

激光熔敷 NiCrSiB 合金组织与物相研究*

王安安

袁 波

(昆明理工大学基础部 昆明 650093) (云南大学分析测试中心 昆明 650091)

提要 报道了对 NiCrSiB 激光熔敷合金中共晶组织的研究和观察, 将共晶中的第二相标定为 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 。 $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Si})$ 相与 $\gamma(\text{Ni}, \text{Cr})$ 相共存于枝晶中, 共晶包围着枝晶形成合金的基体, 其上弥散分布着硬质强化相 CrB, Ni_3B 和 $\text{M}_{23}(\text{CB})_6$ 。研究方法包括 SEM(扫描电子显微镜), 电子探针, XRD(X 射线衍射), EDAX(能谱分析) 和波谱分析等。

关键词 共晶, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 相, 波谱元素面扫描像

1 引 言

激光熔敷 NiCrSiB 合金是在我国研究开发最早的激光快速熔凝合金之一^[1~3], 由于这种合金兼有优良的耐磨耐蚀和抗高温氧化性能, 因而得到了广泛的研究和应用。但该合金的组织与物相研究中有些问题尚待解决, 如对枝晶间共晶的形貌观察和共晶中第二相的标定等。我们在对试样进行 SEM 分析的基础上进行了波谱元素面扫描, 首先确认共晶中第二相应富含 Si。根据 XRD 衍射峰展宽, 多为双峰甚至几峰重叠的情况, 我们采用多次减薄分层衍射的方法, 对照 SEM 观察中各沉淀相在合金层中分布的变化趋势, 再根据各相能谱元素点分析数据, 各主要沉淀相的大致体积比, 观察它们的衍射峰在分层衍射谱中高度的变化、峰形的变化, 最终标定出共晶中第二相为 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 。利用当枝晶中固溶了大量 Fe, Cr, B 等原子时腐蚀着色变深的特点, 在重稀释试样中观察到了枝晶间共晶的形貌。组织观察、成分分析与物相标定相吻合, 从而在 SEM 水平上获得了 NiCrSiB 激光熔敷合金组织和物相的系统信息。

2 实验与分析

合金粉末化学成分重量百分数的标称值为 0.6~1.0C, 3.5~4.0B, 3.5~5.5Si, 5Fe, 14~18Cr, 余量为 Ni。基底材料为 45 钢。合金粉末是用有机粘结剂预敷于基底上的。激光熔敷工艺参数为功率 1.2~1.5 kW, 光斑直径 3 mm, 扫描速度 4~15 mm/s, 氩气保护。

SEM 分析试样取自单道敷层合金, 抛光后经氯化铁盐水溶液化学腐蚀。形貌和 EDAX 点分析是在 X~650 扫描电镜上进行的。波谱元素面扫描等分析工作是在 EPMA~8705 电子探针分析仪上进行的。XRD 分析试样取自合金层纵断面, 在 D/max3B X 射线衍射仪上进行分

* 云南省科委基金和云南省教委基金资助项目。

析, 主要用 JCPDS 粉末衍射卡进行了物相标定。

3 结果与讨论

图 1 为 SEM 形貌像。从图 1(a) 可看出在基体相中的细树枝晶具有一次臂长, 二次臂短的特点。在基体上有大量弥散分布的黑色朵状相沉淀, 后证明为 CrB 相。还可见一些细小白亮点状相, 后证明为 Ni₃B 相。图 1(b) 中可见基体上还分布着灰色块状相沉淀, 后证明为碳化物相 M₂₃(CB)₆。

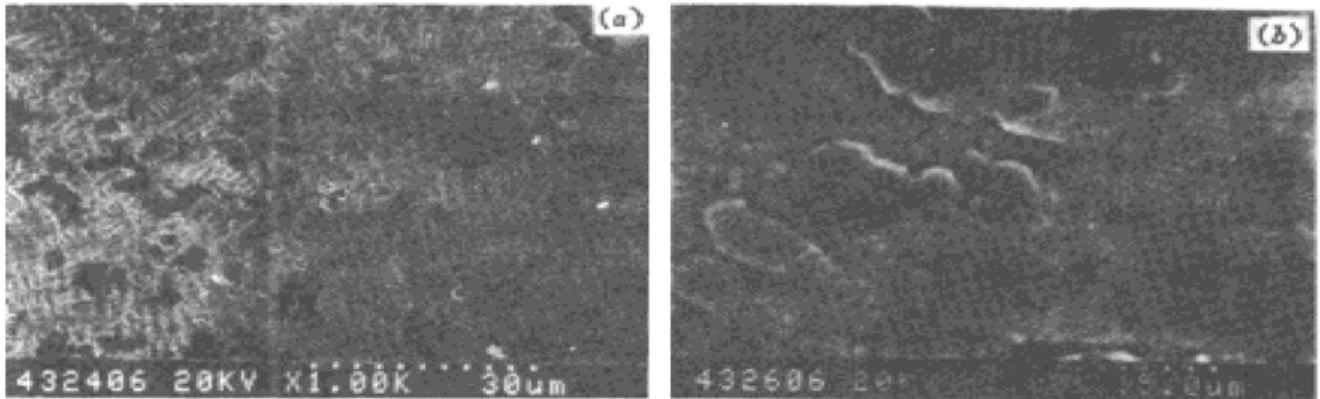


图 1 合金层基体(Matrix)组织及沉淀相的 SEM 形貌像
 (a) 枝晶(dendrites), CrB(黑色朵状物)和 Ni₃B(白亮点状物)沉淀(precipitates)
 (b) 基体上的 M₂₃(CB)₆ 碳化物(灰色块状物)沉淀

Fig. 1 SEM images of microstructure in NiCrSiB alloy by laser cladding

(a) dendrites, black flower shaped CrB and bright particle of Ni₃B; (b) grey pieces of M₂₃(CB)₆ in Matrix

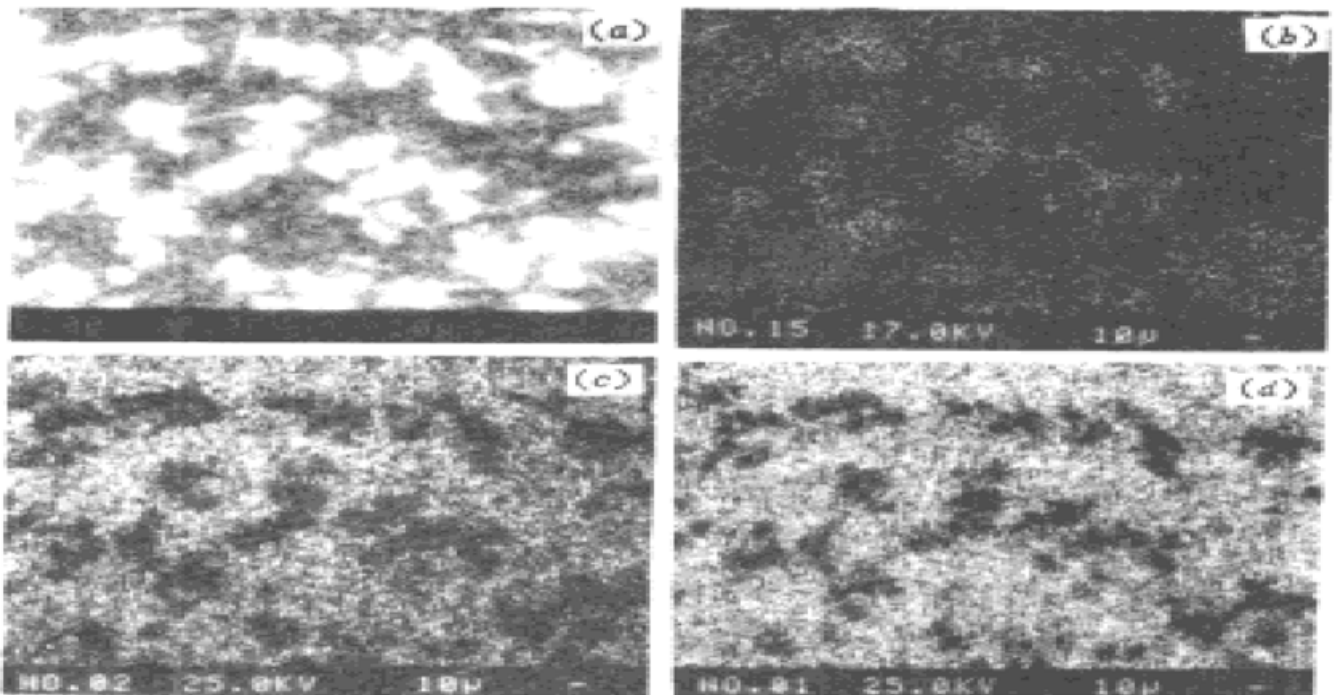


图 2 基体和沉淀相 CrB 的波谱元素面扫描像

(a) Cr 元素的分布; (b) B 元素的分布; (c) C 元素的分布; (d) Si 元素的分布

Fig. 2 Elemental maps taken from the same field in Matrix and the CrB precipitates on it

(a) distribution of element Cr; (b) distribution of element B; (c) distribution of element C; (d) distribution of element Si

图 2 为另一视场中黑色朵状相密集区的波谱 Cr, B, C 和 Si 元素的面扫描像。从图 2(a) 可以看出, Cr 原子高度密集在该相中(即白色朵状区), 基体中 Cr 原子很少。从图 2(b) 中可看出 B 元素相对集中地分布在该相中(注意到加速电压低对 B 面扫描像相对亮度的影响)。从图 2(c), (d) 则可看出基体组织中固溶了大量 Si 原子和 C 原子, 后来证明了基体组织中的枝晶由共存的 γ' (Ni₃Si) 和 γ (Ni, Cr) 相组成, 枝晶间共晶中第二相为 Ni₃₁Si₁₂。对图 1(b) 中灰色块状相集中区也进行了波谱元素面扫描, 肯定了该相富含 Cr 及 C。

图 3 为合金层的 X 射线衍射谱, 该图为 4 次分层衍射谱中各物相的峰基本都包含在内的图谱。越接近敷层与基底的交界面, 各物相的衍射峰越低, 由于几个主要物相的衍射峰具有相近的 2θ 角, 所以多呈双峰并展宽, 用引言中所述的方法, 根据 JCPDS 粉末衍射卡, 对所有衍射峰进行了详尽的分析标定^[4]。表 1 列出了标定结果。表 2 给出了相应的 EDAX 点分析数据, 作点分析的试样中共晶形貌不清, 故没有 Ni₃₁Si₁₂ 的数据。

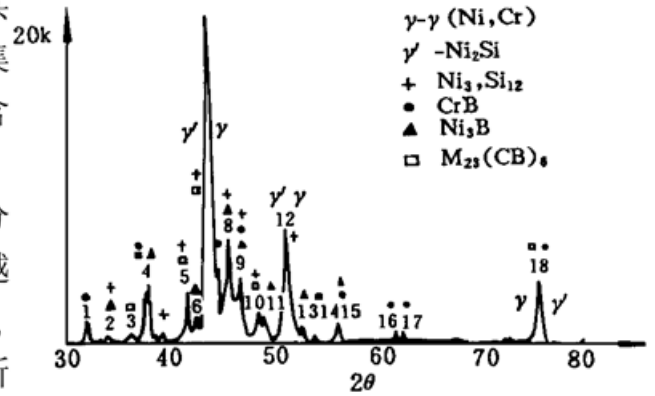


图 3 激光溶敷 NiCrSiB 合金的 X 射线衍射谱图
Fig. 3 XRD spectrum of NiCrSiB alloy produced by laser cladding

表 1 XRD 谱各物相衍射峰标识

Table 1 Phase identification of the XRD spectrum

Phase	Peaks number	(hkl)	JCPDS card number	Syngony
γ' (Ni ₃ Si) and γ (Ni, Cr)	7, 12, 18	(111) [*] , (200) [*] , (220) [*]	4-0850	fcc
Ni ₃₁ Si ₁₂	2, 5, 7, 8, 9, 10, 12	(202) (022), (121) (211) [*] , (024) (204), (115) [*] , (300) (213) [*] , (205) (025), (214) (124)	24-524	hexagonal
CrB	1, 4, 7, 8, 15, 16, 17, 18	(110), (021) [*] , (111) [*] , (130) [*] , (131), (200), (002), (151) [*]	9-361	orthogonal
Ni ₃ B	2, 4, 6, 8, 9, 11, 13, 15	(200), (121) [*] , (211) [*] , (031), (112) [*] , (221), (122), (212)	19-834	orthogonal
M ₂₃ (CB) ₆	3, 4, 5, 7, 10, 14, 18	(331), (420) [*] , (422) [*] , (511) (333) [*] , (440), (620), (660) (822) [*]	5-0721 11-545 12-570	Complex fcc

Note: * Stands for the most strong peaks

综上所述, 在我们的实验条件下, NiCrSiB 合金激光快速熔凝组织的各物相概括如下:

(1) γ' (Ni₃Si) 和 γ (Ni, Cr) 相共存于基体组织的枝晶中, 同属 fcc 晶系。从表 2 可大致分析如下: 枝晶中 16.6at.-% 的 Si 构成 Ni₃Si 需 49.8at.-% 的 Ni, 剩下 18.2at.-% 的 Ni 与 5.27at.-% 的 Cr 形成 γ 相, 故枝晶中 γ' 相多于 γ 相。 γ' 相是枝晶的主要强化相, 文献[1] 曾报道了 γ' 相的超点阵结构。

(2) Ni₃₁Si₁₂ 相是枝晶间共晶的第二相, 属六角晶系。根据凝固的基本理论, 在枝晶间应生成共晶组织, 其中的一相即为枝晶组成相^[5], 在 SEM 或 TEM (透射电镜) 分析中一般应观察到

表 2 EDAX 点分析数据

Table 2 Data of point analyses in EDAX

Phase	Color and shape	W_{Ni}	A_{Ni}	W_{Cr}	A_{Cr}	W_{Fe}	A_{Fe}	W_{Si}	A_{Si}	Element maps	Figure number
$\gamma'(\text{Ni}_3\text{Si})$ and $\gamma(\text{Ni}, \text{Cr})$	dendrites	75.89	68.00	5.27	5.37	10.04	9.52	8.80	16.61	C-rich	Fig. 1 (a)
CrB	black flower	24.59	22.01	69.95	70.70	3.14	2.96	2.32	4.34	B-rich	Fig. 1 (a)
Ni_3B	white spots	75.70	70.45	14.60	15.29	5.00	4.91	4.79	9.39	B-rich	Fig. 1 (a)
$\text{M}_{23}(\text{CB})_6$	grey pieces	4.60	4.08	91.36	91.50	3.35	3.12	0.70	1.30	C-rich	Fig. 1 (b)

Note: W stands for weight percentage, A stands for Atomic percentage.

共晶的组织形貌。波谱元素面扫描 [图 2(d)] 表明大量 Si 原子相对均匀地分布于基体上, 其中一部分分布在 $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Si})$ 中, 因此另一部分肯定分布在共晶的第二相中。波谱分析还表明该相富含 Ni。经 XRD 谱标定确认该相应为 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 。用 SEM 观察了多枚试样, 在稀释度高的试样中观察到了枝晶间的共晶两相片层组织的形貌, 如图 4 所示。其中着色较深、形状较细的“片层”就是枝晶延伸形成的, 着色较浅、形状较“平坦”、较粗的一相即为第二相 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 。这是由于在重稀释条件下枝晶中固溶了更多的溶质原子, 如 Fe, Cr, B 等, 使其腐蚀着色变深, 从而使共晶中两相组织获得了较明显的衬度。

(3) 硼化物相 CrB 属正交晶系。从表 2 知 Cr 原子可以被 Ni, Fe 等置换。SEM 观察表明, 这种黑色朵状硼化物是合金层中最主要的析出相, 分布在合金层上部和中部。

(4) 硼化物相 Ni_3B 属正交晶系。从表 2 知 Ni 原子可以被 Cr, Fe 等原子置换。观察表明这种细小白亮点状相量少且弥散分布在合金层中, 在 CrB 集中的区域更容易发现 Ni_3B 颗粒。

(5) 碳化物相 $\text{M}_{23}(\text{CB})_6$ 具有复杂 fcc 结构。从表 2 可知该相是以 Cr 为主的碳化物, 并有少量 Cr 原子被 Fe, Ni 等原子量置换, 少量硼也可以取代其中的 C 而形成 $\text{M}_{23}(\text{CB})_6$, [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$]。SEM 观察和分层 XRD 分析表明这一相主要分布在合金层中部和接近敷层与基底交界面的区域。上三种硬质相中体积百分数最高的为 CrB, 其次为 $\text{M}_{23}(\text{CB})_6$, Ni_3B 最低, 它们都将使合金得到有效的强化。

文献[1]等资料中还提到该合金含 M_7C_3 型碳化物, 由于 M_7C_3 的最强衍射峰正好落在图 3 第 7 号峰内, 次强的谱线也多与其他物相的谱线重叠, 有的谱线又未出现, 故本文暂未予标出。鉴于波谱分析 [图 2(c)] 说明基体组织中存在大量 C 原子, 除固溶的碳外, 可能存在其他碳化物。文献[3]图 10 的 TEM 照片中明显揭示出“枝晶内弥散着微细的球状化合物”, 可能是枝晶内析出的碳化物质点, 根据 XRD 衍射峰重叠的情况, 有可能是 M_7C_3 型碳化物, 具体可由 TEM 电子衍射确定。

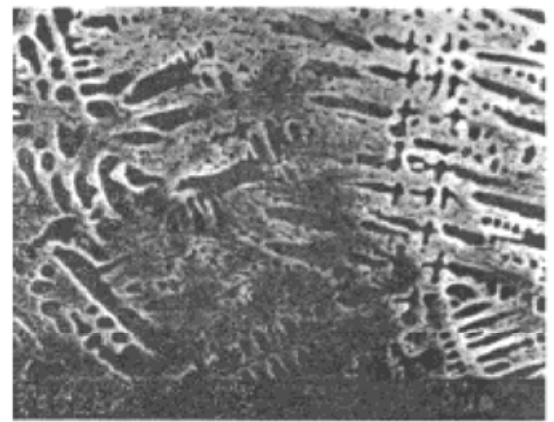


图 4 枝晶及其周围共晶组织的扫描电子显微镜形貌像

Fig. 4 SEM image of a matrix formed from dendrites surrounded by eutectic phases

参 考 文 献

- 1 杨洗陈, 阎毓禾, 汪行恺 等. NiCrSiB 合金的激光熔敷. 中国激光, 1988, **15**(3): 174~ 178
- 2 尚丽娟, 朱荆璞, 谭朝鑫. 激光熔敷镍基和钴基合金的研究. 中国激光, 1990, **17**(8): 491~ 496
- 3 关振中, 卜宪章, 刘要武. 激光表面熔敷的现状及其工业应用展望. 焊接研究与生产, 1995, **4**(2): 38~ 43
- 4 JCPDS Powder Diffraction File Inorganic phases. International Center for Diffraction Data 1989 Card: 4~ 0850, 24~ 524, 9~ 361, 19~ 834, 5~ 0271, 11~ 545, 12~ 570
- 5 胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 1991, 81~ 89, 110~ 129

Microstructure and Phase Constitution in NiCrSiB Alloy Produced by Laser Cladding

Wang Anan

(*Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093*)

Yun Bo

(*Microanalysis Center of Yunnan University, Kunming 650091*)

Abstract The microstructure and phase constitution in NiCrSiB alloy were identified by means of SEM, EDAX and XRD, which reveal that the dendrites consist of γ' (Ni₃Si) and γ (Ni, Cr) phases while the second phase in eutectic is Ni₃₁Si₁₂, which forms the matrix in the alloy, with the precipitation particles of CrB, Ni₃B and M₂₃(CB)₆ being strengthening phases spreading over the matrix.

Key words eutectic, Ni₃₁Si₁₂ phase, elemental maps