自保护堆焊工艺制备的铁基含非晶合金涂层

晏涛，樊自拴，张正东
（北京科技大学 腐蚀与防护中心，北京 100083）

[摘 要] 研制了一种含 Fe,Cr,Ni 等元素的自保护药芯焊丝,通过自保护堆焊工艺在 45 号钢基体上制备了铁基堆焊层。对堆焊层的宏观形貌和堆焊工艺条件进行简单评估,并对堆焊层的物相组成和微观组织结构进行了表征,对堆焊层的硬度、耐磨性、耐蚀性、热稳定性、抗裂性、自保护性能等进行了研究。结果表明:堆焊层为含非晶涂层,具有较好的耐磨、抗裂、耐蚀性能,且热稳定性良好,各项焊接工艺性能也较为理想,综合性能优异。

[关键词] 自保护药芯焊丝；堆焊层；非晶；高耐磨；高硬度
[中图分类号]TG174.445 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)04-0087-04

Iron-based Amorphous Alloy Coating Prepared by Self-shielded Surfacing Welding

YAN Tao, FAN Zi-shuan, ZHANG Zheng-dong
(Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

[**Abstract**] A self-shielded flux with Fe, Cr, Ni and so on was welded onto 45 steel substrate and prepared to iron-based surfacing welding coating. The macro-morphology and welding process conditions were assessed. The phase composition and microstructureof the surfacing coating were characterized. And it's hardness, wear resistance, corrosion resistance, thermal stability, crack resistance, self-protective properties, etc were studied. The results show that welding coating contains amorphous, with good wear-resistant, crack resistance, corrosion resistance, and good thermal stability, welding process performance, excellent comprehensive properties.

[**Key words**] self-shielded flux; surfacing coating; amorphous; high wear resistance; high hardness

铁基非晶合金自被发现以来,就一直受到材料和物理学家的广泛关注,原因在于铁基块体非晶合金在各种非晶体和晶体体系当中,强度、硬度、耐蚀性等相对较高。但非晶合金熔体常经快速冷却制得,特殊的形成条件限制了一般非晶合金只能生产成细丝、薄带、粉末等低维度形状[1]。近些年来,电镀、热喷涂、化学镀等一些制备非晶合金涂层的方法得到迅速发展和应用,但是这些方法制备的涂层结合强度一般偏低,并且涂层较薄。

自保护堆焊工艺可以很容易地制备几毫米,甚至几厘米厚的涂层,并且工艺性能好,合金过渡系数很高,无需预热和外加保护气源,焊枪结构简单、重量轻,便于操作、清洁,具有高效、低成本的优势[2]。但自保护堆焊过程中堆焊层的冷却速度很低,可想而知,采用此工艺制备出非晶涂层的难度有多大。鉴于非晶合金和自保护堆焊工艺各自的优异特性,且铁基非晶涂层具有很高的工业应用价值,文中探讨了用此工艺制备铁基非晶涂层的可行性,并对制备的非晶堆焊层的相关性能进行了测试和分析,以期获得一种综合性能优良且廉价、环保的表面堆焊层。

1 堆焊

所用药芯焊丝是以 Fe-Cr-Ni-W-Mo-Co-Si-B-C 作为合金强化体系,以 Al-Mg-Si-Mn 作为自保护体系,按照一定的质量比,通过恰当的添加方式配制而成。焊丝外皮采用冷轧低碳钢带(0.3 mm×14 mm),以 46%的填充率在药芯焊丝拉丝机上,通过轧辊逐步变形,当平钢带逐渐被轧成 U 形时,按照已经调试的填充率加入药粉,继续变形最后轧制成 O 形,而后继续被拉拔成直径为 2.8 mm 的焊丝。

经过反复调试,确定了适合文中所研制堆焊药芯

[收稿日期]2013-01-20；[修回日期]2013-03-10
[作者简介]晏涛(1988—),男,湖北人,硕士生,主攻非晶堆焊涂层。
[通信作者]樊自拴(1964—),男,河南人,硕士,副教授,主要研究方向为表面科学与涂层技术。

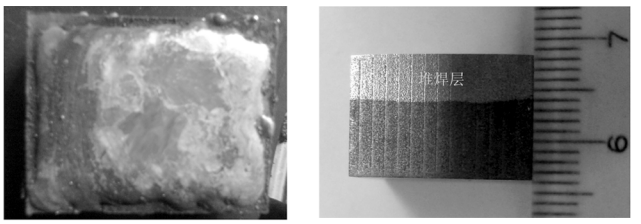
焊丝的最佳堆焊工艺参数,见表1。

表1　堆焊工艺参数

Tab.1 Parameters of surface welding

焊接电压/V	焊接电流/A	焊丝直径/mm	焊接速度/(cm·min^{-1})	焊后状态
32~33	310~350	2.8	30~40	空冷

堆焊基材为尺寸 150 mm×100 mm×10 mm 的45号钢,堆焊前,需在砂轮机上打磨并清洗干净。按要求设置焊接工艺参数,沿着基材的一端连续纵向堆焊一层焊缝,冷却片刻后再堆焊第二层,直至厚度达到4~5 mm。所得堆焊层的形貌和厚度见图1。



a 表面形貌　　b 厚度测试

图1　堆焊层的表面形貌及厚度

Fig.1 The surface morphology and thickness of surfacing welding coating

2　堆焊层表征及分析

2.1　涂层的晶体结构

图2为所制备的铁基堆焊层的XRD图谱,在40°~50°之间出现了明显的晶化峰。涂层的XRD谱并不是典型的非晶态漫散射峰[3],但已存在明显宽化,说明堆焊层中可能存在非晶相。通过相应软件进行物相对比,得知涂层析出的结晶相为 BFe_2, Cr_7C_3, $C_{0.09}Fe_{1.91}$ 和 $MoNi_4$。通过XRD图谱分析软件对XRD衍射图进行函数拟合,并通过衍射强度法算得涂层中的非晶含量为21.48%[4]。

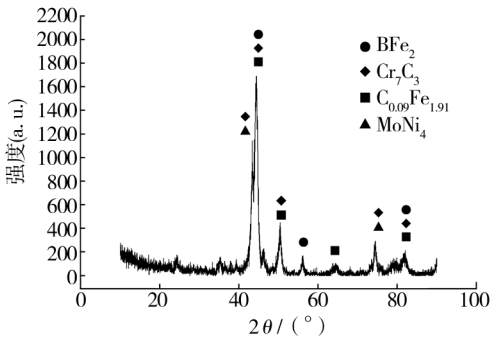


图2　铁基堆焊涂层的XRD图谱

Fig.2 XRD pattern of the iron based surfacing welding coating

2.2　涂层的组织形貌

图3为堆焊试样横截面的SEM形貌。从图3可以看出,整个堆焊层组织细密,堆焊层和基体之间有一条明显的平面过渡层,厚约15 μm,说明堆焊层和基体结合良好,呈现冶金结合状态。这是因为在焊接过程中,基体表面形成了熔池,加之药芯焊丝和基体的合金元素存在一定的浓度梯度,这为原子的迁移和扩散提供了通道和动力,从而导致过渡层的形成,使堆焊层和基体达到冶金结合。

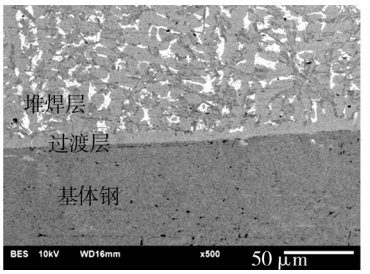


图3　铁基堆焊层的截面形貌

Fig.3 The cross section morphology of the iron based surfacing welding coating

图4为堆焊层的局部放大,可以看出堆焊层中含有白色、浅灰色、深灰色和大面积灰色四个区域,分别对应图上A,B,C和D,对这四个区域进行了能谱分析,结果见表2。

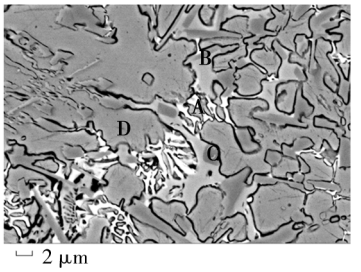


图4　铁基堆焊涂层横截面局部放大

Fig.4 The cross section local amplification morphology of the iron based surfacing welding coating

表2　四个区域的能谱分析结果

Tab.2 The results of the energy spectrum analysis of four regions

区域	质量分数/%						可能的区域
	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Si	
A	13.03	40.75	0.76	24.78	20.69	—	非晶区
B	13.89	73.14	1.50	6.32	4.68	0.47	过渡区
C	27.24	69.49	0.51	1.54	1.21	—	硬质相区
D	5.82	84.74	5.09	0.50	—	3.84	基体相区

由表2可知,A区域主要为Mo和W的富集区,同时Ni的含量极少,根据XRD物相分析,结晶物相中不含有W,说明非晶相可能以W和Mo元素为主,并且存在于A区域中。C区域中的Cr元素含量为其它区域的2倍多,且整个区域是以较为规整的形状显现,XRD分析出的 Cr_7C_3 相可能主要存在C区域中,且作

为硬质相在耐磨等性能中起主要作用。D 区域主要含有大量 Fe,同时含有少量的 Cr,Ni 和 Mo,且区域面积最广,XRD 分析出的 BFe_2,$C_{0.09}Fe_{1.91}$ 和 $MoNi_4$ 应该主要是作为基体存在于 D 区域中,并在摩擦过程中对硬质相起良好的支撑作用。B 区域的各元素含量均在 A 和 C 之间,说明此区域可能为一个过渡区域。

用透射电镜观察堆焊层的微观组织形貌,并进行微区电子衍射分析,结果见图 5。图 5 中的微区电子衍射花样可以看到典型的非晶衍射环晕,非晶相和结晶相在一定区域里是相互交错存在的,由此可以证明堆焊层中存在非晶相。在堆焊过程中,焊层内部与母材呈冶金结合,设定的非晶合金成分受到了母材的稀释,同时熔化焊丝需要大量的热输出,而冷却速度却很低,这就导致自保护堆焊工艺形成非晶的难度极大。

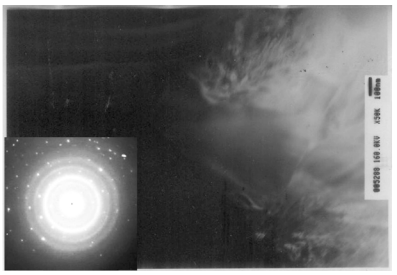


图 5　铁基堆焊涂层的微观形貌及相应微区衍射图

Fig. 5 TEM morphology and electronic diffraction pattern of the Fe-based surfacing welding coating

2.3　涂层的可焊性

堆焊时肉眼观察,焊接飞溅小,电弧稳定,无明显的焊接裂纹、气孔和粘渣现象,熔渣开始呈暗黑色均匀覆盖在堆焊层表面,冷却后则自行脱落,使整个堆焊金属面呈现微红色,且光滑,明亮,美观。

焊丝形成的熔渣中 Cr 含量较高,容易形成 Cr_2O_3 等氧化物,这些氧化物与堆焊层表面金属有一定的共格关系,两者的相互关系便造成了堆焊层脱渣困难。笔者在焊芯中添加了对氧具有较大亲和力的硅铁,十分有利于脱氧和脱渣,硅铁含量越高,形成的堆焊层脱渣性也越高。同时焊丝中添加的高熔点合金强化元素,如 W,Mo 等,黏度太大,造成熔池流动性很差,导致堆焊层金属熔渣覆盖不完全,出现压铁水现象,所以笔者添加 0.2%(质量分数,后同)的硅锰合金粉,以保证整个熔池具有较好的流动性,同时一定比例的硅锰也会使得形成的熔点低且呈大颗粒的氧化产物易于上浮[5],起到熔池脱氧的目的。此外,添加的传统脱氧元素 Al 和 Mg 共约 0.5% 左右,它们在熔滴形成过程中进行先期脱氧,从而形成了 Al-Mg-Si-Mn 自保护体系,加上合金强化元素种类、比例、尺寸和添加形式的适宜选择,使研制的药芯焊丝具有良好的工艺可焊性。

如图 6 所示,堆焊厚度达到 19 mm 时,也未出现裂纹,说明该堆焊层具有良好的抗裂性能。本焊丝药芯采取了降碳、增硼和加镍等措施,大大提高了堆焊金属的韧性。硼可以取代部分碳在堆焊层中的作用,即使硼具有更强的开裂敏感性,但只要控制好含量,也能保证焊层不会产生裂纹;镍作为奥氏体化元素,有利于增加焊缝金属的韧性,弥补了硼对焊层的不利影响,提高了抗裂性。

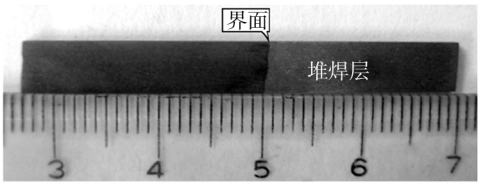


图 6　铁基堆焊层的厚度

Fig. 6 The thickness of the Fe-based surfacing welding coating

在堆焊工艺的具体操作中,工作环境和条件也是需要考虑的重要因素,所以笔者对焊丝在堆焊过程中所产生的烟雾做了多组详细的记录。由于本实验中不是直接加入石墨来满足焊层的含碳量,而是添加的微碳铬铁,其碳含量也在 0.06% 以下,所以药芯焊丝在堆焊过程中并没有产生较大的烟尘,烟尘量在焊工可以接受的范围之内,利于环保,也不污染环境。

2.4　涂层的耐磨性能

用宏观硬度仪测得堆焊层的洛氏硬度为62.32 HRC,与一般堆焊焊丝形成的各种不同组织的堆焊层[6—7]相比,它具有更高的硬度,属于高硬质堆焊涂层。

用 HT-600 高温摩擦磨损试验机进行室温无润滑摩擦磨损试验,磨球为 WC 硬质合金球,所加载荷为 9.8 N,磨损时间为 20 min,频率为 21.41 Hz,磨损半径为 2 mm。堆焊层的磨痕轮廓如图 7 所示。

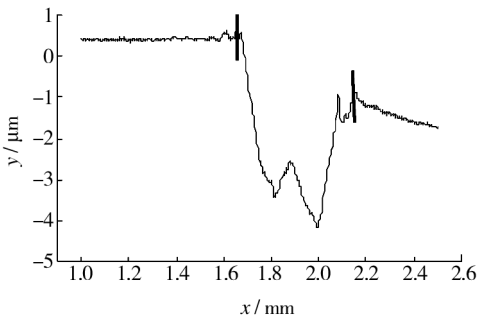


图 7　铁基堆焊涂层的磨痕轮廓图

Fig. 7 The wear scar contour of the Fe-based surfacing welding coating

通过计算轮廓图的曲面积分可知,堆焊层的磨损体积 ΔV_m 为 0.0117 mm^3,而基体 45 号钢的磨损体积 ΔV_S 为 0.3901 mm^3,则堆焊层的相对磨损性为:

$$\varepsilon = \Delta V_S / \Delta V_m = 0.3901 / 0.0117 = 33$$

堆焊层在磨损过程中的平均摩擦系数为 0.45，且摩擦系数表现平稳，并没有较大的波动，说明整个堆焊层的组织和晶粒分布均匀。由此可见，堆焊涂层大大提高了基体钢的耐磨性能。这主要是因为高硬质相的碳化物均匀分布在堆焊层组织基体中，作为抗磨损的骨架，同时韧性较好的堆焊层组织基体对硬质相也起一定的支撑作用，两者良好的匹配有效地阻碍了冲蚀磨粒的切削，使整个堆焊层具备良好的耐磨性能[8]；此外，对磨削进行能谱分析发现，其中存在着含量高达 40% 的氧元素，氧化磨损的存在在一定程度上使堆焊层免于被粘着，起到了保护副的作用[9]。

2.5　涂层的耐蚀性能

涂层的电化学性能反映其耐腐蚀性能，图 8 是堆焊层在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。通过分析可知，堆焊层的自腐蚀电位为 −764 mV，自腐蚀电流密度为 2.89 μA/cm^2，自腐蚀电流密度只有 0Cr13Ni5Mo 不锈钢的 1/3，说明堆焊层具备良好的耐蚀性能。其原因主要在于堆焊层中的部分晶化相促进了钝化膜的形成，同时非晶结构中的原子间结合力较弱，非晶部分晶化后，原子发生结构迟豫，结合能增大，使得合金原子与溶液的反应速度减慢[10]。

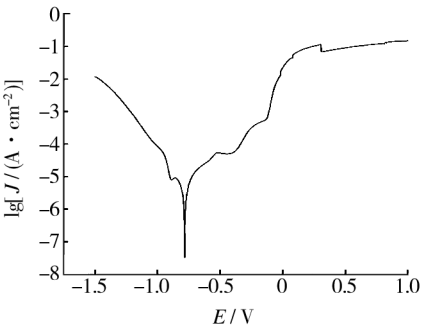


图 8　铁基堆焊层的极化曲线

Fig. 8 Polarization curves of the Fe-based surfacing welding coating

2.6　涂层的 DSC 热分析

将堆焊层切割成 5 mm×1 mm×1 mm 的薄条，进行 DSC 分析。试验在真空中进行，条件如下：加热温度范围为室温 ~800 ℃，升温速率 20 ℃/min。所得 DSC 曲线如图 9 所示。可以看出，堆焊层的起始晶化温度 T_x 为 548 ℃，说明堆焊层在 548 ℃ 以下使用不会发生晶化；此外，在 645 ℃ 和 710.3 ℃ 处可能发生部分相变，有新相晶粒的生成。由此说明，堆焊层具有良好的热稳定性。

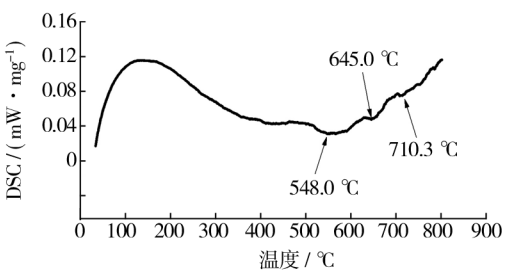


图 9　铁基堆焊涂层的差热分析曲线

Fig. 9 DSC curve of the Fe-based surfacing welding coating

3　结论

1）文中制得的铁基堆焊涂层厚度 4 ~5 mm，表面平整、光滑，无气孔和裂纹，脱渣性良好，各项焊接工艺性能也较为理想。

2）堆焊层的非晶含量在 21.48% 左右，为含非晶涂层。其组织结构为马氏体+少量奥氏体，并较为均匀地分布着碳化物 Cr_7C_3，这种硬质相与基体组织的配合使整个堆焊层表现出良好的金属性能。同时，非晶的存在也使堆焊层拥有更好的抗裂和耐蚀性能。

3）堆焊层的表面洛氏硬度为 62.32HRC，常温摩擦磨损试验中的耐磨性为基体钢的 33 倍，也优于一般的耐磨合金堆焊层。

4）堆焊层的晶化温度为 548 ℃，热稳定性良好。

[参 考 文 献]

[1] 樊自拴，孙冬柏，俞宏英，等. 等离子喷涂制备铁基非晶纳米复合涂层[J]. 北京科技大学学报，2005，27(5)：582—585.

[2] 蒋旻，栗卓新，蒋建敏. 自保护药芯焊丝的国内外研究进展[J]. 焊接，2003(12)：5—8.

[3] 栗卓新，蒋旻，蒋建敏. 高抗裂耐磨高铬铸铁型堆焊药芯焊丝[P]：中国，200510127968.1.2006-05-24.

[4] WANG B C，CHANG E，LEE T M，et al. Changes in Phases and Crystallinity of Plasma-sprayed Hydroxyapatite Coating Sunder Heat Treatment：a Quantitative Study[J]. Journal of Biomedical Materials Research，1995，29(12)：1483—1492.

[5] 张文钺. 焊接冶金学(基本原理)[M]. 北京：机械工业出版社，1999：63—64.

[6] 王洪发. 金属耐磨材料的现状及展望[J]. 铸造，2000，49(增刊)：577—581.

[7] 中国机械工程学会焊接学会. 焊接手册：焊接方法及设备(1)[M]. 北京：机械工业出版社，1992.

[8] DWIVEDI D K. Microstructure and Abrasive Wear Behavior of Iron-base Hardfacing[J]. Materials Science and Technology，2004，20(4)：1326—1334.

[9] 续海峰. 粘着磨损机理及其分析[J]. 机械管理开发，2007(4)：95—98.

[10] 李翔，严彪，董刚. Fe 基非晶及纳米晶合金在 NaCl 溶液中的电化学腐蚀行为[C]//第十二届华东五省一市粉末冶金技术交流会论文集. 上海：上海粉末冶金学协联合会，2008：104—108.