

# 基于 JMatPro 软件 TIG 堆焊层 Co-8.8Al-9.8W-0.2B 合金的相组成及开裂行为

徐仰涛<sup>1,2</sup>, 夏荣里<sup>1,2</sup>, 沙岐振<sup>1,2</sup>, 夏天东<sup>1,2</sup>

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:** Co-Al-W 合金是一种由  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)相沉淀强化的新型钴基高温合金, 为了研究含硼合金在不锈钢基体上 TIG 堆焊层的开裂行为, 通过 JMatPro 热力学模拟计算软件, 对堆焊层 Co-8.8Al-9.8W-0.2B 合金不同部位析出相的类型、含量进行了模拟计算和实验验证。研究发现, 堆焊层 0.2B 合金不同位置相组成相同, 但含量不同。根据对堆焊层合金相组成和含量的分析, 堆焊层表面出现的裂纹主要为热裂纹, 裂纹的形成是热应力、相变应力以及 Laves 相综合作用的结果。

**关键词:** Co-Al-W 合金; 热裂纹; JMatPro 软件; Laves 相

**中图分类号:** TG146.1+6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)09-2459-06

2006 年, 日本学者 J. Sato 在研究 Co-Al-W 时发现, 在  $\gamma$ -Co 基体上会均匀析出具有 L1<sub>2</sub> 结构的  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)强化相<sup>[1]</sup>, 这一发现改变了传统钴基高温合金主要依靠碳化物弥散强化的理论。随后, Suzuki 发现了微观组织中细晶粒、多边形、有规则密排  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)相沉淀析出在  $\gamma$ -Co 基体上的新型 Co-Al-W 合金<sup>[2]</sup>, 合金中  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W)相对  $\gamma$ -Co 基体起到了很好的固溶和沉淀强化作用<sup>[3]</sup>。加入微合金化第四组元后, Co-Al-W 合金的液相线温度和  $\gamma'$ 相的固溶温度、以及合金的  $\sigma_{0.2}$  值均高于传统的镍基高温合金<sup>[1,2]</sup>。而且, 该合金具有传统钴基高温合金所具有的优异的抗腐蚀、抗热疲劳等性能<sup>[4-6]</sup>。因此, 新型 Co-Al-W 合金有望成为在高温、热腐蚀、强氧化性等“极端高温”环境(如常为高硫含量的劣质油和燃气的汽化煤装置、发电系统)中使用的典型代表材料<sup>[7,8]</sup>。但微合金化 Co-Al-W 高温合金的生产和使用成本较高, 制约了合金的广泛应用。因此, 研究 Co-Al-W 高温合金的堆焊性能对其推广使用具有重要的意义。

郭小燕在研究冶金轧辊埋弧焊堆焊层性能时发现<sup>[9]</sup>, 由于堆焊层中硫、磷和氧的含量较高, 易形成分布在枝晶间或直接在晶界处偏析的低熔点共晶物, 降低了枝晶间的结合力, 是堆焊层结晶裂纹和热裂纹的裂纹源。陆伟对激光熔覆高速线材轧辊用钴基合金的开裂性研究发现<sup>[10]</sup>, 堆焊层裂纹属于凝固裂纹, 且

裂纹源多萌生于缺陷处, 易沿晶界扩展。

钴基高温合金中微合金化元素 B 的存在, 可以与合金中的部分元素形成硼化物, 影响晶界上碳化物的分布和排列方式, 提高合金晶界的韧性, 降低其脆性, 进而提高合金的蠕变强度和抗氧化性能<sup>[11-14]</sup>。但学者对微合金化 Co-Al-W 合金在不锈钢基体上堆焊层的相组成、堆焊层合金极冷过程中相的转变方式, 以及堆焊层开裂行为的研究较少。基于此, 本实验运用 JmatPro 热力学软件计算和实验验证相结合的方法对堆焊层 Co-8.8Al-9.8W-0.2B 合金的相组成及开裂行为进行研究。

## 1 实验

试验原料为钴粉(4.5  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.0%), 铝粉(3.59  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.5%), 钨粉(0.98  $\mu\text{m}$ , 纯度 99.8%)及 304 不锈钢基体。将 304 不锈钢基体加工成 150 mm×150 mm×6 mm 的试验试样, 并在其上等间距的加工出 4 条 140 mm×10 mm×3 mm 的凹槽。使用 METTLER-AE240 型电子天平称取适量金属粉末, 根据表 1 堆焊层合金的名义成分配比合金粉末。将配比好的金属粉末置于 QM-1SP4 行星式球磨机的球磨罐中混合均匀(球料比 1.3:1( $\Phi 10:\Phi 6=1:2$ ), 转速 250 r/min, 球磨 5 h)。再将混合均匀的 Co、Al、W 和 B 元素粉末用酚醛树脂+丙酮做粘结剂均匀地涂敷在经

收稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(51561019); 甘肃省自然科学基金(1308RJYA022)

作者简介: 徐仰涛, 男, 1978 年生, 博士后, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2973939, E-mail: lanzhouxuyt@163.com

打磨、除杂、丙酮清洗的 304 不锈钢基体上，压实，填平。随后将涂覆有合金粉末的 304 不锈钢置于已升温至 200 °C 的干燥箱中保温 2 h。冷却后使用 TIG 方法进行堆焊，其工艺参数如表 2 所示。

采用 JMatpro 软件对堆焊层 Co-8.8Al-9.8W-0.2B 合金中的相组成进行计算分析。试验中调用 Thermodynamic properties 等模块进行热力学计算，考虑到在不锈钢基体上运用 TIG 方法制备堆焊层的过程也是合金由液相快速冷却转变为固相的过程，故选择计算的实验温度区间设定为 0~1600 °C，步长：10 °C。

## 2 实验结果

### 2.1 堆焊层成分

使用 Quanta FEG-450 型场发射扫描电子显微镜自带的能谱仪 (EDS) 对熔合线到堆焊层表层微区的成分进行测定。计算出熔合区附近 (1#)、堆焊层中部 (2#) 和表层 (3#) 3 个代表位置中各 4 个点的平均含量如表 3 所示。由表可知，从熔合区到堆焊层合金表面，Fe、Cr、Ni 和 Mn 元素的含量逐渐减少，而 Co、Al 和 W 元素的含量逐渐增加。此外，试验中对堆焊层各微区成分检测中均未发现 B 元素，这可能与 TIG 堆焊过程中 B 元素烧损消耗致使其含量较少和对 B 元素含量测定的方法有关。

### 2.2 堆焊层析出相

图 1 为使用 JMatpro 软件计算出堆焊层中热力学平衡相与温度的关系。由图可知，堆焊层不同位置的

合金均由 Austenite、Laves、Ferrite 和  $M_2(C,N)$  相组成，但各相析出的初始温度和含量不同。

表 4 和表 5 分别为堆焊层合金中各相的析出温度及相对含量。由表可以看出，从熔合区到堆焊层表面，Austenite 相的初始析出温度和析出量逐渐降低，其变化趋势与堆焊层合金中 Fe、Cr、Ni 和 Mn 元素含量的变化趋势相同；Laves 和 Ferrite 相的初始析出温度和析出量逐渐升高，其变化趋势与合金中 Co、Al 和 W 元素含量的变化趋势相同；而  $M_2(C,N)$  相的析出温度逐渐升高，但析出量却逐渐减少。

### 2.3 堆焊层微观组织

图 2 为堆焊层 0.2B 合金不同位置的微观组织。由图可以看出，堆焊层的微观组织主要为初晶相+共晶组织，但分布形态不同。1#位置共晶组织呈网状分布，数量较多，亮白色物质较少；2#位置共晶物质较少，且多为亮白色物质，呈断网状分布；3#位置共晶物质中的浅灰色物质增多，且趋于网状分布。

结合对各位置微区点扫描元素分布的结果 (表 6) 可知，深灰色物质为含 Fe 和 Co 元素较多的初晶相，与模拟结果铁素体中主要元素的含量相近；浅灰色物质含有较多的 Cr 和 Fe 元素，这与模拟结果中  $M_2(C,N)$  相的组成元素存在一定的差异，还需进一步验证；亮白色物质 W 和 Fe 元素较多，接近模拟结果 Laves 相中 W 和 Fe 元素的含量。相比较模拟计算的结果，试验中测得的 Co 元素含量较高，而 Cr 元素较低。

表 1 基体和堆焊层合金名义成分

Table 1 Nominal composition of substrate and cladding layer ( $\omega/\%$ )

Alloys	C	Mn	S+P	Cr	Ni	Co	Al	W	Fe	B
304 stainless steel	0.08	1.5	0.06	17.3	8.1	-	-	-	Bal.	-
Co-8.8Al-9.8W-0.2B	-	-	-	-	-	70.060	3.493	26.247	-	0.2

表 2 TIG 堆焊工艺参数

Table 2 Process parameters of TIG welding

Current I/A	Voltage U/V	Welding speed v/mm s <sup>-1</sup>	Heat input E/kJ cm <sup>-1</sup>	Tungsten diameter D/mm	Arc length l/mm	Argon flow rate q/L min <sup>-1</sup>
120	12	1.67	12.34	2.4	3.5	8

表 3 堆焊层不同位置合金元素的含量

Table 3 Composition in different position of the cladding layer ( $\omega/\%$ )

Position	Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al	W
1#	46.34	9.79	0.85	6.37	24.02	1.73	10.90
2#	41.81	8.66	0.82	5.72	28.36	2.01	12.63
3#	40.79	8.40	0.65	5.56	29.44	2.04	13.12

### 2.4 堆焊层裂纹形貌

图 3 为堆焊层 0.2B 合金表面裂纹宏观形貌。其中图 3a 为裂纹的宏观形貌，图 3b 为将 3a 中裂纹所在表面打磨后的形貌。由图 3a 可知，裂纹贯穿整个堆焊层表面，其中心部位最严重，呈凹陷的坑状。相比堆焊层表面其他位置，裂纹周围颜色较暗，呈褐色并带有明显的氧化色。由图 3b 可知，裂纹呈不连续的条状，

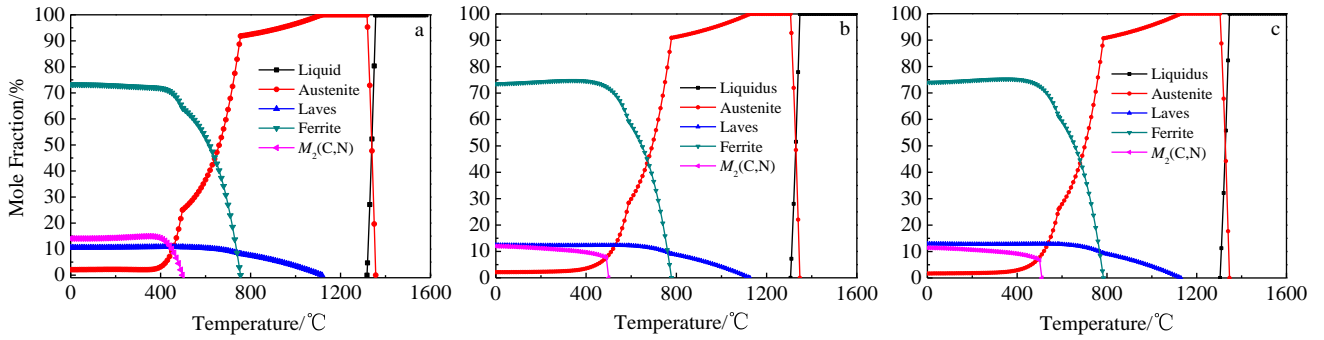


图 1 堆焊层析出相与温度的关系

Fig.1 Relationship between precipitated phase and temperature of cladding layer: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3#

表 4 堆焊层不同位置各相的析出温度

**Table 4 Liquidus temperature and precipitated phase temperature of cladding layer**

Positions	Liquidus temperature region/°C	Precipitation temperature (initial)/°C			
		Austenite	Laves	Ferrite	$M_2(C,N)$
1#	1317.73~1356.44	1356.44	1117.33	755.2	497.34
2#	1306.20~1347.58	1347.58	1126.21	778.56	503.96
3#	1304.03~1346.10	1346.10	1129.52	784.36	506.30

表 5 堆焊层中不同位置各析出相的含量

**Table 5 Equilibrium precipitation phase contents of the cladding layer (at%)**

Position	Austenite	Laves	Ferrite	$M_2(C,N)$
1#	2.09	10.59	73.25	14.07
2#	2.08	12.43	74.21	11.28
3#	1.68	12.97	74.59	10.76

边缘部位粗糙、参差不齐。每条裂纹均为中间较宽，从中间到两端逐渐变窄，直至闭合。

图 4 为堆焊层 0.2B 合金裂纹的微观形貌。其中图 4a 是图 3 中试样裂纹表面打磨后的组织。图 3b 和 3c 是对图 3a 左侧深色区域不同放大倍数的微观形貌。图 3d 为图 3a 中不同深色和浅色分界线处的局部视场。结合热力学模拟结果和图 4 可知，初晶相处基本没有

发生开裂，在枝晶间会产生脆性相，导致堆焊层裂纹通过这些脆性相开裂，即晶间开裂。裂纹多分布在枝晶间即共晶组织中，裂纹的扩展沿着枝晶进行。

### 3 分析与讨论

对堆焊层 0.2B 合金中 Laves 相组成的计算与实验结果有一定的差距，尤其是堆焊层合金 Cr、Mn、Co 和 W 元素的含量。根据 Laves 相的特点以及元素在物相中的占位分配关系<sup>[15]</sup>，通过 JMatPro 软件计算出 Laves 相的组成为 $(Fe, M)_2W$ ，其中  $M$  为其它合金元素，但试验分析得到 Laves 相的化学式为 $(Fe, M)_2(W, N)$ ，其中  $M, N$  为其它元素。由于 TIG 堆焊的热输入量比较大，基体材料熔化量较大，因此其堆焊层合金中 Fe 元素含量较高<sup>[16]</sup>，致使 Co 元素的含量降低。

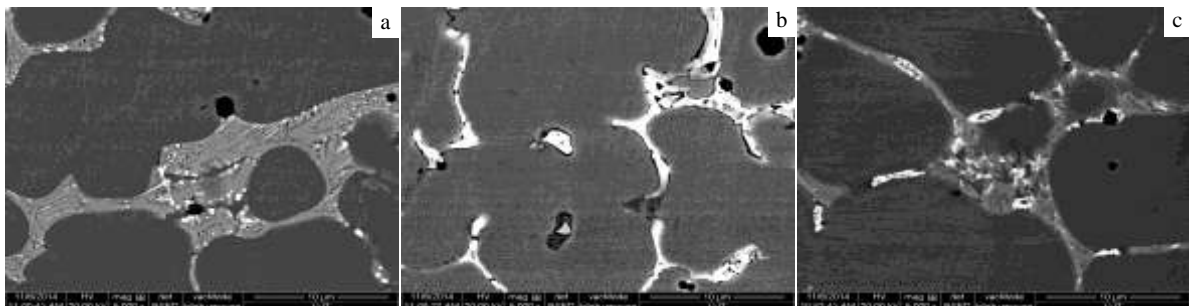


图 2 堆焊层合金不同位置的微观组织

Fig.2 Microstructures of cladding layer: (a) 1#, (b) 2#, and (c) 3#

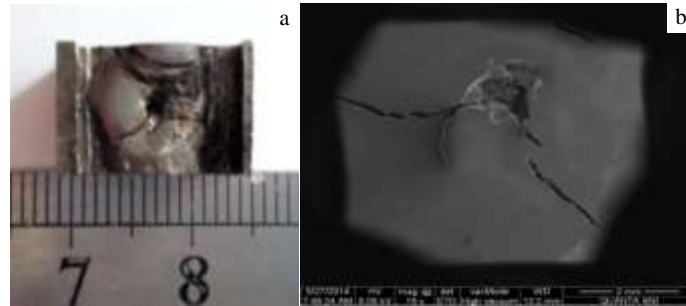


图 3 堆焊层合金表面裂纹形貌

Fig.3 Surface crack morphology of cladding layer

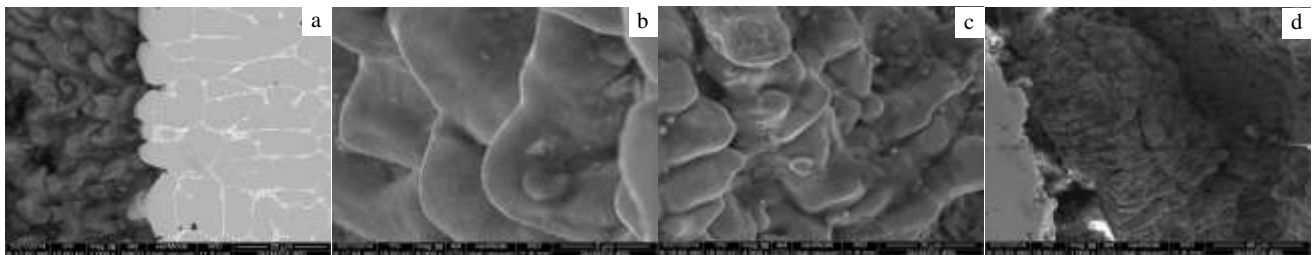


图 4 堆焊层合金表面裂纹的微观形貌

Fig.4 Surface crack microstructure of the cladding layer

表 6 堆焊层中不同位置相组成的模拟与试验结果

Table 6 Calculation and experimental results of phase composition in different positions of the cladding layer

Position	Phase composition	Element content/at%							
		Fe	Cr	Ni	Mn	Co	Al	W	
1#	Calc.	F	62.05	0	0	0.0454	32.96	4.94	0
		$M_2(C,N)$	0.00706	58.93	0	40.2	0.85	0	0
		Laves	37.29	27.51	0	1.83	0.0376	0	33.33
	Exp.	A	49.8	9.0	0.7	6.3	27.4	3.9	2.9
		B	37.3	26.6	0	9.0	15.4	1.0	10.8
		C	35.8	18.4	0	7.1	18.0	1.2	19.5
2#	Calc.	F	55.42	0	0	0.084	38.74	5.76	0
		$M_2(C,N)$	0.00423	55.4	0	42.23	2.36	0	0
		Laves	32.39	30.55	0	3.56	0.17	0	33.33
	Exp.	A	53.4	9.4	0.7	6.1	24.4	3.4	2.5
		C	32.4	25.3	0.8	7.5	13.1	0	21.0
3#	Calc.	F	53.9	0	0	0.1	40.1	5.9	0
		$M_2(C,N)$	0.0039	53.81	0	43.2	2.98	0	0
		Laves	31.17	30.79	0	4.47	0.24	0	33.33
	Exp.	A	52.1	9.0	0.9	5.6	25.7	4.0	2.6
		C	26.9	16.4	0	5.6	22.6	1.4	26.9

高温合金中Laves相为有害析出相，它的存在会为裂纹的形核及扩展提供核心和通道，从而严重降低合金的强度和塑性<sup>[17,18]</sup>。郭建亭等在研究K4169合金时发现<sup>[19]</sup>，块状Laves相存在引起的弱化效应会导致合金的

室温拉伸强度降低20%，塑性降低60%，合金在650 °C /620 MPa条件下的持久寿命和延伸率大幅降低。图4裂纹断口上布满了枝晶间裂纹，而Laves相正好都富集在这些区域。堆焊层中Laves相数量较少，尺寸较小，

多为1~5  $\mu\text{m}$ 。堆焊过程中,在电弧物理热的作用下,Laves 相发生熔化溶解,溶解所得的游离原子在随后冷却过程中重新反应析出,因焊接过程中冷却速度非常快,所以析出的Laves 相非常细小<sup>[20]</sup>。

通过对堆焊层合金裂纹的观察,结合用 JMatPro 模拟软件对堆焊层相析出行为的计算(图1)结果,使用 TIG 方法堆焊 Co-8.8Al-9.8W-0.2B 合金堆焊层的裂纹属于热裂纹,其形成是热应力、相变应力及 Laves 相综合作用的结果。堆焊层合金在凝固过程中,先后完成了 L- $\gamma$ , Laves 相析出以及  $\gamma$ -F 的同素异构转变。在这些转变过程中,因各种相变的受热不均而引起热应力一直存在,并具有遗传性,但由于高温条件下合金中的  $\gamma$  相塑性较好,Laves 相相对含量较少,故并未发生开裂。当发生  $\gamma$ -F 同素异构转变时,由于二者的致密度不同会引起堆焊层局部体积明显增大,当堆焊层温度进一步降低,F 相的体积会逐渐减小,位于枝晶间的脆性 Laves 相由于塑性较差,来不及变形就成为了裂纹源。因此,强韧性低的枝晶间部位为裂纹的形核提供了便利条件,在热应力及相变应力的综合作用下,枝晶间富集的 Laves 相便成为裂纹扩展的通道,最终形成贯穿于整个堆焊层的裂纹。至于裂纹断口枝晶表面的异质层,可能是  $\gamma$  相后期相变析出的  $M_2(\text{C},\text{N})$  相或其它氧化产物,有待于深入研究。

## 4 结 论

1) 运用 JMatPro 模拟软件计算结果表明,堆焊层 Co-8.8Al-9.8W-0.2B 合金不同位置的相组成均为  $\gamma$  相、F 相、Laves 相及  $M_2(\text{C},\text{N})$  相,但各相析出的温度和数量不同。

2) 堆焊层合金表面的裂纹属于热裂纹。当  $\gamma$ -F 同素异构转变时, $\gamma$ /F 两相体积发生明显变化,位于晶间的脆性相 Laves 相由于塑性较差来不及变形,为裂纹形核提供了便利条件。

3) 堆焊层合金凝固过程中,在热应力及相变应力的综合作用下,Laves 相富集的枝晶间也成为裂纹扩展的通道,最终形成贯穿于整个堆焊层的裂纹。

## 参考文献 References

- [1] Sato J, Omori T. *Science*[J], 2006, 312: 90
- [2] Suzuki A, DeNolf G C, Pollock T M. *Scripta Materialia*[J], 2007, 56(5): 385
- [3] Shin J C, Doh J M, Yoon J K *et al.* *Surface and Coating Technology*[J], 2003, 166: 117
- [4] Ishida K. *Materials Research Society Symposium Proceedings*[J], 2009, 1128: 357
- [5] Ooshima M, Tanaka K, Okamoto N L *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 508(1): 71
- [6] Omori T, Oikawa K, Sato J *et al.* *Intermetallics* [J], 2013, 32(2): 274
- [7] Ping D H, Cui C Y, Gu Y F *et al.* *Ultramicroscopy*[J], 2007, 107(9): 791
- [8] Xu Yangtao(徐仰涛), Xia Tiandong(夏天东), Zhao Wenjun(赵文军) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(4): 701
- [9] Guo Xiaoyan(郭小燕). *Failure Analysis on Cracked Hardfacing Layer of Metallurgical Roller and Finite Element Calculation*(冶金轧辊堆焊层表面开裂失效分析及其有限元分析) [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2011: 33
- [10] Lu Wei(陆伟). *An Investigation of Cracking in Laser Cladding for High-Speed Wire Roller*(激光熔覆高速线材轧辊熔覆层开裂问题的研究)[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2006: 108
- [11] Kontis P, Yusof H A M, Pedrazzini S *et al.* *Acta Materialia*[J], 2016, 103: 688
- [12] Zhou P J, Yu J J, Sun X F *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 491(1-2): 159
- [13] Xiao L, Chen D L, Chaturvedi M C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 428(1-2): 1
- [14] Klein L, Bartenwerffer B V, Killian M S *et al.* *Corrosion Science*[J], 2014, 79(8): 29
- [15] Guo Jianting(郭建亭). *Materials Science and Engineering for Superalloys*(高温合金材料学应用基础理论)[M]. Beijing: Science Press, 2008: 357
- [16] Xu Guojian(徐国建), Huang Xue(黄雪), Hang Zhengxiang(杭争翔) *et al.* *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2013, 34(8): 22
- [17] Tang Chunfeng, Pan Feng, Qu Xuanhui *et al.* *Rare Metals*[J], 2008, 27(3): 292
- [18] Thoma D J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)* [M]. 2001: 4205
- [19] Zhou Lanzhang(周兰章), Guo Jianting(郭建亭). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1995, 31(6): A261
- [20] Li Shangping(李尚平), Luo Heli(骆合力), Cao Yu(曹栩) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(3): 603

## Phase Composition and Cracking Behavior on TIG Cladding Layer of Co-8.8Al-9.8W-0.2B Superalloy Based on JMatPro Software

Xu Yangtao<sup>1,2</sup>, Xia Rongli<sup>1,2</sup>, Sha Qizhen<sup>1,2</sup>, Xia Tiandong<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,  
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

**Abstract:** Co-Al-W superalloy is a novel cobalt-based superalloy with the precipitation strengthening phase of ternary compound  $\gamma'$ -Co<sub>3</sub>(Al,W). In order to study the cracking behavior of Co-8.8Al-9.8W-0.2B cladding layer on 304 stainless steel with TIG welding, the phase composition and relative contents at different positions of the cladding layer were investigated by thermodynamic simulation calculation of JMatPro software and experimental verification. The results show that the phase composition is the same at different positions of the cladding layer, but the content of those phases are not alike. Combining phase composition and contents of the cladding layer, the surface cracks of cladding layer are mainly hot cracks, which come from the integrated effect of the thermal stress, the phase transformation stress and the Laves phase.

**Key words:** Co-Al-W superalloy; hot cracks; JMatPro software; Laves phase

---

Corresponding author: Xia Tiandong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2973933, E-mail: xiatid@lut.cn