

45 钢表面 Ni_{20} 合金激光熔覆层的组织及抗高温氧化性能

曹艳, 李涌泉, 褚芳芳

(西安航空技术高等专科学校 航空工程系, 西安 710077)

[摘要] 利用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 Ni_{20} 合金熔覆层, 研究了涂层的相组成、组织结构及抗高温氧化性能。结果表明: 熔覆层与基体形成了良好的冶金结合; 熔覆层组织具有定向凝固特征, 且晶粒生长方向垂直于界面, 主要由 CrNiFeC , Fe_3Ni_2 , Ni_3Cr_2 等相组成; Ni_{20} 合金熔覆层在高温氧化时形成了致密的氧化膜, 因而提高了基体材料的抗高温氧化性能。

[关键词] 激光熔覆; Ni 基合金; 硬度; 高温氧化

[中图分类号] TG156.99; TG174.45

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)03-0054-04

Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Laser Cladding Ni_{20} Alloy on 45 Steel

CAO Yan, LI Yong-quan, CHU Fang-fang

(Aerospace Engineering Department, Xi'an Aerotechnical College, Xi'an 710077, China)

[Abstract] Ni_{20} alloy cladding was prepared on the 45 steel by laser cladding technology. The phase structure, structure and high temperature oxidation resistance of cladding were studied. The result shows that the metallurgical bonding between the coatings and the substrates is excellent; The cladding structure has rapid directional solidification, the growth direction of grain is perpendicular to the interface, the coating are mainly built up by CrNiFeC , Fe_3Ni_2 , Ni_3Cr_2 . Dense oxide film are formed when Ni_{20} alloy cladding layer in high-temperature oxidation, which improves high temperature oxidation resistance.

[Key words] laser cladding; Ni-based alloy; hardness; high temperature oxidation

工件的氧化和磨损总是从表面开始的, 表面失效往往会导致整个零件损坏。激光束所产生的高温能将两种或两种以上金属瞬间熔化, 形成与基体成分不同的熔覆层, 从而改善材料的表面性能, 以此达到既节省贵金属, 又提高材料表面性能的目的^[1]。激光表面改性技术已成为表面工程的前沿课题之一, 广泛应用于金属间化合物基复合涂层的制备^[2-3]。

Ni 基合金具有较高的硬度与良好的耐磨性、耐腐蚀性, 在提高零件性能方面已获得了广泛应用^[4-5]。文中采用 Ni_{20} 粉末, 利用激光熔覆技术在 45 钢表面制备 Ni_{20} 合金复合涂层, 并研究了熔覆层的组织成分及抗高温氧化性能。

(纯度 $\geq 99.9\%$), 按质量比 3 : 17 混合而成。

熔覆实验采用 ROFIN-SINAR 5 kW 横流 CO_2 激光器, 为防止熔覆层氧化, 熔覆时吹 Ar 气保护熔池。工艺参数为: 激光输出功率 2.60 kW, 扫描速率 300 mm/min, 光斑直径 2 mm, 搭接率 50%, 送粉量 12 g/min。

垂直于扫描方向切取试样, 用砂纸打磨抛光后, 分析组织及成分。用 X-Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪鉴定物相, Co 靶, 连续扫描。高温氧化试验在 DRZ-9 调节式温控节能炉(沈阳市节能电炉厂)内进行, 实验温度为 800 $^{\circ}\text{C}$, 氧化时间为 10 h。结合扫描电镜观察的氧化膜组成和形貌, 分析氧化机理。

1 实验

基材为 45 钢, 试样尺寸为 40 mm \times 35 mm \times 15 mm。熔覆材料由 Cr 粉(纯度 $\geq 99.9\%$)和 Ni_{20} 粉末

2 结果与讨论

2.1 熔覆层的相及组织

激光熔覆层截面形貌图(见图 1)显示, 熔覆层组

[收稿日期] 2012-03-13; **[修回日期]** 2012-04-23

[作者简介] 曹艳(1967—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为材料表面防护。

织致密、均匀,与基体之间存在一条白亮带。靠近熔合区的熔池底部与基体呈良好的冶金结合,其组织为垂直于基体表面外延生长的树枝晶,有较为明显的方向性。这是由于在熔覆过程中,熔池的温度很高,与基体存在温差,由此形成正温度梯度,提供了获得定向凝固组织的外部条件^[6]。随着固/液界面向熔池顶部推进,温度梯度减小,结晶前沿出现溶质富集造成的成分过冷度增大,同时熔池在表面张力梯度的影响下流动,使一些杂质上浮成为异质形核核心,提高了熔池顶层形核率,因此熔覆层的表面及近表面都是以细小树枝晶和部分等轴晶为主的组织^[7]。图 2 为熔覆层元素线扫描分布图,分析发现,激光熔覆过程中由于存在熔池的对流,基体元素上浮,熔覆层成分发生改变,XRD 分析(见图 3)表明,熔覆层主要由 CrNiFeC, Fe₃Ni₂, Ni₃Cr₂ 等相组成。

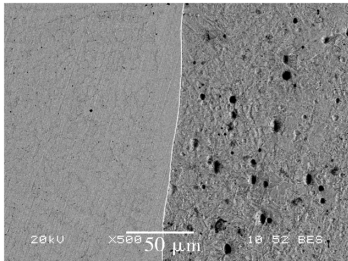


图 1 熔覆层截面组织

Fig. 1 Microstructure of cladding

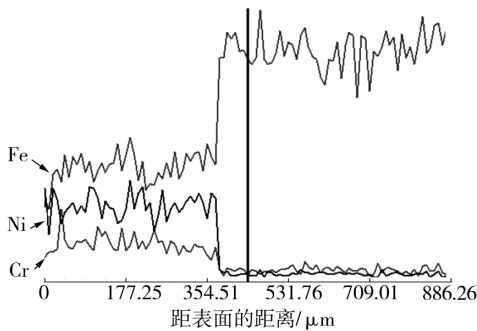


图 2 熔覆层横截面的成分分布

Fig. 2 Concentration profiles of the major elements in cladding cross section

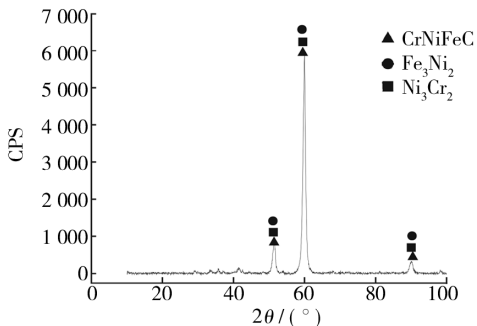


图 3 熔覆层 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD result of cladding

2.2 熔覆层硬度

熔覆层沿纵截面的显微硬度分布如图 4 所示,分别给出了熔覆层(0~0.6 mm)、热影响区(0.6~0.8 mm)、基体的显微硬度。曲线表明, Ni₂₀ 合金熔覆层的硬度较基体得到大幅提高,达到 361HK0.3,是基体的 1.38 倍。

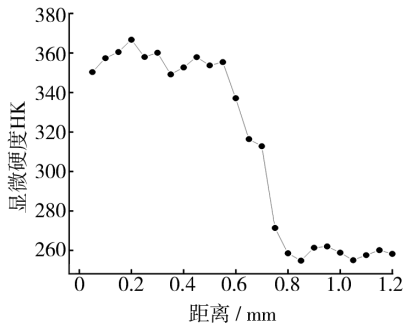


图 4 熔覆层截面显微硬度

Fig. 4 Microhardness of cladding cross section

2.3 抗高温氧化性能

45 钢基体与 Ni₂₀ 合金熔覆层经高温氧化后的形貌见图 5。图 5a 和 b 显示, 45 钢氧化层发生脱层, 并大面积脱落。图 5d 显示, 激光熔覆层在 800 °C 高温氧化 10 h 后, 仍然整齐、光滑, 无开裂及脱落现象。这是由于温度超过 570 °C 时, 氧化膜内层生成了 FeO, 整个氧化皮从内到外由 FeO, Fe₃O₄ 和 Fe₂O₃ 三种氧化物组成, FeO 是 P 型半导体, 而且结构疏松, 具有高浓度的 Fe²⁺ 空位, 致使 Fe²⁺ 快速扩散和氧化物迅速生长, 其抗氧化性急剧下降, 同时生成的氧化物总体积与基体体积比大于 2, 因此氧化和脱皮严重; 而 Ni₂₀ 合金熔覆层含有大量的 Cr, Ni 元素, 在高温下能生成 Cr₂O₃, NiO 及尖晶石结构的 NiCr₂O₄, 由于 Cr₂O₃ 及

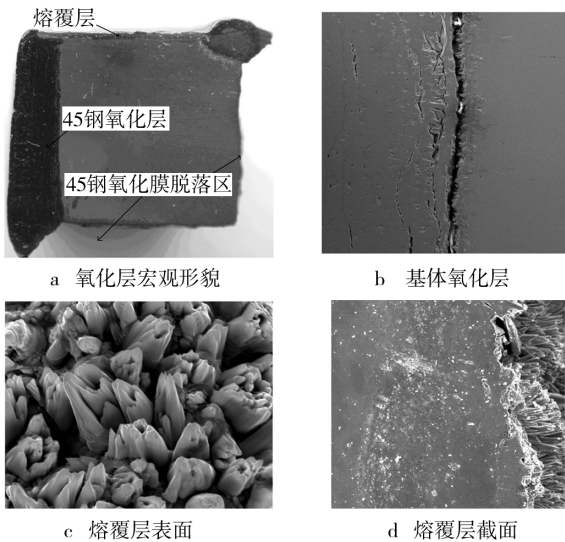


图 5 高温氧化形貌照片

Fig. 5 SEM of high temperature oxidation

NiCr₂O₄ 氧化膜致密,阻止了氧元素的扩散^[8-10],因此能有效提高 45 钢的抗高温氧化性能。

3 结论

1) 熔覆层与基体形成良好的冶金结合,其组织具有定向凝固特征,且晶粒生长方向垂直于界面,熔覆层主要由 CrNiFeC, Fe₃Ni₂, Ni₃Cr₂ 等相组成。

2) Ni₂₀ 合金激光熔覆层硬度较基体有大幅提高,是基体的 1.38 倍。

3) 高温氧化研究表明, Ni₂₀ 合金激光熔覆层在 800 °C 下能生成 Cr₂O₃ 及 NiCr₂O₄ 氧化膜。

[参 考 文 献]

- [1] 樊丁,付锐,张建斌,等. 激光熔覆原位自生 TiC 增强 Ni₃(Si,Ti)金属间化合物复合涂层研究[J]. 兰州理工大学学报,2004,30(6):16—18.
- [2] PRZYBYOWICZ J, KUSINSKI J. Structure of Laser

Cladded Tungsten Carbide Composite Coatings [J]. Material Processing Technology, 2001, 109(1/2): 154—160.

- [3] LI Y X, LIU Y, GENG H Y, et al. Synthesis and Cladding of Ni₃Al Intermetallic on Steel Substrate by Laser Controlled Reactive Synthesis [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 171(3): 405—410.
- [4] 李养良,罗红梅,王利,等. 45 钢多道搭接激光熔覆层的组织与性能[J]. 材料热处理技术, 2009(2): 68—69.
- [5] 李养良,魏健宁,马明亮,等. TC4 合金表面 WC-12Co 激光熔覆层的组织研究[J]. 热加工工艺, 2005(4): 4—6.
- [6] 冯莉萍,林鑫,陈大融,等. 材料对激光多层涂覆定向凝固显微组织的影响[J]. 航空材料学报, 2004(2): 7—10.
- [7] 陈浩,刘传云,潘春旭,等. 激光熔覆钴基合金的凝固组织特征及性能研究[J]. 金属热处理, 2001, 26(12): 10—13.
- [8] 李涌泉,谢发勤,周俊,等. DZ125 高温合金表面激光熔覆 Co 基合金的组织 and 冲蚀性能研究[J]. 摩擦学学报, 2010(1): 38—41.
- [9] 张小彬,臧晨峰,刘常升. 20# 钢激光熔覆-重熔 Ni 基涂层及其高温磨损行为[J]. 表面技术, 2010(1): 1—4.
- [10] 赵德孜. 海洋环境下燃气轮机涡轮叶片的热腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2011(5): 100—103.

(上接第 39 页)

显。由于腐蚀过程中生成了硫化物,其 PBR 值较大,进一步促进了腐蚀产物的剥落。

[参 考 文 献]

- [1] ZHANG Du-qing, LIU Guang-ming, ZHAO Guo-qun, et al. Cyclic Oxidation of Fe-9Cr-1Mo Steel in Water Vapor Atmosphere[J]. J Cent Univ Technol, 2009, 16(4): 535—540.
- [2] SAUNDERS S R J, MONTEIRO M, RIZZO F. The Oxidation Behaviour of Metals and Alloys at High Temperatures in Atmospheres Containing Water Vapour: a Review[J]. Progress in Materials Science, 2008, 53(5): 775—837.
- [3] SUNDARARAJAN T, KURODA S, KAWAKITA J, et al. High Temperature Corrosion of Nanoceria Coated 9Cr-1Mo Ferritic Steel in Air and Steam[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2124—2130.
- [4] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [5] 李美栓. 金属的高温腐蚀[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [6] 徐滨士,刘世参,张振学,等. 电站锅炉水冷壁管道热腐蚀及高速电弧喷涂防护新技术[J]. 中国电力, 2000(3): 13—16.
- [7] 杨华春,谢道原,张林,等. 超超临界锅炉用 TP310HCbN 奥氏体不锈钢耐热钢管化学成分探讨分析[J]. 发电设备,

2009, 23(2): 122—131.

- [8] 张都清,刘光明,赵国群,等. T91 钢热浸镀铝及其在水蒸汽中的循环腐蚀行为[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2009, 40(4): 956—962.
- [9] 刘乃勇,张都清,刘光明,等. T91 钢表面 Ni 和 Ni/CeO₂ 镀层的氧化行为研究[J]. 失效分析与预防, 2010, 5(2): 70—74.
- [10] 乐有树,刘敏,李建雄,等. Cr₃C₂-NiCr 涂层的工程化应用研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2010, 39(z1): 448—450.
- [11] SIDHU H S, SIDHUB S, PRAKASH S, et al. Mechanical and Microstructural Properties of HVOF Sprayed WC-Co and Cr₃C₂-NiCr Coatings on the Boiler Tube Steels Using LPG as the Fuel Gas[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 171(1): 77—82.
- [12] 刘晓亮,马海涛,王来,等. Fe-Cr 合金预氧化涂覆 KCl 盐膜的热腐蚀行为[J]. 材料保护, 2009, 42(9): 3—4.
- [13] 郭贵芬,马海涛. Fe, Cr, Ni 及其氧化物在 NaCl, KCl 熔盐中的腐蚀及机理[D]. 大连: 大连理工大学, 2005.
- [14] 常晓亮,王旭,王兰芳,等. 316L 不锈钢在熔融 LiCl-3% Li₂O 中的腐蚀行为[J]. 机械工程材料, 2007, 31(4): 3—4.
- [15] KOFSTAD P. High Temperature Corrosion[M]. London and New York: Elsevier Applied Science, 1988.
- [16] 缪筱玲,汪元奎,刘光明,等. P91 钢亚音速喷涂 NiCr/Cr₃C₂ 涂层的热腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 25—28.
- [17] 赵德孜. 海洋环境下燃气轮机涡轮叶片的热腐蚀与防护[J]. 装备环境工程, 2011(5): 100.