

文章编号: 0258-7025(2007)04-0559-05

激光熔化沉积 γ /NiMo 近共晶合金的组织与耐磨性

陆晓锋, 王华明

(北京航空航天大学材料学院激光材料成形制造实验室, 北京 100083)

摘要 以 Ni-Mo 合金粉末为原料, 利用激光熔化沉积技术制备出主要由高硬度 NiMo 金属间化合物和高强韧性镍基固溶体 γ 组成的 γ /NiMo 近共晶合金, 分析了合金的显微组织并在室温干滑动磨损条件下测试了合金的耐磨性。结果表明, γ /NiMo 近共晶合金组织细小、均匀致密; 由于 NiMo 金属间化合物的高硬度与 γ 的高强韧性配合, 合金在两种滑动速度时的磨损量均较低且几乎不随法向载荷的增加而变化, 表现出优异的磨损载荷特性, 而摩擦系数随法向载荷的增加显著降低, 特别是在较高滑动速度时合金反而具有较低的磨损量和摩擦系数。合金在滑动速度 0.93 m/s, 法向载荷 196 N 时的磨损量仅为相同条件下淬火 45# 钢磨损量的 1/10。

关键词 激光技术; 近共晶合金; 耐磨性; NiMo; 激光熔化沉积

中图分类号 TG 146; TH 117 **文献标识码** A

Microstructure and Wear Resistance of a Laser Melting-Deposited γ /NiMo Near-Eutectic Alloy

LU Xiao-feng, WANG Hua-ming

(Laboratory of Laser Materials Processing and Manufacturing, School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract A γ /NiMo near-eutectic alloy mainly consisting of NiMo intermetallic compound and Ni-based solid solution γ was fabricated by laser melting deposition process using Ni-Mo elemental powder blends. Microstructure and room temperature dry sliding wear resistance of the alloy at different sliding speeds and test loads were studied. The alloy has a homogeneous microstructure and better wear resistance even at higher sliding speed and test load. Wear volume loss of the alloy is extremely insensitive to increasing wear test load at each sliding speed while coefficient of friction drastically decreases with the increase of both sliding speed and test load, what's more, higher sliding speed brings lower wear volume loss and lower coefficient of friction, which is dominantly due to the combination of high hardness of the NiMo intermetallic compound and good toughness of the Ni-based solid solution γ . Wear volume loss of the alloy is only ten percent of that of hardened 0.45% C steel under the same testing condition of 0.93 m/s sliding speed and 196 N test load.

Key words laser technique; near-eutectic alloy; wear resistance; NiMo; laser melting deposition

1 引言

金属间化合物以其固有的高蠕变强度、高弹性模量、反常的硬度-温度关系和强原子间结合力等优点而可以在高速重载等恶劣服役条件下承受磨损作

用, 作为耐磨材料具有广阔的应用前景^[1~5]。NiMo 金属间化合物不仅具有高硬度(约 HV990)、强原子间结合力等一般性能, 而且具有热膨胀系数低 ($7.96 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), 高温组织稳定性好等独特性能, 是很有发展前途的新型结构材料^[6,7]。从摩擦学角

收稿日期: 2006-11-06; 收到修改稿日期: 2006-12-08

基金项目: 国家自然科学基金(50331010)重点资助项目。

作者简介: 陆晓锋(1976—), 男, 吉林省人, 博士研究生, 主要从事激光材料加工方面的研究。E-mail: lulxf@163.com

导师简介: 王华明(1962—), 教授, 博士生导师, 目前主要从事高性能金属结构件激光直接快速成形技术、激光材料加工与表面工程、凝固理论与新型金属基功能材料等方面的研究。E-mail: wanghm@buaa.edu.cn

度来讲,其固有的高硬度使 NiMo 在磨损过程中能够有效阻止磨料的显微切削和犁沟变形,强原子间结合力使 NiMo 很难与金属对磨环发生黏着,因此可望其具有优异的耐磨性。然而正如大多数金属间化合物一样,严重的本征脆性是目前阻碍 NiMo 金属间化合物作为单一耐磨材料得到广泛应用的主要障碍^[6]。以具有高强韧性的镍基固溶体 γ 增韧的 $\gamma/\text{Cr}_3\text{Si}$, $\gamma/\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 等合金因金属间化合物的高硬度以及韧性相 γ 与金属间化合物之间优良的强韧性配合而具有优异的耐磨性^[8~10],而镍基固溶体 γ 与 NiMo 形成合金后可望获得同样优良的强韧性配合和优异的耐磨性。通过“原位”冶金反应形成 γ/NiMo 共晶组织,在降低 NiMo 脆性的同时将使 γ/NiMo 合金获得较好的强韧性配合^[11~15]。本文设计并利用激光熔化沉积技术^[16]制备出 γ/NiMo 近共晶合金,在室温干滑动磨损条件下考察了合金在两种滑动速度时的磨损载荷特性,并对合金在较高滑动速度、较高法向载荷时的磨损机制进行了初步探讨。

2 实验材料及方法

设计了质量分数为 0.495Ni-0.505Mo 的 γ/NiMo 近共晶合金,选用 -60 目雾化纯 Ni 粉和 -300 目雾化纯 Mo 粉作为原料。将按上述比例配制好的两种粉末放入研磨钵中均匀混合约 30 min 后置于水冷铜模中,在 8 kW 横流连续 CO_2 激光材料加工成套系统上,氩气保护条件下进行激光熔化沉积实验。激光熔化沉积工艺参数为:激光功率 4.5 kW,光斑直径 14 mm,熔化沉积时间 60 ~ 120 s,最终制得直径约 16 mm,重约 10 g 的钮扣状合金试样。用 KYKY-2800B 扫描电子显微镜

(SEM) 分析合金的显微组织,用 Rigaku D/max2200 旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD) 并结合 Noran Vantage DSI 能谱仪 (EDS) 对合金进行物相鉴定,用 HXZ-1000 型显微硬度计在 1000 g 载荷下测定合金的平均硬度,用阿基米德法测定合金的密度。

室温干滑动磨损实验在 MM-200 环块式磨损实验机上进行,试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 10 mm,对磨环为 GCr15 钢(硬度为 HRC63),标准试样为淬火 45# 钢(硬度为 HRC54)。磨损实验参数为:法向载荷 49 N, 98 N, 147 N 和 196 N,总滑动行程固定为 3360 m,对磨环转速分别为 200 r/min 及 400 r/min,磨损时间分别为 120 min 及 60 min,相应的滑动速度分别为 0.47 m/s 及 0.93 m/s。用精度为 0.1 mg 的 Sartorius BS110 电子天平称量合金及标准试样的质量磨损量,用相同条件下进行的三次实验所得质量磨损量的平均值作为最终的实验结果。由于合金和标准试样的密度相差较大,为更加客观地比较耐磨性而将实验结果转化为体积磨损量,体积磨损量越小耐磨性越好。根据实验中实时记录的摩擦力矩计算摩擦系数 μ : $\mu = T/(R \times P)$ 。式中 T 为摩擦力矩 (N · m), R 为对磨环外径 (m), P 为法向载荷 (N)。为再现合金的真实磨损表面形貌以分析合金的磨损行为及机制,采用完全不与合金发生化学反应的体积分数为 10% 的盐酸水溶液去除合金磨损表面的转移覆盖物。

3 结果与讨论

3.1 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金的组织

由 X 射线衍射分析结果(图 1)可知,激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金的主要组织组成相是

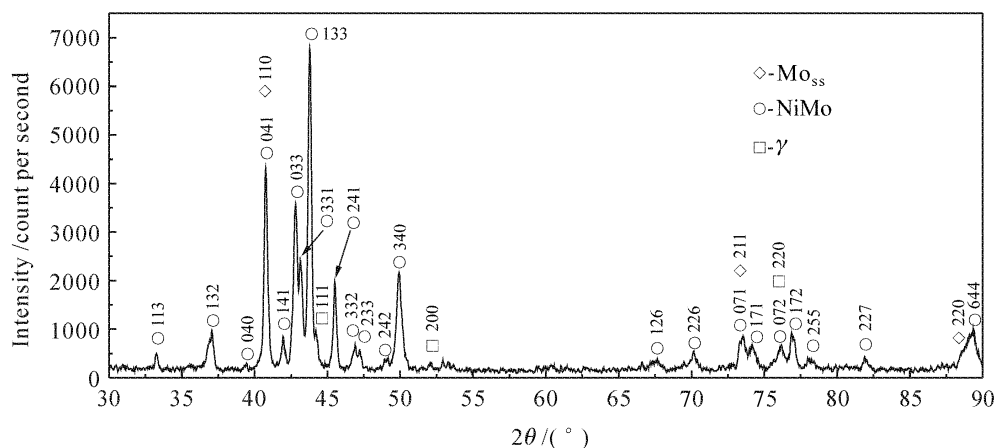


图 1 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金的 X 射线衍射分析结果

Fig. 1 XRD analysis results of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy

NiMo 金属间化合物、镍基固溶体 γ 和 Mo_{ss} 。由扫描电子显微镜照片(图 2)可见,合金组织细小、均匀致密,无气孔、裂纹等缺陷,在片层状共晶基体上分布少量块状初生相。利用能谱仪分析并结合 Ni-Mo 二元相图^[17]结果表明,片层状共晶组织为 γ/NiMo , 共晶中的浅色相为 NiMo 金属间化合物(能谱仪分析结果为 0.499Ni-0.501Mo(原子数分数)),深色相为镍基固溶体 γ (能谱仪分析结果为 0.717Ni-0.283Mo(原子数分数)),少量的块状初生相为 Mo_{ss} (能谱仪分析结果为 0.94Mo-0.06Ni(原子数分数))。合金的平均硬度约为 HV780。

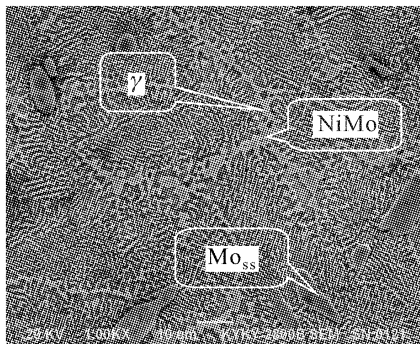


图 2 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金的显微组织扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrograph of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy

3.2 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金的耐磨性

由图 3 可见,合金在两种滑动速度、不同法向载荷的室温干滑动磨损条件下的体积磨损量均较低且几乎不随法向载荷的增加而变化,表现出优异的磨损载荷特性。在总滑动行程相同的情况下,与法向载荷的影响相比,滑动速度对合金磨损量的影响更大,特别是合金在较高滑动速度(0.93 m/s)时的磨损量反而比较低滑动速度(0.47 m/s),相同法向载荷时的磨损量还要低;淬火 45# 钢在滑动速度 0.47 m/s 时的磨损量随法向载荷的增加缓慢增加,而在滑动速度为 0.93 m/s 时的磨损量随法向载荷的增加急剧增加,当法向载荷达到 196 N 时发生了严重磨损,此时的磨损量几乎是相同条件下合金的 10 倍。另外,淬火 45# 钢在滑动速度 0.93 m/s 时的磨损量均比滑动速度 0.47 m/s,相同法向载荷时的磨损量要大。由图 4 可见,合金在滑动速度 0.93 m/s 时的摩擦系数也均比滑动速度 0.47 m/s,相同法向载荷时的低。而法向载荷对摩擦系数的影响要比速度的影响大得多,滑动速度 0.93 m/s 时的摩擦系数随法向载荷的增加而显著降低,从 49 N 时

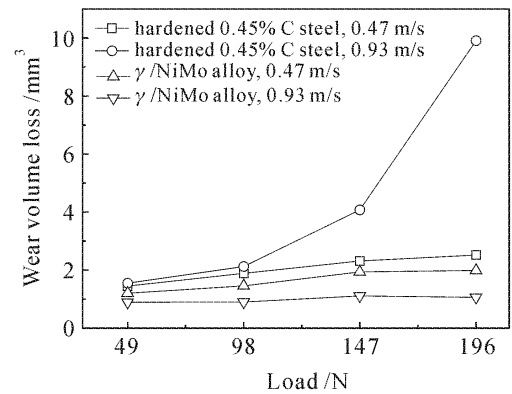


图 3 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金体积磨损量随法向载荷的变化曲线

Fig. 3 Wear volume loss of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy as a function of load

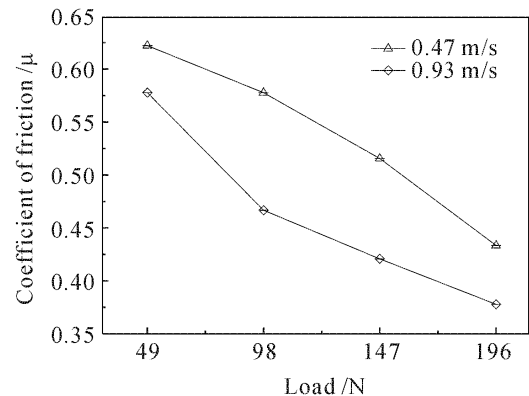


图 4 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金在两种滑动速度、不同法向载荷时的摩擦系数

Fig. 4 Coefficient of friction of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy as a function of load at different sliding speeds

的 0.58 降低到 196 N 时的 0.38。

对淬火 45# 钢/GCr15 摩擦副这类传统材料来说,通常情况下,磨损时较高的滑动速度和较高的法向载荷会造成摩擦副接触表面较大的温度升高,使得两种材料均发生类似退火效应的表面软化,这是导致标准试样淬火 45# 钢磨损程度加剧的主要原因。而在相同条件下, γ/NiMo 合金在较高滑动速度、较高法向载荷时反而具有较低的磨损量和较低的摩擦系数。这主要是因为高硬度 NiMo 金属间化合物与高强韧性镍基固溶体 γ 形成细小共晶的独特显微组织,赋予了合金较好的强韧性配合,能够大大降低合金在较高滑动速度、较高法向载荷磨损时产生裂纹和塑性变形的概率;其次,以共价键为主要键合方式的 NiMo 金属间化合物具有热膨胀系数低、高温组织稳定性好等优异热学性能,能够在很大程度上抵消磨损过程中因滑动速度和法向载荷增加造

成的温度升高以及其进而发生软化等负面效应,进一步延缓 γ/NiMo 合金的磨损;再次,滑动速度和法向载荷的增加造成的对磨环 GCr15 表面的温度升高以致退火软化,必然使其对 γ/NiMo 合金的磨损程度降低。这些因素的共同作用使得 γ/NiMo 合金即使在较高滑动速度和法向载荷时也具有优异的磨损载荷特性和较低的摩擦系数。分析表明,激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金适合在高速重载的滑动磨损条件下工作。

3.3 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金的磨损机制

由图 5(a),(c)可见,在滑动速度 0.93 m/s,法向载荷 147 N 时室温干滑动磨损的合金磨损表面局部附着转移覆盖物(能谱仪分析结果为 0.06 Mo-0.14Ni-0.39Fe-0.41O(原子数分数)),无黏着磨损和氧化磨损痕迹,也无明显的切削与犁沟特征。为再现合金的真实磨损表面形貌而采用完全不与合金发生化学反应的体积分数为 10% 的盐酸水溶液去除磨损表面的转移覆盖物。去除转移覆盖物后合金的磨损表面(图 5(b),(d))像金相抛光试样表面一样光滑,合金的组织组成相清晰可见,低倍下可见轻微擦划留下的磨痕(图 5(b)箭头处),而高倍下几乎看不出磨痕(图 5(d))。合金磨损的表面及亚表面(图 6)均未发现裂纹和产生塑性变形的痕迹,也无

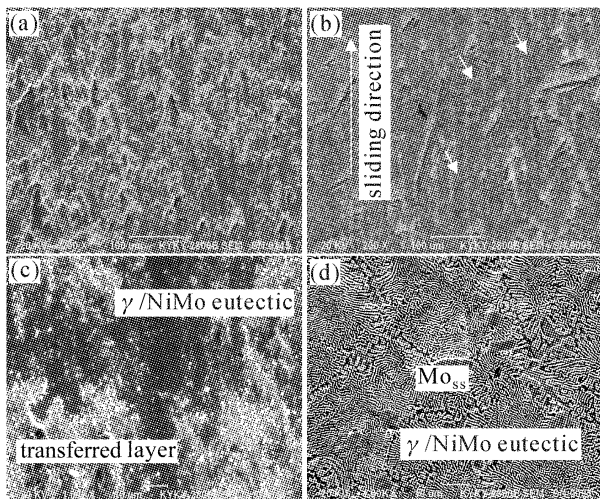


图 5 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金在滑动速度 0.93 m/s,法向载荷 147 N 时室温干滑动磨损原始磨损表面形貌(a),(c)及去除转移覆盖物的磨损表面形貌(b),(d)

Fig. 5 SEM micrographs showing the worn surface (a), (c) and worn surface with the removal of transferred layers (b), (d) of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy after room temperature dry sliding wear tests with sliding speed of 0.93 m/s and test load of 147 N

剥层和表面疲劳的迹象。这表明,作为合金中主要耐磨增强相的 NiMo 金属间化合物以其固有的高硬度在磨损过程中起到了良好的主导抗磨作用,使得合金具有很强的抵抗变形和 GCr15 对磨环微凸体显微切削的能力,而强原子间结合力使得 NiMo 不易与 GCr15 对磨环微凸体发生黏着,从而在很大程度上避免了合金发生严重黏着磨损和严重磨料磨损的倾向。同时,由于镍基固溶体 γ 具有高的强韧性,在赋予合金优良强韧性配合的同时改善了 NiMo 金属间化合物的韧性,所以合金在磨损过程中没有产生裂纹和显微剥落。另外,合金磨损表面附着的转移覆盖物减少了合金与 GCr15 对磨环的直接接触面积,从而在一定程度上减缓了合金的磨损。

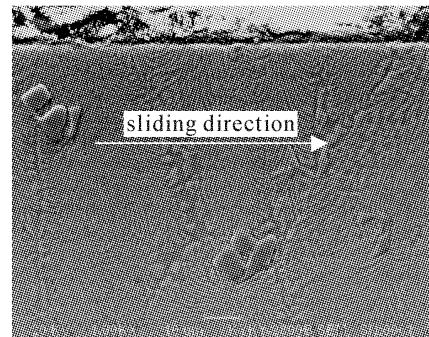


图 6 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金在滑动速度 0.93 m/s,法向载荷 147 N 时室温干滑动磨损亚表面形貌
Fig. 6 SEM micrograph showing the worn subsurface morphology of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy after room temperature dry sliding wear tests with sliding speed of 0.93 m/s and test load of 147 N

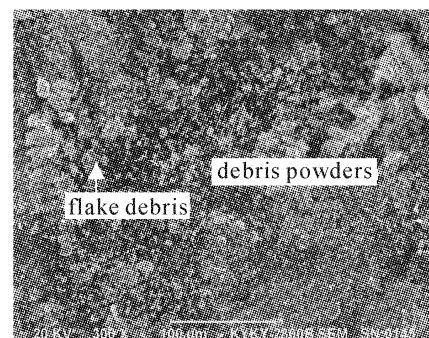


图 7 激光熔化沉积 γ/NiMo 近共晶合金在滑动速度 0.93 m/s,法向载荷 147 N 时室温干滑动磨损磨屑形貌
Fig. 7 Micrograph showing the wear debris of the laser melting-deposited γ/NiMo near-eutectic alloy after room temperature dry sliding wear tests with sliding speed of 0.93 m/s and test load of 147 N

由图 7 可见,磨屑的尺寸在 $20\ \mu\text{m}$ 以下,以松散的粉末团聚体为主,兼有少量的片状磨屑。粉末团

聚体的能谱仪分析结果为0.12Mo-0.25Ni-0.18Fe-0.45O(原子数分数),片状磨屑的能谱仪分析结果为0.02Mo-0.04Ni-0.01Cr-0.51Fe-0.42O(原子数分数)。可见磨屑主要来自对磨环,粉末团聚体中的合金成分含量高于片状磨屑中的合金成分。这种粉末状团聚体的形成机制是,合金在磨损过程中被硬度稍低的 GCr15 对磨环轻微擦划后形成粉末状磨屑,随后因温度升高而发生氧化团聚。

综合以上讨论可知,合金在较高滑动速度、较高法向载荷的室温干滑动磨损条件下的主要磨损机制为以轻微擦划为损伤特征的软磨料磨损。

4 结 论

1) 采用激光熔化沉积技术制备出主要由高硬度的 NiMo 金属间化合物和高强韧性镍基固溶体 γ 组成的组织细小、均匀致密的 γ /NiMo 近共晶合金。

2) 高硬度的 NiMo 金属间化合物和高强韧性的镍基固溶体 γ 形成共晶组织,使该合金具有优良的强韧性配合,从而在室温干滑动磨损条件下具有优异的磨损载荷特性,而且合金即使在较高滑动速度、较高法向载荷时也具有较好的耐磨性和较低的摩擦系数。

3) 激光熔化沉积 γ /NiMo 近共晶合金在较高滑动速度、较高法向载荷的室温干滑动磨损条件下的主要磨损机制为以轻微擦划为损伤特征的软磨料磨损。

参 考 文 献

- 1 J. A. Hawk, D. E. Alman. Abrasive wear of intermetallic-based alloys and composites [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1997, **239-240**(1-2):899~906
- 2 Tian Yongsheng, Chen Chuanzhong, Wang Deyun *et al.*. Study on microstructures and mechanical properties of in-situ formed multiphase coatings produced by laser cladding of titanium alloy with silicon and graphite mixed powders [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(7):879~882
田永生,陈传忠,王德云等.激光熔覆生成碳硅钛化合物及其组织性能研究[J].中国激光,2004,**31**(7):879~882
- 3 Yavuz Solmaz, M. Halidun Kelestemur. Wear behavior of boron-doped Ni₃Al material at elevated temperature [J]. *Wear*, 2004, **257**(9-10):1015~1021
- 4 Liu Hongbin, Wang Cunshan, Gao Yali *et al.*. Laser cladding amorphous composite coating of Cu-Zr-Al on magnesium alloy surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):709~713
刘红宾,王存山,高亚丽等.镁合金表面激光熔覆 Cu-Zr-Al 非晶复合涂层[J].中国激光,2006,**33**(5):709~713
- 5 Liu Xiubo, Wang Huaming. Study on wear and high-temperature oxidation properties of laser clad metallic silicide composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(8):1143~1149
刘秀波,王华明. TiAl 合金激光熔覆金属硅化物复合材料涂层耐磨性和高温氧化性能研究[J].中国激光,2005,**32**(8):1143~1149
- 6 K. S. Hwang, H. S. Huang. Identification of the segregation layer and its effects on the activated sintering and ductility of Ni-doped molybdenum [J]. *Acta Materialia*, 2003, **51**(13):3915~3926
- 7 H. M. Tawancy. Precipitation of NiMo in a Ni-Mo base alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 1980, **15**(10):2597~2604
- 8 Duan Gang, Zhao Haiyun, Wang Huaming. Microstructure of laser melted/rapidly solidified γ /Cr₃Si metal silicide "in-situ" composite [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2003, **32**(2):121~125
段刚,赵海云,王华明.激光熔炼/快速凝固 γ /Cr₃Si 金属硅化物"原位"复合材料研究[J].稀有金属材料与工程,2003,**32**(2):121~125
- 9 G. Duan, H. M. Wang. High-temperature wear resistance of a laser-clad γ /Cr₃Si metal silicide composite coating [J]. *Scripta Materialia*, 2002, **46**(1):107~111
- 10 H. B. Tang, Y. L. Fang, H. M. Wang. Microstructure and dry sliding wear resistance of a Cr₁₃Ni₅Si₂ ternary metal silicide alloy [J]. *Acta Materialia*, 2004, **52**(7):1773~1783
- 11 W. J. Yao, X. J. Han, B. Wei. Microstructural evolution during containerless rapid solidification of Ni-Mo eutectic alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **348**(1-2):88~99
- 12 K. S. Hwang, H. S. Huang. Ductility improvement of Ni-added molybdenum compacts through the addition of Cu and Fe powders [J]. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2004, **22**(4-5):185~191
- 13 A. S. Tortika, A. I. Somov, Yu. P. Kurilo. Features of the formation of a composite microstructure in eutectic Ni-NiMo alloys [J]. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 1975, **40**(4):866~868
- 14 D. Schwam, S. F. Dirnfeld. Microstructure and crystallography of a directionally solidified Ni-NiMo eutectic alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1989, **122**(2):257~263
- 15 S. F. Dirnfeld, D. Schwam. Creep behaviour of directionally solidified Ni-NiMo eutectic alloy [J]. *Materials Science & Engineering A*, 1990, **125**(1):L1~L4
- 16 H. M. Wang, D. Y. Luan, L. X. Cai. Microstructure and sliding-wear behavior of tungsten-reinforced W-Ni-Si metal-silicide in situ composites [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, **34**(9):2005~2015
- 17 Massalki B. Thaddeus. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990. 2637