

Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质接头时效过程中碳的扩散行为*

王立刚 王来 黄明亮 董贵昕 王富岗

(大连理工大学材料工程系, 大连 116024)

摘要 Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质金属焊接接头在时效过程中, 其熔合区碳的扩散行为不同于以往的 A/F(如 A302/Cr5Mo 等) 异质焊接接头。时效初期奥氏体钢一侧有一定宽度的增碳层, 随时效时间延长, 增碳层反而逐渐变窄; 时效温度越高, 上述现象越明显, 经 700 °C, 时效 50 h 后增碳层可完全消失。增碳层的出现与消散和焊丝中强碳化物形成元素 Cr 的含量以及时效初期生成的含 Cr 碳化物的类型和稳定性有关。

关键词 Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质接头, 时效, 碳, 扩散行为

中图分类号 TG113.3, TG457.11

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)08-0883-05

THE DIFFUSION BEHAVIOR OF CARBON IN AGING Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo DISSIMILAR WELDED JOINTS

WANG Ligang, WANG Lai, HUANG Mingliang, DONG Guixin, WANG Fugang

Department of Materials Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024

Correspondent: WANG Lai, professor, Tel: (0411)4708439, E-mail: cloffic@dlut.edu.cn

Manuscript received 1998-11-23, in revised form 1998-04-15

ABSTRACT The diffusion behavior of carbon in aging Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo dissimilar welded joint is different from the past A302 / Cr5Mo dissimilar welded joints. Initially, carbon-enriched belt, to a certain extent, formed in austenitic steel adjacent to the weld interface in the fusion zone. With increasing aging time or temperature, the belt gradually decreases. After aging at 700 °C for 50h, the carbon-enriched belt has been fully vanished in optical microscope. Furthermore, the diffusion behavior results from two cases: the chromium content in the new welding wire; the kind and stability of the chromium-based carbide precipitated.

KEY WORDS Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo dissimilar welded joint, aging, carbon, diffusion behavior

奥氏体不锈钢与 Cr-Mo 类低合金钢异质接头在锅炉、电站及石化行业中应用广泛。这种异质接头在高温 (450—550 °C) 服役或时效过程中, 将发生碳从珠光体钢一侧越过熔合界面向奥氏体钢一侧的迁移、扩散。其结果是在紧邻熔合界面的珠光体钢的热影响区形成脱碳层; 在紧邻熔合界面奥氏体钢一侧形成增碳层。熔合界面两侧的脱碳层与增碳层相互毗邻, 构成一个在力学性能上有显著变化的狭窄区域 (0.25 mm)^[1,2]。该区域内, 脱碳层蠕变强度下降, 增碳层硬度升高、韧性下降, 使得焊接构件在高温服役中提前失效和产生突发性事故^[3-5]。研究表明, 产生碳迁移的主要原因在于焊缝金属与母材合金化程度不同, 特别是由强碳化物形成元素 Cr 的含量差异, 造成碳在熔合界面两侧的化学势梯度, 使得碳从低 Cr (母材) 侧通过反应扩散向熔合界面另一

侧 (高 Cr 的焊缝金属中) 扩散, 并在靠近熔合界面的焊缝金属一侧形成热稳定性比合金渗碳体高的碳化物层, 随服役或时效时间延长或温度升高, 增碳层宽度不断增加^[3,7,8]。

针对上述问题, 70 年代以来国内外进行了大量研究, 尝试开发一种新型奥氏体焊丝, 使焊接后的异质接头在时效过程中不发生明显的碳迁移^[2,3,5]。近年来, 在研究以往奥氏体不锈钢异质焊接接头 (A302/Cr5Mo) 时效和高温服役中碳及合金元素扩散行为及对异质接头失效机制分析的基础上, 我们开发了一种 Cr-Mn-Ni 新型低 Cr 奥氏体焊丝代替以往的 Cr-Ni 奥氏体不锈钢焊丝, 减轻和抑制了异质接头熔合区在时效过程中的碳迁移^[8]。研究发现, Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质接头时效过程中碳在熔合区的扩散行为与以往的异质接头截然不同。

1 实验方法

用 Cr6Mn13Ni10 焊丝 (直径 2.0 mm) 采用钨极气体保护焊 (TIG) 焊接。Cr5Mo 钢管试件 (直径 159 mm ×

* 收到初稿日期: 1998-11-23, 收到修改稿日期: 1998-04-15

作者简介: 王立刚, 男, 1973 年生, 博士生

12 mm×80 mm) 沿焊接接头轴向取样, 在 500 和 700 ℃ 进行不同时间时效处理。母材与焊丝成分如表 1 所示。

表 1 母材及焊丝化学成分

Table 1 Chemical composition of matrix and new welding wire

	(mass fraction,%)						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Fe
Matrix: Cr5Mo	0.14	0.34	0.48	4.72	0	0.48	Bal.
Wire: Cr6Mn13Ni10	0.08	0.44	12.42	6.99	10.60	0	Bal.

利用金相显微镜、电子探针 (JEOL JCSA-737) 及透射电镜 (JEM-100CX II) 对不时效状态试样的熔合区显微组织、C 和 Cr 元素分布及碳化物类型进行分析。

2 实验结果与分析

2.1 焊接接头熔合区的显微组织

Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质接头经 500 和 700 ℃ 时效不同时间的熔合区显微组织如图 1 所示。

由图 1a 可见, 未时效时熔合区无明显的增碳层。图 1b,c

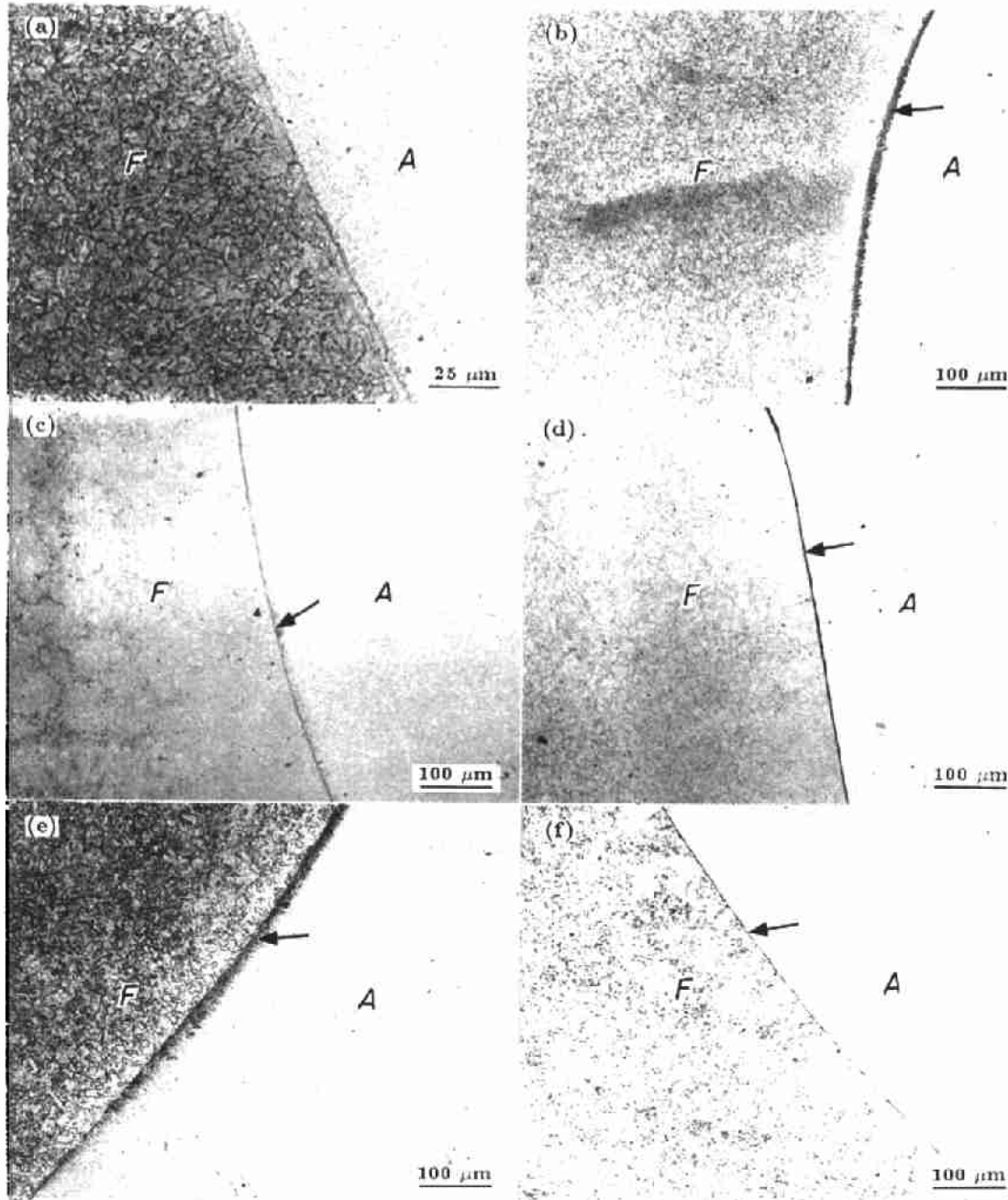


图 1 未时效和时效焊头的显微组织

Fig.1 Micrographs of welded joint as-welded and aging welded joints

(a) as-welded (b) aging at 500 ℃ for 50 h (c) aging at 500 ℃ for 300 h
(d) aging at 500 ℃ for 700 h (e) aging at 700 ℃ for 10 h (f) aging at 700 ℃ for 50 h

和 d 分别为 500 °C 时效 50, 300 和 700 h 的显微组织, 可以看到时效 50 h 时, 在靠近熔合界面的奥氏体钢一侧出现明显的增碳层 (图上用箭头所指的黑带为增碳带), 随时效时间的延长, 增碳层逐渐变窄. 图 1e 和 f 为 700 °C 加速时效 10 和 50 h 的熔合区显微组织, 可以看到时效 50 h 时, 增碳层基本消失.

2.2 焊接接头熔合区的 C 和 Cr 元素分布

图 2 为未时效和在 500 °C 时效 50, 300 和 700 h 试样的熔合区碳元素分布电子探针定量分析结果. 由图 2a 可知, 未时效试样熔合界面碳含量稍高于母材及焊缝金属; 时效初期 (500 °C, 50 h), 在试样靠近熔合界面奥氏体钢一侧碳含量分布明显升高, 并出现峰值 (见图 2b); 随时效时间延长, 该区碳含量逐渐降低 (见图 2c 和 d).

图 3 为未时效和在 500 °C 时效 50, 300 和 700 h 试样的熔合区 Cr 元素分布电子探针定量分析结果. 可以看到: 时效初期 (见图 3b), 在试样靠近熔合界面的奥氏体钢一侧 Cr 含量分布出现峰值, 并明显高于焊缝金属的平均 Cr 含量; 随时效时间的延长, 该区 Cr 含量又降为焊缝的平均 Cr 含量 (6%–7%), 如图 3c 和 d 所示.

2.3 焊接接头熔合区碳化物类型的透射电镜分析

为了鉴别增碳层的碳化物类型和对碳扩散行为进行讨论, 分别取 500 °C, 50 h; 500 °C, 700 h 以及 700 °C, 10 h 试样进行薄膜透射电镜分析. 分析表明, 500 °C, 50 h 和 700 °C, 10 h 试样 (时效初期) 与 A302/Cr5Mo 异质接头熔合区增碳层中生成的 $M_{23}C_6$ 型碳化物不同^[2,3,7], 其碳

化物类型主要为 M_3C 型. 长期时效 (500 °C, 700 h), 增碳层的碳化物数量减少, 但其碳化物类型仍为 M_3C 型. 熔合区增碳层 TEM 形貌及衍射花样见图 4. (500 °C, 50 h 与 700 °C, 10 h 的实验结果基本一致, 图片略).

2.4 实验结果与讨论

实验结果表明, Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质接头在时效过程中的显微组织变化、增碳层中碳化物类型以及 C, Cr 元素的扩散行为与以往的 A302 / Cr5Mo (A302 的焊芯为 Cr23Ni13) 异质接头截然不同, 其主要原因可归结为:

(1) 时效初期靠近熔合界面的奥氏体钢一侧产生一定宽度的增碳层, 且该处的 C, Cr 元素含量峰值明显. 分析认为, 在焊接冷却过程中, 由于母材与焊丝的化学成分差异, 导致焊接熔合区产生 C 的偏聚^[6,9]. 时效初期, 偏聚的 C 元素与强碳化物形成元素 Cr 形成 M_3C 型碳化物, 从而使该处 C, Cr 的含量升高.

(2) 时效时间的延长或时效温度升高, 均使增碳层逐渐变窄, 其原因在于时效初期生成的 M_3C 型碳化物在 450 °C 以上热稳定性较差, 因此随时效时间的延长或时效温度升高, 将发生分解、回溶. 分解后的 C 原子向溶 C 量较大的奥氏体钢中扩散; Cr 原子由于原子半径较大, 很难越过熔合界面向母材中扩散, 因而也只能向远离熔合界面的奥氏体钢中扩散; C, Cr 原子的这种反扩散, 使得增碳层中的 M_3C 碳化物不断分解, C, Cr 含量逐渐降低. 长期时效以后, 熔合区的 C, Cr 元素含量将逐渐达到平衡状态.

(3) Cr6Mn13Ni10/Cr5Mo 异质接头时效过程中熔合

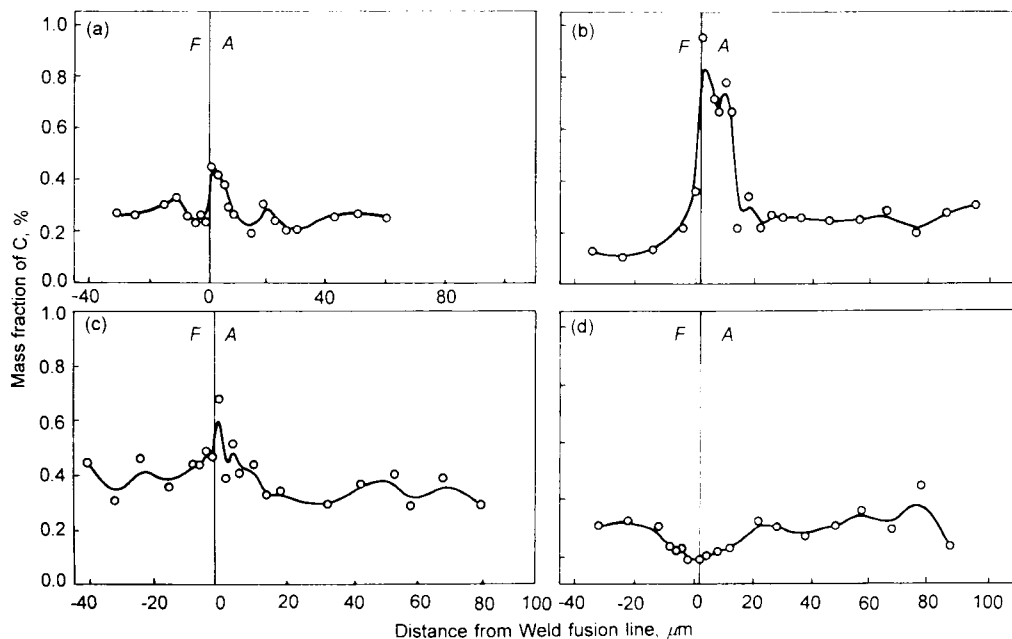


图 2 焊接接头 500 °C 时效前后熔合区碳的分布

Fig.2 Distribution of carbon in the welded joints aging at 500 °C

(a) no aging (b) aging for 50 h (c) aging for 300 h (d) aging for 700 h

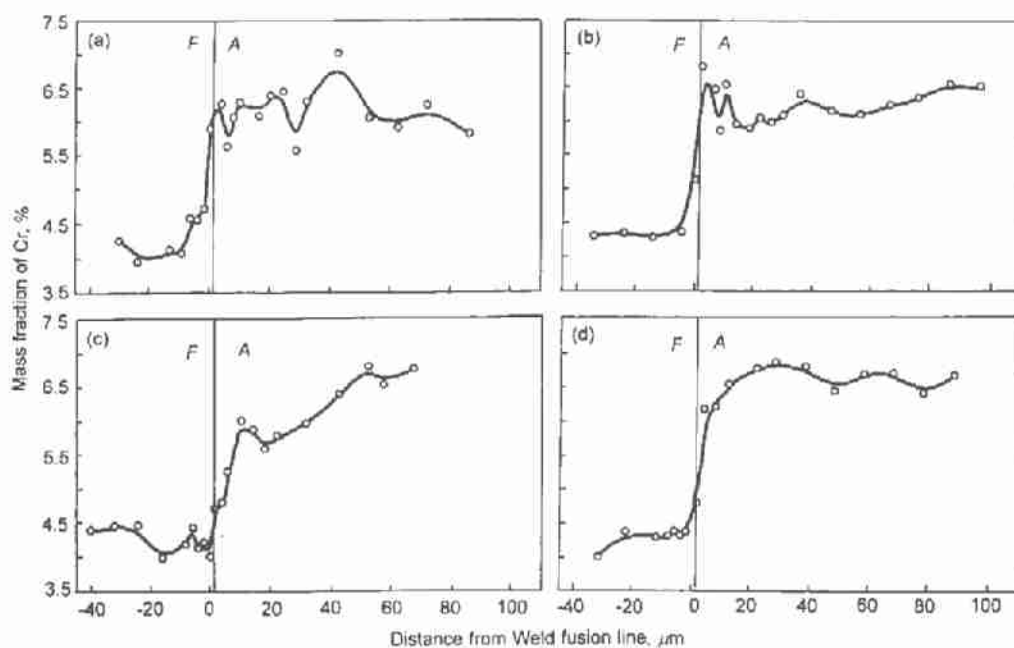


图3 焊接接头 500 ℃ 时效前后熔合区 Cr 的分布

Fig.3 Distribution of chromium in the welded joints aging at 500 ℃
(a) no aging (b) aging for 50 h (c) aging for 300 h (d) aging for 700 h

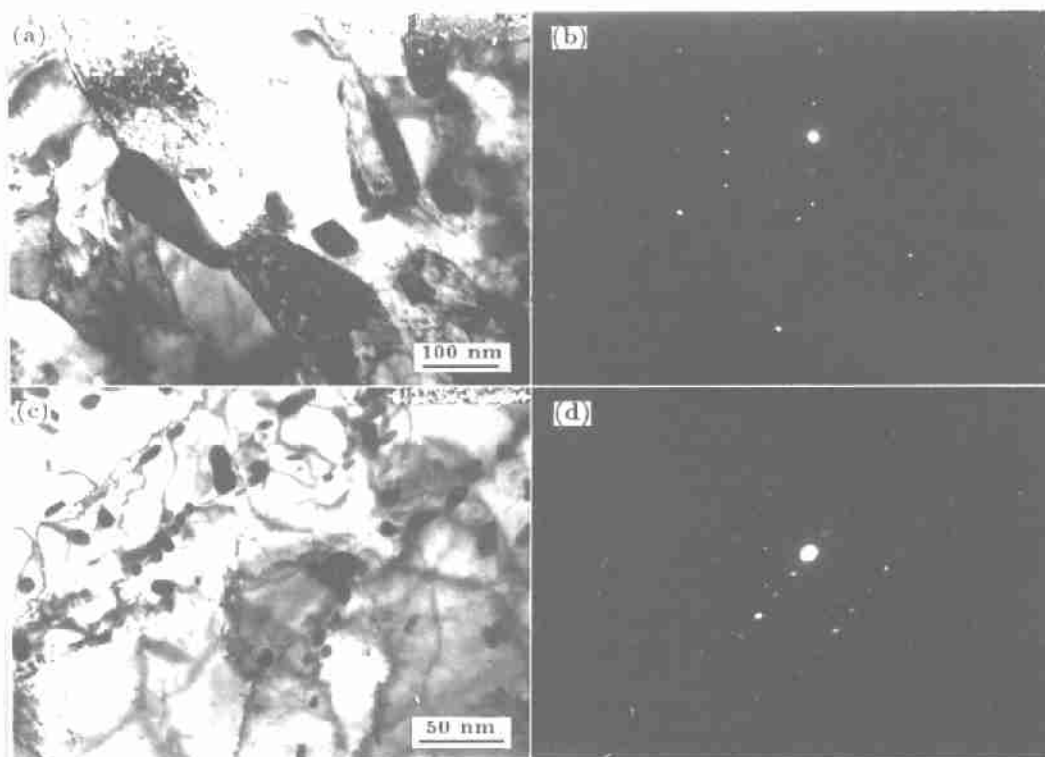


图4 时效焊接接头增碳层的组织形貌 TEM 及 M_3C 碳化物衍射花样

Fig.4 TEM morphologies of carbon-enriched zone and diffraction of carbide in the aging welded joints
(a), (b) aging at 500 ℃ for 700 h (c), (d) aging at 700 ℃ for 10 h

区的组织变化、增碳层中的碳化物类型以及 C 元素的分布及扩散行为与以往 A/F(如 A302/Cr₅Mo) 异质接头截然不同。其根本原因是由于这两种异质接头填充金属的化学成分、特别是强碳化物形成元素 Cr 的含量差异所决定的。与 Cr₂₃Ni₁₃(Cr=23%—25%) 相比, Cr₆Mn₁₃Ni₁₀ 的含 Cr 量更加接近于母材的 Cr 含量(4%—6%), 因此减小了焊接熔合界面两侧 C 的化学势梯度, 其结果是减轻和抑制了时效过程中 C 从母材一侧通过反应扩散越过熔合界面向焊缝金属中的扩散、迁移(而 A302/Cr₅Mo 异质接头恰好相反^[6,9,10])。另一方面, Cr₆Mn₁₃Ni₁₀/Cr₅Mo 异质接头时效初期在熔合区增碳层主要生成不稳定的 M₃C 碳化物(而 A302/Cr₅Mo 异质接头时效时生成稳定的 M₂₃C₆), 随时间延长或温度升高会发生 M₃C 碳化物的分解、回溶以及 C, Cr 元素的反扩散, 因而导致时效初期的增碳层逐渐变窄、甚至消失。

3 结论

(1) Cr₆Mn₁₃Ni₁₀/Cr₅Mo 异质接头时效过程中熔合区 C 元素的分布及扩散行为与以往 A/F(如 A302/Cr₅Mo) 异质接头截然不同, 时效初期(500 ℃, 50 h; 700 ℃, 10 h) 在靠近熔合界面的奥氏体钢一侧有一定宽度的增碳层, 增碳层中的碳化物类型主要为 M₃C; 随时间延长或温度的升高, 增碳层中的 M₃C 碳化物发生分解、回溶, 使得增碳层逐渐变窄, 经 700 ℃, 时效 50 h 后, 增碳层几乎完全消失。

(2) Cr₆Mn₁₃Ni₁₀ 焊丝与 Cr₂₃Ni₁₃ 奥氏体不锈钢焊丝相比, 由于显著降低了焊丝中强碳化物形成元素 Cr 的含

量, 使得其异质接头熔合界面两侧 C 元素的化学势梯度随之减小, 从而减轻和抑制时效过程中越过熔合界面的 C 元素的扩散。

参考文献

- [1] Huang M L. *Thesis of Master's Degree*, Dalian University of Technology, 1995
(黄明亮. 硕士学位论文, 大连理工大学, 1995)
- [2] Huang M L, Wang L. *Metall Trans*, 1999; A29: 3037
- [3] Lundin C D. *Weld Res*, 1982; (Suppl): 58
- [4] Lei Y B, Xin Y B, Li P N, Ge X X, Zhang J Q. *Press Vessel*, 1992; 9: 379
(雷月葆, 忻云彪, 李培宁, 葛修鑫, 张金权. 压力容器, 1992; 9: 379)
- [5] Pavlovsky J, Million B, Cihra K, Stransky K. *Mater Sci Eng*, 1991; A149: 105
- [6] He K S, Cao X F. *Welding of Dissimilar Metal*. Beijing: Mechanical Industry Press, 1986: 85
(何康生, 曹雄夫. 异种金属焊接. 北京: 机械工业出版社, 1986: 85)
- [7] Wang L, Huang M L. *J Dalian Univ Technol*, 1999; 39: 77
(王来, 黄明亮. 大连理工大学学报, 1999; 39: 77)
- [8] Dong G X. *Thesis of Master's Degree*, Dalian University of Technology, 1997
(董贵昕. 硕士学位论文, 大连理工大学, 1997)
- [9] Cheng B L. *Principle of Welding Metallurgy*. Beijing: Qinhua University Press, 1991: 261
(陈伯鑫. 焊接冶金原理. 北京: 清华大学出版社, 1991: 261)
- [10] Zhou Z F. *Principle and Process of Metal Welding(Second)*, Beijing: Mechanism Industry Press, 1981: 228
(周振丰. 金属熔焊原理及工艺(下册). 北京: 机械工业出版社, 1981: 228)