



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105252172 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201510629296. 8

(22) 申请日 2015. 09. 28

(71) 申请人 洛阳双瑞特种合金材料有限公司

地址 471003 河南省洛阳市高新技术开发区
延光路 20 号

(72) 发明人 黄健成 姚上卫 张文军 聂建航

(74) 专利代理机构 洛阳市凯旋专利事务所
41112

代理人 符继超

(51) Int. Cl.

B23K 35/40(2006. 01)

B23K 35/362(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法

(57) 摘要

一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法,该烧结焊剂中含有萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠、纯钾水玻璃及合金粉末,镍基带是EQNiCrMo-3焊带,将萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠和合金粉末干混在一起并搅拌均匀,之后加入纯钾水玻璃进行湿混造粒并搅拌均匀,将所述湿混造粒放入烘干炉中进行低温烘干,低温烘干的温度控制在 300°C ,然后再移至高温烧结炉中进行高温烧结,高温烧结的温度控制在 $650\sim 700^{\circ}\text{C}$,高温烧结后经 $20\sim 100$ 目过筛即可制备出烧结焊剂,具有焊接工艺性良好,匹配相应焊带施焊,堆焊层化学成分符合要求,晶间腐蚀试验结果良好,腐蚀后进行弯曲试验无裂纹产生,满足使用要求。

1. 一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法,该烧结焊剂中含有萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠、纯钾水玻璃及合金粉末,其中萤石、大理石和 α -氧化铝构成碱性渣系,镍基带是 EQNiCrMo-3 焊带,EQNiCrMo-3 焊带与该烧结焊剂一同使用,其特征是:

烧结焊剂均按重量份的配比是:萤石 38 ~ 48 份,大理石 1 ~ 5 份, α -氧化铝 28 ~ 34 份,锆英砂 1 ~ 4 份,氟化钠 1 ~ 3 份,纯钾水玻璃 17 ~ 21 份,合金粉末 1 ~ 2 份;

上述萤石 CaF_2 的 wt% 含量要求是: $\text{CaF}_2 \geq 97.0$ 、 $\text{SiO}_2 \leq 1.00$ 、 $\text{S} \leq 0.010$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求萤石 CaF_2 的粒度是 80 目;

上述大理石 CaCO_3 的 wt% 含量要求是: $\text{CaCO}_3 \geq 99$ 、 $\text{S} \leq 0.010$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求大理石 CaCO_3 的粒度是 60 目;

上述 α -氧化铝 Al_2O_3 的 wt% 含量要求是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99$ 、 $\text{S} \leq 0.030$ 、 $\text{P} \leq 0.030$ 、要求 α -氧化铝 Al_2O_3 的粒度是 80 目;

上述锆英砂 ZrSiO_4 的 wt% 含量要求是: $\text{ZrO}_2 \geq 60$ 、 $\text{SiO}_2 \geq 32$ 、 $\text{S} \leq 0.050$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求锆英砂 ZrSiO_4 的的粒度是 80 目;

上述氟化钠 NaF 的纯度要求是: $\text{NaF} \geq 99.0$,要求氟化钠 NaF 的粒度是 60 目;

上述纯钾水玻璃的 wt% 含量要求是: $\text{K}_2\text{O} \geq 12.6$ 、 $\text{SiO}_2 \geq 26.2$ 、 $\text{S} \leq 0.010$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求纯钾水玻璃的模数等于 3.2,20°C 时的波美度等于 37 ~ 40° Be' ;

上述合金粉末由镍粉和铬粉构成,镍粉:铬粉 = 1:1;

根据上述配比将萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠和合金粉末干混在一起并搅拌均匀,之后加入纯钾水玻璃进行湿混造粒并搅拌均匀,将所述湿混造粒放入烘干炉中进行低温烘干,低温烘干的温度控制在 300°C,然后再移至高温烧结炉中进行高温烧结,高温烧结的温度控制在 650 ~ 700°C,高温烧结后经 20 ~ 100 目过筛即可制备出烧结焊剂。

一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于焊接材料技术领域,尤其涉及到一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法。

背景技术

[0002] 随着我国社会的进步和工业化水平的提高,石化、煤化工及核电等领域服役的大型压力容器所面临的工作条件也越来越严苛,对其内壁的耐腐蚀能力也提出了更高的要求。对腐蚀性能要求较低的普通承压设备,一般通过在其内壁堆焊一层或多层不锈钢层就能满足其耐蚀的要求,但对于那些对腐蚀性能要求更高、工作温度更高的承压设备不锈钢耐蚀层已经不能满足使用要求。而镍基合金与不锈钢相比具有更优异的耐腐蚀性能及高温强度,在腐蚀性能要求、服役温度更高的装置中已经取代了不锈钢。

[0003] 带极堆焊具有熔敷效率高,焊道成型美观,以及堆焊层化学成分均匀等优点在压力容器行业得到广泛应用。现有的带极堆焊方法有两种,分别为埋弧堆焊和电渣堆焊。与埋弧堆焊相比,电渣堆焊熔深较浅、稀释率低,易出现夹渣、未熔合缺陷,且由于热输入通常大于埋弧堆焊,导致熔池在高温下的存在时间较长,加剧热裂纹形成的几率,容易产生堆焊层下裂纹,在大型厚壁压力容器上堆焊镍基合金时,焊接应力及不同热膨胀系数的作用会进一步加快裂纹萌发。因此埋弧堆焊的焊接质量通常比电渣堆焊更具有可靠性。

[0004] 但镍基合金带极埋弧堆焊用烧结焊剂也存在一些技术难点,主要表现在:

[0005] 1) 镍基合金具有熔点低、流动性差、导热性差等特点,焊接过程中很容易出现焊缝粘渣、焊道不齐平、焊道下热裂纹等缺陷;

[0006] 2) 镍基合金中的 Nb、Ta 等元素很容易与焊剂中的氧化性成分发生反应生成相应的氧化物,使得焊缝脱渣变得困难;

[0007] 3) 焊剂中 S、P 难控制,当 S、P 含量超标时会增加堆焊层开裂倾向;

[0008] 4) 熔渣的氧化性过高时,易烧损镍基合金中的合金元素,对其晶间腐蚀性能产生不利影响;

[0009] 5) 镍基合金中微量元素的成分波动对其耐腐蚀性能也有着重要的作用。

[0010] 中国专利 CN 102990251 A 公开了一种电渣堆焊用焊剂,通过加入适当比例的熔融焊剂来调整焊剂的整体熔点,实现热输入较小情况下的稳定焊接,但这种焊剂仅适用于镍基合金的电渣堆焊。

发明内容

[0011] 针对上述问题,本发明提供了一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法,制备出的镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂具有氧化性低、熔点低、焊接工艺性良好、焊缝耐腐蚀性能良好。

[0012] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0013] 一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法,该烧结焊剂中含有萤石、大理石、

α -氧化铝、锆英砂、氟化钠、纯钾水玻璃及合金粉末,其中萤石、大理石和 α -氧化铝构成碱性渣系,镍基带是 EQNiCrMo-3 焊带, EQNiCrMo-3 焊带与该烧结焊剂一同使用,本发明的特征是:

[0014] 烧结焊剂均按重量份的配比是:萤石 38~48 份,大理石 1~5 份, α -氧化铝 28~34 份,锆英砂 1~4 份,氟化钠 1~3 份,纯钾水玻璃 17~21 份,合金粉末 1~2 份;

[0015] 上述萤石 CaF_2 的 wt % 含量要求是: $\text{CaF}_2 \geq 97.0$ 、 $\text{SiO}_2 \leq 1.00$ 、 $\text{S} \leq 0.010$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求萤石 CaF_2 的粒度是 80 目;

[0016] 上述大理石 CaCO_3 的 wt % 含量要求是: $\text{CaCO}_3 \geq 99$ 、 $\text{S} \leq 0.010$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求大理石 CaCO_3 的粒度是 60 目;

[0017] 上述 α -氧化铝 Al_2O_3 的 wt % 含量要求是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 99$ 、 $\text{S} \leq 0.030$ 、 $\text{P} \leq 0.030$ 、要求 α -氧化铝 Al_2O_3 的粒度是 80 目;

[0018] 上述锆英砂 ZrSiO_4 的 wt % 含量要求是: $\text{ZrO}_2 \geq 60$ 、 $\text{SiO}_2 \geq 32$ 、 $\text{S} \leq 0.050$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求锆英砂 ZrSiO_4 的的粒度是 80 目;

[0019] 上述氟化钠 NaF 的纯度要求是: $\text{NaF} \geq 99.0$,要求氟化钠 NaF 的粒度是 60 目;

[0020] 上述纯钾水玻璃的 wt % 含量要求是: $\text{K}_2\text{O} \geq 12.6$ 、 $\text{SiO}_2 \geq 26.2$ 、 $\text{S} \leq 0.010$ 、 $\text{P} \leq 0.010$,要求纯钾水玻璃的模数等于 3.2, 20°C 时的波美度等于 37~40° Be' ;

[0021] 上述合金粉末由镍粉和铬粉构成,镍粉:铬粉=1:1;

[0022] 根据上述配比将萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠和合金粉末干混在一起并搅拌均匀,之后加入纯钾水玻璃进行湿混造粒并搅拌均匀,将所述湿混造粒放入烘干炉中进行低温烘干,低温烘干的温度控制在 300°C,然后再移至高温烧结炉中进行高温烧结,高温烧结的温度控制在 650~700°C,高温烧结后经 20~100 目过筛即可制备出烧结焊剂。

[0023] 由于采用如上所述技术方案,本发明产生如下积极效果:

[0024] 1) 本发明的烧结焊剂具有造粒性好、颗粒度均匀、成品率高,焊剂生产工艺性优良。

[0025] 2) 本发明的烧结焊剂与 EQNiCrMo-3 焊带一同施焊,在一定的焊接参数范围内其焊接过程稳定,焊缝脱渣性良好,焊道表面成形美观,边缘润湿效果好,搭边处过渡平滑。

[0026] 3) 本发明的烧结焊剂与 EQNiCrMo-3 焊带一同施焊,堆焊层金属化学成分稳定,C、Si、S、P 等元素含量控制在较低水平。

[0027] 4) 本发明的烧结焊剂与 EQNiCrMo-3 焊带一同施焊,堆焊层有良好的耐晶间腐蚀性能,弯曲无裂纹产生。

具体实施方式

[0028] 本发明是一种镍基带极埋弧堆焊用烧结焊剂的制备方法。

[0029] 本发明的烧结焊剂中含有萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠、合金粉末及纯钾水玻璃。本发明的烧结焊剂与 EQNiCrMo-3 焊带一同使用。

[0030] 烧结焊剂中各组分的主要作用简述如下:

[0031] 萤石 CaF_2 主要用作造渣剂,是熔渣的主要成分。 CaF_2 的熔点低,能够降低熔渣表面张力,提高熔渣流动性,适量的 CaF_2 能恰当地确保熔渣的粘度,改善焊缝的成形。 CaF_2 在高温环境下分解产生的氟气能降低电弧区域的氢分压,降低焊缝扩散氢含量。 CaF_2 含量过低

会导致熔渣粘度增加并易产生咬边等缺陷, CaF_2 含量过高时其液态熔渣的流动性过剩, 焊缝成形明显变差。在本发明中 CaF_2 的重量份控制在 38 ~ 48 份其效果最佳。

[0032] α -氧化铝 Al_2O_3 主要用作造渣剂, Al_2O_3 的熔点高、氧化性低, 能够改变焊剂的熔点、粘度和流动性, 且不会大量氧化焊缝中的合金元素并造成粘渣。 Al_2O_3 与 CaF_2 共存时能够提高焊剂的脱硫能力。一定含量的 Al_2O_3 还能细化焊缝表面结晶纹线, 改善焊缝成形。焊剂中适量的 Al_2O_3 能明显改善其脱渣性, 含量过高导致熔渣先于熔敷金属凝固, 造成焊缝表面产生压痕和气孔, 含量过低造成熔渣粘度太小、流动性过剩, 焊缝成形不美观。在本发明中 Al_2O_3 的重量份控制在 28 ~ 34 份其效果最佳。

[0033] 大理石 CaCO_3 是造渣主要成分, 可以提高焊剂的碱度, 同时具有良好的脱硫、脱磷及稳弧作用。在本发明中 CaCO_3 的重量份控制在 1 ~ 5 份其效果最佳。

[0034] 锆英砂 ZrSiO_4 主要用于调节熔渣粘度, 改善脱渣性。在本发明中 ZrSiO_4 的重量份控制在 1 ~ 4 份其效果最佳。

[0035] 氟化钠 NaF 是一种低熔点氟化物, 稀渣作用更明显, 适量加入也可以调节渣池的粘度和流动性, 改善焊缝边缘润湿角。低电离电位的钠离子能提高电弧的稳定性。在本发明中 NaF 的重量份控制在 1 ~ 3 份其效果最佳。

[0036] 合金粉末主要参与脱氧, 改善脱渣性, 防止焊缝表面被氧化。同时合金粉末的加入可以补充焊接过程中合金元素的烧损, 保证堆焊金属的化学成分、耐高温氧化及耐腐蚀性能。在本发明中合金粉末的重量份控制在 1 ~ 2 份其效果最佳, 合金粉末由镍粉和铬粉构成, 镍粉 : 铬粉 = 1 : 1。

[0037] 烧结焊剂均按重量份的配比是 : 萤石 38 ~ 48 份, 大理石 1 ~ 5 份, α -氧化铝 28 ~ 34 份, 锆英砂 1 ~ 4 份, 氟化钠 1 ~ 3 份, 纯钾水玻璃 17 ~ 21 份, 合金粉末 1 ~ 2 份。

[0038] 根据本发明所述技术方案配比, 现列举五个实施例如下表。

[0039]

编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
萤石	44	42	38	43	48
α -氧化铝	30	31	34	30	28
大理石	5	3	1	2	3
锆英砂	1	2	1	4	2
氟化钠	1	2	3	1	1
合金粉末	1	1	2	2	1
纯钾水玻璃	18	19	21	18	17

[0040] 根据上表所述配比将萤石、大理石、 α -氧化铝、锆英砂、氟化钠和合金粉末干混在一起并搅拌均匀, 之后加入纯钾水玻璃进行湿混造粒并搅拌均匀, 将所述湿混造粒放入烘干炉中进行低温烘干, 低温烘干的温度控制在 300°C , 然后再移至高温烧结炉中进行高温烧

结,高温烧结的温度控制在 650 ~ 700℃,高温烧结后经 20 ~ 100 目过筛即可制备出烧结焊剂。

[0041] 上述 5 种烧结焊剂分别与 EQNiCrMo-3 焊带一同使用,在低合金耐热钢 15CrMoR 钢板上进行堆焊试验,15CrMoR 钢板的厚度是 30mm,EQNiCrMo-3 焊带规格为 60×0.5mm。堆焊工艺参考参数见下表。

[0042]

电压/V	电流/A	焊接速度 /(mm/min)	干伸长/mm	搭接量/mm	道间温度/ ℃
26~27	800~850	160	35	6~8	100~150

[0043] 上述 5 种烧结焊剂的焊接工艺性参考结果见下表。

[0044]

编号	焊接稳定性	焊缝成形	脱渣性	生产性
实施例 1	▲	▲	■	●
实施例 2	●	●	●	●
实施例 3	▲	■	●	●
实施例 4	▲	▲	■	●

[0045]

实施例 5	●	■	▲	■
-------	---	---	---	---

[0046] 上表中:●表示良好;▲表示一般;■表示较差。

[0047] 堆焊层化学成分结果见下表。

[0048]

	C	Mn	Si	S	P	Cu	Cr
15CrMoR	0.15	0.54	0.25	0.0046	0.0066	-	-
EQNiCrMo-3	0.015	0.12	0.07	< 0.005	< 0.005	0.008	22.16
实施例 2	0.017	0.35	0.28	< 0.005	< 0.005	< 0.010	21.85
	Nb	Mo	Fe	Ni			
15CrMoR	-	-	余量	-			
EQNiCrMo-3	3.41	9.05	0.33	余量			
实施例 2	3.36	8.88	3.95	余量			

[0049] 堆焊层晶间腐蚀及弯曲试验参考结果见下表。

[0050]

	G28 A 法晶间腐蚀/ (mm/ 月)	腐蚀后弯曲法
焊剂+ EQNiCrMo-3	<0.065	完全无裂纹

[0051] 上述各表充分说明：

[0052] 1) 在原材料选择方面, 尽量选用 S、P 等杂质元素含量较低的原材料, 包括矿物、铁合金和水玻璃, 以减少其向堆焊金属中的过渡, 降低堆焊层开裂的倾向。

[0053] 2) 从熔渣的物理性质考虑, 合理调整萤石、 α -氧化铝、大理石以及氟化钠的配比, 使熔渣具有合适的熔点、粘度以及表面张力, 使堆焊层具有较好的成型性。

[0054] 3) 合理控制烧结焊剂中脱氧物质的比例, 以控制烧结焊剂的氧化性, 在减少堆焊层合金成分烧损的同时, 保证烧结焊剂具有良好的脱渣性。

[0055] 4) 加入一定量的锆英砂, 由于 ZrO_2 在从高温到低温时由于相变体积会发生一定变化, 可提高烧结焊剂的脱渣能力。

[0056] 5) 严格控制熔敷金属中 C、Si 含量。碳和硅主导着熔敷金属中的析出行为, 晶界碳化物及 Laves 相 (富 Si) 的产生是堆焊层晶间腐蚀性能下降的一个重要原因, 因此需要严格控制熔敷金属中的 C、Si 含量。上述各表的试验参考数据表明: C 含量小于 0.03%, Si 含量小于 0.35%, 能明显提高其耐腐蚀性能。

[0057] 综上, 通过本发明制备出的烧结焊剂, 其焊接工艺性良好, 匹配相应焊带施焊, 堆焊层化学成分符合 ASME A5.14 EQNiCrMo-3 的要求。采用 ASTM G28 A 法晶间腐蚀试验结果良好, 腐蚀后进行弯曲试验无裂纹产生, 满足使用要求。