

激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金涂层 显微组织的透射电镜研究*

李 强^{1,2} 雷廷权¹ 孟庆昌¹ 张大伟¹ 王富耻² 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 福州大学材料科学与工程学院 福州 350002)

提要 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金涂层组织由块状 CrB 型硼碳化物, 树枝状 Cr₇C₃ 型碳化物, 胞枝状 γ -Ni 固溶体以及共晶产物组成。依局部成份条件, 形成 γ -Ni + M₂₃C₆ 共晶和 γ -Ni + 镍硼化物共晶。熔覆过程的非平衡性质导致 γ -Ni/Ni₃B 稳定凝固和 γ -Ni/Ni₂B 亚稳定凝固并存。受快速凝固引起的热应力所致在 Cr₇C₃ 和 M₂₃C₆ 中发生高密度孪生。此外, 涂层中存在非晶相, 由非晶相包围的 γ -Ni 固溶体形成调制结构。

关键词 激光熔覆, Ni-Cr-B-Si-C 合金, 非晶相

Ni 基表面硬化合金系中一类工业上广泛使用的具有合理性能/价格比和良好工艺性的表面硬化材料主要由 Ni-Cr-B-Si-C 组成, 其典型合金为 RNiCr-C, 名义成份为 Ni-15Cr-4Si-3.5B-0.75C^[1], 在室温和高温下具有与 Co 基合金相同的磨损和腐蚀抗力^[2]。该合金的组织比较复杂, 与成份和工艺密切相关。大量 B, C 硬质相的形成和 Si 的固溶强化作用是该合金硬度高, 耐磨性好的主要原因, 此外, B 还可以减小摩擦系数, 使合金的金属间磨损和低应力磨损抗力增加。先后有许多工作^[2-8]研究了 Ni-Cr-B-Si-C 合金在不同激光熔覆快速凝固条件下获得的涂层组织与相特征。虽然所研究涂层材料的成份类似, 但得到的结果却大大不同。本文选用优化熔覆工艺条件下制备的 Ni-Cr-B-Si-C 涂层, 综合运用 X 射线衍射(XRD), SEM 和 TEM 比较系统地分析涂层的相与组织组成。

1 试验方法

试验基底材料为 45[#] 钢, 加工成 70 mm × 25 mm × 10 mm 的长方体试样, 其待熔覆面经磨削加工, 表面粗糙度为 $R_a = 0.2 \mu\text{m}$, 熔覆前清洗干净。涂层材料为 F102 合金粉末, 粉末粒度范围为 40~ 104 μm , 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, 均匀预置在基底上并在 327 K 下烘干。

激光熔覆用 Rofin-Sinar RS-1700SM 型 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。优化的熔覆工艺条件如下: 预覆厚度为 1.0 mm, 激光实际输出功率

* 金属精密热加工国防科技重点实验室资助项目。

率 $P = 1.7 \sim 1.75$ kW, 欠焦光斑直径 $D = 3.0$ mm, 光束相对基底扫描速度 $V = 0.2$ m/min。

XRD 在 Rigaku Rotaflex D/max τ B 衍射仪上进行。使用 SEM (JEOL JSM -5800 和 Hitachi S-570, 装有 Oxford Link ISIS 6566 EDS 系统) 和 TEM (Philips CM12, 装有 EDAX-9100 EDS 系统) 分析涂层的组织、结构、成份。SEM 试样沿涂层横向截取, 经研磨抛光后用 30 Vol-% HF+ 70 Vol-% HNO₃ 混合酸化学腐蚀。XRD 和 TEM 分析试样沿涂层高度中部平行于熔覆面线切割切取。TEM 薄膜经机械研磨后用离子减薄制得。

2 结果与分析

经单道激光熔覆获得的熔覆带表面光滑、规则、均匀致密, 宽为 3.0 mm, 堆积高度为 0.9 mm, 涂层与基底呈冶金结合, 按面积法计算稀释率 η 约为 8%。

2.1 XRD 分析

图 1 (a), (b) 分别是 Ni-Cr-B-Si-C 合金的激光涂层和原始粉末样品的 X 射线衍射谱。比较发现, 图 1 (a), (b) 谱线出现的衍射峰位基本对应, 但图 1 (a) 谱线的峰位相对左移, 峰强下降, 除了几个主峰之外, 其他峰密而弱, 重合严重。峰位左移表明经激光熔覆后引起相点阵参数的增大, 这归因于两个原因, 一方面快速凝固过程造成固溶扩展, 另一方面, 涂层凝固过程的热收缩引起的拉应变畸变。峰强下降可能与对应相含量减少有关。根据 JCPDS 卡片, 对衍射谱进行标定, 发现除了 γ -Ni 的衍射峰位之外, 确认其他峰是很困难的。因为该合金的相构成本身非常复杂, 若考虑涂层中可能出现的相, 如 Cr 的硼化物、Cr 的碳化物、Ni 的硼化物, 进行检索发现, 其衍射的主要峰位对应的面间距非常接近, 并且由于激光熔覆的非平衡过程导致固溶扩展, 晶格畸变, 形成亚稳相, 必然造成用标准衍射数据进行物相的定性分析是非常困难而且是不可靠的。但通过仔细地比较分析并参照 TEM 的试验结果进行试标定表明, 激光涂层中可辨认的组成相有 Ni(Cr, Si) 固溶体, CrB 型化合物, Ni₃B, Ni₂B 以及碳化物 M₇C₃ 和 M₂₃C₆ (图 1 (a))。

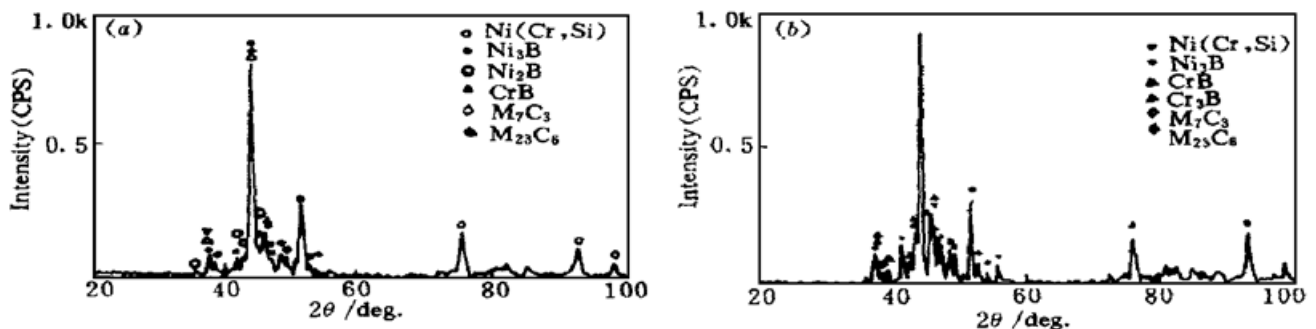


图 1 不同状态的 Ni-Cr-B-Si-C 合金的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction spectra of Ni-Cr-B-Si-C alloy

(a) laser clad layer; (b) starting powders

2.2 SEM 分析

图 2 是涂层典型的 SEM 组织, 可以看出, 组织比较复杂, 在 SEM 层次上可辨的相和组织主要包括: 块状形态的 C1 相, 花朵状的树枝晶 C2 相, 胞枝形态的 C3 相以及羽毛状组织的 C4 区和弥散有第二相细小质点的羽毛状组织 C5。图 2 (b) 给出了一个基本沿一次臂主轴相截的

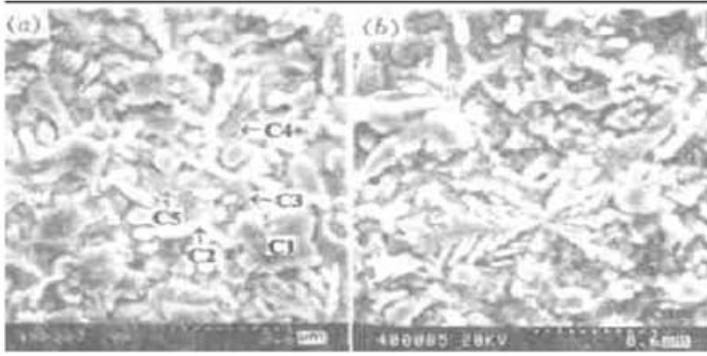


图 2 涂层的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrographs showing (a) microstructure of coating and (b) a flower-like dendrite

花朵状树枝晶形貌, 仔细观察比较会发现图 2(b) 中的花朵状树枝晶对应于图 2(a) 中似乎呈非连续网状的亮衬度相 C2, 仅仅是沿不同方位相截的结果, 能谱分析也得到了证实。表 1 是将轻元素 C 和 B 除外的 SEM EDX 定量成份分析结果。图 3 (a) 和 (b) 分别是在低加速电压条件下进行定性分析获得的包括 C 和 B 在内的块状相 C1 和树枝状相 C2 的 SEM EDX 谱。比较定量和定性分析结果发现两者非常一致, C1 相为含有 B 和 C 的高 Cr 相, 同时含有少量 Fe, Ni 和痕量 Si (B, C 在计数上相当), 若考虑到 B 的激发强度本身低于 C, 而且窗口吸收高于 C, 可以确定这种块状相为含有 C 的 Cr 的初生硼化物。树枝状 C2 相以 Cr 为主, 并含有大量的 Ni、接近平均成份的 Fe 和少量 Si (比 C1 相为高), 轻元素分析表明主要为 C, B 在计数上不明显, 由此可以认为该相为含有大量 Ni 的 Cr 的碳化物, 其部分 C 原子可能被 B 原子所取代。C3 相为 Ni(Cr, Si) 固溶体, 表现出胞枝形态, 除 Cr 含量较平均成份偏低外, Fe 和 Si 含量接近平均成份。C4 区具有羽毛状特征, 组织细小, SEM 无法分辨, 其点分析代表平均成份, 表明主要含 Ni, 而 Fe 和 Cr 含量低于平均值, Si 含量接近平均值, 对应的 TEM 分析表明该组织为 γ -Ni + Ni₃B 共晶。C5 区也具有羽毛状特征, 但弥散有细小质点, 对应 TEM 分析证实该组织为 γ -Ni + M₂₃C₆ 共晶。上述 SEM 分析只获得了有关相类型的定性信息, 要进行精细确认相结构和组织结构必须运用 TEM 来分析。

表 1 图 2 中不同相和组织的 SEM EDX 成份分析 (C, B 除外)

Table 1 SEM EDX compositional analysis of the different marks shown in Fig. 2 (C, B excluded)

mark	Ni		Cr		Fe		Si	
	at-%	wt-%	at-%	wt-%	at-%	wt-%	at-%	wt-%
C1	4.82	5.40	89.78	89.10	4.93	5.25	0.46	0.25
C2	31.98	34.69	54.77	52.62	11.33	11.70	1.92	0.49
C3	69.93	74.27	10.73	10.10	11.58	11.70	7.76	3.94
C4	77.18	81.53	6.48	6.06	8.30	8.35	8.04	4.06
C5	75.51	79.91	8.34	7.81	8.19	8.25	7.96	4.03

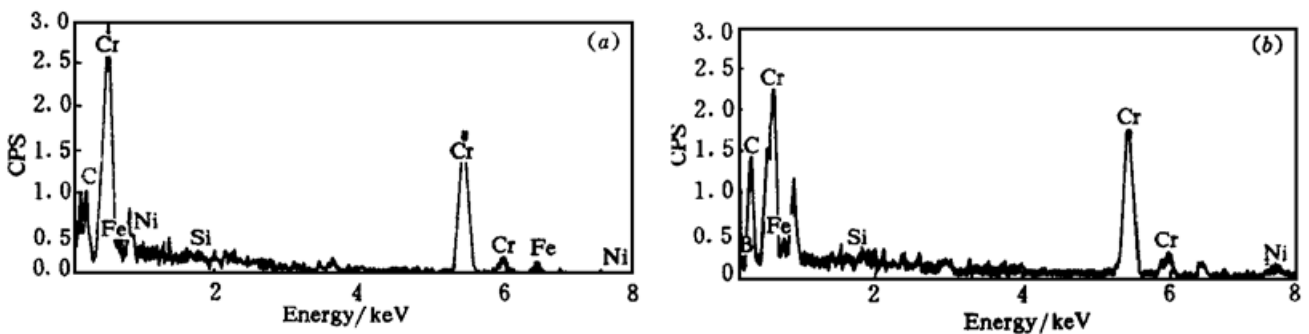


图 3 图 2 中块状相(C1) (a) 和树枝状相(C2) (b) 的 SEM EDX 谱

Fig. 3 SEM EDX spectra of (a) the blocky phase (C1) and (b) the dendrites (C2) shown in Fig. 2

2.3 TEM 分析

图 4 (a) 是块状相(图中标为 P1) 的 TEM 照片, 从中隐约可见取向相同的条纹衬度, 其对应的 SAD 花样示于图 4(b), 标定为具有正交结构的 CrB, 带轴为[123]。由于 C 的存在, 使部分 B 被 C 所取代, 认为其为含 C 的 CrB 型化合物。另外还可辨别两个相 P2 和 P3, P2 含有高密度位错, SAD 衍射表明为 γ -Ni, P3 相含有高密度缺陷, 将在下面进行分析。

图 5 (a) 和 (b) 分别是树枝晶相沿不同方向相截的 TEM 形貌, “秆”和“枝”中间薄, 周围厚的特征十分明显, 取向不同, 所显示的衬度不同, 图 5 (b) 隐约表现出细密且取向相同的条纹衬度, 如图 4 中 P3 相一样。图 5 (c) 是其 SAD 花样, 标定为正交结构的 Cr_7C_3 型相。

基于 TEM EDX 成份分析结果: 0.385Si, 52.767Cr, 21.525Fe, 25.324Ni (wt-%), 该相的化学式可表达为 $(\text{Cr}_{0.55}\text{Fe}_{0.21}\text{Ni}_{0.23}\text{Si}_{0.01})_7\text{C}_3$ 。关于 Cr_7C_3 的晶体结构一直存在着很大争议, 很多人仍然认为其为六方结构, 但在本试验中大量的衍射表明, 若将其处理为正交结构, 计算结果与衍射结果完全一致, 但若处理为六方结构则不然。由此, 在本试验快速凝固条件下获得的 Cr_7C_3 型结构为正交结构。事实上, 对高温合金晶界上沉淀的 Cr_7C_3 相晶体结构的鉴定和研究^[9]也证明 Cr_7C_3 是正交结构, 其孪晶可以考虑为{013}孪晶。

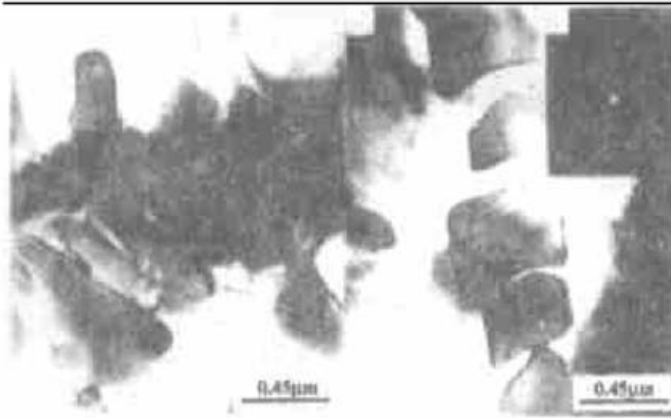


图 5 Cr_7C_3 型树枝状晶的 TEM 照片及其 SAD 花样

Fig. 5 TEM micrographs showing Cr_7C_3 morphologies and corresponding SAD pattern

(a) a plane view nearly along the primary arm direction of the dendrites; (b) a plane view intersected with the secondary arms; (c) SAD pattern with a zone axis [114]

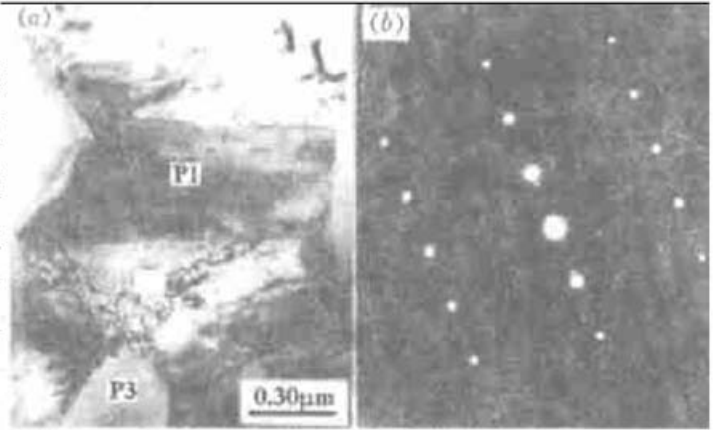


图 4 CrB 块状相的 TEM 形貌及其对应的 SAD 花样

Fig. 4 TEM micrograph showing CrB morphology and its corresponding SAD pattern

(a) bright-field image; (b) SAD pattern with a zone axis [123]

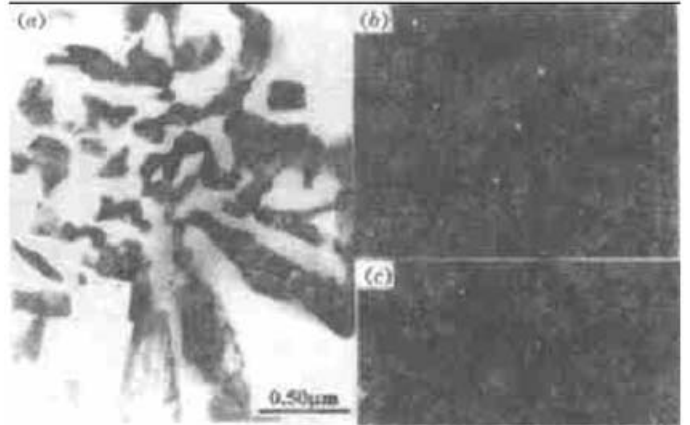


图 6 γ -Ni + M_{23}C_6 共晶的 TEM 形貌及各相对应的 SAD 花样

Fig. 6 TEM morphology showing γ -Ni + M_{23}C_6 eutectic and SAD patterns of different phases

(a) bright-field image; (b) SAD pattern of γ -Ni with a zone axis [211]; (c) SAD pattern of M_{23}C_6 with a zone axis [411]

Ni-Cr-B-Si-C 自熔合金通过成份设计使其在高温下发生低熔点共晶转变来达到降低合金熔点的目的, 因此, 涂层凝固过程中必然产生大量共晶。TEM 衍射分析表明, 取决于局部的成份条件共晶组织分为两类, 一类为 γ -Ni + 碳化物, 对应于图 2 中 C5 区, 另一类为 γ -Ni + Ni 的硼化物, 对应于图 2 中的 C4 区。图 6 (a) 是 γ -Ni + M_{23}C_6 共晶组织, 图 6 (b) 和 (c) 分别是 (a) 中

亮衬度相和暗衬度相的 SAD 花样, 标定表明亮衬度相为 γ -Ni, 带轴为 [211], 暗衬度相为 $M_{23}C_6$, 带轴为 [411]。凝固过程中, γ -Ni 的固/液界面为微观粗糙界面, 而 $M_{23}C_6$ 形成微观光滑的固/液界面, 这种微观粗糙-微观光滑界面的两相形成复杂形态共晶体。由图 6 可见, $M_{23}C_6$ 相分布没有规则, 共晶团中越靠近中央, $M_{23}C_6$ 越细小, 在共晶外缘, $M_{23}C_6$ 比较粗大, 这种粗大的 $M_{23}C_6$ 化合物可能是在共晶前期独立形核长大的。当剩余液相达到形成共晶的成份条件便发生共晶, 初生的 $M_{23}C_6$ 可作为共晶领先相。 $M_{23}C_6$ 含有高密度的条纹衬度, 这是快速凝固引起高应力导致高密度孪生的结果。

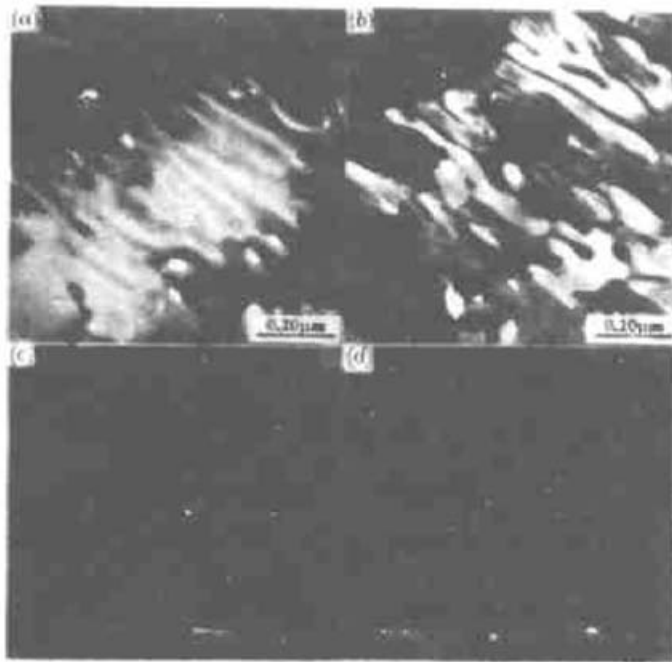


图 7 γ -Ni/ Ni_3B 共晶的 TEM 形貌及各相对应的 SAD 花样

Fig. 7 TEM morphology showing γ -Ni/ Ni_3B lamellar eutectic

(a) bright-field image; (b) dark-field image (c) SAD pattern of γ -Ni with a zone axis [111]; (d) SAD pattern of Ni_3B with a zone axis [201]

图 7 为具有层状特征的 γ -Ni/ Ni_3B 共晶。图 7(a) 和 (b) 分别是 Ni_3B 的明场和暗场相, (c) 和 (d) 是 Ni 和 Ni_3B 带轴分别为 [111]Ni 和 [201] Ni_3B 的 SAD 花样。共晶层间距非常细小, 统计表明小于 75nm, 与玻璃态 NiBSi 合金晶化获得的共晶层间距具有相同数量级^[10]。进行 TEM EDX 成份分析表明, Ni_3B 相成份为 5.616Si, 5.467Cr, 13.274Fe, 75.643Ni (wt-%), Ni 固溶体成份为: 3.441Si, 6.384Cr, 19.211Fe, 70.963Ni (wt-%)。显然, Ni_3B 中 Si 含量比 Ni 固溶体中高, Si 代替部分 B, 在某些情况下形成超点阵^[10]。层状 Ni/ Ni_3B 共晶是这类合金中最常见的组织构成, 但是, 在相间共晶量小的情况下, 观察不到具有这种层状性质的典型共晶混合物, Ni_3B 只是在相界或晶界成块状生长, 形成具有离异性质的共晶产物。因为在共晶生长过程中, 共晶 γ -Ni 依附初生 γ -Ni 的形核生长倾向取代了 γ -Ni 在 Ni_3B 上的形核生长倾向。TEM 观察也发现了一种分布在 γ -Ni 固溶体中特征形貌均不同的具有高密度缺陷的相, 如图 8(a) 所示, 根据其 SAD 花样(图

8(b)), 可以辨认为具有正方结构的 Ni_2B 相。因此, 在激光熔覆快速凝固条件下, 涂层中既存在 γ -Ni/ Ni_3B 稳定凝固, 也出现 γ -Ni/ Ni_2B 亚稳定凝固, Ni_3B 和 Ni_2B 金属间化合物相都具有较高硬度 (Hv1150~1320)。

TEM 分析表明涂层中存在局部的非晶相, 图 9(a) 的无特征形貌(亮衬度相) 和其对应的 SAD 花样(图 9(b)) 中漫散晕环的存在确认涂层无特征相的非晶态性质。图 9(a) 中非晶相包围的 M 相表现出明显的花呢衬度, 这种衬度反常是调幅结构的典型特征, 非常类似于在激光熔覆的 SiC/Ni-Cr-B-Si-C 复合涂层中观察到的^[11], 对其 SAD 花样(图 9(c)) 进行指标化(带轴为 [211]Ni), 该相可以辨认为 γ -Ni, 微弱的超反射斑反映了调制结构的存在。Ni 基过渡金属-类金属合金的 T_c 一般在 $3 \times 10^4 \sim 10^6$ K/s 范围内, 其 $T_{rg} = 0.5 \sim 0.58$ ^[12]。虽然基于凝固组织的二次枝晶臂间距估算, 本试验条件下的凝固冷却速率对应于 10^3 K/s 数量级, 但是, 由于 NiSiB 是容易形成非晶相的合金系, 特别是 $Ni_{92-x}Si_8B_x$ 系, 当 x 大约为 10~39 时比较容易玻璃化^[12], 该熔覆合金中 B, Si 含量恰好就在这个成份范围, 因此, 成份和冷却速率条件使其在

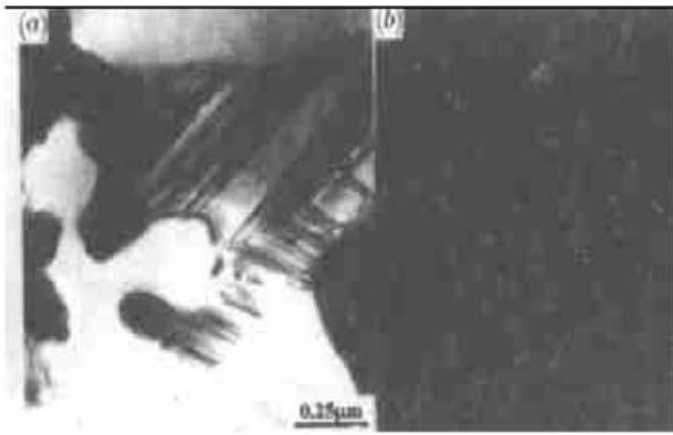


图 8 Ni_2B 相的 TEM 形貌及其对应的 SAD 花样

Fig. 8 TEM morphology showing Ni_2B and its corresponding SAD pattern

(a) bright-field image;

(b) SAD pattern of Ni_2B with a zone axis [101]

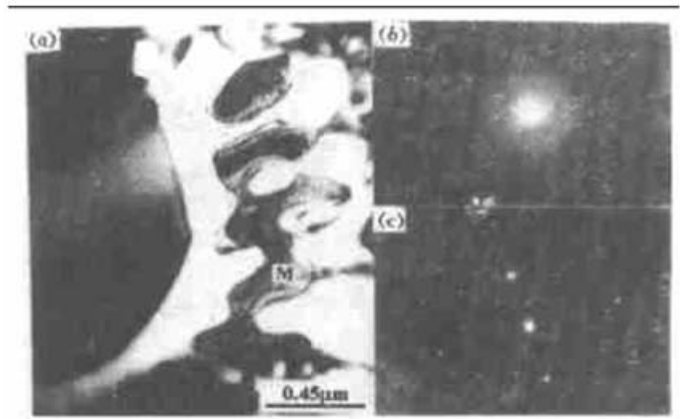


图 9 存在非晶区的 TEM 形貌和 SAD 花样

Fig. 9 TEM morphologies of the region with amorphous phases and SAD patterns

(a) bright-field image of γ -Ni modulated structure (marked M)

with a tweed contrast surrounded by amorphous phase; (b) SAD pattern of amorphous phase with diffuse rings; (c) SAD pattern of modulated γ -Ni with a zone axis [211]

熔覆凝固过程中发生局部非晶化成为可能。

3 结 论

本试验条件下获得的 Ni-Cr-B-Si-C 激光涂层组织复杂, 由块状 Cr_7C_3 型碳化物、树枝状 Cr_7C_3 型碳化物, 胞枝状 γ -Ni 固溶体以及共晶产物组成。取决于成份条件, 共晶分为 γ -Ni + M_{23}C_6 和 γ -Ni + 镍硼化合物, 熔覆的非平衡过程导致 γ -Ni/ Ni_3B 稳定凝固和 γ -Ni/ Ni_2B 亚稳定凝固并存。快速凝固引起的高应力导致在 Cr_7C_3 和 M_{23}C_6 碳化物中发生高密度孪生。

涂层中能够获得非晶相, 由非晶包围的 γ -Ni 固溶体形成调制结构。

参 考 文 献

- 1 The ASM Handbook Committee. Metals Handbook, vol. 6, Welding, Brazing, and Soldering, ninth edition. Metals Park, Ohio 44073, USA: American Society for Metals, 1983. 775
- 2 M. Corchia, P. Delogu, F. Nenci *et al.*. Microstructural aspects of wear-resistant stellite and colmonoy coatings by laser processing. *Wear*, 1987, **119**(2): 137~ 152
- 3 P. J. E. Monson, W. M. Steen. Comparison of laser hardfacing with conventional processes. *Surf. Eng.*, 1990, **6**(3): 185~ 193
- 4 Y. Liu, J. Koch, J. Mazumder. Processing, microstructure, and properties of laser-clad Ni alloy FP-5 on Al alloy AA333. *Metall. Mater. Trans. B*, 1994, **25B**(2): 425~ 434
- 5 Y. Liu, J. Mazumder, K. Shibata. Transmission electron microscopy crystal structure study of the Cr-rich phase in a laser-clad Ni alloy. *Metall. Mater. Trans. A*, 1994, **25A**(3): 487~ 497
- 6 Yang Xichen, Yan Yuhe, Wang Xingkai *et al.*. Laser cladding of NiCrSiB alloy. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1988, **15**(3): 174~ 178 (in Chinese)
- 7 Xu Chun, Luo Yuanying, Zou Zirong. Laser cladding of NiCrBSi alloy on the 45 steel. *Chinese J. of Lasers* (中国激光), 1997, **A24**(1): 78~ 82 (in Chinese)
- 8 Wang Anan, Yuan Bo. Microstructure and phase constitution in NiCrSiB alloy produced by laser cladding. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1997, **A24**(2): 169~ 173 (in Chinese)
- 9 Li Yuqing, Liu Jinyan. Interstitial Phases at Grain Boundaries in High Temperature Alloys. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1990. 357~ 367 (in Chinese)

- 10 D. G. Morris. Glass formation and crystallisation in Ni-B-Si alloys $\bar{\Gamma}$. Crystal formation on annealing. *Acta Metall.*, 1984, **32**(6): 837~ 849
- 11 Y. T. Pei, J. H. Ouyang, T. C. Lei *et al.*. Microstructure of laser-clad SiC-(Ni alloy) composite coating. *Mater. Sci. Eng.*, 1995, **A194**(2): 219~ 224
- 12 H. A. Davies, F. E. Luborsky. Amorphous Metallic Alloys (Chinese Version). Beijing: Metallurgy Industry Press, 1989. 11~ 30 (in Chinese)

Transmission Electron Microscopy for Microstructural Characterization of the Laser Clad Ni-Cr-B-Si-C Alloy

Li Qiang^{1,2} Lei Tingquan¹ Meng Qingchang¹

Zhang Dawei¹ Wang Fuchi² Zhou Yu¹

$\left[\begin{array}{l} {}^1\text{Harbin Institute of Technology, Harbin 150001} \\ {}^2\text{Fuzhou University, Fuzhou 350002} \end{array} \right]$

Abstract The microstructure of laser clad Ni-Cr-B-Si-C alloy is composed of blocky CrB type chromium carbon borides, Cr₇C₃ type chromium boron carbides, cellular-dendritic γ -Ni solid solution and various eutectic products. Either an eutectic of γ -Ni + M₂₃C₆ or an eutectic of γ -Ni + nickle borides forms depending on the local composition. γ -Ni/Ni₃B stable solidification and γ -Ni/Ni₂B metastable solidification take place at the same time because of the rapid solidification involved in the laser cladding. Both Cr₇C₃ and M₂₃C₆ contain a high density of twins resulted from stress associated with rapid solidification. In addition, an amorphous phase was found, the γ -Ni surrounded by the amorphous phase exhibited a tweed contrast, suggestiv of a modulated structure.

Key words laser cladding, Ni-Cr-B-Si-C alloy, amorphouse phase