

镍基合金析出相及其合金耐蚀性能的研究

刘海璋, 李晓延, 贺定勇

北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 (100022)

摘要: Ni-Cr-Mo 系合金具有优良的抗腐蚀性能, 制备出适合于焊接 C-276 的药芯焊丝。用 TIG 焊的方法堆焊熔敷金属, 通过光学金相显微镜、X 射线衍射和扫描电镜对其熔敷金属金相组织进行了研究。在堆焊过程中, 相当于对合金进行了敏化处理, 很容易析出 TCP (topologically close-packed) 相, 如 P 相, μ 相、 σ 相和 M_6C 型碳化物等, 它们含有较多的 Mo 和 W。通过 ASTM G28 A 试验, 对其熔敷金属的晶间腐蚀行为进行了初步的探讨, 这些析出相增大了晶界和晶粒本体合金元素成分和结构的不均匀性, 从而造成晶间腐蚀。

关键词: 药芯焊丝; 熔敷金属; 金相组织; TCP 相; 晶间腐蚀

0. 序言

现代工业的发展对材料的要求越来越高, 为了满足各种各样苛刻的使用条件, 各种新型材料的研究和开发得到了极大的重视, 其相应的焊接材料也得到了相应的发展。镍基耐蚀合金是重要的耐蚀材料, 它是石油、化工、航空、航天、核能工业等领域中耐高温、高压、高浓度等苛刻腐蚀环境下比较理想的金属结构材料^[1]。哈氏合金 Ni-Cr-Mo 合金具有优秀的耐中度氧化性酸和强还原性酸腐蚀的性能, 能耐盐酸、硫酸、氢氟酸等的混合酸腐蚀^[2], 并且兼有很好的力学性能及加工性能, 其综合耐蚀性能远比不锈钢和其它耐蚀金属材料优良, 尤其适宜于现代工业技术下苛刻的介质环境。

C-276 合金的焊接有较高的热裂纹敏感性, 气孔生成机率较高, 容易产生晶间腐蚀倾向等问题, 研制了适合于焊接 C-276 的 Ni-Cr-Mo 系药芯焊丝, 这种药芯焊丝焊接的工艺性能良好, 焊缝成形美观, 克服了 C-276 焊接中容易出现种种焊接缺陷, 而且对其熔敷金属组织及其抗晶间腐蚀的性能进行了研究。

1. 实验方法与材料

用 Ni₈₀Cr₂₀ 合金带, 规格为 10×0.5mm, 添加一些合金元素, 在药芯焊丝生产线上拉制成直径为 1.6mm 的药芯

焊丝, 用 Kemppi 型直流焊机, 采用 TIG 焊接方法, 在不锈钢 1Cr18Ni9Ti (3mm) 板上进行堆焊试验。其焊接工艺参数为: 氩气纯度≥99.99%, 钨极直径 2mm, 焊接电流为 90~100A, 电压 10~12V, 氩气流量为 12~15L/min, 焊接层间温度严格控制在 90℃以内, 而且, 为了避免母材合金元素对堆焊组织和成分的影响, 让堆焊金属对母材的稀释降到最低, 每道焊缝焊接 8 层, 大约有 12mm 高, 然后对最上面的一层进行研究分析。

用奥林巴斯倒立式光学金相显微镜上观察分析堆焊金属的显微组织形貌, 并通过 FEI Quanta 200 型 (附有 EDAX Genesis 2000 X-射线能量分散谱仪 EDS) 的扫描电镜对堆焊金属显微组织的形貌做进一步的观察分析, 并用其自带的 EDS, 对整个焊缝的组织以及微区元素进行定量和定性分析, 利用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对堆焊金属进行物相结构分析。用化学分析方法对堆焊金属进行化学成分分析。

晶间腐蚀试验采用 ASTM G28 标准进行, 把熔敷金属加工成 20×20×3mm 的试样, 腐蚀介质为硫酸和硫酸铁的混合溶液, 在带有冷凝器的三角瓶中加热沸腾 24 小时, 进行晶间腐蚀试验。

2. 试验结果及分析

2.1 硬度分析

通过对这两种焊丝的熔敷金属的硬度进行测定, 焊丝熔敷金属的平均硬度为 61.1HRA, 由于镍本身为面心立方结构, 晶体学上的稳定性使得它能够比铁基合金容纳更多的合金元素, 即镍对于 Co, Cr, W, Mo 等元素具有极大的固溶能力, 这些元素对熔敷金属起到了固溶强化的作用^[3, 4, 5]。实验结果表明, 焊丝中 Ni 含量的增加, 熔敷金属的硬度有下降的趋势; 金属硬度随 Cr, Mo 含量的增加而提高。由于 Mo 的原子半径大于镍的原子半径, 所以 Mo 的添加使 γ 相产生晶格畸变, 从而增加对位错运动的阻力, 达到强化合金的目的。这些合金的熔敷金属机械性能的变化主要由 Mo 的固溶强化作用引起的, 即随着熔敷金属含 Mo 量的增加, 固溶强化作用增强, 熔敷金属的硬度增加。

2.2 堆焊金属的焊接组织

由于镍基合金几乎耐所有的酸溶液的腐蚀, 所以我们采用电解腐蚀的方法来观察焊缝的晶相组织。焊接试样经过抛光后, 用 10% 的铬酸水溶液作为腐蚀液, 用试样做正极, 不锈钢做负极, 电解参数为: 直流电源, 电压 6V, 电流 1A, 电解 10S。电解完毕, 清洗试样, 保证没有残留物, 用奥林巴斯倒立式光学金相显微镜观察分析堆焊金属的显微组织形貌, 如图 1。熔敷金属组织是铸造状树枝晶组织, 枝晶具有一定的方向性, 类似定向结晶, 晶粒还是比较均匀的。并结合 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对堆焊金属进行物相结构分析, 如图 2 所示, 它们的焊接组织应该都是: 基体为奥氏体组织, 星块状为铁素体组织。

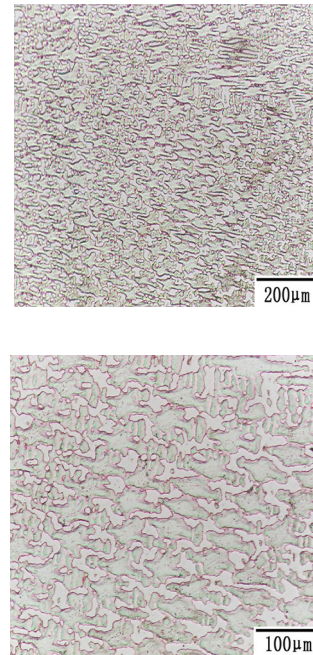


图 1 光学金相显微镜下熔敷金属的晶相组织
Fig1 metallurgical structure of deposited metal under optics metalloscope

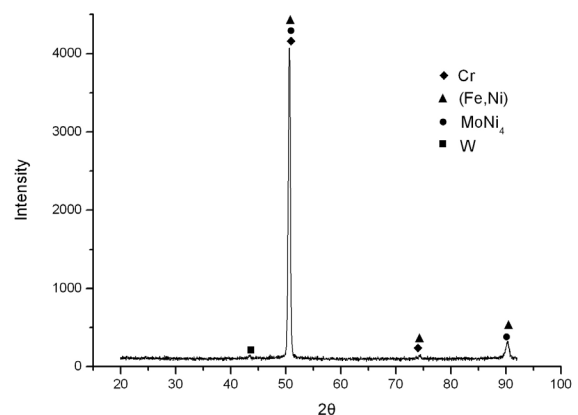


图 2 熔敷金属 x 射线衍射图
Fig 2 X-ray diffraction patterns of deposited metal

通过 FEI Quanta 200 型 (附有 EDAX Genesis 2000 X-射线能量分散谱仪 EDS) 扫描电镜观察, 进一步分析焊缝的焊接组织。

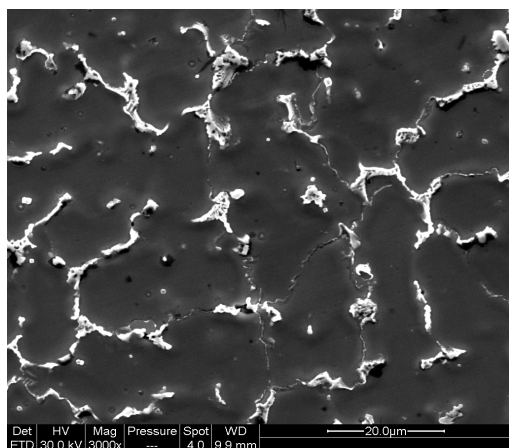


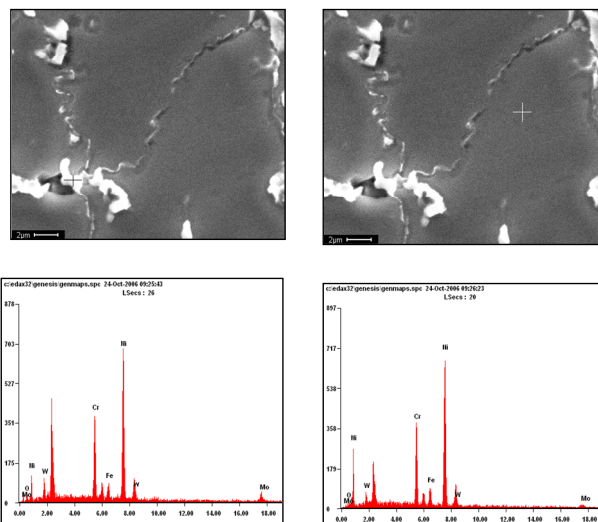
图3 扫描电镜下熔敷金属的晶相组织
Fig 3 metallurgical structure of deposited metal under scanning electronic microscope

从扫描电镜图(如图3)我们可以看出焊缝组织呈细小,晶粒尺寸在20~50μm之间,主要由奥氏体基体和析出相组成,这些析出相主要分布在晶界位置,呈块状、针状和点状,金属间相为Ni₄Mo,还有M₆C(金属间化合物,碳化物),因为镍基合金的溶碳能力远低于钢,因此即使含碳量降至很低,仍有较多的碳化物析出,又由于较多的合金元素Cr、Mo、W的加入,促进了析出相的形成。

经电解腐蚀后,在奥氏体基体的晶界上析出了拓扑密堆TCP相(Topologically close packed),例如P相,μ相、σ相和M₆C型碳化物等,这些析出相在高温时是稳定的,它们大多在枝晶叉和晶界上析出,而且含有较多的Mo和W^[6]。

2.3 EDS 分析

用EDS对焊缝的微区元素进行定性、半定量和定量的分析,如下图4,通过对晶界析出物和熔敷金属基体的元素点扫描分析,晶界析出物中Mo和W的含量比基体要高(表1),EDS测量的结果与金相分析和扫描电镜分析的结果基本上是一致的。



a)晶界析出物位置 b)基体位置
a)position of intergranular educt b)position of matrix

图4 熔敷金属点扫描
Fig 4 dot scanning of deposited metal

表1 化学成分(Wt%)
Table 1 chemical constitution (Wt%)

	Ni	Cr	Mo	W	Fe
晶界	38.04	13.35	37.21	4.15	3.34
基体	53.91	16.34	20.7	2.05	4.74

2.4 晶界析出相对合金耐蚀性能的影响

镍基合金由于其溶碳能力远低于钢,因此即使将含碳量降至0.03%,仍有较多的碳化物析出,而且合金元素Cr、Mo和W的加入,促进了金属间相、P相,μ相和σ相的析出,这些析出相对合金的耐蚀性能产生了影响。

由于本合金含有较高的Cr、Mo和一定量的合金元素W,易析出富Cr、Mo和W的相,增大了晶界和晶粒本体合金元素成分和结构的不均匀性,而造成晶间腐蚀。采用ASTM G28实验方法,对熔敷金属晶间腐蚀进行试验研究,所试验的试样均产生了不同程度的晶间腐蚀,如图6所示,主要因为C、Si等杂质元素对合金的耐腐蚀性非常敏感,它们优先与Cr和Mo生成化合物在晶界析出,从而使晶界附近存在

贫 Cr、贫 Mo 区,也可能因为某些析出相在腐蚀介质中稳定性降低,其本身被腐蚀,在金相显微镜下观察试样的整个腐蚀面积发现,耐晶间腐蚀性能随着析出相量与其富含合金元素量的增加而降低。

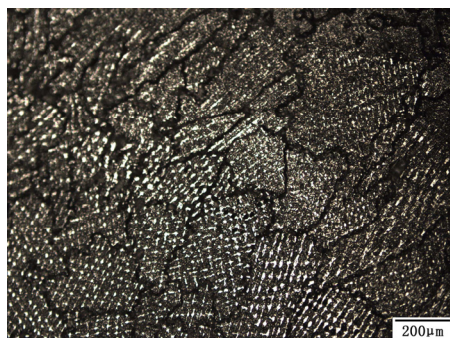


图 5 熔敷金属腐蚀后的晶相图

Fig 5 metallurgical structure of deposited metal after being corroded

Ni-Cr-Mo 合金在焊接后,造成了 TCP 相和 M_6C 的析出相附近区域的贫 Mo 现象。在还原性介质中腐蚀后,贫 Mo 区被优先腐蚀;在氧化性腐蚀介质中,TCP 相被腐蚀^[7]。采用 ASTM G 28 的 A 法,试验溶液为 50% 的硫酸和 42g/l 硫酸铁混合溶液,把试样放在装有冷凝器的三角烧瓶中煮沸 24 小时进行腐蚀试验。

表 2 腐蚀前后元素含量 (wt%)
Table 2 element percentage composition of deposited metal corroded before and after

	Ni	Cr	Mo	Fe	W	Mn
腐蚀前	53.19	15.18	14.88	6.13	4.1	0.57
腐蚀后	51.18	12.82	8.05	6.08	3.31	0.47

通过试样腐蚀前后的元素面扫描可以看出,如表 2 所示,元素 Mo 的含量由腐蚀前的 14.88% 下降到腐蚀后的 8.05%,这说明在氧化性的腐蚀介质中,富含 Mo 的 TCP 相被腐蚀。而且由于 C 元素在晶界形成了 M_6C 、 $(Cr, Fe)_7C_3$ 和 $(Cr, Fe)_{23}C_6$

等碳化物,使晶界和晶粒本体合金元素成分和结构的不均匀性,而造成晶间腐蚀。

3. 结论

(1) 熔敷金属组织是铸造状树枝晶组织,枝晶具有一定的方向性,类似定向结晶,晶粒还是比较均匀的。

(2) 在经过焊接热处理后,相当于对合金进行了敏化处理,很容易析出 TCP 相,如 P 相, μ 相、 σ 相和 M_6C 型碳化物等,它们大多在枝晶叉和晶界上析出,而且含有较多的 Mo 和 W。这些析出相增大了晶界和晶粒本体合金元素成分和结构的不均匀性,从而造成晶间腐蚀。

参考文献

1. M. Ahmad, J. I. Akhter, M. Akhtar, M. Iqbal, E. Ahmed, M. A. Choudhry. Microstructure and hardness studies of the electron beam welded zone of Hastelloy C-276[J]. Journal of Alloys and Compounds 2005, 390: 88~93
2. 王平, 裴峰, 董力莎. 哈氏 C-276 合金大型薄壁耐蚀构件的制造[J]. 化工设备与防腐蚀, 2002, 5(2): 103~106.
3. Y. L. Lu, L. M. Pike, C. R. Brook, P. K. Liaw. Strengthening domains in a Ni-21Cr-17Mo alloy [J]. Scripta Materialia, 2007, 56: 121~124
4. Xu Jiang, Ai Jiahe, Xishan Xie, Zhong Xu. Multi-element Ni-Cr-Mo-Cu surface alloyed layer on steel using a double glow plasma process[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168: 142~147
5. 常连华. 主要合金元素对镍基合金组织和性能的影响[J]. 汽轮机技术, 2001, 43(5): 319~320
6. D. D. GORHE, K. S. RAJA. Development of an electrochemical reactivation test procedure for detecting microstructural heterogeneity in Ni-Cr-Mo-W alloy welds[J]. Journal of materials science, 2004, 39: 2257~2261.
7. D. D. GORHE, K. S. RAJA. Electrochemical methods to detect susceptibility of Ni-Cr-Mo alloy 22 to intergranular corrosion[J]. Metallurgical and materials transactions, 2005, 36A: 1153~1167

Study of Precipitated Phase and Corrosion-Resistance of Ni-base alloy

Liu Haizhang, Li Xiaoyan, He Dingyong
beijing university of technology, Beijing (100022)

Abstract

A kind of metal non-slag flux-cored wire with excellent corrosion resistance which is attributed to Ni-Cr-Mo system alloy and used to weld C-276 were investigated. Deposited metal is got in TIG welding, metallurgical microstructure of deposited metal was studied by optical microscope, X-ray diffraction and scanning electron microscope. Deposited metal was sensitized treatment during build-up welding, welding causes formation of dendrites, enrichment of Mo, W, formation of topologically close-packed (TCP) phases such as μ , P, σ , M_6C etc. Intergranular corrosion of deposited metal was preliminarily explored with ASTM G28 A test, These TCP phases augment asymmetry between intergranular educt and matrix and cause intergranular corrosion.

Keywords: flux-cored wire deposited metal Metallurgical microstructure TCP(topologically close-packed) phase intergranular corrosion