

W_xC 增强镍基合金等离子堆焊层组织与空蚀性能

刘舜尧¹, 张松¹, 崔文东², 张春华¹, 吴臣亮¹, 孙足来³

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870; 2. 沈阳鼓风机集团 核电泵业有限公司, 沈阳 110869; 3. 沈阳真空技术研究所, 沈阳 110042)

摘 要:采用等离子堆焊技术在 316L 不锈钢表面原位合成 W_xC 增强镍基复合材料涂层,对涂层显微组织、相组成、硬质增强相的分布、显微硬度以及空蚀性能进行了分析. 结果表明,Colmonoy 88 合金等离子堆焊成形性良好,组织致密;堆焊层组织主要由 γ-Ni 固溶体,原位合成多角形、颗粒状 W_xC 及少量的 Cr₇C₃,Fe₃W₃C,CrB₂相组成. 堆焊过程中,熔池温度低于 1 655 K 时,原位生成 WC 和 W₂C,温度高于 1 655 K 时,原位生成的 WC 发生了分解. 镍基合金堆焊层平均硬度可达 1 619 HV,为基材的 8 倍以上,在 3.5% NaCl 溶液中镍基复合材料抗空蚀性能为 316L 不锈钢基材的 5 倍.

关键词:等离子堆焊; 镍基合金; 原位合成 W_xC; 空泡腐蚀

中图分类号: TG 455 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2017)04-0039-04

0 序 言

316L 不锈钢在海水、酸、碱等腐蚀环境中有着优异的耐腐蚀性能,然而由于其硬度较低 ($H < 200$ HV),因此其抗空蚀性能较差,在空蚀较严重的环境下应用极其有限. 表面改性技术为这些问题的解决提供了一系列有效方案^[1,2]. Colmonoy 88 为自熔性 Ni-Cr-Si-B 系合金,由于大量 W 元素的加入,使得该合金涂层的硬度和耐磨性均较传统的 Ni-Cr-Si-B 系合金有较大的提升.

颗粒增强金属基复合材料具有较高的比强度、比刚度、弹性模量、耐磨性和较低的热膨胀系数等特点,若将其用于提高材料表面的空蚀性能,会有着非常广阔的应用前景^[3,4]. 近年来出现的原位合成技术,所制备的复合材料增强相在金属基体内反应形核、自发长大,因此,增强体表面无污染,基体和增强相间相溶性良好,界面结合强度较高^[5]. 傅卫等人^[6]采用等离子堆焊技术在 15CrMo 钢表面制备了含 60% WC 的镍基合金堆焊层,WC 的加入以及次生 WC 的弥散强化作用使堆焊层耐磨性达到正火 45 钢 5 倍以上.

文中采用等离子堆焊技术,在 316L 不锈钢表面

制备 WC 颗粒增强镍基合金改性层,分析原位自生 W_xC 增强相对堆焊层组织结构、显微硬度及空蚀性能的影响,为该技术工程化应用奠定理论基础.

1 试验方法

试验所用基体材料为 316L 不锈钢. 堆焊材料选用工业纯度的 Colmonoy 88 合金粉末,其成分为(质量分数,%):C 0.6,Cr 15.0,Si 4.0,B 3.5,Fe 3.5,W 15.5,Ni 余量. 优化的等离子堆焊工艺参数为:工作电流 140 A,工作电压 26~28 V,摆动幅度 10 mm,堆焊速度 40 mm/min,送粉电压 10 V,离子气流速 1.5 L/min,送粉气流速 3.5 L/min,保护气体流速 12 L/min.

采用日立 S-3400 扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)对样品截面显微组织及微区成分进行分析. 采用 D/Max-2500PC 型 X 射线衍射仪对堆焊层进行相结构分析. 用 HVS-1000 维氏显微硬度计进行堆焊层硬度测量,法向载荷 1.96 N,加载时间 15 s.

依据 ASTM 标准^[7],采用超声波振荡空蚀仪对试样进行空泡腐蚀性能测试,试验条件:振动频率 20 kHz,振幅 60 μm,空蚀介质为 3.5% 的 NaCl 水溶液,上试样为 316L 不锈钢工具头,试验前上下样品表面均经 2.5 μm 金刚石研磨膏抛光. 空蚀时间为 5 h,空蚀前后样品需超声波清洗、干燥,用精度 ±0.1 mg 的光电分析天平称重,然后用 SEM 分析和研究空蚀样品表面失效机制.

收稿日期: 2016-10-19
基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB1100204, 2013ZX06002-002); 国家自然科学基金资助项目(51271126); 沈阳市科技计划资助项目(F16-032-0-00)

2 试验结果与分析

2.1 Colmonoy 88 合金堆焊层相结构

Colmonoy 88 合金等离子堆焊层厚度约为4 mm. 图1为 Colmonoy 88 合金堆焊层 X 射线衍射谱. 可以看出,堆焊层主要由 γ -Ni, WC, W_2C , Cr_7C_3 , CrB_2 , Fe_3W_3C 等相构成,其中 γ -Ni 固溶体为基体,WC, 次生 W_2C 以及 Cr_7C_3 为主要硬质增强相. Colmonoy 88 合金熔点约为 1 150 $^{\circ}C$,在堆焊过程中温度达到熔点时,合金粉末完全熔化,在堆焊熔池内发生了原位反应合成了 W_xC . 熔池冷却过程中, W_xC , Cr_7C_3 , γ -Ni 等相优先析核,随着温度的降低,在剩余的液态熔体中, Cr_7C_3 , CrB_2 , Fe_3W_3C 与 γ -Ni 以共晶形式凝固,最终 W_xC 等硬质相弥散分布在 γ -Ni 固溶体中.

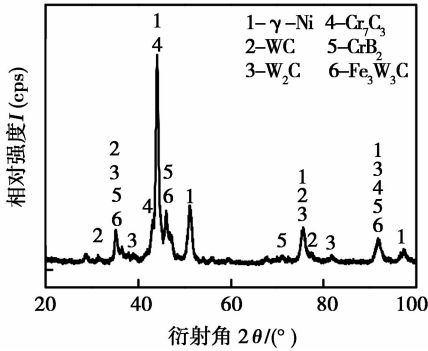
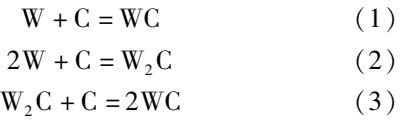


图 1 Colmonoy 88 合金堆焊层 X 射线衍射谱
Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of Colmonoy 88 coating

在等离子束加热过程中,Colmonoy 88 合金粉体能否发生原位自生反应生成 W_xC 碳化物颗粒增强相,与熔池中特殊的热力学条件密切相关.在堆焊粉体材料熔化过程中,合金粉末反应可分为三个阶段.第一阶段,W,Cr 等高熔点元素被熔融的 Ni,Fe 等金属熔体润湿;第二阶段,熔池内液固两相之间发生互扩散;第三阶段,在熔池内发生化学反应,形成新相.堆焊过程中,W,C 之间的反应如下



根据文献[8,9]可计算出上述各反应物和产物的摩尔吉布斯自由能 $G_{i,T}$,图2为反应式(1),式(2),式(3)的吉布斯自由能 ΔG 与温度的关系曲线.其中曲线中断是由于 C 元素的摩尔恒压热容不同所致.

根据反应式(1),(2),(3)的热力学计算,1 100 $K \leq T \leq 1\ 655\ K$ 时,WC 较稳定; $T > 1\ 655\ K$ 时, W_xC 较稳定(图2).同时焊道熔体内合金元素 Cr,Fe,W

元素也会与 C 元素形成 Cr_7C_3 , Fe_3W_3C 等多种碳化物,使得涂层材料快速熔凝过程 W_2C 难以完全转变成 WC,最终导致堆焊层内呈现 WC 与 W_2C 增强相共存的现象,这与 XRD 的分析结果完全一致.

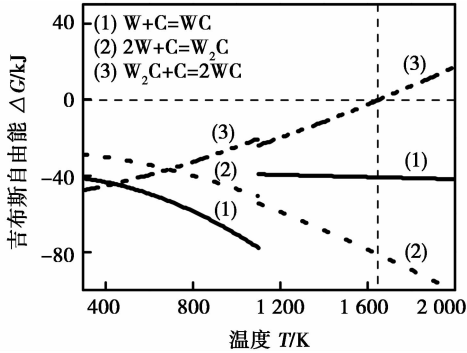


图 2 W_xC 反应吉布斯自由能 ΔG 与温度关系
Fig. 2 Relationship curves between W_xC reaction Gibbs free energy ΔG and temperatures

2.2 Colmonoy 88 合金堆焊层显微组织形貌

表1为堆焊层组织中各相的 EDS 分析结果. A_1 基为 γ -Ni 固溶体, A_2 相为块状 WC 以及 W_2C 颗粒,结合 XRD 分析可知,深灰色 A_3 相为 Cr_7C_3 碳化物.图3为 Colmonoy 88 合金等离子堆焊层截面组织形貌.堆焊层内无气孔和裂纹等缺陷,在堆焊层的表层,中部和界面附近,其显微组织形态明显不同,如图3a,图3b所示.表层与中部主要由分布在 γ -Ni 基体上的条状组织及白色块状 W_xC 相组成.大量的 W_xC 相呈组织弥散分布.堆焊层底部主要由 γ -Ni、碳化物共晶组织以及细小粒状 W_xC 组成.界面存在一条明显的熔合线(图3c),表明堆焊层与基材形成了良好的冶金结合.

表 1 图 3 中各区域元素成分 EDS 测定结果(质量分数,%)
Table 1 EDS results of coating at various regions in Fig.3.

区域	C	W	Cr	Fe	Ni
A1	00.24	04.03	29.07	12.36	42.06
A2	01.08	73.13	16.67	04.77	04.35
A3	02.16	21.07	59.35	07.08	10.34

在焊道底部熔合线附近,堆焊层与基体主要元素 Cr,Fe 发生交互扩散,同时由于近熔合线处熔体温度及冷却速度较低^[10],形成了细小弥散的 W_xC , Cr_7C_3 , Fe_3W_3C 等复合碳化物,有利于改善堆焊层的结合强度^[11].

2.3 Colmonoy 88 合金堆焊层显微硬度

图4为 Colmonoy 88 合金等离子堆焊层截面硬

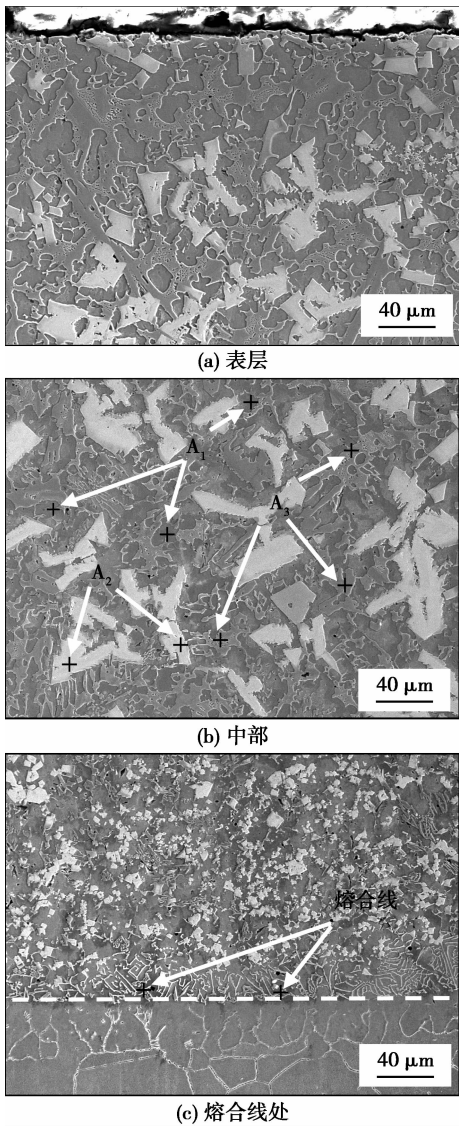


图 3 Colmonoy 88 合金堆焊层截面组织形貌
Fig. 3 Morphological images on cross sectional plane of Colmonoy 88 coating

度分布曲线. 由图 4 可知,堆焊层平均显微硬度为 1 619 HV,约为 316L 不锈钢的 8 倍以上. 这是因为形成 WC,Cr₇C₃等硬质相均布于堆焊层内,起到了弥散强化作用;其次等离子堆焊的快速熔化凝固过程,细化了堆焊层的组织,产生了晶界强化作用. 同时堆焊层内存在大量碳化物硬质相,使其硬度波动较大. 熔合线附近,硬度明显降低,表明堆焊层的稀释率相对较低,有利于保持 Colmonoy 88 合金堆焊层的优异性能.

2.4 Colmonoy 88 合金堆焊层空泡腐蚀性能

图 5 为 316L 不锈钢及 Colmonoy 88 合金堆焊层在 3.5% NaCl 溶液中的空蚀动力学曲线. 空蚀 5 h 后,316L 不锈钢和 Colmonoy 88 合金堆焊层累计失重分别为 10.7,1.9 mg,表明其抗空蚀性能约为基材

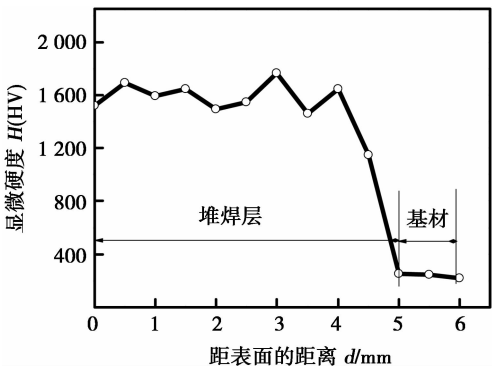


图 4 Colmonoy 88 合金堆焊层显微硬度分布
Fig. 4 Microhardness varies of Colmonoy 88 coating

的 5 倍. 由此可知,等离子堆焊 Colmonoy 88 合金层可以有效提高 316L 不锈钢的抗空蚀性能. 图 6 为不同空蚀时间条件下 Colmonoy 88 合金堆焊层样品表面的空蚀形貌. 可以看出,空蚀 1 h 时,堆焊层表面在微射流与冲击波作用下, γ -Ni 固溶体相局部区域出现塑性变形,表面出现了极少量微小的空蚀孔,且多集中在 γ -Ni 与硬质相界面附近. 与硬质碳化物相比, γ -Ni 硬度较低,在空蚀气泡溃灭冲击下更容易发生塑性变形;空蚀 2 h 时,样品表面空蚀坑略有增多,在深灰色硬质相与 γ -Ni 基体界面萌生少量裂纹. 冲击波或微射流作用在堆焊层表面时,由于硬质相与 γ -Ni 基体相硬度不同,其塑弹性变形行为各异,易导致裂纹在相界面萌生. 白色 W_xC 硬质相周围弥散分布着大量细小的碳化物,有利于 W_xC 和 γ -Ni 间的协同变形. 空蚀 5 h 时, γ -Ni 基体和增强相之间的沟槽加深,白色 W_xC 颗粒未出现明显脱落. 由于其周围细小弥散分布的碳化物硬质相的钉扎作用,抑制了裂纹的扩展,使 W_xC 颗粒增强相完好地保留在基体表面,从而改善了堆焊层的空蚀性能.

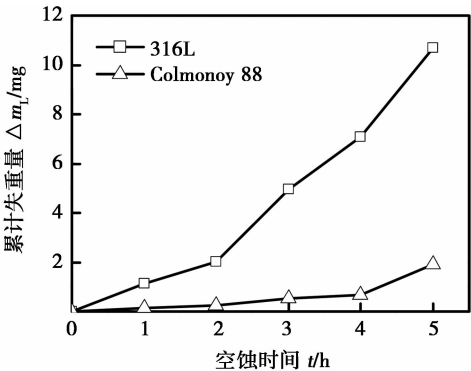


图 5 316L 基材及 Colmonoy 88 合金堆焊层空蚀动力学曲线
Fig. 5 Erosion dynamic curves of substrate and coating as a function of time

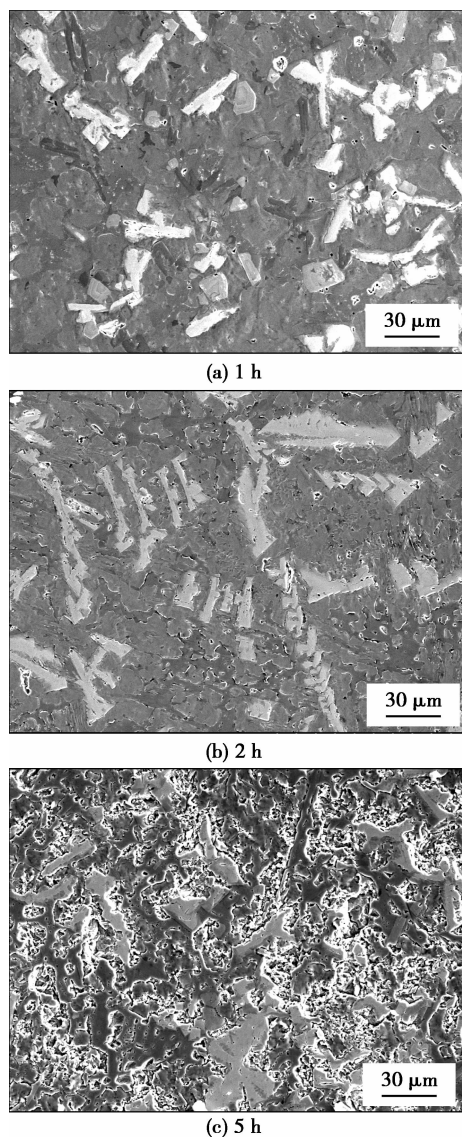


图 6 Colmonoy 88 合金堆焊层空蚀样品表面形貌

Fig. 6 Typical morphology features of Colmonoy 88 coating at different time intervals

3 结 论

(1) 采用等离子堆焊技术在 316L 不锈钢表面制备了原位自生 W_xC 增强镍基合金复合材料改性层,其组织以 $\gamma-Ni$ 为基体, W_xC , Cr_7C_3 , CrB_2 , Fe_3W_3C 为强化相。

(2) 堆焊过程中熔池温度 $1\ 100\ K \leq T \leq 1\ 655\ K$ 时, W 元素与 C 元素原位反应生成 WC 和 W_2C ; $T > 1\ 655\ K$ 时,原位生成的 WC 发生了分解,界面处基材较高的稀释率将促进堆焊层内 WC 相的分解。

(3) Colmonoy 88 合金等离子堆焊层的硬度为 $1\ 619\ HV$, 约为 316L 不锈钢的 8 倍以上,与基材相比,堆焊层抗空蚀性能提高了 5 倍,这是由于原位自生 W_xC 增强颗粒周围弥散分布着细小的其它碳化

物的钉扎作用,使 W_xC 和 $\gamma-Ni$ 协同变形,抑制了微裂纹的扩展。

参考文献:

- [1] Zhang S, Wu C L, Zhang C H, *et al.* Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 84: 23–31.
- [2] 张 松, 李 涛, 关 锰, 等. 316L 不锈钢表面 B-RE 共渗层组织及磨蚀性能[J]. *材料热处理学报*, 2016, 37(5): 180–185.
Zhang Song, Li Tao, Guan Meng, *et al.* Microstructure and wear resistance of B-RE penetrating layer on 316L stainless steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2016, 37(5): 180–185.
- [3] 夏 铭, 李改叶, 王泽华, 等. NiCrWFeSiBCCo 合金涂层的组织与耐蚀性[J]. *焊接学报*, 2016, 37(1): 111–114.
Xia Ming, Li Gaiye, Wang Zehua, *et al.* Microstructure and cavitation erosion resistance of NiCrW-FeSiBCCo coatings [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2016, 37(1): 111–114.
- [4] 杜宝帅, 李清明, 王新洪, 等. 激光熔覆原位自生 TiC-VC 颗粒增强 Fe 基金属陶瓷涂层[J]. *焊接学报*, 2007, 28(4): 65–68.
Du Baoshuai, Li Qingming, Wang Xinhong, *et al.* In situ synthesis of TiC-VC particles reinforced Fe-based metal matrix composite coating by laser cladding[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2007, 28(4): 65–68.
- [5] 陈丽丽, 王振廷, 杨德云. 原位自生 ZrC-ZrB₂/铁基氩弧熔覆层[J]. *焊接学报*, 2014, 35(12): 89–92.
Chen Lili, Wang Zhengting, Yang Deyun. In-situ synthesis of Fe-based ZrC-ZrB₂ composite coating produced by GTAW [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2014, 35(12): 89–92.
- [6] 傅 卫, 王惜宝, 陈国喜. 镍基 WC 等离子弧熔敷层的组织和高温磨损性能[J]. *焊接学报*, 2009, 30(5): 65–67.
Fu Wei, Wang Xibao, Chen Guoxi. Microstructure and high temperature abrasion resistance of Ni-based WC composite layer deposited by plasma arc[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2009, 30(5): 65–67.
- [7] ASTM Standard. A G32-92, Standard method of vibratory cavitation erosion test[S]. USA, American Society for Testing and Material, 1994.
- [8] 郝士明, 蒋 敏, 李洪晓. 材料热力学(第二版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [9] 叶大伦. 实用无机物热力学数据手册(第二版)[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [10] Sudha C, Shankar P, Rao R V S, *et al.* Microchemical and microstructural studies in a PTA weld overlay of Ni-Cr-Si-B alloy on AISI 304L stainless steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 202(10): 2103–2112.
- [11] 左亚天. 挤压辊修复用耐磨堆焊合金与 45 钢母材的结合强度研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2013.

作者简介: 刘舜尧,男,1993 年出生,硕士研究生. 主要从事材料表面改性方面的研究. Email: josephlsy@163.com

通讯作者: 张 松,博士,教授,博士研究生导师. Email: song-zhang_sy@163.com