的进行提供了有利条件.

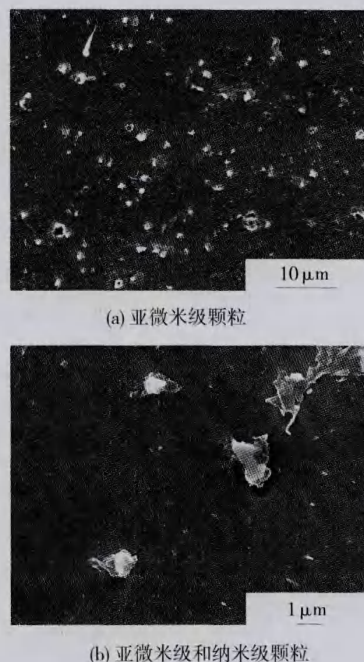


图 3 在 2# 试样中增强颗粒 (SEM)

焊缝金属在 EDS 中测试结果表明:弥散的亚微米级化合物颗粒主要是 $Y-M-O$ 型化合物类型, M 主要是由 Al 、 Fe 、 Cr 、 Ti 构成,这些不规则的

复合化合物呈弥散分布,其尺寸大小为 $0.1 \sim 1 \mu m$,属亚微米级结构。 $Y-M-O$ 是一种稀土氧化物和其他氧化物结合而成弥散分布的混合氧化物,它们的熔点比基体母材金属要高,并且具有良好的热稳定性。 $Y-M-O$ 的熔点跟 CaO 或 MgO 的熔点相当,大约在 $2610 \sim 2850^\circ C$ 随着焊接熔池的冷却和熔池温度的降低,大量高熔点的 $Y-M-O$ 颗粒将首先形核,这些晶核将逐渐长大,并形成固体界面或质点,这些弥散分布有固体界面结构有利于晶体形核吉布斯自由的降低和晶核数量的增加,从而促进了 $Y-M-O$ 颗粒弥散分布。在焊接金属原位反应中产生的 $Y-M-O$ 颗粒具有复杂的石榴石状的晶体结构,其具有硬和脆的特点,且密度比母材较小。当焊接热输入量较大时,这些颗粒会发生聚集和上浮现象,颗粒聚集和上浮不利于焊接接头的微观组织和性能,应严格控制焊接热输入量,防止颗粒聚集长大和上浮。同时,粗大的颗粒往往也是微小裂缝形成的根源。因此,控制焊接金属冷却凝固时间和合金原子的扩散速度也是很必要的。

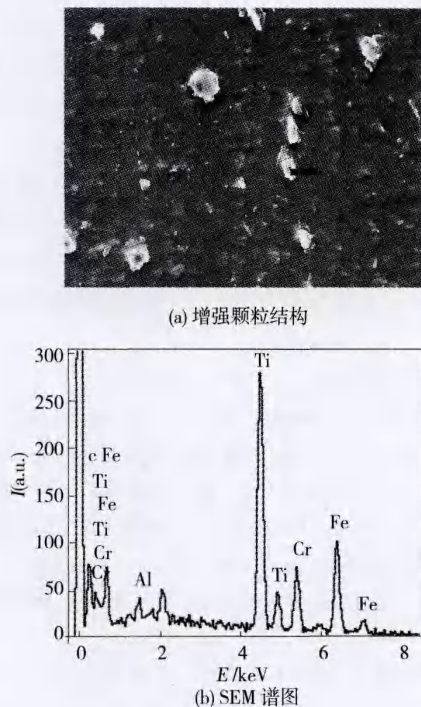


图4 在2#试样中 $Y-M-O$ 增强颗粒结构和成分(SEM)

用自行配制的焊接粉末焊接后,TEM测试结果表明,在焊缝金属中还有大量的纳米级颗粒生成,其大小为 $50 \sim 100 nm$,其微观组织结构如图5所示。

这些纳米级颗粒的产生与 $Y-O$ 结构和其反

应活性有密切的关系。在高温熔池中, $Y-O$ 结构中的金属原子被6个氧原子包围,每个 $Y-O$ 结构中的金属离子有6个配位键,这种特殊的结构使稀土氧化物很容易和其他的氧化物化合形成复合氧化物。除与 $Y-O$ 结构有关外,还与 $Y-O$ 的反应活性有关,并且稀土氧化物的反应活性与其反应发生的温度有关,这种相关性表现在:伴随着熔池温度的降低,稀土氧化物的反应活性不是降低而是增加,所以熔池温度越低时,稀土氧化物的反应活性是越强的。 Y_2O_3 氧化物在熔池低温冷却凝固时其反应活性比高温时是增强的,因此 Y_2O_3 氧化物能够和其他金属氧化物在熔池低温凝固时更易发生化合反应形成复合氧化物。这也就是为什么在焊缝金属中稀土氧化物总是和其他的氧化物化合相互共存,而不是单独存在的原因。在焊接熔池中,熔融焊缝金属凝固时,首先产生大量的高温点纳米级颗粒,呈 $Y-M-O$ 结构类型,均匀地分布于焊缝金属中。这些均匀分布的增强颗粒,有利于ODS钢的TIG粉末焊接接头性能的改善和提高。焊接接头的焊缝金属在工作载荷作用下发生塑性变形时,这些均匀分布的增强颗粒对滑移的位错产生阻碍作用,从而提高焊接接头的强度及性能。

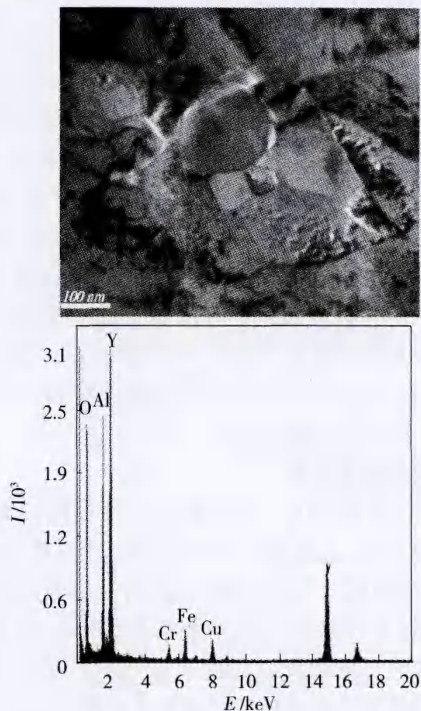


图5 在焊缝金属中纳米级颗粒 $Y-M-O$ 微观结构(TEM)

2.3 硬度试验分析

在焊接热循环和填充材料不同成分共同作用

下,焊接金属中不同位置会具有不同的强度,且焊接接头的硬度分布也是不均匀的,这是焊接金属在焊接热循环和焊接发生原位反应共同作用的结果.依照顺序,对基底金属、热量影响区、焊缝金属进行显微硬度测量,结果如图6所示.两个临近节点之间的间隔为0.5 mm,每个节点被测量3次以找到其平均值.

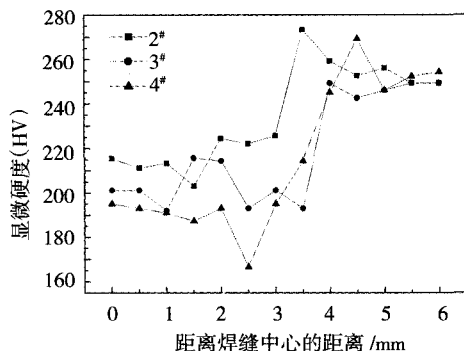


图6 焊接接头硬度分布

测试结果表明:2#样件与其他含量的焊接接头相比,焊缝金属测得的硬度要高.这主要是因为当 Y_2O_3 较低时, Y_2O_3 对焊缝金属细化不明显;当其含量较高时,过多的 Y_2O_3 含量将导致焊缝金属中氧化物“团聚”现象的产生,试验结果表明,质量分数2.00%的 Y_2O_3 能够对晶粒进行有效细化,并使焊缝金属内的晶粒较其他组别的晶粒细小,且其在焊缝金属内分布均匀,以及在焊接熔池内发生原位反应生成的纳米级颗粒均匀分布在焊缝金属中,促进了焊接接头性能的改善和硬度的提高.就硬度在 ODS 钢焊接接头与在 ODS 钢线材分布而言,焊接接头的硬度比母材低些,这主要是因为 ODS 铁素钢粉末焊接是一种熔化焊接冶金,而母材是特殊成型工艺的过饱和冶金,这两种冶金还是有差异的,ODS 铁素钢的 TIG 粉末焊接的颗粒增强还有优化空间.

2.4 抗拉强度分析

ODS 铁素钢在不同填充材料和相同的焊接工艺参数 TIG 焊接条件下,每组焊 5 个试样,对每组试样分别做抗拉强度测试,然后对测得的每组抗拉强度求平均值,测试结果如表 2 所示.结果表明,当焊缝金属中加入的化学成分不同或化学成分含量不同时,焊接接头表现为不同的抗拉强度.2#试样焊接接头的平均抗拉强度为 610 MPa,比不含 Y_2O_3 的 0#试样焊接接头的平均抗拉强度 480 MPa 提高了 27%,比自熔焊 5#试样焊接接头的平均抗拉强度 420 MPa 提高了 45%.在含 Y_2O_3

的 1#~4#试样中,2#试样的平均抗拉强度最高,这些抗拉强度的差异表明,在 ODS 铁素钢 TIG 粉末焊接接头中 Y_2O_3 及其含量对焊接接头的作用和影响.

表2 焊接接头的抗拉强度

序号	0#	1#	2#	3#	4#	5#
σ_b /MPa	480	542	610	575	570	420

同时,C 的加入使焊接熔池沸腾,对焊接溶池起到了搅拌作用,避免颗粒聚集和长大,促进成分在焊缝金属内的均匀化,且 C 与 O 生成 CO,降低了焊缝金属内的 O 含量,减少了低熔点共晶组织(FeO、FeS)在晶界处生成的机会,从而提高了此焊接接头的抗拉强度,在 C 和 Y_2O_3 的共同作用下焊接接头的性能明显改善.

3 结 论

1)在焊接填充粉末中添加适当含量的稀土氧化物 Y_2O_3 能对焊缝微观组织起积极作用,试验表明质量分数2.00%的 Y_2O_3 能有效细化晶粒.

2)在 TIG 焊接接头的焊缝金属中,发现有两种尺寸的 Y—M—O 型颗粒生成:一种是纳米级增强颗粒,另一种是亚微级增强颗粒.这两种颗粒的生成促进了焊接接头性能的改善和提高.

3)显微硬度和抗拉强度测试表明,ODS 铁素体钢 TIG 填充粉末焊接后,质量分数2.00%的 Y_2O_3 焊接接头较不含 Y_2O_3 的焊接接头抗拉强度提高 27%,较自熔焊接接头的抗拉强度提高 45%.

参考文献:

- [1] UKAI S, FUJIWARA M. Dispersion-strengthened alloys perspective of ODS alloys application in nuclear environments[J]. J Nucl Mater, 2002, 307-311; 749-757.
- [2] OKSIUTA Z, OLIER P, DE CARLAN Y, et al. Development and characterisation of a new ODS ferritic steel for fusion reactor application[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 393: 114-119.
- [3] GAO Z Y, HAN F S, WU J, et al. Mechanism of void formation in grain interior of ODS alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 419:126-132.
- [4] SAKASEGAWA H, CHAFFRON L, LEGENDRE F, et al. Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384: 115-118.
- [5] KLIMENKOV M, LINDAU R, MOLANG A. TEM study of internal oxidation in an ODS-Eurofer alloy[J]. Journal

- of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 557-560.
- [6] RATTI M, LEUVREY D, MATHON M H, *et al.* Influence of titanium on nano-cluster (Y, Ti, O) stability in ODS ferritic materials [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 540-543.
- [7] MOLLAN P A, YANG Y M, PATNAIK P C. Laser welding of oxide dispersion strengthened alloy MA754 [J]. Journal of Materials Science, 1992, 27: 2687-2694.
- [8] SAKASEGAWA H, CHAFFRON L, LEGENDRE F, *et al.* Correlation between chemical composition and size of very small oxide particles in the MA957 ODS ferritic alloy [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 384: 115-118.
- [9] SAMANTA S K, MITRA S K, PAL T K. Effects of the forming processes and Y_2O_3 content on ODS-Eurofer mechanical properties [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 561-563.
- [10] DE CASTRO V, LEGUEY T, MUNOZ A, *et al.* Microstructural characterization of Y_2O_3 ODS-Fe-Cr model alloys [J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386-388: 449-452.
- [11] SAKUMA D, YAMASHITA S, OKA K, *et al.* Y_2O_3 nano-particle formation in ODS ferritic steels by Y and O dual ion-implantation [J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329-333: 392-396.
- [12] 张胜, 侯金保, 郭德伦, 等. MGH956 合金 TLP 连接机理及接头组织分析 [J]. 焊接学报, 2004(6): 43-47.
- ZHANG Sheng, HOU Jin-bao, GUO De-lun, *et al.* Transient liquid phase bonding mechanism and microstructure of MGH956 joints [J]. Transaction of the China Welding Institution, 2004(6): 43-47.
- [13] 薛海涛, 李建国, 李俊岳, 等. 焊条药皮中稀土氧化物向焊缝中过渡机制的研究 [J]. 中国稀土学报, 2003(5): 580-583.
- XUE Hai-tao, LI Jian-guo, LI Jun-yue, *et al.* Mechanism of rare earth oxide transferring from coated electrode to welding pool [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2003(5): 580-583.
- [14] 苏锵. 稀土化学 [M]. 郑州: 河南科学出版社, 1993.
- SU Qiang. Rare Earth Chemistry [M]. Zhengzhou: Henan Science and Technology Press, 1993.
- [15] 陈文婷. Y_2O_3 含量和烧结温度镍基合金性能的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2010(1): 112-116.
- CHEN Wen-ting. Effect of Y_2O_3 content and sintering temperature on mechanical properties of ODS nickel-based superalloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010(1): 112-116.
- [16] 李明喜. 激光表面熔覆制备 ODS Ni 基合金涂层的凝固组织 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005(2): 248-251.
- LI Ming-xi. Microstructure of ODS superalloy coating produced by laser surface cladding [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005(2): 248-251.
- [17] 李明. ODS 铁素体钢中弥散氧化物的研究进展 [J]. 材料导报, 2010(8): 94-98.
- LI Ming. Research progress of dispersed oxides in ODS ferritic steels [J]. Journal of materials, 2010(8): 94-98.

(编辑 程利冬)