

文章编号: 1001-3806(2010)01-0022-04

不锈钢表面激光熔覆无钴镍基合金涂层研究

张永忠,涂义,金具涛,石力开

(北京有色金属研究总院 国家有色金属复合材料工程技术研究中心,北京 100088)

摘要: 为满足某装置用阀门密封面材料不能含有钴的要求,通过激光熔覆两种无钴镍基合金粉末,在 0Cr18Ni10Ti 不锈钢表面制备出具有梯度硬度分布的较厚涂层,分析了涂层的微观组织、硬度及界面结合强度。结果表明,采用硬度较低的镍基合金涂层作为过渡层,解决了具有较高硬度镍基合金涂层的开裂问题;涂层与基体及两种镍基合金涂层之间界面连续过渡,硬度呈梯度变化,涂层表面硬度达 HRC47;涂层与基体界面为完全冶金结合,其界面结合强度大于 565MPa;经弯曲及热震试验后,涂层未出现开裂及剥落现象,说明涂层具有良好的抗热震性能。

关键词: 激光技术;激光熔覆;无钴镍基合金涂层;微观组织;硬度;界面结合强度

中图分类号: TG174.2;TG665 文献标识码: A doi:10.3969/j.issn.1001-3806.2010.01.007

Study on laser clad cobalt-free nickel-based alloys coatings on stainless steel

ZHANG Yong-zhong, TU Yi, JIN Ju-tao, SHI Li-kai

(National Engineering Research Center for Nonferrous Metals Composites, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: To meet the cobalt-free requirement for a certain valve, thicker coating with gradient hardness distribution was prepared on 0Cr18Ni10Ti stainless steel by laser cladding two kinds of cobalt-free nickel-based alloy powder. The microstructure, hardness and the interface bonding strength of the coating were analyzed. The results showed that using nickel-based alloy with lower hardness as a transition layer, the problem of cracking for nickel-based alloy coating with higher hardness could be resolved. The interfaces between the coating and the substrate as well as these two nickel-based alloy coatings were smoothly transitioned. The hardness was also gradient along the cross-section of the coating. The hardness of the coating surface was about HRC47. The coating was metallurgically bonded with the substrate. And the interface bonding strength of the coating was higher than 565MPa. There was no de-bonding and cracking after bending and thermal shock test, indicating the good anti-thermal shock property of the coating.

Key words: laser technique; laser cladding; cobalt-free nickel-based alloy coating; microstructure; hardness; interface bonding strength

引言

不锈钢具有优良的耐蚀性和力学性能,广泛用于石油化工、反应堆及核电站中各种耐酸阀门及高温高压阀门的制造。阀门密封面在启闭过程中频繁经受摩擦、挤压和撞击作用,很容易形成坑陷、划痕、斑点等损坏,而大大缩短阀门的使用寿命和运行可靠性。高参数不锈钢阀门的密封面一般采用在阀体上直接堆焊的方法,主要工艺有电弧堆焊、火焰堆焊及等离子堆焊^[1-2]。激光熔化沉积技术通过高功率激光熔化同步

输送的沉积材料,在基体表面形成与基体结合良好的合金层,在使用相同密封面材料时,激光熔化沉积涂层比等离子堆焊层具有更为细小的组织和更高的耐蚀性、硬度和耐磨性^[3-6]。

目前,核级阀门密封面材料主要采用钴基司太立合金,阀门使用过程中,密封面材料由于腐蚀、磨损以及撞击掉渣等作用进入一回路,会形成 γ 辐射能力很强的 Co^{60} 同位素,带来辐射安全问题,因此,需要研制无Co的密封面材料^[7-11]。本文中针对某装置阀门密封面的使用要求,研究不锈钢表面激光熔化沉积无Co镍基合金涂层的组织及有关性能。

1 试验材料及方法

试验中所用材料为 0Cr18Ni10Ti 不锈钢板,尺寸为 120mm × 100mm × 10mm,表面经 400#砂纸打磨后用酒精擦拭干净。激光熔化沉积材料为自行研制的气雾化无钴镍基合金粉末,两种镍基合金粉末的成分如表

基金项目:国家九七三重点基础研究发展计划资助项目(2006CB605206-1)

作者简介:张永忠(1970-),男,博士,教授级高工,主要从事金属零件的激光熔化沉积成形和激光表面熔覆的研究开发工作。

E-mail: yzhang@grimm.com

收稿日期:2009-02-10;收到修改稿日期:2009-02-16

1 所示,粉末尺寸为 $45\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 。

Table 1 Composition of cobalt-free nickel-based alloy powder(mass fraction)

powder	w(C)	w(Cr)	w(Mo)	w(W)	w(Al)	w(Ti)	w(Si)	w(Nb)	w(Fe)	w(Zr)	w(Ni)
No. 1	0.012 ~	0.175 ~	0.075 ~	0.042 ~	0.027 ~	0.030 ~	0.020 ~	-	-	0.0003 ~	balance
	0.014	0.195	0.085	0.045	0.032	0.035	0.030			0.0008	
No. 2	0.012 ~	0.175 ~	0.075 ~	0.042 ~	<0.0001	-	0.020 ~	0.020 ~	0.035 ~	-	balance
	0.014	0.195	0.085	0.045			0.030	0.025	0.040		

激光熔化沉积在 5kW 的 CO₂ 激光加工系统上进行,采用焦长为 350mm 的铜反射聚焦镜对激光束进行聚焦,焦点位于基体上方 10mm 处,光斑直径约 3.0mm,镍基合金粉末在氩气作用下由 GTV-PF 2/2 送粉器连续送出,经与激光束同轴的送粉喷头送至激光束在基体表面形成的熔池内,1 号及 2 号镍基合金粉末的送粉速率分别为 4.5g/min 及 6.0g/min,粉末载气流量为 2.5L/min,沿光束同轴方向通有流量为 2.0L/min 的氩气以防止聚焦镜污染,搭接率 30%。

沿垂直激光扫描方向切取将激光熔化沉积样品,制成金相试样,采用 Axiovert200MAT 光学显微镜和

S-4800 扫描电镜观察涂层微观组织及界面结合情况,采用 D/max-2200 PC X 射线衍射仪分析经磨平的熔覆层表面。采用 HA-150 型洛氏硬度计测量涂层的表面硬度,载荷 150kg,加载时间为 20s。涂层界面结合强度、弯曲性能测试在 Instron 万能试验机上进行。

2 试验结果与分析

2.1 激光熔化沉积工艺及涂层组织

采用单道往复运动及多道搭接方式进行上述两种镍基合金的多层激光熔化沉积工艺试验,表 2 中给出了不同沉积工艺下沉积层的硬度及涂层开裂情况。结

Table 2 The hardness and cracks for laser deposited nickel-based alloy coating under different conditions

samples	powder	power/kW	scanning speed/(mm · s ⁻¹)	layers	tracks	track length/mm	hardness/HRC	cracks
1	No. 1	2.0	3	8	1	40	34.2	no
2	No. 1	2.0	4	16	1	40	32.0	no
3	No. 1	2.5	5	6	1	40	38.0	no
4	No. 1	2.5	6	6	1	40	37.3	no
5	No. 1	2.0	9	4	4	40	30.4	no
6	No. 1	2.5	6	4	10	100	34.0	no
7	No. 2	3.0	3	10	1	40	45.8	no
8	No. 2	3.0	4	10	1	40	48.8	no
9	No. 2	3.0	5	10	1	40	42.0	no
10	No. 2	3.0	6	10	1	40	40.0	no
11	No. 2	3.0	6	4	4	50	48.0	yes
12	No. 2	2.5	6	4	4	50	45.5	yes
13	No. 2	2.0	6	4	4	50	43.5	yes
14	No. 2	3.0	4	4	4	50	46.2	no
15 ~ 17	No. 2	3.0	3,4,5	1	4	100	—	yes

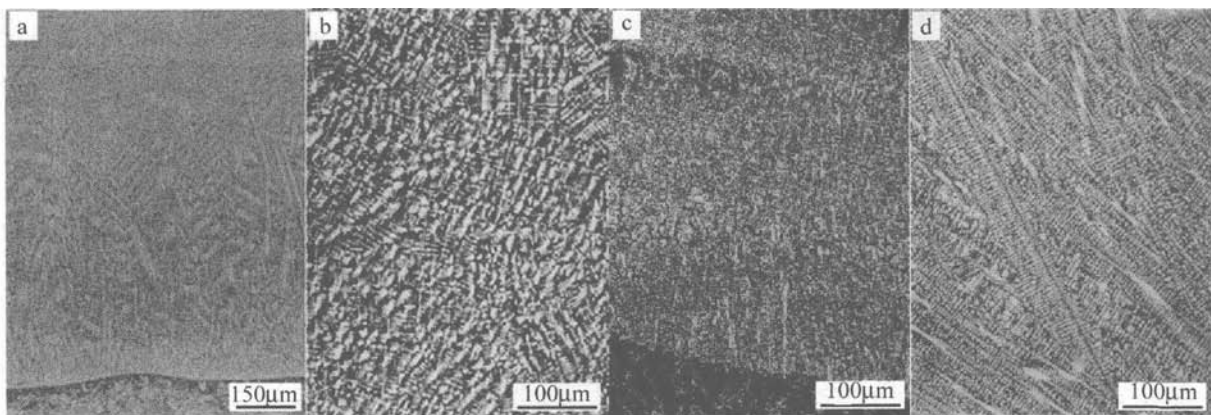


Fig. 1 Optical microstructure of laser deposited nickel-based alloy coating

a—cross section of sample 2 b—surface parallel to the substrate for sample 4 c,d—cross section of sample 7 and sample 10

果表明,1号镍基合金涂层的硬度在 HRC30 ~ HRC38, 无论是多层单道还是多层多道搭接, 沉积涂层均不会开裂, 表明1号镍基合金涂层具有良好的抗开裂性能; 2号镍基合金涂层的硬度较高 (HRC40 ~ HRC49), 长度为40mm的4层沉积涂层均未出现开裂, 而多层多道搭接沉积层容易形成裂纹, 在扫描长度增加时开裂更为严重。图1为激光熔化沉积两种镍基合金涂层的组织及界面结合情况, 可以看出, 沉积涂层与不锈钢基板的界面结合良好(见图1a), 结合区为外延生长的平面晶。1号镍基合金涂层的组织由细小枝晶及枝晶间共晶组成(见图1a、图1b)。2号镍基合金涂层的组织与所采用的沉积工艺关系较大, 在较高运动速度下沿沉积层厚度截面方向为发达的树枝晶, 枝晶穿过沉积层界面连续生长(见图1d), 而在较高激光功率和较低运动速度下, 枝晶生长受抑制, 枝晶间共晶组织较为粗大(见图1c)。

图2为两种镍基合金涂层的X射线衍射分析结果, 可以看出, 1号镍基合金涂层主要由 γ -Ni 固溶体、

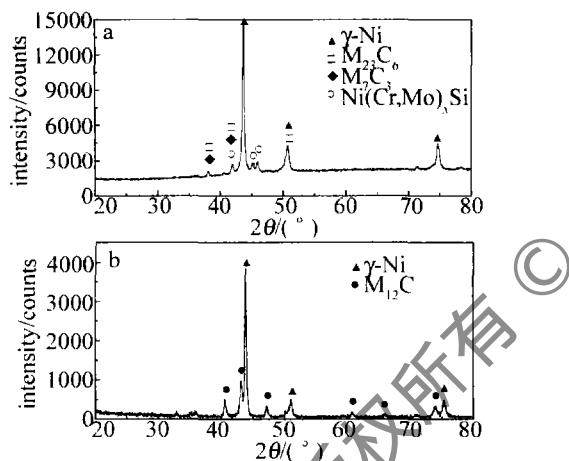


Fig. 2 X-ray diffraction results of laser deposited nickel-based alloy coating
a—sample 6 b—sample 11

多元金属硅化物及少量碳化物组成, 通过扫描电镜能谱分析表明, 涂层枝晶为固溶有较多 Cr, Mo, W 元素的 γ -Ni 固溶体, 枝晶间为含有较高 Mo, W, Ti, Si 元素的共晶。具有较高硬度的2号镍基合金涂层主要由 γ -Ni 固溶体及 $M_{12}C$ 型碳化物组成, 可见, $M_{12}C$ 型碳化物的大量生成显著提高了2号镍基合金涂层的硬度。

通过比较两种镍基合金粉末的成分(见表1), 1号镍基合金涂层中含有一定量的 Al 及 Ti, 有助于 γ -Ni 的形成, 涂层具有良好的韧性。另外, 由表2可以看出, 2号镍基合金涂层的硬度及开裂情况与所用工艺有较大关系, 在较高激光功率及较低运动速度下所获得涂层的硬度较高, 开裂倾向较低。经分析, 涂层裂纹的形成主要与沉积时非平衡凝固所产生的热应力及涂层组织有关, 高的激光功率及低的运动速度导致熔池

温度增加、温度梯度降低, 有助于减缓热应力, 涂层的枝晶组织发生退化, 枝晶间共晶组织发生聚集长大, 并析出较多量的 $M_{12}C$ 型碳化物, 涂层硬度增加。

防止涂层开裂的工艺措施主要包括工艺参数的优化、引入中间过渡层或梯度涂层以及对基板进行预热等。为解决2号镍基合金涂层的开裂问题, 先尝试将基板预热至不同温度(350℃, 400℃, 450℃)后进行沉积, 结果表明, 对基板预热可避免较短沉积涂层的开裂, 但在较长涂层沉积时仍然会开裂。进一步尝试在冷基板表面先沉积一层1号镍基合金涂层, 然后再沉积2层具有较高硬度的2号镍基合金涂层, 结果发现, 采用1号镍基合金作为过渡层, 很好地解决了2号镍基合金涂层的开裂问题, 成功制备出多层多道搭接大面积涂层, 涂层长约105mm, 宽度为20mm, 涂层厚3mm, 涂层表面平整, 涂层与基体界面结合良好, 其表面及截面的宏观形貌如图3所示。试验表明, 具有良

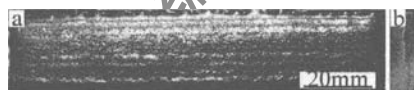


Fig. 3 Morphology of laser deposited nickel-based alloy coating surface cross section

好韧性1号镍基合金过渡涂层的存在, 有效地缓和了2号镍基合金涂层沉积时的较高热应力, 避免了较高硬度涂层的开裂。图4为上述涂层的截面组织, 可见,



Fig. 4 Cross sectional microstructure of laser deposited nickel-based alloy coating

涂层内部组织细小、致密, 涂层与基体及层与层之间为完全的冶金结合, 涂层上部与底部存在明显的组织差异, 在第2层和第3层的搭接区存在颜色较浅的碳化物集中析出带(如图4中箭头所指)。

图5为梯度涂层的表层组织, 结合扫描电镜能谱

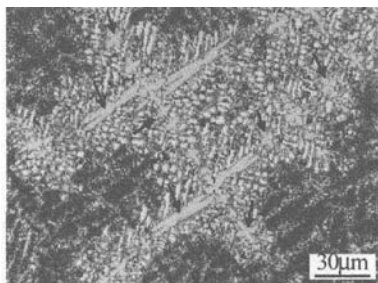


Fig. 5 Surface microstructure of laser deposited nickel-based alloy gradient coating

分析及X射线衍射结果可知, 涂层中蟹足状及十字星状组织(如箭头所示)为 $M_{12}C$ 型碳化物, 碳化物附近

颜色较浅的枝晶为共晶 γ -Ni 固溶体,颜色较深的鱼骨状组织为初生 γ -Ni 固溶体。

2.2 涂层性能

2.2.1 硬度 经检测,图3所示涂层的表面硬度为 HRC47.2,达到了某装置不锈钢阀门密封面的硬度要求(HRC45~HRC50),涂层底部1号镍基合金过渡层的硬度为 HRC36,不锈钢基体硬度为 HV200 左右。

2.2.2 界面结合强度 为直接测试涂层与基体的界面结合强度,在6mm厚不锈钢基板的侧壁直接激光熔化沉积1号镍基合金,制备出具有一定高度的薄壁,然后沿沉积高度方向加工出薄壁拉伸试样,使得涂层与不锈钢基板的界面位于拉伸试样的中间位置,拉伸试样如图6a所示。表3中给出了界面结合强度的拉伸试验结果,结果表明,涂层与1号镍基合金沉积材料的界面结合强度大于565MPa,拉伸断裂位置均位于所沉积的1号镍基合金,如图6b所示。

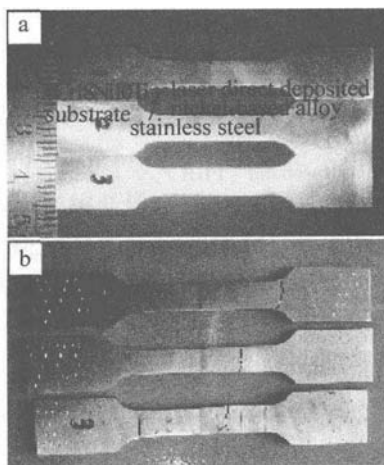


Fig. 6 Samples for interface bonding strength test of laser deposited nickel-based alloy
a—before test b—after test

Table 3 Results for interface bonding strength of laser deposited nickel-based alloy on stainless steel

sample No.	ultimate strength/MPa	yield strength/MPa	elongation/%
1	605	335	-
2	670	335	9.0
3	565	330	6.5

2.2.3 涂层弯曲及热震性能 将上述激光熔化沉积的镍基梯度涂层试样加工成弯曲性能测试样(尺寸为100mm×15mm×5mm,其中不锈钢基板厚3mm,涂层厚2mm),在万能试验机上进行弯曲试验,压头曲率半径10mm,直至涂层发生断裂。结果表明,除最大应力处涂层发生开裂外,涂层的其它部分保持完好,未出现涂层与基体的脱落及剥离现象,表明涂层与基体结合良好。

根据使用要求,将加工好的热震性能测试样快速加热到400℃,然后淬入水中,如此循环15次,最后通

过观察涂层表面来评价涂层的抗热震性能,热震试样的尺寸为30mm×30mm×8mm(其中基板厚6mm,涂层厚2mm,涂层表面磨光)。结果表明,经上述热震试验后,涂层表面未出现任何裂纹,涂层与基体界面完好。分析认为,沉积涂层与基体的完全冶金结合以及具有良好韧性过渡涂层的存在,保证了涂层优异的抗热震性能。

3 结论

(1)在0Cr18Ni10Ti不锈钢基板上先激光熔化沉积一层具有较低硬度和良好韧性的1号镍基合金过渡层,解决了具有较高硬度的2号镍基合金涂层的开裂问题。

(2)1号镍基合金涂层主要由 γ -Ni枝晶、少量枝晶间碳化物和硅化物组成,2号镍基合金涂层主要由 γ -Ni固溶体枝晶和较多的 $M_{12}C$ 型碳化物组成, $M_{12}C$ 型碳化物的存在显著提高了涂层的硬度。

(3)涂层与基体及两种镍基合金涂层之间的界面结合良好,涂层具有较高的界面结合强度,通过了涂层抗弯曲及抗热震性能测试。

参考文献

- GURUMOORTHY K, KAMARAJ M, RAO K P, *et al.* Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy [J]. *Materials Science and Engineering*, 2007, A456(1/2): 11-19.
- LIN L Z, LIU Y C, LIU X L, *et al.* Surfacing technology of Ni-alloy on valve's sealing face [J]. *Welding*, 2006(4): 29-32 (in Chinese).
- LIU R, TAO X Q, PAN L, *et al.* Structures and properties of laser cladding layer and plasma spraying layers on WF281 alloy [J]. *Materials Protection*, 2004, 37(5): 48-49 (in Chinese).
- ZHANG C L. Study on microstructure of laser cladding Co-base alloy on nuclear valve parts [J]. *Laser Technology*, 2001, 25(2): 129-133 (in Chinese).
- WANG X L, LI B W, ZHENG Q G. Study on the corrosion resistance of laser cladding layer on the sealing surface of nuclear valve [J]. *China Surface Engineering*, 2003, 16(6): 10-12 (in Chinese).
- DAI H, PAN C X. Influence of laser cladding on microstructures of cobalt-based alloy hermetic surface of valves [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2002, 26(6): 25-27 (in Chinese).
- CHANG S S, WU H C, CHEN C. Impact wear resistance of Stellite 6 hardfaced valve seats with laser cladding [J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2008, 23(7): 708-713.
- PERSSON D H E, JACOBSON S, HOGMARK S. Effect of temperature on friction and galling of laser processed Norem O2 and Stellite 21 [J]. *Wear*, 2003, 255(1): 498-503.
- PERSSON D H E, JACOBSON S, HOGMARK S. Antigalling and low friction properties of a laser processed Co-based material [J]. *Journal of Laser Applications*, 2003, 15(2): 115-119.
- SU Z D. Deposit welding on sealing surface for nuclear class valves [J]. *Valve*, 2007(5): 18-25 (in Chinese).
- OCKEN H, FINDLAN S J, PHILLIPS M K. Cobalt-free hardfacing alloys with improved welding characteristics: U S, 5702668 [P]. 1997-12-30.