

钛钙型低硅抗发红奥氏体不锈钢焊条的研究

山西北方风雷集团有限公司铆焊厂 (太原 030009) 帅玉峰 刘建伟 王树明

【摘要】 详细讨论了钛钙型不锈钢焊条发红开裂的原因和防控方法,初步探讨了熔敷金属中硅含量增加的原因、危害及控制硅含量的方法,并阐述了研制的 E308—16 不锈钢焊条硅含量 $w_{\text{Si}} \leq 0.6\%$ 配方设计的思路。

随着我国现代工业的迅猛发展,不锈钢焊条的应用范围日益扩大,社会需求量也越来越大。但我国在不锈钢焊条的研究和生产方面与国际先进水平相比还有很大距离。从 20 世纪 70 年代起,我国各焊条厂家及科研单位相继对钛钙型不锈钢焊条进行了广泛的研究,特别是在电弧物理和熔滴过渡形态方面,取得了突破性的进展。

太原工业大学陆文雄、王宝教授提出了长套筒附壁过渡理论,并设计了新的高硅铝酸盐焊条渣系,从而将不锈钢焊条的配方设计研究推向一个新的高度。研究初步表明:长石、云母等对提高电弧电压、降低熔渣的表面张力,细化金属熔滴有着显著的作用。但新渣系在焊接冶金过程中,易于向焊缝金属中渗硅。而焊缝硅含量的增加,对奥氏体不锈钢是极不利的。1985 年我国技术标准局在修订不锈钢焊条标准时,将 $w_{\text{Si}} \leq 1.2\%$, 改为 $w_{\text{Si}} \leq 0.9\%$ 。虽然这

个含 Si 量要求尚未达到国外最先进水平,但这一修改,无疑标志着我国不锈钢焊条制造有了长足的发展。

国外瑞典 Avesta 公司野牛牌有 34 种不锈钢焊条,其 $w_{\text{Si}} = 0.5\% \sim 1.3\%$, 除有两种 w_{Si} 分别为 0.5% 与 1.3%, 四种 $w_{\text{Si}} 0.7\%$ 以外,多数含硅范围为 0.8%; 伊萨公司的 Ok 不锈钢焊条,其 w_{Si} 为 0.5% ~ 1.0%。我国取其上限 0.9% 作为现阶段不锈钢焊条的技术标准要求。当然上述各类焊条中,有碱性药皮类不锈钢焊条,不在此讨论中。这一改动对各焊条厂家,提出了更高的要求。一时间,降低熔敷金属的含硅量成为我国各焊条厂家竞相努力的方向。研究设计新的钛钙型不锈钢焊条,已成为一个刻不容缓的关键问题。

1. 我国不锈钢焊条生产、科研现状

不锈钢不同于一般的低合金结构钢,由于它含

对 12Cr1MoVG 材料推荐的热处理温度是 720 ~ 750℃。从试样 Y—HSG01、09—003 的结果来看,750℃ 的热处理温度偏低,12Cr1MoVG 材料的下临界点 A_{c1} 在 774 ~ 805℃ 之间,采用 H08CrMoVA + SJ101 焊材时,焊后热处理温度应在小于 A_{c1} 的情况下,适当取较高的温度。

4. 结语

(1) H08CrMoVA + HJ350 更适宜于 12Cr1MoVG

材料的焊接,采用 H08CrMoVA + HJ350 焊接材料,可以采用标准中推荐的焊后热处理参数,结果比较理想。

(2) 采用 H08CrMoVA + SJ101 焊接材料,效果不好。但提高焊后热处理温度,比如提高到 760℃、770℃ 能否得到力学性能合格的焊缝,还有待进一步通过试验验证。MW

(20110425)

大量的铬、镍等合金元素，故电阻率大，热传导慢，线膨胀系数大，用它做焊芯制成的不锈钢焊条，在施焊过程中，在电阻热的强烈预热作用下，焊条药皮易于发红并产生开裂，因此抗发红、开裂能力就成为考核酸性不锈钢焊条工艺性的重要技术指标。

不锈钢焊条在施焊时发红、开裂现象，严重地影响焊条的工艺性，而且过早地发红，致使碳酸盐早期分解，减弱甚至失去对焊接电弧和熔池的保护作用；而药皮开裂，使大气中的氮、氧容易侵入电弧区，进入熔池金属中导致焊缝的开裂，使熔敷金属的抗腐蚀性能急剧下降。虽然我国各焊条厂家都在竞相研讨这个问题，甚至有的不惜用重金从国外引进不锈钢焊条配方，但最终都没有从根本上解决。为促进我国石油化工、合成纤维、制药业、氮肥制造业、原子能核电站等的高速发展，按照我国的国情和资源情况，研究新型的低硅抗发红钛钙型奥氏体不锈钢焊条，探讨发红开裂机理及降低硅含量的途径，无疑是十分重要而有益的工作。

80年代初，有人对国外几种典型的名牌不锈钢焊条的熔滴过渡形态、工艺稳定性、熔化速度和熔化效率几方面进行了对比，初步结论认为：“飞渡”形态的焊条，其熔化效率较高，温升系数较低，焊条前后段的工艺稳定性好。焊条电弧焊时，熔滴表面张力是阻碍熔滴脱离焊条端部的主要作用力。碳酸盐类的分解及水分和其他物质蒸发时产生的电弧吹力，是促使熔滴过渡的主要作用力。熔滴的表面张力，熔渣和液态金属间的界面张力是细化熔滴，使大颗粒的短路过渡变为细颗粒的附壁过渡，这是必须要考虑的重要因素。硅酸盐、碱金属氧化物和适量的合金粉，可使表面张力降低。我们认为适当的焊条套筒长度和必要的电弧吹力，是实现细熔滴附壁过渡不可忽视的重要因素。

1983年相关杂志曾讨论过熔滴过渡时的尺寸，认为长石使熔滴变小，当药皮中长石加入量为30%左右时，熔滴尺寸最小。碳酸钡在一定程度上也使熔滴变细，这也许是由于碳酸钡使电弧更趋稳定的原因，而大理石和萤石却使熔滴直径变大。有人认为 SiO_2 能降低焊条熔滴的表面张力，提高电弧电压（反极性电弧电压为26V），其机理可能是 SiO_2 对液态金属熔滴产生氧化，在硅被还原的同时，氧被吸附于液态金属表面，结果使表面张力下降。笔者认

为，这种看法不符合实际。焊接过程中，电弧和熔池中氧的存在是客观的，也是必然的。事实上焊接过程中，适量的 SiO_2 和 CaO 结合成复合硅酸钙附着于熔滴表面，是熔滴表面张力减小的重要原因。也有人认为硅酸盐中的低电离物质钾（电离电压4.1~4.32V），在被蒸发电离的同时，电弧加强了对熔滴的热作用，致使液态金属的表面张力下降，从而细化了熔滴。其实现的条件是有钾元素离子化的同时，焊条必须形成足够长的套筒来约束电弧。笔者注意到当焊条外径一样且焊接参数相同时，钛钙型不锈钢焊条端部的套筒要比碱性不锈钢焊条端部套筒长些且更为坚挺，后者有利于形成附壁喷射过渡。同时也明显注意到对于采用钾钠混合水玻璃作粘结剂的钛钙型不锈钢焊条一旦水玻璃量多，则施焊时，焊条端部套筒不够坚挺而是鸡屁股状的短套筒，熔滴很难形成喷射过渡。

对不锈钢焊条熔滴过渡形态及工艺稳定性进行的研究表明：除焊条药皮厚度和水玻璃加入量之外，长石、云母对焊条过渡形态“附壁”效应有着极为重要的作用。笔者经过实践认为，天然金红石、冰晶石、红纹石和玄武岩及铁粉（还有一些金属粉），同样有明显细化熔滴的作用。

对于不锈钢焊条熔滴过渡形态，通常认为有三种：粗熔滴短路过渡、细颗粒的“附壁”过渡和介于二者之间的混合过渡。目前焊条技术界普遍认为，实现细熔滴“附壁”过渡是解决不锈钢焊条药皮发红的关健，但至今还没有人真正攻破。

解决不锈钢焊条药皮发红开裂的问题，目前国内普遍从以下四方面着手：①改变焊条熔化过程中金属的熔滴过渡形态，实现细颗粒的“附壁”过渡。②提高电弧热的利用率，增加焊条的熔化系数，缩短焊条药皮被焊芯热作用的时间。③改进焊条配方设计，加入适量的硅酸盐或其他物质，力求提高电弧电压，降低焊接电流，提高焊条熔化系数。④提高水玻璃的性能，也就是严格控制水玻璃的摩数、比重（粘度）以期提高药皮的强度。尽管人们从这四个方进行了广泛的探索，但加入过多的硅酸盐，引起焊缝金属增硅这一矛盾，至今仍未得到妥善解决。这就迫使我们探索控制硅酸盐含量，同时改善不锈钢焊条抗发红开裂的综合工艺的新途径。

2. 硅元素对焊缝质量的影响

不锈钢焊条的渗硅倾向及硅元素对焊缝内在质量的影响,是焊接技术界与焊条制造厂家多年来一直关注的问题。硅铝酸盐的加入增加了不锈钢焊缝的渗硅倾向,即使只是少量的硅铝酸盐,也会增加硅,原因是不锈钢焊条中含有大量的合金元素,合金元素的存在使硅从 SiO_2 中还原进入焊缝金属。

硅对不锈钢的作用,通常认为主要是导致晶界裂纹,尤其是对不含Nb、Ti等稳定化元素的双相奥氏体不锈钢。硅对焊缝质量的影响如下:

(1) 硅沉积于奥氏体晶粒边界,以硅化物薄膜的形式存在。硅在钢中是非碳化物形成元素,在钢中溶解度很小,在 1170°C 仅为2.15%,常以硅化物如 FeSi 、 Fe_2Si 、 MnSi ,或硅铝酸盐如 $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $2\text{MnO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 的形式存在,或以游离的 SiO_2 形式,作为金属夹杂物存在于钢中。

(2) 以富硅低熔点残余物的形式存在。富硅低熔点残余物的存在,往往是焊接奥氏体不锈钢产生热裂纹的主要原因。但是必须注意,在研究奥氏体不锈钢焊接过程中产生热裂纹的机理时,千万不能忽略硫的影响。据笔者的经验,用奥氏体不锈钢焊条焊接时,产生热裂纹的敏感性远大于用碳钢或低合金钢焊条,因为不锈钢焊条含Ni,同样的冶金条件下产生 NiS 几率高,而 NiS 的熔点只有 637°C ,因而在焊缝结晶过程中,形成低熔点薄膜的可能性显然要高的多。所以在研究奥氏体不锈钢焊条时,硫的含量同样应严格限制,通常 $w_s < 0.025\%$ 。

(3) 当 $w_{\text{Si}} > 0.6\% \sim 0.7\%$ 时热裂纹敏感性将迅速增加。硅产生热裂纹的最小含量为0.25%。当然也有人认为硅在18-8型奥氏体不锈钢中,对提高热塑性加工过程中的抗热裂性反而有利。这也许是因为硅可促进铁素体的形成,但没有较充分的说服力。事实上18-8型不锈钢通常都含有3%~5%的铁素体,当然这种影响也不能孤立地看,还要视其他杂质元素的含量,比如硫、磷等。

3. 不锈钢焊条抗发红开裂性能研究的现状

焊接过程中,药皮发红是不锈钢焊条药皮温度升高的明显标志。而药皮开裂常伴随着药皮发红,故普遍认为药皮发红,对不锈钢焊条的工艺稳定性有不良的影响。纵观国内各厂家的不锈钢焊条,普遍存在这一问题,只是发红段的长短和发红程度有

所差别。不锈钢焊条药皮开裂是由于焊芯和药皮的热膨胀系数不同所造成的。相关研究人员比较了国产E308—16(A102)焊条与国外几种不锈钢焊条的发红开裂情况,如瑞典Avesta公司的P5不锈钢焊条药皮的开裂尺寸(宽 $\times$ 长)为 $(0.1 \sim 0.3) \text{ mm} \times (25 \sim 35) \text{ mm}$,伊萨公司Ok61.81(ISOE 19.9 NbR)为 $0.2 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$,国产E308—16(A102)为 $1.2 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ 。显然国产的E308—16(A102)焊条的抗开裂能力远远低于国外焊条。而笔者研制的新型不锈钢焊条 $\phi 4 \text{ mm} \times 350 \text{ mm}$,外径6.4mm,采用150A电流施焊,每根焊条需63~65s焊完,焊到剩余40~45mm时,才有轻微发红。冷却后,药皮不裂且颜色无明显变化,再次引弧施焊,剩余10~20mm停弧观察,药皮仍然没有开裂。

当然药皮的开裂与否,绝不仅和焊条温度有关,还与焊接参数以及药皮的强度有关。前者可以适当控制,后者显然和配方设计(药皮组成物)及水玻璃的性能有关。有人认为提高水玻璃粘度和增加合金粉的粒度对抗裂性能有利,仔细观察国外同类不锈钢焊条,其合金粉的粒度比国内的要粗些。笔者认为国外合金粉粗是为了减少烧损,提高合金过渡系数,而并非为解决药皮发红开裂的问题。

实践证明,还和水玻璃的模数和制造质量有关。焊条的烘干工艺过程、升温速度、烘干温度、规范及冷却速度、出炉温度也影响着药皮的抗裂性,同时还与湿粉料的搅拌方式、压涂力的大小等因素有关。试验时,在药皮中加入0.5%~1%的新材料,就起到了决定性的作用。

应当认识到,由于不锈钢焊条焊芯的电阻率大这个根本因素的不可变性,要想根本解决药皮发红的问题是不容易的,但降低药皮的发红程度,提高药皮的抗裂性是非常必要的,也是可以做到的。

4. 不锈钢焊条熔敷金属增硅倾向的探讨

焊缝渗硅问题,主要通过三个途径加以解决:①控制硅的来源。②控制硅的还原。③通过焊接冶金脱硅。

(1) 控制硅的来源。主要是减少药皮中硅铝酸盐的加入量。但加入多少可达到这个目的,是人们竞相探讨的问题。以长石为例,为改善熔渣的物理性能、稳定电弧,其被广泛地用于焊条制造业。尤其是钛钙型不锈钢焊条,过去的研究者加入20%的

长石，固然有其特点，但焊缝含硅通常达 1.2%。能否认为将长石调整到 10% 就可使焊缝金属含硅到 0.6% 左右呢？

实践证明，并不存在这样简单的数量关系。渗硅过程是错综复杂的，受多种因素制约。因而细化熔滴，降低药皮发红倾向，不能只寄希望于降低药皮中的长石含量，应另谋它路。事实上笔者的实践证明长石和云母等硅铝酸盐含量每增加 1%，焊缝含硅将增加 0.15%；当电弧的氧化性增加后，所含硅量增加 0.2% 呈上升趋势。

实践同样证明，钛白粉通常只加入 3% ~ 5%，虽然钛白粉能改善压涂性，但加入量也不宜过多，否则会增加发红倾向。在药皮中加入 8% ~ 15% 的天然金红石效果良好，减少混合水玻璃中钠水玻璃的含量也很有效，同时可以考虑采用部分钡水玻璃。

(2) 控制硅的还原 要想控制硅的还原，应控制药皮中合金粉的种类和加入量，并妥善处理脱氧元素及脱氧方式。有人认为药皮中加入一定数量的合金粉，会改善焊条药皮的导电性，缓解电阻热对焊芯的加热，对抗发红有利，但带来的问题是增硅。

有人认为，焊缝中硅元素随着药皮中长石、云母的加入量增加而增加；随着金属锰和脱氧剂钛铁的增加而增加。也有人发现当大理石的加入量大于 15% 时，熔敷金属中的硅含量迅速下降。由此推想，控制硅的还原，可适当提高熔渣的碱度。实践证明，碱度增加，增硅倾向下降，这是一个可行的办法。

应当特别提醒的是对于大理石-萤石渣系的碱性不锈钢焊条 E308—15 (A107)，虽然也用硅铁脱氧，但其增硅现象并不明显。这似乎间接说明钛钙型酸性不锈钢焊条药皮中大量的金红石 (TiO₂) 存在，是造成增硅的又一重要原因。当焊接电流增加时，熔滴过渡时间缩短，由药皮向熔滴渗硅不完全，硅含量下降。但过分地提高焊接电流，对不锈钢焊条显然是不适用的。当电弧电压增加时，熔滴过渡的路径较长，焊缝增硅。从熔滴颗粒的金相研究发现，焊接冶金反应主要在熔滴过渡过程中完成。

瑞典伊萨 Ok61.30 (韶关焊条厂引进配方生产的) 焊条具有焊接操作工艺性好，熔敷金属中硅含量低的特点。对直径 4mm × 350mm，外径 6.5mm 的焊条进行了初步分析，结果如下：Ok61.30 焊条芯的化学成分如表 1 所示，熔敷金属的化学成分如表 2 所示。

表 1 Ok61.30 焊条芯的化学成分 (质量分数) (%)

C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	S	P
0.016	1.3	0.125	10.26	20.15	0.062	0.0091	0.008

表 2 焊条熔敷金属的化学成分 (质量分数) (%)

C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	S	P
0.048	0.78	0.71	10.21	19.82	0.22	0.013	0.012

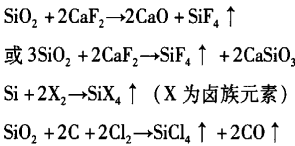
由表中的数据不难看出，这种焊条主要通过焊芯向焊缝渗合金。其焊芯含硅很小，药皮同样使焊条熔敷金属的含硅量增加。其焊条熔渣的化学成分如表 3 所示。

表 3 焊条熔渣的化学成分 (质量分数) (%)

CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	FeO	SiO ₂	TiO	ZrO	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
6.45	0.28	1.42	3.26	5.76	1.32	20.93	36.26	0.16	17.89	6.34

从表中熔渣成分看出 Ok61.30 焊条属钛钙型不锈钢焊条，其熔渣以 TiO₂、SiO₂ 和 Cr₂O₃ 为主。采用钾-钠混合水玻璃其比例为：Na₂O:K₂O ≈ 2.32。初步分析药皮由大理石、锰铁或锰、长石、钛白粉和金红石 (含天然金红石)、锆英石、铬或 Cr₂O₃、云母或少量镍粉组成，亦或不加 Ni 的可能性大些。渣中 FeO 很少，说明脱氧较充分，脱渣性好。

(3) 控硅新思路 通过冶金反应脱硅，控制硅的渗入，显然这是一个需要探索的新问题。试验表明：



因此，对此化学反应，我们应予以重视。还应当指出，在药皮中加入 2% ~ 3% 的铝粉代替一部分钛铁脱氧或许也是降低焊缝硅含量的一个可行办法；加入一定数量的冰晶石也可起到一定的效果。

5. 新型低硅不锈钢焊条的研制

(1) 配方设计 按照新的构思设计了两种焊条配方，药皮成分如表 4 所示。

表 4 两种焊条配方的成分 (质量分数) (%)

名称	大理石 + 萤石	金红石	钛白粉	白云石	长石	人造云母	白土子	钛铁
1 [°]	20	36	5	—	—	—	—	10
2 [°]	20 ~ 25	25 ~ 30	2 ~ 8	5 ~ 10	5 ~ 15	3	2	5 ~ 10

(续)

名称	硅铁	金属铬	金属锰	镍粉	冰晶粉	三氧化铬	碱面
1 [#]	4	6	4	—	—	15	—
2 [#]	—	20~25	5~10	2~3	—	—	0.5~1

焊条直径 4mm × 350mm, 药皮外径 6.4mm, 水玻璃采用钾钠混合水玻璃, 焊丝标准采用 GB4242—1984, H0Cr21Ni10 化学成分如表 5 所示。

表 5 不锈钢焊丝 H0Cr21Ni10 化学成分
(质量分数) (%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P
0.053	1.64	0.43	19.18	9.79	—	0.006	0.026

(2) 试验情况 1[#]焊条操作工艺性好, 电弧稳定, 焊缝波纹平整美观, 熔渣覆盖均匀, 极易脱渣。只是焊接时有异味, 估计是由氟化物造成或因 Cr₂O₃ 过多, 尚需进一步深入研究。另外, 其力学性能合格, 抗腐蚀性良好, 但 w_{Si} 平均为 1.12%, 显然偏高。

2[#]焊条操作工艺性很好, 烟尘小, 其他基本与 1[#]焊条相同。熔敷金属化学成分如表 6 所示。

表 6 焊条熔敷金属化学成分 (质量分数) (%)

C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P
0.06	1.81	0.62	22.42	12.10	0.12	0.02	0.017

试验结果表明: 两种配方的焊条力学性能及抗腐蚀性能合格, 熔敷金属 $w_{Si} = 0.62\%$ 。焊条采用 150A 电流, 其药皮基本不发红, 焊到最后药皮无开裂现象。

6. 结语

(1) 不锈钢焊条药皮的发红和开裂既有联系又有区别。发红不可能根本解决, 轻度发红不影响焊条的操作工艺性, 同时也不影响焊缝质量。药皮开裂对焊条的工艺性及焊缝质量有明显的影响, 但这个问题通过努力是可以解决的。

(2) 解决药皮开裂的途径是调整配方设计, 控制水玻璃质量及加入量, 加入某种物质 0.5% ~ 1% 效果显著。

(3) 长石加入量应当控制在 5% ~ 12%, 钛白粉加入量应在 2% ~ 8%。为控制焊缝增硅, 应适当加入一定数量萤石、冰晶粉和钾盐。

(4) 金红石 (TiO₂) 的加入量应当控制。

(5) 从表 6 的 E308—16 (A102) 焊条熔敷金属成分可以看出, E308—16 (A102) 焊条配方中 Ni 粉可不加, 铬应控制在适量范围, Cr₂O₃ 及 Fe₂O₃ 可加也可不加, 应视具体情况酌定。特别应指出: 加入 Cr₂O₃ 及 Fe₂O₃ 主要是为了降硅, 而不仅是改善压涂性。

MW (20110326)

工程机械行业国外市场增长潜力巨大前景看好

“十二五”开局之年, 中国的工程机械企业朝着 9000 亿元的目标不断奋进, 以徐工、三一、中联重科、柳工、山东重工等企业纷纷提出了千亿销售目标。中国工程机械行业产业集中化、企业规模化的格局开始初显, 同时表现出来的技术密集、附加值高、成长空间大、带动作用强等突出特点更加突出。随着国内企业一些代表着国际领导技术水平的产品的陆续下线, 中国工程机械行业在全球的地位随之发生着巨大的变化, 各国对我国产品的需求不断加大。

2011 年 1~4 月装载机、推土机、汽车起重机、挖掘机的累计销售分别 99 109 台、6599 台、16 941 台、100 927 台, 同比增长 26.20%、43.60%、36.40%、47.40%。从行业收入分析, 2001 年 1~4 月, 行业实现主营收入 1440.5 亿元, 同比增长 51.8%。业内人士普遍认为, 工程机械在本年度整体仍将保持高位增长, 但增幅将趋于平稳。

2011 年 1~4 月份, 我国工程机械进出口贸易额为 78.97 亿美元, 比上年增长 50.1%。其中进口金额 36.9 亿美元, 比上年增长 46.5%; 出口金额 42 亿美元, 比上年增长 53.3%, 贸易顺差 5.1 亿美元, 比上月明显增加。其中, 累计出口整机 27.1 亿美元, 比上年增长 52.5%, 占出口总额的 64.5%; 零部件出口 14.9 亿美元, 占出口总额的 35.5%, 比上年增长 54.8%。2 月、3 月、4 月份累计出口增幅分别为 37.4%、50.9%、59.3%, 增加明显。

“十二五”期间, 是中国工程机械企业发展的一个黄金时期, 能否做到巩固国内市场, 开拓海外市场, 关键在于文化和产品的调整。尤其是国外市场, 文化的差异是企业海外扩张成功的关键所在。中国的工程机械要实现由大到强, 必须内外兼修, 在提升产品品质的同时不忘文化的建设融合, 真正做到“两手抓、两手都要硬”!

(中国设备网)