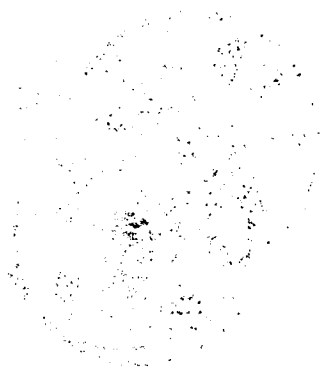




代 号： 74-17

定 价： 0.90 元

目 录

1. TiO_2 型酸性涂料焊条冶金性质的研究	1
2. 2Cr : Mo 涂料焊条碱性药皮的配方研究报告	17
3. 适用于 $-270^\circ\sim 482^\circ\text{C}$ 工作温度范围的高强度、高冲击韧性全奥氏体钢涂料焊条	32
4. 抗裂、抗老化性能优良的Ni-Cr奥氏体钢涂料焊条	40
5. 烧结碳化物焊芯涂料焊条	45
6. 产生弥散金属间碳化物耐磨硬质表面堆焊用药芯丝涂料焊条	47
7. 碱性涂料焊条电弧焊的卫生问题	49
8. CO_2 或混合气体保护电弧焊用 $\text{CaCO}_3\text{-CaF}_2$ 型药芯焊丝	54
9. 85公斤/毫米 ² 级屈伏强度低合金钢气体保护焊或埋弧焊用药芯焊丝、焊 剂及焊接工艺	60
10. 适合于全位置焊接的含有烃类或碳水化合物的药芯焊丝	67
11. 低碳钢、低合金钢气体保护电弧焊用高熔敷效率药芯焊丝	71
12. 硬质表面 CO_2 保护电弧堆焊用药芯焊丝	75
13. 自保护药芯焊丝在日本的新进展	77
14. 奥氏体 Cr-Ni 不锈钢及 Ni 基合金钢焊接用自保护药芯焊丝	86
15. 硬质表面气焊堆焊用管状碳化钨焊丝——适合于谷物粉碎机锤头的表面堆焊	92
16. HY-110~HY-150 高屈伏强度钢气体保护焊及埋弧焊用实心焊丝	94
17. 焊接高韧性、高强度耐蚀钢用的铁素体合金钢焊丝	99
18. 具有脱氧作用的表面镀层的自保护实心焊丝	105
19. 具有导电性有机树脂混合物表面焊剂涂层的自保护焊丝及其制造法	108
20. 能防止焊丝表面生锈的拔丝润滑剂	114
21. 焊丝表面防锈镀锌层的优点及其制造法	116
22. CO_2 气体保护自动焊用丝网涂料焊丝	118
23. 钻探用牙轮钻钻齿硬质表面的堆焊法及其材料	122
24. 焊接技术参考数据及图表	127

世界各国钢号及焊接填充材料代号识别图解 (三) 美国

TiO₂ 型酸性涂料焊条冶金性质的研究报告

1. 焊条涂料药皮的作用

电弧焊涂料焊条药皮的冶金作用在于保护熔化金属不受大气中氧和氮的侵袭, 以免产生许多不利的冶金影响。涂料药皮在电弧高温作用下产生熔渣及/或保护气体包围熔滴和焊接熔池而达成上述的作用。其中保护气体是由有机成份, 例如纤维素、木粉的燃烧产生的, 或者是各种碳酸盐类的热分解产生的 CO₂ 气体。加在涂料中的各种铁合金对焊接熔池起脱氧作用, 并补充一部分烧损的合金元素。涂料药皮产生熔渣, 保护每颗金属熔滴 (在它们过渡过程中包裹在它们的外表上), 覆盖在焊缝金属上, 并降低它的冷却速度, 因此焊渣对焊缝金属的组织形成也产生影响, 促进气体从熔化金属中逸出。有时可以在冷凝的焊渣背面发现许多小孔, 这些小孔就是气体从熔池逸出的一种表征。

2. 焊接冶金的特殊性

焊接是一种金属重熔的过程。在焊接电弧下的重熔过程与一般冶炼的重熔过程的区别主要在于前者的熔液体积小、冶金反应过程所能经历的时间短。其他的区别还在于前者有较高的温度、熔池上的气氛不同、电弧对金属和涂料物质直接产生作用、焊渣的成份完全不同于冶炼重熔的熔渣。

这些条件给焊接冶金的观察和分析带来一定的困难。人们一般认为, 由于焊接过程中的冷却速度很高, 气体、熔渣和熔化金属之间的相互作用和反应并不能达到最终的真实的平衡状态。在焊条的顶端电弧温度高达 5300~6800 K, 因此应估计到焊条物质会产生部分气化, 气态的反应也是可能的, 而且它的反应速度会比一般熔炼过程中的气态反应速度快得多。除此之外, 电弧的电离作用还会对在电弧中过渡的熔滴物质产生影响。涂料熔化物质与熔化焊芯金属之间的化学反应, 由于电弧的高温, 可以被认为是熔滴形成之际就已告完成和结束。

涂料焊条冶金研究中的困难之一在于它的焊接冶金过程很少是一种单纯的反应系统。因此从中获得的结果也很难用一般的熔炼方法的冶金知识来比较和解释。

3. 研究试验计划

本研究工作的目的是要弄清楚, 氧化钛型涂料焊条焊缝金属中经常存在的氧和氮的含量、化合物形式和分布是否与药皮涂料的结构有关。

能把焊缝金属中的氧化物分离出来的化学——冶金试验法*^①, 微观金相试验法以及 X

* ① 详见一机部情报所出版《国外机械技术资料——焊接检测与质量控制 (一)》“焊接的化学——冶金试验”一文——译注

射线试验法都是本研究工作中使用的有效试验法，用它们的结果互相验证。但氮化物形式的确定则需使用 Beeghly 试验法^[1]，因为用电解法把氮化物从焊缝金属中分离出来的效果较差。本研究工作中提出的问题首先用从市场上购到的一系列一般焊条进行试验，然后自制一些简化涂料渣系焊条进行试验，以便阐明药皮物质，特别是 TiO_2 所起的作用。

我们从 8 个制造厂商选购了 18 种不同的氧化钛型焊条，把其中每 3 种具有相似焊接工艺性能的焊条编为一组，共 6 组。不同组的焊条在焊接工艺性能上有甚大的差别。为了对比起见，我们还选用了一组（3 种）酸性矿型涂料焊条*^②，一组（3 种）钙碱型涂料焊条*^②和两种埋弧焊焊缝金属作对比试验，这两种埋弧焊焊缝金属使用的焊丝相同，但焊剂不同。表 1 和表 2 分别列出上述焊条的特征及焊接规范。纯焊缝金属的试验是按西德标准 DIN1913, Blatt 2 进行的，每一焊道施焊前保持 200~230°C 的温度。在所有情况下，焊条的直径都是 4 毫米。焊完后在 250°C 的炉温下加热 16 小时。埋弧焊纯焊缝金属是用 ϕ 4 毫米焊丝、500 安、32

表 1 本试验用各种焊条的性能数据

组别	焊条类型 * ②	焊缝金属分析 (%)			焊缝金属机械性能		
		C	Si	Mn	σ_s [公斤/毫米 ²]	σ_B [公斤/毫米 ²]	δ_5 [%]
A1	TiV _m	0.07	0.28	0.50	43~47	49~53	22~27
A2		0.07	0.30	0.50	不 明	47~54	22~27
A3		0.07	0.30	0.50	42~47	48~52	22~27
B1	TiV _s	0.08	0.20	0.55	38~42	44~48	26~32
B2		不 明			41~50	46~50	25~30
B3		0.07	0.20	0.55	36~42	45~50	25~33
C1	TiV _s	0.10	0.25	0.55	33~37	46~48	25~30
C2		0.08	0.25	0.60	38~44	48~53	25~30
C3		0.08	0.20	0.55	34~48	46~50	25~30
D1	TiV _s	0.08	0.32	0.50	44~47	50~55	21~25
D2		0.07	0.30	0.50	42~46	52~58	24~26
D3		0.08	0.30	0.50	42~46	50~56	22~26
E1	TiV _s	0.06	0.45	0.65	45~51	52~60	18~24
E2		0.08	0.40	0.60	不 明	50~53	27~30
E3		不 明			45~50	56~60	25~30
F1	EsV _s	0.09	0.15	0.50	32~36	46~48	25~30
F2		0.06	0.07	0.45	42~44	49~52	25~27
F3		不 明			不 明	48~50	25~30
G1	FeTiV	0.08	0.35	0.60	35~39	43~46	28~32
G2		0.07	0.30	0.65	38~42	46~49	25~30
G3		不 明			38~40	48~50	28~32
H1	KbV _s	0.06	0.50	0.95	42~46	48~52	29~33
H2		不 明			40~45	50~55	28~30
H3		0.07	0.45	0.90	40~46	50~54	28~32

* ② 西德涂料焊条型号，参见一机部情报所出版《国外机械技术资料——焊接冶金及材料（一）》“世界各国钢号及焊接填充材料代号识别图解”一文——译注。

伏，450毫米/分钟焊速焊成的，并在正火状态（920℃，40分钟）进行试验。各种纯焊缝金属都取试了抗拉试件（ $l=5d$ ， $d=10$ 毫米）和DVM型缺口冲击试件*^③，还取试了“化学——冶金试验法”所需的电解分离试棒和测氮试件。

表 2 本试验用各种焊条的涂料成分

组别	SiO ₂ %	Mn %	Fe %	FeO %	Fe ₂ O ₃ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	CaO %	MgO %	K ₂ O %	Na ₂ O %	CaF ₂ %	CO ₂ %	有机物 %
A1	16.7	9.0	2.4	—	0.4	5.9	51.0	0.6	0.4	2.2	1.5	—	1.0	6.0
A2	18.8	8.6	2.3	—	0.4	7.4	47.5	1.4	1.0	3.2	0.5	—	1.8	5.7
A3	21.0	8.1	9.2	—	0.7	6.0	44.5	0.7	SP.	3.0	0.5	—	0.6	5.7
B1	21.4	10.1	8.6	—	0.9	6.0	24.2	5.7	6.6	2.0	0.5	—	12.6	1.1
B2	18.5	10.8	2.4	—	0.6	5.7	33.9	8.5	4.2	2.1	0.9	—	11.0	0.9
B3	22.4	10.7	2.6	—	0.9	7.1	31.5	6.9	4.3	2.1	0.7	—	10.0	0.5
C1	24.7	11.9	2.9	—	0.4	5.4	27.8	0.9	10.2	3.1	0.4	—	11.4	0.7
C2	25.1	12.9	3.2	2.5	5.1	2.5	21.6	2.8	10.4	2.3	SP.	—	11.7	0.3
C3	24.5	14.2	3.5	2.5	5.0	3.4	23.2	1.5	8.6	1.5	SP.	—	10.3	0.3
D1	19.4	7.6	2.5	—	SP.	5.7	46.8	4.9	0.5	2.5	0.5	—	4.3	1.9
D2	19.5	7.7	2.0	—	0.4	4.7	50.0	4.3	0.1	1.5	0.4	—	4.6	2.0
D3	20.0	10.6	2.5	—	SP.	7.4	47.7	4.4	SP.	1.7	0.3	—	3.5	2.4
E1	15.9	11.4	2.8	—	0.6	5.7	53.0	1.7	SP.	2.7	SP.	—	1.4	5.8
E2	21.4	7.8	3.6	—	SP.	3.3	46.6	0.7	0.6	4.5	0.2	—	1.5	9.8
E3	15.4	12.0	12.4	—	SP.	7.9	48.0	0.9	0.5	2.6	0.6	—	1.4	6.0
F1	30.6	18.0	4.5	9.0	18.0	4.3	0.5	1.5	4.8	3.5	0.6	—	5.8	—
F2	32.4	19.1	4.2	7.2	20.1	4.2	SP.	—	5.4	4.1	0.7	—	5.9	—
F3	25.1	13.4	3.7	4.0	10.4	3.1	20.1	1.8	2.2	3.2	0.5	—	4.0	0.5
G1	11.6	8.0	57.0	—	0.3	2.3	16.0	1.1	SP.	2.6	2.4	—	SP.	0.9
G2	11.9	6.1	55.8	—	SP.	2.3	18.1	2.0	SP.	2.4	0.7	—	SP.	0.7
G3	13.6	7.0	57.4	—	SP.	2.8	15.1	1.0	SP.	2.3	0.8	—	0.8	0.4
H1	10.8	3.3	27.5	SP.	SP.	0.9	6.0	14.0	SP.	2.7	SP.	30.0	11.0	0.6
H2														
H3	10.6	2.7	27.0	SP.	SP.	1.0	6.5	15.5	SP.	2.5	SP.	23.1	12.2	1.0

* SP = 微量

4. 冶金试验

所有试用焊条的焊芯、纯焊缝金属和焊渣都作了化学分析。焊芯成份相当于钢种 Muk8, MbK8, Muk10 或 MbK10*^④，其中只有六种焊芯是轻度镇静钢，它们含有0.02~0.04% Si，未发现含 Al 或 Ti。

纯焊缝金属成份分析列于表 1，各种焊条的分析结果都很接近，碳的烧损甚少，只有 S_i 和 Mn 的含量有些差别。Si 含量有所增大，大多是由于涂料中硅化合物还原渗硅的结果，其中只有 H 组和 F 1 号焊条焊缝金属含 Si 量的增大是由于涂料中加有金属硅过渡的结果。Mn 含量的增大是由于涂料中加有锰铁，除了弥补烧损外，还有部分过渡的结果。磷含量的增大很小。

焊渣分析总成份的数值处于98~103%之间，其中高钛焊渣的数值都超过100%。表 3 列出分析结果，数值则已换算成100%。

* ③ 参见郑州机械科学研究所编《国际单位制 (SI)》第61~63页——译注。

* ④ 参见西德钢铁材料编号册 Stahl-Eisen-Werkstoffblatt 880—59。——原注。

表3 焊渣分析, 数值已换算成100%

组 别	SiO ₂ %	TiO ₂ %	MnO %	FeO %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	CaF ₂ %	MgO %	Na ₂ O %	K ₂ O %
A1	16.42	51.90	12.30	9.75	3.46	0.79	—	0.38	2.86	2.47
A2	15.90	52.10	9.53	10.45	4.91	1.19	—	0.98	1.90	2.95
A3	17.72	51.60	12.38	7.62	5.48	0.63	—	0.11	1.25	3.08
B1	21.30	30.00	14.90	9.04	4.26	7.20	—	9.34	1.17	2.29
B2	14.98	35.80	13.88	9.24	3.78	7.15	—	10.70	1.05	3.18
B3	16.98	33.80	14.10	8.42	5.10	7.72	—	10.20	1.16	2.34
C1	25.28	30.92	15.78	8.60	3.76	1.81	—	10.52	1.09	2.33
C2	28.20	26.45	16.45	11.41	3.72	4.24	—	7.00	0.74	1.84
C3	27.55	26.20	19.45	11.45	2.13	2.39	—	—	—	—
D1	19.72	46.70	14.28	8.72	3.07	3.43	—	0.38	1.76	1.83
D2	14.95	54.10	13.42	8.16	2.38	4.13	—	1.00	1.20	1.78
D3	21.40	47.60	13.15	6.65	2.69	3.84	—	—	1.77	2.19
E1	16.55	52.20	13.70	8.78	3.18	0.96	—	—	2.68	1.67
E2	17.00	50.90	12.30	8.80	2.75	0.67	—	0.57	4.80	1.85
E3	15.20	50.80	13.10	8.20	4.30	1.05	—	0.50	1.40	5.10
F1	27.80	3.13	30.55	22.65	5.01	2.81	—	5.20	0.25	2.54
F2	29.80	2.66	31.10	20.86	0.38	1.47	—	10.95	1.30	2.05
F3	28.40	25.10	20.05	11.77	1.76	3.68	—	5.50	1.45	2.30
G1	15.00	40.00	20.40	10.40	4.60	0.65	—	0.61	2.10	5.22
G2	21.90	35.70	17.77	9.81	6.30	1.34	—	1.05	1.93	3.26
G3	16.64	44.70	16.05	8.23	5.22	0.54	—	1.00	1.71	5.62
H1	18.70	9.20	3.60	2.82	1.65	26.10	35.3	—	1.31	1.42
H2	20.20	12.90	3.54	2.85	1.30	29.49	25.8	—	2.20	1.72
H3	20.50	10.80	3.57	3.40	3.40	30.82	28.0	—	1.31	1.60
*U1	30.40	1.37	27.50	8.43	21.40	10.70	—	—	0.32	0.66
*U2	13.50	10.05	20.40	3.01	22.60	3.07	—	0.86	0.09	0.36

* U1及U2为埋弧焊。

5. 焊渣与焊缝金属之间氧的分布

在焊接过程中,除了碳和氧的化学反应外,其他一切的脱氧反应都会导致固相和液相的形成。在凝固的焊缝金属内遗留的脱氧反应残余物(即各种氧化物夹渣)可以利用 *Klinger* 和 *Koch* 等人〔2〕发展起来的电解夹渣分离法并经真空氯化处理(即前述的“化学——冶金试验法”)从焊缝金属中分离出来,收到很好的效果。用此法求出的氧化物含量比从反应温度开始至焊缝金属冷凝温度为止的液态中形成的氧化物量少得多,因为在液态中生成的氧化物已有一部分从熔化金属中浮了出来,所以固态金属余留的氧化物就少得多。

利用电解分离法,除了可以把上述的反应生成物沉积的内生氧化物夹渣分离出来外,也可以把来自焊渣的外生夹渣物分离出来。然后利用 *Thanheiser* 和 *Brauns* 等人发展的“热萃取法”〔3〕在1880°C的真空炉内测量总含氧量。含 Mn 量高的焊缝金属还用纯铁熔入熔液内加以稀释,以便防止产生各种气体的部分吸附作用 (*Teilabsorption*)。

每组焊条的测量结果都取得很好的一致性。而埋弧焊则发现有很大的差别。氧化钛型焊条 (Ti) 焊缝金属的含氧量不取决于它的 Mn 和 Si 的含量,而处于 0.08~0.09%O₂ 之间。酸性矿型 (Es) 焊条的焊缝金属含有 0.1%O₂, 钙碱型 (Kb) 焊条焊缝金属约含 0.035%O₂。使用焊丝 S2 和中性焊剂的埋弧焊缝金属含氧量最高,达 0.13%O₂, 而使用碱性焊剂的埋弧焊缝金属则只含 0.08~0.09%O₂。

在“热萃取法”试验中同时还可测定氢的含量,它处于 3~16毫升/100克的范围内,因

为此种含量很小，所以未予计及。

6. 非金属夹渣的测定

非金属夹渣物不均匀地分布在一个狭小的范围内。每三个试件作一次夹渣物分离试验。我们采用了 Koch 和 Sunderman 等人发展的改良型电解设备来把铁基夹渣物从焊缝金属中分离出来。显著的结果是：除 H 组钙碱型焊条 (Kb) 和酸性焊剂埋弧焊缝金属 U1 外，其他各种涂料焊条焊缝金属的夹渣含量相差甚少，都处于 0.127~0.190% 范围内。H 组钙碱型焊条焊缝金属的夹渣物含量为 0.046~0.062%，表 4 综合列出各组焊条焊缝金属的氧化物夹渣含量。图 1 则示明分离出来的夹渣物在 SiO_2 — TiO_2 — $(\text{FeO} + \text{MnO})$ 似三元渣系图中的分布位置，表明各组焊条焊缝金属夹渣物的组成成份。这些夹渣物还含有 Al_2O_3 ， CaO ， K_2O 或 Na_2O ，但因它们的含量很少，所以未计在内。图 2 示出各种氧化物夹渣含量与焊缝金属中 $[\text{Mn}]/[\text{Si}]$ 比率的关系。在 $[\text{Mn}]/[\text{Si}] = 4$ 的焊缝金属中， SiO_2 含量最低，约为 46%，而 MnO 含量最高，约为 54%。这种夹渣成份相当于蔷薇辉石的成份。

表 4 氧化物残留夹渣的分析 (三个数据的平均值)

焊条编号	分离出来的 夹渣总量 %	SiO_2 %	MnO %	FeO %	TiO_2 %	Al_2O_3 %	CaO %	O_2 (计算值) %
A1	0.178	70	5	5	18	2	0.5	0.0842
A2	0.166	80	5	2	12	2	0.5	0.0880
A3	0.167	78	5	2	12	2	0.5	0.0818
B1	0.162	66	27	3	3	1	0.5	0.0713
B2	0.177	61	29	5	4	1	0.5	0.0752
B3	0.168	65	24	4	5	1	1.0	0.0734
C1	0.167	58	32	4	6	SP.	0.5	0.0695
C2	0.211	55	34	5	5	1	0.5	0.0865
C3	0.159	53	33	4	8	1	1.0	0.0650
D1	0.127	75	13	3	9	0.5	—	0.0609
D2	0.129	76	12	3	8	1	—	0.0611
D3	0.186	79	8	2	10	1	—	0.0905
E1	0.139	66	10	2	15	3	2.0	0.0697
E2	0.143	62	9	4	20	3	1.0	0.0601
E3	0.171	66	8	1	21	4	1.0	0.0806
F1	0.168	53	35	8	2	1	0.5	0.0711
F2	0.136	52	31	10	2	1	1.0	0.0544
F3	0.189	56	31	5	6	1	—	0.0760
G1	0.157	58	21	5	12	2	0.5	0.0651
G2	0.139	59	17	4	17	2	0.5	0.0603
G3	0.146	56	28	5	8	1	0.5	0.0591
H1	0.057	71	5	6	16	2	1.0	0.0273
H2	0.046	69	2	4	19	4	1.0	0.0221
H3	0.062	71	8	5	11	2	1.0	0.0288
U1	0.3413	52	43	1	1	1	—	0.0981
U2	0.0924	51	31	7	4	7	—	0.0475

我们使用了 Debye-Scherrer X 衍射细微组织摄影法验证了上述的氧化物残留夹渣，使用带有锰滤光器的 $\text{Fe-K}\alpha$ 射线。借助于 ASTM-X 衍射干涉图卡^[5]从衍射干涉线确定了夹渣物具有下列形态组成成份：

1. 蔷薇辉石 (Rhodonit) : $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$,

2. 锰橄榄石 (Tephroit) : $(\text{MnO})_2 \cdot \text{SiO}_2$,
3. 金红石 (Rutil) : TiO_2 ,
4. 红钛锰石 (Pyrophanit) : $(\text{MnO}) \cdot \text{TiO}_2$.

它们在试验的各种焊条的焊缝金属中的分布情况示于表 5。

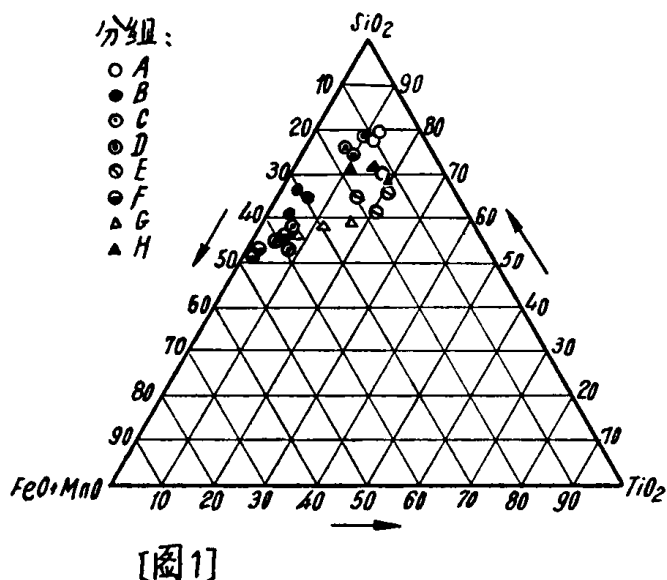


图 1 SiO_2 - TiO_2 -($\text{FeO} + \text{MnO}$) 似三元渣系中氧化物夹渣的分布位置

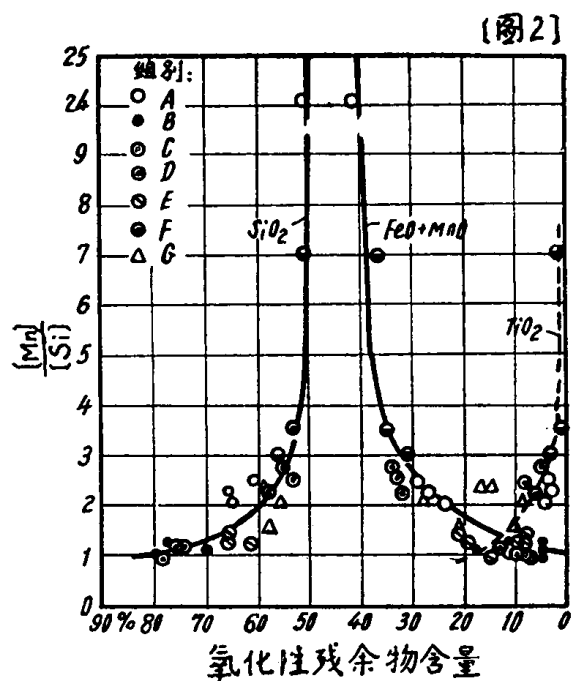


图 2 氧化物夹渣含量与 $[\text{Mn}]/[\text{Si}]$ 比率的关系

表 5 按X衍射细微组织摄影分析求得的氧化物残留夹渣的形态组成成分

焊条编号	组 成 成 分
A1	金红石
A2	金红石—红钛锰石
A3	同 上
B1	蔷薇辉石
B2	同 上
B3	蔷薇辉石—金红石
C1	同B1
C2	蔷薇辉石—锰橄榄石
C3	同C1
D1	蔷薇辉石—金红石—锰橄榄石
D2	同 上
D3	蔷薇辉石—金红石—锰橄榄石—红钛锰石
E1	金红石—蔷薇辉石
E2	金红石—蔷薇辉石—锰橄榄石
E3	金红石—红钛锰石
F1	同B1
F2	同C2
F3	同B1
G1	同D1
G2	同B3
G3	同B3
H1	金红石—锰橄榄石
H2	同H1
H3	金红石—锰橄榄石
U1	同B1
U2	锰橄榄石—蔷薇辉石

上述四种夹渣形态组成成份并非纯属由加入的金属脱氧剂发生沉淀氧化反应的产物，加在涂料中的各种造渣剂参与了它们的生成。

有人认为焊缝金属中的夹渣物有可能是通过钛或硅的氧化物还原中间阶段产生的金属钛或硅再生成的氧化物，以及初级氧化锰还原产生的锰再生成氧化物而形成的。但在

我们的试验结果中未发现有这种迹象。就含硅夹渣物的形成而言，我们可以认为金属硅可能起了一定的作用，因为硅酸盐类还原生成金属硅是可能的。但对二氧化钛而言，就不能说它会还原产生金属钛，然后经过其他氧化阶段而又生成其他形式的氧化物，例如 Ti_2O_3 。如果

真会产生这种氧化物或金属钛，它们必定会继续产生反应而生成红钛锰石 $(\text{MnO}) \cdot \text{TiO}_2$ 和 TiO_2 。然而我们的试验结果表明，夹渣成份金红石 (TiO_2) 并不是一种由焊渣形成的夹渣物，而是一种内生化合物。由此可见上述的理论是不成立的。

夹渣物的微观试验结果与分离试验法及测氧分析的结果取得了很好的一致性。在微观试验下可以鉴别出有蔷薇辉石，石英玻璃质（后者与X衍射微细组织分析结果不符）等夹渣物成份。而其他成份：金红石、红钛锰石、锰橄榄石等都是以极细微的形式或弥散在其他成份之中而分布着。它们在显微镜下不能清楚确定。所以在X衍射细微组织试验中发现的夹渣物在显微镜下并不能全部察觉。

焊接过程中液相的反应时间通常只有3~8秒，不足以使它的反应达到完全，生成的夹渣物也很难有足够长的时间完全从熔池内浮出来。在液态焊缝金属内的氧化反应产生的反应生成物并未与金属的最终成份处于平衡。

7.各种涂料成份对氧的分布及氧化亚铁活性的影响

从整个试验分析结果，即从残留夹渣物的分析及热萃取试验的结果，可以计算出焊缝金属中Mn和Si的实际含量。结果列于表6。

表6 焊缝金属中Mn, Si实际含量

焊条编号	Mn分析量	实际Mn含	Si分析量	实际Si含量
	%	量%	%	%
A1	0.60	0.56	0.51	0.45
A2	0.45	0.41	0.42	0.36
A3	0.52	0.48	0.41	0.36
B1	0.60	0.48	0.26	0.21
B2	0.48	0.34	0.19	0.14
B3	0.60	0.46	0.28	0.23
C1	0.60	0.49	0.28	0.23
C2	0.54	0.39	0.19	0.14
C3	0.70	0.54	0.27	0.23
D1	0.63	0.52	0.54	0.48
D2	0.59	0.51	0.47	0.42
D3	0.63	0.58	0.62	0.55
E1	0.77	0.73	0.57	0.53
E2	0.58	0.50	0.45	0.41
E3	0.76	0.72	0.55	0.50
F1	0.60	0.41	0.17	0.13
F2	0.70	0.51	0.08	0.05
F3	0.79	0.61	0.26	0.21
G1	0.98	0.84	0.62	0.58
G2	0.98	0.79	0.40	0.36
G3	1.06	0.89	0.51	0.47
H1	1.08	1.02	0.50	0.48
H2	1.03	0.96	0.51	0.50
H3	0.98	0.92	0.45	0.43
U1	1.22	0.97	0.40	0.32
U2	1.61	1.47	0.07	0.04

为了判明除金属熔池-熔渣反应外是否电弧气氛内的来自空气的氧气也参与了氧化反应过程起见，我们还把各种焊条在纯氩保护下进行了焊接试验，使能杜绝大气中氧的作用。试验装置示于图3。在施焊过程中产

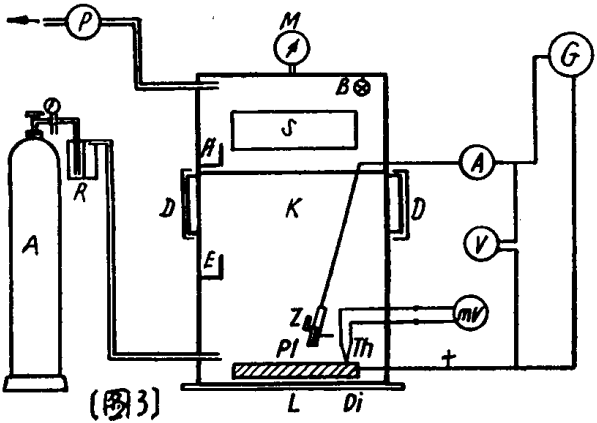


图3 氩气保护试焊装置

A: 氩气瓶, B: 照明灯, D: 橡皮手套操作窗口, Di: 密封, E: 焊条, G: 焊接发电机, H: 敲渣锤, 钢丝刷, K: 铁皮箱, L: 底板, M: 气压表, P: 气压表, Pl: 试板, R: 氩气过滤器, S: 观察窗, Th: 热电偶, Z: 焊钳

生的气体和蒸汽被抽除，在氩气保护下产生的焊缝金属将进行氧气含量和夹渣物分析。结果发现，它的氧含量与在空气中施焊焊缝金属的氧含量并无很大差别，位于一般焊接法常见的差额范围内，见表7。由此可见，空气中的氧对于涂料焊条焊缝金属的含氧量无重大影响，

只有金属熔池-熔渣的两相反应才是焊缝金属含氧量的决定因素，无迹象表明金属熔池与气相之间会产生反应。

表 7 焊缝金属含氧量对比

焊条编号	在空气中施焊	在氩气中施焊
B1	0.0168	0.0146
B2	0.0220	0.0238
C1	0.0129	0.0237
C2	0.0171	0.0155
D1	0.0192	0.0146
F2	0.0403	0.0349

表 8 从焊接试验数据计算而得的 α_{FeO} 值

焊 条 编 号	α_{FeO}
A1	0.085
A2	0.093
A3	0.090
B1	0.096
B2	0.106
B3	0.102
C1	0.090
C2	0.113
C3	0.099
D1	0.088
D2	0.085
D3	0.095
E1	0.075
E2	0.090
E3	0.086
F1	0.111
F2	0.103
F3	0.113
G1	0.097
G2	0.085
G3	0.091
H1	0.038
H2	0.037
H3	0.042
U1	0.140
U2	0.080

我们把从纯氧化亚铁渣中测出的饱和含氧量 $[O]$ (最大)作为标准含量，并设其活度

为 $\alpha = 1$, 那么 $\alpha_{FeO} = \frac{[O](\text{实际含量})}{[O](\text{最大含量})}$ 。

在理想情况下，活度 α_{FeO} 是与焊渣中的氧化亚铁含量成比例的。但是焊渣中的氧化亚铁的活度又是取决于温度和碱度的。

为了使人们对焊接过程中焊渣内的氧化亚铁活度的大小数量级有一个概念起见，我们从测得的焊缝金属含氧量和纯氧化亚铁熔渣在 1550°C 温度时的理论含氧量计算了活度 α_{FeO} 的数值。结果表明各种 TiO_2 型涂料焊条焊渣的氧化亚铁活度值都处于一个水平高度上，相差很小，见表 8。

从以上所述各项结果可见，我们选试的几种市场供应的 TiO_2 型涂料焊条（涂料中的 TiO_2 成份从 15% 到 53% 不等）焊缝金属的含氧量与焊渣的 TiO_2 含量并无关系。各种焊条焊缝金属的含氧量在 0.08~0.09% 的范围内。只有当涂料中加入过多的氧化铁，才会使焊缝金属含氧量升高。钙碱型焊条焊缝金属的含氧量更低，约为 0.035%。埋弧焊使用酸性渣焊成的焊缝金属含氧量高于用碱性渣焊成的焊缝金属含氧量。焊缝金属氧化残余夹渣的成份有显著的关系。在给定的 Mn 加入量情况下，提高涂料中的 TiO_2 加入量由于 SiO_2 会因此而还原， $[Mn]/[Si]$ 比将会降低，因此通过 TiO_2 加入量的改变也有

可能改变焊缝金属内夹渣物的成份。提高 TiO_2 的加入量，可使焊缝金属的 Mn、Si 含量提高，但 Si 含量提高得较多，所以 $[Mn]/[Si]$ 比就会减小。夹渣物方面也具有相同的趋势，也就是说，当 $[Mn]/[Si]$ 比增大时，夹渣物的 SiO_2 含量就减少，而它的 MnO 含量则增多。当涂料中的 TiO_2 加入量增至 60%，焊缝金属夹渣的 TiO_2 成份提高到 19%，见图 4。 TiO_2 有改变氧化亚铁活度的作用，但当涂料中加入 7~28% TiO_2 时，并未发现有氧化亚铁活度改变的迹象，氧化亚铁和一氧化锰在夹渣中的含量也不一定。此外我们还研究了焊渣碱度对焊缝金属含氧量的关系，碱度是按下列公式计算的：

$$B_N = \frac{N_{CaO} + N_{MgO} + N_{MnO}}{N_{SiO_2} + N_{TiO_2}}$$

式中的每一个 N 代表各该氧化物的克分子含量，因此 B_N 称为克分子碱度。

我们发现随着(克分子)碱度的提高，焊缝金属的含氧量减少，氧化亚铁的活度也减小。随着 $[Mn]/[Si]$ 比的增大，焊缝金属夹渣物的 SiO_2 成份减少，而 MnO 成份则增多。当下列的比率 $\frac{[O_2]_A}{[O_2]_B}$ 接近于 1，($[O_2]_A$ = 测定氧含量， $[O_2]_B$ = 计算氧含量) 于是就不能再在焊缝金属中发现有较大量的未化合的 MnO 和 FeO 存在了。提高涂料中的 Al_2O_3 加入量，有助于降低焊缝金属的含氧量，因为铝氧土(Al_2O_3)在此是起碱性作用的。然而它的加入量增多时，又会引起焊缝金属夹渣物的增多，这些夹渣物并非外生性质，而是在电弧作用下多种复杂的氧化和还原反应的产物。

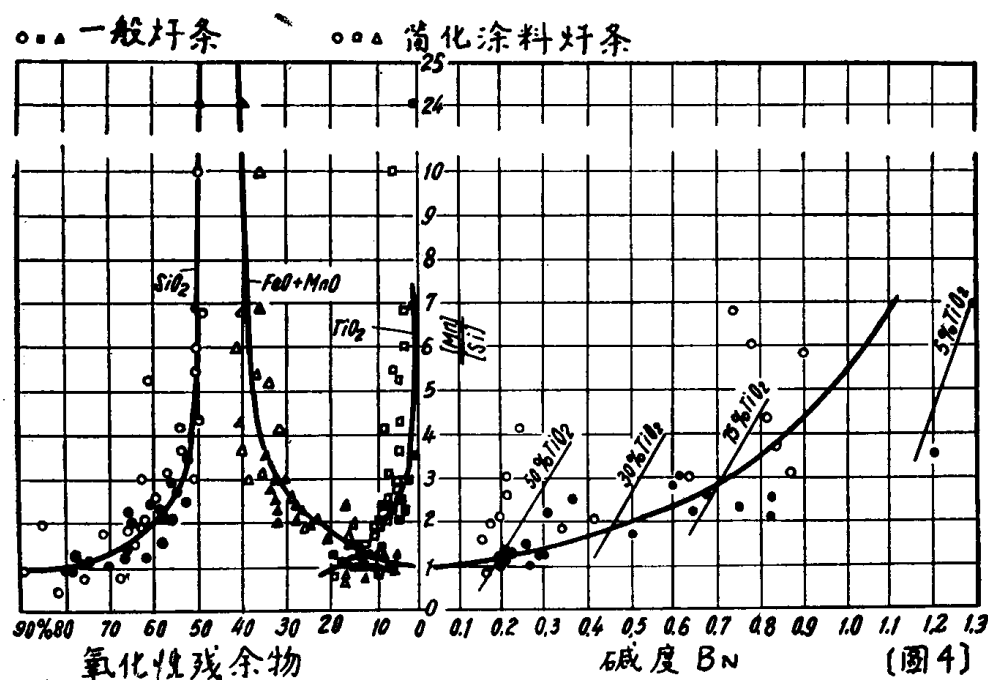


图 4 焊缝金属中氧化残余夹渣成份与 $[Mn]/[Si]$ 比和焊渣碱度的关系

8. 焊缝金属的含氮量及氮化物的形式

各种焊条的焊缝金属含氮量都超过了一般钢材熔炼所达到的含氮量水平。由于氮有促进钢材老化变脆的作用，人们都致力于降低氮的含量。只有当氮化合成某些稳定的特种氮化物，才能改善钢材的韧性和提高它的高温屈服极限。利用铝来化合氮的这种冶金措施在涂料焊条焊缝金属的情况下并不成功。相反加钛和锆来化合焊缝金属中的氮使之生成稳定的钛、锆氮化物倒是收到了一定的成效。

要明确测定焊缝金属中氮化物的形式是十分困难的。因为大多数氮化物是容易溶解的，很难把它们分离出来，而且通过热处理各种氮化物都可能发生变化。利用 Beeghly 发展的分析法^[1]，人们可以区分下列的氮化物：

1. 可溶性氮化物：

a) 因热处理而改变的氮化物

(1) 可溶解于酯类-卤素(Ester-Halogen)溶液的氮化物——属于此类的有 Fe 和 Mn

的氮化物。

(2) 不溶解于酯类-卤素溶液的氮化物——属于此类的有氮化铝及低硅氮化硅等。

b) 经热处理不改变的氮化物

(1) 可溶于酯类-卤素溶液的氮化物

(2) 不溶于酯类-卤素溶液的氮化物——属于此类的有氮化锆

2. 非溶性氮化物:

a) 因热处理而改变的氮化物——属于此类的有 Nb、Ta、V 等的氮化物,

b) 经热处理不改变的氮化物——有氮化钛。氮化锰和氮化铁无法区别。

表 9 列出焊缝金属含氮量的分析结果。通过正火处理有些氮化物的形式产生了改变, 这表现在正火状态下的氮化物含氮量对非正火状态的氮化物含氮量比率增大的现象上, 参见表 9 第 6 行。用 X 衍射复验从正火焊缝金属中分离出来的夹渣物, 证明它们是 Si_3N_4 。

在正火状态下与硅相化合的含氮量会随着焊缝金属含硅量的增大而增多。而与钛相化合的含氮量则既不与焊缝金属的其他成份有关, 也不取决于焊条涂料的成份。

如果把焊条在氩的保护气氛下, 亦即排除空气的情况下施焊熔化, 焊缝金属中仍然会有至 0.008% 的含氮量存在, 见表 10, 它的来源也许可以归诸于焊条的涂料。加入涂料的 锰 铁 其中有一种就含有 0.032% N_2 。氩保护气氛使焊缝金属的含氮量约减小了 0.005%。

表 9 纯焊缝金属中含氮量的分析结果

焊 条 编 号 (1)	总含氮量平均值 % (2)	与硅相化合的含氮量 (占总含氮量的%)		与钛相化合的含氮量 (占总含氮量的%) (5)	第 4 行数值与 第 3 行数值的比率 (6)
		正 火 前 (3)	正 火 后 (4)		
A1	0.015	3.1	43.6	4.5	14.1
A2	0.018	4.0	44.0	3.7	11.0
A3	0.018	3.6	45.2	3.5	12.8
B1	0.012	5.6	12.7	3.4	2.3
B2	0.012	5.0	14.9	2.5	3.0
B3	0.011	6.1	17.9	1.9	2.9
C1	0.011	4.0	12.95	4.5	3.2
C2	0.012	4.2	10.4	4.2	2.5
C3	0.012	3.0	9.55	5.8	3.2
D1	0.012	5.0	38.4	3.3	7.7
D2	0.011	4.6	37.5	4.5	8.2
D3	0.013	4.4	39.0	4.4	8.9
E1	0.013	2.1	37.4	5.6	18.0
E2	0.012	2.4	39.2	4.4	16.3
E3	0.013	4.1	37.5	4.0	9.2
F1	0.012	0.9	4.6	4.5	5.1
F2	0.011	1.9	4.5	5.5	2.4
F3	0.012	1.5	7.8	4.0	5.2
G1	0.013	1.2	21.6	4.9	18.0
G2	0.013	0.7	23.9	7.4	34.1
G3	0.012	2.0	24.0	6.2	12.0
H1	0.009	8.0	43.0	2.0	5.4
H2	0.010	6.2	40.6	3.7	6.5
H3	0.010	5.9	36.9	4.1	6.2
U1	0.009	5.2	32.5	4.4	6.3
U2	0.007	3.1	9.5	2.0	3.1

表10 在空气中和在氩气中施焊焊缝金属含氮量的对比

焊条编号	施焊气氛	总含氮量 %	N _{Si} %	N _L -N _{Ar} %
B1	空气	0.012	12.7	0.004
		0.008	17.3	
B2	空气	0.012	14.9	0.005
		0.007	23.6	
C1	空气	0.011	12.95	0.005
		0.006	12.0	
C2	空气	0.012	10.4	0.005
		0.007	12.0	
D1	空气	0.012	38.4	0.004
		0.008	54.6	
F1	空气	0.011	4.6	0.005
		0.006	9.0	

N_{Si} = 正火后总含氮量中与Si化合的氮量部分 (占总含氮量的%)

N_L-N_{Ar} = 空气中施焊总含氮量减氩气中施焊总含氮量之差。

我们把缺口冲击韧性值 $a_K = 3.5$ 公斤力·米/厘米²时的试验温度作为“转变温度。”B组焊条焊缝金属的转变温度在焊后状态时为-75°C, 正火后则为-60°C; C组焊条焊缝金属在焊后状态为-65°C, 正火后为-55°C, F组焊条焊缝金属焊后状态为-55°C, 正火后为-40°C。

9. 焊缝金属的机械性能

从所有试验焊条的纯焊缝金属中都取试了 DVM 缺口冲击试件, 绘成了“缺口冲击韧性—温度”曲线图解, 而且在焊接状态、正火状态和时效状态 (把试件冲压10%在 250°C 下加热半小时) 三种情况下做了这些试验。见图 5 和图 6。各图中曲线上的每一测量点都是六个试件试验数据的平均值。有几种焊条的焊后状态焊缝金属的试验数据相当分散, 而经过正火后它们的试验数据与平均值相差很小。在焊后状态下各组焊条焊缝金属的缺口冲击韧性值等级很明显, 从低到高的序次是 A、E、D、F、G、B、C、H。在正火状态下它们的缺口冲击韧性值就非常趋近而处于一个狭窄的范围内。

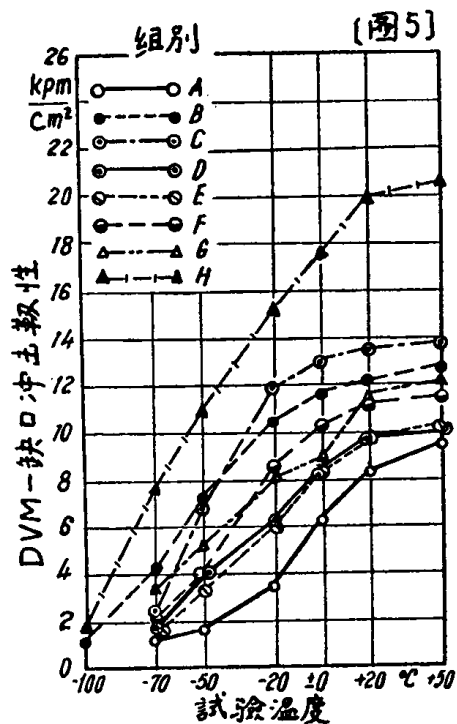


图5 A~H组焊条焊缝金属(焊后状态)的缺口冲击韧性-温度曲线

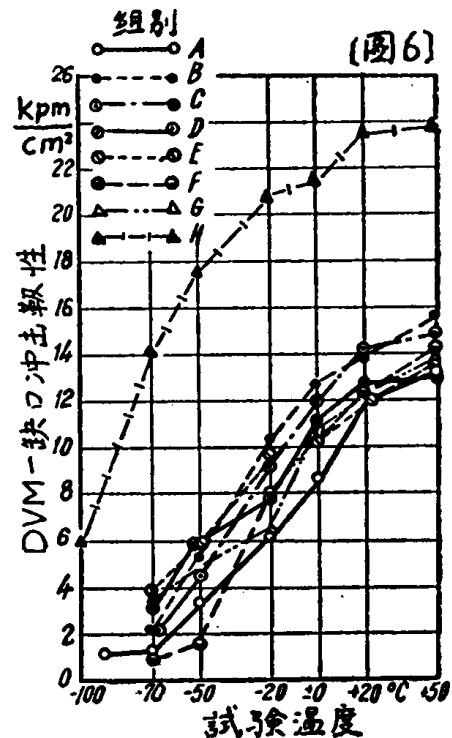


图6 A~H组焊条焊缝金属(正火状态)缺口冲击韧性-温度曲线

焊缝金属的抗拉试验结果每种焊条都取三个试件的平均值。焊后状态及正火状态都做了试验。结果示于图7及图8。

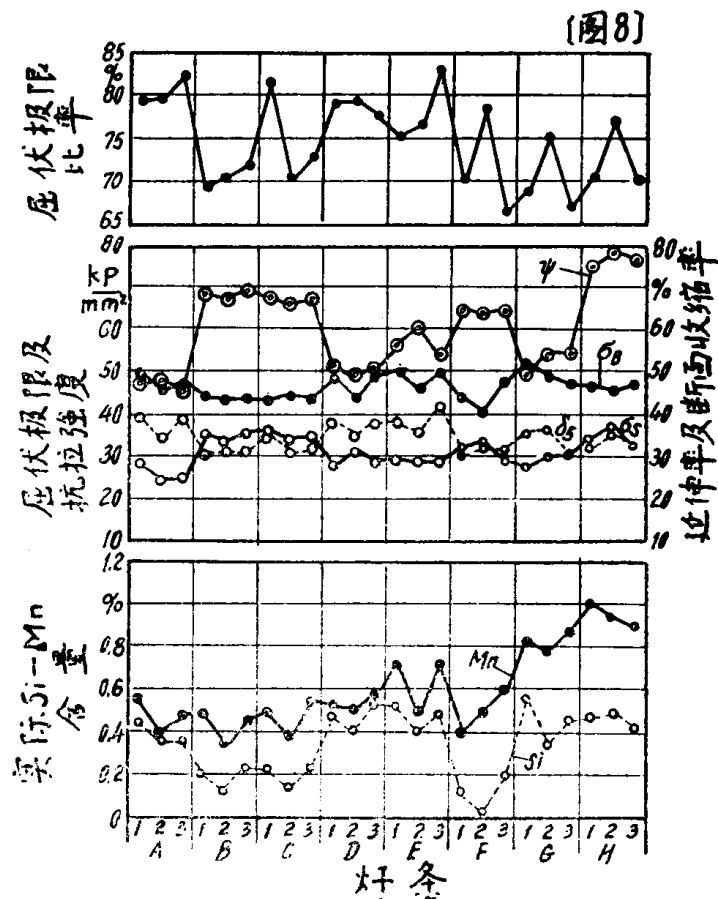
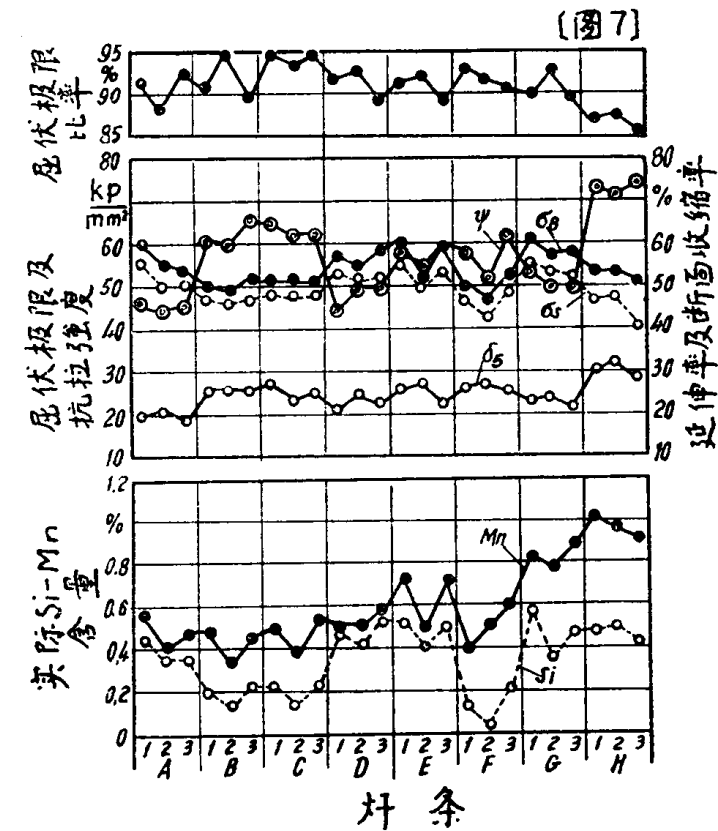


图7及图8 各组焊条焊缝金属抗拉试验结果与实际锰、硅含量的关系,图7焊后状态, 图8 正火状态

下面我们拟用前述的冶金试验结果来解释这些机械性能的结果。根据 J.D.Fast 的研究〔6〕,氧和氮属于那些能使缺口冲击韧性转变温度向较高温度推移的元素之内。各种焊条焊缝金属经正火后它们的缺口冲击韧性-温度曲线之所以会互相趋近,是由于 B、C、F1 和 F2 各种焊条的焊缝金属的转变温度都提高了,而 A、D、E 和 G 焊条焊缝金属的转变温度则下降了缘故。如果我们把焊缝金属的氮化硅比率:

$$R = \frac{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{正火状态})}{\text{Si}_3\text{N}_4(\text{焊后状态})} = 5$$

作为一个界限值,也可以看出上述的同一分组趋势,也就是说,焊条 B、C、F1 和 F2 的 R 值都小于 5,而焊条 A、D、E 和 G 的焊缝金属通过正火可提高其缺口冲击韧性值,它们的 R 值则都大于 5。凡是 R 值小于 5 的焊条焊缝金属经过正火后,它的含氮量只有一少部分化合为氮化硅,而且这些氮化硅的形式和分布好像都容易促使焊缝金属脆化,我们用微观试验未发现有氮化物的析出。因此这些焊条的焊缝金属经过正火后,它们的转变温度反而向较高的温度范围推移。

我们本想用一般商业供应的涂料焊条的缺口冲击试验结果,借助于测得的焊缝金属氧、氮含量、化合形式及分布,来解释焊缝金属的某些机械性能的现象,这一目的并未达到。因为含氧量显著较低的钙碱型焊条(H组)的各种性能已获得比较清楚的解释,所以我们配制了几种涂料焊条,它们的焊缝金属含氧量介于 H 组钙碱型焊条和一般商业供应的 TiO_2 型焊条焊缝金属含氧量之间,来验证它们的缺口冲击韧性-温度曲线是否也介于上述两类焊条的缺口冲击韧性-温度曲线之间。这几种自制涂料焊条的焊缝金属分析结果示于表 11。

表 11

焊条编号	焊缝金属成份分析 (%)				〔O〕 _c %	〔O〕 _T %	$\frac{〔O〕_T}{〔O〕_c}$
	C	Si	Mn	Mn/Si			
204	0.09	0.17	1.24	7.30	0.048	0.0516	1.14
205	0.08	0.27	1.09	4.00	0.043	0.0551	1.20
206	0.08	0.22	0.88	4.00	0.0385	0.0490	1.27

〔O〕_c = 含氧量计算值, 〔O〕_T = 含氧量测定值

如果我们把市场供应的 H 和 D 组焊条也列入此项试验,那么我们就有一个从 0.035~0.09% 含氧量的范围来观察含氧量对冲击韧性-温度曲线形式的影响。图 9 列出此项试验的结果。这个结果证实了在上述含氧量范围内降低总含氧量有改善缺口冲击韧性的作用。但缺口冲击韧性与氧化夹渣物的形式和大小之间的关系则仍然未能找出。

在其他条件都相同的情况下,为了试验氮对冲击韧性的影响,我们把上述的焊条在氩气保护下施焊,获得的焊缝金属含氮量比在空气中施焊的约低 0.005%。图 10 示出在空气中和在氩气中施焊获得的几种焊条焊缝金属冲击韧性-温度曲线的对比。在氩气中焊成的焊缝金属缺口冲击韧性在 0℃~+15℃ 的温度范围内一般都比在空气中焊成的焊缝金属冲击韧性高 2 公斤力·米/厘米²。但在较低的温度范围内二者就没有显著的差别,这几种焊条的各条冲击韧性-温度曲线的转变温度几乎是相同的。由此可见,在这项试验的焊条中含氮量范围 0.006~0.018% 对缺口冲击韧性转变温度是没有多大影响的。看来氮的作用是与其他一些因

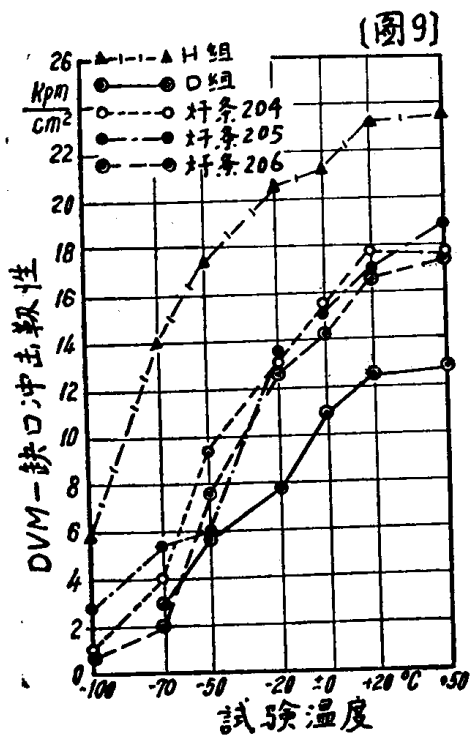


图9 焊条204, 205, 206及H和D组的缺口冲击韧性-温度曲线

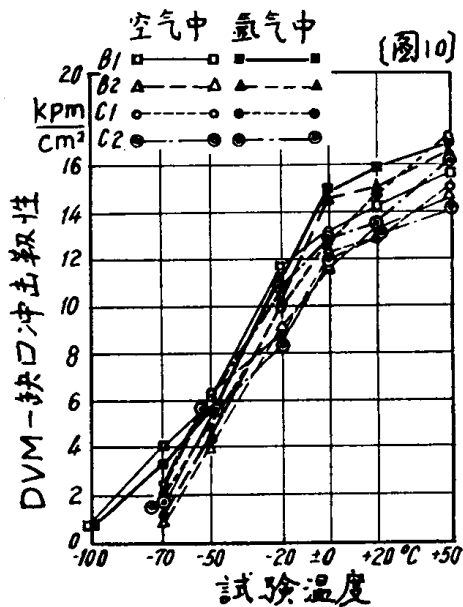


图10 焊条B1, B2, C1及C2在空气中和氩气中施焊缝金属的缺口冲击韧性-温度曲线

素重迭的。

在静载抗拉试验结果中特别值得注意的是焊后状态纯焊缝金属具有很高的

$$\frac{\sigma_s}{\sigma_B} \cdot 100$$

比率值。人们通常把这个现象归因于焊缝金属含氮量高于一般轧制钢材含氮量的缘故。这种看法与近代的“位错理论”也并不矛盾，位错理论认为，钢材之所以会出现显著的屈服极限变化是与其碳原子、氮原子、甚至还有氧原子和氢原子同钢材内应力产生动态交互作用密切相关的。当分布不均的云状碳原子和氮原子在外力作用下而移动时，如果遇到位错就会使它们的运动发生困难，这就促成了屈服极限的提高。从我们的试验结果中还不能找出 $\sigma_s/\sigma_B \cdot 100$ 比率与含氮量的简单关系式来。这一点从表12尤其可以看出。该表列出了在空气中和氩气中焊成的焊缝金属静载抗拉试验的结果。虽然在氩气中焊成的焊缝金属含氮量比在空气中焊成的焊缝金属含氮量约低0.005%，但二者的抗拉试验结果却没有什麼差别。

表12 在空气中和在氩气中焊成的纯焊缝金属焊后状态抗拉试验结果的对比

焊条 编号	屈服极限(公斤/毫米 ²)		抗拉强度(公斤/毫米 ²)		延伸率(%)		收缩率(%)		$\sigma_s/\sigma_B \cdot 100\%$	
	空气	氩	空气	氩	空气	氩	空气	氩	空气	氩
B1	47.1	49.2	51.8	52.9	25.7	23.7	60.9	55.7	60.9	92.9
B2	46.2	45.3	48.9	49.5	26.3	25.1	59.8	60.4	94.5	91.5
C1	48.6	47.1	51.3	50.6	27.3	26.4	65.6	69.4	94.7	93.2
C2	47.9	48.6	51.4	52.6	23.9	24.2	62.4	60.0	93.2	92.4
D1	53.1	51.5	57.5	56.8	21.2	20.9	44.7	51.2	92.3	90.7
F2	43.6	45.4	47.3	48.2	27.2	25.8	51.3	55.7	92.3	94.2

Dannoehl^[7]认为,在焊缝金属中溶解的碳、氮等元素与焊接件内应力交互作用的这种设想并不足以把焊缝金属中所观察到的各种现象解释清楚。按照他的意见,还应考虑到,在焊缝金属中由于有杂质、微气孔、夹渣及收缩应力等因素的作用其产生的晶格畸变会比一般热加工成形的钢材多得多。Dannoehl 为焊缝金属组织设想了一个置代原子微观偏析云的模型 (Modell von Mikrosegierungswolken von Substitutionsatomen)。这个设想模型对非合金焊缝金属而言,主要认为在铁晶格中由于置代作用嵌入了 Mn 和 Si 的原子。在此应当注意的是, Mn 原子会使铁晶格扩大,而 Si 原子则会使晶格常数减小。这样就可以出现 Mn、Si 原子并存和互相影响的情况。在这个设想中只考虑了 Mn、Si 在晶格中的实际含量,凡是化合成硫化物或氧化夹渣物的 Mn、Si 含量并未计入。

在本研究工作所使用的焊条试验中我们并未发现从抗拉试验得出的 σ_s/σ_B 比率及其他特征参数与“实际 Mn/Si 比率”之间有相应的序次关系。看来除了有超显微的组织应力外,还可能出现宏观多轴应力状态和不均匀的应力分布,它们互相重迭,以致无法得出它们的清楚关系来。这种宏观应力变化的形式是由于焊缝金属冷却甚快所造成的结果。

10. 结 论

我们研究了24种不同 TiO_2 含量的涂料焊条,测量了焊缝金属的氧和氮的含量及其化合物形式。

涂料中的氧化铁含量增多时,会使焊缝金属夹渣物中的 CaO 成份增多,并使含氧量和氧化夹渣物减少。但是没有找出焊缝金属含氧量与涂料中 TiO_2 含量之间的明确关系。

氧化物夹渣的成份取决于焊缝金属 $[Mn]/[Si]$ 比率。用显微镜试验和X衍射试验已证实这些夹渣物有五种形式的成份,即:蔷薇辉石、锰橄榄石、金红石、红钛锰石和石英玻璃质。

夹渣物的显微试验结果表明:各种夹渣物互相之间的反应,以及与母材金属的反应,在液态焊缝金属存在的短暂时间内并未达到完成的程度。

通过“实际含量”的测定可以看出,在焊接过程中有相当可观的硅酸盐类会还原为金属硅。它们还原的程度随着焊渣中 TiO_2 含量的增多而提高。

焊缝金属对氧的吸收主要发生在“金属熔池—熔渣”这一双相反应中。因为熔渣对焊缝金属及熔滴有良好的保护,所以金属熔池与气相之间的反应主要限于气体隔绝空气的作用。

我们测定了几种焊渣的氧化亚铁的活度值 α_{FeO} 。由此可以估计冶金反应的温度约为 $2000^\circ C$ 。

我们也试验了一系列简化涂料成份的焊条,结果表明,焊渣内 TiO_2 含量的多少并不会改变 α_{FeO} 值。但 Al_2O_3 则有降低活度 α_{FeO} 值的作用。

我们应用 Beeghly 试验法测定了氮化物(夹渣)的形式。在焊后状态的焊缝金属中只发现有极少量的氮化硅和氮化钛。通过正火处理,氮化硅的份量增多了,经正火后形成的 Si_3N_4 随着焊缝金属 Si 含量的增多而增多。在纯氩中的施焊试验表明,焊条涂料本身就会向焊缝金属过渡少量的氮。

焊后状态纯焊缝金属的缺口冲击韧性转变温度与其氧含量有一定的关系。在我们的试验条件范围内,焊缝金属含氮量下降0.005%还未见对转变温度的推移产生作用。有几种焊条