

镍基合金激光熔覆-离子渗硫复合改性层组织性能

韩 彬, 张蒙科, 崔 岗, 王 勇

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 青岛 266580)

摘 要: 利用激光熔覆和离子渗硫技术在45钢表面制备复合改性层, 采用SEM, EPMA, XRD等手段对比研究激光熔覆层和渗硫层的组织形貌、成分分布及相组成; 并测试渗硫前后涂层的耐磨性和耐蚀性。结果表明, 镍基合金涂层主要由 γ -(Fe, Ni), $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, M_{23}C_6 , WC, M_7C_3 和 Fe_2B 等物相组成, 显微硬度达到740 HV0.2。渗硫后在激光熔覆层表面形成了以FeS为主的渗硫层, 表面疏松多孔, 由微纳米级的尖岛状颗粒堆砌而成。与熔覆层相比, 复合改性层的摩擦系数和磨损量都显著降低, 减摩和耐磨效果明显。渗硫后镍基合金激光熔覆层自腐蚀电位下降, 腐蚀电流密度增大, 耐蚀性略微降低。

关键词: 激光熔覆; 离子渗硫; 硫化物; 耐磨性; 耐蚀性

中图分类号: TG 455 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2016)10-0001-04

0 序 言

海洋资源的开发利用迫切需要研发作为动力驱动工具的海水液压系统, 而采用全海水润滑方式使得液压泵的设计面临严重的摩擦磨损、腐蚀、泄漏等关键技术难题^[1]。镍基硬面合金具有优异的耐磨耐蚀性能^[2], 在海水泵摩擦副表面制备镍基硬面合金涂层, 可以满足海水泵的强磨损、腐蚀工作环境。镍基硬面合金涂层可通过堆焊^[3]、热喷涂^[4]及激光熔覆^[5]等方法制备, 而由于激光熔覆具有稀释度小、涂层组织致密及与基体冶金结合的特点而成为镍基合金涂层制备研究的热点^[6,7]。

海水泵摩擦副不仅需具备高的耐磨和耐蚀性, 还应具有低的表面摩擦因数, 才能有效提高整体使用寿命。为使镍基合金涂层具有减磨及自润滑性能, 可以在涂层材料中添加固体润滑剂^[8,9]。但是多数固体润滑剂在高温下会发生分解^[10], 并且机械添加的固体润滑剂会降低涂层的力学性能。利用渗硫在镍基合金表面原位合成纳米硫化物固体润滑膜层, 是解决镍基合金自润滑问题的良好途径^[11], 并且在硬基体上形成质软的固体润滑膜层, 能充分发挥其减摩润滑作用。渗硫工艺应用已久, 离子渗硫因节能、无污染而被誉为“绿色”渗硫技术, 可实现

低温渗硫^[12], 处理钢铁表面形成铁的硫化物膜^[13-16], 没有发现在镍基合金中进行渗硫的报道。

文中采用自制的镍基合金粉末制备高硬度激光熔覆层, 在熔覆层表面进行低温离子渗硫处理, 分别对渗硫前后熔覆层的组织结构、耐磨性和耐蚀性进行研究。

1 试验方法

试验基体材料为45钢, 尺寸为 $\phi 43 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 试验前用粗砂纸打磨, 除掉表面铁锈及氧化物, 用丙酮清洗吹干待用。激光熔覆粉末为自制镍基合金粉末, 是由镍包WC合金粉末、316L不锈钢粉末、 Cr_3C_2 粉末按15:4:1的质量配比配制而成。熔覆粉末各元素化学成分(质量分数, %)是: 0.5C, 3.4Cr, 0.1Mn, 2.3Si, 1.7B, 12.5Fe, 13WC, 5Cr₃C₂和51.5Ni。离子渗硫采用的气体为氢气、氩气和硫化氢气体, 气体比例为 $\text{H}_2:\text{Ar}:\text{H}_2\text{S}=150:50:15$, 硫化氢气体的纯度为99.9%。

激光熔覆试验采用DL-HL-T5000型激光加工成套设备, 激光功率为3.0~3.5 kW, 矩形光斑尺寸为10 mm×1 mm, 扫描速度为150 mm/min, 多道搭接率30%。激光熔覆试验后, 将镍基合金激光熔覆层表面精磨抛光并用丙酮清洗, 采用LDMC-15A型多功能离子化学热处理炉对试样进行离子渗硫处理。渗硫时, 工件接阴极, 炉壁接阳极, 施加500~650 V的工作电压, 真空度控制在30~70 Pa, 在230℃保温120 min。

收稿日期: 2014-10-30

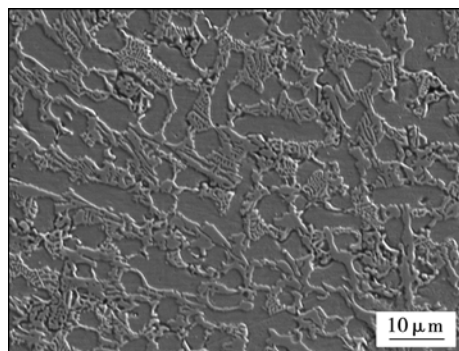
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51179202); 国家高技术研究发展计划资助项目(863计划)(2012AA09A203); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLT-KF13B04); 研究生创新基金资助项目(16CX06018A)

采用 JEOL JSM-6380LA 型扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS), X-Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对激光熔覆层及复合改性层显微组织和物相进行分析. 显微硬度测量在 MH-3 型显微硬度计上进行, 所加载荷为 2 N, 载荷持续时间为 10 s. 磨损试验在 UMT-3 可控环境摩擦磨损仪上进行, 对磨件为 GCr15 轴承钢球, 半径为 9.5 mm, 表面硬度为 HRC 63, 摩擦旋转半径为 10 mm, 试验条件为室温大气环境, 干摩擦, 转速为 0.5 m/s. 测定摩擦因数随时间变化时, 固定载荷为 50 N, 时间在 0 ~ 60 min 内连续变化; 试验后在丙酮中超声波清洗, 用 Sartorius 型电子天平 (精度为 0.1 mg) 称重, 得到试样的平均失重量. 采用 M398 型腐蚀电化学测试系统进行涂层的耐蚀性研究, 腐蚀介质为质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液.

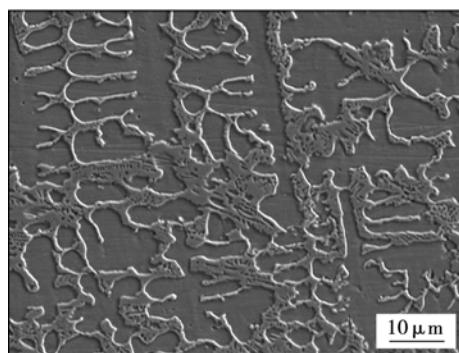
2 试验结果及分析

2.1 镍基合金激光熔覆层组织结构

图 1 为镍基合金激光熔覆层中部截面及表面的显微组织. 如图 1a 所示, 熔覆层中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, 晶粒细小致密. 而待渗疏的熔覆层表面组织与截面



(a) 熔覆截面中部显微组织



(b) 熔覆层表面显微组织

图 1 激光熔覆层截面及表面显微组织

Fig. 1 Microstructure of cross section and surface of laser cladding coating

组织相似, 也为树枝晶及共晶组织, 但晶粒略显粗大, 晶粒分布方向性减弱 (图 1b), 这是晶体生长方向不同所致. 与其他研究者的结果类似^[5], 熔覆层靠近基体的组织为垂直于结合界面生长的树枝晶, 在结合界面处存在明显的白亮带, 熔覆层与基体呈冶金结合.

图 2 为镍基合金激光熔覆层表面的 XRD 图谱. 经标定, 镍基合金激光熔覆层含有 γ -(Fe, Ni), $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, WC, 低熔点共晶相 Fe_2B , $\text{M}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 型及 $\text{M}(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 型碳化物等相. 镍基合金熔覆层中主要为 (Fe, Ni) 固溶体, 添加的 WC 陶瓷颗粒在熔覆过程中发生烧损和分解, 仍残留了一部分 WC 相. 由于 Cr_3C_2 颗粒在激光熔覆过程中几乎完全溶解而未检测到. WC 及 Cr_3C_2 颗粒的溶解增加了激光熔池的 C 元素含量, 在冷却凝固后形成了 M_7C_3 型及 M_{23}C_6 型碳化物.

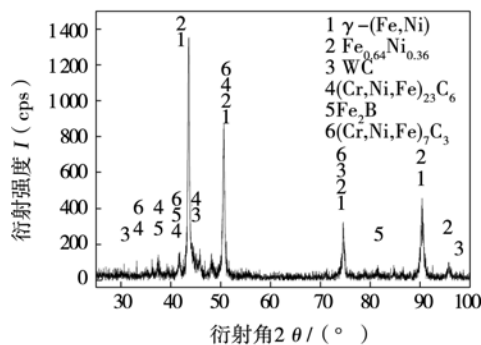


图 2 镍基合金熔覆层 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of Ni based alloy laser cladding coating

图 3 为熔覆层表面到基体的显微维氏硬度分布曲线. 熔覆层中强化相颗粒的存在和固溶强化作用使得熔覆层平均显微硬度明显高于基体, 熔覆层显微硬度达到 740 HV0.2, 可以为后续渗疏层提供良好支撑.

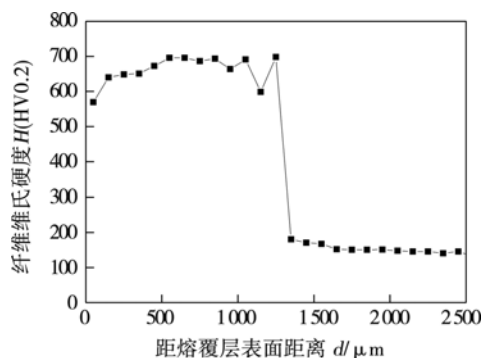


图 3 熔覆层截面显微硬度分布

Fig. 3 Microhardness distribution curve of cladding coating

2.2 镍基合金离子渗硫层组织结构

图 4 为镍基合金熔覆层经渗硫后表面形貌及成分 EDS 分析. 由图 4a 激光熔覆-离子渗硫层宏观形貌可以看出,经渗硫后,激光熔覆层表面有一层灰褐色覆盖层,失去了金属光泽. 在扫描电镜下观察,如图 4b 所示,有一层沉积物附着在熔覆层表面,沉积物较致密,有很多凹坑和颗粒,沉积物的表面起伏与熔覆层基体表面的组织形貌相关. 在更大放大倍数下观察,如图 4c 所示,可以看出复合改性层表面由很多大小不同的颗粒堆叠而成,有尖峰和突起,排列比较疏松,而沉积颗粒尺寸都在微纳米级,沉积表面存在少量微观的空洞,原始硫化物颗粒尺寸为纳米量级(50~100 nm). 针对图 4c 范围的表面能谱分析(图 4d)可知,复合改性层表面有较高含量的 S 元素和 Fe 元素,表面生成了大量的硫化物.

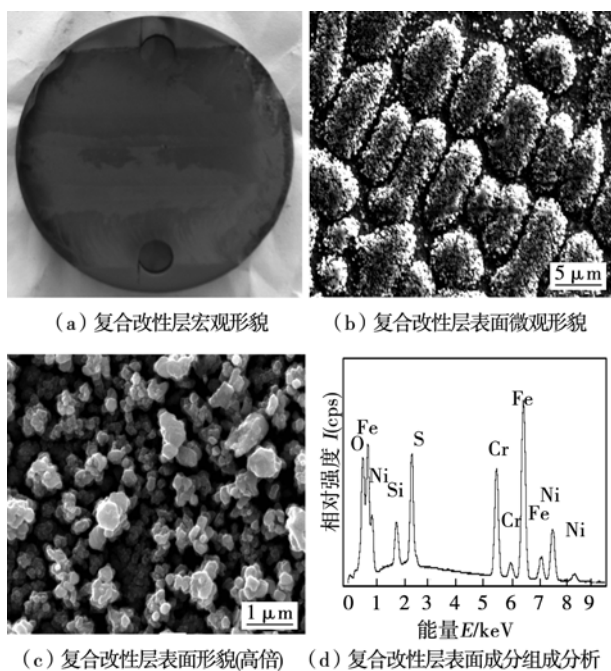


图 4 激光熔覆-渗硫复合改性层表面形貌及成分分析
Fig. 4 Surface morphology and composition of laser cladding-sulfurizing composite coating

复合改性层 XRD 分析结果如图 5 所示. 由于测试时 X 射线的穿透深度从几纳米到几微米,而渗硫层厚度只有几微米^[13],所以测试得到的一定深度下熔覆层和渗硫层两者的物相组成. 通过对 X 射线衍射峰的标定可知,复合改性层主要由以下物相组成:(Fe, Ni) 固溶体, $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, FeS, WC, Fe_3Si , $(\text{Cr}, \text{Ni}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, Cr-Ni-Fe-C. 其中 (Fe, Ni) 固溶体为渗硫层基体熔覆层的主要相. 各种碳化物作为强化相分布在熔覆层中,增加了熔覆层的硬度和耐磨

性. 并且出现了 4 个明显的 FeS 物相峰,表明镍基合金熔覆层渗硫处理后表面生成了大量的 FeS. 但可能由于熔覆层中 W 元素含量较低,未发现表面有 WS_2 或其它硫化物存在.

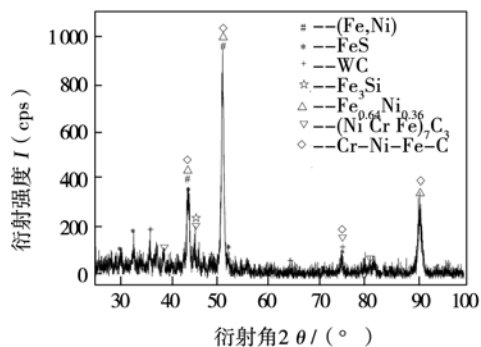


图 5 激光熔覆-渗硫复合改性层 XRD 图谱
Fig. 5 XRD pattern of laser cladding-sulfurizing composite coating

2.3 摩擦磨损性能

图 6 为镍基合金激光熔覆层及复合改性层表面摩擦系数随时间的变化曲线. 从图 6 可以看出复合改性层的上升阶段很短,经过 10 min 左右的时间便进入稳定阶段,而熔覆层经过了约 30 min 才达到稳定,而且无论在上升阶段还是稳定阶段,渗硫后熔覆层表面的摩擦系数均小于未渗硫的表面. 渗硫层的摩擦系数最后稳定在 0.6,较镍基合金熔覆层的 0.9 降低了约 33%,表明渗硫层起到了持续润滑的作用,在熔覆层表面制备渗硫层可以在较长时间内起到减磨耐磨作用^[16].

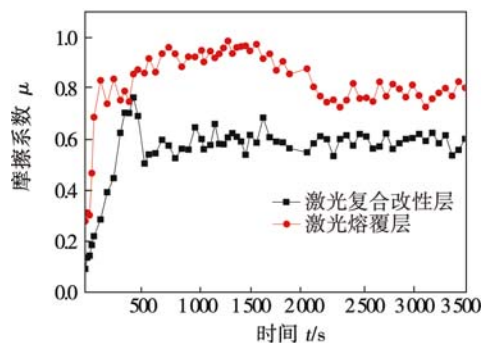


图 6 熔覆层及复合改性层表面摩擦系数变化曲线
Fig. 6 Friction coefficient profiles of cladding layer and compound sulfide surface

图 7 为镍基合金熔覆层渗硫前后和其对磨件在干摩擦 1 h 后的磨损失重对比. 可以看出,复合改性层的磨损失重较熔覆层降低了约 38%,且对磨件的

磨损失重也比渗硫前降低了 40%。低温离子渗硫处理可对镍基合金熔覆层起到了良好的减磨作用,同时减少了对磨件的磨损失重。

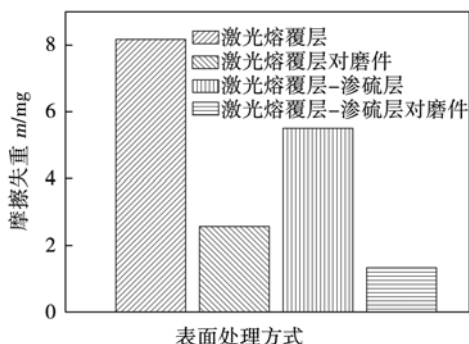


图 7 干摩擦 1 h 的磨损失重

Fig. 7 Wear weight loss after 1 hour dry friction

2.4 耐蚀性分析

镍基合金激光熔覆层渗硫前后的动电位极化曲线如图 8 所示。从图 8 可以看出,渗硫前后的镍基合金熔覆层在试验介质中均存在自钝化现象,说明两种涂层的耐蚀性都很好。镍基合金熔覆层的击穿电位略高,但钝化区宽度较窄,说明渗硫后涂层的耐局部腐蚀能力没有出现下降。

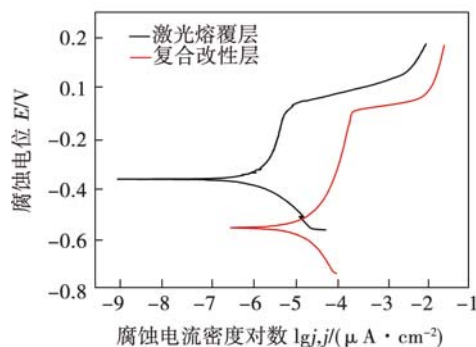


图 8 Ni55 熔覆层渗硫前后的动电位极化曲线

Fig. 8 Potentiodynamic polarization curves of Ni55 cladding layer and compound modification layer

由动电位极化曲线拟合获得的熔覆层渗硫前后的自腐蚀电位平均值分别为 -0.38 V 和 -0.58 V , 自腐蚀电位明显下降,熔覆层渗硫前后的腐蚀电流密度分别为 $2.75\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 和 $6.269\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$,说明复合改性层的腐蚀倾向和在实际情况下腐蚀速率均明显高于激光熔覆层,耐均匀腐蚀性略微降低。

3 结 论

(1) 自制镍基合金激光熔覆层组织致密均匀,

主要由 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$, $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, M_{23}C_6 , WC , M_7C_3 和 Fe_2B 等物相组成,熔覆层的显微硬度达到 $740\text{HV}0.2$ 。

(2) 采用离子渗硫可以在镍基合金激光熔覆层表面制备含 FeS 固体润滑剂的复合改性层,渗硫层表面疏松而多孔,由微纳米级的尖岛状颗粒堆砌而成。

(3) 经过渗硫后镍基合金激光熔覆层摩擦系数由 0.9 降低为 0.6 ,磨损失重是熔覆层的 62.5% ,并且显著减轻了对磨件的磨损。

(4) 复合改性层自腐蚀电位下降,腐蚀倾向增大,腐蚀电流密度显著增大,复合改性层的耐蚀性比熔覆层略差。

参考文献:

- [1] Yin S L, Wu D F, *et al.* Materials screening of matching pairs in a water hydraulic piston pump[J]. Industrial Lubrication and Tribology, 2009, 61(3): 173-178.
- [2] Katica S, Tomislav S, Goran S. Different approaches to the investigation and testing of the Ni-based self-fluxing alloy coatings-A review. Part 1 [J]. Tribology Transactions, 2014, 57(6): 955-979.
- [3] 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): 65-68.
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): 65-68.
- [4] 赵卫民,王 勇,薛 锦,等. 超音速火焰喷涂镍基合金层的腐蚀失效过程[J]. 焊接学报, 2005, 26(1): 41-44, 48.
Zhao Weiming, Wang Yong, Xue Jin, *et al.* Corrosion failure process of NiCrBSi coating deposited by high velocity oxyfuel[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(1): 41-44, 48.
- [5] Guo 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.
- [6] Hemmati I, Huizenga R M, Ocelik V, *et al.* Microstructural design of hardfacing Ni-Cr-B-Si-C alloys [J]. Acta Materialia, 2013, 61(16): 6061-6070.
- [7] Parisa F, Liu S, Zhang Z, *et al.* Laser cladding assisted by induction heating of Ni-WC composite enhanced by nano-WC and La_2O_3 [J]. Ceramics International, 2014, 40(10): 15421-15438.
- [8] Wang L Q, Zhou J S, Yu Y J, *et al.* Effect of powder refinement on the tribological behavior of Ni-based composite coating by laser cladding [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6697-6704.

4 结 论

(1) 超窄间隙焊缝中随着间隙宽度减小接头热裂纹倾向明显增加. 尤其当间隙宽度减小到 3.5 mm 以下时, 焊缝中热裂纹很容易出现并且很难控制, 热裂纹形貌呈人字形.

(2) 超窄间隙焊接中随着焊接热输入的增大焊缝中热裂纹倾向增加.

(3) 焊缝成形系数是影响超窄间隙焊接接头热裂纹的主要因素. 当焊缝成形系数较小时, 热裂纹倾向较大, 但当焊缝成形系数增大到临界值时, 焊缝中不再产生热裂纹. 且临界值随间隙宽度的增大而减小, 随热输入量增大而增大. 为避免焊缝中产生热裂纹, 得到了间隙宽度为 3.5, 4.0, 和 4.5 mm 所对应的焊缝成形系数与热输入量的匹配范围.

参考文献:

- [1] 日本焊接学会方法委员会编. 窄间隙焊接[M]. 尹士科, 王振家, 译. 北京: 机械工业出版社, 1988.
- [2] 梁桂芳. 窄间隙埋弧焊的发展[J]. 造船技术, 1990(8): 32-37.
Liang Guifang. Progress and prospect of narrow gap submerged arc-welding[J]. Marine Technology. 1990(8): 32-37.
- [3] Shibahara M, Ito S, Serizawa H, *et al.* Numerical simulation of pear-shaped bead cracking in narrow gap welding[J]. Transactions

of Joining and Welding Research Institute, 2003, 32(2): 335-341.

- [4] Shibahara M, Itoh S, Serizawa H, *et al.* Numerical prediction of welding hot cracking using three-dimensional FEM with temperature dependent interface element[J]. Welding in the World, 2005, 49(11/12): 50-57.
- [5] Zhu Liang, Zheng Shaoxian, Chen Jianhong. Development of ultra-narrow gap welding with constrained arc by flux band[J]. China Welding. 2006, 15(2): 44-49.
- [6] 朱 亮, 苗红丽, 金 将, 等. 超窄间隙焊剂带约束电弧电压及电流波形特征[J]. 焊接学报, 2010, 31(8): 85-88.
Zhu Liang, Miao Hongli, Jin Jiang, *et al.* Characteristics of voltage and current waveforms of constricted arc with flux strips in ultra-narrow gap[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(8): 85-88.
- [7] 朱 亮, 金 将, 苗红丽, 等. 焊剂带约束超窄间隙焊接母材熔化及熔池形成[J]. 焊接学报, 2010, 31(9): 9-12.
Zhu Liang, Jin Jiang, Miao Hongli, *et al.* Base metal melting and molten pool forming in ultra-narrow gap with constricted arc by flux strip[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2010, 31(9): 9-12.
- [8] 朱 亮, 周 超, 符平坡. 用于钢轨对接的超窄间隙电弧焊接装置: 中国, 201210406133[P]. 2013.

作者简介: 龚 练, 女, 1989 年出生, 博士研究生. 主要从事超窄间隙焊接方面的研究, 发表论文 5 篇. Email: glwmhwj1989@163.com

通讯作者: 朱 亮, 男, 教授, 博士研究生导师. Email: zhul@lut.cn

[上接第 4 页]

- [9] Liu X B, Zheng C, Liu Y F, *et al.* A comparative study of laser cladding high temperature wear-resistant composite coating with the addition of self-lubricating WS₂ and WS₂/(Ni-P) encapsulation[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(1): 51-58.
- [10] Wang A H, Zhang X L, Zhang X F, *et al.* Ni-based alloy/sub-micron WS₂ self-lubricating composite coating synthesized by Nd: YAG laser cladding[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 475(1/2): 312-318.
- [11] 韩 彬, 王 勇, 赵卫民, 等. 一种复合硫化物固体润滑膜层及其制备方法中国, 201110150730.6[P]. 2013-11-13.
- [12] 王海斗, 徐滨士, 刘家浚. 固体润滑膜层技术与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
- [13] Kang J J, Cheng B, Wang H D, *et al.* Characterization and tribological behavior of FeS/ferroalloy composite coating under dry condition[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 129(1/2): 625-630.

- [14] Zhang N, Zhuang D M, Liu J J. Tribological behaviors of steel surfaces treated with ion sulphurization duplex processes[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20/21): 3173-3177.
- [15] 胡春华, 马世宁, 乔玉林, 等. 45 钢表面离子渗硫层组成与减摩过程的研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 135-137.
Hu Chunhua, Ma Shining, Qiao Yulin, *et al.* Study on friction reduction process and composition of ion sulphurized layer on 45 steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(4): 135-137.
- [16] Wang H D, Zhuang D M, Wang K L. Anti-scuffing properties of ion sulfide layers on three hard steels[J]. Wear, 2002, 253(11/12): 1207-1213.

作者简介: 韩 彬, 男, 1973 年出生, 博士, 教授. 主要从事材料失效与表面改性、新材料连接技术的研究. 发表论文 90 余篇. Email: hbzjh@upc.edu.cn