

Monel 合金表面激光熔覆 Ni 基稀土合金空蚀性能

张 松¹, 武世奇¹, 崔文东², 何斯文¹, 张春华¹, 关 锰²

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870)

(2. 沈阳鼓风机集团核电泵业有限公司, 辽宁 沈阳 110869)

摘 要: 采用激光熔覆技术在 Monel 400 合金表面制备 Ni 基稀土合金熔覆层。利用 SEM、EDS、XRD、显微硬度计及超声波金属材料空蚀仪等设备对熔覆层的组织形貌、相结构、硬度、空蚀性能及失效机制进行了系统研究。结果表明: Y_2O_3 细化了熔覆层的组织, 其组织主要由 γ -Ni 固溶体、 Ni_3B 和高硬度的 $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_7C_3 组成, 熔覆层平均硬度可达 9040 MPa, 抗空蚀性能是 Monel 400 合金的 8.7 倍, 熔覆层空蚀过程失效机制主要为枝晶干的冲蚀剥落, Ni 基稀土合金熔覆层的细晶强化及空蚀过程中产生阻断晶界网状结构是提高其耐空蚀性能的关键。

关键词: Monel 400 合金; 激光熔覆; Ni 基稀土合金; 空蚀

中图法分类号: TG178.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1517-06

空蚀是在一定温度环境条件下, 材料因液体介质局部压力变化致使空泡形成和溃灭而产生的破坏, 是宏观尺度的流体机械和微观尺度的微流体系统中普遍存在的损伤现象^[1,2]。空蚀发生时所产生的冲击波和微射流作用于固体材料的表面, 引起材料的形变、剥蚀甚至脆性断裂, 从而缩短材料的使用寿命, 给零部件的安全运行带来巨大隐患。Monel 400 合金在海水、酸性和碱性等腐蚀性严重的环境下具有优异的抗点蚀和抗缝隙腐蚀性能, 被广泛应用于海洋, 航空和制药行业中^[3,4], 但由于其硬度较低, 极易受到空蚀破坏。因此, 利用高能束激光对蒙乃尔合金表面进行表面改性处理, 以提高其强度和改善耐磨蚀性能具有重要的现实和经济意义。

Ni 基合金具有优异的耐空蚀性能, 作为改善零部件表面性能的原材料, 被广泛的应用于各种表面改性技术中。迄今为止, 有许多 Ni 基合金表面改性的研究^[5-7]。储训^[8]等人采用激光熔覆技术在铸钢、铸铁表面制备了一层 Ni 基合金熔覆层。研究发现经过激光表面熔覆处理的材料, 不仅热变形极小而且抗磨损、空蚀能力大幅度提高。

微量稀土元素可以改善熔覆层组织及涂层材料与基体的润湿性, 从而提高改性层的耐腐蚀能力。Li^[9]等人研究了 Y_2O_3 对镍基涂层组织形貌的影响。研究发现 Y_2O_3 的加入可细化晶粒, 降低涂层开裂倾向。激光

熔覆技术以其优异的特性而成为广受欢迎的表面改性方法之一^[10-12], 本实验采用激光熔覆技术在 Monel 400 合金表面制备 Ni 基稀土合金熔覆层, 系统研究熔覆层的微观组织结构、成分、硬度、耐空蚀性能及空蚀失效机制, 为进一步提高 Monel 合金耐空蚀性能、扩大其工程化应用范围奠定理论基础。

1 实 验

基材选用 Monel 400 合金, 其化学成分(质量分数, %): C 0.3, Si 0.5, Fe 2.5, Mn 2.0, Cu 29.7, Ni 65.0。试样尺寸为 140 mm×60 mm×7 mm, 基材样品经 600#SiC 金相砂纸打磨, 丙酮超声波清洗去除表面油污后烘干备用。激光熔覆材料选用 Ni 基合金和 Y_2O_3 粉末, Ni 基合金粉末的化学成分(质量分数, %)为: C 0.9, Si 4.0, Fe 5.0, B 3.5, Cr 16.0, Ni 为余量, 工业纯度, 粉末平均粒度为 90 μm 。 Y_2O_3 纯度为 99.99%, 粒度为 40 μm 。

本实验的预处理采用电火花沉积专利技术^[13]在 Monel 合金表面首先制备一层微米级 Inconel 625 合金沉积层, 作为热障过渡层。采用 PVA 粘结剂分别将 Ni 基合金粉末及含有 0.5% Y_2O_3 的 Ni 基合金粉末调制成糊状, 均匀的预置在经预处理的基材试样表面, 预置合金粉末厚度为 1.2 mm。经自然晾干后放置于烘箱内, 70 $^{\circ}C$ 下烘干 8 h。采用 TFL-6000 型横流 CO_2 激

收稿日期: 2016-11-19

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1100204, 2013ZX06002-002); 国家自然科学基金(51271126); 沈阳市科技局计划项目(F16-032-0-00)

作者简介: 张 松, 女, 1963 年生, 博士, 教授, 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110870, 电话: 024-25494578, E-mail: songzhang_sy@163.com

光器进行激光熔覆，激光处理工艺参数：输出功率 4.0 kW，扫描速度为 6 mm/s，光斑尺寸 1 mm×10 mm，熔覆过程中无需气体保护。

采用线切割机床将熔覆试样沿截面切割，用 320#~2000#金相砂纸逐级打磨，2.5 μm 金刚石研磨膏抛光后，选用 30 mL HCl+10 mL HNO₃ 腐蚀剂腐蚀试样。采用 S-3400N 型扫描电镜和能谱仪 (EDS) 分析样品截面组织形貌及成分。采用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪分析熔覆层的相结构。采用 HVS-1000 型显微硬度计测量熔覆层截面硬度分布，法向载荷为 2 N，加载时间为 10 s。

采用 500 W 超声波金属材料空泡腐蚀仪评价样品的空泡腐蚀性能，空蚀实验符合 ASTM 标准 G32-92^[14]，经抛光处理的待评价样品置放在样品台上，空泡腐蚀对应偶件 316 不锈钢工具头固定在震动臂上，震动的不锈钢工具头冲刷面与样品表面距离为 1 mm。工具头振动频率为 20 kHz，振幅为 60 μm，腐蚀介质为 3.5% NaCl 水溶液，实验温度为 (23±2) °C，空泡腐蚀实验时间 5 h。采用感量为 ±0.1 mg 的光电分析天平测定空泡腐蚀过程材料的失重。采用扫描电镜对空蚀样品表面及截面进行分析，研究其空蚀失效机制。

2 结果与分析

2.1 激光熔覆层的组织形貌及结构

图 1 为 Ni 基及 Ni 基稀土合金激光熔覆层的组织形貌。可以看出，二者均由沿界面定向生长的细小树枝晶、共晶组织及深灰色硬质相组成。Ni 基合金熔覆层 (图 1a~1c) 的枝晶组织相对粗大，枝晶间分布着不均匀的深灰色硬质相。Ni 基稀土合金熔覆层等轴晶和树枝晶明显细化 (图 1d~1f)，无裂纹、气孔等缺陷，组织均匀致密。在激光熔覆过程中 Y₂O₃ 稀土氧化物弥散分布于 Ni 基合金熔体中，成为熔体的结晶核心，细化快速熔凝的枝晶组织，抑制了深灰色硬质相的析出和生长。Ni 基稀土合金熔覆层由树枝晶和枝晶间弥散分布的深灰色硬质相组成 (图 1e 所示)。熔覆层界面附近形成一层 5 μm 左右的互溶区 (图 1f 所示)，表明熔覆层与基体之间形成了良好的冶金结合带^[15]。界面结合处上方分布着垂直于界面定向生长的柱状晶，这是由于在熔池底部形核的方式是以微熔的基材为结晶核心，且由于基材的传热作用，界面两侧液固两相间温差很大，从而形成大量沿热流方向生长的柱状枝晶。图 2 为 Ni 基及 Ni 基稀土合金熔覆层 X 射线衍射谱。分析可知，2 种熔覆层均由 γ-Ni 固溶体、Ni₃B 和高硬度 Cr 的碳化物 Cr₂₃C₆ 和 Cr₇C₃ 组成。衍射谱中未发现明显的稀土氧化物 Y₂O₃ 相的衍射峰，这是由于激光辐照的高温作用，导致部分 Y₂O₃ 在熔池中分解成 Y 原子和 O 原子^[16]，Y 为表面活性元素，在激光熔覆的过程中与熔池中的 Si、S 等杂质反应，并上浮成渣，具有降低表面张力和界面能的作用，使深灰色硬质相

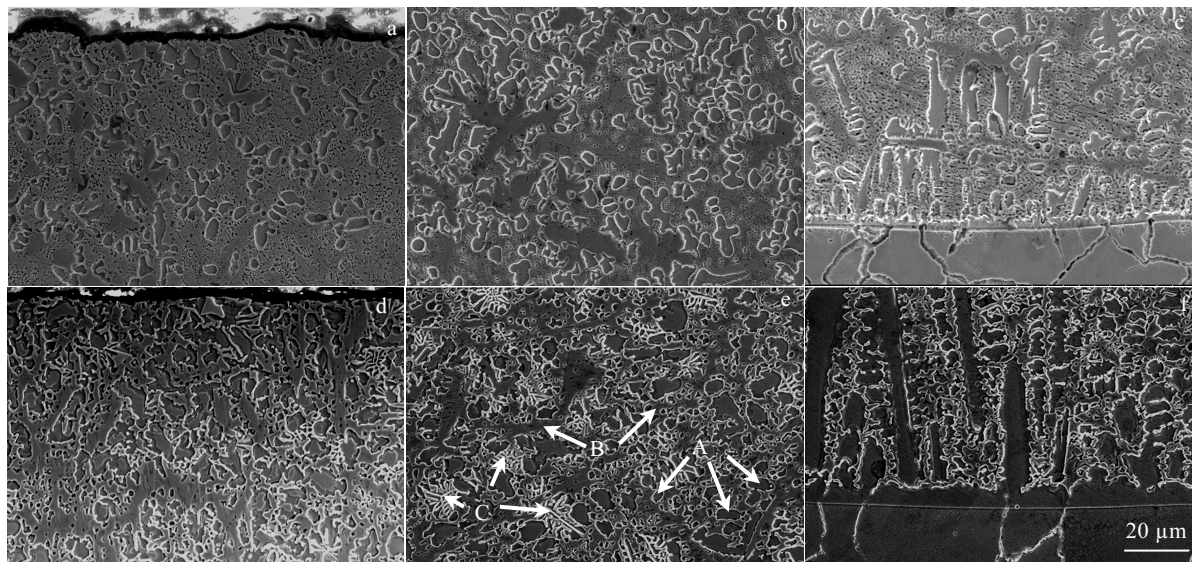


图 1 Ni 基及 Ni 基稀土合金激光熔覆层组织形貌

Fig.1 Morphologies of Ni-based cladding layer (a~c) and Ni-based+0.5% RE cladding layer (d~f) at different areas: (a, d) surface, (b, e) near the middle, and (c, f) interface

与熔体之间的润湿效应增强, 而且稀土元素多分布在熔覆层组织的晶界处, 起到影响熔覆层微观组织和抑制晶体的生长作用^[17], 净化了熔体, 提高了 γ -Ni 晶胞的有序性, 增强了硬质相和基体相的联接强度^[18]。同时, 由于稀土元素对 C、Cr 等原子有较强的吸附作用, 使得硬质相颗粒弥散细化, 导致 C、Cr 等原子优先在稀土元素所引起的畸变区析出, 增加了 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 等硬质相的形核核心, 促使其均匀细化。表 1 为图 1e 中 Ni 基稀土合金熔覆层组织标记区域对应的 EDS 成分分析结果。分析表明在树枝晶干处 Ni 元素含量相对较高, 该区域固溶少量的 Fe、Si、Cr 元素; 深灰色硬质相中的 Cr 元素含量最高; 枝晶间组织中富含 Cr、Ni 元素。结合 X 射线衍射分析结果可知, 树枝晶区域主要由含有少量 Fe、Cr、Si 元素的 γ -Ni 固溶体组成; 深灰色硬质相主要由铬的碳化物 Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 组成; 枝晶间共晶组织主要由 γ -Ni+ Cr_7C_3 和 γ -Ni+ Ni_3B 组成^[19]。

2.2 Ni 基稀土合金激光熔覆层的显微硬度

图 3 为 Ni 基和 Ni 基稀土合金熔覆层截面硬度分布曲线。可以看出, Ni 基稀土合金熔覆层的平均显微硬度为 9040 MPa, 约为 Monel 400 合金的 7 倍, 较 Ni 基合金熔覆层提高了 500~800 MPa。熔覆层的硬度与 TiC 颗粒增强 NiCrBSi 复合涂层相当^[20], 远高于纯 Ni 基合金涂层和 Ni/纳米-WC 涂层的硬度 (分别为 2300 和 4070 MPa)^[21]。Ni 基合金熔覆层显微硬度的增加是由于 Ni、Cr 等合金元素所产生的固溶强化, 高硬度铬碳化物弥散分布于枝晶间组织中所引起的弥散强化以及第二相强化。根据霍尔佩奇公式中金属材料的屈服强度与晶粒平均直径的关系可知, 晶粒细化使得裂纹扩展所需的能量就会越大, 从而导致材料的

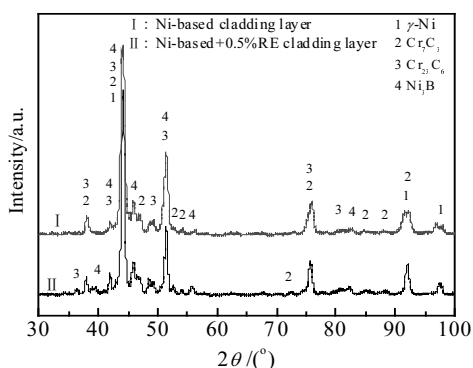


图 2 Ni 基及 Ni 基稀土合金激光熔覆层 X 射线衍射谱图
Fig.2 XRD patterns of Ni-based and Ni-based+0.5% RE alloy laser cladding layers

表 1 图 1e 各区域 EDS 分析结果

Regions	Ni	Cr	Si	Fe
A	78.40	5.41	8.25	3.46
B	10.23	62.48	1.13	3.12
C	37.83	32.39	2.19	6.58

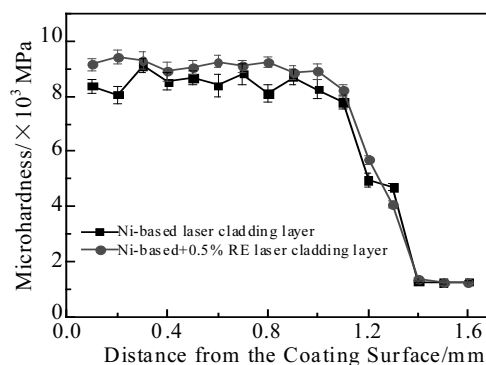


图 3 2 种激光熔覆层的显微硬度分布曲线
Fig.3 Microhardness of two laser cladding layers

屈服强度增大, 而屈服强度的增大有利于硬度的提高。 Y_2O_3 的加入细化了 Ni 基合金熔覆层组织, 导致熔覆层组织中的晶界面积大大增加, 组织均匀致密, 阻碍了位错沿其方向上的启动和滑移, 使其发生塑性变形时的阻力增大, 从而进一步提高了熔覆层的硬度。

2.3 Ni 基稀土合金激光熔覆层的空蚀性能

图 4 为 Monel 400 合金及其表面 2 种 Ni 基合金激光熔覆层在 3.5% NaCl 溶液中的空泡腐蚀动力学曲线。由图可知, 空蚀 300 min 后, Monel 400 合金、Ni 基和 Ni 基稀土合金熔覆层的累积失重量分别为 44.5, 6.8 和 5.2 mg; 3 种材料的平均失重率分别为 0.148, 0.022 和 0.017 mg/min。Ni 基稀土合金熔覆层的累积失重量和平均失重率最低。2 种 Ni 基合金熔覆层空蚀 120 min 失重量和失重率均低于同类具有良好耐蚀性能的 FeNiCrBSiNbW 熔覆层 (空蚀 2 h 失重率 0.13 mg/min)^[22]。与 Ni 基合金熔覆层相比, Ni 基稀土合金熔覆层耐蚀性能是其 1.29 倍, 约为 Monel 400 合金基材的 8.7 倍。Ni 基及 Ni 基稀土合金熔覆层的平均显微硬度分别为 8440 和 9040 MPa; 而 FeNiCrBSiNbW 熔覆层显微硬度约为 9190 MPa。由此可知, 熔覆层的显微硬度并非与其耐蚀性能呈正比, 说明硬度不是影响涂层抗蚀性能的唯一因素。适当的熔覆层硬度有助于使材料在严重的空蚀作用下受到的损伤最小, 从而提高材料的耐蚀性能。

图 5 为 Ni 基及 Ni 基稀土合金熔覆层空蚀样品表面形貌。可以看到, 空蚀 30 min 时, Ni 基合金熔覆层表面在液体的气泡反复冲击、溃灭的作用下, 空蚀损伤从硬质相及周围 γ -Ni 固溶体界面边缘开始, 内部 γ -Ni 固溶体区域开始呈内凹趋势, 熔覆层表面开始变粗糙, 出现少量细小蚀坑。空蚀 60 min (图 5c 所示), Ni 基合金熔覆层表面蚀坑和相界处沟槽数量增加, 开始出现某些硬质相剥落产生的痕迹, 而 Ni 基稀土合金熔覆层在空蚀 30 min (图 5b 所示), 熔覆层表面仍较平整致密。空蚀 60 min (图 5d 所示), Ni 基稀土合金熔覆层并未出现明显的蚀坑和沟槽。空蚀 120 min (图 5e 所示), Ni 基合金熔覆层的蚀坑尺寸变大, 基体相的剥落增加。空蚀 300 min, Ni 基合金熔覆层组织的

剥落已延伸到枝晶上, 样品表面剥落面积不断扩大, 呈现出较粗糙的表面 (图 5g 所示), 而 Ni 基稀土合金熔覆层并未出现大尺寸的蚀坑与沟槽, 表面仍保留大部分硬质相 (图 5h 所示)。

Ni 基合金激光熔覆层的空蚀机理为枝晶干优先发生冲蚀剥落。其一, 由于枝晶干区域主要由较软的基体相 γ -Ni 组成, 该区域与熔覆层其他组织相比, 在空泡溃灭冲击力的作用下更容易发生塑性变形, 从而发生破坏和剥落; 其二, 由于在多相体系中, 材料的空蚀性能往往由枝晶间低熔点的杂质等较弱相决定的, 因此材料的剥落优先在枝晶间某些薄弱区域开始, 2 种 Ni 基合金熔覆层的空蚀机理相似。 Y_2O_3 稀土氧化物的加入, 对熔覆层起到了细晶强化作用, 提高了熔覆层的强度和显微硬度, 从而抑制了空蚀过程中裂纹的产生; 熔覆过程中部分 Y_2O_3 分解释放的亲氧性元素 Y 大大减少了 Ni 基合金熔覆层中的杂质数量, 改善了组织的致密性, Ni 基稀土合金熔覆层细小枝晶呈网状结构分布, 空蚀过程裂纹沿晶界的扩展被阻断, 网状结构对组织中的硬质相颗粒起到了“包覆”、“粘结”作用, 较多弥散分布的硬质相提高了熔覆层的耐空蚀性能。

图 6 分别为 Ni 基及 Ni 基稀土合金熔覆层空蚀 300 min 时样品截面组织形貌。可以看出, Ni 基合金熔覆层有垂直向下延伸的细小蚀孔形成, 最深可达 2 μm (图 6a 所示)。而 Ni 基稀土合金熔覆层的截面形貌相对平整、均匀, 形成的蚀孔相对较浅 (图 6b 所示), 表明空蚀过程中产生的阻断晶界的网状枝晶结构是提高熔覆层耐空蚀性能的关键所在。

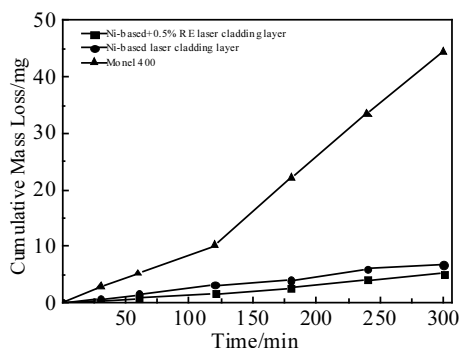


图 4 Monel 400 合金及 Ni 基合金激光熔覆层空蚀动力学失重曲线

Fig.4 Cumulative mass loss of Monel 400 alloy and Ni-based alloy laser coating samples as a function of cavitation erosion time

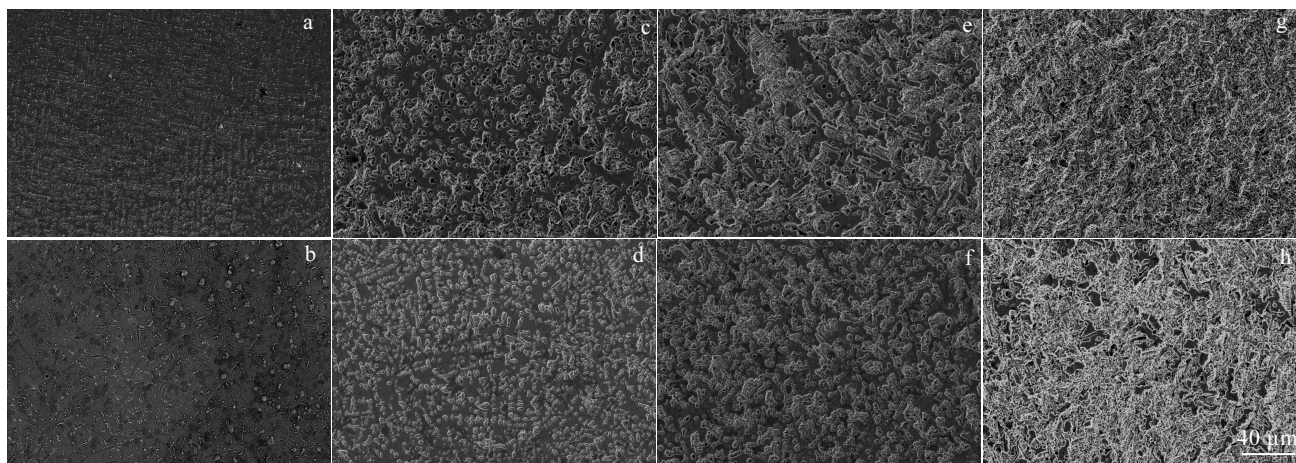


图 5 Ni 基及 Ni 基稀土合金熔覆层空蚀不同时间表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of Ni-based (a, c, e, g) and Ni-based+0.5% RE (b, d, f, h) cladding layers after cavitation erosion for different time: (a, b) 30 min, (c, d) 60 min, (e, f) 120 min, and (g, h) 300 min

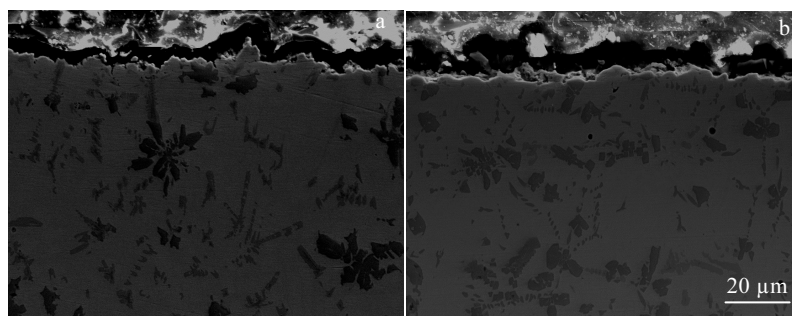


图6 Ni基及Ni基稀土合金熔覆层空蚀300 min的截面形貌

Fig.6 Cross-section morphologies of the Ni-based (a) and Ni-based+0.5% RE alloy (b) cladding layers after cavitation erosion for 300 min

3 结 论

1) 采用专有激光熔覆技术在 Monel 400 合金表面制备了 Ni 基稀土合金熔覆层, 熔覆层与基体呈良好的冶金结合, 主要是由 γ -Ni 固溶体、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 以及 Ni_3B 等相组成。

2) Y_2O_3 的添加细化了熔覆层的组织, Ni 基稀土合金熔覆层的显微硬度约为 9040 MPa, 是 Monel 400 合金及 Ni 基合金熔覆层显微硬度的 7 倍和 1.06 倍。

3) 与 Ni 基合金熔覆层相比, Ni 基稀土合金熔覆层耐空蚀性能是其 1.29 倍, 约为 Monel 400 合金基材的 8.7 倍。添加 Y_2O_3 所引起的细晶强化、硬质相弥散强化以及空蚀过程中产生的阻断晶界空蚀扩展的网状结构是提高 Ni 基稀土合金熔覆层抗空蚀性能的关键。

参考文献 References

- [1] Lian Feng(连峰), Zhang Huichen(张会臣), Gao Yuzhou(高玉周) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(5): 793
- [2] Chen H S, Li Y J, Chen D R et al. *Tribology Letters*[J], 2007, 26(2): 153
- [3] Sherif E M, Almajid A A, Bairamov A K et al. *Int J Electrochem Sci*[J], 2012, 7(2): 796
- [4] Sherif E S. *J Solid State Electrochem*[J], 2012, 16(8): 91
- [5] Liu S L, Zheng X P, Geng G Q. *Materials and Design*[J], 2010, 31(2): 913
- [6] Luo X, Li J, Li G J. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 626(3): 102
- [7] Nicolas Serresa, Sophie Costil, Cécile Langlade et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2011, 211(1): 133
- [8] Chu Xun(储训), Ma Yuandong(马援东). *Chinese Society*

of Agricultural Engineering (农业工程学报)[J], 2001, 17(4): 22

- [9] Li Y J, Wu N, Zhen D S. *Lasers in Engineering*[J], 2013, 26(1-2): 81
- [10] Zhang Chunhua(张春华), Liu Jie(刘杰), Wu Chenliang(吴臣亮) et al. *Transactions of The China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2015, 36(1): 19
- [11] Zhang Chunhua(张春华), Shan Lina(单丽娜), Wu Chenliang(吴臣亮) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(5): 1308
- [12] Zhang S, Wu C L, Zhang C H. *Materials Letters*[J], 2015, 141(15): 7
- [13] Zhang Chunhua(张春华), Qi Lin(齐麟), Zhang Song(张松) et al. *China Patent*, ZL201110354119(中国专利)[P], 2015
- [14] ASTM. ASTM Standard G32-92[S], 1992
- [15] Xu Chengwei(徐成伟), Jiang Wei(姜伟), Hu Fangyou(胡芳友). *Surface Technology*(表面技术)[J], 2009, 38(3): 58
- [16] Weng F, Yu H, Chen C et al. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 650: 178
- [17] Li H C, Wang D G, Chen C Z et al. *Colloids & Surfaces B Biointerfaces*[J], 2015, 127: 15
- [18] Deng Qiuyuan(邓秋元). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 1993, 17(6): 448
- [19] Zhang Song(张松), Zhu Jingpu(朱荆璞), Tan Chaoxin(谭朝鑫). *Materials Science Progress*(材料科学进展)[J], 1990, 4(2): 168
- [20] Man H C, Zhang S, Cheng F T et al. *Scripta Mater*[J], 2002, 46(3): 229
- [21] Benea L, Basa S B, Danaila E et al. *Mater Des*[J], 2015, 65(1): 550
- [22] Lin J R, Wang Z H, Lin P H et al. *Surf Coat Technol*[J],

2014, 240(2): 432

Cavitation Erosion Properties of Ni-based RE Alloy Coating on Monel Alloy by Laser Cladding

Zhang Song¹, Wu Shiqi¹, Cui Wendong², He Siwen¹, Zhang Chunhua¹, Guan Meng²

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

(2. Nuclear Power Pump Industry Co. Ltd., Shenyang Blower Works Group Corporation, Shenyang 110869, China)

Abstract: Ni-based RE alloy cladding layers were prepared on Monel 400 alloy by a laser cladding technique. The microstructure, phase structure, microhardness, cavitation erosion properties and failure mechanism of the cladding layer were investigated by SEM, EDS, XRD, microhardness tester and ultrasonic cavitation erosion tester. The results show that the addition of Y_2O_3 can refine the microstructure of the cladding layer, which is mainly composed of γ -Ni solid solution, Ni_3B and the high-hardness carbides ($Cr_{23}C_6$ and Cr_7C_3). The average hardness of the cladding layer can reach 9040 MPa. The cavitation erosion resistance of the Ni-based RE cladding layer is 8.7 times larger than that of the Monel 400 alloy. The failure mechanism of the cladding layers is mainly the erosion peeling of the dendrite. Grain refinement strengthening and the net structure blocking grain boundary are the key to improve the cavitation corrosion resistance of the cladding layer.

Key words: Monel 400 alloy; laser cladding; Ni-based RE alloy; cavitation erosion

Corresponding author: Zhang Song, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, P. R. China, Tel: 0086-24-25494578, E-mail: songzhang_sy@163.com