

Badania mikrostruktury i mikrosegregacji składu chemicznego warstw ze stopu Inconel 625 napawanych techniką CMT na podłoże ze stali 16Mo3

The investigations of microstructure and microsegregation of an Inconel 625 weld overlay produced on 16Mo3 steel by CMT technique

Streszczenie

Celem pracy była ocena mikrostruktury i składu chemicznego napoin ze stopu Inconel 625 napawanych metodą CMT na podłoże ze stali 16Mo3 oraz segregacji dendrytycznej (mikrosegregacji) pierwiastków stopowych następującej podczas krzepnięcia napoiny.

Badania prowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego Axio Imager MAT. M1m firmy Carl Zeiss oraz skaningowych mikroskopów elektronowych: mikroskopu NanoSEM 450 firmy FEI wyposażonego w detektor EDS firmy EDAX oraz mikroskopu Hitachi S-3500N wyposażonego w detektor EDS firmy Noran.

Wykazano, że w wyniku mikrosegregacji zachodzącej w trakcie krzepnięcia napoin rdzenie dendrytów bogatsze są w Ni, Fe i Cr, natomiast obszary międzidendrytyczne w Mo i Nb. Podczas krzepnięcia najsilniej segreguje niob, w mniejszym stopniu molibden, natomiast najmniej segreguje chrom. Pomimo, że Inconel 625 jest stopem umacnianym roztworowo to w przestrzeniach międzidendrytycznych napoin tworzą się fazy bogate w Nb i Mo.

Słowa kluczowe: mikrosegregacja, mikrostruktura, skład chemiczny, napoina, Inconel 625, napawanie łukowe, Cold Metal Transfer CMT

Abstract

The aim of this work was to investigate the microstructure and chemical composition of Inconel 625 coatings on a 16Mo3 steel overlaid by the CMT method as well as microsegregation of alloying elements during solidification of weld overlay.

The investigations were carried out with an Axio Imager MAT. M1m light microscope (LM) manufactured by the Carl Zeiss company and with a FEI NanoSEM 450 and Hitachi S-3500N scanning electron microscopes (SEM).

The investigation showed that microsegregation occurring during the weld overlay solidification makes the dendrite cores to be richer in Ni, Fe and Cr while the interdendritic areas in Mo and Nb. Niobium shows the strongest tendency to segregation during solidification; molybdenum tends to segregate less and chromium has the lowest tendency to segregation. Although Inconel 625 is a solid solution strengthened alloy, Nb and Mo-rich phases are formed in the between dendrite arms of weld overlays.

Keywords: microsegregation, microstructure, chemical composition, weld overlay, Inconel 625, arc welding, CMT

Wstęp

Spalanie odpadów w kotłach powoduje, że spaliny zawierają bardzo agresywne chlorki i fluorki, których szkodliwe oddziaływania wymagają odpowiednich zabezpieczeń przed korozją i erozją takich elementów kotłów, jak rury wymienników i komory spalania. Zwiększenie trwałości eksploatacyjnej elementów kotłów najbardziej narażonych na korozję, uzyskuje się obecnie poprzez napawanie powłok ze stopów niklu. Do napawania najczęściej stosowany jest Inconel 625. Stop ten posiada bardzo dobrą odporność na pęcznienie w wysokiej temperaturze oraz odporność na korozję w agresywnych środowiskach [1,2].

Jednym z głównych kryteriów, jakie powinna spełniać powłoka napawana ze stopów na osnowie niklu, jest mała zawartość w niej żelaza (zawartość Fe w strefie zewnętrznej napoiny nie powinna przekraczać 5% mas.) oraz grubość powłoki, która powinna wynosić maksymalnie 2,5 mm. W celu ograniczenia zawartości Fe w napoinie zwykle do napawania stosuje się Inconel zawierający poniżej 0,5% Fe. Zwiększona zawartość Fe w powłoce wynika z przetopienia i rozpuszczania materiału podłoża w materiale nanoszonym. Ze zwiększeniem zawartości Fe oraz niejednorodności napoiny maleje jej odporność na korozję [3,4].

Napoiny charakteryzują się niejednorodnością składu chemicznego spowodowaną procesem krzepnięcia, a objawiającą się segregacją dendrytyczną (mikrosegregacją). Silna mikrosegregacja głównie takich pierwiastków jak Nb i Mo, prowadzi do tworzenia się faz wtórnych, a w konsekwencji powoduje obniżenie odporności na korozję napawanego stopu [5÷7].

Do nanoszenia powłok stosuje się spawalnicze metody napawania: gazowego (płomieniowego), łukowego, wiązką światła lasera lub elektronów. Nową metodą napawania, która wprowadza znacznie mniejszą ilość ciepła do materiału w porównaniu do tradycyjnych metod łukowych, jest napawanie z impulsowym podawaniem drutu tzw. proces CMT (Cold Metal Transfer) [8,9].

Celem pracy była ocena mikrostruktury i składu chemicznego powłok napawanych metodą CMT na podłożu ze stali 16Mo3, jak również ocena segregacji pierwiastków stopowych następującej podczas krzepnięcia napoiny.

Materiał i metodyka badań

Badania prowadzono na odcinkach rur kotłowych napawanych Inconelem 625. Rury kotłowe ze stali 16Mo3 napawano metodą CMT. Do napawania użyto stopu o zawartości 0,3% Fe. Średnia grubość napawanej powłoki wynosiła 2,3 mm.

Do badań mikrostruktury, składu chemicznego i mikrosegregacji dendrytycznej przygotowano zglądy metalograficzne z odcinków napawanych rur. Zglądy

wykonano z przekroju równoległego do osi rury i prostopadłego do jej powierzchni. Trawienie prowadzono dwustopniowo. Najpierw podłoże wytrawiono chemicznie w odczynniku kwasu azotowego (nital), a następnie powłoki trawiono elektrolitycznie w temperaturze otoczenia w 10% roztworze CrO_3 stosując napięcie 2 V i czas trawienia 15 s.

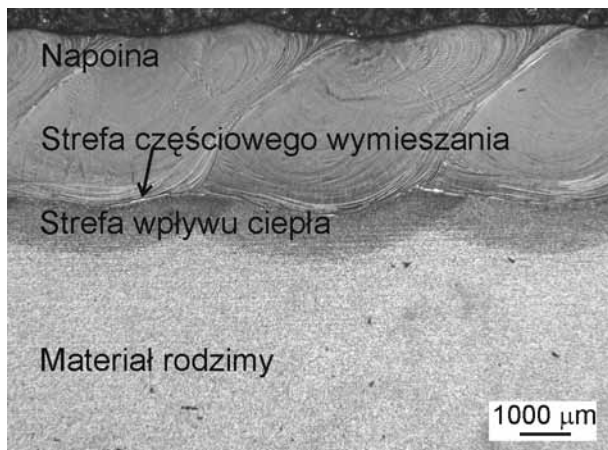
Badania mikrostruktury prowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego Axio Imager MAT. M1m firmy Carl Zeiss oraz mikroskopu skaningowego Hitachi S-3500N. Badania składu chemicznego (określenie zmian zawartości Ni, Fe, Cr, Mo i Nb w kierunku prostopadłym do powierzchni badanych powłok) jak również segregacji dendrytycznej (mikrosegregacji) prowadzono za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych: mikroskopu NanoSEM 450 firmy FEI wyposażonego w detektor EDS firmy EDAX oraz mikroskopu Hitachi S-3500N wyposażonego w detektor EDS firmy Noran. Na zglądach metalograficznych przeprowadzono jakościową i ilościową analizę składu chemicznego za pomocą spektroskopii promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS). Zmiany zawartości Ni, Fe, Cr, Mo i Nb w kierunku prostopadłym do powierzchni napawanych powłok określono za pomocą analizy punktowej. W celu dokładnego określenia rozkładu zawartości Fe i pozostałych pierwiastków w strefie, w której wymieszanie materiału nanoszonego z podłożem nie jest całkowite, do odległości kilku μm od powierzchni wtopienia, wykonano punktową analizę składu chemicznego co kilka μm , natomiast w dalszej odległości od powierzchni wtopienia pomiary prowadzono co 0,25 mm. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzono wykresy zależności zawartości analizowanych pierwiastków od odległości od powierzchni wtopienia.

W celu oceny segregacji pierwiastków stopowych następującej podczas krzepnięcia napoiny prowadzono analizy wzdłuż linii prostej, prostopadłej do kierunku wzrostu dendrytów. Linie wzdłuż których prowadzono analizy przechodziły przez kilka dendrytów.

Wyniki i ich dyskusja

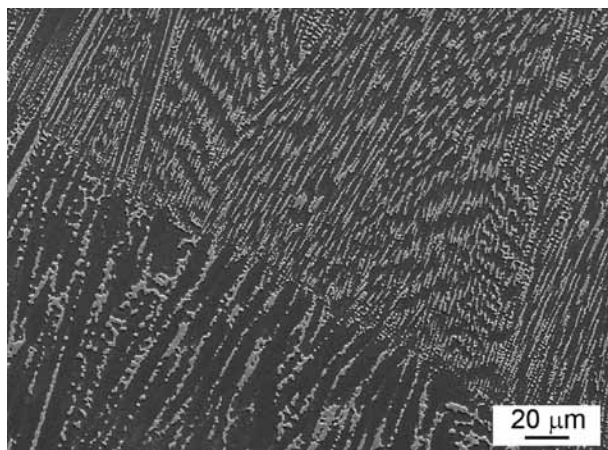
Mikrostrukturę rury z napoینą przedstawiono na rysunku 1. W napawanych rurach wyraźnie widoczne były następujące strefy: strefa przetopiona, niewytrawiona strefa częściowego wymieszania, strefa wpływu ciepła oraz materiał rodzimy. Szczegółowe omówienie stref występujących w napawanych rurach zamieszczono w pracy [10]. Napoiny charakteryzowały się równomierną powierzchnią wtopienia. Zgodnie z literaturą mikrostruktura wokół powierzchni wtopienia w przypadku łączenia materiałów różnomiennych zależy od struktury krystalicznej strefy wpływu ciepła i struktury krystalicznej krzepnącej spoiny [11,12]. Jeżeli podczas krzepnięcia struktura materiału podłoża jest ferrytyczna, a napoiny austenityczna, to normalny epitaksjalny

wzrost kryształów nie jest możliwy. Wówczas podczas krzepnięcia tworzą się granice, które są równoległe do powierzchni wtopienia i nazywane są granicami II typu. W miarę oddalania się od strefy wpływu ciepła w napoinie obserwowano strukturę komórkowo - dendrytyczną. Osie dendrytów były równoległe do kierunku odprowadzania ciepła (rys. 2). Wyraźne zmiany struktury napoiny występowały w strefach wzajemnego zachodzenia na siebie kolejnych ściegów. W tych strefach krystalizacja napoiny rozpoczynała się na częściowo przetopianym, wcześniej nałożonym ściegu. Obserwowano „dziedziczenie” uprzywilejowanej orientacji kryształów pomiędzy poszczególnymi ściegami (w tym przypadku oba ściegi miały tę samą strukturę RSC).



Rys. 1. Mikrostruktura napoiny ze stopu Inconel 625 z zaznaczonymi strefami mikrostrukturalnymi (mikroskop świetlny)

Fig. 1. Microstructure of the Inconel 625 weld overlay with a marked microstructural zone (light microscopy)

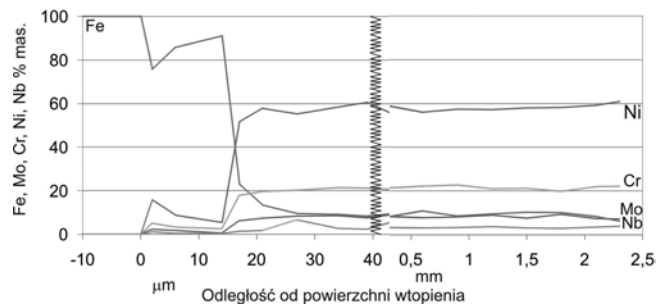


Rys. 2. Dendrytyczna mikrostruktura napoiny (mikroskop skaningowy)

Fig. 2. Dendritic microstructure of weld overlay (scanning electron microscopy, SEM)

Rozkład zawartości Ni, Fe, Cr, Mo i Nb (% mas.) na przekroju podłoża i powłoki badanej rury przedstawiono na rysunku 3. Grubość strefy, w której wymieszanie materiału nanoszonego z podłożem nie jest całkowite tzn. strefy częściowego wymieszania wynosiła kilkanaście μm . W strefie tej występuje wyraźna zmiana składu chemicznego w stosunku do składu chemicznego materiału podłoża i do składu chemicznego materiału

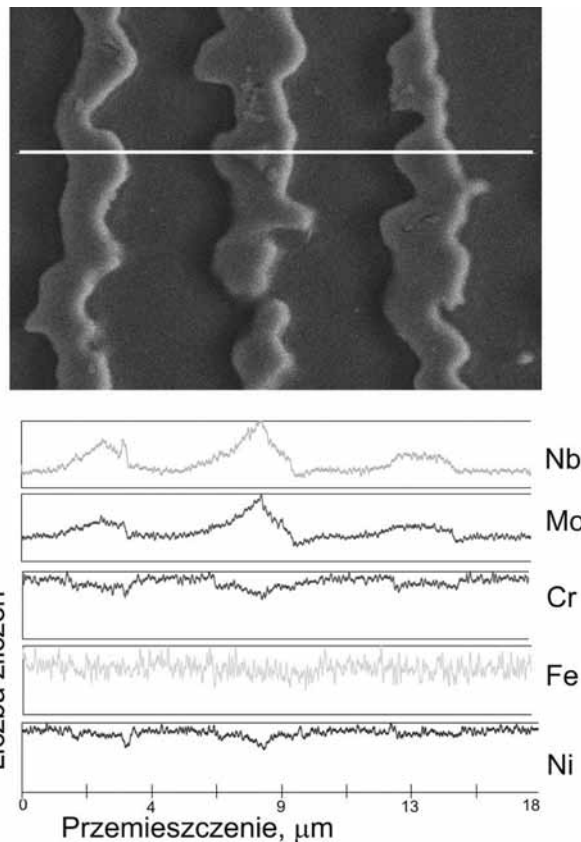
nanoszonego. Zawartość Fe w strefie częściowego wymieszania maleje w kierunku od podłoża do powłoki, natomiast zawartość Ni, Cr, Mo i Nb zwiększa się w kierunku od podłoża do powłoki. Przy powierzchni napoiny, w odległości ok. 2,3 mm od powierzchni wtopienia, zawartość Fe wynosiła ok. 3 %. Przyczyną zwiększonej zawartości Fe w strefie częściowego wymieszania i w powłoce było przetopienie i rozpuszczanie materiału podłoża.



Rys. 3. Wykres zmian zawartości pierwiastków (% mas.) w zależności od odległości od granicy wtopienia

Fig. 3. Distribution of Fe, Ni, Cr, Mo, Nb (wt %) as a function of the distance from the fusion boundary

Przykładową mikrostrukturę napoiny z zaznaczoną linią, wzdłuż której przeprowadzono analizę składu chemicznego w celu oceny segregacji pierwiastków podczas krzepnięcia przedstawiono na rysunku 4.



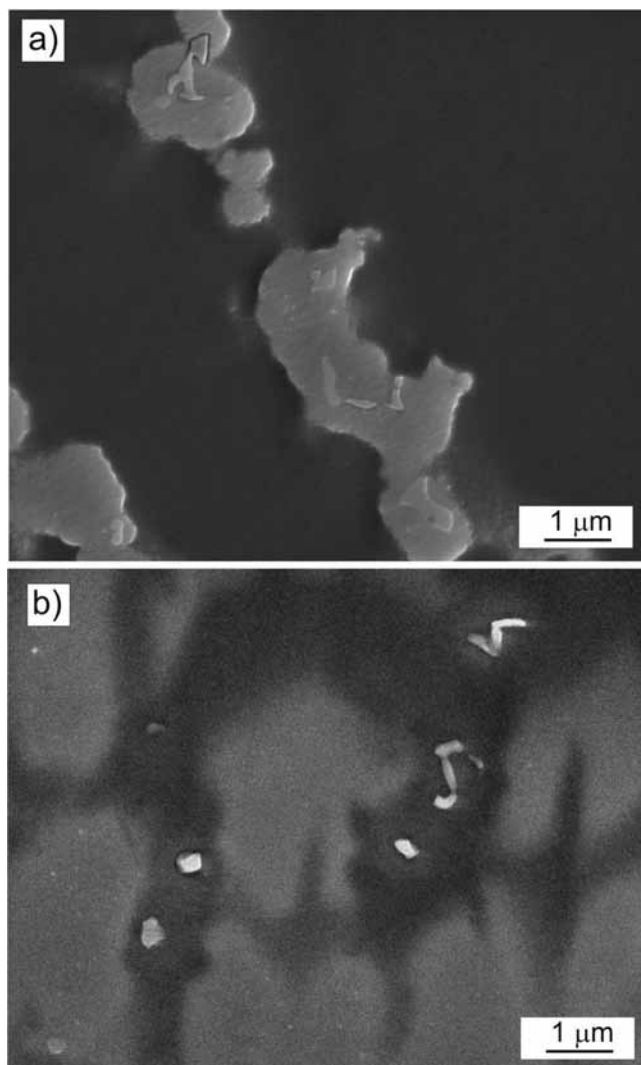
Rys. 4. Mikrostruktura napoiny – a), zmiany zawartości pierwiastków Fe, Ni, Cr, Mo, Nb wzdłuż linii zaznaczonej na obrazie SEM – b)

Fig. 4. Microstructure of the weld overlay – a), the line profile of the Ni, Cr, Mo, Nb, Fe (wt %) along the dashed line – b)

Na rysunku 4 zamieszczono również zmiany zawartości pierwiastków Ni, Cr, Fe, Mo i Nb (liczba zliczeń) w funkcji przemieszczenia. Analiza składu chemicznego wykazała, że w wyniku mikrosegregacji zachodzącej podczas krzepnięcia napoiny rdzenie dendrytów są bogatsze w Ni, Fe i Cr, podczas gdy obszary między ramionami dendrytów tzw. obszary międzydendrytyczne są bogatsze w Mo i Nb. Redystrybucja danego pierwiastka podczas krzepnięcia stopów niklu jest zależna głównie od wartości równowagowego współczynnika rozdziálu k [5,6]. Jeżeli wartość równowagowego współczynnika rozdziálu k jest mniejsza od 1 to zawartość pierwiastka w fazie stałej jest mniejsza niż w fazie ciekłej, co oznacza, że stężenie tego pierwiastka w środku dendrytu jest mniejsze niż w obszarach krzepnących na końcu. Jeżeli wartość k jest większa od 1, to stężenie pierwiastka w fazie stałej jest większe niż w fazie ciekłej, a segregacja ma wtedy przeciwny kierunek tj. stężenie tego pierwiastka w środku dendrytu jest większe niż w obszarach krzepnących na końcu. Fe, Cr i Ni są pierwiastkami, które w stopie Inconel 625 tylko nieznacznie segregują, ponieważ zgodnie z danymi literaturowymi wartość równowagowego współczynnika rozdziálu k w stopie Inconel 625 dla Fe, Cr i Ni jest tylko nieznacznie większa od 1 ($k_{Fe} = 1,02$; $k_{Cr} = 1,05$; $k_{Ni} = 1,04$). Wartość k dla Mo jest mniejsza od 1 ($k_{Mo} = 0,86$) dlatego Mo segreguje do cieczy i po zakończeniu krystalizacji stopu obszary międzydendrytyczne są znacznie wzbogacone w Mo. Wartość równowagowego współczynnika rozdziálu dla Nb jest mniejsza niż dla Mo, ($k_{Nb} = 0,50$) dlatego Nb segreguje najsilniej z rozważanych pierwiastków i dlatego po zakończeniu krystalizacji obszary międzydendrytyczne są mocno wzbogacone w ten pierwiastek. Podobny rozkład pierwiastków w stopie Inconel 625 po napawaniu uzyskali w swoich badaniach DuPont [5], Ciesla [6] i Silva [7].

Pomimo, że Inconel 625 jest stopem umacnianym roztworowo i jako taki stop powinien być jednorodny tak pod względem składu chemicznego, jak i struktury, to w przestrzeniach międzydendrytycznych napoiny występują dwa typy wydzieleni: wydzielania

o wydłużonym kształcie oraz drobne wydzielania charakteryzujące się ostrymi, kanciastymi kształtami (rys. 5).



Rys. 5. Wydzielenia w przestrzeniach międzydendrytycznych: o kształcie wydłużonym –a), oraz drobne wydzielania charakteryzujące się ostrymi kanciastymi kształtami – b)

Fig. 5. Precipitates formed within the interdendritic areas: elongated one – a) and minute characterized by sharp edged, angular shapes – b)

Wnioski

Wykonane metodą CMT napoiny charakteryzują się bardzo dobrą jakością i małą zawartością żelaza w powierzchniowych strefach napoiny.

Napoina ma strukturę odlewu, dlatego cechuje się mikrosegregacją. W wyniku mikrosegregacji zachodzącej w trakcie krzepnięcia napoin rdzenie dendrytów bogatsze są w Ni, Fe i Cr, natomiast obszary

międzydendrytyczne w Mo i Nb. Podczas krzepnięcia najsilniej segreguje niob, w mniejszym stopniu molibden, natomiast najmniej segreguje chrom.

Pomimo, że Inconel 625 jest stopem umacnianym roztworowo to w przestrzeniach międzydendrytycznych napoin tworzą się fazy bogate w Nb i Mo.

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/D/ST8/04948.

Literatura

- [1] Cieslak M. J.: The welding metallurgy of custom age 625 plus alloy. *Welding research supplement*. 16 (1989) 473-482.
- [2] Kou S.: *Welding metallurgy*. A John Wiley & Sons, INC., Publication, 2009.
- [3] DuPont J. N.: Microstructural evolution and high temperature failure of ferritic to austenitic dissimilar welds. *International Materials Reviews*. 57 (4) (2012) 208-234.
- [4] Rozmus-Górnikowska M., Blicharski M., Kusiński J.: Influence of boiler pipe cladding techniques on their microstructure and properties. *Archives of Metallurgy*. 4 (2013) 1993-1996.
- [5] DuPont J. N.: Solidification of an alloy 625 weld overlay. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 27 A (1996) 3612-3620.
- [6] Cieslak M. J.: The welding and solidification metallurgy of alloy 625. *Welding Research Supplement*. (1991) 49-56.
- [7] Silva C. C., Miranda H. C., Motta M. F., Farias J. P., Afonso C. R. M., Ramires A. J.: New insight on the solidification path of an alloy 625 weld overlay. *Journal of Materials Research and Technology*. 2 (3) (2013) 228-237.
- [8] Pickin C.G., Williams S.W., Lunt M.: Characterization of the cold metal transfer (CMT) process and its application for low dilution cladding. *Journal of Materials Processing -Technology*. 211 (2011) 496-502.
- [9] Bruckner J.: Metoda CMT- rewolucja w technologii spawania. *Przegląd Spawalnictwa*. 81 (7-8) (2009) 24-28.
- [10] Rozmus-Górnikowska M., Blicharski M., Kusiński J.: Influence of weld overlaying methods on microstructure and chemical composition of Inconel 625 boiler pipe coatings. *Metallic Materials*. 52 (3) (2014) 1-7.
- [11] Blicharski M.: Zmiany mikrostruktury w połączeniach spawanych różnoidalnych materiałów stosowanych w energetyce. *Przegląd Spawalnictwa*. 85 (3) (2013) 2-13.
- [12] DuPont J. N., Lippold J. C., Liser S. D.: *Welding metallurgy and weldability nickel base alloys*. A John Wiley & Sons, INC., Publication, 2009.

Lita recenzentów rocznika 2014

Prof. Janusz Adamiec – Politechnika Śląska
Prof. Alireza Araee – University of Tehran, Iran
Prof. Tomasz Babul – Instytut Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie
Prof. Aleksandr Balitskii – Karpenko Ph-Mech. Inst. of the NAS of Ukraine
Prof. Peter Bernasovsky – Welding Research Institute (WRI PI SR), Słowacja
Prof. Jacek Górka – Politechnika Śląska
Prof. Andrzej Gruszczyk – Politechnika Śląska
Prof. Steffen Keitel – SLV Halle GmbH, Niemcy
Prof. Valeriy D. Kuznetsov – National Technical University of Ukraine
Prof. A.K. LAKSHMINARAYANAN – SSN College of Engineering, Indie
Prof. Zbigniew Mirski – Politechnika Wrocławska
Prof. Zbigniew Ranachowski – IPPT Polska Akademia Nauk
Prof. Leonard Rymkiewicz – Instytut Techniki Budowlanej
Prof. Jacek Szelażek – IPPT Polska Akademia Nauk
Prof. Andrzej Szymański – Politechnika Śląska
Prof. Eugeniusz Turyk – Instytut Spawalnictwa w Gliwicach
Prof. Hongyan Zhang – University of Toledo, USA
Prof. Lech Pawlowski – Université de Limoges, Francja
Dr inż. Tomasz Piwowarczyk – Politechnika Wrocławska
Dr inż. Adam Sajek – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Dr inż. Tadeusz Sarnowski – Zakład Automatyki Przemysłowej, Ostrów Wielkopolski
Dr inż. Krzysztof Skrzyniecki – Instytut Lotnictwa, Warszawa
Dr inż. Lesław Sozański – Politechnika Wrocławska
Dr inż. Grzegorz Rogalski – Politechnika Gdańska
Dr inż. Dariusz Fydrych – Politechnika Gdańska
Dr inż. Ryszard Pakos – Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny
Dr inż. Jan Plewniak – Politechnika Częstochowska
Dr inż. Artur Lange – Politechnika Wrocławska
Dr inż. Marek Węglowski – Akademia Spawania
Dr inż. Jakub Gorecki – Monta GmbH Wiesbaden, Niemcy
Dr inż. Peter Zifcak – Welding Research Institute (WRI PI SR), Słowacja