

NiCrSiB 合金的激光熔敷

杨洗陈 阎毓禾

(天津纺织工学院激光加工研究室)

汪行恺 顾洪武

(天津市热喷涂技术中心)

提要:应用 2kW—CO₂ 激光器在 A₃ 钢板上进行 NiCrSiB 合金的熔敷处理,制取了与超合金相当、具有耐高温、抗磨耐腐蚀的合金表面。在激光熔敷层中发现 Ni₃Si 超点阵结构和长周期结构。

Laser cladding of NiCrSiB alloy

Yang Xichen, Yan Yuhe

(Laser Processing Laboratory, Tianjin College of Textile Technology, Tianjin)

Wang Xingkai, Gu Hongwu

(Tianjin Thermal Spraying Technology Centre, Tianjin)

Abstract: High power laser cladding of NiCrSiB alloy on A₃ steel plate was performed. Surface with excellent performances of high creep and oxidation resistance equivalent to nickel base superalloy K₆ has been obtained. The superlattice BNi₃Si and the long-period structure were first observed in NiCrSiB alloy laser cladding casings.

一、引言

激光熔敷是近年新兴的金属表面强化技术,利用高功率激光的快速熔凝效应,可以在低成本钢材上,根据熔敷材料、工艺的不同制取不同性能的表面,成为提高金属表面抗磨耐蚀耐高温性能的重要手段。用于激光熔敷的材料主要有 Fe 基、Ni 基及 Co 基三大系列,在以前的工作中,我们系统地研究了 Fe 基^[1]、Co 基^[2]合金激光熔敷层的组织和性能。Fe 基合金价格便宜来源广,抗磨耐蚀性能好;但它熔点高,流动性差,需要较高的激光功率,耐热性、韧性不如 Ni、Co 基合金。Co

基合金虽然具有较佳的高温性能,但原料稀缺,造价昂贵,激光处理中烧蚀严重,一般很少采用。Ni 基合金综合性能俱佳,我们开发了一种适于激光熔敷的 NiCrSiB 合金,本文系统地研究了其激光熔敷层的组织与性能。为便于比较,采用与文献[1]基本一致的测试方法。

二、熔敷材料的选择与工艺

适用于激光熔敷的材料应具有:良好的使用性能,耐磨损,耐腐蚀,耐高温,韧性好;良好的工艺性能,对激光急冷急热有良好响

收稿日期:1986年10月4日。

应, 裂纹敏感性小, 熔融态下流动性好, 与基体有良好的浸润性, 冷凝后表面光洁度高, 并有自造渣防氧化作用; 价格低廉易得。

常用的块状超合金(亦称高温合金)是以 Ni、Co 或 Fe 形成的 γ 体为基, 具有良好的高温性能。我们根据相图和有关资料, 开发了一种 NiCrSiB 合金, 其组分如下: 75.16 wt% Ni, 16 wt% Cr, 5 wt% Fe, 42 wt% Si, 3.8 wt% B, 0.84 wt% C。Ni 呈面心立方结构, 是构成 γ 基主要元素, 无固态相变。Cr 是固溶元素, 可与 Ni 无限固溶, 产生晶格畸变, 降低层错能和原子扩散能力, 构成稳定的 γ -NiCr 固溶体, 产生固溶强化作用。Cr 还是表面稳定元素, 它的加入能提高基体抗高温抗氧化耐腐蚀性能。加入一定量的 C, 可与 Cr、Fe 元素生成硬质相碳化物。加入 B, 可与 Ni 生成硬质相的硼化物, 与碳化物一起产生沉淀强化提高合金的耐磨性。Si 与 Ni 能生成具有超点阵结构的 Ni_3Si 相, 起弥散强化作用, 而这种强化作用在常用的超合金中是加入 Al、Ti 生成超点阵的 γ' - $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 来实现的。此外, Si、B 可共同生成熔点低、粘度小的熔渣, 覆盖于熔敷层表面, 防止氧化, 它们还能降低合金的熔点, 降低所需激光功率。在保证使用性能前提下, 加入少量的 Fe, 可降低合金的成本。

熔敷工艺: 用火焰喷涂在 A₃ 钢板上均匀预敷一层 NiCrSiB 合金涂层, 我们实验取的厚度有 0.3、0.4、0.5 mm 三种。使用 HL-2 kW CO₂ 激光器进行熔敷处理, 光束直径 3 mm, 功率密度 $2.08 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$, 扫描速度 7.8 mm/s。多道扫描, 每道搭接 0.5 mm。

三、激光熔敷层的显微结构

图 1 是其横断面的低倍组织, 它由熔化区、互溶区和基体三部份组成。图 2 是熔化区高倍组织, 呈现均匀细微的枝晶形貌, 基体是 γ -NiCr 固溶体, 枝晶间均匀弥散分布着

碳化物、硼化物及共晶体。图 3 是互溶区的高倍组织, 在激光快速熔凝过程中, 微熔基体呈 γ -Fe 相, 与熔敷层中 γ -NiCr 固溶体互溶, 产生稀释效应, 在界面上生成一条约 $2 \mu\text{m}$ 宽的白色固溶线, 其上方生长着沿热流方向的枝晶, 稀释区宽度约 $20 \mu\text{m}$, 稀释效应不如 FeCrSiB 合金显著。

图 4 是熔敷层横断面电子探针元素线扫描分布, 熔化区元素分布均匀, 互溶区由于稀释效应, Fe 元素比熔化区增高, 而 Ni、Cr 元素浓度降低并向基体扩散。图 5 是 X 射线衍射图谱, 经鉴定分析, 其主要相为: γ -NiCr 固溶体, 具有超点阵结构的 γ' - Ni_3Si , 碳化物 $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 和 M_7C_3 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$) 及硼化物 Ni_4B_3 。测得本合金的 γ -NiCr 固溶体晶格常数比 γ -Ni 略有增大 ($a_{\gamma\text{-NiCr}}=0.3540 \text{ nm}$, $a_{\gamma\text{-Ni}}=0.3528 \text{ nm}$), 表明 Cr 的固溶带来强化作用。图 6 是碳化物 $\text{M}_{23}(\text{B}, \text{C})_6$ 在 γ -NiCr 基体中一种分布形态的电镜照片。

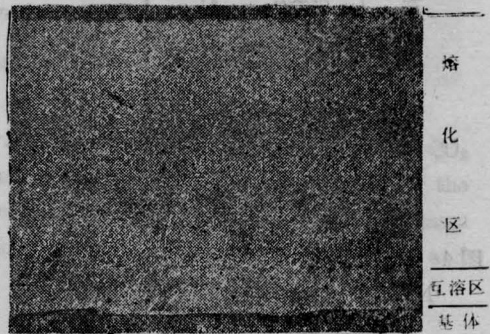


图 1 NiCrSiB 合金激光熔敷层的形貌 ($\times 150$)
腐蚀条件: $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{甘油}=1:3:5$

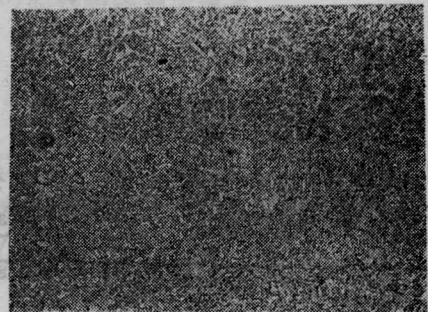


图 2 NiCrSiB 合金激光熔敷层的高倍金相照片 ($\times 1000$)
(腐蚀条件同图 1)

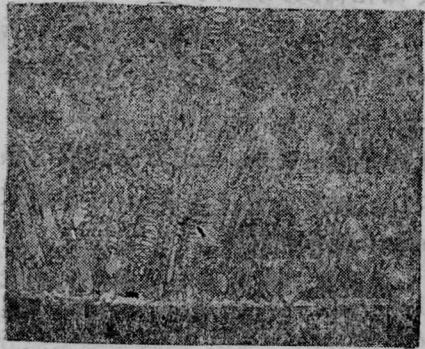


图3 NiCrSiB合金激光熔敷层固溶区的高倍金相照片($\times 1000$) (腐蚀条件同图1)

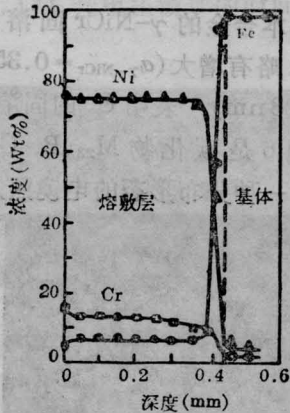


图4 NiCrSiB合金激光熔敷层中Fe、Cr、Ni元素分布浓度的电子探针分析
加工参数:激光功率2000W;速度7.8mm/s;光束宽3mm

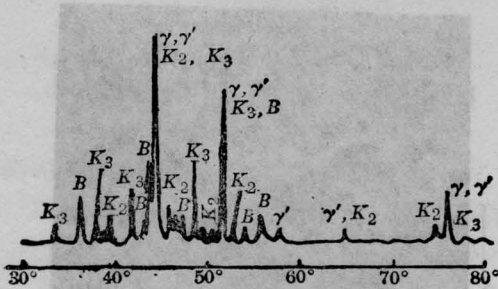


图5 NiCrSiB合金激光熔敷层的X射线衍射图谱。CuK α , γ : γ -NiCr; γ' : Ni $_3$ Si; K $_2$: M $_7$ C $_3$; K $_3$: M $_{23}$ (B, C) $_6$; B: Ni $_4$ B $_3$

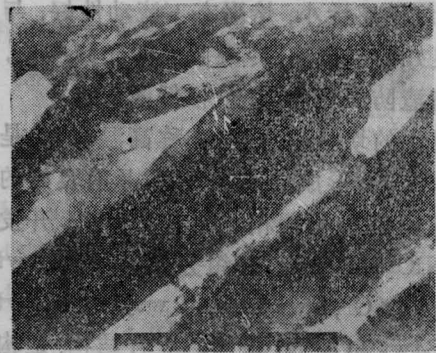


图6 NiCrSiB合金激光熔敷层中M $_{23}$ (B, C) $_6$ 胞状析出的透射电镜形貌($\times 40000$)

值得提及的是,我们在本合金激光熔敷层中,发现两种有重要科学研究价值的相: γ' -Ni $_3$ Si超点阵结构和待定的长周期结构。图7是Ni $_3$ Si在透射电镜下的形貌(a)及电子衍射照片(b)。电子衍射谱的标定表明,该区基体是 γ -NiCr固溶体,细小弥散的点状析出物为 γ' -Ni $_3$ Si。按照消光规律,面心立方结构的 γ -NiCr固溶体衍射斑指数为全奇全偶,出现指数奇偶混合的超结构斑点,表明Ni $_3$ Si具有Cu $_3$ Au型有序的超结构。Ni $_3$ Si和基体晶格参数十分接近($a_{\text{Ni}_3\text{Si}}=0.3520\text{nm}$, $a_{\gamma\text{-NiCr}}=0.3540\text{nm}$)与基体保持共格关系,相互取向一致: $[123]_{\text{Ni}_3\text{Si}}//[123]_{\gamma\text{-NiCr}}//$ 入射电子束, $(11\bar{1})_{\text{Ni}_3\text{Si}}//(\bar{1}11)_{\gamma\text{-NiCr}}$ 。在高功率激光作用下,高温中溶于基体过多的Si来不及扩散而形成过饱和固溶体,近距离的浓度起伏则形成 γ' -Ni $_3$ Si相,在随后的冷却过程中时效析出。由于冷却速率大,粒子更加细小弥散,平均尺寸约15nm,间距约10nm,均匀分布在 γ 基体上,其结构和形态很类似于Ni基超合金中具有弥散强化作用的 γ' -Ni $_3$ Al。Ni $_3$ Si性能稳定,构成本合金熔敷层主要弥散强化相,有利于提高合金的高温蠕变和持久性能。

此外在透射电镜中,还发现 γ -NiCr基体上有层状衬度的析出物[图8(a)],其电子衍射图案呈层状排列的串点[图8(b)],反映激光熔敷层中存在某种长周期结构,其物相,



图7 γ -NiCr 固溶体中弥散析出的 γ' -Ni₃Si 粒子的透射电镜形貌(a)及其电子衍射图案(b)

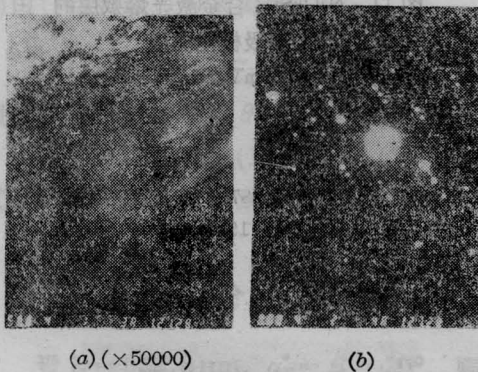


图8 NiCrSiB 激光熔敷层中 γ -固溶体中层状析出的长周期结构(a)及其电子衍射(b)

结构、生成规律及强化机制尚待进一步研究。

四、激光熔敷层的性能

采用与文献[1]相同的方法,分别测试了 NiCrSiB 合金激光熔敷层的硬度、磨粒磨损及声发射曲线,得出了 FeCrSiB 合金基本一致的规律。熔区硬度均匀,平均 $H_v = 862$,比 FeCrSiB 硬度($H_v 1200$)低一些。激光处理使 Ni 基合金磨损性能提高 4~5 倍,但与 Fe 基激光层比较,磨损失重约为后者的 1.5 倍,反映 Ni 基硬化效果不如 Fe 基,但韧性高于 Fe 基。从表 1 示出的声发射脆性测试数据中看得更为明显。激光处理后, Ni 基塑性指标(Δl_{AE} 、 σ_k 、 A_k)有近十倍提高,是 Fe 基

表 1 声发射测试结果

试样	P_{AE} (kg)	Δl_{AE} (mm)	P_F (kg)	Δl_F (mm)	P_F (kg)	Δl_F (mm)	σ_k (kg/mm ²)	A_k (kg·mm/mm ²)
NiCrSiB 激光熔敷	450	0.46	530	0.55	600	1.15	40.1	1.29
NiCrSiB 火焰喷涂	50	0.04	345	0.46	320	0.92	4.6	0.02
FeCrSiB 激光熔敷	320	0.37	525	0.56	625	1.16	28.5	0.74

熔敷层的 1~2 倍;其强度指标(P_E 、 P_F)可与 Fe 基相当。

图 9 是 NiCrSiB 合金激光熔敷试样 850°C 加载 90 MPa 的蠕变曲线,并同时给出 K6 合金的曲线,后者是常用制作涡轮叶片的高温合金,可以看到本试样蠕变性能已接近于 K6 合金。激光熔敷处理改善了塑性;特别是 Ni₃Si 相热性能十分稳定,直到其熔点 1150°C 也不分解。这些作用对提高材料高温蠕变性能都是有利的。

评价材料高温性能的另一个指标是高温抗氧化性。采用等温氧化方法,试样尺寸 1×25×30 mm。先将试样表面磨光到 $\nabla 7$,后丙酮脱脂。精密天平称重,放于坩埚内,在马弗炉 850°C 空气气氛下氧化。测量不同氧化时间内试样的增重,绘于图 10。它近似服从 $\Delta w = K_p \sqrt{t}$ 关系, Δw 是单位面积的增重, t 是加热时间, K_p 是等温氧化速度。表明该试样表面氧化膜随时间增加而增厚过程不断变慢,由于膜的保护作用使金属表面氧化受阻,激光熔敷处理的抗氧化作用很强,已接近于 K6 合金。

图 11 是 NiCrSiB 合金的阳极极化曲线。激光熔敷处理前后曲线有三点显著不同:激光处理试样点蚀电位正移 670 mV,稳定纯化区拓宽 300 mV,维纯电流下降 320 $\mu A/cm^2$ 。 γ' -Ni₃Si 相的大量析出是电化学性能提高的主要原因。本合金含 Cr 量显著低于 FeCrSiB 合金^[1],其全面电化学性能略逊于后者。

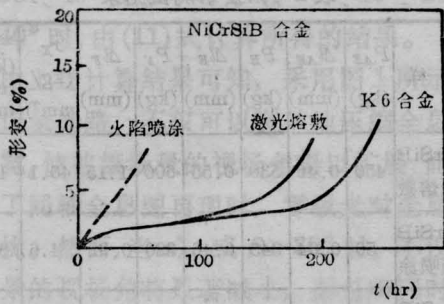


图9 NiCrSiB合金激光熔敷试样蠕变曲线 (850°C, 900 MPa)

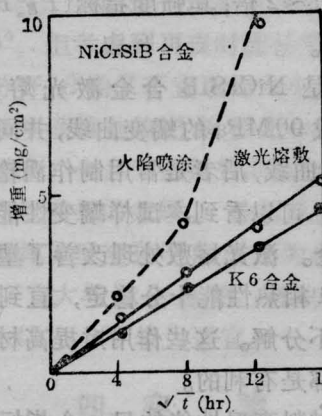


图10 NiCrSiB合金激光熔敷层的动态氧化曲线 (85°C)

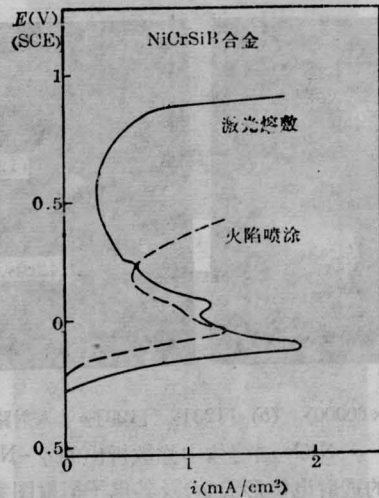


图11 NiCrSiB合金激光熔敷层的动态阳极极化曲线 (扫描速率=100mV/min, 1NH₂SO₄)

参考文献

- 1 杨洗陈等;中国激光,1987;14(9):548~552
- 2 杨洗陈等;金属热处理,1986;110(10):10~15

连续调谐的 16 μm 仲氢 Raman 激光器

中国科学院电子学研究所与大连化学物理研究所联合研制的连续调谐 16 μm 仲氢 Raman 激光器已获得激光输出,单脉冲输出能量 51 mJ。与美国、日本、联邦德国等国不同,采用了连续调谐的多个大气压 CO₂ 激光振荡-放大系统直接泵浦方案。

多个大气压 CO₂ 激光器直接泵浦的 Raman 激光器具有连续调谐和高量子转换效率的优点。电子学研究所于 1978 年首次采用多个大气压 CO₂ 激光器泵浦 NH₃ 气体获得了 12.8 μm 附近连续调谐的 Raman 激光^[1]。在仲氢情况下,由于泵浦阈值高达

30 MW,需要。高功率 CO₂ 激光振荡放大系统泵浦进一步的实验是研究 16 μm 激光器的调谐特性并可望将输出能量提高至数百 mJ。

参考文献

- 1 万重怡 *et al.* 应用激光,1981;1(2):4
(中国科学院电子学研究所 万重怡 刘世明
中国科学院大连化学物理研究所 周大正 李新华
1987年11月22日收稿)