

铌对 Ni60 激光熔覆层显微组织及耐磨性能的影响

吴文涛, 张 洋, 宋博瀚

(石家庄铁道大学 材料科学与工程学院, 河北 石家庄 050043)

摘要:采用激光熔覆送粉法制备了 Ni60 合金及铌修正的 Ni60 合金激光熔覆层。采用扫描电子显微镜、能谱、电子背散射衍射技术及磨损试验研究了铌对复合熔覆层显微组织、相成分及耐磨性能的影响。结果表明,加入铌后提供了富铌的形核剂,减少了 CrB 沉淀相的结构尺寸。熔覆层中 Cr_7C_3 的生长被抑制,降低了熔覆层中粗大碳化物相的比例。与纯的 Ni60 合金熔覆层相比,铌修正的复合熔覆层显微硬度下降了 33%,但是铌修正的复合熔覆层的耐磨性能却提高了 5 倍。

关键词:激光熔覆;镍基合金;碳化铌;耐磨性

中图分类号:TN249 **文献标志码:**A **文章编号:**2095-0373(2017)02-0105-06

0 引言

镍基合金如 Ni60 具有优良的耐腐蚀性、耐磨性,在工程中有广泛的应用前景,可以用于对零件的表面如轴及轧辊等进行修复及改性^[1-2]。在众多表面改性技术中,激光熔覆技术由于具有热输入量低、变形小等明显的优势,近年来已经成功地用来制备镍基合金熔覆层^[3-4]。然而,在激光熔覆 Ni60 合金的凝固过程中及随后快速冷却时,熔覆层中产生了几百兆帕的拉应力,这些拉应力作用于低韧性的熔覆层中,会使熔覆层开裂且裂纹快速扩展,限制了激光熔覆镍基合金的实际应用。解决激光熔覆镍基合金的开裂问题可以从减少熔覆层中的拉应力和提高熔覆层合金的韧性两个方面入手。如在激光熔覆时采取预热或采用感应加热辅助激光熔覆等措施都可以减轻熔覆层中的拉应力^[5]。提高熔覆层金属韧性的主要措施是在 Ni60 合金中添加前过渡金属如 Ti、Ta、V 等^[6],改变镍基合金的相成分、细化微观结构以改善性能,这种措施从实际应用的角度更具有吸引力。Nb 元素可以在激光熔覆过程中与 C 反应生成 NbC 颗粒,该颗粒具有高熔点、高硬度及化学稳定性好等优点^[7]。并且 NbC 的密度为 7.79 g/cm^3 ,非常接近镍基合金的密度,有利于其在镍基合金中的弥散分布,因此将 Nb 元素加入到激光熔覆的镍基合金中提高熔覆层的韧性和耐磨性是一种非常有吸引力的方法。成阳等人^[8]通过加入 Nb 元素、C 元素及 Ni 基合金,在 42CrMo 基体上制备了不同铌含量厚度为 0.8 mm 的镍基合金激光熔覆层。认为当铌质量分数为 10% 时,组织明显细化且显微硬度最高,为不含铌的镍基合金熔覆层的两倍。Hemmati 等人^[9]选择了 Nb 作为 Ni-Cr-B-Si-C 合金的细化元素,发现加入质量百分数为 4% 的 Nb 后,能显著细化镍基合金的沉淀相,且硬度基本保持不变,但熔覆层中的开裂倾向并没有显著缓解。本文采用激光熔覆的方法在 45 钢表面制备了两层多道的 Ni60 熔覆层及含铌质量百分比为 6% 的 Ni 基熔覆层,熔覆层中稀释率固定在 5%~15%,消除了熔覆层中因稀释率不同造成的铁含量对熔覆层组织和性能的影响。只评估 Nb 元素的加入对 Ni60 微观组织结构的影响,尤其是对微观结构细化及相组成变化的影响,并分析了微观结构细化对熔覆层显微硬度和耐磨性能的影响规律。

收稿日期:2016-05-06 责任编辑:刘宪福 DOI:10.13319/j.cnki.sjztdxxb.2017.02.19

基金项目:河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2015038);全国大学生创新创业计划项目资助

作者简介:吴文涛,男,研究方向为金属材料的激光熔覆。E-mail:15230198191@163.com

通讯作者:张洋(1980—),女,博士,讲师,研究方向为金属材料的激光熔覆及焊接。E-mail:zhangyanghit@163.com

吴文涛,张洋,宋博瀚.铌对 Ni60 激光熔覆层显微组织及耐磨性能的影响[J].石家庄铁道大学学报:自然科学版,2017,30(2):105-110.

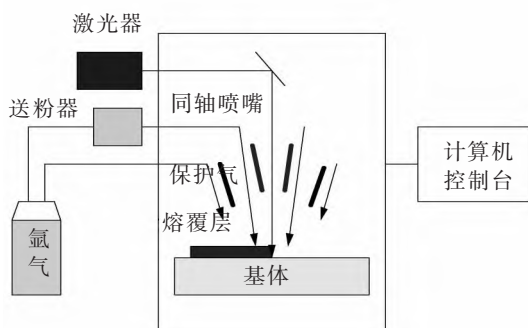
1 试验材料与方法

本文采用 45 钢作为激光熔覆试验用基体材料,试样尺寸为 $200\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,熔覆前基体材料表面经砂纸打磨并用丙酮清洗。熔覆材料为 Ni60 合金粉末,其化学成分(质量分数,%)为 Cr15.5, Fe15, Si4, B3.5, C0.8, 余量为 Ni, 纯度大于 99%, 粉末直径为 $50\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 。添加的合金为纯铌粉末, 纯度大于 99.99%, 粉末直径约为 $50\text{ }\mu\text{m}$, 加入质量百分比为 $0\%\sim 10\%$, 在实验前, 将粉末放入混粉器中混合 4 h, 待其混合均匀后在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干 0.5 h。对得到的熔覆层进行摩擦磨损试验, 磨损时间为 20 min, 每组工艺重复 5 次, 得到的结果如表 1 所示, 发现加入质量百分数为 6% 的铌时, 熔覆层的耐磨性最好, 因此本文中只讨论不加铌和加入质量百分数为 6% 的铌时熔覆层的组织和性能结果。

表 1 不同铌含量激光熔覆层的磨损质量损失

Nb 含量/(wt%)	0	2	4	6	8	10
平均磨损量/g	0.050	0.027	0.033	0.012	0.016	0.013

激光熔覆系统由 YLS-4000 型 4 kW 光纤激光器、YC52 型 4 路同轴送粉熔覆头、DPSF-2 多筒送粉器及 KR30-3HA 高精度机器人系统等部分组成, 试验装置示意图如图 1 所示。试验在 45 钢表面沉积 2 层 8 道搭接率为 33% 的 Ni60 和加入质量百分数为 6% Nb 的镍基熔覆层, 熔覆层厚度约为 $1.8\sim 2.2\text{ mm}$ 。所采用的工艺参数分别为, 激光输出功率为 1 100 W, 扫描速度为 3 mm/s , 送粉速率为 20.0 g/min 。试验用保护气体和送粉气体均为氩气, 气流量分别为 10 L/min 和 5 L/min , 主要目的是隔离空气, 保护熔池不被氧化。



(a) 试验装置示意图



(b) 试验装置实物图

图 1 激光熔覆制造系统示意图及试验装置图

试验后将熔覆试样切割成不同尺寸的试验样品, 并进行研磨抛光和腐蚀处理, 抛光剂分别为 $9\text{ }\mu\text{m}$, $3\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ 的金刚石及 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 的氧化铝, 腐蚀液为 7 mL HF , 3 mL HNO_3 和 $5\text{ mL H}_2\text{O}$ 的混合溶液。采用扫描电子显微镜(ULTRA 55)观察熔覆层组织形貌, 并使用能谱仪(X-MAX50)测定化学成分。利用电子背散射衍射仪(NordlysMax2)对熔覆层进行物相结构分析。采用 Empyrean 型 X 射线衍射仪(钴靶 K_α 射线)对熔覆层进行物相分析, 电压 35 kV, 电流 50 mA, 衍射范围 $20^\circ\sim 100^\circ$, 扫描速度 $1^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用显微硬度计(HVS-1000A)沿厚度方向测定熔覆层的显微硬度值, 所用载荷为 500 g, 加载时间 10 s, 每个部位测量 3 次取平均值。采用 MG-2000 型滑动磨损试验机进行摩擦磨损试验, 试验采用销-环滑动摩擦方式, 施加 300 N 的压力, 磨损盘转速 300 r/min , 对磨盘材料为淬火态 GCr12, 表面硬度 HRC60。每一次摩擦磨损试验后, 试样用超声波清洗, 称量试件失重以计算其质量损失, 每个工艺及测试条件下试验重复 5 次取平均值。

2 试验结果及讨论

2.1 铌对熔覆层微观组织和相组成的影响

图 2 为 Ni60 激光熔覆层及加铌质量百分比为 6% 的镍基合金激光熔覆层的 XRD 谱线图。由图 2(a) 可知 Ni60 激光熔覆层的主要组成相为 Ni 基体相、CrB 相、 Cr_7C_3 相及 Cr_{23}C_6 相。而加入了质量百分数为

6% 的铌元素后, 熔覆层中主要由 Ni 基体相、CrB 相、NbC 相及 Cr_2B 相等组成。

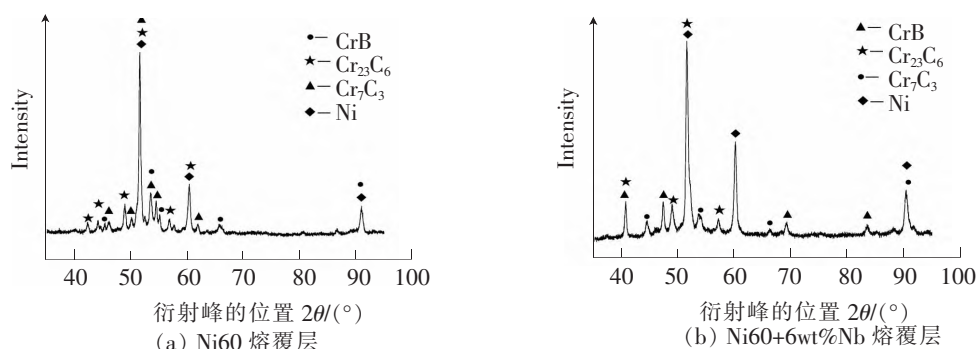


图 2 不同熔覆层的 XRD 谱

图 3 为 Ni60 合金及加铌质量百分比为 6% 的镍基合金激光熔覆层中上部显微组织形貌。由图 3 可知, Ni60 合金的激光熔覆层主要组织有 4 种: 胞状树枝晶组织为镍固溶体, 网状共晶组织及析出相 S1、S2, S1 为黑色不规则块状析出相, 尺寸在 $5\sim 10\ \mu\text{m}$, S2 为灰色树枝状析出相, 宽度为 $2\ \mu\text{m}$, 长径比约为 $1:10$ 。在 Ni60 中加入质量百分比为 6% 的铌, 对该粉末进行激光熔覆试验, 观察其熔覆层的组织, 发现析出相的形态和尺寸有了很大的改变, 主要包含两种析出相: 其中 S3 为白色块状析出相, 尺寸在 $2\ \mu\text{m}$ 左右, 黑色放射状析出相 S4 以白色块状析出相 S3 为中心向四周生长, 两种析出相整体尺寸小于 $4\ \mu\text{m}$ 。

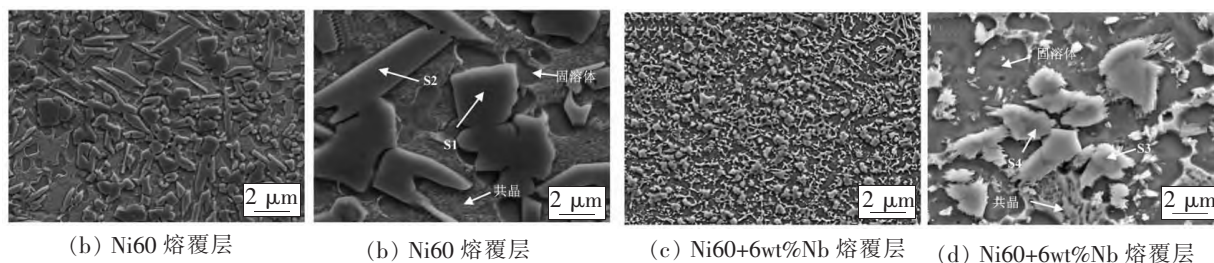


图 3 熔覆层中部形貌的扫描电镜照片

为了确定 S1~S4 这 4 种析出相的相组成, 对其进行了能谱分析及电子背散射衍射试验, 试验结果分别如表 2 及图 4 所示。为了增加能谱分析的准确性, 实验中选择尺寸大于 $1\ \mu\text{m}$ 的相进行能谱分析。由能谱分析可知, S1 相的主要组成元素为 Cr 和 B, 以及少量的 Ni、Fe、C, 是一种硼化铬析出相。灰色树枝状析出相中主要含有较多的 Cr、C, 以及少量的 Ni、Fe, 是一种碳化铬析出相。为了确定熔覆层中 S1 和 S2 析出相的具体相组成, 根据能谱分析所测得的元素组成并采用 EBSD 对相结构进行确定。由 EBSD 图可直观的看出, 熔覆层中的 S1 在 EBSD 图片中呈粉色块状, 如图 4(a) 所示为多晶 CrB, S2 析出相如图 4(a) 绿色结构所示, 为单晶 Cr_7C_3 。对加质量百分比为 6% 的 Nb 的激光熔覆层中析出相进行能谱分析可知, 熔覆层中的白色不规则块状析出相 S3 中含有较多的 Nb 和 C, 以及少量的 Ni、Fe 等元素, 推测是一种铌的碳化物析出相。黑色放射状析出相 S4 中含有较多的 Cr 和 B, 以及少量的 Ni、Fe、Nb, 推测是一种铬的硼化物析出相。结合 EBSD 结果可知, S3 相存在于整体析出相的中心位置, 在图 4(b) 中呈黄色, 是 NbC, S4 相呈放射状, 依附于 NbC 向四周生长, 在图 4(b) 中呈粉色为 CrB 结构。

表 2 Ni60 及 Ni60+6wt%Nb 熔覆层成分能谱分析 (质量百分数, %)

相成分	Ni	Fe	Si	Cr	B	C	Nb
S1	2.34	3.91	0.04	69.93	18.61	5.17	—
S2	5.16	1.97	0.25	75.37	0.02	17.23	—
S3	17.33	5.26	0.68	6.92	0.00	5.78	64.03
S4	5.06	2.84	0.36	57.83	3.18	2.95	27.78

由以上分析可知, 在激光熔覆的过程中, Ni60 合金粉末、添加的 Nb 粉末和 45 号钢基体, 经过能量密度极高的激光辐射, 完全熔化进入熔池中。由于 Nb 是强碳化物形成元素, 且 NbC 的熔点高达 $3\ 600\ ^\circ\text{C}$,

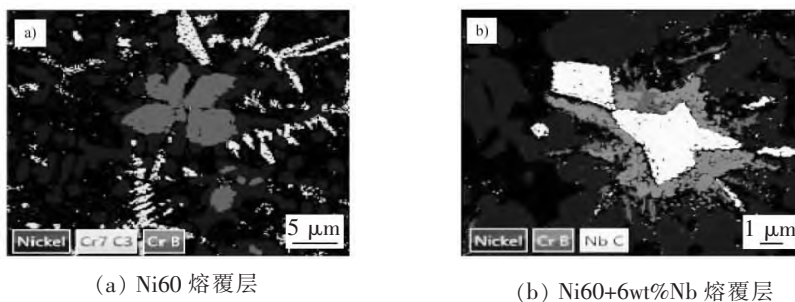


图 4 熔覆层典型特征扫描电镜照片及其电子背散射衍射相分布图片

高于 Cr 的硼化物和碳化物的熔点,因此在熔池的凝固过程中,NbC 可以作为优先形核物质出现。随着 NbC 的形核长大,导致熔覆层中的 C 原子数量减少,所以当添加质量百分比为 6% 的 Nb 时熔覆层中的 Cr_7C_3 消失。随着固液界面的不断推移和熔池温度降低,界面前端的 Cr 原子和 B 原子浓度不断提高,并且尺寸较小的 NbC 颗粒为其提供形核中心,CrB 开始以 NbC 为异质形核的中心长大并呈放射状。质量百分数为 6% 的铌加入 Ni60 合金中,改变了激光熔覆层的相结构,形成了新的析出相 NbC,使 CrB 析出相尺寸变小, Cr_7C_3 析出相消失,起到了细化析出相尺寸的目的。

2.2 铌对熔覆层显微硬度的影响

图 5 是对添加不同质量分数(0%和 6%)Nb 的激光熔覆层硬度值进行测量得出的折线图。由图 5 可知,在整个硬度值折线中,熔覆层的硬度最高,进入热影响区时硬度有所降低,基体硬度最低。不加 Nb 时, Ni60 激光熔覆层中硬度值在 $800 \sim 1\,200 \text{ HV}_{0.5}$ 之间,添加质量百分数为 6% 的 Nb 元素后,熔覆层的硬度值降至 $600 \text{ HV}_{0.5}$ 左右。表现出这种规律的原因是 Nb 的加入改变了熔覆层的微观组织。如图 3(b) 所示, Ni60 熔覆层中有很多树枝状的 Cr_7C_3 和大块状的 CrB 析出相,它们的硬度都在 $1\,000 \sim 2\,000 \text{ HV}_{0.5}$,而且它们分布于较硬的连续共晶组织中,对 Ni60 合金而言,共晶结构对其硬度的贡献也很大,全共晶结构的硬度可达 $1\,073 \text{ HV}_{0.5}^{[10]}$,因此熔覆层整体硬度都比较高,但由于熔覆层中析出相分布不均匀,导致熔覆层的不同位置硬度有较大波动。当加入质量分数为 6% Nb 后,由于 Nb 是强碳化物形成元素,NbC 的形成消耗了合金中的碳元素,抑制了硬化相 Cr_7C_3 和 $\gamma\text{-Ni} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 共晶组织的形成(图 2),使熔覆层中镍基固溶体的含量增加,如图 3(b)和 3(d)所示,不加 Nb 时熔覆层中镍固溶体的体积分数为 14%,而加入质量百分数为 6% 的 Nb 后,熔覆层中镍固溶体的体积百分数增大到 51%,且镍固溶体的尺寸也由 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 增大到 $2 \sim 5 \mu\text{m}$,而共晶含量大大减少,与文献[11]的结果类似,导致熔覆层的硬度值急剧降低。本文的硬度变化与文献[8]的规律不同,文献[8]中采用的镍合金中合金元素含量较少,本身熔覆层的硬度只有 $260 \text{ HV}_{0.2}$,加入铌元素生成了碳化铌,熔覆层的硬度提高,而本文中采用的 Ni60 合金中合金元素含量较高,熔覆层中有较多的析出相、共晶,硬度很高,加入铌后共晶含量减少、析出相尺寸下降、镍固溶体增多,熔覆层的硬度反而降低。

2.3 铌对熔覆层显微硬度的影响

图 6 是不含 Nb 及添加质量百分数为 6% 的 Nb 的镍基合金激光熔覆层摩擦磨损试验后平均质量损失随磨损时间的变化曲线。由图 6 可以看出,不加 Nb 的 Ni60 熔覆层随磨损时间的增加,熔覆层平均质量损失增加很快。而加入质量百分数为 6% 的 Nb 后,随时间的增加熔覆层质量损失增加的较为缓慢。在不同的磨损时间下, Ni60 熔覆层的平均质量损失都为加 Nb 后熔覆层的平均质量损失的 5 倍。

图 7 是不含 Nb 及添加质量百分数为 6% 的 Nb 的镍基合金激光熔覆层摩擦磨损后表面形貌扫描电镜照片。 Ni60 熔覆层具有较高的硬度,熔覆层中形成的 CrB 及 Cr_7C_3 析出相尺寸大,且 Cr_7C_3 析出相呈

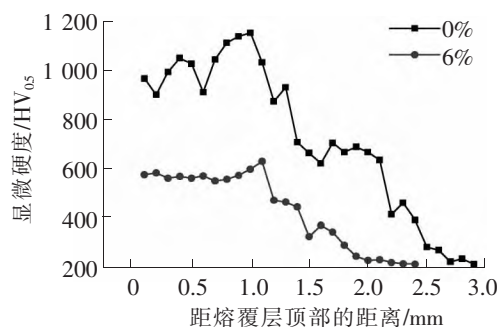


图 5 Ni60 及 Ni60+6wt%Nb 熔覆层横截面显微硬度形貌

树枝状, 有很大的长径比, 与等轴状析出相相比更容易断裂, 导致熔覆层表面容易开裂, 形成大量微裂纹, 在摩擦磨损试验过程中, 这些微裂纹容易扩展, 导致磨损表面形成片状碎裂脱离, 如图 7(a) 所示, 磨损质量损失严重。加了质量百分数为 6% 的 Nb 元素后, 熔覆层显微硬度下降, 熔覆层析出相尺寸细化, 呈等轴状不易断裂, 且 NbC 析出相与基体结合紧密, 没有脱落, 磨损表面有很多白亮的 NbC 析出相, 如图 7(b) 所示, 将该磨损表面放大如图 7(c) 所示, 并对点 A 处进行能谱分析, 得到谱线图如图 7(d) 所示。发现点 A 处的主要元素为质量百分含量为 23.13% 的 Nb 元素及 57.02% 的 Ni, 其余为少量的 Cr、Si、Fe、C 等, 在加了质量百分数为 6% 的 Nb 元素的激光熔覆层中, Nb 主要以碳化铌的形式存在, 说明 A 点为粘附着镍基合金的碳化铌颗粒, 这些与基体结合紧密的碳化铌颗粒的存在大大提高熔覆层的耐磨性。

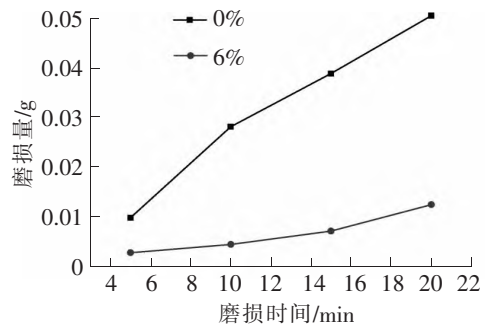


图 6 Ni60 及 Ni60+6wt%Nb 熔覆层质量损失随时间的关系曲线

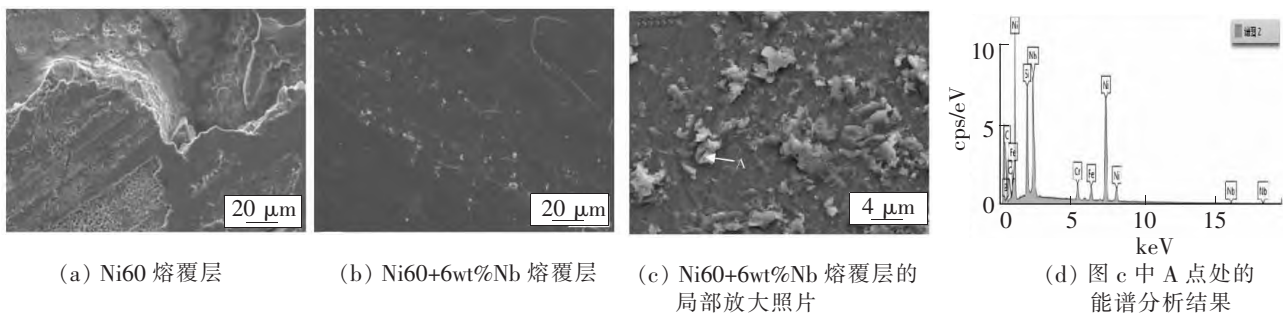


图 7 熔覆层磨损表面的二次电子图片

3 结论

本文采用激光熔覆法在制备 Ni60 熔覆层时加入了质量百分数为 6% 的 Nb 元素, 熔覆层中原位形成了 NbC 析出相。与不加 Nb 元素的激光熔覆 Ni60 显微组织相比, NbC 的形成可以作为 CrB 形核的核心, CrB 呈放射状依附在 NbC 生长, 细化了 CrB 析出相的尺寸, 并且 Nb 是强碳化物形成元素, NbC 的形成抑制了 Cr_7C_3 的析出。与激光熔覆 Ni60 合金熔覆层相比, 加入质量百分数为 6% Nb 元素的熔覆层硬度下降了 300 $\text{HV}_{0.5}$ 左右, 但耐磨性却显著提高。

参 考 文 献

- [1]Cuo C, Zhou J S, Chen J M, et al. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings [J]. Wear, 2011, 270(7/8):492-498.
- [2]蔡龙龙, 牛显明, 王晨曦, 等. 新型高铬镍基合金涂层组织与耐蚀性能研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(2):127-129.
- [3]李养良, 王利. 高温合金表面激光熔覆镍基合金研究[J]. 应用激光, 2015, 35(3): 295-299.
- [4]潘浒, 赵剑峰, 刘云雷, 等. 激光熔敷修复镍基高温合金稀释率的可控性研究 [J]. 中国激光, 2013, 40(4): 1-7.
- [5]Huang Y J, Zeng X Y. Investigation on cracking behavior of Ni-based coating by laser-induction hybrid cladding [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5985-5992.
- [6]Yu T, Deng Q L, Dong G, et al. Effect of Ta on microstructure and microhardness of Ni based laser clad coating [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(11): 5098-5103.
- [7]Acchar W, Segadaes A M. Properties of sintered alumina reinforced with niobium carbide [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2): 427-430.
- [8]成阳, 董刚, 陈国喜, 等. 铌对镍基合金激光熔敷层组织和显微硬度的影响 [J]. 机械工程材料, 2014, 38(9): 24-28.
- [9]Hemmati I, Ocelik V, DE Hosson J TH M. Advances in laser surface engineering: tackling the cracking problem in la-

ser-deposited Ni-Cr-B-Si-C alloys [J]. JOM, 2013, 65(6):741-748.

[10] Hemmati I, Ocelik V, Csach K, et al. Microstructure and phase formation in a rapidly solidified laser-deposited Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloy [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2014, 45 (2):878-892.

[11] Yu T, Deng Q L, Dong G, et al. Influence of Ta on microstructure and abrasive wear resistance of laser clad NiCrSiB coating [J]. Journal of WuHan University of Technology, Materials Science Edition, 2013, 28(3):437-443.

Effects of Nb on Microstructure and Abrasive Wear Resistance of Laser Clad Ni60 Alloy Coating

Wu Wentao, Zhang Yang, Song Bohan

(School of Materials Science and Engineering, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

Abstract: Laser deposited coatings were made from Ni60 alloy and Nb-modified Ni60 alloy using laser cladding with powder injection. The effect of Nb on microstructure, phase composition and wear property of the composite coating were investigated by means of scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), electron backscatter diffraction (EBSD) and wear test. Addition of Nb was done to decrease the structural scale of CrB precipitates by providing Nb-rich nucleation agents. The growth of Cr_7C_3 was suppressed in the coating, resulting in a decrease in aspect ratio of coarse carbide. Compared with the pure Ni60 alloy coating, the microhardness of the Nb-modified composite coating was decreased about 33%, but the wear resistance of the Nb-modified composite coating was increased five times.

Key words: laser cladding; Ni-based alloy; NbC; wear resistance

(上接第 104 页)

On-line Scheduling on Three Identical Machines with Rejection

Rong Jianhua¹, Hou Liying²

(1. Department of Basic Courses, Shijiazhuang Tiedao University Sifang College, Shijiazhuang 051132, China;

2. College of Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: This paper investigates the on-line scheduling problem on three identical machines with rejection. An identical processors system denoted by M_1, M_2, M_3 and a sequence of independent jobs J_1, J_2, J_n are given. When a job arrives, we can either reject it, in which case we pay its penalty, or accept it in which case it contributes its processing time to the makespan of the constructed schedule. The objective is to minimize the sum of the makespan of the schedule of all accepted jobs and the penalties of all rejected jobs. In addition, two schemes could be chosen and we can select the better solution finally. We present an approximation algorithm with competitive ratio $\frac{15}{8}$.

Key words: identical machine; rejection; preemptive; operations research; on-line scheduling; competitive ratio