

引用格式:于诗晴,田云,郑博文,等.温度对Stellite6与Stellite21合金堆焊层组织与性能的影响[J].热加工工艺,2024,53(7):61-66.

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20213493

http://www.rjggy.net rjggy@vip.163.com

温度对 Stellite6 与 Stellite21 合金堆焊层 组织与性能的影响

于诗晴¹, 田云², 郑博文¹, 林雪健¹, 袁晓光¹, 黄宏军¹

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870; 2. 沈阳鼓风机集团核电泵业有限公司, 辽宁 沈阳 110869)

摘要:采用等离子堆焊技术在 304H 不锈钢上分别堆焊 Stellite6 和 Stellite21 钴基合金,研究了在 550~650℃ 不同温度下钴基合金堆焊层的显微组织和性能演变规律。利用光学显微镜、扫描电镜与电子探针分别对堆焊层组织形貌及结合处元素分布进行观察分析,采用显微硬度计与电化学工作站分别对堆焊层的显微硬度与耐腐蚀性能进行检测。结果表明:两种合金堆焊层组织由熔合区的平面晶、中部柱状晶及顶部的等轴晶组成。随着温度升高,堆焊合金枝晶间距略有增大,熔合处无明显元素扩散,具有良好的组织稳定性。焊态 Stellite6、Stellite21 合金堆焊层的显微硬度分别为 463、365HV0.3, 受热后两种合金堆焊层硬度略有降低; 焊态 Stellite6、Stellite21 合金堆焊层的腐蚀电流密度分别为 1.312、10.848 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 受热后两种合金腐蚀电流密度均略增大。总体而言,在 550~650℃ 下两种合金均具有较高的硬度和良好的耐腐蚀性能。

关键词:钴基合金;堆焊层;显微组织;硬度;耐腐蚀性

中图分类号: TG174.2²; TG455

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2024)07-0061-06

Effect of Temperature on Microstructure and Properties of Stellite6 and Stellite21 Alloys Surfacing Layer

YU Shiqing¹, TIAN Yun², ZHENG Bowen¹, LIN Xuejian¹, YUAN Xiaoguang¹, HUANG Hongjun¹

(1. School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2. Shenyang Blower Group Nuclear Power Pump Co., Ltd., Shenyang 110869, China)

Abstract: Stellite6 and Stellite21 Co based alloys were surfaced on the 304H stainless steel by using plasma surfacing, respectively. The evolution of microstructure and properties of the Co based alloy surfacing layers under 550-650℃ was studied. The microstructure of the surfacing layers and element distribution at the bonding zone were observed and analyzed by optical microscope, scanning electron microscope and electron microprobe. Microhardness and corrosion resistance of the hardfacing layers were measured by microhardness tester and electrochemical workstation, respectively. The results show that the microstructure of surfacing layer of the two alloys is composed of plane crystal, columnar crystal and equiaxed crystal. With the increase of temperature, the dendrite spacing of the surfacing alloys increases slightly, there is no obvious element diffusion at the fusion zone, and it has good microstructure stability. The microhardness of the surfacing layer of Stellite6 and Stellite21 alloys in welded state is 463, 365HV0.3, respectively, and the hardness of surfacing layer of the two alloys decreases slightly after heating. The corrosion current density of surfacing layer of Stellite6 and Stellite21 alloys in welded state is 1.312, 10.848 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, respectively, and the corrosion current densities of the Stellite6 and Stellite21 alloys increase slightly after heating. Generally, the two alloys have high hardness and good corrosion resistance at 550-650℃.

Key words: Co based alloy; surfacing layer; microstructure; hardness; corrosion resistance

收稿日期: 2021-12-20

基金项目: 辽宁省教育厅面上项目(LJKZ0122)

作者简介: 于诗晴(1996-),女,辽宁沈阳人,硕士研究生,主要研究方向: 钴基合金组织与性能; E-mail: 1425765724@qq.com

通讯作者: 黄宏军(1977-),男,辽宁沈阳人,教授,博士生导师,博士,主要从事铸造合金新材料及复合材料制备等方面的研究;

E-mail: huanghong1977@163.com

轴承、轴套等关键零部件材料通常在高温与腐蚀介质等条件下服役,部件表面易出现破损。为提高材料的表面性能,通常采用堆焊技术^[1-2]。堆焊材料常选择兼具耐磨损、耐高温、耐腐蚀等特点的司太立系列钴基合金^[3-5]。大量学者在钴基合金堆焊层的组织与性能方面进行了研究。崔陆军等^[6-7]采用激光熔覆

技术在 ZG45 表面制备钴基合金熔覆层, 有效地提高其硬度和耐腐蚀性, 同时发现热输入影响了熔覆层组织中枝晶大小以及涂层性能。邵延凡等^[8]研究了在双相不锈钢表面激光熔覆钴基合金后的组织与性能, 研究表明钴基合金熔覆层与基体呈良好的冶金结合, 在常温下具有良好的耐磨粒磨损性能和耐腐蚀性能。Zhao 等^[9]对比了激光熔覆与等离子弧堆焊后的钴基合金涂层的组织与性能, 发现这两种技术堆焊后的试样力学性能都得到了显著提高。Lu 等^[10]通过在钴基合金中添加 B_4C 形成硬质相, 显著提高了涂层的显微硬度并且有效抑制了涂层裂纹的产生。Garcia 等^[11]在常温下对钴基合金在林格液中的腐蚀行为进行了研究, 研究表明钴基合金在腐蚀过程中形成了钝化膜, 提高了耐腐蚀性能。Brownlie 等^[12]对 Stellite6 合金在不同腐蚀条件下的耐腐蚀性能进行了研究, 证明 Stellite6 合金可以提高部件在腐蚀磨损条件下的使用寿命。Liu 等^[13]研究了金属间化合物对 Stellite21 合金磨损性能和腐蚀性能的影响, 结果表明金属间化合物提高了合金的硬度且不会降低合金的耐腐蚀性。目前研究者更多地关注在钴基合金进行表面改性, 以提高合金性能, 研究内容主要集中在常温状态下钴基合金的组织以及在不同腐蚀介质中的耐腐蚀性能, 而对于钴基合金在 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 使用温度下的组织与耐腐蚀性变化规律未进行深入研究, 故本文选择在 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 受热后对钴基合金堆焊层的组织、显微硬度与耐腐蚀性能进行研究。

本文采用等离子粉末堆焊技术在 304H 不锈钢上分别堆焊 Stellite6 和 Stellite21 钴基合金, 研究在 $550、600、650^\circ\text{C}$ 不同受热条件下钴基合金堆焊层的组织和力学性能演变规律以及在 3.5%NaCl 溶液中的电化学腐蚀性能。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验基材采用 304H 不锈钢, 堆焊材料分别为钴基合金 Stellite6 和 Stellite21, 其化学成分见表 1。本实验采用等离子粉末堆焊方法制备堆焊层。等离子气、送粉气体及保护气体均为氩气, 离子气流量为 $0.2\sim 0.4\text{L}/\text{min}$, 送粉气流量为 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$, 保护气流量为 $2\sim 6\text{L}/\text{min}$ 。焊接过程中, 电流保持在 $95\sim 100\text{A}$, 工作电压 30V , 行走速度约为 $75\text{mm}/\text{min}$, 相邻焊道搭接宽度为 3.5mm , 搭接率约为 30% , 稀释率

表 1 钴基合金的化学成分(质量分数, %)
Tab.1 Chemical composition of the Co-based alloys (wt%)

材料	C	Cr	Si	W	Fe	Mo	Ni	Mn
Stellite6	1.15	29.00	1.10	4.00	3.00	1.00	3.00	0.50
Stellite21	0.25	27.50	2.00	0.15	2.00	5.50	2.50	1.00

控制在 10% 以内。堆焊示意图及堆焊层宏观形貌如图 1 所示, 堆焊层尺寸为 $200\text{mm}\times 100\text{mm}\times 4\text{mm}$ 。

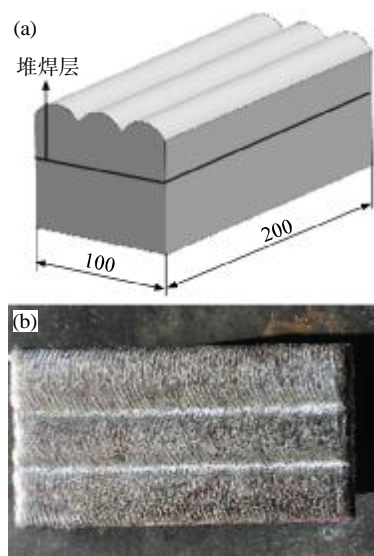


图 1 堆焊示意图(a)及堆焊层宏观形貌(b)
Fig.1 Surfacing diagram(a) and macro-morphology(b) of the surfacing layer

1.2 测试方法

以堆焊层为基面, 在堆焊件上表面采用线切割的方法切割出 $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的试样。对试样进行加热保温处理, 加热温度分别为 $550、600、650^\circ\text{C}$, 保温时间分别为 $0.5、1、2、5、20\text{h}$, 然后空冷。将试样用砂纸打磨并抛光至无划痕, 利用 $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ 的腐蚀液对试样表面进行腐蚀, 通过光学显微镜对堆焊层组织进行观察, 采用日立 S-3400N 扫描电镜与 SHIMADZUEPMA-1720 型电子探针针对堆焊界面进行元素分布测试。

采用维氏硬度计测量堆焊层截面的显微硬度, 施加载荷为 2.94N , 保荷时间为 10s , 测量时以距熔合线 0.4mm 处为基准, 沿着垂直于堆焊层表面方向每隔 0.1mm 打一点, 共计 11 个点, 得到硬度值。

采用 CHI604E 电化学工作站进行电化学腐蚀测试, 以试样为工作电极, 工作电极暴露面积为 1cm^2 , 辅助电极为铂电极, 参比电极为饱和甘汞, 电解质溶液为 $3.5\%\text{NaCl}$ 溶液, 塔菲尔极化测试的扫描速率为 $0.5\text{mV}/\text{s}$ 。

2 结果与分析

2.1 堆焊层组织演变

Stellite6 和 Stellite21 两种钴基合金不同温度下保温 20 h 的组织如图 2 所示。图 2(a)、(e) 分别为 Stellite6 与 Stellite21 两种堆焊合金的组织图。由图可知,两种合金焊态组织接近,在基体和钴基合金堆焊层之间的熔合线清晰可见,未发现显微缺陷,表明堆焊熔合效果良好。堆焊层中熔合区(FZ)组织以平面晶为主,远离熔合区方向的中部组织以柱状晶为主,堆焊层顶部区域组织以等轴晶为主。在堆焊过程中,基体温度较低,熔融金属在界面的温度梯度较

大,故熔合区以平面细晶方式凝固。而在垂直于熔合线方向上,远离熔合线区域温度梯度减小,成分过冷增大,故生长为柱状晶,且柱状晶沿着堆焊反向生长,生长方向基本与界面垂直。由于堆焊层顶部散热渠道多、散热方向不固定,且冷却速度快,故形成细小的等轴晶。图 2(b)~(d)与(f)~(h)分别为 Stellite6 与 Stellite21 合金在 550~650℃ 受热 20 h 的组织。由于温度增加,保温时间长,析出相增多,使枝晶间距略增大,堆焊层顶部的细小晶粒也略增大,但受热后 Stellite6 与 Stellite21 合金堆焊层的组织仍与焊态组织相同,即在 550~650℃ 下受热后这两种钴基合金仍具有良好的组织稳定性。

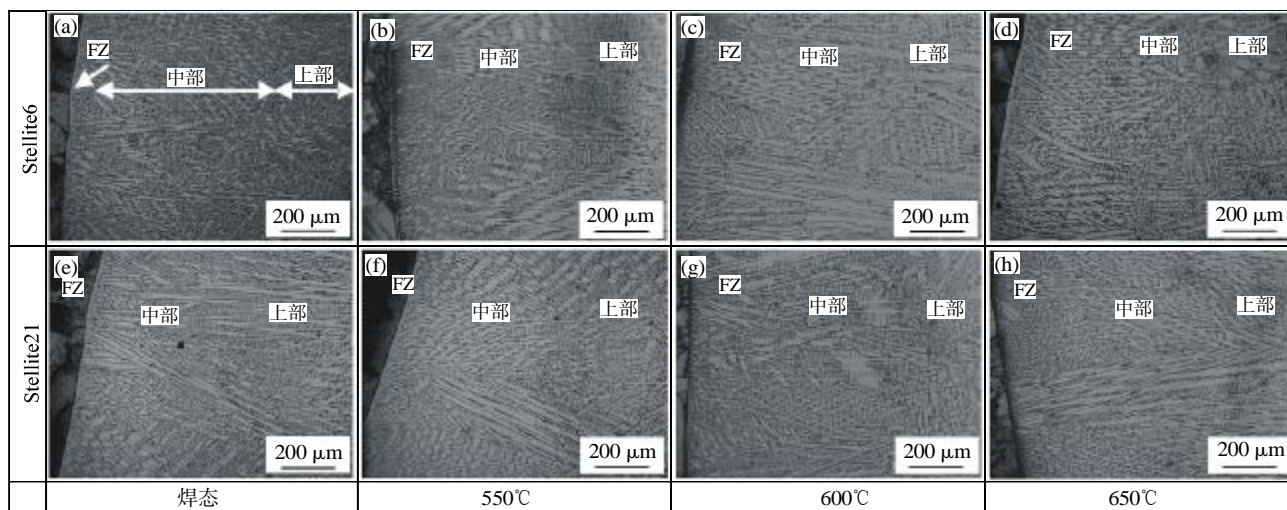


图 2 两种合金不同温度下保温 20 h 的组织

Fig.2 Microstructure of the two alloys holded at different temperature for 20 h

图 3 为不同状态下两种合金熔合区的元素分布(彩图见电子版,下同)。其中线扫描方向从基体至堆焊层,由于钴基合金中 Co 与 Cr 元素含量较多,且 Fe 元素含量与基体不同,故主要检测元素为 Co、Cr、Fe 三种元素。由图 3(a)、(b)可知,焊态下两种合金中元素变化趋势一致,即沿堆焊方向 Co、Cr 两种元素含量逐渐增加至稳定,Fe 元素含量逐渐降低,且基体内部与堆焊层中的合金元素含量变化比较稳定。为进一步分析合金元素在熔合区的扩散情况,采用电子探针对熔合区进行面扫描分析。根据选取扫描区域的扫描结果可知,在堆焊过程中两种钴基合金中的 Co、Fe、Cr 元素在熔合区扩散,厚度约为 2 μm。由图 3(a)、(b)面扫描情况可知,分别堆焊 Stellite6 和 Stellite21 合金后,合金元素在熔合区扩散程度较小。

650℃ 受热 20 h 后的元素扩散情况如图 3(c)、

(d)所示,两种合金的界面结合处元素扩散区域均没有明显增大,Cr 元素与 Fe 元素在结合区聚集,聚集程度随时间延长而增大,但扩散程度仍处于较低的状态。由面扫结果可知,在堆焊层一侧,Cr 元素在枝晶间富集,随着时间延长,Cr 元素出现偏析,在晶内的含量有所增加,元素偏析程度的变化引起了枝晶与枝晶间距的变化,但组织形貌仍与焊态相似。结合图 2、3 得出在 550~650℃ 下经长时间受热后,基体与堆焊层仍保持良好的组织稳定性。

2.2 温度、时间对堆焊层显微硬度的影响

为了研究在 550~650℃ 受热后基体和堆焊层的硬度变化规律,对不同受热条件下的堆焊层硬度进行了测试分析,结果如图 4 所示。由图可知,从距离熔合线-0.4~0.6 mm 的区域,其硬度值不断增加,并在堆焊层中趋于平稳。未受热时,基体平均显微硬度为 200HV0.3,Stellite6 合金堆焊层平均硬度为

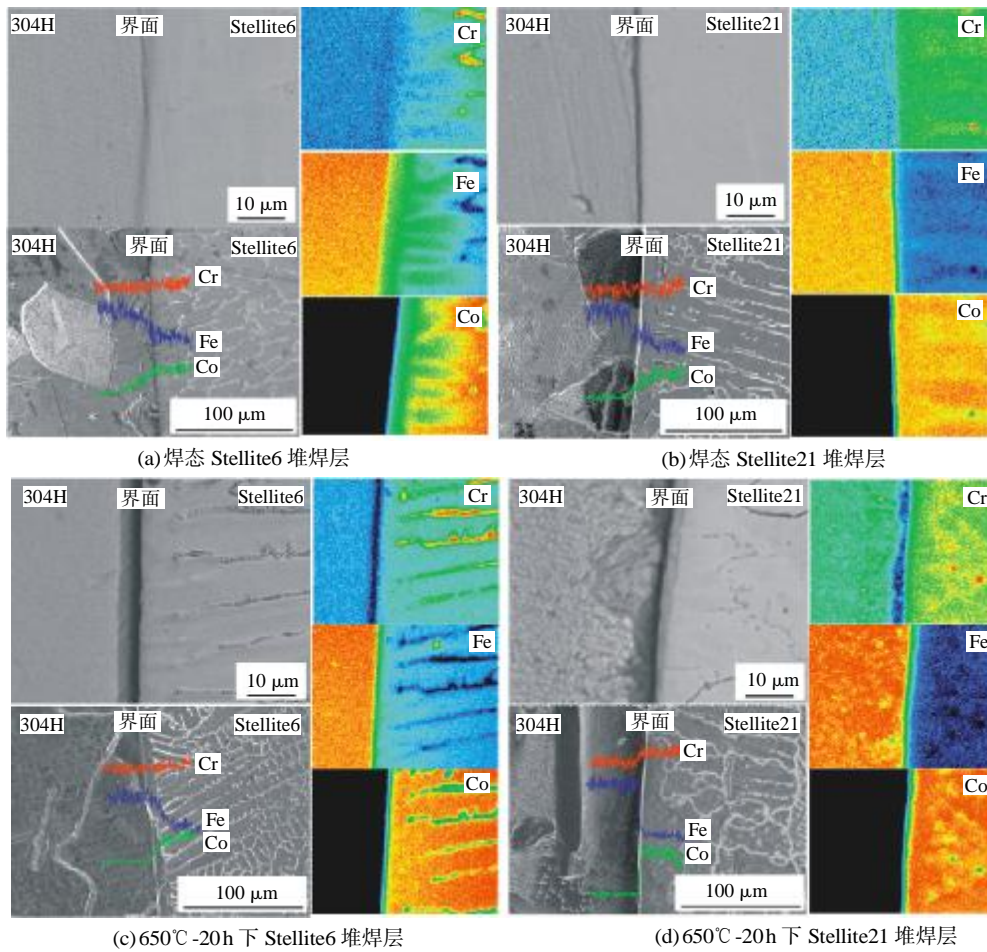


图3 不同状态下两种合金熔合区的元素分布

Fig.3 Element distribution of the fusion zone of the two alloys in different states

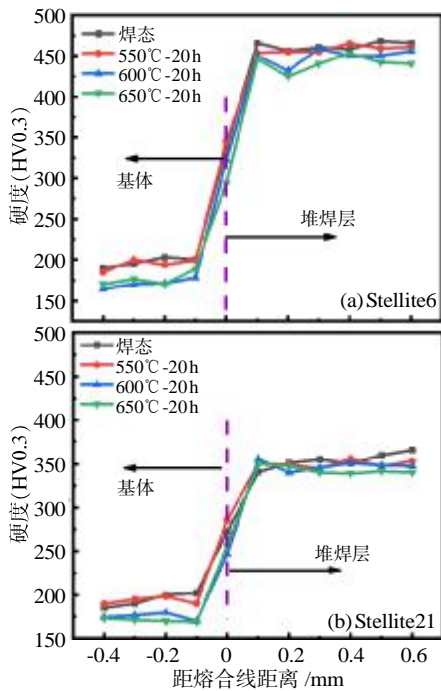


图4 不同受热条件下堆焊层的硬度分布

Fig.4 Hardness distribution of the surfacing layers under different heating conditions

463HV0.3, 相对于基材提高了 1.3 倍; Stellite21 合金堆焊层平均硬度为 365HV0.3, 相对于基材提高了 0.8 倍, 硬度显著提高。在堆焊过程中, 合金中的 Cr 与 Co 形成固溶体和高硬度的碳化物, W 元素又起到了固溶强化的作用, 故堆焊层具有较高的硬度。且 Stellite6 合金中的 Cr 与 W 元素含量大于 Stellite21 合金的, 故堆焊后 Stellite6 合金的硬度更高。

表 2 为不同保温时间下两种钴基合金堆焊层的平均硬度值。由表可知, 两种钴基合金的硬度, 随着

表 2 不同保温时间下堆焊层的平均显微硬度(HV0.3)
Tab.2 Average microhardness of the surfacing layers under different holding time (HV0.3)

材料	温度 / $^{\circ}\text{C}$	0.5 h	1 h	2 h	5 h	20 h
Stellite6	550	462.1	461.1	458.3	456.9	454.6
	600	460.3	458.4	455.7	453.8	450.6
	650	458.6	453.2	451.1	449.6	444.3
Stellite21	550	362.4	360.2	358.5	356.7	353.2
	600	360.7	358.1	355.3	351.7	349.1
	650	358.6	353.1	350.1	347.9	342.1

温度升高或受热时间的增加逐渐降低。温度的升高或受热时间增加,均使得合金中元素偏析加剧和枝晶间距增大,因此堆焊层硬度均有不同程度的降低。与焊态相比,两种钴基合金堆焊层的硬度降低了 $(20\pm 5)HV0.3$,但仍远大于基体的,因此在 $550\sim 650^{\circ}C$ 下两种钴基合金仍保持良好的力学性能。

2.3 堆焊层电化学腐蚀性能分析

为研究不同受热条件下堆焊层的耐腐蚀性能,采用电化学腐蚀实验获得了 $550\sim 650^{\circ}C$ 下两种合金的塔菲尔曲线,通过拟合求出自腐蚀电流密度与自腐蚀电位。腐蚀电流大小反映了材料耐腐蚀性能,腐蚀电流密度越大,材料越容易被腐蚀。图5为

Stellite6 与 Stellite21 合金堆焊层经过不同受热处理后在 $3.5\%NaCl$ 溶液中的塔菲尔曲线。根据该曲线可知,极化反应从阳极区开始进行。并且试样的钝化区随着极化反应的进行逐渐消失。这是由于腐蚀介质中具有很强吸附能力的氯离子会替代金属表面的氧原子,破坏金属表面的钝化膜,导致钝化平台消失^[14-15]。由表3可知,Stellite6 与 Stellite21 合金焊态堆焊层的自腐蚀电流密度分别为 $1.312、10.848\mu A/cm^2$,两种合金的腐蚀电流均较低,这是由于 Stellite6 合金与 Stellite21 合金中含有大量的Cr元素,Cr元素形成碳化物固溶在Co基体中,有效提高了合金的耐腐蚀性。在相同受热时间下,随着温度增

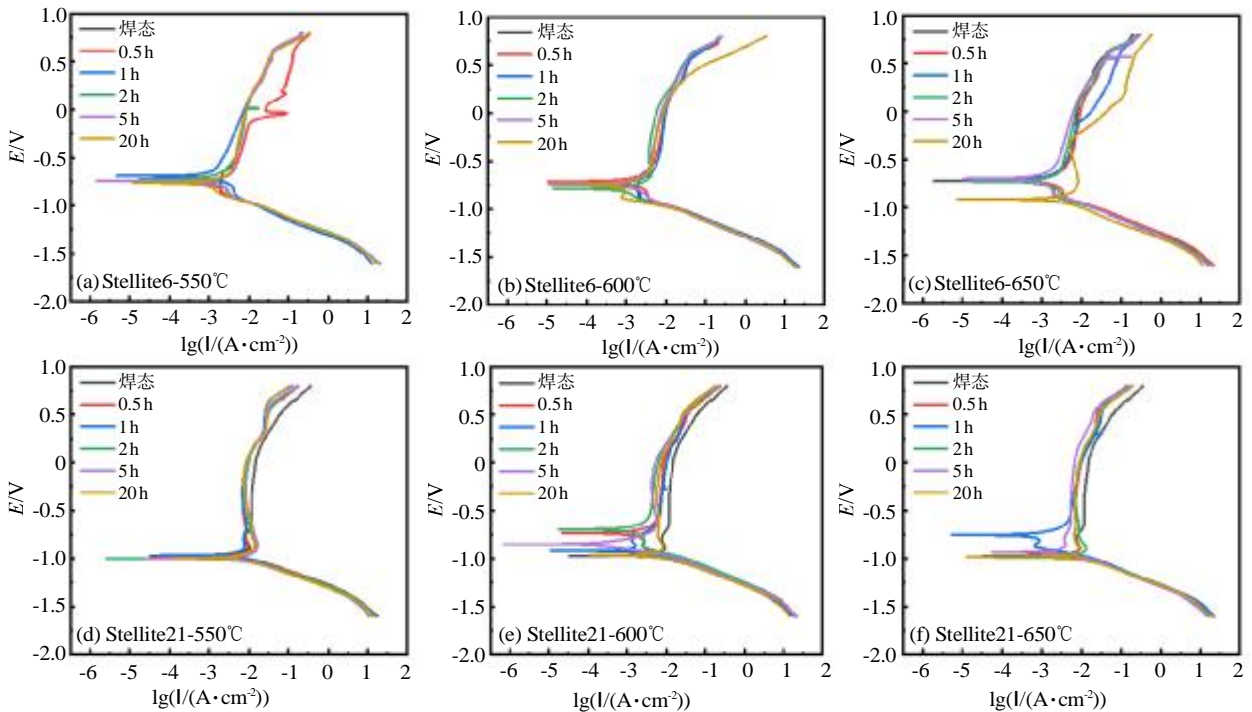


图5 两种堆焊层在 $3.5\%NaCl$ 溶液中的塔菲尔极化曲线

Fig.5 Tafel polarization curves of the two surfacing alloys in $3.5\%NaCl$ solution

表3 两种堆焊层极化曲线的拟合参数

Tab.3 Fitting parameters of polarization curves of the two surfacing alloys

材料	参数	焊态	$550^{\circ}C-20h$	$600^{\circ}C-20h$	$650^{\circ}C-20h$
Stellite6	E/mV	-753.99	-867.23	-882.75	-944.47
	$I/(\mu A \cdot cm^{-2})$	1.312	1.682	2.557	5.068
Stellite21	E/mV	-984.90	-1002.06	-1007.47	-1023.49
	$I/(\mu A \cdot cm^{-2})$	10.848	10.875	12.508	14.446

加,两种合金堆焊层的腐蚀电流密度逐渐增加,腐蚀电位逐渐降低,堆焊层耐腐蚀性能下降。在相同温度及保温时间下 Stellite6 合金的腐蚀电流始终低于 Stellite21 合金的,表明 Stellite6 合金的耐腐蚀性能

优于 Stellite21 合金的,这是由于 Stellite6 合金中的Cr、W元素含量大于 Stellite21 合金的,堆焊过程中形成的耐腐蚀碳化物多于 Stellite21 合金的。在 $650^{\circ}C$ 受热20h后两种合金的腐蚀电位明显降低,这是由于温度增加及保温时间延长,堆焊层微观组织均匀性下降,合金中元素偏析加剧。总体上,在 $550\sim 650^{\circ}C$ 温度下,Stellite6、Stellite21 合金堆焊层仍处于较低水平,表明两种合金均具有良好的耐腐蚀性能。

3 结论

(1) Stellite6 与 Stellite21 合金堆焊层组织主要

由熔合区的平面晶、中部柱状晶以及顶部的细小等轴晶组成,且堆焊层组织无缺陷,与基体之间的熔合线清晰,具有良好的冶金结合。550~650℃温度受热20h后两种钴基合金的组织没有明显变化,均表现出良好的组织稳定性。

(2) Stellite6与Stellite21合金堆焊层焊态的显微硬度分别为463、365HV0.3,在550~650℃不同时长受热后,堆焊层硬度略有下降。在650℃受热20h条件下,两种堆焊层的硬度分别下降至444.3、342.1HV0.3,仍具有良好的力学性能。

(3) Stellite6、Stellite21合金堆焊层焊态的腐蚀电流密度分别为1.312、10.848 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。在550~650℃温度下,Stellite6、Stellite21合金堆焊层的腐蚀电流密度增大,但仍处于较低水平,表明两种合金均具有良好的耐腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 李霞,杨效田. 表面工程技术的应用及发展[J]. 机械研究与应用,2015,28(5):202-204.
- [2] Sassatelli P, Bolelli G, Gualtieri M L, et al. Properties of HVOF-sprayed Stellite-6 coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 338: 45-62.
- [3] 徐仰涛,王永红,马宏利. 钴及钴基合金拉伸和压缩变形机理的研究现状[J]. 材料导报,2020,34(19):19117-19121.
- [4] 苗文卷. 钴基高温合金的疲劳及断裂行为研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2020.
- [5] 何梦. 等离子堆焊高钒铁基涂层的组织结构及性能研究[D]. 绵阳:西南科技大学,2019.
- [6] 崔陆军,张猛,曹衍龙,等. 面向泵阀的钴基合金激光熔覆层组织与性能特征[J]. 表面技术,2019,48(11):333-340.
- [7] 崔陆军,于计划,曾文涵,等. 激光热输入对钴基合金涂层组织与裂纹的影响[J]. 热加工工艺,2022,51(2):101-105.
- [8] 邵延凡,王泽华,李潇,等. 双相不锈钢表面激光熔覆钴基合金组织和性能研究[J]. 表面技术,2020,49(4):299-305.
- [9] Zhao Jian, Gao Qingwei, Wang Houqin, et al. Microstructure and mechanical properties of Co-based alloy coatings fabricated by laser cladding and plasma arc spray welding [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 785: 846-854.
- [10] Lu Peipei, Wu Meiping, Liu Xin, et al. Synergistic enhancement of Re/B₂C on cobalt-based composite coatings; Evolution of microstructure, microhardness and tribological properties [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 424: 127663.
- [11] Garcia F C M, Gil L T, Verdu V A, et al. Electrochemical characterization of some cobalt base alloys in Ringer solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 260: 124164.
- [12] Brownlie F, Anene C, Hodgkiess T, et al. Comparison of hot wire TIG Stellite 6 weld cladding and lost wax cast Stellite 6 under corrosive wear conditions [J]. Wear, 2018, 404-405: 71-81.
- [13] Liu Rong, Yao Jianhua, Zhang Qunli, et al. Effects of molybdenum content on the wear/erosion and corrosion performance of low-carbon Stellite alloys [J]. Materials and Design, 2015, 78: 95-106.
- [14] 崔宸,武美萍,程伟. 激光功率对42CrMo熔覆Stellite-6涂层耐腐蚀性能的影响 [J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(24): 167-172.
- [15] 初雅杰,夏浩,李晓泉,等. 焊后热处理时间对等离子熔敷钴基合金涂层的显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2018, 39(11): 107-114. 

《热加工工艺》率先加入
《中国学术期刊(网络版)》(CAJ-N)
Chinese Academic Journal (Network Edition)

主办单位: 清华控股有限公司
出版单位: 《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司

ISSN: 2096-4188 CN: 11-6032/Z

创刊年份: 2017年