

铁基合金复合堆焊层的高温氧化特性研究

段默然[✉]

大唐国际发电股份有限公司张家口发电分公司,河北 张家口 075100

针对火电厂磨辊等严重磨损工况的迫切需求,通过钨极惰性气体保护电弧堆焊工艺在 20G 钢板表面制备了不同厚度的 FeCrSiMnNbB 合金的复合堆焊涂层,并模拟磨损微观过程中的高温氧化环境,对其堆焊层和基体 20G 钢进行耐高温氧化性能加速测试,得到氧化增重动力学曲线。利用带有能谱的扫描电镜(SEM-EDS)、X 射线衍射仪(XRD)和光学显微镜(OM)对氧化行为和机理进行分析。结果表明,堆焊层的耐高温氧化性能好于 20G 钢,其中双层堆焊层的耐高温氧化性能优于单层堆焊层。这主要归因于该堆焊合金成分借鉴了非晶合金涂层体系的设计规则,同时循环水辅助的堆焊过程中冷却速率比较高,使得熔池金属的晶粒长大受到抑制,促进了纳米相的自发生成,以及多道堆焊技术对稀释率的改善等。

关键词 复合结构 堆焊 高温氧化

中图分类号:TG148;TG135+ 文献标识码:A

High-temperature Oxidation Behavior of Iron-based Alloy Composite Weld-Clad Layers

DUAN Moran[✉]

Zhangjiakou Power Generation Branch Datang International Power Generation Co., Ltd., Zhangjiakou 075100, Hebei, China

Addressing the urgent demand for severe wear resistance in thermal power plant grinding components, the iron-based FeCrSiMnNbB alloy composite coatings with varying thicknesses were fabricated on 20G steel substrates via tungsten inert gas (TIG) cladding. The accelerated high-temperature oxidation tests were conducted at 650 °C to simulate the oxidative environment during micro-wear processes, yielding oxidation mass gain kinetics curves. The oxidation behavior and underlying mechanisms were characterized using scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD), and optical microscopy (OM). Results demonstrated that all clad layers exhibited superior high-temperature oxidation resistance compared to the 20G steel substrate, with the double-layer cladding outperforming the single-layer configuration. This enhancement is primarily attributed to the alloy composition design inspired by amorphous alloy systems, and the high cooling rate facilitated by water-assisted cladding, which promotes the spontaneous formation of nano-phases, alongside reduced dilution achieved through multi-pass deposition techniques.

Key words composite structure, overlay welding, high-temperature oxidation behavior

0 引言

磨损是机器失效的最常见方式之一,造成了 60%~80% 的机器零件出现故障,能源的 20%~30% 被消耗于摩擦与磨损^[1-2]。火电厂中速磨煤机制粉系统的磨辊是主要易磨损部件,由于磨辊在服役中既存在煤块的高应力接触疲劳损伤,又承受煤块的高压摩擦磨损,在某些苛刻工况下磨辊的使用寿命不到半年,因此延长磨辊的使用寿命已经成为火电厂迫切需要解决的一个难题。高温氧化作为磨损破坏的一种形式,是指金属材料在高温下与环境中的氧化介质发生化学反应而破坏材料的过程。磨煤机的磨辊因长期处于高压剧烈磨损的工况中,在高速摩擦磨损瞬间过程中存在严重的高温氧化问题。氧化磨损是金属高温磨损中主要的磨损机制和失效形式之一,研究金属的抗高温氧化性能,对深化高温氧化磨损机制的研究具有重要的意义,可有效地节约材料和能量,提高电厂磨辊等重型机械装备的服役性能和延长其寿命^[3-4]。

研制新型耐磨材料并配合表面改性技术是提高火电厂磨辊等易损部件耐磨性的低成本有效途径。Fe 基非晶/纳米晶复合结构作为一种新型材料,具有优异的强度、耐磨损及耐腐蚀性能^[5-7],其中掺杂 Nb、Cu 等元素能促进超细纳米晶颗粒的析出,而且耐蚀性随着 Nb 含量的增加而提高。Cr 元素由于具有良好的钝化性能和能够生成致密的 Cr₂O₃ 保护膜,成为改善合金高温耐磨性的重要元素之一^[8-9],而且实验结果表明 Cr 含量相同的 Fe-Cr 合金,非晶结构的耐磨性明显

好于晶体结构,这归功于非晶结构钝化膜中更高的 Cr 含量^[10]。向 Fe-Cr 基非晶结构中掺杂 Nb 和 Mo 则可以显著增强非晶相的稳定性,提高晶化温度,少量的 Nb 和 Mo 便可以大大提高耐磨损的能力,而且两者的协同作用优于单独作用^[11]。而添加 B、Si 等元素不但可以改善合金对基体的润湿能力,提高加工性能,还可以提高 Fe-Cr 基非晶结构的抗氧化造渣能力^[12]。

传统的 Fe 基非晶/纳米晶复合结构的制备以热喷涂工艺为主,但该法制备的涂层内部存在较多微小孔洞和裂纹,结构不够致密均匀,且涂层与基体之间主要为机械结合,结合强度偏低^[13-15]。现在国内外多采用堆焊技术进行材料表面耐磨改性^[16-17],其中激光堆焊技术应用最为广泛,其特点是激光束扫描轮廓宽,波长短,因而制备的堆焊层稀释率低、宽度大、组织结构更精细^[18-21];工件表面至内部温度梯度大,涂层自冷却速度快,能够制备出更高非晶含量的涂层^[21-22],以及耐磨性能更优的非晶/纳米晶复合结构^[23-25];堆焊过程中基体材料也发生部分熔化,实现涂层与基体的冶金结合,而且没有孔隙。然而,激光工艺需要先预制合金粉末,工序繁杂,其自身设备复杂,运行和维护的成本较高,不适合实施现场大规模在线作业^[26]。

钨极惰性气体氩弧(TIG)堆焊工艺应用领域较为广泛,其特点是设备简单,操作和维护费用较低,适合不同环境使用。本研究借鉴铁基非晶合金热喷涂层成分体系的设计方法,采用氩弧(TIG)堆焊工艺在火电厂常用材料 20G 钢表面制备一定厚度的铁基合金复合堆焊层,并模拟高温氧化环

境,对堆焊层进行高温氧化破坏研究,以探究其高温氧化行为和机理。

1 实验

实验用基材为目前火电厂普遍使用的 20G 钢板,堆焊用合金丝材的名义成分为 $\text{Fe}_{65.3}\text{Cr}_{11.5}\text{Si}_{2.1}\text{Mn}_1\text{Nb}_{1.5}\text{B}_{18.6}$ (质量分数,%,下同),粒径范围 100~400 目的混合粉末用不锈钢箔包裹,拉拔成直径为 2.0 mm 的丝材。用 TIG 设备进行堆焊,电弧电流为 165 A,电弧电压为 19 V,扫描速度为 15 mm/s。为提高堆焊金属凝固速率及降低基体金属对堆焊层的稀释率,在堆焊过程中,使用循环冷却水对堆焊层进行强制冷却,每一次可形成 1 mm 左右的涂层,多次重复堆焊可形成较厚涂层。本实验用 TIG 堆焊工艺分别制备了单层堆焊层和双层堆焊层进行高温氧化性能对比研究。

制备得到的堆焊层利用电火花线切割技术沿 20G 钢板的表面切割得到,试样尺寸为 5 mm×5 mm。在高温氧化前对试样进行称重和测量初始面积,试样用碳化硅砂纸进行打磨,用石英砂抛光膏进行抛光,然后用丙酮溶液进行超声波清洗,再用无水酒精清洗干净。高温氧化的温度为 650 °C,加热设备为管式电炉,电炉最高可控温度为 1 100 °C。

高温氧化选择在空气气氛下进行,在氧化过程中,产生的氧化产物致密且附着性较好,因而材料的抗氧化性能用增重法进行表征。测量试样增重所用的仪器为电子天平,精度可达 0.000 1 g。高温氧化采用间断称重的方法测量堆焊层试样增加的质量,进而计算氧化速度。每个实验周期为 12 h,共进行 6 个周期。每个周期结束后,试样从电炉中取出进行称重。试验过程中为避免试样反应产物从坩埚中吹出,或掉入其他杂质而带来测量误差,称重时将试样和坩埚一起称量。试样从电炉中取出后用冷风机加速试样冷却,以节约操作时间。

进行高温氧化的堆焊层和 20G 钢分别有 3 块试样,进行平行对比实验,取单位面积氧化增重的平均值,得到堆焊层及 20G 钢试样累积增重与氧化时间的变化曲线,即氧化动力学曲线,计算公式如式(1)所示。

$$V = (g_1 - g_0) / S \quad (1)$$

式中: V 为增重法测试的氧化增重速度 (mg/cm^2); g_0 为试样的初始质量 (mg); g_1 为试样氧化后的质量 (mg); S 为试样的初始表面积 (cm^2)。

试样表面的氧化产物形貌用带有能谱仪的扫描电镜 (SEM) 进行观察,氧化产物的成分、元素分布及相组成用能谱仪及 X 射线衍射仪 (XRD) 进行分析。采用光学显微镜在氧化实验进行前对试样的堆焊层和基体进行微观组织形貌观察。抛光膏为石英砂,侵蚀试剂为 4% 的硝酸酒精。

2 结果分析与讨论

图 1 为 FeCrSiMnNbB 复合堆焊层原始态以及在 650 °C 高温氧化后的 XRD 图谱。从图谱中可以看出原始态的堆焊层在 $2\theta = 45^\circ$ 附近出现了明显宽化的衍射峰,说明存在一定的纳米相。而主要的晶体相是 Fe_2B 和 $\alpha\text{-(Fe,Cr)}$,这说明堆焊层中存在纳米晶和微晶的复合结构。对比 650 °C 高温氧

化前后的图谱,高温氧化后的堆焊层中氧化物增多,主要的氧化物为 Fe_2O_3 ,从而形成一层致密的 Fe_2O_3 氧化皮,可以阻止氧原子进一步扩散进入基体。

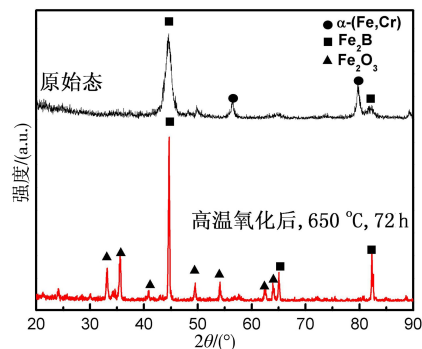


图 1 单层铁基复合堆焊层原始态及 650 °C 高温氧化后的 XRD 图
Fig.1 XRD patterns of the iron-based composite weld-clad layer in the as-deposited state and after high-temperature oxidation at 650 °C

图 2 为 FeCrSiMnNbB 复合堆焊层与基体 20G 钢界面处的元素扩散情况,从 EDS 线扫描图谱中可以看出,元素扩散层的厚度很薄,由此可以看出冷却水辅助的氩弧堆焊工艺的稀释率比较小。堆焊层内 Cr 元素含量显著高于基体,在扩散层内,堆焊层内的 Cr 元素发生了明显的扩散。由于基体与堆焊层均为铁基合金体系,Fe 元素由基体向堆焊层的扩散较轻。EDS 图谱显示在过渡区域内有 Cr 元素的扩散,这也表明堆焊层与基体发生了冶金结合,由于稀释率较小,所以元素扩散对堆焊层性能的影响也相对较小。

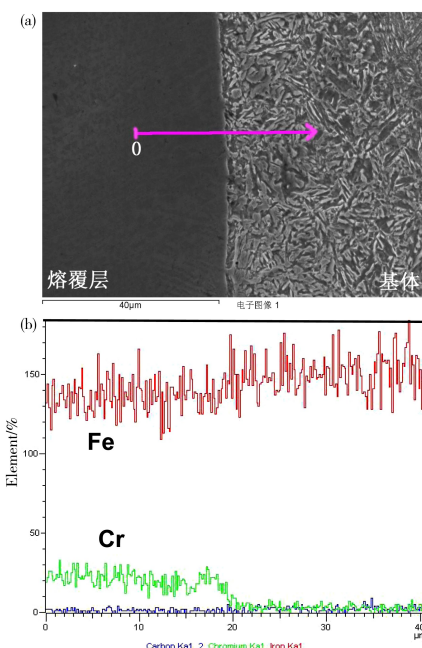


图 2 堆焊层与基体界面处元素的扩散情况:(a) 界面附近的 SEM 照片,(b) 线扫描能谱曲线

Fig.2 Elemental diffusion profiles at the interface between the cladding layer and the substrate: (a) scanning electron microscopic (SEM) graph of the interfacial region; (b) corresponding line-scan energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis across the interface

图 3 为不同厚度 $\text{Fe}_{65.3}\text{Cr}_{11.5}\text{Si}_{2.1}\text{Mn}_1\text{Nb}_{1.5}\text{B}_{18.6}$ 复合堆焊层与基体 20G 钢在 650 °C 的氧化动力学曲线。基体 20G 钢在高温氧化环境下质量增重较严重,在高温氧化前 24 h 内,基

体氧化动力学曲线几乎呈线性关系,基体氧化增重比较明显;氧化反应 24 h 后,氧化增重速率减慢,原因是氧化作用使试样表面形成了致密性较好的 Fe_2O_3 氧化皮,阻止 O 元素向基体内部的扩散。从氧化反应第一次循环开始,每一次将 20G 钢基体试样取出冷却后,都有黑色的片状氧化皮生成,说明在 650 °C 高温下,20G 钢基体表面形成的氧化皮并不具有很好的防护作用,不能阻止基体继续氧化。

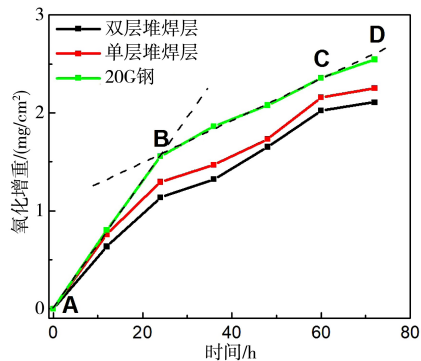


图3 堆焊层与基体在 650 °C 的氧化动力学曲线

Fig.3 The oxidation kinetics curves of the weld-clad layer and substrate at 650 °C

对比两种堆焊层与基体 20G 钢高温氧化动力学曲线可以看出,经过氩弧堆焊工艺制备的复合堆焊层较基体有很好的抗高温氧化能力,且双层堆焊层的耐蚀性优于单层堆焊层。不同厚度堆焊层合金成分及组织结构不完全相同。单层堆焊层由于在制备过程中,基体金属对堆焊层合金的稀释,导致堆焊层合金偏离其形成纳米复合结构的最佳组分,难以形成高含量纳米相的复合堆焊层。第二层涂层堆焊时,以第一层堆焊层为基体,形成的涂层更接近堆焊合金原料的名义成分,较单层堆焊层具有更高的纳米相含量。由于堆焊合金成分偏析较小,较多的 Cr 元素被氧化生成有保护作用的致密 Cr_2O_3 薄膜,具有优良的抗氧化能力,因此双层堆焊层的总体氧化增重较单层堆焊层试样低。堆焊层中元素 Cr 的含量对堆焊层抗氧化性能有明显的影响,较高含量的 Cr 元素可以形成更为致密、具有保护性的氧化铬薄膜。通常 Cr 含量越多,抗氧化性能越好,氧化腐蚀质量增重越低,反之则越高。

图 4a 为基体 20G 钢试样在高温氧化反应六次循环后的表面形貌,从图中可以清楚看出,基体表面有多层较厚的氧化皮,且已发生剥落和破裂,这进一步验证了在基体表面形成的氧化皮起不到较好的保护基体材料的作用,经反复热循环后,基体表面氧化皮逐层剥落,便出现了多层氧化皮的表面形貌。图 4b 为基体 20G 经 650 °C 高温氧化后表面 EDS 面

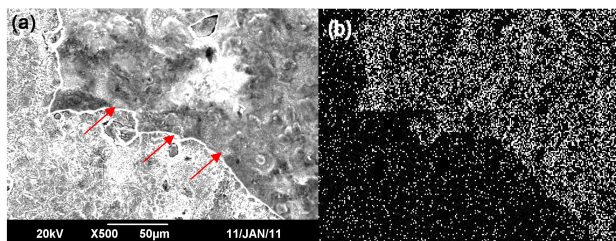


图4 20G 钢基体 650 °C 氧化后 (a) 腐蚀产物形貌及 (b) 元素分布

Fig.4 (a) Morphology of corrosion products and (b) elemental distribution on the 20G steel substrate after oxidation at 650 °C

扫描元素分布图。从中可以看出,基体表面被有较高氧含量的氧化皮覆盖,氧化皮剥落处,下层基体氧含量远远小于氧化皮中的氧含量,并裸露于高温氧化性环境中。下一次氧化循环时,下层金属基体与氧化性环境接触,并被迅速氧化,当氧化皮达到一定厚度,重复剥落,以至于基体金属被源源不断地氧化破坏。单层复合堆焊层在 650 °C 高温加热后氧化产物的 XRD 图谱如图 1 所示。

图 5a 和 5b 为单层复合堆焊层在 650 °C 氧化性环境下加热后的表面形貌。从扫描电镜图中可以看出,在浅灰色堆焊层表面均匀弥散分布着深灰色的第二相颗粒,分析其成分为 $\alpha\text{-(Fe,Cr)}$ 。经 650 °C 高温氧化后,单层堆焊层表面依然平整,没有出现疏松的氧化皮,没有裂纹等结构缺陷出现。从放大的 SEM 照片上可以看到,堆焊层内弥散分布的第二相增强颗粒与基体界面结合良好,没有起皮及出现蓬松产物,堆焊层表现出良好的抗氧化性能。图 5c、d、e 为元素面扫描和线扫描的结果,O 元素及 Cr 元素均匀分布,说明基体与第二相颗粒都发生了氧化。通过不同区域 EDS 点扫描及对第二相颗粒进行的元素线扫描分析,第二相颗粒经氧化后各项元素含量分别为: O 52%, Fe 32%, Cr 6% (质量分数,下同),可知主要含有物相为 Fe_2O_3 及少量 Cr_2O_3 。电镜图中浅灰色堆焊层部分的各项元素含量为: O 62%, Fe 34%, Cr 3%,其中保护性 Cr_2O_3 的含量较少,由此可知堆焊层内部基材部分抗氧化能力低于其内生的第二相部分。

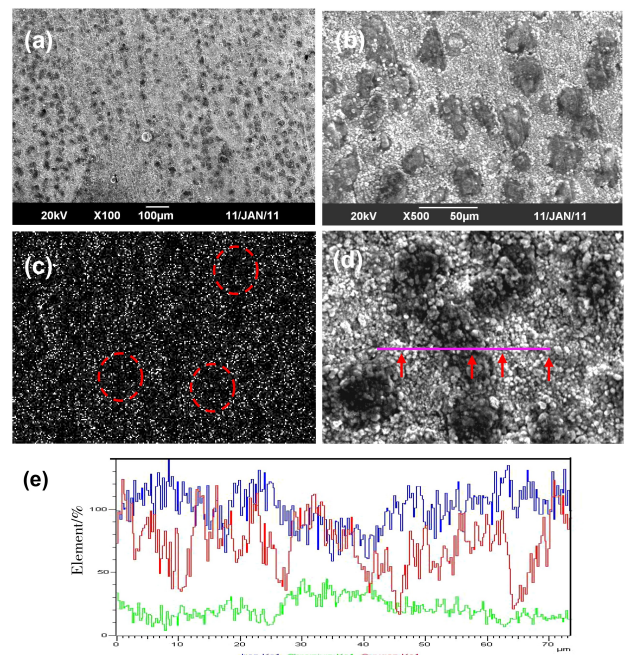


图5 (a,b) 单层复合熔覆层 650 °C 高温氧化后形貌照片; (c—e) 单层熔覆层在 650 °C 氧化后的 EDS 面扫描及 EDS 线扫描元素分布

Fig.5 (a, b) The surface morphology of the single-layer composite weld-clad layer after high-temperature oxidation at 650 °C; (c—e) elemental distribution analysis via EDS area scan and line scan for the single-layer clad after oxidation at 650 °C

图 6 为双层堆焊层经 650 °C 高温氧化后表面组织形貌图片。与单层堆焊层氧化后表面形貌类似,双层堆焊层表面更加平整。从高倍扫描电镜图可以看到,堆焊层表面形成不连续的氧化皮,但没有明显的剥落现象,经 XRD 分析知,该氧化

皮为 Fe_2O_3 。由图 6e 表面氧化皮的线扫描结果也再次证实,生成的氧化皮成分主要为 Fe_2O_3 ,而第二相颗粒中依旧生成了较多的 Cr_2O_3 。从图 6 双层堆焊层氧化表面形貌还看到,堆焊层表面出现明显的长贯穿裂纹。造成复合堆焊层出现裂纹的因素很多,最主要的原因即堆焊层在快速凝固过程中产生了较强的内应力。当进行多道堆焊时,堆焊层比较厚,由于堆焊材料与基体材料在线膨胀系数和热导率等方面的差异,快速凝固导致堆焊层产生较大的内应力,当堆焊层的应力大于堆焊材料的抗拉强度时形成裂纹。此外,在高温氧化性环境下,堆焊层内夹杂区和微裂纹区域氧化生成氧化皮,经过多次热循环,氧化皮内产生热应力,并且随着时间的延长,生成的氧化皮数量增加,氧化皮疏松的结构降低了这些结构不稳定区域的强度,裂纹不断扩散,直至形成足以破坏结构的宏观裂纹。

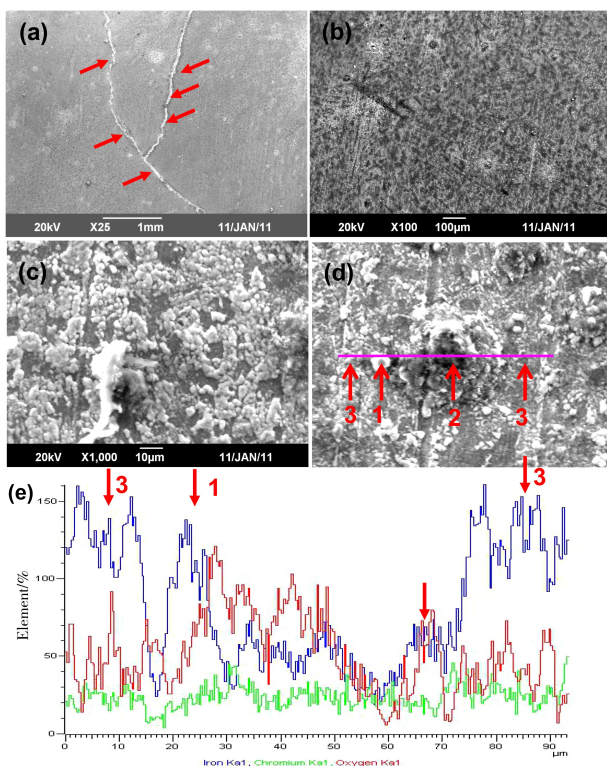


图 6 (a, b) 双层复合堆焊层 650 °C 高温氧化后形貌照片; (c—e) 双层堆焊层在 650 °C 氧化后的 EDS 面扫描及 EDS 线扫描元素分布

Fig. 6 (a, b) The surface morphology of the double-layer composite weld-clad layer after high-temperature oxidation at 650 °C; (c—e) elemental distribution analysis via EDS area scan and line scan for the double-layer clad after oxidation at 650 °C

3 结论

利用堆焊技术制备了 FeCrSiMnNbB 合金的复合堆焊涂层,对堆焊层和基体 20G 钢进行耐高温氧化性能测试,得到

氧化增重大动力学曲线,分析可得 20G 钢基体氧化增重最严重,每次循环氧化冷却后都有黑色的片状氧化皮生成,说明在 650 °C 高温下,基体表面形成的氧化皮没有很好的防护作用,不能起到阻止基体继续氧化的作用。单层堆焊层在 650 °C 氧化性环境下加热后,在堆焊层表面出现了均匀弥散分布的硬质相颗粒,经 650 °C 氧化后并没有形成疏松的氧化皮,与基体结合良好,表现出了较好的抗高温氧化性能。双层堆焊较单层表面更加平整,在堆焊层表面形成不连续的氧化皮,氧化皮并没有产生明显的剥落现象,起到了很好的抗高温氧化作用。对比两种堆焊层与基体 20G 钢高温氧化动力学曲线可以看出,经过氩弧堆焊工艺制备的复合堆焊层较 20G 钢有更好的抗高温氧化能力,且双层堆焊层的耐氧化性能优于单层堆焊层。

参考文献

- Zhang C, Li D, Hu R, et al. *Materials Letters*, 2022, 306, 130883.
- Chen B, Gao P, Zhang B, et al. *Coatings*, 2022, 12(2), 243.
- Tian L, Xing S, Liu G, et al. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2022, 118(7), 2613.
- Wang J, Wei M, He J, et al. *Processes*, 2022, 10(2), 321.
- Li R F, Yuan W Y, Yue H Y, et al. *Optics & Laser Technology*, 2022, 146, 107574.
- Zhang Q, Zhang P, Yan H, et al. *Philosophical Magazine Letters*, 2020, 100, 86.
- Osama A, Lou L, Muhammad Y, et al. *Coatings*, 2020, 10, 638.
- Wang H J, Zhang W, Peng Y B, et al. *Coatings*, 2020, 10, 300.
- Zhu Y Y, Li Z G, Huang J, et al. *Applied Surface Science*, 2012, 261, 896.
- Song B, Voisey K T, Hussain T. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 337, 357.
- Liang T X, Zhu P Y, Hafeez M A, et al. *Journal of Materials Science & Technology*, 2025, 213, 135.
- Alvarez-Vera M, Hdz-García H M, Muñoz-Arroyo R. *Wear*, 2023, 524-525, 204811.
- Wu Y P, Lin P H, Xie G Z, et al. *Materials Science and Engineering A*, 2006, 430, 34.
- Cheng J B, Liang X B, Xu B S, et al. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009, 355, 1673.
- Brangand J, Swank W D, Meacham B E. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40A, 1306.
- Yue T M, Su Y P. *Applied Surface Science*, 2008, 255, 1692.
- Wu X L, Hong Y S. *Surface & Coatings Technology*, 2001, 141, 141.
- Liang Y, Liao Z Y, Zhang L L, et al. *Optics & Laser Technology*, 2023, 164, 109472.
- Siddiqui A A, Dubey A K. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134, 106619.
- Wang H, Sun Y, Qiao Y, Du X. *Optics & Laser Technology*, 2021, 142, 107209.
- Liu M, Jiang H, Chang G, et al. *Materials Letters*, 2022, 325, 132823.
- Hou X, Du D, Chang B, et al. *Materials*, 2019, 12, 1279.
- Wang H Z, Cheng Y H, Song W, et al. *Intermetallics*, 2021, 136, 107266.
- Zhu Y, Li Z, Huang J, et al. *Applied Surface Science*, 2012, 261, 896.
- Tao Y, Ma F, Teng M, et al. *Applied Surface Science*, 2019, 492, 426.
- Lian G, Zhang H, Zhang Y, et al. *Coatings*, 2019, 9, 356.



段默然,通信作者,2009 年于河北科技大学获得工学学士学位,现在大唐国际张家口发电分公司工作,目前主要研究领域为:中速磨煤机性能提升和关键部件可靠性提升。