

Ce 对 F102 镍基自熔合金的微合金化作用

尚丽娟¹, 高 华², 于兴福¹

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110178; 2. 辽阳技师学院 机械系, 辽阳 111000)

摘 要: 采用热喷焊工艺在 20 号钢基体上制备 F102 及含 0.5%Ce 的 F102 镍基自熔合金涂层, 通过组织分析和性能测试, 研究 Ce 对 F102 合金的变质作用及机理。结果表明: 两种合金涂层均由 γ -Ni、Ni₃B、CrB、Ni₃Si、(Cr, Fe)₂₃C₆ 和 (Cr, Fe)₇C₃ 相组成, 在连续 γ -Ni 基体上弥散分布棒状 CrB、粒状 (Cr, Fe)₇C₃、小球状 Ni₃Si 及枝状混合共晶化合物, 但 Ce 使组织明显细化。该合金与 20 号钢相比, 其硬度和耐磨性分别提高 3.8 倍和 3.2 倍; 与 F102 合金相比, 其硬度和耐磨性分别提高 14.8% 和 18%, 同时该合金的耐蚀性明显增强。其原因是 Ce 富集于液固界面, 降低 Fe-Cr-C 共晶转变温度, 细化合金显微组织。合金中的 Ce 参与 Fe-Cr-C 系统反应, 是改变共晶转变温度的主要原因。

关键词: 镍基自熔合金; 稀土; 涂层; 共晶温度; 微合金化

中图分类号: TG113

文献标志码: A

Microalloying role of Ce on F102 Ni-based self-fluxing alloy

SHANG Li-juan¹, GAO Hua², YU Xing-fu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110178, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Liaoyang Technician College, Liaoyang 111000, China)

Abstract: The coatings of F102 and F102 Ni-based self-fluxing alloy with 0.5%Ce were made on 20[#] steel by fire spray welding. The metamorphism and mechanism of Ce on F102 alloy were studied based on the microstructure analysis and properties testing. The results show that two kinds of alloy coatings consist of γ -Ni, Ni₃B, CrB, Ni₃Si, (Cr, Fe)₂₃C₆ and (Cr, Fe)₇C₃, the columnar CrB, granular (Cr, Fe)₇C₃, small spherical Ni₃Si and some dendritic eutectic mixtures are well distributed in the γ -Ni matrix, but the grains in the alloy after adding Ce are much finer than before. The average hardness and wearing resistance of the alloy coating increase by 3.8 and 3.2 times, respectively, compared with those of 20[#] steel, and also increase by 14.8% and 18%, respectively, compared with those of F102 alloy. Moreover, the corrosion resistance performance of the alloy is increased significantly. The reason is that the element Ce enriched in the liquid-solid interface decreases the eutectic transforming temperature, thus the microstructure of the alloy are refined. The element Ce existing in the alloy participates in the reaction of Fe-Cr-C system, which is the main reason why the eutectic transforming temperature is changed.

Key words: Ni-based self-fluxing alloy; rare earths; coating; eutectic temperature; micro alloying

用火焰喷焊技术制备的涂层可靠性高, 能成倍提高金属材料的耐磨性, 因而在多种材料的表面强化和修复中获得广泛应用^[1-2]。镍基自熔合金以其优良的综

合性能及较高的性价比成为火焰喷焊包括其他典型表面熔覆工艺的主要材料^[3-5]。近年来, 人们十分重视用稀土改性镍基自熔合金, 以期获得性能更佳的涂

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助项目(20141301)

收稿日期: 2010-09-25; 修订日期: 2011-01-24

通信作者: 尚丽娟, 教授, 博士; 电话: 024-25496315; E-mail: shang_lj@163.com

层^[6-9],但对稀土的变质机理尚缺乏认识。本文作者以 F102 合金为研究对象,在合金中加入微量的稀土元素 Ce 得到 F102-Ce 合金,进而借助氧-乙炔焰喷焊工艺在 20 号钢基体上获得两种合金涂层,通过对合金层组织和性能的比较分析,探讨 Ce 对 F102 合金的改性作用及实质。

1 实验

将 20 号钢加工成 15 mm×50 mm×4.5 mm 规格作为母材,喷焊材料为 F102 镍基自熔合金粉末(成分见表 1,粒度为 50 μm)。取适量的 Ce,按(质量分数)0.5%的比例加入 F102 合金,经充分搅拌得到混合粉末,称 F102-Ce 合金。母材经粗化后,用 2H-2/h 型喷焊炬进行喷焊处理。条件如下:氧气压力 $p(\text{O}_2)=0.3$ MPa,乙炔压力 $p(\text{C}_2\text{H}_2)=0.045$ MPa,喷距 $L=250$ mm,涂层厚度 $H=0.6\sim 0.8$ mm。

表 1 F102 镍基自熔合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of F102 Ni-based self-fluxing alloys (mass fraction, %)

Cr	Fe	C	Si	B	Ni
16	<5	0.6	4.0	3.5	Bal.

借助 S-3400N 型扫描电镜观察组织形貌,用 EPM-810 型电子探针和 D/max-2500pc 型 X 射线衍射仪分别进行微区成分测试及物相分析,用岛津 DT-30 型差热分析仪测定合金的 DTA 曲线,条件如下: Al_2O_3 坩埚,误差 ± 50 μV,氩气保护,加热速度为 10 °C/min,加热温度区间为 20~1 250 °C。此外,用 JEM-2000FX II 型透射电镜进行微观组织观察及相结构测试。

用 71 型显微硬度计测定涂层硬度分布(质量载荷为 0.1 kg)。用失重法在 MLD-10 型动载磨料磨损试验机上进行耐磨性实验,磨料为 $d=1$ mm 石英砂($m(\text{SiO}_2)\geq 96\%$),时间为 4 h,条件如下:转速为 200 r/min,用 10^{-4} g 感量的分析天平称量。

采用 EGQG 公司 325 电化学测试系统测定了合金涂层在 1 mol/L 的 H_2SO_4 水溶液中的阳极极化曲线。测试条件:扫描速度 10 mV/min,扫描范围相对于开路电路-150~1 300 mV,测试时,先将试样放置溶液中至开路电位稳定(5 min 内上下波动不超过 1 mV)后,开始测量。

2 结果与分析

2.1 合金组织及相组成

F102 和 F102-Ce 合金涂层的 XRD 谱,如图 1 所示。由图 1 可知,两种合金组成相均包括 γ -Ni、 Ni_3B 、CrB、 $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 Ni_3Si 和 Cr_7C_3 。

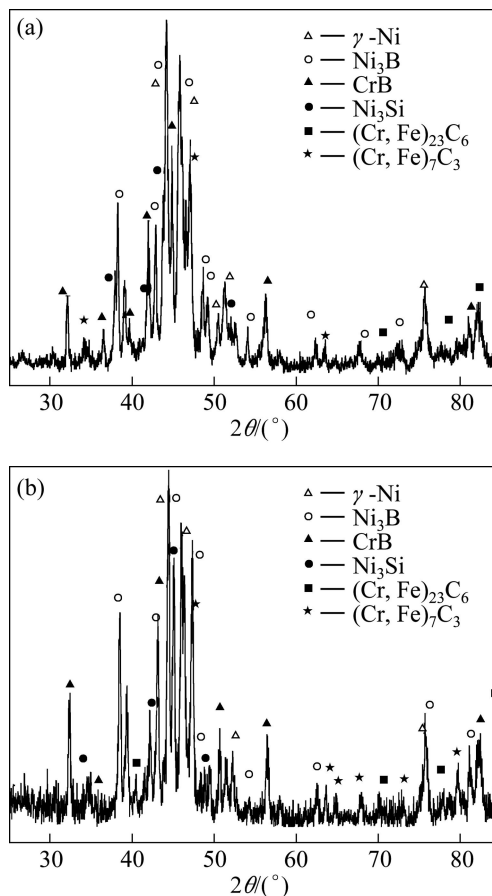


图 1 F102 (a)和 F102-Ce (b)合金涂层的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of F102 (a) and F102-Ce (b) alloy coatings

图 2(a)和(b)所示分别为 F102 和 F102-Ce 合金的组织形貌。由图 2 可见,合金中加入 Ce 以后组织形态没有发生变化,但各相均得到明显细化。F102-Ce 合金的局部高倍组织形貌如图 3 所示,由图 3 可见,该合金组织是在连续的基体相上分布着棒状、粒状、小球状以及细枝状相。

在 TEM 下对主要相进行观察及电子衍射分析显示:基体相为 γ -Ni,块状相为 Cr_7C_3 ,如图 4(a) 所示;不规则的粒状相为 Cr_{23}C_6 (见图 4(b));棒状相则为 CrB(见图 4(c))。经统计测试,CrB 的径向尺寸为

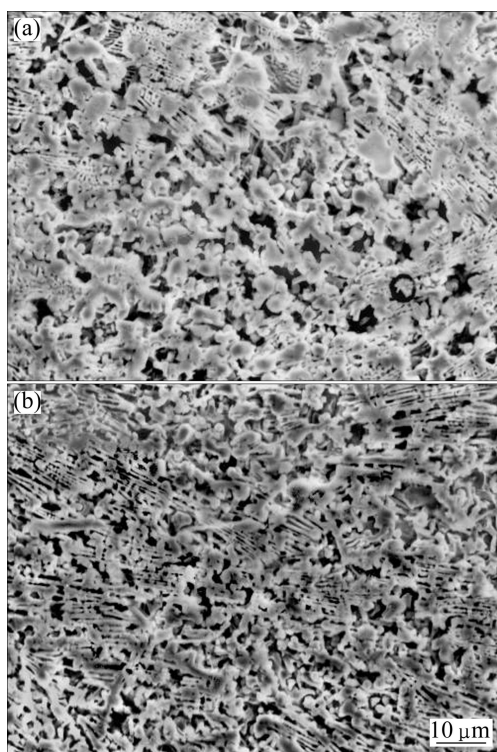


图 2 F102 和 F102-Ce 合金的组织形貌

Fig.2 Microstructures of F102 (a) and F102-Ce (b) alloy coatings

1.0~1.5 μm , 长度为 3.0~5.0 μm , Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 的径向尺寸分别为 0.5~1.0 和 0.4~0.5 μm ; 借助 EPMA 测试小球状相成分(摩尔分数, %)(62.71Ni+Fe12.26+0.54Cr+24.49Si)表明该相为 Ni_3Si (如图 3 中箭头所示)。至于枝状组织可认为是由 $\gamma\text{-Ni}$ 与 Ni_3B 组成的共晶混合物。

2.2 合金的性能

喷焊时发现 F102-Ce 合金的浸润性明显优于 F102

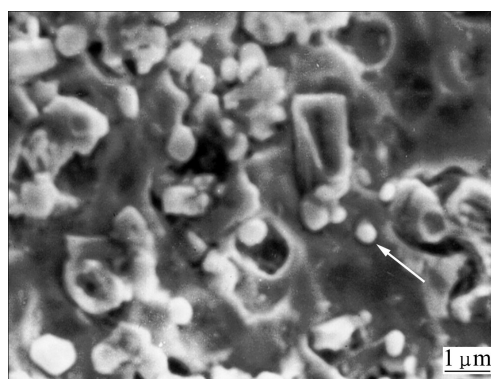


图 3 F102-Ce 合金的局部组织形貌

Fig.3 Local microstructure of F102-Ce alloy coating

合金, 这与 Ce 的界面吸附, 降低合金液体的界面张力有关。硬度测试结果(见图 5)显示, F102-Ce 涂层的平均硬度为 867 HV, 与基体 20 号钢的硬度(181 HV)相比提高了 3.8 倍, 比 F102 合金涂层的平均硬度(755 HV)提高了 14.8%。

动载荷磨料磨损试验结果如图 6 所示。由图 6 可见, F102 合金层的耐磨性与 20 号钢的相比提高了 2.5 倍, 而 F102-Ce 合金的耐磨性与 20 号钢的相比提高了 3.2 倍, 比 F102 合金的提高了 18%。

测试阳极极化曲线如图 7 所示。由图 7 可见, F102-Ce 合金层比 F102 合金层具有更低的腐蚀电流及较高的腐蚀电位, 表明 Ce 在强化合金的同时也改善了合金耐蚀性。

2.3 讨论

在 F102 合金中, Si 和 B 是造渣元素, 剩余的 Si 除少量形成 Ni_3Si 外, 基本溶于 $\gamma\text{-Ni}$ 。同样, B 的实际含量也远低于理论值, Fe 与 Cr 晶格类型相同, 两者可部分相互取代, 同时还能溶于 $\gamma\text{-Ni}$ 。从 F102 合

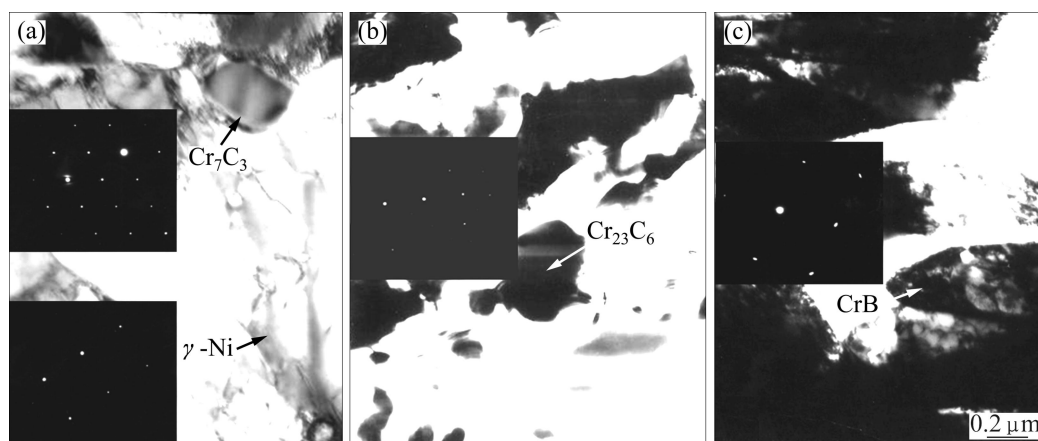


图 4 F102-Ce 合金组成相的 TEM 像及衍射斑

Fig. 4 TEM images and electron diffraction pattern of phases in F102-Ce alloy coatings: (a) Cr_7C_3 , $\gamma\text{-Ni}$; (b) Cr_{23}C_6 ; (c) CrB

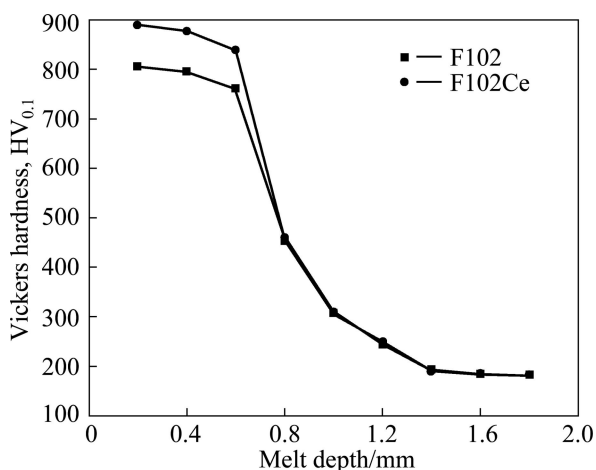


图5 合金涂层的硬度分布

Fig.5 Hardness distribution of alloy coatings

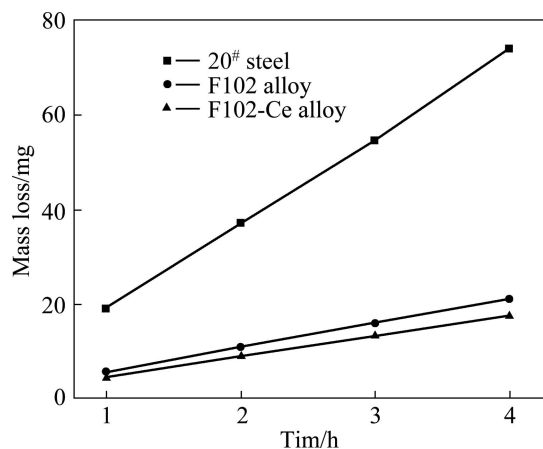


图6 磨损损失与磨损时间关系

Fig.6 Relationship between wear mass loss and wear time

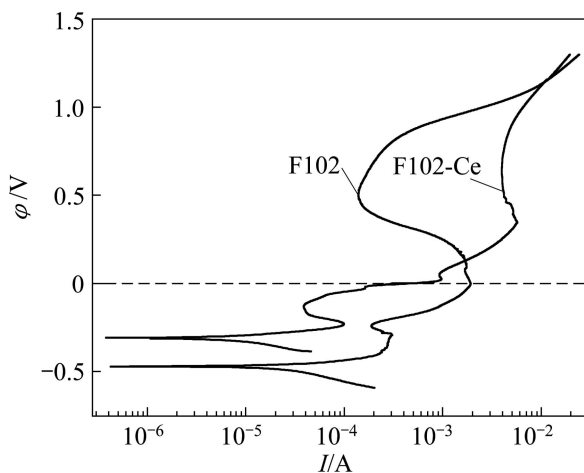


图7 合金涂层的阳极极化曲线

Fig.7 Polarization curves of alloy coatings

金的成分及组成相看,可参考 Ni-Cr-B 和 Fe-Cr-C 两个合金系统。

Cr 与 C 结合能力强,根据生成的 $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 和 Cr_7C_3 相,参照 1 150 °C 和 850 °C Fe-Cr-C 三元合金相图^[10],可以认为 $M(\text{Cr, Fe}):C$ 约为 10:1,则 Cr 的余量为 12%。假设 B 由于造渣反应等损失 1/2,于是在 Ni-Cr-B 三元系统中,各元素的摩尔分数比 $x(\text{Ni}):x(\text{Cr}):x(\text{B})=75.0:14.4:10.6$,由 Ni-Cr-B 三元合金相图^[11](见图 8)可知,本合金系统应落在 γ -Ni、CrB 与 Ni_3B 三相区内约 Q 处,根据杠杆定律可计算出 γ -Ni、CrB、 Ni_3B 三相的摩尔分数大致分别为 67%、10%和 23%。此外,由 Ni-B 相图^[12](见图 9)可以断定 Ni_3B 是与 γ -Ni 以共晶形式存在的。

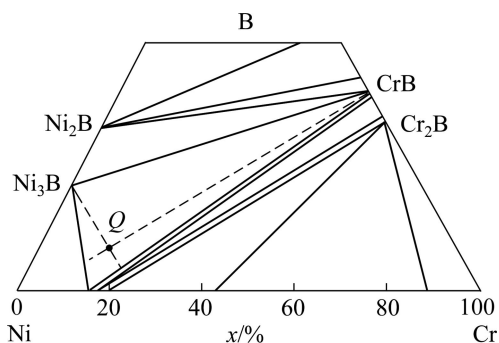


图8 Ni-Cr-B 三元合金相图

Fig.8 Phase-diagram of Ni, Cr and B ternary alloys (1 000 °C)

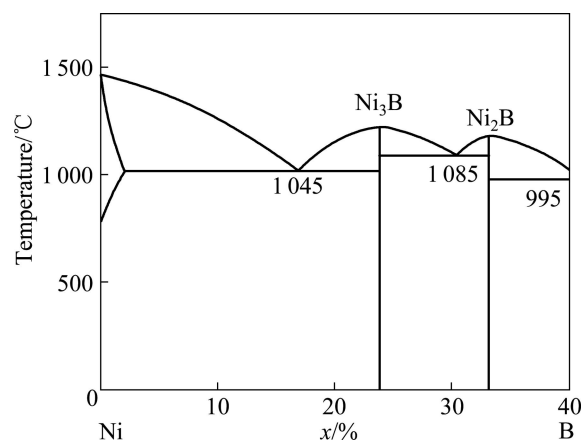


图9 Ni-B 二元合金相图

Fig.9 Phase diagram of Ni and B binary alloys

Cr、Si、Fe 在 γ -Ni 中起到了固溶强化的作用。同时, Cr、Si 还能提高合金耐蚀性。 Ni_3B 、CrB 和 $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$ 起硬质相强化作用。

Ce 为轻稀土元素,与 Ni 原子半径差超过 15%,故在 γ -Ni 中的溶解度甚微。根据液体界面前方溶质分布表达式^[13]:

$$c_L = c_0 [1 + \mu \exp(-\frac{RX}{D_0})] \quad (1)$$

$$\mu = \frac{(1 - K_0)}{K_0} \quad (2)$$

式中: c_0 为合金平均成分; K_0 为溶质分配系数; R 为常数; X 为液相到固、液界面的距离; D_0 为扩散系数。稀土的扩散系数及溶质分配系数极小, 当 $X=0$ 时有:

$$c_L = \frac{c_0}{K_0} \quad (3)$$

由此可知, 在固相表面稀土浓度显著增大。由液固界面前方液体溶质浓度 c_L 随 X 的变化率

$$\frac{\partial c_L}{\partial X} = -\frac{c_0 \mu R}{D_0} \exp\left(-\frac{RX}{D_0}\right) \quad (4)$$

可以证明, c_L 随 X 的增加急剧下降, 即在固液界面上富集 Ce, 从而降低界面活性, 阻碍析出相长大, 由此使组织细化。

测试 DTA 曲线结果显示, 两种合金的 γ -Ni 与 Ni 及 Ni_3B 与 Ni_2B 共晶转变温度几乎相同, 均低于理论值, 说明该共晶温度的变化主要是受 Si 的影响, 而没有受到 Ce 的影响。然而, Ce 的加入却明显降低了合金中 Fe-Cr-C 的共晶温度, 使之由原来的 1 067 °C 下降到 1 063 °C, 如图 10 所示, 这与 Ce 对 F314 合金的作用相同。分析认为, 产生这一现象的原因是 Ce 在 Cr 中有较高的固溶度^[12], 从而可以部分替代 Cr 参与 Fe-Cr-C 系统反应。对 F314 合金的研究结果^[14]也证明了这一点。

热喷焊与其它加热情况不同, 可根据熔体的状态灵活掌握。材料不同, 加热温度不同。对于 F102-Ce

合金而言, 因其熔点低、粘度小、浸润性好, 可在相对较低的温度下成型, 因此硬质相生长受到抑制, 并减少基体的稀释, 这是合金组织得到细化的又一原因。

综上所述, Ce 富集于固液界面, 降低了合金的共晶转变温度, 使组织细化、分布均匀, 从而提高合金的硬度及耐磨性。由于界面合金元素增多, 界面电阻增大, 同时稀土可提高表面氧化膜的韧性和致密性^[15-16], 因此, 合金的耐蚀性能得到改善。故与 F102 合金相比, F102-Ce 合金表现了更加优良的综合性能。

3 结论

1) 采用 $O_2-C_2H_2$ 焰喷焊工艺在 20 号钢上制备了 F102 及含 0.5%Ce 的 F102-Ce 合金层, 两者均由 γ -Ni、 Ni_3B 、CrB、 Ni_3Si 、 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 和 $(Cr, Fe)_7C_3$ 相组成, 其组织是在连续的 γ -Ni 基体上弥散分布棒状 CrB、粒状 $(Cr, Fe)_7C_3$ 、小球状 Ni_3Si 以及枝状共晶混合物, 但 F102-Ce 合金组织更加细小弥散。

2) 与基体 20 号钢及 F102 合金相比, F102-Ce 合金的平均硬度(867 HV)分别提高 3.8 倍和 14.8%, 耐磨性分别提高 3.2 倍和 18%, 同时耐腐蚀性能明显增强。

3) Ce 富集于固液界面, 可降低 Fe-Cr-C 的共晶转变温度, 使涂层在较低温度下成型, 从而减少基体稀释, 抑制组织粗化, 是改善合金性能的重要因素。

4) Ce 可部分替代 Cr 参与合金系统反应, 是其改变合金相变温度的主要原因。

致谢:

本作者特别感谢沈阳工业大学董晓强副教授在实验中给予的大力支持和无私帮助。

REFERENCES

- [1] XIE G Q, LI S. Densification of gas atomized Ni-based metallic glassy powders by spark plasma sintering[J]. Materials Transactions, 2009, 50(6): 1273-1278.
- [2] HAN H, BABA S, KITAGAWA H, SUIK S A, HASEZAIKI K, KATO T, ARAKAWA K, NODA Y. Plasma-carburization of nickel-based self-fluxing alloy [J]. Vacuum, 2005, 78(1): 27-32.
- [3] ZHANG Y M, HIDA M, SAKAKIBARA A, TAKEMOTO Y. Effect of WC addition on microstructures of laser melted Ni-based alloy powder [J]. Surface and Coatings Technology, 2003(2): 384-387.
- [4] SIDHU T S, MALIK A, PRAKASH S, AGRAWAL R D.

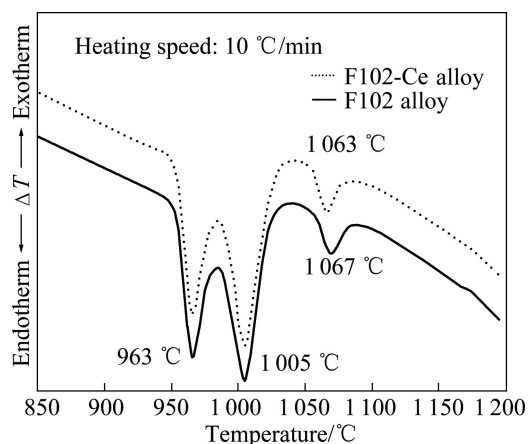


图 10 合金的 DTA 曲线

Fig.10 DTA-curve of F102 and F102-Ce alloys

- Oxidation and hot corrosion resistance of HVOF WC-NiCrFeSiB coating on Ni- and Fe-based superalloys at 800 °C[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5/6): 844–848.
- [5] SIDHU T S, PRAKASH S, AGRAWAL R D. Characterizations and hot corrosion resistance of Cr_3C_2 -NiCr coating on Ni-base superalloys in an aggressive environment [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2006, 15(4): 811–816.
- [6] WANG K L, ZHANG Q B, SUN M L. Rare earth elements modification of laser-clad nickel-based alloy coatings [J]. Applied Surface Science, 2001, 174(3/4): 191–200.
- [7] XU P Q, GONG H Y, XU G X, HE J P, YU Z S. Study on microstructure and properties of Ni-based alloy/ Y_2O_3 -deposited metals by laser cladding [J]. Journal of Materials Science, 2008, 43(5): 1559–1567.
- [8] XUAN T P, MIN D. Effect of rare earth on microstructure of vacuum melting Ni-based self-fluxing alloy coatings [J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(4): 517–520.
- [9] ZHANG Z Y, WANG Z P, LIANG B. Microstructure and dry-sliding wear behavior of thermal sprayed and fused Ni-based coatings with the addition of La_2O_3 [J]. Tribology Letters, 2010, 37(2): 141–148.
- [10] 侯曾寿, 陶岚琴. 实用三元合金相图[M]. 上海: 上海科技出版社, 1983: 89, 69.
- HOU Zeng-shou, TAO Lan-qin. Utility ternary alloys phase-diagram [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1983: 89, 69.
- [11] 尚丽娟, 朱荆璞, 潭朝鑫. 激光熔覆镍基和钴基合金的研究[J]. 中国激光, 1990, 12(8): 26–29.
- SHANG Li-juan, ZHU Jing-pu, TANG Chao-xin. Investigation on laser-deposition and the self-melted Co-base and Ni-base alloys[J]. Chinese Journal of Lasers, 1990, 12(8): 26–29.
- [12] 虞觉奇, 易文质, 陈邦迪. 二元合金状态图集[M]. 上海: 上海科技出版社, 1987: 203.
- YU Jue-qi, YI Wen-zhi, CHEN Bang-di. Binary alloys phase-diagram hand book[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1987: 203.
- [13] 谢希文. 材料科学基础[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999: 34–35.
- XIE Xi-wen. Fundamentals of materials science[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics & Astronautics Press, 1999: 34–35.
- [14] SANG L J. Formation of gradient coating of Fe-based alloy with rare earths by plasma surfacing[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 17(5), 713–718.
- [15] 王延庆, 杨栅森. 镧在高温合金中的作用[J]. 国外金属材料, 1984, 12(2): 26–29.
- WANG Yan-qing. YANG Shan-sen. Action of La on superalloys[J]. Overseas Metal Materials, 1984, 12(2): 26–29.
- [16] 岳丽杰, 王龙妹, 朴秀玉, 徐成海, 朱京希. 10PCuRE 钢的耐大气腐蚀性及其耐蚀机理[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(1): 34–38.
- YUE Li-jie, WANG Long-mei, PIAO Xiu-yu, XU Cheng-hai, ZHU Jing-xi. Weather resistance and its mechanism for 10PCuRE steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 18(1): 34–38.

(编辑 何学锋)