

纳米技术在焊接领域的应用

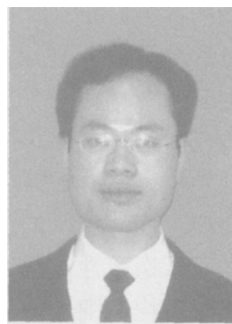
姚上卫^{1,2}

(1. 洛阳船舶材料研究所, 河南 洛阳 471039; 2. 西安交通大学 机械工程学院, 西安 710049)

摘 要: 回顾了纳米材料和纳米技术在焊接领域的应用历程。根据纳米材料和纳米技术的独特功能, 探讨了将其应用于焊接材料、焊接结构、难焊材料、焊接保护及其它焊接领域的原理和可能性。对纳米材料和纳米技术在焊接材料的焊丝涂层、焊条药皮、焊剂制造和电极材料中的应用; 对接头组织不均匀性、抗磨损、抗疲劳、抗应力腐蚀性能的改善作用分别进行了详细阐述。初步提出了纳米材料和纳米技术在焊接领域中应用值得关注的原材料制备和成本、加入方式、反应机理等问题, 展望了纳米材料和纳米技术在焊接领域应用的前景。

关键词: 纳米材料; 纳米技术; 焊接

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2007)03-109-04



姚上卫

0 序 言

纳米材料和纳米技术以其蓬勃的生命力和广阔的发展前景, 渗透到陶瓷、微电子、生物工程、化工等几乎所有的研究领域, 但焊接领域对纳米材料及纳米技术的关注, 还处于理论探讨和应用研究的初始阶段。

2000 年, 国外出现了在焊丝表面喷涂纳米 TiO_2 涂层以代替传统镀铜焊丝的新技术^[1]。2001 年, 根据国内外纳米材料及纳米技术已经取得的研究成果, 提出利用纳米材料特殊的表面效应和体积效应等性能, 在焊条、焊接保护和热喷涂及焊剂中应用纳米材料和纳米技术的可能^[2-4]。2003 年, 公开文献上报道了在堆焊焊条药皮中添加纳米粉末, 改善了堆焊焊条焊接工艺性, 提高强化相均匀分布并提高焊缝性能的试验^[5-9]。2004 年, 何柏林等^[10]就纳米技术在钎焊材料、电焊条、电极材料、焊接保护、热喷涂、焊接工艺和焊接结构中的应用做了更为详细的分类阐述。公开号 CN1586790 的专利“一种纳米焊条药皮配方”在公开说明书中提出在焊条药皮中添加纳米材料, 改善了焊条断弧、烟尘大等不足, 但该说明书中没有给出实际案例。

作者根据纳米材料及纳米技术的特点, 总结之前的研究成果, 探讨将纳米材料及纳米技术应用于传统焊接领域的可能, 以期焊接学科的发展提供

新的思路和发展方向。

1 纳米技术在焊接领域的应用

1.1 在焊接材料中的应用

1.1.1 在焊丝涂层中的应用

焊丝表面处理的主要目的在于防止焊丝生锈, 增加焊丝润滑性和导电性。目前气体保护焊丝所采用的方法主要是表面镀铜, 但是镀铜焊丝的缺点是焊接烟尘中有毒物质 Cu 元素含量高; 焊接飞溅大; 焊接成形差; 防锈性能仍不理想易发生点蚀等^[11]; 随着材料强度的提高, 过渡到焊缝的 Cu 元素可能削弱焊缝性能, 因而高强钢焊丝尽量避免采用镀铜工艺, 这就需要开发新的焊丝涂层工艺。天津大学运用现代金属表面工程技术和纳米技术, 采用特殊的表面处理工艺, 在焊丝表面涂敷一层极薄的特殊物质, 从根本上解决了传统镀铜焊丝的上述缺点^[11]。文献[1]报道国外在焊丝表面涂覆导电性极好的纳米 TiO_2 能够在焊丝表面形成比镀铜层更致密而牢固的薄膜, 具有更好的防锈能力, 且能提高电弧稳定性, 因而可采用比镀铜焊丝更大的电流进行焊接, 提高焊接效率。文献[12]也报道了在焊丝表面涂覆由碱金属、稀土元素和钛等化合物组成的厚度约 250 nm 的纳米覆层, 显著改善了无覆层熔化极惰性气体保护焊(MIG)焊接时电弧不稳、焊缝成形不良的问题, 获得了同钨极惰性气体保护焊(TIG)质量相当的焊缝。因此, 在高强钢焊丝表面根据需要喷涂相应

的纳米涂层,可以获得具有优异性能的焊丝。

1.1.2 在焊条药皮中添加纳米材料

焊条药皮起着稳弧、造渣、造气、脱氧及向焊缝过渡合金元素的作用,通常药皮中要加入 10 种以上的各种组成物以保证焊条具有良好的工艺性和使用性。在焊条药皮中加入一定的纳米材料,可以利用纳米材料的体积效应和表面效应,增大药皮组成物与熔滴的接触面积,加快反应速度,更加便于通过冶金反应过渡有益合金元素及去除有害杂质元素;选择特定的纳米材料作为添加元素过渡到焊缝,可改变有益元素的分布形式,调整焊缝显微组织,从而提高焊缝性能。赵秀娟等^[5-9]在堆焊焊条药皮中用纳米混合粉末代替传统的微米粉末,改善了熔滴过渡形式和电弧稳定性,焊缝组织中粗大的树枝状碳化物也改变为均匀细小的组织,增加了强化元素在基体中的含量,提高了堆焊焊缝硬度。由于表面效应和体积效应,纳米材料的熔点低于块状固体。根据这一特点,药皮中的纳米材料可加快反应速度,增加单位时间内熔敷金属量;纳米材料的低熔点也可降低熔池反应温度,减少焊接热循环对热输入敏感基体材料的不利影响,或者在不影响基体性能基础上,相应提高焊接热输入,增加熔敷效率。

1.1.3 在焊剂制造中的应用

由于合金元素烧损少,成分较易控制,烧结温度低,能耗小,烧结焊剂正逐渐代替传统的熔炼焊剂。但是其烧结温度一般在 $400 \sim 1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,仍然会消耗大量的能源^[1],且一些必要的组成物如碳酸盐在较高温度烧结时会发生分解,从而降低焊剂性能。纳米材料的体积效应及表面效应使得在低温时各组成物就可充分烧结而不发生分解,同时由于纳米材料优异的活性,可加快烧结过程、缩短烧结时间,从而降低能源消耗。

1.1.4 在电极材料中的应用

常用电极中钨的熔点和沸点很高,逸出功较高 (4.54 eV),为提高电子发射能力,通常通过加入低逸出功的氧化物如氧化钍 (2.7 eV) 或稀土氧化物等来降低逸出功。但是普通的氧化物尺寸较大,在钨基内的分布不均匀,电子发射位置主要分布在低逸出功的氧化物及其边缘处,致使阴极斑点分布不均,局部电流密度大,烧损严重。利用纳米氧化物代替普通氧化物与钨粉烧结,可获得氧化物分布均匀、细小的复合钨一氧化物,改变了尺寸较大氧化物的缺点,改善了电极的烧蚀状况^[13],从而达到提高电极寿命的目的。另一方面,纳米粒子直径小,比表面积大,使得纳米粒子具有很高的表面活性,从而使得纳米氧化物与钨发生反应的温度降低,减小了元素

的烧损。纳米材料高的化学活性显著降低了电极的起弧场强,使起弧场强由传统电极的 $1.37 \times 10^8\text{ V/m}$ 下降为纳米复合钨一氧化物的 $4.68 \times 10^7\text{ V/m}$,降低 3 倍,提高电极放电效率,电子发射能力更强,引弧更容易^[14]。

由于改加纳米氧化物的钨一氧化物电极在提高电极电子发射能力,增强电弧稳定性,提高电极的载流能力,减少电极烧损,增强电极耐磨性,延长电极的使用寿命等方面有明显的优越性^[15],可以替代传统的钨一氧化物电极。

1.2 在焊接结构中的应用

焊接接头具有组织及性能不均匀的特点,各项性能难以与母材相匹配,因而容易在接头区域发生腐蚀及疲劳等破坏,而大部分该类破坏又是从接头表面开始的。工程上常常采用喷丸、渗透有用元素等方法提高接头表面的性能,而接头表层组织的纳米均一化处理为提高接头性能开辟了新的路径。

接头表层自身纳米化处理是采用非平衡处理方法,主要是表面机械加工处理、非平衡热力学方法,增加材料表面能,使接头各个区域(焊缝、热影响区、母材)表面组织逐渐细化至纳米量级,从而赋予普通金属表层一些纳米材料的特殊性能。经纳米化处理的接头主要有以下优点。

1.2.1 改善接头组织不均匀性

焊接接头焊缝、热影响区、母材之间的组织不均匀性导致性能差异,通过表面纳米化处理,可以在接头表面获得晶粒大小基本一致的均匀组织。经过高能喷丸纳米化处理后,表层原始组织截然不同的三个区域都形成了尺寸均匀的等轴状纳米晶^[16]。

1.2.2 提高焊接接头的抗磨损性能,延长工件使用寿命

根据 Hall—Petch 经验公式

$$HV = H_0 + Kd^{-1/2},$$

式中: HV 为硬度; d 为晶粒直径; H_0 为常数; 对多晶体材料, K 为正值。

工件表面经纳米化处理后材料硬度随晶粒尺寸的减小而增大,从而提高抗磨损性能,延长工件的服役寿命。

1.2.3 提高焊接接头疲劳寿命

通过表面机械加工如超声速微粒轰击等纳米化处理方法,可以将接头表层的残余拉伸应力改变为残余压应力,有效抑制裂纹的萌生,从而提高疲劳寿命。

1.2.4 改善接头抗应力腐蚀性能

接头的残余拉应力会加速应力腐蚀发生,纳米化处理所产生的晶粒细化和压应力协同作用将大大

提高接头的抗应力腐蚀性能。试验结果表明,经纳米化处理后的 16MnR 钢、0Cr18Ni9Ti 焊接接头的抗 H_2S 腐蚀断裂时间增加 50% 以上。但需要注意的是,当压应力超过材料屈服强度时由于发生塑性变形从而在硬度较高的表层产生裂缝,反而会降低材料的抗应力腐蚀性能^[17, 18]。

1.3 难焊材料中的应用

纳米结构中有大量的界面,这些界面为原子提供了短程扩散途径。因此,纳米材料具有较高的扩散速率。另外,纳米材料的熔点较普通材料降低,这些纳米材料的特殊性能使一些通常在较高温度下才能形成的稳定或介稳相在较低温度下就可以存在,也可使高熔点材料的扩散焊接和烧结温度大大降低。例如,平均粒度 20 nm 的纳米级镍粉的熔点为 1 173 °C,与纯镍的熔点 1 453 °C 相比,下降了 280 °C;普通钨粉需要在 3 000 °C 高温下烧结,而当掺入 0.1%~0.5% 的纳米镍粉时,其烧结成形温度可降低到 1 200~1 311 °C。利用纳米材料的上述特点,可以在较低温度下实现高熔点难焊材料的扩散焊接和烧结,同时加快反应速度。

1.4 在焊接保护中的应用

焊接电弧弧柱温度可达 5 000~30 000 K,明弧焊接时会产生很强的弧光辐射,产生过量的紫外线,对人体眼睛、皮肤及内部组织造成损害。分散的纳米相粒子,如 TiO_2 、氧化锌、氧化铁等,具有优异的紫外线屏蔽、吸收作用,其中粒径 20~60 nm 的金红石型纳米 TiO_2 粉体对 240~400 nm 的紫外线有较强的吸收,吸收率高达 92% 以上,其吸收性能远远高于普通的 TiO_2 粉体。同时,由于纳米 TiO_2 直径远小于可见光波长的 1/2,由于衍射作用,可见光将绕过纳米 TiO_2 粒子,从而在涂膜中具有透明性^[19]。 Al_2O_3 纳米粉体对波长 250 nm 以下的紫外线有很强的吸收能力, SiO_2 对 400 nm 以下紫外线反射率高达 95%。因此,将相应的纳米材料添加到防护面罩、玻璃镜片或者服装上,则既能吸收和屏蔽紫外线,又能透过可见光,获得良好的保护功能。

1.5 其它方面的应用

纳米材料及纳米技术在焊接领域的各个方面有着广阔的应用前景。如纳米材料及其制造的元器件,可以使芯片集成度提高,缩小电子元件体积,在焊接设备小型化及提高容量方面有良好的应用前景;纳米材料制造的传感器具有高灵敏度、高精度等特点,可以对焊接参数实现精确控制,提高焊接质量;纳米材料增强的耐磨耐烧蚀导电嘴,可以应用于高强度焊丝的大电流焊接等。

2 值得关注的问题

焊接材料及其工艺的选择过程就是焊缝性能与成本之间的相互平衡,纳米材料及纳米技术在焊接领域有着广泛的应用前景,但是在焊接领域的应用还需关注以下问题。

2.1 纳米原材料制备和成本

目前,部分纳米原材料如纳米氧化钛、氧化锌等已经可以实现工业化生产,但大部分纳米材料的制备还是在试验室完成的,生产效率低,部分纳米材料还难以实现稳定生产,单位材料的生产成本较高,是普通材料的数倍以上,而焊接材料为工业化大规模消耗的品种,对材料价格变化较为敏感。如何丰富焊接用纳米材料品种,扩大纳米材料的生产规模,不断降低生产成本,是纳米材料在焊接材料中应用所面临的一个问题。

2.2 在焊接材料中添加纳米粉末

由于纳米粉末特别细小、活度高,当其加入焊条药皮或焊剂时,将与粘结剂会发生剧烈的反应并结块,容易使得纳米材料在焊条药皮或焊剂中分布不均匀,以及在焊条烘干后药皮容易开裂、剥落。因而,如何选择合适的粘结剂及纳米材料的加入量,需要在实践中进行探索。

2.3 纳米材料反应机理

纳米材料作用的机理源于其表面效应、体积效应等,但是在焊接过程中,纳米材料的反应机理、在焊缝中的分布规律及其对焊缝组织的影响仍然需要开展深入的理论研究。

2.4 表面纳米化发展

要想实现表面纳米化这种新技术的工业应用,需要解决以下问题:(1)加工工艺、参数及材料的组织、结构和性能对纳米化的影响;(2)表面纳米化的微观机制及形成动力学;(3)纳米结构表层的组织与性能关系等^[20]。此外,纳米加工技术如焊接接头的表面纳米化处理,目前只能在较小面积内完成,还需要研制更大功率、能够进行工业化大面积表面纳米化处理的设备。

3 结束语

纳米材料及纳米技术作为 21 世纪最有前途的研究方向之一,其在焊接领域的研究及应用才刚刚起步,有了一些初步的探索和有益地发现,同时也存在许多值得深入研究的问题。随着纳米材料和纳米技术的发展,更多焊接工作者加入相关领域特别是

基础理论和应用技术的研究, 其在焊接领域应用所面临的问题将会被逐渐克服, 新的方向也会被开拓, 并使传统的焊接技术发生质的飞跃。

参考文献:

[1] 唐伯钢. 我国焊接材料的发展趋势和应关注的问题[J]. 焊接技术, 2002, 32(6): 1—4.

[2] 张长敏. 纳米材料在焊接技术中的应用[J]. 焊接技术, 2001, 30(1): 12—13.

[3] 李维博. 纳米科技的发展概况及应用前景[J]. 上海造船, 2001(2): 54—59.

[4] 韩培德. 纳米技术在焊接领域的应用[C] //第十次全国焊接会议论文集. 哈尔滨: 黑龙江人民出版社, 2001.

[5] 杨德新, 赵秀娟, 陈春焕, 等. 纳米 W—Fe/C 粉末在熔化焊中的应用探讨[J]. 机械工程材料, 2003, 27(2): 25—36.

[6] 赵秀娟, 陈春焕, 杨德新. 碳素铬纳米粉末制堆焊焊条[J]. 热加工工艺, 2003(3): 27—28.

[7] 陈春焕, 赵秀娟, 史春元, 等. 用 WO₃+C 纳米粉末制备新型堆焊焊条[J]. 大连铁道学院院报, 2003, 24(1): 52—56.

[8] 赵秀娟, 杨德新, 陈春焕. 纳米复合粉末制 D707 焊条[J]. 硬质合金, 2003, 20(2): 76—79.

[9] 陈春焕, 赵秀娟, 杨德新. 用 WO₃+C 纳米混合粉末制备堆焊用新型耐磨合金粉块[J]. 稀有金属与硬质合金, 2003, 31(3): 5—8.

[10] 何柏林, 李树桢. 纳米技术及其在焊接领域的应用[J]. 华东交通大学学报, 2004, 21(1): 102—106.

[11] 陈邦固, 谢晋平, 金立鸿. 环保型非镀铜实芯焊丝的特点及应用前景[J]. 机械工人(热加工), 2005(5): 26—28.

[12] 张京海, 赵福辰, 丁永忠. 表面覆层焊丝用于纯氩 MIG 焊接[J]. 焊接学报, 2005, 26(9): 65—68.

[13] 杨志懋, 王伟, 小川洋司, 等. 有氧条件下氩弧焊钨电极表面的烧蚀[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(11): 1806—1809.

[14] 张晖, 丁秉钧. 纳米复合 W—氧化物电极材料的电子发射特性[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(1): 53—55.

[15] 张长敏. 纳米复合电极材料对 TIG 焊接质量影响初探[J]. 焊接技术, 2002, 31(4): 11—12.

[16] 李东, 陈怀宁, 刘刚, 等. SS400 钢焊接接头表层组织纳米均一化及硬度均一化处理[J]. 金属学报, 2001, 37(9): 980—984.

[17] 熊天英, 王吉孝, 金花子, 等. 0Cr18Ni9Ti 钢焊接接头表面纳米化及接头抗 H₂S 应力腐蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(1): 13—16.

[18] 王吉孝, 王志平, 霍树斌, 等. 16MnR 钢焊接接头表面纳米化及接头抗 H₂S 应力腐蚀性能[J]. 焊接, 2005(2): 13—16.

[19] 李大成, 周大利, 刘恒, 等. 纳米 TiO₂ 的特性[J]. 四川有色金属, 2002(3): 12—16.

[20] 刘刚, 雍兴平, 卢柯. 金属材料表面纳米化的研究现状[J]. 中国表面工程, 2001(3): 1—5.

作者简介: 姚上卫, 男, 1977 年出生, 硕士研究生, 工程师。主要从事结构钢及焊接材料研制与应用研究。发表论文 4 篇。
Email: yaoshangw @yahoo.com.cn

metallurgical bonding besides mechanical bond, and there are not any cracks in the weld and the bonding strength is higher than that of arc welding with cast iron electrode.

Key words: cast iron; spray-welding; arc welding

A interpolation algorithm for saddle-shaped curve auto-welding based on angle approaching

QI Huazhen, TIAN Xincheng, ZHANG Xueyi, PENG Bo (School of Control Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China). p93–96

Abstract: The paper introduces operational principle, interpolation algorithm and software implementation design of saddle-shaped auto-welding system. By x , y , z three axis interconnected, the system controls welding torch completing auto-welding of saddle welding seam. Based on two dimensional circular interpolation of angle approaching, the geometrical characteristic of saddle-shaped curve was analyzed, and a interpolation algorithm by geometrical relation of x , y , z three coordinate was designed. Algorithm makes use of the whirligig for the projected footprint in the xz plane of saddle-shaped curve to fit saddle-shaped curve, which desolves the problem of auto-welding for saddle welding seam consequently. The algorithm is so sample that it can be easily realized by programme with minor error and high efficiency.

Key words: saddle-shaped curve; angle approaching method; circular interpolation; auto-welding

Diffusion bonding of hydrogenated Ti6Al4V alloy containing 0.15 wt. % hydrogen LIU Hong, FENG Jicai, HE Peng (National Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p97–100

Abstract: The diffusion bonding of hydrogenated Ti6Al4V alloy containing 0.15 wt. % hydrogen was carried out, and the phase component of before and after welding, interface structure and the diffusion holes were investigated by means of scanning electron microscope, electron probe microanalysis and X-ray diffraction. The results showed the phase component of before welding was black strip α plus lamellar ($\alpha + \beta_H$), and the after was equiaxed α plus the coarse lamellar ($\alpha + \beta$) plus hexagonal close packed α' in the β phase. The diffusion of Al and V in α and β_H took place during bonding. With the diffusion bonding parameters increasing, the diffusion holes gradually decreased. When bonded at 850 °C for 60 min under a pressure of 12 MPa, the diffusion holes disappeared and the shear strength of the joint was up to 543 MPa.

Key words: hydrogenated Ti6Al4V alloy containing 0.15 wt. % hydrogen; diffusion bonding; phase component; shear strength

Experimental research on subsection welding effect on runner welding residual stress

JI Shude¹, ZHANG Ligo¹, FANG Hongyuan², LI Yafan² (1. Institute of Astronautical Technology, Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Shenyang 110034, China; 2. National Key Laboratory of Advanced Welding Production

Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p101–104

Abstract: On basis of subsection welding's reasonable section length attained by plane plate experiment, regulating and controlling on some hydroelectric station runner welding residual stress field is researched by means of subsection welding. The result shows for the plane plate whose dimension is 500 mm × 500 mm × 16 mm, the latter welding part can decrease welding residual stress of the prior welding part and the decreasing effect is obvious when the distance is less than 50 mm away from the end of latter welding part; subsection welding can effectively decrease welding tensile stress and then engenders residual transverse stress in the blade dangerous area. Moreover, when the welding section length of blade outlet is from 40 mm to 90 mm, the decreasing effect of residual stress is reducing with the welding section length's increasing of blade outlet.

Key words: runner; blade; subsection welding; residual stress

Microstructure and properties of over-heated zone and fine-grained zone of 10Ni8CrMoV steel

PENG Jixiang, ZHANG Tianhong, DENG Wanping, ZHANG Junxu (Luoyang Ship Materials Research Institute, Luoyang 471039, Henan, China). p105–108

Abstract: Thermal simulation technique is adopted to investigate the microstructure and properties of over-heated zone and fine-grained zone of 10Ni8CrMoV steel. The results show that the toughness of over-heated zone increased greatly because of austenite film lying in lathy martensite and a few ferrite. The toughness of fine-grained zone decreased due to many factors, such as acicular martensite, a small quantity of austenite film, carbide separation and so on. Then fine-grained zone might become the weak zone in welded joint.

Key words: 10Ni8CrMoV steel; over-heated zone; fine-grained zone; austenite film; toughness

Application of nanotechnology in welding technology

YAO Shangwei^{1,2} (1. Luoyang Ship Materials Research Institute, Luoyang 471039, Henan, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China). p109–112

Abstract: The paper presents a short review on research and application of nanomaterials and nanotechnology in welding field. According to its special properties, it is discussed that the application mechanism and probabilities of nanomaterials and nanotechnology in welding consumables, welded structure, hard welding materials, welding protection and other aspects. The article describes the application of nanomaterials and nanotechnology in welding consumables such as the coating of wires and welding rods, fluxes, electrode materials, as well as in the improvement of uneven structure, resistance to wear, fatigue and stress corrosion of welded joint. The question about raw materials, cost, entering mode and reactive mechanism are put forward. The application prospects of nanomaterials and nanotechnology in the welding field are forecasted.

Key words: nanomaterials; nanotechnology; welding