

激光表面熔覆 SiCp/Ni-Cr-B-Si-C 涂层的组织演化及其相确定*

李 强¹ 雷廷权¹ 王富耻² 欧阳家虎¹ 周 玉¹

(¹ 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001; ² 北京理工大学 北京 100081)

提要 运用激光熔覆技术在 AISI1045 钢表面制备了 30vol-% SiCp/Ni-Cr-B-Si-C 涂层。SEM 和 TEM 观察分析表明: SiCp 在熔覆过程中完全溶解; 涂层结合区组织为共晶结构; 涂层组织由初生石墨球 G, 分布在 γ -Ni 固溶体枝晶中的 $M_{23}(C, B)_6$ 细小网状树枝晶以及少量 Ni+ Ni₃(B, Si) 层片状共晶组成; Si 在 Ni 固溶体中的固溶度显著增大, 高达 14.41wt-%; $M_{23}(C, B)_6$ 含有高密度堆垛层错; Ni₃(B, Si) 相具有长周期结构。

关键词 激光熔覆, SiCp/Ni 合金涂层, 微观组织

激光表面熔覆含有各种体积份数硬质颗粒的复合涂层越来越受到关注, 尤其是碳化物-金属复合涂层在改善基材的磨损抗力方面显示出巨大的潜力^[1]。TiC, WC 因其良好的金属特性、极高的硬度和耐磨性, 以及在激光熔池温度下相当稳定而在激光耐磨涂层中占有重要地位^[1~5]。虽然 SiC 在高温下容易分解, 但因其良好的耐磨性、经济性以及其他一些特殊性能引起人们极大的兴趣。Abboud 和 West^[6] 在 CP Ti 和 Ti-6Al-4V 合金表面激光熔化/注射粒径 150 μm 的 SiC 颗粒形成表面复合改性层, 结果发现 SiC 颗粒发生部分溶解。Abbas 和 West^[7] 在 En3b 低碳钢表面激光熔覆 Stellite-SiCp (50~ 200 μm) 复合涂层表明, SiC 颗粒大部分溶解, Stellite 6~ 10% SiCp 涂层的硬度和耐磨性与 Stellite 6 涂层相比增加约 2 倍。Pantelis 等^[8] 报道了在铸造铝合金 A-S7G0.3 表面激光熔覆 SiC 颗粒的结果, 发现在涂层上部 SiC 颗粒与基体发生部分反应, 在涂层下部颗粒与基体不发生反应。Pei 等^[9] 在 AISI1045 钢表面激光熔覆 SiCp-Ni 合金复合涂层表明, SiC 在熔覆过程中完全溶解, 涂层组织与 SiCp 含量有关; 当 SiCp 量达到 30vol-% 时, 涂层的硬度和磨损抗力最大。本文研究优化工艺条件下激光熔覆 30vol-% SiCp/Ni-Cr-B-Si-C 混合粉末涂层的组织演化规律以及相结构特征。

1 试验方法

基底材料为 AISI1045 钢, 其成份为 0.43C, 0.52Mn, 0.22Si, 0.02S, 0.01P, 余 Fe (wt-%)。钢试样尺寸为 70 mm \times 25 mm \times 10 mm。待熔覆面经磨削加工, 表面粗糙度为 $R_a =$

* 金属精密热加工国防科技重点实验室资助项目。

0.2 μm , 预置涂层前用无水乙醇和丙酮清洗。涂层材料为 30vol-% SiCp/70vol-% Ni-Cr-B-Si-C 粉末的均匀混合物, 其中, SiCp 尺寸呈 Gauss 分布, 平均粒径为 38 μm (d_{50}); Ni-Cr-B-Si-C 合金粉末尺寸小于 104 μm , 湿法化学分析表明其成份为 0.8C, 16.0Cr, 12.0Fe, 4.5Si, 3.5B, 余 Ni(wt-%)。熔覆前用粘结剂调成膏状, 手工均匀预置在基底上并在 327 K 下烘干。

激光熔覆用 Rofin-Sinar RS-1700SM 2.1 kW 轴流连续波 CO₂ 激光器在 Ar 气保护下进行, 激光操作模式为 TEM₁₀ 模。熔覆工艺条件如下: 预置厚度为 1.0 mm, 激光实际输出功率 $P = 1600$ W, 光斑直径 $D = 3.0$ mm, 光斑相对基底的扫描速度 $v = 0.3$ m/min。

使用 SEM (Hitachi S-570) 和 TEM (Philips CM12) 分析涂层组织与相结构。SEM 试样沿涂层横向截取, 经研磨抛光后用 30vol-% HF+70vol-% HNO₃ 混合酸化学腐蚀。TEM 分析试样沿涂层高度中部平行于熔覆面线切割切取, 并经机械研磨后用离子减薄制得。

2 试验结果与分析

单道激光熔覆带表面光滑, 均匀致密, 宽 3 mm, 厚 0.8 mm, 涂层与基体呈冶金结合, 按面积法计算稀释率 $\eta < 10\%$ 。图 1 为涂层的 SEM 组织, 可见 SiC 颗粒全部溶解, 涂层的整个结构是均匀的, 不过, 涂层区可分为明显的两个部分: 涂层与基体间结合区 (图 1(a)) 和涂层区 (图 1(b))。



图 1 涂层的 SEM 照片

(a) 结合区; (b) 涂层区

Fig. 1 SEM micrographs of the fusion bonding zone (a) and the clad layer (b)

结合区呈典型定向快速凝固特征, 宽约 30 μm , EPMA 分析证实富 Fe, 在邻接涂层/基体界面存在一带状区, 宽约 3 μm , 在带状区前沿为沿热流方向形成的树枝状共晶胞状晶, 距界面 30 μm 处, 凝固模式从胞状向树枝状转变。由于结合区非常薄 (~ 30 μm), 难以取样对其进行 XRD 或 TEM 分析, 但根据 SEM 能谱分析以及涂层区 TEM 分析可以确定界面带状区为熔池底部在高的 G/V (温度梯度 G 与凝固速度 V 之比) 作用下形成的含大量 Ni 的外延生长 γ -Fe 平面晶, 共晶组织是 Ni+M₂₃(C, B)₆。结合区的凝固组织成因主要受 G/V 的控制。

涂层区显微组织主要由规则分布在基体中细小的网状树枝晶组成, 并在涂层上部点缀有直径约为 1~2 μm 的石墨球, 经测定树枝晶的二次臂间距约在 0.5~1.1 μm 范围。图 2 是对应图 1(b) 涂层的 TEM 衍射分析结果, 其中, 图 2(a) 为试样膜面平行于树枝晶一次臂的 TEM 照片, 图 2(b), (c) 分别为树枝晶相和基体的 SAD 花样, 标定表明, 树枝晶相为具有面心立方结构的 M₂₃C₆ 型碳化物, 基体为 Ni 基固溶体。此外, B 的存在将置换部分 C, M₂₃C₆ 型的碳化物实为碳硼化物 M₂₃(C, B)₆。从图 2(a) 测定, M₂₃(C, B)₆ 相的一次臂间距为 0.8~1.0 μm , 二次臂间距为 0.4~0.7 μm , 与图 1(b) SEM 组织揭示的基本相一致。这种初生碳硼化物相含有高密度缺陷 (图 3(a)), 其电子衍射花样细密难以分辨, 似乎沿 $\langle 110 \rangle$ 方向表现出周期性, 而且衍射斑拉长 (图 3(b)), 这种特征表明该缺陷应是极其密排的堆垛层错。图 3(a) 清楚地表明堆垛层错具有相同的取向, 说明为其生长方向。TEM 观察还发现涂层中存在极少量的 Ni+

涂层区显微组织主要由规则分布在基体中细小的网状树枝晶组成, 并在涂层上部点缀有直径约为 1~2 μm 的石墨球, 经测定树枝晶的二次臂间距约在 0.5~1.1 μm 范围。图 2 是对应图 1(b) 涂层的 TEM 衍射分析结果, 其中, 图 2(a) 为试样膜面平行于树枝晶一次臂的 TEM 照片, 图 2(b), (c) 分别为树枝晶相和基体的 SAD 花样, 标定表明, 树枝晶相为具有面心立方结构的 M₂₃C₆ 型碳化物, 基体为 Ni 基固溶体。此外, B 的存在将置换部分 C, M₂₃C₆ 型的碳化物实为碳硼化物 M₂₃(C, B)₆。从图 2(a) 测定, M₂₃(C, B)₆ 相的一次臂间距为 0.8~1.0 μm , 二次臂间距为 0.4~0.7 μm , 与图 1(b) SEM 组织揭示的基本相一致。这种初生碳硼化物相含有高密度缺陷 (图 3(a)), 其电子衍射花样细密难以分辨, 似乎沿 $\langle 110 \rangle$ 方向表现出周期性, 而且衍射斑拉长 (图 3(b)), 这种特征表明该缺陷应是极其密排的堆垛层错。图 3(a) 清楚地表明堆垛层错具有相同的取向, 说明为其生长方向。TEM 观察还发现涂层中存在极少量的 Ni+

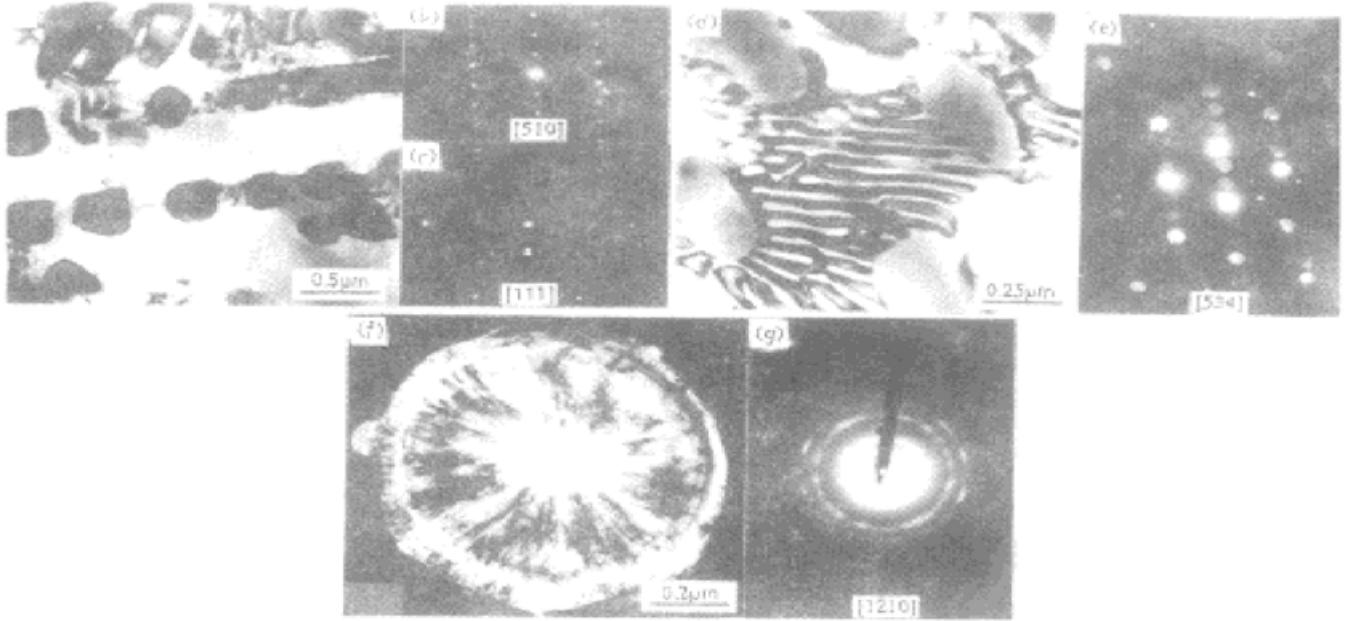


图 2 涂层组织的 TEM 照片及其对应的 SAD 花样

(a) $M_{23}(C, B)_6$ 树枝晶与 Ni 基体; (b), (c) 分别为 $M_{23}(C, B)_6$ 和 Ni 的 SAD 花样;
(d) Ni+ Ni₃B 共晶; (e) Ni₃B 的微衍射花样; (f), (g) 石墨球及其衍射花样

Fig. 2 TEM micrographs of the microstructure of the clad and corresponding SAD patterns

(a) $M_{23}(C, B)_6$ primary dendrite and Ni matrix; (b), (c) SAD patterns of $M_{23}(C, B)_6$ and Ni shown in (a);
(d) Ni+ Ni₃B eutectic; (e) microdiffraction pattern of Ni₃B; (f), (g) a spherical graphite and its diffraction pattern

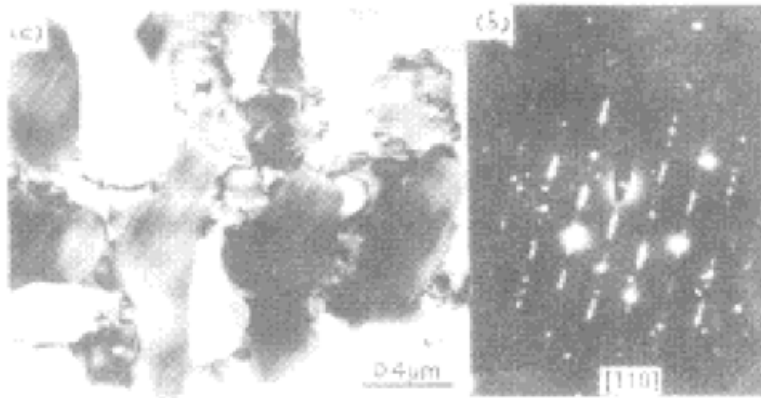


图 3 $M_{23}(C, B)_6$ 中堆垛层错的 TEM 像及其衍射花样

(a) 层错 TEM 像; (b) 衍射花样

Fig. 3 (a) TEM micrograph showing a high density of stacking faults in $M_{23}(C, B)_6$; (b) diffraction pattern

Ni₃(B, Si) 层片状共晶簇团, 如图 2 (d) 所示, 图 2(e) 为其深色衬度 Ni₃(B, Si) 相的电子微衍射花样, 表现出一定的重复结构或长周期结构。此外, 偶尔也观察到石墨球, 如图 2 (f) 所示, 具有多边形轮廓和鲜明的年轮状结构特征, 内部呈放射状, 图 2(g) 为其电子衍射花样, 每个倒易阵点扩展成一个连续的环, 且每个倒易面由一套同心圆构成, 标定为 $[\bar{1}210]$ 晶带。石墨球的径向方向为 $[0001]$ 方向, 则球的表面都是 (0001) 面, 每个放射角由 (0001) 基面上的螺旋位错沿 $[0001]$ 方向按台阶方式生长而成^[10]。

由图 1(b) 可知, 石墨球主要分布于涂层上部, 这由两个因素所致, 一是石墨较轻, 石墨球形成后上浮, 二是涂层上部熔体温度高, 易于形成。从石墨形态上可推想初生石墨球上浮后继续生长, 因此, 在球截面上留下了一个明显的衬度环。

激光熔覆快速加热和冷却常常使材料不受平衡相图的限制而形成亚稳材料, 其特征为组织细小, 固溶度增大, 形成亚稳相或抑制某些相的形成^[11~13]。对涂层各相进行的 TEM EDX 能谱分析结果如表 1 所示, 可见, Si 主要固溶于 Ni 固溶体中, 其固溶度大大超过 Si 在 Ni 中的固

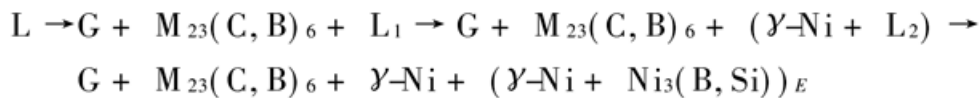
溶度极限(15at-%), 并且, 抑制了 Ni 的硅化物的形成。Fe 在碳化物和 Ni 固溶体中的分配系数相差不大。Cr 主要以碳化物形式存在。

表 1 涂层中各相的 TEM EDX 成份分析(C, B 除外)(wt-%)

Table 1 TEM EDX Compositional Analysis of Different Phases in the Clad Layer (C, B excluded) (wt-%)

phase	Ni	Cr	Fe	Si
M ₂₃ (C, B) ₆	10.63	64.37	24.43	0.57
Ni matrix	73.59	1.95	10.05	14.41
Ni ₃ (B, Si)	71.30	1.53	11.78	15.39
eutectic Ni	69.89	1.80	14.49	13.82

根据上述分析, 涂层的组织演化可以概括如下:



L 代表激光涂层熔体, G 代表石墨, 下标 E 代表共晶组织。

3 结 论

1) 熔覆过程中 SiCp 完全溶解, 涂层组织由初生石墨球 G, 分布在 γ -Ni 固溶体树枝晶中的 M₂₃(C, B)₆ 细小网状树枝晶以及少量 Ni+ Ni₃(B, Si) 层片状共晶组成;

2) 快速凝固过程导致 Si 在 Ni 固溶体中的固溶度显著增大, 高达 14.41wt-%, M₂₃(C, B)₆ 相中含有高密度堆垛层错, 共晶 Ni₃(B, Si) 相显示出长周期性。

参 考 文 献

- 1 W. Cerri, R. Martinella, G. P. Mor *et al.*. Laser deposition of carbide-reinforced coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 1991, **49**(1): 40~ 45
- 2 R. Gassmann, Sr. Nowotny, A. Luff *et al.*. Laser cladding of hard particles rich alloys. in Proc. Int. Conf. on Applications of Lasers and Electro Optics (ICALEO). Orlando, FL, USA: Laser Institute of America, 1993. 288~ 300
- 3 T. C. Lei, J. H. Ouyang, Y. T. Pei *et al.*. Microstructure and wear resistance of laser clad TiC particle reinforced coating. *Mater. Sci. Technol.*, 1995, **11**(5): 520~ 526
- 4 J. H. Ouyang, Y. T. Pei, T. C. Lei *et al.*. Tribological behaviour of laser clad TiCp composite coating. *Wear*, 1995, **185**(1~ 2): 167~ 172
- 5 K. P. Cooper, P. Slebodnick, E. D. Thomas. Seawater corrosion behavior of laser surface modified inconel 625 alloy. *Mater. Sci. Eng.*, 1996, **A206**(1): 138~ 149
- 6 J. H. Abboud, D. R. F. West. Ceramic-metal composites produced by laser surface treatment. *Mater. Sci. Technol.*, 1989, **5**(7): 725~ 728
- 7 G. Abbas, D. R. F. West. Laser surface cladding of stellite and stellite-SiC composite deposits for enhanced hardness and wear. *Wear*, 1991, **143**(2): 353~ 363
- 8 D. Pantelis, A. Tissandier, P. Manolatos *et al.*. Formation of wear resistant Al-SiC surface composite by laser melt-particle injection process. *Mater. Sci. Technol.*, 1995, **11**(3): 299~ 303
- 9 Y. T. Pei, J. H. Ouyang, T. C. Lei *et al.*. Microstructure of laser-clad SiC-(Ni alloys) composite coating. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, **A194**(2): 219~ 224
- 10 Hu Hanqi. Solidification of Metals. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985. 252~ 253
- 11 J. Singh, J. Mazumder. Effect of extended solid solution of Hf on the microstructure of the laser clad

- Ni-Fe-Cr-Al-Hf alloys. *Acta Metall.*, 1987, **35**(8): 1995~ 2003
- 12 S. Sircar, C. Ribaldo, J. Mazumder. Laser-clad Ni₇₀Al₂₀Cr₇Hf₃ alloys with extended solid solution of Hf: Part 1. Microstructure evolution. *Metall. Trans. A*, 1989, **20**(11): 2267
- 13 A. Kar, J. Mazumder. Extended solid solution and nonequilibrium phase diagram for Ni-Al alloy formed during laser cladding. *Metall. Trans. A*, 1989, **20**(3): 363~ 371

Microstructural Evolution and Phase Identification of the Laser Surface Clad SiCp/Ni-Cr-B-Si-C Coating

Li Qiang¹ Lei Tingquan¹ Wang Fuchi² Ouyang Jiahu¹ Zhou Yu¹

¹Harbin Institute of Technology, Harbin 150001
²Beijing Institute of Technology, Beijing 100081

Abstract The laser surface cladding technique was used to form a 30vol-% SiCp/Ni-Cr-B-Si-C composite coating on the AISI1045 steel substrate. The microstructure of the coating was investigated by SEM and TEM. SiCp had completely dissolved in the Ni based alloy during the laser processing. The bonding zone between the coating and the substrate had an eutectic structure, characterized by directional solidification and enrichment in Fe. The clad layer had a very fine microstructure which consisted of primary graphite G in the upper part of the Clad, closely spaced M₂₃(C, B)₆ dendrites in γ -Ni solid solution, and a small amount of lamellar eutectic Ni+ Ni₃(B, Si). TEM EDX compositional analysis showed a marked extension in solid solubility of Si in Ni solid solution because of the high cooling rate. M₂₃(C, B)₆ contains a high density of stacking faults. The microdiffraction pattern revealed a long periodicity of Ni₃(B, Si).

Key words laser cladding, SiCp/Ni based alloy coating, microstructure