

UMCo50 合金的同质及 T800 堆焊层组织及性能

薛海涛¹, 唐强², 颜超², 贾俊亚¹, 郭卫兵¹, 陆志明²

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300400; 2. 中国航天科技集团公司 北京航天动力研究所, 北京 100076)

摘要: 采用钨极氩弧焊和等离子弧粉末堆焊在 UMCo50 母材上分别堆焊 UMCo50 焊丝和 T800 钴基合金粉末, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、显微硬度计、高温摩擦磨损试验机对 UMCo50 与 T800 堆焊层的组织、硬度、高温耐磨性、耐热腐蚀性能进行了对比研究。试验结果表明, UMCo50 堆焊层由 α -Co 和 ϵ -Co 相组成, T800 堆焊层由 α -Co 和 ϵ -Co 和 Laves 相组成。与 UMCo50 堆焊层相比, Laves 相的存在明显提高了 T800 堆焊层的硬度和高温耐磨性, 由于 T800 堆焊层 Cr 元素含量较低, 耐热腐蚀性能低于 UMCo50 堆焊层。

关键词: UMCo50; T800; 高温耐磨性; 耐热腐蚀性

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20190005

中图分类号: TG455

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2020)09-0036-05

Microstructure and Properties of Homogeneity and T800 Surfacing Layers of UMCo50 Alloy

XUE Haitao¹, TANG Qiang², YAN Chao², JIA Junya¹, GUO Weibing¹, LU Zhiming²

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300400, China; 2. Beijing Aerospace Propulsion Institute, China Aerospace Science and Technology Corporation, Beijing 100076, China)

Abstract: Tungsten argon arc welding and plasma arc powder surfacing were used to overlay UMCo50 wire and T800 cobalt-based alloy powder on UMCo50 base metal respectively. The microstructure, hardness, high temperature wear resistance and thermal corrosion resistance of UMCo50 and T800 surfacing layers were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, microhardness tester and high temperature friction wear testing machine. The results show that the microstructure of UMCo50 surfacing layer is composed of α -Co and ϵ -Co, while the T800 surfacing layer is composed of α -Co, ϵ -Co and Laves phase. Compared with UMCo50 surfacing layer, the Laves phase significantly improves the hardness and high temperature wear resistance of T800 surfacing layer. The thermal corrosion resistance of T800 surfacing layer is poorer than that of UMCo50 surfacing layer for its low content of Cr element.

Key words: UMCo50; T800; high temperature wear resistance; thermal corrosion resistance

UMCo50 钴基高温合金具有优异的抗氧化、抗热冲击和耐腐蚀性能,尤其是在含硫的氧化环境中,对重油或水煤浆等燃烧产物有非常好的抗热腐蚀性,广泛应用于石油、化工、冶金等领域。水煤浆加压气化领域所用的工艺烧嘴一般采用 UMCo50 钴基合金锻造而成,工艺烧嘴工作在高温、纯氧、腐蚀、磨损等复杂的环境下,服役一段时间后就会在外喷头出口处出现径向放射状裂纹,如图 1 所示。随着运行时间的增长,裂纹会逐渐加深直至穿透,导致工艺烧嘴失效,不仅影响企业的经济效益,还会给安全生产带来隐患。

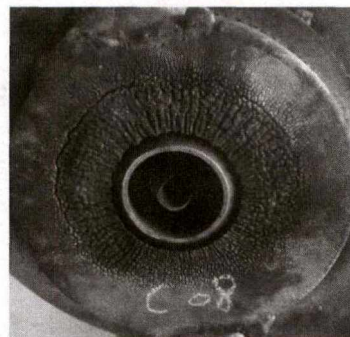


图 1 失效烧嘴外喷头形貌

Fig.1 Outer nozzle morphology of a failure burner

UMCo50 工艺烧嘴价格昂贵,为了降低成本,常常需要对产生裂纹的工艺烧嘴外喷头进行堆焊修复。企业目前常用的堆焊工艺是采用钨极氩弧焊在 UMCo50 工艺烧嘴上堆焊 UMCo50 焊丝,由于堆焊层为铸造组织,晶粒比较粗大,因此堆焊修复后的工

收稿日期:2019-01-01

作者简介:薛海涛(1974-),男,内蒙古赤峰人,副教授,博士,主要从事材料成型过程质量检测及控制、先进材料焊接等领域的研究工作;电话:15522510633;E-mail:xuehaitao@126.com

艺烧嘴寿命低于原始锻造而成的工艺烧嘴。T800属于Co-Cr-Mo-Si系合金,在高温下具有很高的硬度和优异的耐磨性,还具有良好的抗氧化和耐腐蚀性能,常用于高温下耐磨耐蚀零件表层的制备。为了研究T800合金在修复UMCo50工艺烧嘴中的适用性,本文采用钨极氩弧焊和等离子弧粉末堆焊在UMCo50母材上分别堆焊UMCo50焊丝和T800钴基合金粉末,研究UMCo50和T800堆焊层的显微组织及性能,为UMCo50工艺烧嘴堆焊修复工艺的优化和改进提供理论依据。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验采用UMCo50钴基合金作为堆焊母材,试板规格为100mm×100mm×8mm。堆焊材料为 ϕ 2.5mm的UMCo50焊丝和T800钴基合金粉末,UMCo50焊丝成分与母材一致,UMCo50钴基合金和T800钴基合金粉末成分见表1。堆焊前使用钢丝轮对母材进行打磨,清除表面的锈迹和污物,并用丙酮擦洗干净后晾干。

表1 UMCo50合金和T800钴基合金粉末化学成分(质量分数,%)

Tab.1 Chemical composition of UMCo50 alloy and T800 cobalt-based alloy powder (wt%)

材料	Co	Cr	Fe	C	Mn	P	S	Si	Mo	Ni
UMCo50	48~52	23~29	17	0.05~0.12	0.5~1.0	≤0.02	≤0.03	0.5~1.0	-	-
T800	余量	18.00	1.50	0.08	-	-	-	3.40	28.50	1.50

试样进行热腐蚀试验,腐蚀介质选用75%Na₂SO₄+25%NaCl(质量比)的饱和盐溶液,试样尺寸为10mm×10mm×2mm。首先对试样称重,记录原始重量,然后将试样涂上腐蚀介质并烘干,控制盐膜重量4~5mg/cm²,把试样放入加热炉中,在1000℃进行热腐蚀试验,每隔12h将试样取出,按照GB/T 16545-2015中的方法清除试样表面的腐蚀产物,并进行称重、记录数据。将称重后的试样再次涂盐、烘干、称重、腐蚀,如此重复6次,累计腐蚀72h。

2 试验结果及分析

2.1 堆焊层显微组织及物相分析

图2为UMCo50堆焊层在扫描电镜下的显微组织,堆焊层基体上分布着呈交织网络状的片状组织,堆焊层中未见有析出物。堆焊层X射线衍射图谱见图3,可知UMCo50合金堆焊层物相主要是 α -Co(fcc)和 ϵ -Co(hcp)。钴在常温下具有稳定的密

1.2 试验方法

首先使用钨极氩弧焊将 ϕ 2.5mm的UMCo50焊丝堆焊到母材上,焊接电流为120A,焊接速度12cm/min,氩气流量10L/min。然后采用等离子弧粉末堆焊设备将T800合金粉末堆焊到母材上,转移弧电流150A,送粉量30g/min,摆动速度100mm/min,横向速度30mm/min,离子气流量4L/min。

焊后切取堆焊层试样,试样经砂纸打磨、机械抛光后进行腐蚀,UMCo50堆焊层使用2.5gCuCl₂+2.5gFeCl₂+10mLHNO₃+40mLHCl腐蚀剂,T800堆焊层使用1gFeCl₃+10mLHCl腐蚀剂。采用日本电子JSM-6510型扫描电子显微镜(SEM)对堆焊层进行显微组织观察,采用DrukerD8Discover型X射线衍射仪分析堆焊层物相组成,采用岛津HVM-2T型显微硬度计对堆焊层显微硬度进行测量。采用MG-2000型高温摩擦磨损试验机对堆焊层进行摩擦磨损试验,该试验机采用销盘式结构,选择100N的砝码加载,试验温度设置为650℃,转速240r/min,摩擦磨损时间30min。采用盐膜法对堆焊层

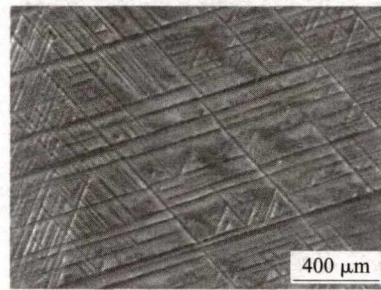


图2 UMCo50堆焊层显微组织

Fig.2 Microstructure of UMCo50 surfacing layer

排六方结构(hcp),在417℃以上向面心立方结构(fcc)转变。当从高温冷却时,将发生 α -Co \rightarrow ϵ -Co转变,这种转变为非扩散型相变,又称马氏体转变。由于这种转变极其缓慢,因此在常温下钴仍以面心立方结构存在,钴基合金中Cr元素的加入能够提高马氏体转变温度,稳定 ϵ -Co的存在,因此常温下UMCo50堆焊层中 α -Co(fcc)和 ϵ -Co(hcp)^[1]同时存在。堆焊层中呈交织网络状组织为 ϵ -Co相,Graham

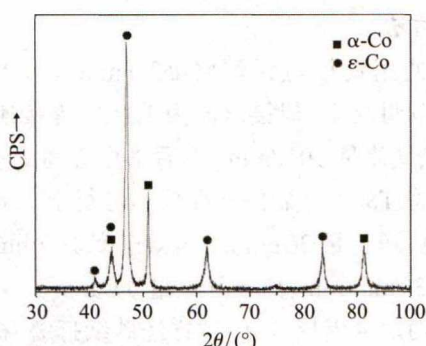


图3 UMCo50堆焊层X射线衍射图谱
Fig.3 XRD pattern of UMCo50 surfacing layer

测定了这种相的轴比为 $c/a=1.67$, 该值比理想密排六方晶体的轴比 1.633 高, 他认为这种高的比值是 ϵ -Co 相呈交织网络状分布的原因^[2-3]。

T800 堆焊层在扫描电镜下的组织形貌见图 4, 该堆焊层由灰色块状组织和白色细小组织构成。对图 4 中 A、B、C 处进行能谱分析, 结果如表 2 所示, 可以看出, A、C 两区域 Co 元素较少, Mo、Si 元素较多, B 区域含有较多的 Co 元素, 而 Mo、Si 元素较少。图 5 为 T800 合金堆焊层 X 射线衍射图谱, 可知 T800 合金堆焊层物相主要是 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 、 CoMoSi 、 α -Co 和 ϵ -Co。 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 和 CoMoSi 是一种 Laves 相, 具有比较复杂的原子结构, 即使在高温下也具有很高硬度。根据 A、B、C 处元素含量及 XRD 结果可以判断 A、C 为 Laves 相, B 区为钴基固溶体。

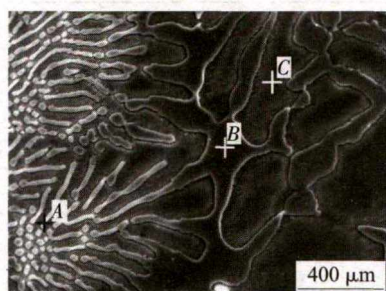


图4 T800堆焊层显微组织
Fig.4 Microstructure of T800 surfacing layer

表2 T800堆焊层EDS分析(质量分数,%)

Tab.2 EDS analysis of T800 surfacing layer (wt%)

区域	Co	Cr	Fe	Si	Mo	Ni
A	35.22	16.34	6.53	3.75	32.36	5.80
B	48.76	23.63	8.76	2.58	12.32	3.95
C	38.44	17.43	7.23	3.86	28.33	4.71

2.2 堆焊层的硬度

图 6 为 UMCo50 和 T800 合金堆焊层的显微硬度分布图。可以看出, UMCo50 堆焊层显微硬度低

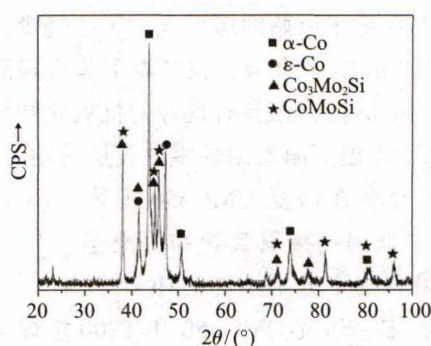


图5 T800堆焊层X射线衍射图谱
Fig.5 XRD pattern of T800 surfacing layer

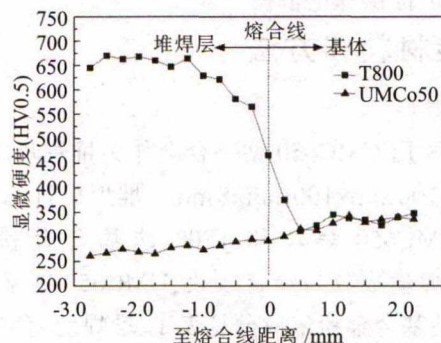


图6 UMCo50与T800堆焊层显微硬度分布
Fig.6 Microhardness distribution of UMCo50 and T800 surfacing layers

于基体, UMCo50 堆焊层平均显微硬度约为 275 HV, 基体平均显微硬度约为 330 HV, 这是由于基体是锻造组织, 晶粒细小, 组织比较致密, 而堆焊层组织为铸造组织, 组织比较粗大, 且不够致密, 因此硬度较低。T800 合金堆焊层显微硬度约为 660 HV, 远高于 UMCo50 基体硬度, 在熔合线附近硬度迅速降低。通过对 T800 堆焊层的显微组织分析可知 T800 合金堆焊层中析出了具有很高硬度的 Laves 相, 它的存在能够显著提高堆焊层的硬度, 在熔合区, 堆焊层受到了母材金属的稀释作用, Laves 相大量减少, 因此硬度逐渐降低。

2.3 堆焊层高温耐磨性

UMCo50 和 T800 合金堆焊层高温磨损失重量如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 在相同试验条件下, UMCo50 堆焊层的磨损量为 37 mg, T800 堆焊层的磨损量为 12 mg, 说明 T800 堆焊层的高温耐磨性高于 UMCo50 堆焊层。图 8 为 UMCo50 和 T800 堆焊层在高温磨损后的磨痕形貌, 可以看出, UMCo50 堆焊层出现较宽的犁沟和明显的黏着痕迹, 犁沟局部有撕裂现象。T800 堆焊层表面犁沟较浅, 有剥落的细小颗粒存在, 同时有裂纹产生。对 UMCo50 和 T800 堆焊层磨损面进行能谱分析, 结果见表 3。可

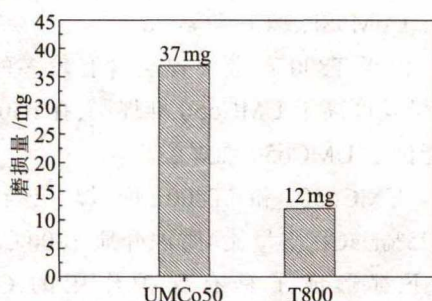


图7 UMCo50和T800堆焊层重量损失
Fig.7 Weight loss of UMCo50 and T800 surfacing layers

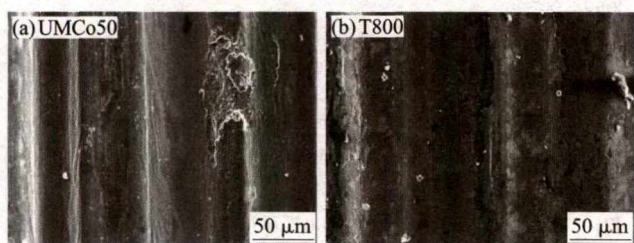


图8 UMCo50和T800堆焊层磨损表面形貌
Fig.8 Wear morphologies of UMCo50 and surfacing layers

表3 UMCo50和T800堆焊层磨损表面元素含量
(质量分数,%)

Tab.3 Element content of wear surface of UMCo50 and T800 surfacing layers (wt%)

堆焊层	Co	Cr	Fe	Ni	Si	Mo	O
UMCo50	18.70	9.74	44.04	-	-	-	25.51
T800	31.25	16.12	12.04	1.77	2.13	16.42	20.26

见磨损表面含有较多的O元素,说明在高温磨损过程中磨损表面形成了氧化膜。氧化膜的存在能够润滑磨损表面,对磨损有一定的抑制作用,但氧化膜的强度比较低,在对磨材料的切削、挤压下,氧化膜容易发生剥落,使材料露出新的表面,从而又被氧化,随后氧化膜再次剥落,使材料逐渐损失,因此磨损过程中还存在着氧化磨损,但其磨损速率很小,对失重量的影响较小。可以判断UMCo50堆焊层磨损机理主要是磨粒磨损并伴随着黏着磨损和氧化磨损,T800堆焊层磨损机理主要是磨粒磨损和轻微的氧化磨损。

金属材料对磨粒磨损的抵抗能力与 H/E 成比例,其中 H 为硬度, E 为材料的弹性模量,它对材料的组织不敏感。材料的 H/E 值越大,在相同接触压力下弹性变形量越大,由于接触面积增加,单位法向力下降,导致犁沟深度减小,堆积在犁沟两侧的材料也减少,磨损量也减小^[4]。因此,金属材料的耐磨粒磨损性能与材料的硬度成正比,硬度越高,耐磨粒磨损性能越好。在堆焊时T800堆焊层中析出了高硬度的 $\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 和 CoMoSi 等Laves相,使得堆焊层硬度高于UMCo50

堆焊层,因此具有更加优异的高温耐磨性。

2.4 堆焊层热腐蚀性能

材料的热腐蚀失重量能够反映出材料的耐热腐蚀性能。图9是UMCo50和T800堆焊层在75% $\text{Na}_2\text{SO}_4+25\%\text{NaCl}$ (质量比)腐蚀介质于 1000°C 下的腐蚀动力学曲线。可以看出,随着时间的增加,UMCo50和T800堆焊层试样失重量在不断增加。在腐蚀的前12h,腐蚀动力学曲线斜率均比较低,腐蚀速度较慢,12h以后斜率变高,并近似呈直线,腐蚀速度较快。热腐蚀分为孕育期和扩展期两个过程,在孕育期,合金表面生成一层致密的氧化膜,氧化膜能够保护合金不被进一步腐蚀。在扩展阶段,腐蚀介质与氧化膜相互作用,使氧化膜破裂失去保护作用,导致腐蚀加剧^[5]。因此腐蚀的前12h处于孕育期内,腐蚀速度较慢,腐蚀失重量较小,而12h后,腐蚀处于扩展期,腐蚀加速。在每个时间段内,T800堆焊层的腐蚀失重量都明显高于UMCo50堆焊层,可知UMCo50的耐热腐蚀性能高于T800合金堆焊层。

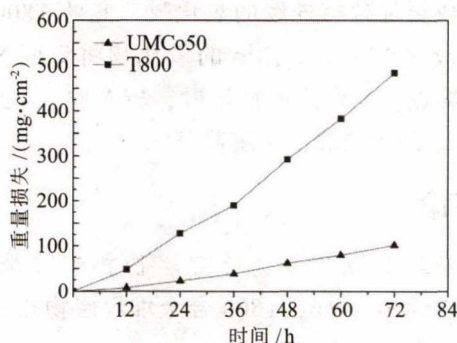


图9 堆焊层在 1000°C 下腐蚀动力学曲线
Fig.9 Corrosion kinetics curves of surfacing layers at 1000°C

图10为UMCo50和T800堆焊层在 1000°C 热腐蚀72h后的表面XRD图谱。结果表明,UMCo50堆焊层经过热腐蚀表面腐蚀产物主要由 CoO 、 Cr_2O_3 、 CoCr_2O_4 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\epsilon\text{-Co}$ 组成,T800堆焊层经过热腐蚀后腐蚀产物主要由 Cr_2O_3 、 CoCr_2O_4 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 NiO 和 SiO_2 组成。UMCo50和T800堆焊层的耐热腐蚀性能的差别主要与Cr元素含量有关。在腐蚀过程中,空气中的氧首先与合金元素发生选择性氧化,Cr元素与氧的亲合力比其他合金元素强,于是优先在材料表面形成致密的 Cr_2O_3 薄膜和尖晶石型复合氧化物 CoCr_2O_4 、 Cr_2O_3 薄膜和尖晶石型复合氧化物 CoCr_2O_4 对基体金属具有保护作用,能够阻碍硫和氧向合金内部进一步扩散^[6-7]。

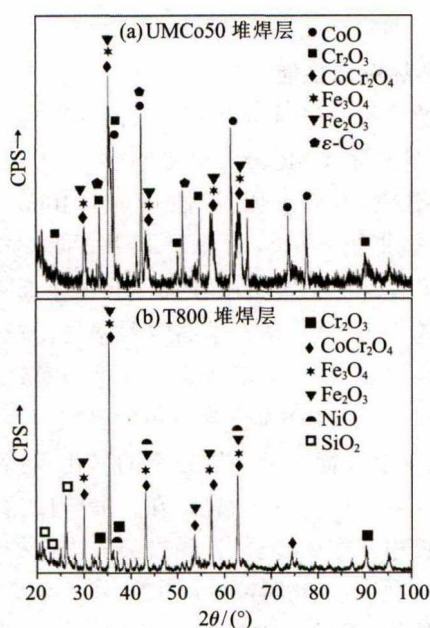


图 10 热腐蚀后 UMC050 和 T800 堆焊层表面 XRD 图谱
Fig.10 XRD patterns of UMC050 and T800 surfacing layers after hot corrosion

UMC050 合金中 Cr 元素含量比 T800 合金高,因此能够形成更加致密连续的氧化膜。此外 T800 合金中含有较多 Mo 元素,Mo 的氧化物将降低 Na_2SO_4 沉盐的熔点,并促进酸性熔融,较多的 Mo 元素使 T800 合金的耐热腐蚀性能降低^[6]。

3 结论

(1) UMC050 合金堆焊层物相主要是 α -Co (fcc) 和 ϵ -Co (hcp),T800 合金堆焊层物相主要是

(上接第 35 页) 参数范围内 TC4 与 CVDNb 的连接性能变化不敏感。这两种金属的电子束自熔钎焊的工艺容错性较好,在航天发动机的研制中可以尝试应用,同时也为其它轻量、高熔点异种材料的连接提供了一种工艺方法。

3 结论

通过电子束熔钎焊方法研究了偏移距离对 TC4 与 CVDNb 接头表面成形、微观组织及形成机理、力学性能的影响,得到以下结论。

(1) 采用 TC4 侧偏束焊接工艺可以获得成形良好的 TC4 与 CVDNb 电子束熔钎焊接头,偏 TC4 0.2、0.5 和 0.8mm 的接头抗拉强度均达到 200 MPa 以上,断裂发生在 CVDNb 母材区,为塑性断裂模式。

$\text{Co}_3\text{Mo}_2\text{Si}$ 、 CoMoSi 、 α -Co 和 ϵ -Co。

(2) 由于 T800 合金堆焊层含有较多的 Laves 相,其显微硬度高于 UMC050 堆焊层,在 650℃ 下的耐磨性能优于 UMC050 堆焊层。

(3) UMC050 和 T800 堆焊层在 75% Na_2SO_4 +25% NaCl (质量比)腐蚀介质 1000℃ 的热腐蚀条件下都形成了具有保护作用的 Cr_2O_3 和 CoCr_2O_4 的腐蚀产物,UMC050 堆焊层中含有较多的 Cr 元素,比 T800 堆焊层具有更加优异的耐热腐蚀性能。

参考文献:

- [1] Urbain M, Blavier P, Coutouradis D. Structure, properties, and applications of UMC0-50 alloy [J]. JOM, 1964, 16(10): 837-842.
- [2] 鲁世强. MP159 合金的强化机理和热态变形特性[D]. 西安: 西北工业大学, 1999.
- [3] Graham A H, Youngblood J L. Work strengthening by a deformation-induced phase transformation in MP alloys [J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 1970, 1(2):423-430.
- [4] 束德林. 工程材料力学性能 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2004:140-147.
- [5] 张松,张春华,王明生,等. 耐热钢表面激光熔覆 Co 基合金涂层的高温性能 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008,20(3): 181-183.
- [6] 陈国良. 高温冶金学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988: 205-213.
- [7] Shinatar Y. Accelerated oxidation rate of chromium induced by sodium chloride [J]. Oxidation of Metals, 1987,27 (5/6): 315-332.

(2) 随着电子束偏移距离的增加,焊缝状态由 TC4 与 CVDNb 均熔化转变为焊接过程中接头上部 CVDNb 熔化,下部 CVDNb 不熔化,依靠与熔化的 TC4 液态金属的溶解扩散作用达到钎焊连接,钎焊界面的组织主要为 Ti 和 Nb 扩散组织。

(3) TC4 与 CVDNb 的电子束熔钎焊工艺为两种熔点相差悬殊、性能差异较大的异种材料连接提供一种可借鉴的连接途径。

参考文献:

- [1] 王之康,高永华,徐宾. 真空电子束焊接设备及工艺[M]. 北京:电子工业出版社, 1990.
- [2] 李鑫,郑剑平,赵俊. Nb-1Zr 合金与 304 不锈钢熔钎焊的接头特性[J]. 焊接学报, 2011, 32(3):105-108.
- [3] 张秉刚,冯吉才,吴林,等. 钢侧束偏量对 QCr0.8/1Cr21Ni5Ti 电子束焊接头组织性能的影响[J]. 焊接, 2004(6):14-17.