第 46 卷　第 5 期　材　料　工　程　Vol. 46　No. 5
2018 年 5 月　第 106－111 页　Journal of Materials Engineering　May 2018　pp. 106－111

水导轴承等离子堆焊 Ni60 合金组织及其耐腐蚀性能

Microstructure and Corrosion Resistance of Ni60 Alloy Overlay Deposited by PTA Method on Water Guide Bearing

邓德伟[1,2,3]，牛婷婷[1]，田　鑫[2]，刘海英[1]，孙　奇[2]，张　林[2]
(1 大连理工大学 材料科学与工程学院，辽宁 大连 116024；
2 沈阳鼓风机集团股份有限公司研究院，沈阳 110869；
3 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室，辽宁 大连 116024)
DENG De-wei[1,2,3]，NIU Ting-ting[1]，TIAN Xin[2]，LIU Hai-ying[1]，
SUN Qi[2]，ZHANG Lin[2]
(1 School of Materials Science and Engineering，Dalian University of Technology，Dalian 116024，Liaoning，China；2 R&D Division of Shenyang Blower Works Group Corporation，Shenyang 110869，China；3 Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province)，Dalian 116024，Liaoning，China)

摘要：采用等离子堆焊技术在 Z2CN18-10 核电用不锈钢表面堆焊 Ni60 合金，并研究 Ni60 合金堆焊层的组织结构、硬度和耐蚀性能。结果表明：堆焊层组织主要由 γ-Ni、碳化物、硼化物以及 γ-Ni 和硼化物的共晶组成，堆焊层的底层、中间层和顶层位置各相体积分数不同，中间层菊花状组织最多。Ni60 堆焊层硬度约为 500HV，明显高于 Z2CN18-10 不锈钢基体，菊花状共晶组织有助于提高堆焊层硬度。Ni60 在硼酸中的钝化能力明显高于海水，且与 Z2CN18-10 不锈钢的自腐蚀电位差较小，不易发生电偶腐蚀。在模拟海水中堆焊层中间层耐腐蚀性能优于堆焊层的底部和顶部，与基体的自腐蚀电位差较大，容易出现电偶腐蚀。

关键词：等离子堆焊；Ni60；显微组织；硬度；极化曲线
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2015.001351
中图分类号：TG146.1+5；TG456.2；TG455　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2018)05-0106-06

Abstract：The Ni60 overlay was deposited on Z2CN18-10 stainless steel substrate by plasma transferred arc (PTA) method, and the microstructure, hardness and corrosion resistance of Ni60 overlay were investigated. The results show that the overlay mainly consists of Ni-rich γ solid solution (γ-Ni), borides and carbides, and γ-Ni and borides eutectic structure. The overlay from the top to bottom shows different phase fractions, and the amount of chrysanthemum-like structure in the middle is large. The hardness of Ni60 overlay is around 500HV, which is higher than that of Z2CN18-10 stainless steel. The hardness increase is attributed to the chrysanthemum-like eutectic structure. In the borate, Ni60 exhibits higher passivation ability than that in seawater, and the corrosion potential of Ni60 alloy is similar to Z2CN18-10 stainless steel. In simulated seawater, the corrosion resistance of overlay in the middle is more superior than that in the bottom and top. Due to the large difference of corrosion potential in seawater, the galvanic corrosion is prone to occur between Ni60 overlay and Z2CN18-10 stainless steel.

Key words：PTA；Ni60；microstructure；hardness；polarization curve

等离子堆焊(亦称等离子喷焊，国外称为 PTA 工　艺)，因其高效的热压缩、机械压缩和磁压缩，成为一种

良好合金粉末表面熔敷(堆焊)的工艺方法。具有如下优点:堆焊层硬度均匀,组织均一,减少质量缺陷;母材稀释率低,变形小;过程连续,易于自动化等[1-4]。

自熔合金以其优秀的耐磨性能和耐蚀性能广泛应用于机械、石化等领域[5]。传统的核电设备表面强化使用钴基合金,但在服役过程中无放射性的 Co-59 经辐射会转变为有放射性的同位素 Co-58 和 Co-60,对检修人员的安全将造成威胁。所以无钴的镍基堆焊合金作为强化材料,越来越受到人们的关注[6]。

关于镍基自熔粉末的研究可追溯至 20 世纪 50 年代[5-6]。然而直到最近 20 年才开展等离子堆焊镍基自熔粉末的研究,并在 NiCrBSi 系堆焊层的组织方面取得丰硕的成果。Sudha 等[7]认为堆焊层以 γ-Ni 为基体,Cr_7C_3,Cr_3C_2,Cr_2B 以及 γ-Ni 和 Cr_2B 共晶为析出强化相;Liyanage 等[8]认为,NiCrBSi 堆焊层以 γ-Ni 树枝晶为基体,晶间为 Ni+Ni_3B 和 Ni+Ni_3Si 共晶组织以及 Cr 基颗粒(CrB,Cr_3C_2 和 Cr_7C_3);Friesel 等[9]认为 NiCrBSi 氧气-乙炔喷涂层由 Ni 基固溶体,(Cr,Fe,Ni)固溶体,Ni_3B,Ni_5Si_2,θ-Ni_2Si,ζ-CrB,CrB_2,Cr_3C_2,Cr_7C_3 构成;Xu 等[2]认为等离子堆焊 NiCrBSi 后,堆焊层组织由富镍的 γ 固溶体(γ-Ni)和硼化物,碳化物组成,例如 CrB,Cr_7C_3。前期研究表明[10-11],NiCrBSi 堆焊层组织具有区域复杂性,在堆焊层的横截面从组织和结构上可明显分为 3 个区域:熔合区、近表层区域和两个区域之间的过渡区域,然而各区域的组织特征还没有得到清晰的认识。

Ni60 是典型的 NiCrBSi 系硬质合金,本工作以 Ni60 硬质合金粉末应用于喷淋泵水导轴承为背景,水导轴承不仅需要具备一定的耐磨性,还需要一定的耐腐蚀能力。目前国内外关于 Ni60 等离子堆焊的腐蚀性能研究的报道比较少,本工作在 Z2CN18-10 不锈钢基体上等离子堆焊 Ni60 硬质合金,研究 Ni60 硬质合金不同横截面区域的组织特征及在不同溶液中的耐蚀性,为 NiCrBSi 系合金水导轴承表面改性的应用提供理论参考依据。

1　实验

堆焊基体为 200mm×35mm×20mm 的 Z2CN18-10 奥氏体不锈钢钢板试样。堆焊前为了减小内部应力,降低冷却速度,不锈钢基体在 300℃下保温 2h,以避免堆焊后产生裂纹[12]。以 Ni-Cr-B-Si 系镍基自熔性合金粉末 Ni60 作为堆焊材料,化学成分见表 1,焊接参数见表 2。

表 1　Ni60 合金粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 1　Composition of Ni60 alloy powder (mass fraction/%)

Fe	Cr	C	B	Si	Ni
4.49	15.72	0.82	3.08	3.82	Bal

表 2　堆焊工艺参数

Table 2　Welding parameters used in PTA welding process

Welding parameter	Value
Current/A	140-165
Voltage/V	30
Oscillation/mm	26
Welding speed/(mm·min^{-1})	40
Shielding gas flow rate/(L·min^{-1})	10
Powder feed rate/(g·min^{-1})	28

利用 X 射线衍射仪(XRD-6000)对 Ni60 合金粉末进行物相分析;采用扫描电镜(EVO-18)对堆焊合金层显微组织进行观察分析;采用电子探针(EPMA-1600)对堆焊合金层进行化学成分分析;利用维氏硬度计(MVC-1000B)测量堆焊层剖面硬度梯度,载荷为 3N,加载时间为 15s。极化曲线通过 CS350 电化学工作站测量,采用三电极体系,工作电极分别为 Z2CN18-10,Ni60 顶层、Ni60 中间层和 Ni60 底层,参比电极选用 Ag/AgCl 电极,辅助电极为铂网。扫描速率为 0.5mV/s,扫描电位范围为 −0.5～1.2mV。

2　结果与讨论

2.1　堆焊层显微组织

图 1 为奥氏体不锈钢堆焊 NiCrBSi 后堆焊层的 X 射线衍射物相分析结果。可以看出:堆焊层主要由 γ-Ni,CrB,Cr_2B 和 Cr_7C_3 组成。由此可知组织中至少含有两种硼化物,而含有硼化物的堆焊层比碳钢的耐磨性要高出 4 个数量级[7],这也是 NiCrBSi 堆焊层具有较好耐磨性的一个原因。

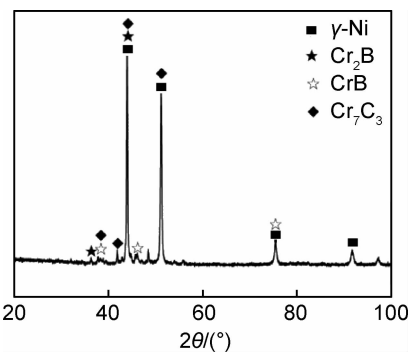


图 1　堆焊层 XRD 分析

Fig. 1　XRD pattern of Ni60 coating

图 2 为奥氏体不锈钢堆焊 Ni60 后堆焊层的扫描电镜观察图。堆焊层组织大体可以分为 3 个不同区域：顶层(图 2(a))，中间层(图 2(b))及底层(图 2(c))。对比顶层、中层、底层 3 个位置的背散射电子图，不同位置组成相的形貌差别不大，除了基体，都有菊花状、条状和块状组织，但不同位置的各相体积分数不同，中间层菊花状组织较多。下面将通过 EPMA 对其组织相进行进一步分析。

图 3 是对奥氏体不锈钢堆焊 Ni60 后堆焊层 EPMA 测试结果。从图 3(b)背散射相图标识出 A，B，C，D4 个典型区域。结合元素分布图可知，A 为基体，其主要含有 Ni，Si 和 Fe 元素，结合 XRD 的分析结果可知基体主要为 γ-Ni；菊花状 B 和块状 D 主要含有 Cr 和 B 元素，为硼化物；块状 C 主要含有 C 和 Cr 元素，为碳化物。将菊花状组织局部放大，如图 4 所示，菊花状组织主要含 B 和 Cr，菊花状间隙组织主要含 Ni，Si 和 Fe，故此处为硼化物和 γ-Ni 形成的共晶组织[2,7]。经分析可知：Ni60 堆焊合金层主要包括的 γ-Ni 基体(A)以及分布在基体之间的碳化物(C)、硼化物(D)以及 γ-Ni 和硼化物的共晶(B)。

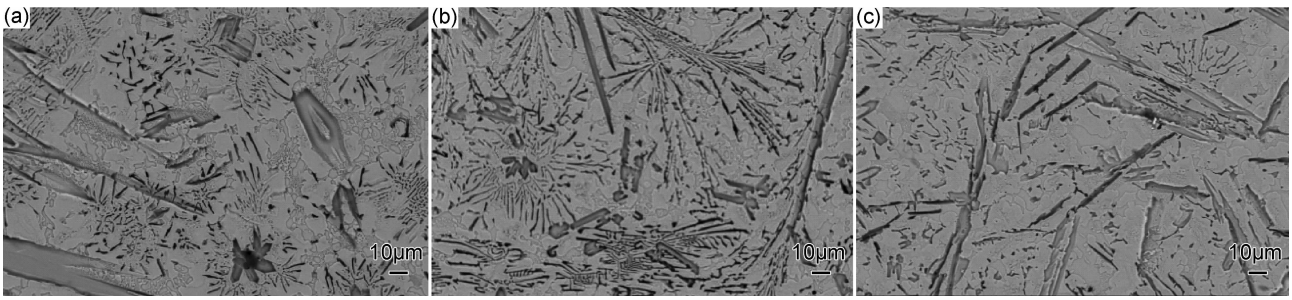


图 2 堆焊层背散射电子形貌图 (a)顶层；(b)中间层；(c)底层

Fig. 2 BEI morphologies of Ni60 coating (a)top layer；(b)middle layer；(c)bottom layer

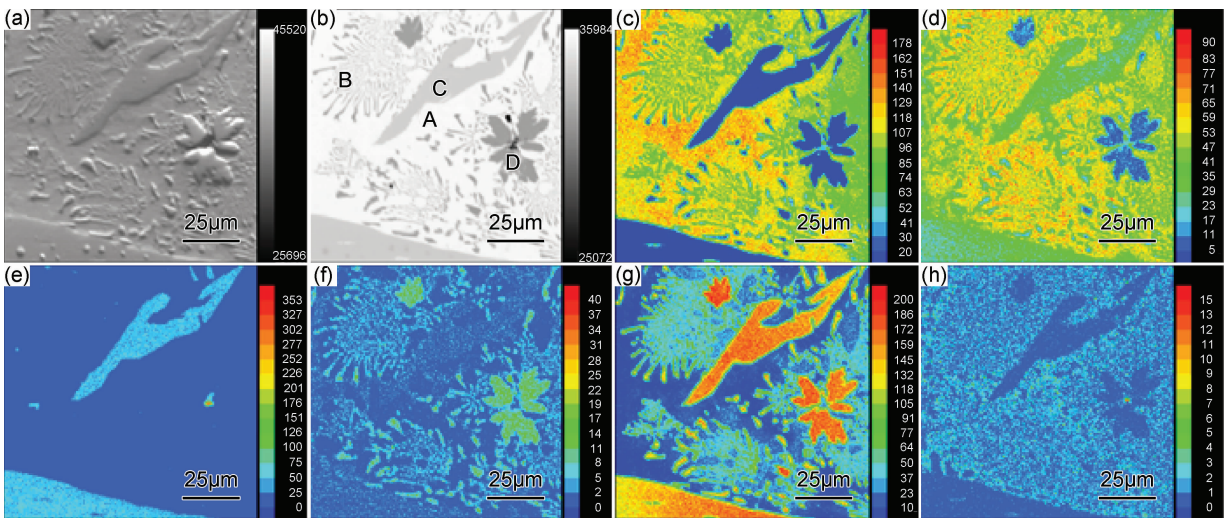


图 3 Ni60 等离子堆焊涂层典型组织 EPMA 分析 (a)SEI；(b)BEI；(c)Ni；(d)Fe；(e)C；(f)B；(g)Cr；(h)Si

Fig. 3 EPMA maps of typical microstructures of PTAW Ni60 alloy coatings (a)SEI；(b)BEI；(c)Ni；(d)Fe；(e)C；(f)B；(g)Cr；(h)Si

2.2 堆焊层硬度

图 5 为堆焊 Ni60 截面硬度曲线，横坐标 0 点对应的是熔合线处的硬度，向基材一侧为负方向，向堆焊层一侧为正方向。可见 Z2CN18-10 不锈钢基体的硬度约为 180HV，在熔合线处出现了明显的硬度过渡区，硬度从 180HV 左右上升到 500HV 左右，距熔合线 1mm 后硬度稳定，平均硬度约为 500HV，远远高于基体硬度。

NiCrBSi 系合金堆焊层强化方式有固溶强化和析出物强化。Ni 是面心立方晶体结构，Ni，Cr，Si，Fe，C 的原子半径为 0.077～0.125nm，C，Cr，Si 在镍基固溶体溶解的量(质量分数)分别为 0.3%，5%～8%，6.5%～7.9%；γ-Ni 的硬度为 280～365HV，碳化物的硬度为 1080～1450HV，硼化物的硬度为 1500～2400HV[13]。结合图 2 可知，Ni60 等离子堆焊层的强化方式主要是硬质相强化，硬质相的形态和体积比与堆焊层的硬度

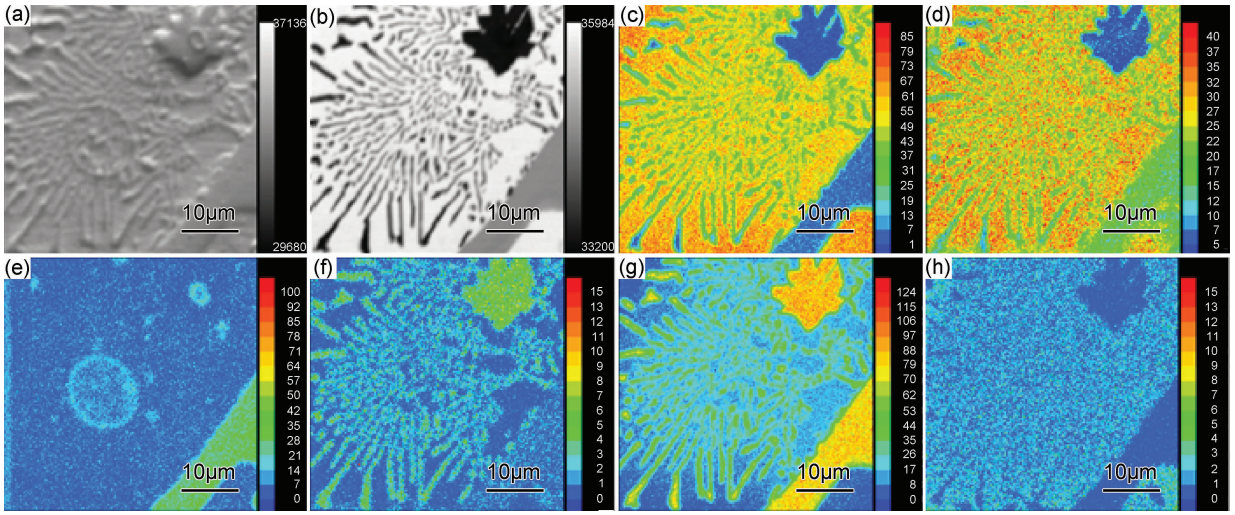


图 4　堆焊合金层菊花状组织 EPMA 分析　(a)SEI;(b)BEI;(c)Ni;(d)Fe;(e)C;(f)B;(g)Cr;(h)Si

Fig. 4　EPMA maps of the chrysanthemum-like microstructures　(a)SEI;(b)BEI;(c)Ni;(d)Fe;(e)C;(f)B;(g)Cr;(h)Si

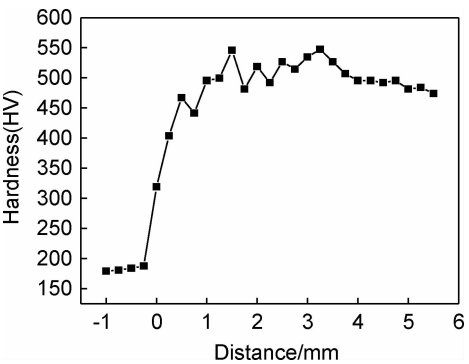


图 5　堆焊合金层显微硬度曲线

Fig. 5　Microhardness profile of the cross section of Ni60 coatings

相关。中间层菊花状的硼化物和 γ-Ni 共晶组织多，该区域硬度值最高，而底层和顶层因菊花状组织较少，其硬度较低。因此，大块状的硼化物和碳化物只能提高局部硬度，不利于堆焊层整体硬度的提高，而菊花状的硼化物和 γ-Ni 共晶组织可以提高大块体积的硬度，可以显著提高堆焊层的硬度。

2.3　堆焊层耐腐蚀性

图 6 和图 7 分别为 Ni60 和 Z2CN18-10 在硼酸溶液和海水溶液中的动电位极化曲线，拟合的电化学参数见表 3。可见 Ni60 在硼酸中的钝化能力明显高于海水，Ni60 和 Z2CN18-10 在硼酸中有明显的钝化区，在海水中由于 Cl^- 较多，只有 Ni60 中间层和底层有钝化区，Ni60 顶层和 Z2CN18-10 无明显钝化区和击穿电位。

在硼酸腐蚀液中，Ni60 堆焊层自腐蚀电位高低顺序依次为 Ni60 顶层＞Ni60 中间层＞Ni60 底层，自腐蚀电位均在－0.26838～－0.23617 之间，并与 Z2CN18-10 不锈钢基体相差无几，无电偶腐蚀倾向。从自腐蚀电流大小来看 Ni60 中间层最好。在海水溶液中，堆焊层中间层自腐蚀电位最高，自腐蚀电流密度最小，在海水中的耐蚀性最好，但堆焊层与 Z2CN18-10 不锈钢的自腐蚀电位相差 0.14V，容易出现电偶腐蚀。

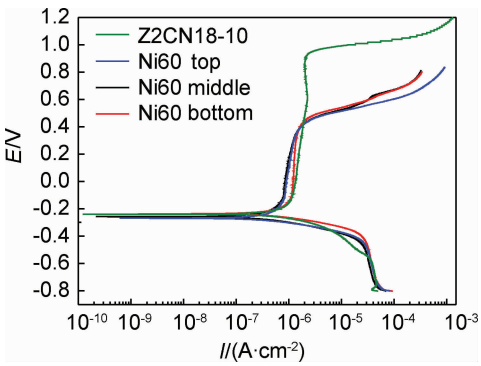


图 6　硼酸溶液中合金动电位极化曲线

Fig. 6　Potentiodynamic polarization curves of alloys in the borate

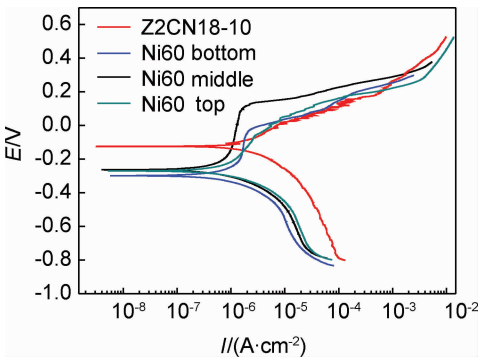


图 7　海水溶液中合金动电位极化曲线

Fig. 7　Potentiodynamic polarization curves of alloys in the seawater

表 3 极化曲线拟合的电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters calculated from polarization curves

Experimental condition	E_0/V	I_0/(A·cm^{-2})	I_b/(A·cm^{-2})	E_b/V
Ni60 middle (boric acid solution)	−0.25736	5.3106×10^{-7}	9.9455×10^{-7}	0.44109
Ni60 top (boric acid solution)	−0.23617	1.1400×10^{-6}	1.6900×10^{-6}	0.47012
Ni60 bottom (boric acid solution)	−0.26838	5.4810×10^{-7}	1.0374×10^{-6}	0.42680
Z2CN18-10 (boric acid solution)	−0.23859	1.2875×10^{-6}	1.9250×10^{-6}	0.93749
Ni60 middle (seawater)	−0.26301	4.6422×10^{-7}	1.1754×10^{-6}	0.13102
Ni60 bottom (seawater)	−0.29845	2.7754×10^{-7}	1.6567×10^{-7}	0.30291
Ni60 top (seawater)	−0.26996	2.5313×10^{-6}	—	—
Z2CN18-10 (seawater)	−0.12367	6.5223×10^{-6}	—	—

图 8 为经 0.5V 恒电位扫描腐蚀后堆焊层的 EMPA 分析图，未腐蚀的多含 Cr，B 和 C，故为硼铬化合物、碳铬化合物，腐蚀掉的是 γ-Ni。可见过钝化区后，腐蚀的起始位置应为菊花状的共晶 γ-Ni 或者是 γ-Ni 基体。

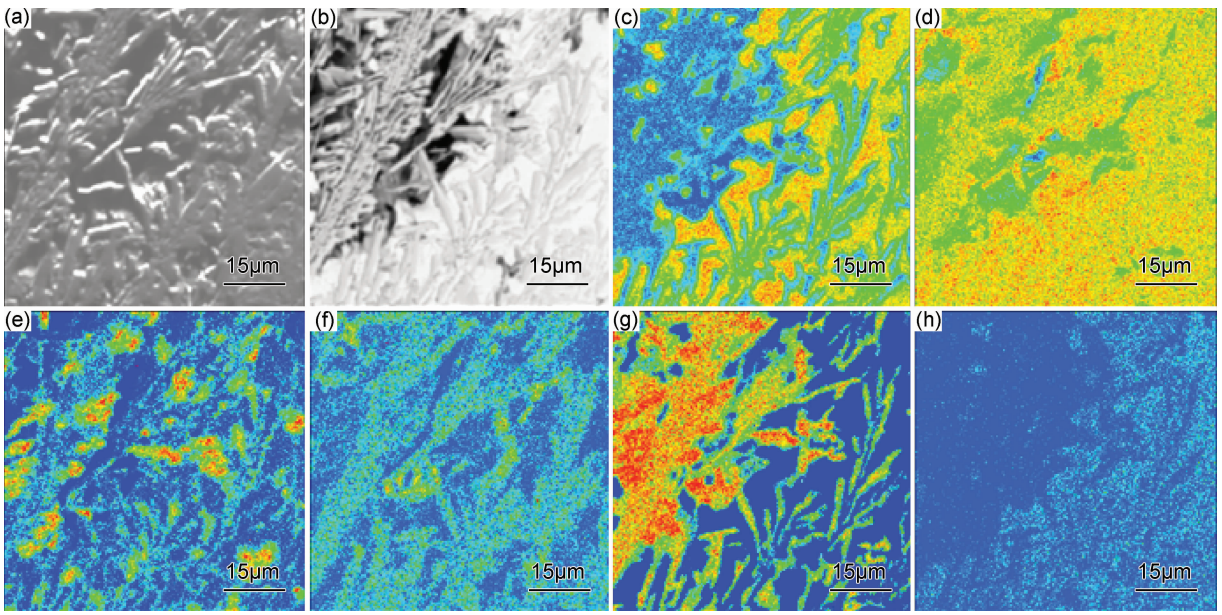


图 8 恒电位扫描腐蚀后堆焊合金层 EPMA 分析 (a)SEI;(b)BEI;(c)Ni;(d)Fe;(e)C;(f)B;(g)Cr;(h)Si

Fig. 8 EPMA maps of microstructures of Ni60 coating after potentiostatic scanning corrosion (a)SEI;(b)BEI;(c)Ni;(d)Fe;(e)C;(f)B;(g)Cr;(h)Si

3 结论

(1)Ni60 等离子堆焊层的主要组织为 γ-Ni，碳化物，硼化物以及 γ-Ni 和硼化物的共晶。

(2)NiCrBSi 堆焊层强化方式有固溶强化和析出物强化，Ni60 的强化方式主要是析出物强化，γ-Ni 和硼化物的共晶可以显著提高堆焊层硬度。

(3)堆焊层中，中间层的硬度和腐蚀性能较顶层和底层好，故在有耐蚀性能要求的环境下使用时，优先选取 Ni60 的中间层作为耐磨耐腐蚀表面。

参考文献

[1] ZHAO C, TIAN F, PENG H R, et al. Non-transferred arc plasma cladding of Stellite Ni60 alloy on steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(1): 80-84.

[2] XU G, KUTSUNA M, LIU Z, et al. Characteristics of Ni-based coating layer formed by laser and plasma cladding processes[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 417(1/2): 63-72.

[3] JUST C, BADISCH E, WOSIK J. Influence of welding current on carbide/matrix interface properties in MMCs[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210(2): 408-414.

[4] 向永华，徐滨士，吕耀辉，等. 等离子熔覆快速成形铁基合金的设计及其组织和性能评价[J]. 中国表面工程，2010，23(4)：39-43.
XIANG Y H, XU B S, LV Y H, et al. Fe-based alloy design in rapid prototyping by plasma arc overlaying and its structure and performance investigation [J]. China Surface Engineering, 2010, 23(4): 39-43.

[5] OTSUBO F, ERA H, KISHITAKE K. Structure and phases in nickel-base self-fluxing alloy coating containing high chromium and boron[J]. J Therm Spray Tech, 2000, 9(1): 107-113.

[6] 王永，邓德伟，刘丹，等. 碳钢对核主泵用奥氏体不锈钢的污染研究[J]. 原子能科学技术，2010，44(10)：1207-1211.
WANG Y, DENG D W, LIU D, et al. Contamination study of austenitic stainless steel for nuclear reactor coolant pump by carbon steel [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2010, 44(10): 1207-1211.

[7] SUDHA C, SHANKAR P, RAO R V S, et al. Microchemical and microstructural studies in a PTA weld overlay of Ni-Cr-Si-B alloy on AISI 304L stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(10): 2103-2112.

[8] LIYANAGE T, FISHER G, GERLICH A P. Influence of alloy chemistry on microstructure and properties in NiCrBSi overlay coatings deposited by plasma transferred arc welding (PTAW) [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(3): 759-765.

[9] FRIESEL M, WILLANDER M, WARREN R. Microstructure of Ni-based self-fluxing alloy coating (part Ⅰ)[J]. Journal of Iron and Steel Research(International), 2005, 12(1): 50-53.

[10] 葛言柳，邓德伟，田鑫，等. 焊接参数对 Ni60 合金等离子堆焊层组织结构和显微硬度的影响[J]. 中国表面工程，2011，24(5)：26-31.
GE Y L, DENG D W, TIAN X, et al. Influence of parameters on microstructure and microhardness of Ni60 alloy hardfacing by plasma transferred arc welding [J]. China Surface Engineering, 2011, 24(5): 26-31.

[11] 葛言柳，邓德伟，鲁俊，等. 两种 Ni-Cr-B-Si 系合金等离子堆焊层组织结构和显微硬度的研究[J]. 表面技术，2012，41(1)：5-9.
GE Y L, DENG D W, LU J, et al. Study on microstructure and microhardness in PTA weld hardfacings of two types of Ni-Cr-B-Si alloys [J]. Surface Technology, 2012, 41(1): 5-9.

[12] D'OLIVEIRA A S, VILAR R, FEDER C G. High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings [J]. Applied Surface Science, 2002, 201(1/4): 154-160.

[13] SBRIZHER A G. Structure and properties of coatings made of self-fluxing alloys [J]. Metal Science and Heat Treatment, 1988, 30(4): 296-299.

基金项目：国家 973 项目(2011CB013402)；辽宁省自然科学基金(2014028002)；辽宁省科技创新重大专项(201303002)；沈鼓-大工重大科研发展基金；辽宁重大装备制造协同创新中心；中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

收稿日期：2015-11-02；**修订日期**：2017-12-15

通讯作者：邓德伟(1974－)，男，副教授，博士，主要从事机械装备再制造、材料表面工程及金属 3D 打印等研究，联系地址：辽宁省大连市大连理工大学材料科学与工程学院(116024)，E-mail：cailiaoqingqibing@163.com

(本文责编：高　磊)