

激光熔覆高温合金及其应用

杨永强

(天津纺织工学院激光室, 天津 300160)

田乃良

(天津理工学院, 天津 300191)

提要 高温工模具的失效方式主要为工作面的热磨损和氧化热疲劳。针对这一特点, 选用镍基高温合金+WC和MCrAlY合金(M=Ni, Co)+WC进行激光熔覆试验, 并对激光熔覆层进行组织性能测试。结果表明, 镍基高温合金+WC有较高的热强性, 而MCrAlY+WC则有较佳的抗氧化性。将两类合金激光熔覆层应用于无缝钢管顶头上提高使用寿命 $\bar{1}\sim 4$ 倍。其中以MCrAlY合金+10%WC激光熔覆顶头寿命最长。

关键词 激光熔覆, 高温合金, 抗氧化性, 无缝钢管顶头

1 引言

本文研究的是适用于高温抗氧化兼耐磨损的高温合金熔覆层, 为MCrAlY合金(M=Ni, Co)及镍基高温合金加适量WC粒子。WC是一种高熔点碳化物, 它作为硬质相加入到高温合金中会大大提高其强硬性, 进而提高其高温耐磨性。作为高温耐磨涂层, 含WC的高温合金有很大优势, 它可以在高温下仍保持相当高的硬度。存在的问题是在制备过程中极易逸失, 如火焰喷涂和等离子喷涂时, WC粒子不熔化, 高速喷到工件上时被反弹而逸失。用激光熔覆方法制备含WC的涂层是比较新的课题, 在激光熔覆过程中, 通过调整激光工艺参数可以控制WC的熔化程度^[1]。另外, 用送粉方法进行激光熔覆, 送粉气流量小, 粉末速度低, 可使WC的逸失降低到最低限度。

2 实验条件

2.1 实验装置

采用5 kW CO₂激光器和激光熔覆专用送粉器。激光束经砷化镓透镜聚焦(焦距300 mm), 激光输出准基模, 发散角2 mrad。激光束与送粉器送出的粉末及基体试件发生相互作用并形成熔池。熔池位于激光离焦量55 mm处, 光束直径约2 mm。激光与试件相对运行速度控制在2~10 mm/s, 激光功率1.0~2.2 kW, 用多道搭接方式连成片, 获得大面积熔覆层。

送粉量控制在7~30 g/min, 载粉气流量0.2 M/h。送粉管与水平倾角40°, 粉管末端至熔池距离15~20 mm。

2.2 熔覆合金

所研究熔覆合金有两类, 一是MCrAlY合金, 另一类是镍基高温合金。WC的加入量10~

30wt-%。两类合金粉末成分见表 1。合金粉末配比及试验编号见表 2。

Table 1 Composition of the powders (wt-%)

Powders	Ni	Co	Cr	Al	Y	Mo	W	Fe	Ti
MCrAlY	bal.	15.0	22.0	10.0	1.0	—	—	—	—
CH-01	47.6	8.5	5.8	9.8	—	4.8	16.4	4.5	2.6

Table 2 Integrant of the powders used in experiments (wt-%)

1 [#] : 70 MCrAlY + 30 WC	2 [#] : 80 MCrAlY + 20 WC	3 [#] : 90 MCrAlY + 10 WC
4 [#] : 70 CH-01 + 30 WC	5 [#] : 90 CH-01 + 10 WC	

2.3 熔覆层的测试方法

熔覆层的显微组织结构分析使用扫描电子显微镜(SEM X-650 Hitach 型),物相分析采用 D/MAX-3B 型 X 射线衍射分析仪。室温硬度采用 72 型显微硬度计,高温硬度采用真空高温维氏硬度计测定。恒温氧化和循环氧化试验在 950 °C 马福炉中进行,空气介质,尺寸 5×15×15 mm³ 各面激光熔覆约 0.5 mm 厚再加工磨平待测。循环氧化是在 950 °C 炉中恒温保持 10 min 后取出空冷至室温,再放入炉中保温,如此循环,定时测重。以上氧化试验取三个试件氧化增重平均值为一点数据。

3 结果与分析

对不同组合的合金粉末,用同步送粉法将粉末送到激光作用区与 4Cr₅MoV₃Si 钢基体产生冶金结合,对经激光熔覆试件进行组织结构及性能分析测试,结果如下。

3.1 熔覆层的显微组织结构

对激光熔覆层横断面金相组织及 X 射线衍射分析表明,MCrAlY 合金+WC 1[#]-3[#] 试件熔覆层组织为基体相面心立方 γ 相上分布有许多颗粒状碳化物 WC, W₂C 及细条状共晶组织 Co₃W₃C-Fe₃W₃C 和 α -Fe。图 1 (a) 为 3[#] 试件(10% WC)熔覆层显微组织照片,随着 WC 加入量的减少,其碳化物颗粒逐渐减少。

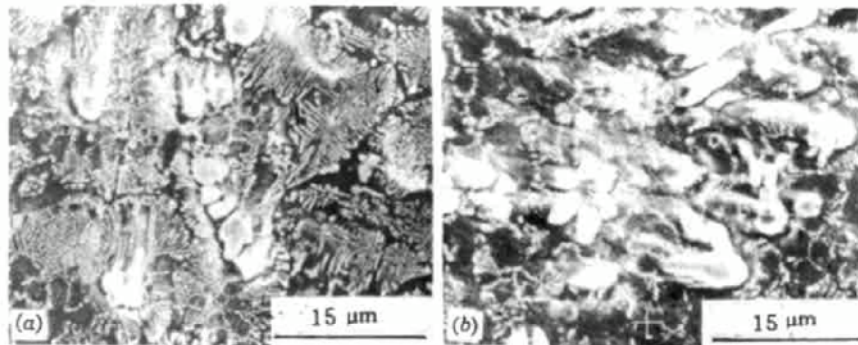


Fig. 1 SEM photos of (a) MCrAlY+10%WC and (b) Ni-based alloy+10%WC claddings

对 4[#], 5[#] 试件,即镍基高温合金+WC 的激光熔覆层显微组织观察及 X 射线衍射分析表

明,其显微组织为基体相面心立方 γ 相上分布有各种形状的碳化物颗粒 WC, W_2C 和 $(W, Ti)C_{1-x}$; 另外还有许多细小的共晶组织 $M_{12}C$ 和 $\alpha-Fe$, $M_{12}C$ 的分子式为 $(Fe, Cr, Ni, Co)_6(W, Mo, Ti)_6C^{[2]}$ 。图 1 (b) 为 5# 试件的显微组织照片。

3.2 激光熔覆层的性能

3.2.1 激光熔覆层的硬度

对熔覆层分别进行室温和高温硬度测试,其结果见图 2,图 3。图 2 为激光熔覆层及热影响区的室温显微硬度分布,其中曲线 1,2 是镍基高温合金+WC 的显微硬度分布。由于其基本合金中含有许多固溶强化元素,因此其总体硬度高于曲线 3,4(MCrAlY 合金+WC)。随着 WC 粉末加入量的不同,其硬度值也有差别,曲线 1(30%WC)高于同种合金的硬度曲线 2(10%WC);曲线 3(30%WC)高于曲线 4(10%WC)。从图 3 还可看出,熔覆层厚度为 1.5mm 左右。

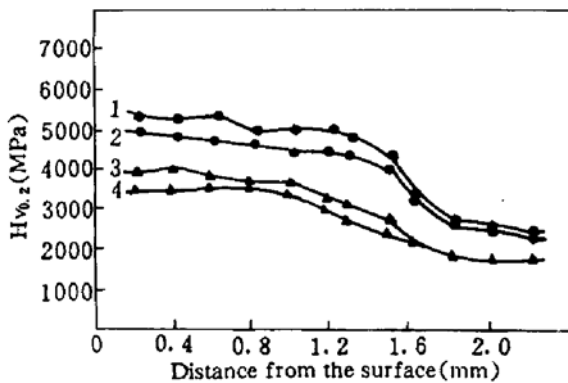


Fig. 2 Microhardness of laser clad layers and hot-affecting zones of 1; Ni-based alloy + 30% WC; 2; Ni-based alloy + 10% WC; 3; MCrAlY + 30%WC and 4; MCrAlY + 10% WC at room temperature

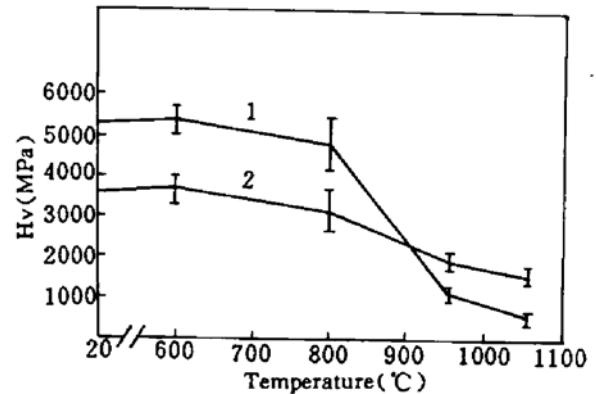


Fig. 3 High temperature hardness of the laser clad layers of 1; Ni-based alloy + 10% WC and 2; MCrAlY + 10% WC

图 3 为熔覆层的高温维氏硬度。试验范围 600~1050 °C。可见随测试温度提高,在 800 °C 以下时硬度变化不大,只是在 600 °C 左右时略有升高。这是由于在该温度下固溶在面心立方 γ 相基体中的 W, Cr, Al 等元素以碳化物形式析出产生了二次硬化。由结果可知,镍基高温合金+10%WC 熔覆层的硬度(曲线 1)在 800 °C 前保持在 4200~5800 MPa,而 MCrAlY+WC 熔覆层硬度(曲线 2)在 800 °C 以下温度时保持在 2900~4000 MPa。在高温区 950~1050 °C,曲线 2 反而高于曲线 1,这是由于在该温度区域内,碳化物的分解造成的。镍基高温合金+10%WC 熔覆层内含有较多的碳化物,这些碳化物发生分解造成硬度下降较多,而 MCrAlY+10%WC 熔覆层内碳化物量相对较少,受碳化物分解的影响相对较小。另外,基体合金中有较多的 Co, Al 元素也是曲线 2 下降平缓的原因之一。

3.2.2 熔覆层的抗氧化性

高温合金服役条件一般是在大气介质中,氧化现象比较严重。因此研究提高其抗氧化性也是提高构件使用寿命的有力手段之一。

3.2.2.1 激光熔覆层的恒温氧化试验

图 4 为镍基高温合金+10%WC(曲线 2),MCrAlY+10%WC(曲线 3)及不锈钢 1Cr₁₈Ni₉Ti(曲线 1)在不同氧化时间的恒温氧化增重。三者相比,以曲线 3 即 MCrAlY+10%WC 熔覆层的抗氧化性能最好。镍基高温合金+10%WC 熔覆层次之,1Cr₁₈Ni₉Ti 不锈钢最差。MCrAlY+

10%WC 熔覆层之所以有最好的抗氧化性是由于在表面形成保护性极好的 Al_2O_3 膜,同时 Y 的存在增大了 Al_2O_3 的粘附力^[3],因此环境中的氧向深层的扩散遇到了 Al_2O_3 膜的阻碍而形成钝化,从而其氧化增重较小。而 $1\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$ 没有活性元素 Al, Y 存在,它形成的表面膜是以 CrO_3 为主,不能形成保护性更好的 Al_2O_3 ,因此其抗氧化性最差,氧化增重最多。镍基高温合金中含有一定量的 Al,因此可以形成 Al_2O_3 膜,但由于没有 Y 的存在,氧化膜粘附性差,其抗氧化性居中。

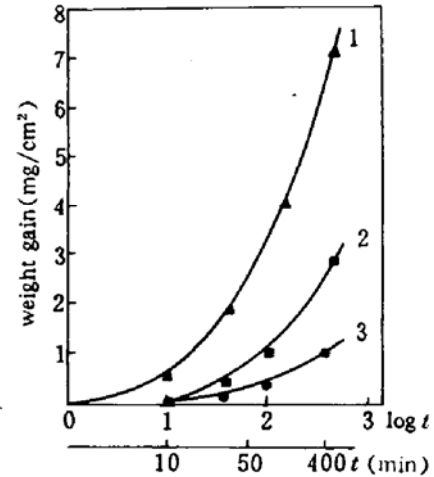
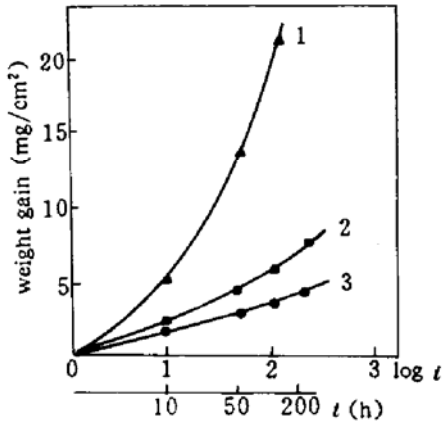


Fig. 4 Weight gain vs isothermal oxidizing time of 1; $1\text{Cr}_{18}\text{Ni}_9\text{Ti}$ stainless steel; 2; Ni-based alloy + 10%WC and 3; MCrAlY + 10%WC laser claddings at 950 °C

Fig. 5 Weight gain vs cyclic oxidizing time of 1; $4\text{Cr}_5\text{MoV}_1\text{Si}$; 2; Ni-based alloy + 10%WC and 3; MCrAlY + 10%WC laser claddings at 950 °C

3.2.2.2 熔覆层的循环氧化性

高温模具一般除受高温氧化外,还有热疲劳问题,因此研究其循环氧化性有实际意义。对镍基高温合金+10%WC, MCrAlY+10%WC 熔覆层以及模具钢 $4\text{Cr}_5\text{MoV}_1\text{Si}$ 的循环氧化试验结果见图 5。比较可见,高温模具钢 $4\text{Cr}_5\text{MoV}_1\text{Si}$ 抗循环氧化性是最差的,其氧化增重最高(曲线 1);最好的是 MCrAlY+10%WC 熔覆层(曲线 3),镍基高温合金+10%WC 熔覆层居中。在循环氧化 400 min(40 次)时, MCrAlY+10%WC 层氧化增重仅为 1.1 mg/cm²;镍基高温合金+10%WC 层为 2.9 mg/cm²;而 $4\text{Cr}_5\text{MoV}_1\text{Si}$ 钢则达 7 mg/cm²。从氧化皮剥落情况看, $4\text{Cr}_5\text{MoV}_1\text{Si}$ 钢产生氧化皮剥落的时间为 60 min(6 次循环氧化);镍基高温合金+10%WC 层的氧化皮开始剥落时间为 400 min(40 次循环氧化),而 MCrAlY+10%WC 层在 500 min(50 次循环氧化)仍未发现剥落。由以上组织性能分析结果可知,在高温强硬性方面,镍基高温合金+WC 熔覆层较好;但在抗氧化性方面则 MCrAlY+WC 熔覆层占优势。因此,可根据实际工件的具体使用要求进行选则。

4 高温合金激光熔覆层的应用

无缝钢管穿孔顶头是热轧无缝钢管生产中的关键模具。在工作时,顶头受三向压应力,并高速旋转,同时还承受 1000~1100 °C 高温管坯的摩擦和穿每次孔后的喷水冷却。因此,顶头的工作条件极为恶劣,它集高温氧化、热挤压、磨损和冷热疲劳于一身。

完成激光熔覆顶头的第一步是设计一套工序,以满足送粉激光熔覆时激光束不动,让顶头作螺旋运动。这样就获得了多道搭接的螺旋状的包覆顶头外表面的熔覆层。

选用粉末成分为表 2 中 3[#], 4[#], 5[#]。激光熔覆工艺参数为: 功率 2.2 kW, 顶头转速 4 rpm, 横向进给速度为 10 mm/min。顶头基材为 4Cr₅MoV₁Si 钢。

激光熔覆后的顶头(熔覆层厚度约 1.0 mm), 经 680 °C 回火 1 h 后, 再经成形磨加工后, 进行了装机试验。轧管品种为直径 60 mm, 20[#] 钢管, 从 500 mm 长的管坯轧成 2000 mm 的管坯。实况考核结果为: 3[#] 涂层顶头穿管 153 根/个(三个试件平均); 4[#] 涂层顶头穿管 73 根/个(两个试件平均); 5[#] 涂层顶头穿管 97 根/个(两个试件平均)。结果表明, 3[#] 涂层顶头(MCrAlY + 10%WC) 寿命最长, 其次是 5[#] 涂层顶头(镍基高温合金 + 10%WC), 最差的是 4[#] 涂层顶头(镍基高温合金 + 30%WC)。与原始数据相比(原顶头穿孔约 30 根/个), 提高寿命 1~4 倍以上。

综上所述, 可得到以下结论: (1) 用送粉法激光熔覆工艺实现了镍基高温合金 + WC 和 MCrAlY + WC 两类合金粉末的熔覆, 通过 X 射线衍射分析、组织观察等方法确定了熔覆层组织结构; (2) 对两类合金激光熔覆层的室温、高温硬度、恒温氧化和循环氧化性分别进行了测试, 结果表明, 镍基高温合金 + WC 熔覆层的热强性较好, 而 MCrAlY + WC 熔覆层的抗氧化性能较佳; (3) 初步将两类合金激光熔覆层应用于无缝钢管穿孔顶头上, 提高其使用寿命 1~4 倍, 其中 MCrAlY + 10%WC 激光熔覆层寿命最长。

参 考 文 献

- 1 杨永强, 阎毓禾. 硬质合金粉末的激光熔覆. 机械工程材料, 1992, 16(6): 44~47
- 2 杨永强, 步振杰. 激光熔覆高温合金组织与性能研究. 金属热处理, 1992, (12): 13~18
- 3 J. Singh, J. Mazumder. Microstructures of laser clad Ni-Cr-Al-Hf alloy on a-strengthened nickel-base superalloy. *Metall. Trans. A*, 1988, 19A(8): 1981~1990

Laser Cladding of High Temperature Alloys and Their Application

Yang Yongqiang

(*Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160*)

Tian Nailiang

(*Tianjin Institute of Science and Technology, Tianjin 300191*)

Abstract Failure of the high temperature tools includes mainly hot-wearing, oxidizing and hot-fatigue. According to this character, Ni-based high temperature alloy + WC and MCrAlY alloy (M=Ni, Co) + WC are coated on the steel substrate by laser cladding. The observation of microstructure and mechanical performance of the claddings have been carried out. The results show that the coatings of Ni-based high temperature alloy + WC have a higher hot strength-hardness than that of MCrAlY alloy + WC, but the latter has better oxidation resistance than that of Ni-based high temperature alloy + WC. The above two classes of coatings are applied to the seamless tube plugs, as a result, the service life of the plugs has been improved by 1~4 times. Among the coatings, the MCrAlY alloy + 10% WC is the best.

Key words laser cladding, high temperature alloys, oxidation resistance, seamless tube plug