

激光熔覆 NJ-4 镍基合金涂层显微硬度的探究

李金华, 李高松, 张德强, 陈翔

(辽宁工业大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 锦州 121001)

摘要: **目的** 探究晶体尺寸、组织结构和过冷度对 NJ-4 镍基合金涂层显微硬度的影响规律, 找出一定组织结构和晶体尺寸下的最佳显微硬度。 **方法** 采用正交实验对基体进行激光熔覆, 然后分析组织结构、晶体尺寸和过冷度对合金涂层硬度的影响。 **结果** 不同组织结构的 NJ-4 镍基合金涂层显微硬度有很大差异。从熔覆层的上表面到下表面依次为树枝晶、等轴晶、胞状枝晶、等轴晶、树枝晶、板条状马氏体。晶体结构依次变化时, 显微硬度先增大、后减小、再增大, 在熔覆层上部的等轴晶处的显微硬度最大。此外显微硬度还受到晶体尺寸和过冷度的影响。激光为熔池凝固提供特殊的冷却环境, 抑制了凝固过程中杂质的析出, 降低了缺陷的产生概率, 提高了熔覆层硬度。激光熔覆层产生的板条状马氏体镶嵌在基体和熔覆层之间, 提高了冶金结合强度, 测量发现熔覆层的显微硬度是基体的 2.5 倍以上。 **结论** 熔覆层的显微硬度最终由组织结构、晶体尺寸和过冷度决定。

关键词: 过冷度; 晶体尺寸; NJ-4 合金粉末; 形核率; 晶体长大速度; 结构组织

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)08-0077-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.08.012

Study on Microhardness of Laser Cladding NJ-4 Powder

LI Jin-hua, LI Gao-song, ZHANG De-qiang, CHEN Xiang

(School of Mechanical Engineering and Automation, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China)

ABSTRACT: The work aims to study the influence of crystal size, structure and super-cooling on the microhardness of NJ-4 alloy coating and find out the optimum microhardness of the structure and crystal size. Orthogonal experiment was used to carry out laser cladding to the substrate. Then, the influence of structure crystal size and super-cooling degree on hardness of alloy coating was analyzed. From the results, the microhardness of different tissue structures was very different. Dendrite crystal, equiaxed crystal, cellular crystal, equiaxed crystal, dendrite crystal and banded martensite were respectively distributed from the upper surface to the lower surface of cladding layer. When the crystal structure changed in turn, the microhardness firstly increased, then decreased and finally increased again. The microhardness was greatest in the equiaxial crystals at the upper part of the cladding layer. The microhardness was also affected by crystal size and overcooling. The special cooling environment provided by the laser for solidification of molten pool inhibited the precipitation of impurities in solidification process and reduced the production probability of defects to improve the hardness of the cladding layer. The lamellar martensite produced by the laser cladding layer was inlaid between the substrate and the cladding layer and improved the metallurgical bonding strength. Through the measurement, the microhardness of the cladding layer was more than 2.5 times of that in the substrate. The micro-

收稿日期: 2018-01-04; 修订日期: 2018-05-23

Received: 2018-01-04; **Revised:** 2018-05-23

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (201602371); 辽宁省教育厅项目 (L2015231)

Fund: Supported by Natural Science Foundation of Liaoning Province (201602371), Foundation of Liaoning Educational Committee (L2015231)

作者简介: 李金华 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为现代加工与先进制造技术。

Biography: LI Jin-hua (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: processing and advanced manufacturing technology.

hardness is determined by the structure, crystal size and the degree of supercooling.

KEY WORDS: super cool; crystal size; NJ-4 alloy powder; nucleation rate; crystal growth rate; structure organization

Cr12MoV 模具钢具有良好的淬透性和耐磨性, 淬火时体积变化小, 因此被广泛应用于制造断面较大、形状复杂、耐磨性要求高、承受较大冲击负荷的冷作模具中, 尤其是形状复杂的冲孔凹模中。但是由于冷模具制成的模具硬度低、受到的冲击力大且使用频繁, 因此常常出现疲劳失效。结合工厂实际发现疲劳磨损失效主要发生在刃口以及受力较大的部分, 因此可以通过激光熔覆来加强刃口和受力较大部分的物理特性, 以提高模具的使用寿命。

激光熔覆克服了传统涂层(电镀、热喷涂与堆焊)稀释率大、变形大、热影响区大、孔槽加工困难、涂层薄的缺点^[1-6], 因此越来越受到人们的关注。现阶段国内外激光熔覆有的集中在调节工艺参数^[7-9], 来改变熔覆层的显微硬度; 有的通过引入增强相^[10-11], 来提高熔覆层的显微硬度; 还有的通过添加某些微量元素减小或者消除熔覆层裂纹^[12-13]的产生, 以提高熔覆层的质量。但对熔覆层显微硬度受微观组织的具体影响关注较少, 因此本文通过分析不同微观组织结构、晶体尺寸、过冷度^[14]下的显微硬度差异, 寻找显微硬度的变化规律, 为模具修复提供依据并指导工艺参数的调节, 以达到最好的修复效果。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

激光熔覆材料为天津铸金科技开发股份有限公司生产的 NJ-4 镍基合金陶瓷, 其成分如表 1 所示, 其增强相为氮化硅陶瓷颗粒。熔覆前, 先用专用金相砂纸对基体进行打磨, 然后分别用酒精丙酮清除冷作模具钢基体表面的油污。

表 1 NJ-4 镍基合金其成分
Tab.1 Composition of NJ-4 nickel base alloy

wt. %				
C	Cr	Fe	Si	Ni
0.03	9	0.38	2.9	余量

1.2 激光熔覆及测试

本实验采用 6 轴 KUKA 机器人手臂 KR30 携带 PERCITEC YC52 熔覆送粉头进行熔覆, 激光由 IPG 光纤激光器 YLR-3000 提供, 配备 FHPF-10 同步送粉器。激光熔覆时, 光斑直径为 2.50 mm, 送粉气压(N_2)为 0.3 MPa, 载气流量为 600 L/h, 保护气压(N_2)为 0.1 MPa, 激光波长为 1.07~1.08 μm 。基体为 Cr12MoV

冷作模具钢, 尺寸为 60 mm×40 mm×8 mm。

采用 MR5000 倒置金相显微镜观察金相组织。使用 HV-1000 显微维氏硬度计测试熔覆层的显微硬度, 所加载荷为 100 g, 持续时间为 10 s, 测试间距为 0.1 mm, 从离表面距离为 0.2 mm 处开始计算。采用 Sigma500 扫描电镜和 X-Max^N50 能谱仪进行元素测定。

2 显微硬度分析

2.1 激光正交试验

通过正交试验在冷作模具钢的基体上熔覆 NJ-4 镍基合金粉末, 工艺参数如表 2 所示。每次实验采用标准的 9 组正交试验法, 每组熔覆长度为 40 mm。实验采用同轴送粉, 通过控制电压大小来调节粉末的送粉量, 载粉气体为氮气, 熔池的保护气体也为氮气。通过表 2 可以清晰地看到, 当激光功率为 1000 W, 送粉电压为 16 V, 扫描速度为 1 mm/s 时, 涂层的硬度最大, 而硬度大小往往决定涂层耐磨性的大小, 因此只需对第 8 组进行实验分析。

表 2 正交实验及结果
Tab.2 Orthogonal experiment and results

序号	送粉电压 /V	功率 /W	速度 /(mm·s ⁻¹)	显微硬度 (HV)
1	8	700	1	637
2	8	1000	2	601
3	8	1300	3	627
4	12	700	2	660
5	12	1000	3	635
6	12	1300	1	657
7	16	700	3	593
8	16	1000	1	727
9	16	1300	2	678

2.2 显微硬度的影响因素

本文在工艺参数研究的基础上, 对引起显微硬度变化的直接因素进行进一步研究。通过对组织结构、晶粒大小和弥散物的分析总结发现, 激光熔覆同一种合金存在一个组织结构、晶粒大小和弥散物的最佳组合形式, 在此最佳组合形式下, 涂层的显微硬度为 727HV。

2.2.1 工艺参数对显微硬度的影响

图 1 为显微硬度随功率变化的折线图, 只改变送

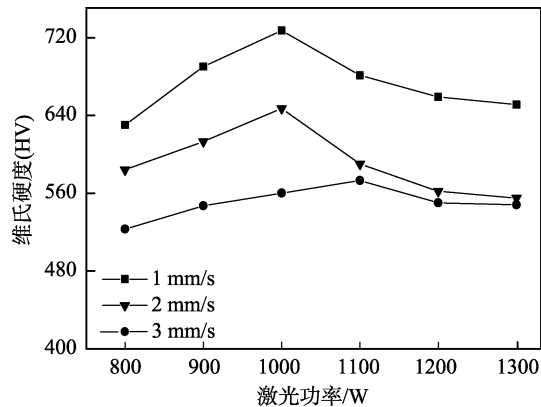


图 1 显微硬度和功率的关系
Fig.1 Relationship between micro hardness and power

粉电压或扫描速度时，显微硬度随工艺参数的变化和功率折线图的走势轮廓大致相同。不论改变哪个工艺参数，在限定其他两个工艺参数的情况下，最大显微硬度均出现在工艺参数为 1000 W、16 V、1 mm/s 时，且最大显微硬度在 727HV 附近上下波动，波动范围

不超过 20HV。当功率超过 1200 W 后，显微硬度随功率增大而减小的趋势变得比较平缓。

2.2.2 组织结构对显微硬度的影响

图 2 为正交实验第 8 组熔覆层上部的金相组织，可知显微组织从表层到内层，由胞状树枝晶变为等轴晶，最后变为粒状胞状晶，显微硬度随组织的改变先增大后减小，并在熔覆层上部的等轴晶处出现最大显微硬度。经显微硬度计测量得，在图 2b 等轴晶区域的显微硬度达到最大值，为 727HV，此处也为最佳晶相组织。

2.2.3 合金成分对显微硬度的影响

图 3 为熔覆层底部向熔覆层中部逐步过渡的组织结构，逐步由板条状马氏体（图 3a）转变到含有少量马氏体的树枝晶（图 3b），再到等轴晶（图 3c）。显微硬度由 560HV 逐渐减小到 530HV 左右。图 2 的最大显微硬度明显高于图 3a 的最大显微硬度（160HV 左右），图 2 和图 3 的主要成分分别为 NJ-4 和冷作模具钢，所以合金成分对显微硬度有很大影响。

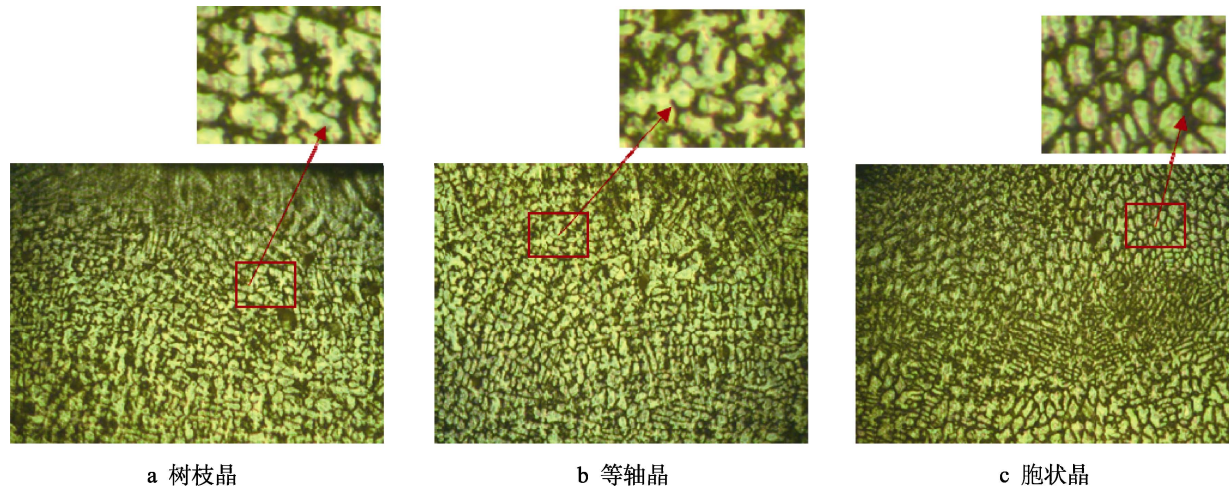


图 2 上表面金相组织
Fig.2 Upper surface metallography organization: (a) branch crystal, (b) isometric crystal, (c) cell crystal

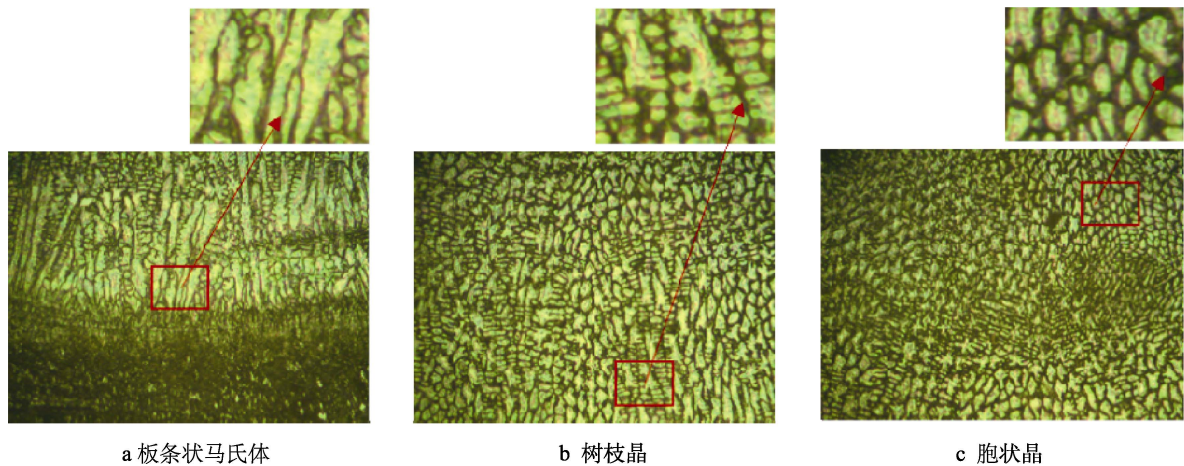


图 3 下表面金相组织
Fig.3 Lower surface metallographic organization chart: (a) lath martensite, (b) branch crystal, (c) cell crystal

2.2.4 过冷度对显微硬度的影响

过冷度对显微硬度的影响主要通过调解形核率和晶体长大速度的比例关系,从而控制晶粒的大小、结构、固溶体含量等来实现。由图4可以看出,晶体大小并不是随着过冷度的增加而一直减小,而是存在一个最佳形核率和长大速度的比值。本文通过控制激光熔覆功率来营造不同的过冷度。激光功率为800、900、1000 W下的显微金相组织如图5所示,可知显微组织晶粒的大小随激光功率的增大而先减小后增大,这正好符合在过冷变化过程中,形核率和晶体长大速度的比值关系对晶粒大小的影响。900 W时晶粒最细,图5b的显微硬度达到680HV。

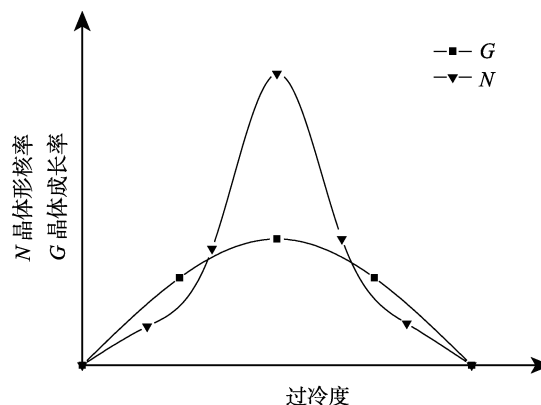


图4 N、G轮廓图
Fig.4 Profile of N and G

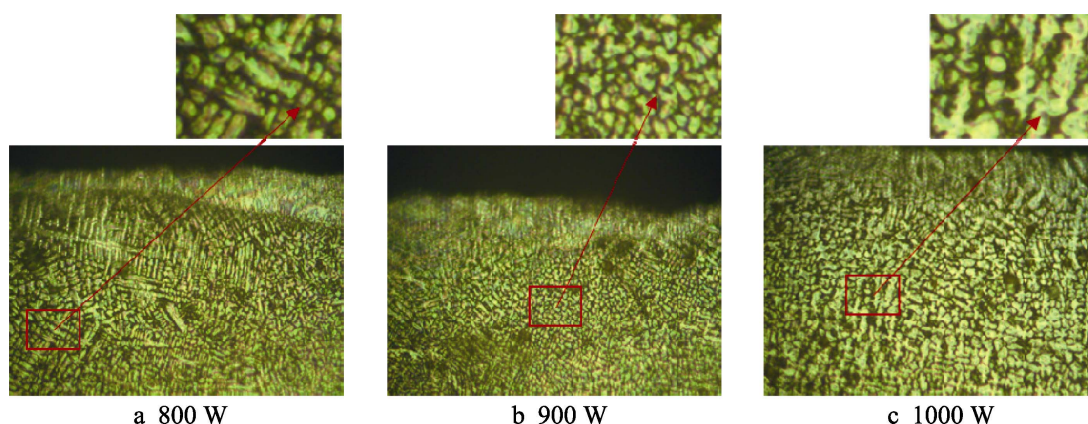


图5 不同过冷度下的金相图
Fig.5 Metallograph at supercooling temperature

2.3 熔覆区的显微组织

图6为过热区、结合区、晶界和熔覆区上部的显微组织。

图6a为过热区,其显微硬度为570HV左右,该区的显微硬度大于熔覆区底部的硬度。由过热区的材质和硬度可以推断,该区组织为马氏体、渗碳体和

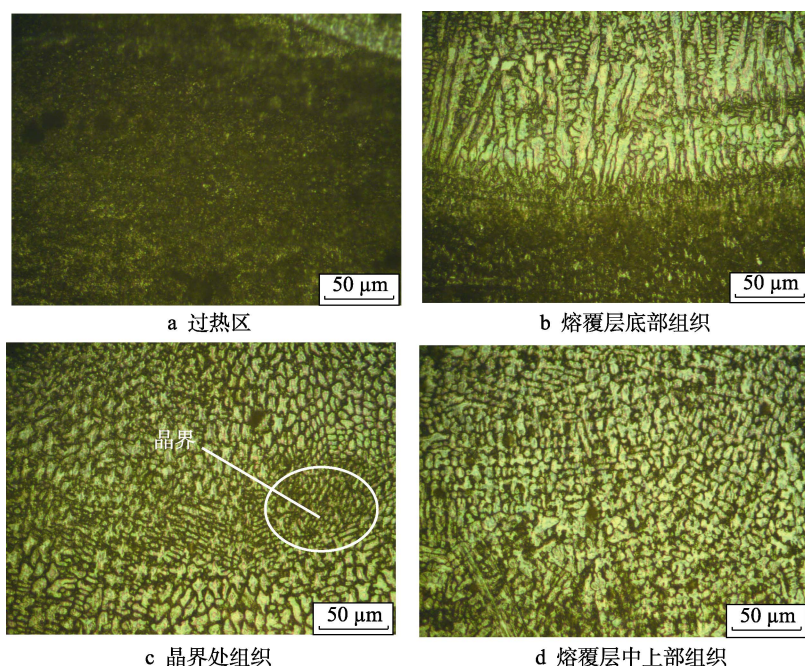


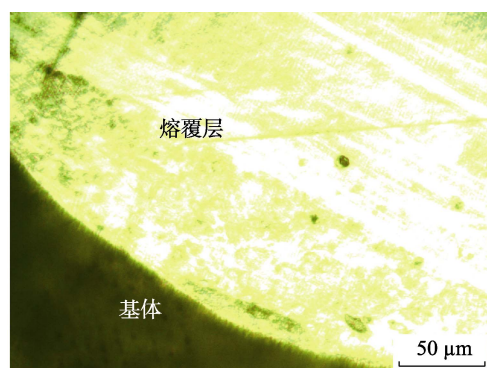
图6 熔覆层组织图

Fig.6 Structure of cladding layer: (a) overheated zone organization, (b) cladding bottom organization, (c) grain boundary organization, (d) upper layer in the cladding layer

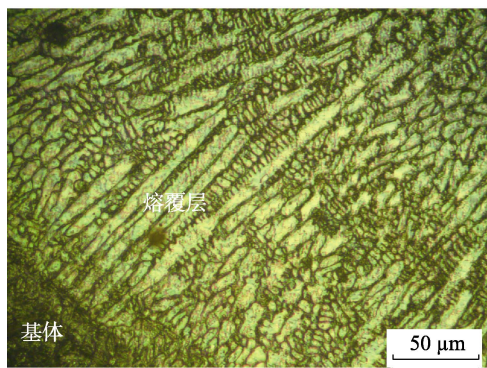
其他碳化物的混合物。图 6b 为结合区和熔覆层的底部, 可以看出, 熔覆区底部的马氏体以 70° 角镶嵌在结合区和熔覆层底部, 该区显微组织从底部向上逐渐由板条状马氏体和奥氏体的混合物过渡为树枝晶。图 6c 能明显地看出有一条界线, 该界线称为晶界, 它由合金涂层和基体相互扩散而成, 该晶界上下部有明显的成分区别, 晶界上部主要为合金粉末的成分, 而晶界下部主要是基体的成分。晶界下部某个部分的显微硬度最小。图 6d 为熔覆层顶部, 此处晶粒大小明显小于其他区域的晶粒, 其显微硬度可以达到 727HV 左右。图 6d 处的晶粒大小除了受化学成分的影响外, 过冷度对其有决定性影响, 过冷度过大或过小都会使晶粒变大。

2.4 耐蚀性分析

配制氢氟酸、硝酸、水的体积分数为 1 : 3 : 25 的混合溶液, 用无脂棉签沾取混合液, 在基体和熔覆层上同时轻轻擦拭 12 次, 在金相显微镜下观察其形貌。如图 7a 所示, 熔覆层呈一片白色, 由此可推断熔覆层具有非常高的反射性, 即熔覆层比基体具有非常高的明亮程度。采取同样方法在熔覆层上继续擦拭至 22 次, 在金相显微镜下观察其形貌, 如图 7b 所示, 地看到熔覆层的金相组织。通过对比腐蚀次数和金相组织的变化, 可以推断出熔覆层的耐腐蚀性更好, 主要原因是: (1) NJ-4 合金的耐蚀性高于基体 Cr12MoV



a 擦拭12次



b 擦拭22次

图 7 不同擦拭次数的腐蚀形貌

Fig.7 Corrosion morphology of different wiping times

的耐蚀性; (2) 激光熔覆过程中, 在保护气体和送粉气体均为氮气的条件下, 镍基合金中形成了氮化硅颗粒, 从而提高了熔覆层的耐蚀性。

2.5 熔覆层显微硬度变化

熔覆层上表面到基体的纵向显微硬度波动情况如图 8 所示, 熔覆层的最大显微硬度出现在距上表面约 0.5 mm 处, 为 727HV (上下偏差不超过 50HV), 大约是基体的 3.6 倍。图 8 的纵向显微硬度经历了两次不均衡的波峰波谷。第一个波峰的形成受到合金成分和激光熔覆所营造的特殊环境有关。激光熔覆所提供的特殊过冷度阻止了杂质的析出, 提高了形核率和晶粒长大速度的比值, 促使晶体细化, 增大了组织的显微硬度。此外, 熔覆过程中氮化硅的形成在一定程度上也可增大硬度。第一个波谷处的过冷度和金属成分都发生了变化, 使晶粒粗的组织结构发生改变而明显降低了显微硬度。当熔覆层中下部经历过冷度下降和成分改变后, 过冷度开始增大, 促进晶体细化及渗碳体和马氏体的形成, 而出现第二峰值。由于激光熔覆对基体的热影响区有限, 当超出热影响区后, 显微硬度开始趋于稳定, 即出现第二个波谷。图 9 为距熔覆层上表面 0.5 mm 处的横向显微硬度, 可以看出, 在该距离处的显微硬度虽有一定的波动, 但范围不大。

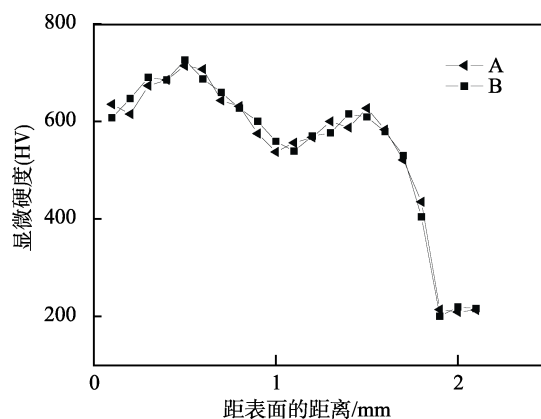


图 8 纵向硬度变化

Fig.8 Longitudinal hardness change

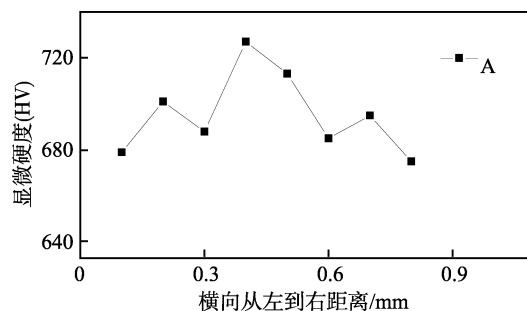


图 9 横向硬度变化

Fig.9 Transverse hardness change

2.6 氮化硅的检测

图 10 为距表面 0.5 mm 处的 SEM 照片, 小圆点及其周围处的能谱平均成分见表 3, 结合小圆点及其周围元素成分种类, 可初步确定小圆点内可能含有少量的氮化硅。为了进一步确定熔覆层是否含有氮化硅而进行 XRD 实验, 由图 11 可以看出, 在 23.5° 处出现 α 氮化硅的小波峰, 结合能谱仪探测结果发现, 只有在小圆点处才含有 N 元素, 因而可以确定圆形小黑点内含有一定量的 α 氮化硅。

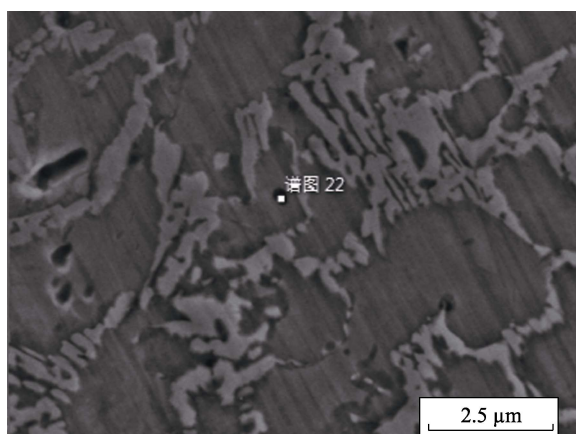


图 10 距表面 0.5 mm 处的 SEM 图
Fig.10 SEM image at 0.5 mm from the surface

表 3 圆形黑点及其周围平均能谱成分
Tab.3 Circular black spots and their surrounding average energy spectra

检查位置	N	Si	Mo	V	Cr	Fe	C	Ni
黑色斑点	1.13	3.32	1.15	0.67	11.08	56.66	4.75	21.33
黑斑周围	无	1.96	0.59	0.39	7.43	61.58	3.98	24.06

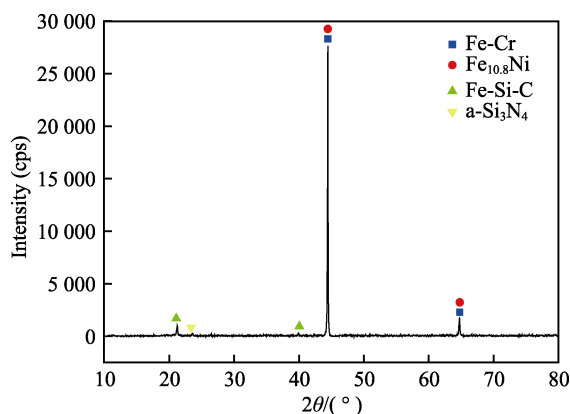


图 11 熔覆层 XRD 图谱
Fig.11 X-ray diffraction pattern of cladding layer

3 结论

1) 熔覆层的显微硬度不仅和工艺参数有关, 还受到过冷度的影响。恰当地调解过冷度能够显著改变组织结构和晶粒大小, 过冷度过大或过小都会影响形核率和晶体长大速率的比值, 进而影响显微硬度。此外大的过冷度还能抑制杂质的析出, 这有利于抑制裂纹的产生。

2) 熔覆层某位置存在一个晶界, 即基体和合金粉末互相扩散的交接处。在该晶界下部某个位置处存在熔覆层最小显微硬度的过渡区, 该处的显微硬度受合金成分和过冷度双重影响。

3) 可以通过调节功率大小来营造合适的过冷度。当激光功率为 1000 W、送粉电压为 16 V、扫描速度为 1 mm/s 时, 涂层显微硬度达到最大, 为 727HV。

4) 取向角约为 70° 的板条状马氏体镶嵌在基体和熔覆层底部之间, 其加固了冶金结合区的结合强度, 从熔覆层上表面向下约为 0.5 mm 处的显微硬度均值在 700HV 以上。

参考文献:

- [1] 胡木林. 激光熔覆材料相容性研究进展[J]. 金属热处理, 2001, 26(1): 1-7.
HU Mu-lin. Development of material consistency of laser cladding[J]. Heat treatment of metal, 2001, 26(1): 1-7.
- [2] 赵晓舟, 周正, 贺定勇, 等. 电弧喷涂镍基涂层腐蚀及磨损行为[J]. 焊接学报, 2013, 34(4): 48-52.
ZHAO Xiao-zhou, ZHOU Zheng, HE Ding-yong, et al. The corrosion and wear behavior of nickel-base coating for arc spraying[J]. Transactions of the China welding institution, 2013, 34(4): 48-52.
- [3] 王永东, 李柏茹, 王淑花, 等. 氩弧熔敷原位合成 (Ti,Nb)C 增强金属基复涂层组织与抗磨性能[J]. 焊接学报, 2012, 33(3): 61-64.
WANG Yong-dong, LI Bai-ru, WANG Shu-hua, et al. Argon arc fusion in situ synthesis (Ti,Nb)C-enhanced metal matrix composite coating tissue and anti-wear properties[J]. Transactions of the China welding institution, 2012, 33(3): 61-64.
- [4] 李养良, 王利. 高温合金表面激光熔覆镍基合金研究[J]. 应用激光, 2015, 35(3): 295-299.
LI Yang-liang, WANG Li. Investigation of nickel-based alloys coatings on super-alloys by laser cladding[J]. Applied laser, 2015, 35(3): 295-299.
- [5] 戴晓光, 袁晓洲, 周圣丰. 激光熔覆 Ni 基 WC 涂层修复高硬压轮模具的研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(24): 169-171.
DAI Xiao-guang, YUAN Xiao-zhou, ZHOU Sheng-feng. Study on pressing wheel mould with high hardness repaired by laser cladding Ni-based WC coating[J]. Hot working technology, 2013, 42(24): 169-171.
- [6] 张浩敏. 基体激光熔覆的 35CrMo 钢轴类零件修复再制

- 造试验研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2014.
- ZHANG Hao-min. Test study on remanufacturing of shaft parts in 35CrMo steel by laser cladding[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2014.
- [7] EMAMIAN A, CORBIN S F, KHAJEPOUR A. The influence of combined laser parameters on in-situ formed TiC morphology during laser cladding[J]. Surface & coatings technology, 2011, 206(1): 354.
- [8] 李宝灵, 刘旭红, 温宗胤, 等. 灰铸铁激光熔覆铁基和镍基粉末的比较[J]. 中国表面工程, 2012(4): 89-93.
- LI Bao-ling, LIU Xu-hong, WEN Zong-yin, et al. Comparisons between Ni-based alloy powder on gray cast iron by laser cladding[J]. China surface engineering, 2012(4): 89-93.
- [9] 乔虹, 李庆棠, 符寒光, 等. 激光熔覆工艺参数对 Fe-Cr-B 合金涂层组织和硬度的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(2): 164-168.
- QIAO Hong, LI Qing-tang, FU Han-guang, et al. Effect of processing parameters on microstructure and hardness of Fe-Cr-B alloy coating by laser cladding[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2014, 35(2): 164-168.
- [10] LIN Ying-hua, LEI Yong-ping, LI Xue-qiao, et al. A study of TiB₂/TiB gradient coating by laser cladding on titanium alloy[J]. Optics and laser sin engineering, 2016, 82: 48-55.
- [11] 刘海渔, 沈言锦. SiC 含量对激光熔覆原位合成 WC 增强铁基合金涂层组织与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2016, 40(10): 15-18.
- LIU Hai-yu, SHEN Yan-jin. Effect of SiC content on microstructure and properties of in-situ synthesized WC reinforced iron-based alloy coating by laser cladding in-situ[J]. Materials for mechanical engineering, 2016, 40(10): 15-18.
- [12] 张光耀. 铝合金表面激光熔覆稀土+Ni60 合金涂层的研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2015.
- ZHANG Guang-yao. Research on laser cladding rare earth+nickel 60 Alloy Coatings on the surface of aluminum alloys[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2015.
- [13] QUAZI M M, FAZAL M A, HASEEB A S M A, et al. Effect of rare earth elements and their oxides on tribo-mechanical performance of laser claddings: a review[J]. Journal of rare earths, 2016, 34(6): 549-564.
- [14] 杨元政, 仇在宏, 谢致薇, 等. 合金元素对 Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ 合金的非晶形成能力与显微硬度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006(7): 1155-1160.
- YANG Yuan-zheng, QIU Zai-hong, XIE Zhi-wei, et al. Effects of alloying elements on glass forming ability and microhardness of Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ alloy[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2006(7): 1155-1160.