

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2020.03.006

激光熔覆碳化物/钴基涂层的高温氧化性能研究

邹 贇, 马炳辉, 徐培全

(上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620)

摘 要: 为了提高因瓦合金的高温抗氧化性能, 课题组利用光纤激光器以添加不同成分纳米粒度的碳化物和钴的复合粉末作为熔覆材料, 在因瓦合金表面制备2种不同复合涂层。通过扫描电子显微镜、能谱仪对熔覆层的微观组织及物相组成进行表征; 利用箱式电阻炉在800℃温度下循环35h对母材和熔覆层进行高温氧化实验, 对氧化后的母材及涂层利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱仪研究其氧化层成分。研究表明: 熔覆层与母材实现良好的冶金结合, 无气孔等明显缺陷; 添加 Cr_3C_2 的涂层(C1)主要由胞状晶、柱状晶等组成, 而添加VC的涂层(C2)包含更多的鱼骨状枝晶和羽毛状枝晶, 并且C1的涂层组织比C2更为细小均匀, 界面也更为明显。2种复合涂层的高温抗氧化性相较于母材都有了极大的提升, 尤其是试样C1的内氧化层厚度相对母材明显减小, 它的内、外氧化层厚度比C2也更小。Cr的加入有利于在界面处形成致密的氧化层 Cr_2O_3 , 阻碍氧向基体的扩散, 极大地提高了因瓦合金的高温抗氧化性。

关 键 词: 激光熔覆; 因瓦合金; 碳化物; 复合涂层; 高温抗氧化性

中图分类号: TG115; TH140.7 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2020)03-0028-05

High Temperature Oxidation Resistance of Carbide/Cobalt Based Coatings by Laser Cladding

ZOU Yun, MA Binghui, XU Peiquan

(School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

Abstract: In order to improve the high temperature oxidation resistance of invar alloy, two different kinds of composite coatings were prepared on invar alloy surface by using fiber laser with different combination of nano-sized carbide and cobalt powder as cladding materials. The microstructure and phase composition of the cladding layer were characterized by SEM and EDS, and the high temperature oxidation experiments of the base metal and the cladding layer were carried out at 800℃ for 35 h using a box-type resistance furnace. The oxide layer components of invar alloy and coatings were characterized by XRD, SEM and EDS respectively. The results show that the cladding layers have good metallurgical bonding with the base metal and no obvious defects such as pore. The coating with Cr_3C_2 is mainly composed of cellular and columnar crystals, while the coating with VC contains more fishbone dendrites and feather dendrites. The coating structure of coating added with Cr_3C_2 is more fine and uniform than that of VC, and the interface is more obvious. Compared with the invar alloy, the high temperature oxidation resistance of the two composite coatings has been greatly improved, especially the sample added with Cr_3C_2 . The thickness of the internal oxide layer of the coatings is obviously smaller than that of the base metal, and the thickness of both internal oxide layer and external oxide layer of the coating added with Cr_3C_2 is also smaller than that of the coating with VC. The addition of Cr is beneficial to the formation of a dense oxide layer Cr_2O_3 at the interface, which hinders the diffusion of oxygen to the matrix and greatly improves the high temperature oxidation resistance of invar alloy.

Keywords: laser cladding; invar alloy; carbide; composite coating; high temperature oxidation resistance

收稿日期: 2019-10-14; 修回日期: 2020-01-14

基金项目: 上海工程技术大学研究生创新项目(18KY0508)。

第一作者简介: 邹贇(1993), 男, 江苏盐城人, 硕士研究生, 主要研究方向激光熔覆。通信作者: 徐培全(1978), 男, 山东乐陵人, 博士, 教授, 主要从事界面科学的研究。E-mail: pqxu@sues.edu.cn

因瓦合金是一种镍铁合金,可以在较宽的温度范围内保持极低的热膨胀系数,并且具有良好的塑性和韧性,广泛应用于荫罩、摆杆、激光腔体以及微波谐振腔等精密加工领域^[1-2]。但是因瓦合金在高温环境下容易氧化,造成热加工性能差,限制了使用范围^{[3] 130}。而激光熔覆作为新型激光加工技术,可以在不改变母材特性的情况下有效地增强金属表面强度、硬度、耐磨性、高温抗氧化性以及耐腐蚀性等性能^[4-5]。同时激光熔覆还具有冷却速度快、稀释率小、材料消耗少、目标精准及熔覆层结合强度高优点^[6]。课题组使用纳米碳化物强化的钴基复合粉末在因瓦合金表面进行激光熔覆来制备复合涂层,研究涂层的微观组织结构和相组成,并比较不同涂层和母材的高温抗氧化性能。

1 实验材料与方法

本次试验选择 NiFeCMnNb(见图1)作为母材,表1所示为其化学成分组成。纳米粒度的碳化物粉末以及微米粒度的陶瓷粉末作为熔覆材料,根据添加物(Cr₃C₂或 VC)不同,将熔覆粉末分成2组:C1和C2。C1:25.0% WC, 15.0% Cr₃C₂, 4.0% Si, 3.5% B, 2.0% ZrC 和 1.5% Y₂O₃,剩下的为 Co; C2:25.0% WC, 15.0% VC, 4.0% Si, 3.5% B, 2.0% ZrC 和 1.5% Y₂O₃,剩下的为 Co。并将 C1 和 C2 分别在因瓦合金上进行熔覆。

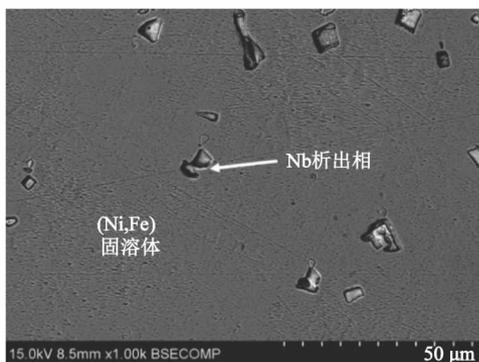


图1 因瓦合金的微观组织

Figure 1 Microstructure of invar alloy

表1 母材的化学成分

Table 1 Chemical composition of substrate

质量分数/%				
Ni	Nb	Mn	C	Fe
42.0	5.0	3.5	0.6	剩余

图2所示为本次试验使用的IPG生产YLS-5000型光纤激光器并搭载KUKA公司生产KR60-3型焊接机器人,工艺参数如表2所示。保护气体选用氩气,流

量为15 L/min,焊后将试样沿横截面切开,镶嵌,分别依次用180#,400#,800#和1200#的砂纸打磨并抛光,按涂层中添加物不同分别记试样为C1和C2。之后对所得试样先后用村上试剂(用来腐蚀碳化物)和因瓦合金腐蚀剂(用来腐蚀镍铁固溶体)分别腐蚀60和40 s。其中村上试剂成分为10 g K₃Fe(CN)₆, 10 g NaOH 和 100 mL H₂O; 因瓦合金腐蚀剂配比成分为100 mL HCl, 2 g CuCl₂, 7 g FeCl₃, 5 mL HNO₃, 200 mL 甲醇和 100 mL 水。之后采用S4800型扫描电镜对试样微观组织和相进行分析。高温抗氧化试验在图3所示SX2-5-12型箱式电阻炉(Xin-Zheng, Shanghai)上进行,在恒温800℃条件下,将母材和涂层置于大气氛围中35 h,并每隔5 h 计量一次增质量,在氧化结束后,使用X'Pert Pro X射线衍射仪(PANalytical)和S4800型扫描电镜观察氧化层横截面以及顶部微观组织结构。

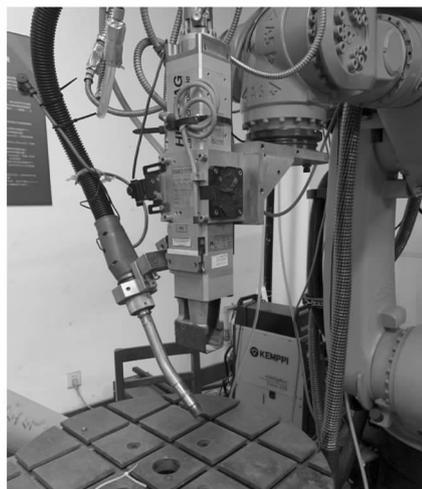


图2 YLS-5000型光纤激光器

Figure 2 YLS-5000 fiber laser

表2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Laser cladding processing parameters

激光功率/ kW	光斑直径/ mm	离焦量/ cm	扫描速度/ (mm·s ⁻¹)	搭接率/%
1.4	5	20	5	35

2 实验结果与讨论

2.1 熔覆层显微组织结构

图4所示为试样C1试验后超景深数码显微镜拍摄的宏观形貌。图中白色虚线处是界面,其上方是熔覆层,下方为母材,可以看出熔覆层与界面处结合良好,没有开裂和气孔等缺陷。图5所示为2组熔覆层和界面不同放大倍数的显微结构,从图中可以明显看



图3 SX2-5-12 型箱式电阻炉

Figure 3 SX2-5-12 box-type resistance furnace

出 2 组试样的微观结构有明显差异;对于试样 C1, 熔覆层中主要是柱状晶和胞状晶组成, 在熔覆层中分布一些黑色颗粒, 界面明显, 组织细小均匀, 同时发现硬质相的嵌入;而试样 C2 中包含更多的鱼骨状枝晶和羽毛状枝晶, 界面处相对试样 C1 不明显, 说明 Cr_3C_2 的添加比 VC 更能起到细化晶粒, 净化晶界的作用。

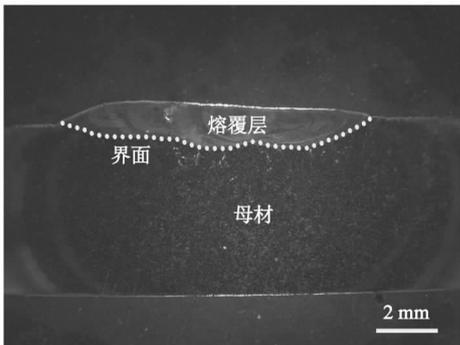


图4 试样 C1 的宏观形貌

Figure 4 Macroscopic morphology of sample C1

为了进一步表征显微组织, 用能谱对 2 组试样进行分析, 图 6 和表 3 所示分别为能谱区域和元素的质量分数。试样 C1 中灰色(位置 I)和深灰色长条状(位置 II)中以及试样 C2 中的基质(位置 V)包含相近质量分数的镍、铁、钴和钨, 表明这是由 WC 增强的 NiFe(Co) 固溶体。白色状物体是富 W 碳化物, 主要是由于 WC 在高温下分解成 W 和 C, 熔覆粉末中添加的碳化物在激光作用下溶解在熔池里与分解的 W 反应生成富 W 的碳化物。另外在熔覆过程中 WC 在 Co 中可以大量固溶, 进一步减少了熔覆层中的 WC 含量。另外少量 ZrC 的添加有着细晶强化的作用, 稀土氧化物 Y_2O_3 在熔覆过程中提高合金的流动性和润湿性进而对形成平滑的熔覆层有着积极的作用。

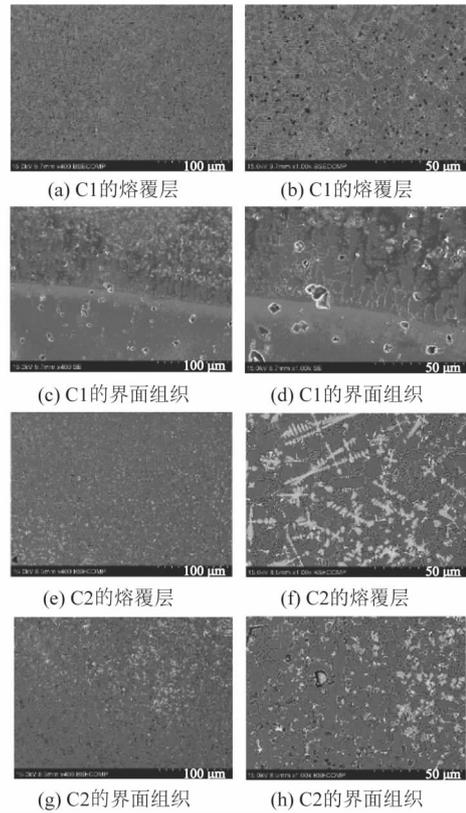


图5 2组熔覆层和界面的显微组织

Figure 5 Microstructure of two groups of cladding layer and interface

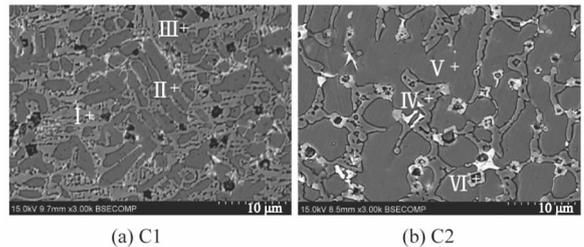


图6 试样的典型熔覆层显微组织

Figure 6 Images of typical microstructures in claddings of specimens

表3 图6中所标区域 EDS 分析

Table 3 EDS analysis of chemical composition for locations labeled in figure 6

样品名称	位置	质量分数/%						
		C	V	Cr	Fe	Co	Ni	W
C1	I	1.06	-	10.08	25.46	23.86	14.80	24.64
	II	1.31	-	4.12	28.13	26.00	26.94	13.50
	III	0.34	-	4.65	14.62	13.62	10.93	10.40
C2	IV	1.20	1.07	-	37.81	19.42	27.93	12.57
	V	1.29	1.67	-	36.15	16.07	32.21	12.61
	VI	0.31	14.76	-	18.13	6.02	9.88	15.51

2.2 熔覆层的高温抗氧化性

图7所示为在大气氛围中,恒温800℃条件下,母材以及涂层试样C1,C2的单位面积增加的质量随时间变化的曲线。从图中可以看出,试样C1,C2与因瓦合金具有相同的增质量趋势。在初始阶段,3条曲线的斜率最大,即此时质量增加最多,表明在这段时间内氧化是最严重的。随着时间的推移,增质量速率降低,这意味着氧化反应逐渐降低,最终趋于稳定。并且试样C1和C2的曲线一直在因瓦合金的下方,表明涂层增质量的速度比母材更慢。图8所示为因瓦合金和涂层的外部氧化层的X射线衍射图谱。从图中容易观察到因瓦合金表面氧化层的主要相为 Fe_2O_3 ,而在涂层的外氧化层,除了 Fe_2O_3 外,还存在 WO_3 。

因瓦合金和试样C1,C2的氧化层截面扫描电镜照片如图9所示。根据参考文献[3]第131页的研究,将氧化层分为外氧化层和内氧化层。图9(a)中因瓦合金因为外氧化层剥落严重,只显示内氧化层;图9(b)和图9(c)中试样C1,C2的内氧化层厚度远小于

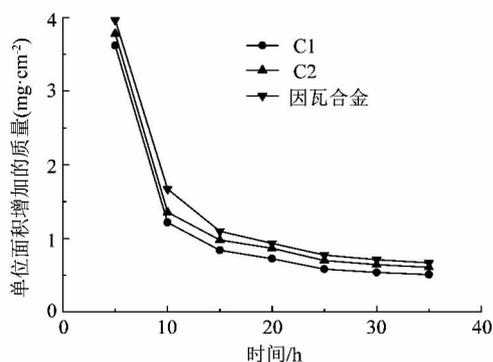


图7 试样和因瓦合金单位面积氧化增加的质量与时间的关系

Figure 7 Relationship between mass gain per unit area of samples and invar substrate with time

因瓦合金;试样C1的内、外氧化层厚度比试样C2的更小。从图中可知,涂层氧化层与未氧化区之间的界面,C1和C2比因瓦合金更为平坦,其中试样C1的界面最平坦。表明涂层对于阻止氧元素向内部扩散和减少氧化物层的厚度有着明显的作用,相对母材大大提高了高温抗氧化性,尤其是添加 Cr_3C_2 的试样C1。

涂层及母材典型微观结构的EDS分析如表4所示。在大气中,铁的选择性氧化是因瓦合金氧化过程中的主要反应,在800℃的主要氧化产物是 Fe_2O_3 ,而在涂层中出现了钨的氧化物 WO_3 ,有助于防止氧扩散到晶体中。由于涂层中的游离Co和Ni元素促进NiO和CoO的形成,其可以与 WO_3 反应形成 MWO_4 的致密相^[7]。致密的 MWO_4 层作为钝化层,有助于提高抗氧化性能。而对于试样C1,添加铬有利于在界面处形成致密的氧化层 Cr_2O_3 ,阻碍氧向基体中扩散^[8],有效防止基体进一步氧化,从而提高高温抗氧化性。同时,铬元素向晶界附近移动形成晶界偏析,强化了晶界,阻碍晶界移动,对细化晶粒和均匀化晶粒有明显作用。

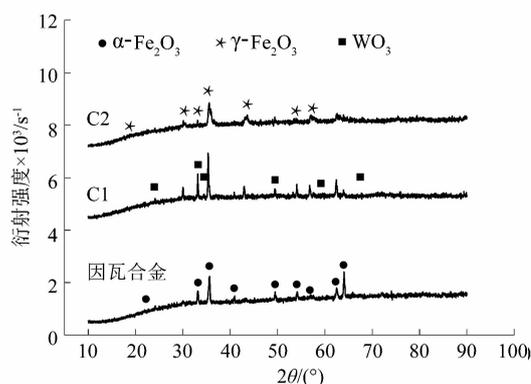


图8 试样和因瓦合金的X射线衍射图谱

Figure 8 XRD patterns of samples and invar alloy

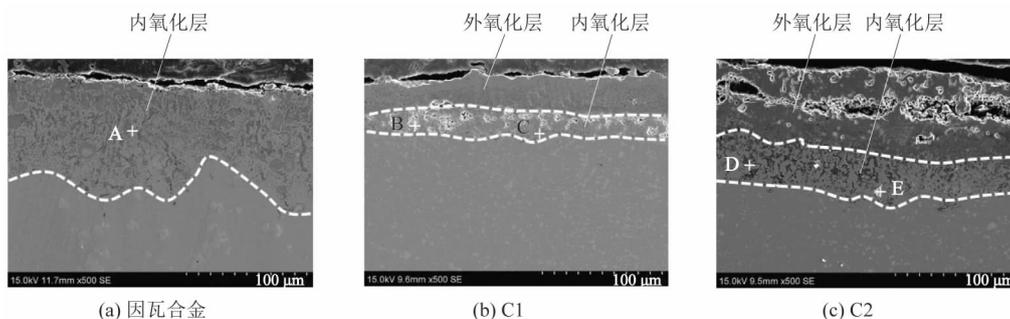


图9 母材和试样氧化层横截面SEM图像

Figure 9 SEM images of oxide layer cross section of base metal and samples

表4 图9中所标区域EDS分析

Table 4 EDS analysis of chemical composition for locations labeled in figure 9

样品名称	位置	质量分数/%								
		C	O	Nb	V	Cr	Fe	Co	Ni	W
因瓦合金	A	1.43	5.22	5.03	-	-	74.11	-	5.96	-
C1	B	0.30	1.06	-	-	12.86	18.98	12.64	26.24	26.09
	C	0.58	6.15	-	-	32.08	24.99	11.78	10.23	11.63
C2	D	0.95	6.31	-	1.08	-	89.28	-	2.38	-
	E	0.70	4.54	8.71	1.98	-	37.89	14.59	17.59	14.00

3 结语

课题组采用激光熔覆工艺在因瓦合金表面制备纳米碳化物增强的钴基涂层,得到无明显缺陷的涂层,并对涂层的组织以及高温抗氧化性进行研究,得到以下结论:

1) 添加 Cr₃C₂的试样 C1 主要由胞状晶、柱状晶等组成,添加 VC 的试样 C2 包含更多的鱼骨状枝晶和羽毛状枝晶,并且 C1 涂层组织比 C2 更为细小均匀。

2) 试样 C1 和 C2 的抗氧化性相对母材都有了极大的提升,它们的内氧化层厚度相对母材明显减小;且试样 C1 的内、外氧化层厚度比 C2 的更小。

3) 试样 C1 表现出最好的高温抗氧化性,原因是 Cr 元素的添加会形成致密的氧化层 Cr₂O₃;同时也对细化晶粒和均匀化晶粒有明显作用。

本实验在不改变因瓦合金低热膨胀系数的情况下极大地提升了其高温抗氧化性,尤其是试样 C1 的性能更佳。该研究结果扩大了因瓦合金的使用范围。在此研究基础上可以继续研究激光熔覆工艺,对提高因瓦合金的硬度、强度、耐磨性和耐蚀性等其他力学性能

以及使用性能有着积极影响和参考意义。

参考文献:

[1] 李青禄,胡笛川. 因瓦合金的特性及应用前景[J]. 机械管理开发, 2007(6):34-35.

[2] 陆建生,沈黎明. Fe-36Ni 因瓦合金研究进展[J]. 功能材料,2004, 35(增刊1):3424-3427.

[3] 隋庆爽,孙中华,庄浩,等. 合金元素对因瓦合金抗氧化性能的影响[J]. 材料热处理学报,2018,39(1):129-136.

[4] 宋建丽,李永堂,邓琦林,等. 激光熔覆成形技术的研究进展[J]. 机械工程学报,2010,46(14):29-39.

[5] 袁庆龙,冯旭东,曹晶晶,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 材料导报,2010,24(3):112-116.

[6] 刘洪喜,赵艳爽,张晓伟,等. 激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层的微观组织和高温抗氧化性能[J]. 光学精密工程, 2019,27(2):316-325.

[7] JAFARI M, ENAYATI M H, SALEHI M, et al. High temperature oxidation behavior of micro/nanostructured WC-Co coatings deposited from Ni-coated powders using high velocity oxygen fuel spraying[J]. Surface and Coatings Technology,2016,302:426-437.

[8] INABA M, HONMA Y, HATANAKA T, et al. Effects of the annealing conditions on the oxidation behavior of Fe-36Ni alloys[J]. Applied Surface Science,1986,27(2):164-179.

(上接第27页)

[2] 李春凯,石珩,朱明,等. 连续脉冲 GTAW 熔池振荡频率的检测及分析[J]. 焊接学报,2017,38(10):43-46.

[3] 吉永丰,何建萍,王付鑫,等. 超薄板焊接熔池流场数值模拟[J]. 轻工机械,2015,33(2):47-51.

[4] CHO J H, FARSON D F, HOLLIS K J, et al. Numerical analysis of weld pool oscillation in laser welding[J]. Journal of Mechanical Science and Technology,2015,29(4):1715-1722.

[5] 顾玉芬,杜雷明,李春凯,等. 弧光法与激光视觉法检测熔池振荡特征的对比分析[J]. 焊接学报,2016,37(9):18-22.

[6] LI Chunkai, SHI Yu, GU Yufen, et al. Monitoring weld pool oscillation using reflected laser pattern in gas tungsten arc welding[J]. Journal of

Materials Processing Technology,2018,255:876-885.

[7] MATSUI H, CHIBA T, YAMAZAKI K. Detection and amplification of the molten pool natural oscillation in consumable electrode arc welding [J]. Welding International,2014,28(1):5-12.

[8] JIANBIN J, HASEGAWA H, SUGA Y. Oscillation of molten pool by pulsed assist gas oscillating method and penetration control using peculiar frequency[J]. Journal of High Temperature Society,2004,30(5):263-269.

[9] 林杨胜蓝. 脉冲微束等离子弧三维空间点的能量密度分布的研究[D]. 上海:上海工程技术大学,2015:2-11.

[10] 杜雷明. 基于激光光电法的脉冲 GTAW 熔池振荡频率实时检测研究[D]. 兰州:兰州理工大学,2016:34-39.