

镍基金属陶瓷激光熔覆层组织及摩擦磨损性能

韩彬¹, 万盛², 张蒙科¹, 王勇¹

(1. 中国石油大学机电工程学院, 山东青岛 266580; 2. 天津华赛尔传热设备有限公司, 天津 301721)

摘要:采用 5 kW 横流 CO₂ 激光器在 45 钢基体上熔覆自制的镍基金属陶瓷涂层, 对熔覆涂层的成型性、物相组成、组织形貌、显微硬度及摩擦磨损性能进行研究。结果表明:激光熔覆层成型良好, 组织细密均匀, 主要为 Ni-Fe 固溶体中分布 Fe₂B, WC, M₇C₃ 型及 M₂₃C₆ 型碳化物。熔覆层靠近基材的组织为发达树枝晶, 中上部为基体组织上分布着大量长条状及少量零散分布的菊花状物质, 但上部晶粒分布的方向性减弱, 晶粒更加细小致密。熔覆层搭接时, 搭接界面存在着生长方向多与结合面相垂直的树枝晶组织过渡区。熔覆层的显微硬度约 600 HV_{0.2}, 沿搭接方向没有明显波动, 其摩擦系数、磨损失重及磨损程度较基体 45 钢明显降低, 耐磨性显著提高。

关键词:激光熔覆; 镍基金属陶瓷; 组织结构; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号: TG 156.99

文献标志码: A

引用格式: 韩彬, 万盛, 张蒙科, 等. 镍基金属陶瓷激光熔覆层组织及摩擦磨损性能 [J]. 中国石油大学学报: 自然科学版, 2015, 39(2): 93-97.

HAN Bin, WAN Sheng, ZHANG Mengke, et al. Wear properties and microstructure of Ni-based cermet layer by laser cladding[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015, 39(2): 93-97.

Wear properties and microstructure of Ni-based cermet layer by laser cladding

HAN Bin¹, WAN Sheng², ZHANG Mengke¹, WANG Yong¹

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Huasaier Heat Transfer Equipment Company Limited in Tianjin, Tianjin 301721, China)

Abstract: Laser cladding of self-made Ni-based ceramic layer was prepared on a 45 steel surface by transverse flow CO₂ laser. The morphology, phase composition, microstructure, micro-hardness and wear properties of the layer were investigated. Results show that the formability of cladding layer is excellent. There are Ni-Fe solid-solution, Fe₂B, WC, M₇C₃ and M₂₃C₆ carbides in the coating. Dendrite is highly developed on the bottom of the cladding layer. In the microstructures of the central and top zone there are plenty of grains with long strip shape, and a few chrysanthemum-like grains are distributed on the substrate, but the grains of the top zone are finer and denser. There is an interface transition region, where coarser dendrites grow in the direction vertical to the bonding interface. The micro-hardness of cladding layer is about 600 HV_{0.2}, and it has no significant fluctuations along the horizontal direction. The friction coefficient, the wear weight loss and the wear degree are significantly reduced compared with 45 steel, and the anti-wear characteristic is remarkably improved.

Keywords: laser cladding; Ni-based cermet; microstructure; micro-hardness; wear resistance

石油石化装备许多关键零部件长期工作在承受重载并伴有腐蚀、摩擦磨损和高温的恶劣环境, 易于过早失效而缩短整套装备的使用寿命。激光表面

改性因具有能量密度高、加热和冷却速度快、非接触加热、加工气氛不受限制等优点在石油石化装备的关键零部件表面改性领域获得广泛关注^[1-2]。激光

收稿日期: 2014-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51179202); 青岛市科技发展指导计划(KJZD-12-44-jch); 中央高校基本科研业务费专项(13CX02073A)

作者简介: 韩彬(1973-), 男, 教授, 博士, 主要从事材料失效与表面改性、新材料连接技术的研究。E-mail: hbzhjh@upc.edu.cn。

熔覆可在低成本的基体材料上制备综合性能良好的涂层,且稀释率小、组织致密、工件变形小、涂层与基体为冶金结合,特别适用于抗摩擦及耐蚀涂层的制备^[3-4]。目前,激光熔覆技术已成为西方发达国家及中国激光加工领域的研究热点^[5],对激光功率、光斑尺寸、扫描速度及熔覆材料添加方式、粉末成分等对熔覆层组织和性能的影响进行了大量研究^[6-8]。镍基碳化物金属陶瓷激光熔覆取得了大量的研究成果^[9-10],但镍基合金在激光快速加热和快速冷却条件下组织结构复杂且容易出现裂纹等缺陷限制了它的应用^[11]。笔者采用大功率 CO₂ 激光器在 45 钢表面搭接熔覆自制的 Ni 基金属陶瓷涂层,并对其形貌、物相组成、组织、显微硬度及摩擦磨损性能进行研究。

1 实验材料与方法

激光熔覆材料为自制的 Ni 基金属陶瓷粉末, Ni 基金属陶瓷的名义成分分别为 C、Cr、Fe、Mn、Mo、Al、Si、B、S、P、Ni、WC、Cr₃C₂; 质量分数分别为 0.55%、13.4%、22.5%、0.10%、0.50%、0.01%、2.3%、1.70%、0.01%、0.01%、41.5%、13%、5%。增强相为 WC 和 Cr₃C₂ 陶瓷颗粒。熔覆前先使用行星式球磨机球磨粉末 30 min,然后在 100 °C 下烘干 1 h,再将其预置于 45 钢基体上,粉末预置厚度约 1 mm。采用 DL-HL-T5000 型横流 CO₂ 激光器熔覆制备镍基金属陶瓷涂层,激光波长为 10.6 μm。熔覆工艺参数:激光功率为 3 500 W,矩形光斑尺寸为 10 mm×1 mm,扫描速度为 100 mm/min。实验基体材料为 45 钢,试样尺寸 45 mm×25 mm×10 mm,多道搭接率为 30%。

采用 PHILIPS APD-10X 射线衍射仪、Nikon EPIPHOT 300 型光学显微镜分析熔覆层的物相成分和显微组织。使用 MH-3 型显微硬度计测试熔覆层

硬度,所加载荷为 200 g,载荷持续时间为 10 s。横向硬度分布测试选取距离基体约 0.2 mm 和 0.5 mm 两个位置,从第一道熔覆层的外侧开始向下一道熔覆层平行移动,显微硬度测试位置示意图 1。利用 MMU-5G 型多功能摩擦磨损实验机进行销-盘式摩擦磨损实验,干摩擦环境,下试样为 Φ43 mm×5 mm 的待测试样,上试样为 Φ4 mm 的 GCr15 销子,硬度为 60 HRC。试验力 100 N,实验转速为 100 r/min,磨损时间为 60 min。摩擦系数由计算机自动采集。采用 Sartorius 型电子天平称量试样的磨损失重,测量精度为 0.1 mg,取 3 次测试结果平均值。

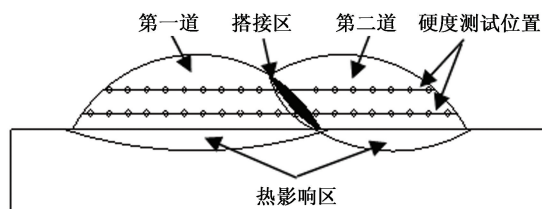


图1 激光搭接熔覆及硬度测试位置示意图

Fig.1 Schematic diagram of laser overlapping cladding and hardness test position

2 实验结果及其分析

2.1 宏观形貌

图2为 Ni 基金属陶瓷搭接熔覆的表面宏观形貌照片。如图2(a)所示,激光熔覆层表面形成一薄层熔渣,可对熔覆层起到良好的保护作用。熔覆层的脱渣性很好,熔覆层冷却后,一般会自然翘起,用钢丝刷等轻轻一刷,表层熔渣会自动剥落。脱渣后熔覆层表面光亮,边缘与基体结合紧密,润湿性良好,如图2(b)所示。两道搭接后熔覆层表面平整,无裂纹、气孔等缺陷。图2(c)为搭接熔覆层的截面全貌,可以发现经过搭接后熔覆层表面非常平整,熔覆层与基体形成冶金结合,组织均匀无气孔等缺陷。

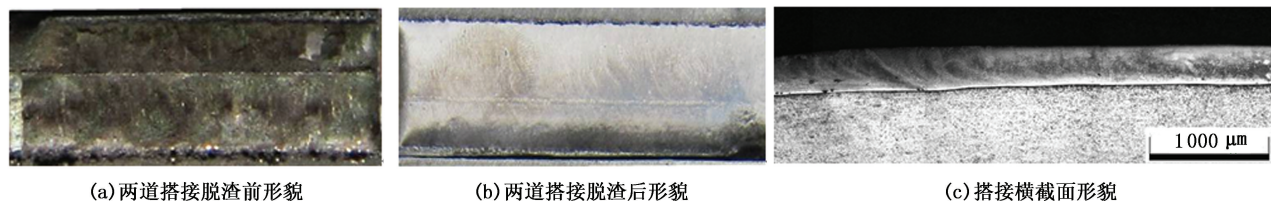


图2 搭接熔覆层宏观形貌

Fig.2 Macro-morphology of layers formed by overlapping cladding

2.2 物相分析

图3为自制 Ni 基金属陶瓷激光熔覆层的 XRD 图谱,经过标定,熔覆层中含有 γ (Fe, Ni), Fe_{0.64}Ni_{0.36}, 低熔点共晶相 Fe₂B、WC、M₇C₃ 型及 M₂₃C₆ 型

碳化物等物相。可以看出,自制 Ni 基金属陶瓷熔覆层中主要为 Fe、Ni 固溶体,而添加的 WC 颗粒在熔覆过程中虽发生烧损和分解,仍残留了一部分。Cr₃C₂ 颗粒在激光熔覆过程中几乎完全溶解而未检

测到。WC 和 Cr_3C_2 陶瓷相的熔解增加了熔池中的 C 含量,并且在之后的冷却凝过程中形成了 M_7C_3 型及 M_{23}C_6 型碳化物。

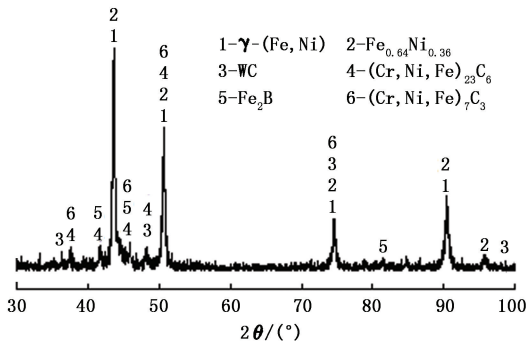


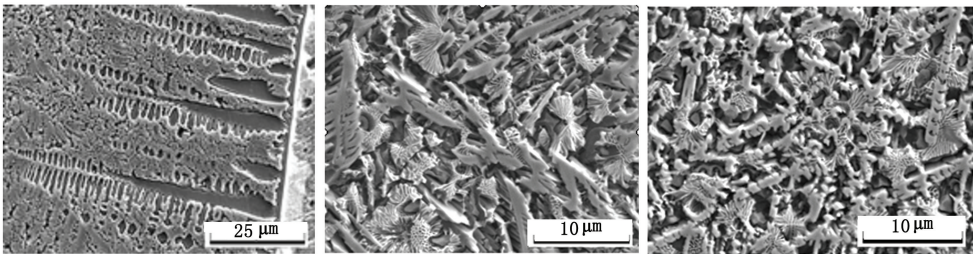
图 3 Ni 基金属陶瓷熔覆层 X 射线衍射图谱
Fig.3 XRD pattern of Ni/WC laser cladding layer

2.3 显微组织

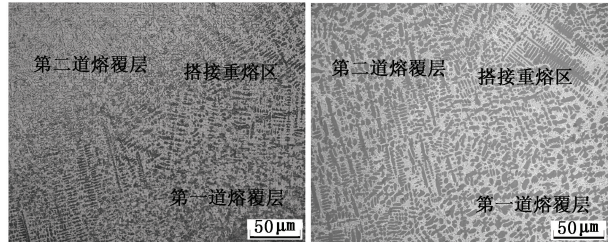
图 4 为 Ni 基金属陶瓷熔覆层横截面底部、中部和顶部的组织形貌。从图 4(a) 可以看出,靠近基材的熔覆层组织为垂直于结合界面生长的树枝晶,长约

50 μm 。从结合界面处存在的白亮带可以看出熔覆层与基体呈冶金结合。如图 4(b) 所示,熔覆层中分布着大量长条状物质及少量零散分布的菊花状组织。熔覆层上部组织与中部相似,但晶粒分布的方向性减弱,晶粒更加细小致密,如图 4(c) 所示。熔覆层上部更趋向于细小致密的等轴晶,等轴晶的形态会随着生长条件变化形成长条形、菱形、多边形等^[12]。搭接率为 30% 的 Ni 基金属陶瓷熔覆层搭接区截面和表面的微观形貌如图 5 所示。由于搭接时存在二次扫描过程,在搭接界面存在一个组织过渡区。第一道熔覆层表面发生重熔与第二道熔池结合,形成了较粗大的树枝晶,且树枝晶的生长方向发生了改变。

搭接熔覆时,第二道熔覆层在搭接区的基体是前一道的一部分激光熔覆层表面,熔池金属与搭接区重熔基体的化学成分和晶体结构完全相同,第一道熔覆层的部分熔化界面成为第二道熔覆层晶粒生长依附的“现成界面”^[8],使晶粒出现了“外延式”生长,具有相同或相近晶格结构与晶粒尺寸。



(a) 熔覆层底部 (b) 熔覆层中部 (c) 熔覆层顶部
图 4 激光熔覆层显微组织
Fig.4 Microstructures of laser cladding layer



(a) 搭接区截面 (b) 搭接区表面
图 5 Ni/WC 激光熔覆层搭接区组织
Fig.5 Microstructure of Ni/WC layers in laser overlapping area

由于扫描速度较慢,重熔深度、熔覆层厚度及冷却速率共同影响界面组织,形成了较粗大的树枝晶组织。搭接界面的枝晶生长方向多与结合界面垂直,晶体取向和热流方向共同决定了晶体生长的方向。

2.4 显微硬度

图 6 为熔覆层显微硬度分布。从图 6(a) 中可

以看出,Ni 基金属陶瓷熔覆层厚度约 0.7 mm,显微硬度达到 600 $\text{HV}_{0.2}$,约为基体材料的 3 倍,显微硬度的最大值出现在距表面约 200 μm 处。搭接熔覆层横向硬度分布如图 6(b) 所示,可以发现,其硬度分布均匀,硬度波动在 50 $\text{HV}_{0.2}$ 之间,熔覆层搭接区组织变化并没有引起硬度的显著波动。

熔覆层的显微硬度与材料的成分和显微组织密切相关。合金粉末激光熔融后,Fe 固溶于 Ni 晶格中形成固溶体 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$,Ni、Cr、W 之间也形成了以固溶体为基的中间相,对晶体有明显的固溶强化效果;熔覆层中除未分解的 WC 颗粒外,还原态合成了大量的 M_7C_3 型及 M_{23}C_6 型碳化物,并以一定形态分布在固溶体基体上,起到弥散强化的作用;激光熔覆快速凝固得到的组织细小致密,且比较均匀,使涂层具有较高的硬度。

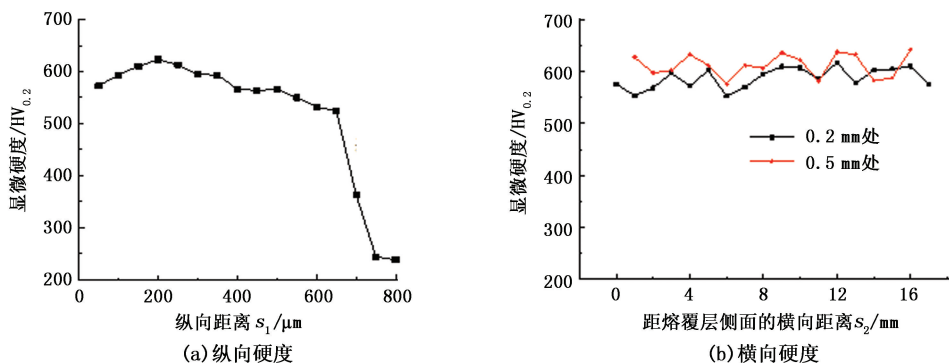


图 6 Ni/WC 激光熔覆层的硬度分布

Fig. 6 Micro-hardness distribution curves of Ni/WC laser cladding layer

2.5 摩擦磨损性能

图 7 为 Ni 基金属陶瓷熔覆层和基体 45 钢的摩擦系数随时间变化的关系曲线。结果显示,两者在摩擦开始时摩擦系数很小,在几分钟内摩擦系数迅速升高,最后达到稳定摩擦阶段。无论在最初摩擦系数上升过程还是在稳定摩擦阶段, Ni 基金属陶瓷熔覆层的摩擦系数均小于基体 45 钢,最后稳定在 0.75 左右,较基体明显降低。图 8 为磨损试验 1 h 后, Ni 基金属陶瓷激光熔覆层和 45 钢表面磨损失重对比图。由图 8 可以看出,相同的磨损条件下,熔覆层的磨损失重较基体降低约 50%,且其对磨件与 45 钢基体对磨件的磨损失重相比并没有明显增加,耐磨性显著提高,这说明虽然 Ni 基陶瓷熔覆层硬度增高,但没有导致对磨件的严重磨损。

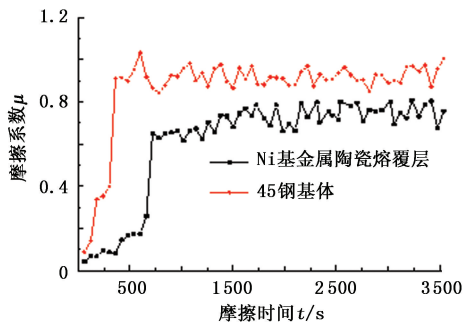


图 7 摩擦系数曲线

Fig. 7 Friction coefficient curves

图 9 分别为 45 钢和熔覆层的磨损形貌。45 钢硬度低,耐磨性差,表面磨损较严重,存在严重的划痕和剥落。激光熔覆层表面磨损较轻,发生少量剥落,几乎没有划痕。在干摩擦条件下,材料的耐磨性通常与其表面硬度有关,即材料的硬度越高,耐磨性越好。由于激光熔覆层组织细密均匀,在 γ -(Fe, Ni) 基体上分布着硬质点的 M_7C_3 型及 $M_{23}C_6$ 型碳化物和 WC 颗粒。一方面要使熔覆层硬度提高,在摩擦过程中必须克服这些硬质点颗粒的阻碍,需要

更多摩擦功,所以熔覆层的磨损失重明显减少;另一方面在磨损过程中,颗粒增强相可阻碍基体的塑性变形,并阻碍了磨痕的发展,从而显著提高了熔覆层的耐磨性。

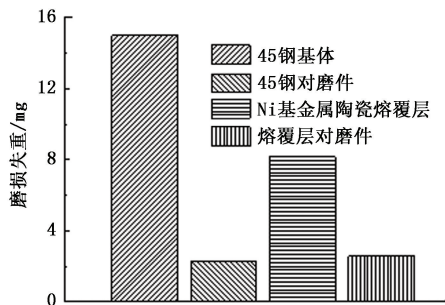


图 8 磨损失重对比图

Fig. 8 Weight losses of Ni/WC laser cladding layer and 45 steel

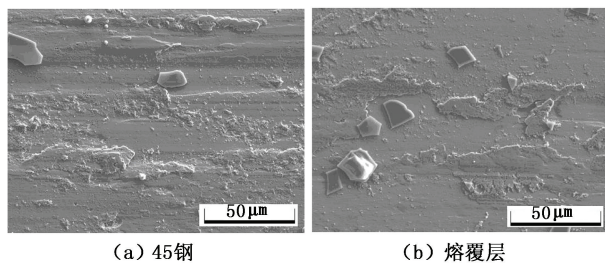


图 9 磨损形貌

Fig. 9 Wear morphologies

3 结 论

(1) 自制的 Ni 基金属陶瓷激光搭接熔覆层脱渣性好、表面平整、无裂纹。熔覆层组织细密均匀,主要为 Fe-Ni 固溶体中分布 Fe_2B , WC, M_7C_3 型及 $M_{23}C_6$ 型碳化物等物相。

(2) 熔覆层靠近基材的组织为长约 $50\mu m$ 垂直于结合界面生长的树枝晶。熔覆层中分布着大量长条状物质及少量零散分布的菊花状组织。熔覆层

上部组织与中部相似,但晶粒分布的方向性减弱,晶粒更加细小致密。熔覆层搭接时,搭接界面存在一个生长方向多与结合面相垂直的树枝晶组织过渡区。

(3)熔覆层的显微硬度在 $600\text{ HV}_{0.2}$ 左右,约为基体材料的3倍,显微硬度的最大值出现在距表面约 $200\text{ }\mu\text{m}$ 处,熔覆层搭接区组织变化并没有引起硬度的显著波动。

(4)在干摩擦条件下,Ni基金属陶瓷熔覆层的摩擦系数约为0.75,较45钢基体减小了16.7%,相同时间内熔覆层的磨损失重仅为基体的1/5。熔覆层表面磨损较轻,其耐磨性显著提高。

参考文献:

- [1] 崔爱永,胡芳友,薛祖峰,等. “石油钻杆损伤”激光改性再制造修复研究[J]. 应用激光,2013,33(5):482-486.
CUI Aiyong, HU Fangyou, XUE Zufeng, et al. Research on laser modified refabrication repair of petroleum drill pipe damage[J]. Applied Laser, 2013,33(5):482-486.
- [2] 韩彬,张哲,王勇,等. 42CrMo 钢泵筒内壁激光相变硬化组织模拟[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2012,36(4):149-154.
HAN Bin, ZHANG Zhe, WANG Yong, et al. Numerical simulation of microstructure on laser transformation hardening on inner wall of 42CrMo pump barrel[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2012,36(4):149-154.
- [3] 袁庆龙,冯旭东,曹晶晶,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 材料导报,2010,24(2):112-116.
YUAN Qinglong, FENG Xudong, CAO Jingjing, et al. Research progress in laser cladding technology[J]. Materials Review, 2010,24(2):112-116.
- [4] VOLOVITCH P, MASSE J E, et al. Microstructure and corrosion resistance of magnesium alloy ZE41 with laser surface cladding by Al-Si powder[J]. Surface Coating Technology, 2008,202:4901.
- [5] 钟敏霖,刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点[J]. 中国激光,2008,35(11):1653-1659.
ZHONG Minlin, LIU Wenjin. Leading areas and hot topics on global laser materials processing research[J]. Chinese Journal of Lasers, 2008,35(11):1653-1659.
- [6] AMIRREZA F, FARSHID M G, SABBAGHZADEH J. Effects of pulse duration and overlapping factor on melting ratio in preplaced pulsed Nd:YAG laser cladding[J]. Optic Laser Technol, 2012:1-8.
- [7] 张平,原津平,孙磊,等. Mo元素对NiCrBSi合金激光熔覆层开裂敏感性的影响[J]. 焊接学报,2009,30(2):62-70.
ZHANG Ping, YUAN Jinping, SUN Lei, et al. Effect of molybdenum on crack sensibilities of laser clad NiCrBSi alloy coatings[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009,30(2):62-70.
- [8] 黄风晓,江中浩,刘喜明. 激光熔覆工艺参数对横向搭接熔覆层结合界面组织的影响[J]. 光学精密工程,2011,19(2):316-322.
HUANG Fengxiao, JIANG Zhonghao, LIU Ximing. Effects of parameters on microstructure of bonding interface formed by overlapping laser cladding[J]. Optics and Precision Engineering, 2011,19(2):316-322.
- [9] GUO Chun, ZHOU Jiansong, CHEN Jianmin, et al. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings[J]. Wear, 2011,270(7/8):492-498.
- [10] 陈华,宫文彪,刘睿,等. 激光熔覆镍基合金的耐磨耐腐蚀性研究[J]. 金属热处理,2001,3:25-27.
CHEN Hua, GONG Wenbiao, LIU Rui, et al. Study on wear resistance and corrosion resistance of laser cladding nickel based alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2001,3:25-27.
- [11] 曹亚男,张艳梅,揭晓华,等. 钢表面激光熔覆镍基合金涂层裂纹控制的研究[J]. 材料热处理技术,2012,41(18):133-136.
CAO Yanan, ZHANG Yanmei, JIE Xiaohua, et al. Study on control of crack in laser cladding Ni-based coating on steel[J]. Material & Heat Treatment, 2012,41(18):133-136.
- [12] 袁晓敏,龚佑品,何宜柱. TiB_2 对Ni基金属陶瓷激光熔覆层组织与性能的影响[J]. 焊接学报,2007,28(5):41-44.
YUAN Xiaomin, GONG Youpin, HE Yizhu. Effect of TiB_2 on microstructure and properties of Ni-based alloy coating by laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007,28(5):41-44.

(编辑 沈玉英)