

文章编号 : 0258-7025(2002)08-0759-04

# 激光熔覆镍基金属陶瓷涂层的组织性能研究

斯松华<sup>1</sup>, 袁晓敏<sup>1</sup>, 何宜柱<sup>1</sup>, Je-Hyun Lee<sup>2</sup>, Mark T. Lusk<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> 安徽工业大学激光加工研究中心, 安徽马鞍山 243002 ;<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering ,  
The Changwon National University , 9 Sarim-dong , Changwon , 641-773 , South Korea ;  
<sup>3</sup> Division of Engineering , Colorado School of Mine , Golden , CO 80401 , USA )

**摘要** 运用 5 kW CO<sub>2</sub> 连续激光器在 16Mn 钢表面激光熔覆镍基 B<sub>4</sub>C 金属陶瓷层(NB<sub>4</sub>C)和镍基 SiC 金属陶瓷层(NSiC),研究了两种激光熔覆层的组织、结构、显微硬度及滑动磨损特性,并用激光熔覆镍基合金层(Ni60)进行了滑动磨损对比试验。结果表明,熔覆合金层显微组织由枝晶固溶体及其间细密的共晶组织组成,NB<sub>4</sub>C 熔覆层主要组成相为  $\gamma$ -Ni, $\gamma$ -(Ni,Fe)(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,CrB,Ni<sub>3</sub>B,Fe<sub>2</sub>B,Fe<sub>2</sub>3(C,B)<sub>3</sub> 和 B<sub>4</sub>C 等,NSiC 熔覆层主要组成相为  $\gamma$ -Ni, $\gamma$ -(Fe,Ni)(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 和 (Cr,Si)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>Si 等。三种激光熔覆层的显微硬度及耐滑动磨损性能由高到低的顺序为:NB<sub>4</sub>C → NSiC → Ni60。

**关键词** 激光熔覆,镍基合金,金属陶瓷涂层,显微组织,B<sub>4</sub>C,SiC

**中图分类号** TN 249 **文献标识码** A

## Microstructures and Properties of Laser Clad Ni-based Metal-ceramics Layers

SI Song-hua, YUAN Xiao-min, HE Yi-zhu

(<sup>1</sup> Research Center for Laser Processing, Anhui University of Technology, Maanshan 243002  
<sup>2</sup> Department of Materials Science and Engineering, The Changwon National University,  
9 Sarim-dong, Changwon, 641-773, South Korea  
<sup>3</sup> Division of Engineering, Colorado School of Mine, Golden, CO 80401, USA)

**Abstract** Laser clad metal-ceramics layers of Ni-based B<sub>4</sub>C(NB<sub>4</sub>C) and Ni-based SiC(NSiC) have been obtained on 16Mn steel substrate by means of 5 kW continuous wave CO<sub>2</sub> laser. Microstructure, phases, microhardness and sliding wear characteristics of the layers have been studied. Microhardness and sliding wear characteristics of laser clad Ni-based alloy layer(Ni60) was also investigated under the same conditions as a contrast. The results show that the microstructure of laser clad layers consists of dendritic solid solution and the fine eutectic structure between the dendrites. NB<sub>4</sub>C clad layer mainly consists of  $\gamma$ -Ni, $\gamma$ -(Ni,Fe),(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,CrB,Ni<sub>3</sub>B,Fe<sub>2</sub>B,Fe<sub>2</sub>3(C,B)<sub>3</sub> and B<sub>4</sub>C. NSiC clad layer mainly consists of  $\gamma$ -Ni, $\gamma$ -(Fe,Ni),(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and (Cr,Si)<sub>3</sub>Ni<sub>3</sub>Si. Microhardness and sliding wear resistance of the three laser clad layers have an order from high to low: NB<sub>4</sub>C → NSiC → Ni60.

**Key words** laser cladding, Ni-based alloy, metal-ceramics layer, microstructure, B<sub>4</sub>C, SiC

### 1 引 言

目前用于激光熔覆的材料主要有 Fe 基、Ni 基及 Co 基三大系列合金粉末,Ni 基合金以其优良的耐蚀性、耐高温性、良好的润湿性和适中的价格在激

光熔覆中应用得最为广泛,对其进行的研究也很多<sup>[1~3]</sup>。作为金属陶瓷中重要的组成相,Wc,TiC,B<sub>4</sub>C,SiC 陶瓷都具有高温强度高、硬度高、耐磨性好、耐腐蚀、高熔点、抗氧化和优良的热稳定性、热膨胀系数等特点,已日益受到人们的重视,但目前激光

收稿日期 2002-01-10 ;收到修改稿日期 2002-04-03

基金项目 :中韩政府间国际合作项目(2002009)和安徽省科技厅中美国际合作项目(01088013)。

作者简介 :斯松华(1966—),男,安徽工业大学冶金与材料学院副教授,硕士,主要从事材料表面改性的研究与应用。

熔覆镍基 SiC 金属陶瓷涂层尤其镍基  $B_4C$  金属陶瓷涂层的研究报道较少<sup>[4-8]</sup>。本文着重研究了激光熔覆镍基  $B_4C$  镍基 SiC 金属陶瓷涂层的组织与性能。

## 2 试验材料及方法

### 2.1 试样准备

基材材料采用正火态 16Mn 钢,试样尺寸为  $100\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ,待熔覆的表面磨光,并用丙酮及酒精清洗。熔覆材料采用 Ni 基自熔合金粉末加 20%(体积比)  $B_4C$  粉末及 SiC 粉末为预涂覆材料,其中镍基合金粉末的化学成分(质量百分比 wt.-%)为  $0.6 \sim 1.2\text{ C}$ ,  $14 \sim 18\text{ Cr}$ ,  $3.0 \sim 4.5\text{ B}$ ,  $3.5 \sim 4.5\text{ Si}$ ,  $< 10\text{ Fe}$ ,余为 Ni 量,粒度为  $-150 \sim +300$  目。 $B_4C$  粉末的粒度为 280 目, SiC 粉末的粒度为 200~300 目。用火棉胶+醋酸正戊酯作粘结剂,采用粘结预置法,将混合粉末均匀地预涂在基材表面,预涂厚度约为 1 mm,在 373 K 用保温箱烘干。

用 5 kW  $\text{CO}_2$  激光器对预置层进行多道熔覆处理,制得镍基  $B_4C$  金属陶瓷熔覆层( $\text{NB}_4\text{C}$ )和镍基 SiC 金属陶瓷熔覆层( $\text{NSiC}$ ),并用单纯的镍基合金粉末制成镍基合金激光熔覆层(Ni60)用于熔覆层硬度和耐磨性的对比试验。多道搭接试样的搭接率为 40%,光斑直径  $D$  约为 4.5 mm,激光输出功率  $P$  为 3 kW,扫描速度  $V$  为 2.5 mm/s。熔覆时用氩气保护。

### 2.2 试验方法

用 OLYPUMS-PME3 光学显微镜(OP)及 JSM-35C

扫描电镜(SEM)观察熔覆层的显微组织;用 Dmax-II 型 X 射线衍射仪(XRD)对熔覆层进行物相分析;用国产 HVA-10A 型维氏硬度计测量熔覆层显微硬度。

耐磨性试验在 MM-200 环一块式滑动磨损试验机上进行,载荷为 15 kg,转速为 400 r/min,用 1:500 的乳化液冷却。熔覆层磨损试样尺寸为  $30\text{ mm} \times 6.5\text{ mm} \times 6.5\text{ mm}$ ,  $30\text{ mm} \times 6.5\text{ mm}$  为磨损面,对磨环试样为低温回火马氏体 9CrSi,硬度为 HRC56,其外径为 40 mm,内径为 10 mm,宽为 10 mm。用感量为万分之一的分析天平称其质量。每磨损 30 min 称重,共 2 次。用单位时间内的磨损失重量( $\Delta m = m_i - m_0$ ,  $i = 1, 2$ )表示磨损速率  $W(\text{g}/\text{min})$ ,  $W$  越小,耐磨性越好。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 激光熔覆层的显微组织观察

激光熔覆层  $\text{NB}_4\text{C}$  和  $\text{NSiC}$  的显微组织如图 1 及图 2 所示。图 1(a)及图 2(a)为熔覆层沿垂直于激光扫描方向的低倍金相组织,可见熔覆层主要可分为三个区域:熔化区、结合区、热影响区。熔化区为激光熔覆合金层,结合区为一条“亮带”,是合金层与热影响区之间的结合界面,显示出熔覆层与基体良好的冶金结合,热影响区为细小马氏体组织,这是由于熔池底部的基体温度高于临界点  $A_{c3}$ ,当激光束移动后,依靠基体的传热发生自淬火得到马氏体组织。

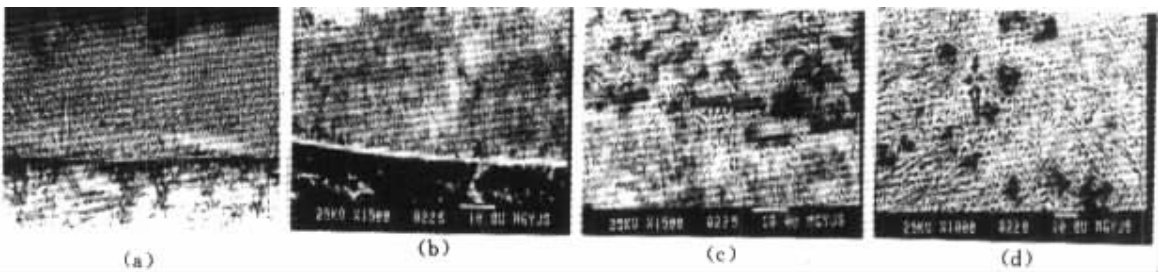


图 1  $\text{NB}_4\text{C}$  熔覆层显微组织

Fig.1 Microstructure of  $\text{NB}_4\text{C}$  laser clad layer

(a)~(c) cross section;(d) surface

从图 1 及图 2 可见,  $\text{NB}_4\text{C}$  及  $\text{NSiC}$  熔覆层快速凝固是以亚共晶方式结晶,表现为枝状晶之间存在着共晶组织,共晶组织也由细小枝晶和各种化合物组成。在开始凝固时,由于基体的传热作用,在合金层的底部,熔池与基体界面的液相一侧存在极大的正温度梯度。当界面温度下降至界面合金的凝固点

以下,达到一定的过冷度时,该处开始结晶,结晶并不另行形核,而是以基体晶粒为核心进行外延生长,由于不存在成分过冷,生长方式将是枝晶的平面状生长。在合金层的中上部由于熔池的对流作用,枝晶的生长变得相对杂乱(图 1(a),图 2(a))。在  $\text{NB}_4\text{C}$  熔覆层剖面中上部区域(图 1(c))及熔覆层表

面(图 1(d))可以看到许多较大的块状相,能谱成分原子百分数(at.-%)为 68.74 B,18.44 C,6.26 Cr,2.25 Fe 4.31 Ni,这说明熔覆层中仍存在一些未熔

的  $B_4C$ 。这是由于  $B_4C$  熔点很高(2450℃),在激光扫描处理后尚未全部熔化。而在 NSiC 熔覆层(图 2)中并没有发现未熔的 SiC 存在。

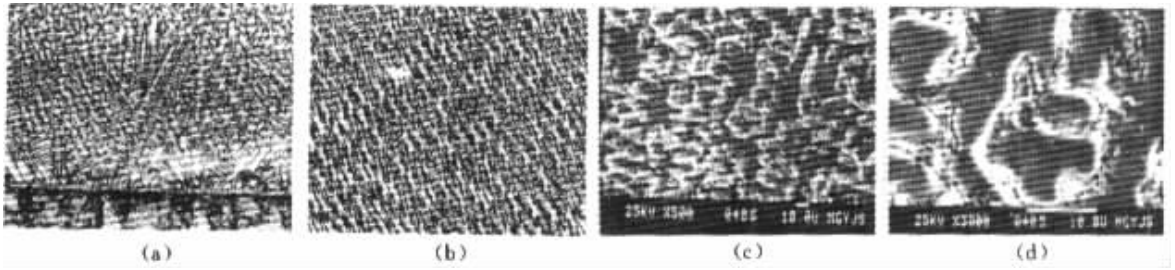


图 2 NSiC 熔覆层显微组织

Fig.2 Microstructure of NSiC laser clad layer

(a) cross section ;(b)~(d) surface

### 3.2 激光熔覆层的 X 射线衍射分析

$NB_4C$  熔覆层及 NSiC 熔覆层表面 X 射线衍射谱图如图 3 所示。 $NB_4C$  熔覆层主要组成相为  $\gamma-Ni$ ,  $\gamma-(Ni,Fe)$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $CrB$ ,  $Ni_3B$ ,  $Fe_2B$ ,  $Fe_{23}(C,B)_6$  和  $B_4C$  等。NSiC 熔覆层主要组成相为  $\gamma-Ni$ ,  $\gamma-(Fe,Ni)$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$  和  $(Cr,Si)_3Ni_3Si$  等。

中而形成  $\gamma-(Ni,Fe)$  固溶体,过饱和固溶的  $Fe,Cr,Si$  及  $Ni$  与  $C$  或  $B$  等非金属原子形成各种化合物相。在本试验条件下, $NB_4C$  熔覆层中仍有未熔的  $B_4C$  存在,NSiC 熔覆层中并未发现 SiC,显微组织观察及 X 衍射分析结果都证实了这一点,说明 SiC 在激光熔覆过程中已经全部分解,在冷却过程中也并没有形成 SiC,由 SiC 分解出的 Si 原子和 C 原子一部分固溶到  $\gamma$  固溶体中,一部分与  $Cr,Ni,Fe$  元素形成  $(Cr,Si)_3Ni_3Si$ ,  $(Cr,Fe)_7C_3$  和  $Cr_{23}C_6$  等化合物。而  $B_4C$  在激光熔覆过程中由于熔覆层冷却速度快,熔体的过冷度很大,且  $B_4C$  熔点很高,因此  $B_4C$  并未完全溶解。

### 3.3 激光熔覆层的显微硬度及耐磨性试验

图 4 为  $NB_4C$ ,NSiC 及 Ni60 三种熔覆层横截面的显微硬度沿层深的分布曲线。图 5 为  $NB_4C$ ,NSiC 及 Ni60 三种熔覆层的磨损速率比较。三种熔覆层的显微硬度分布曲线都呈三阶梯式,其走向基本一致,熔覆合金层具有较高的硬度,中间台阶为热影响区硬度值,此处由于高温淬火形成细小的马氏体组织,其硬度比合金层低,最下面台阶为基体硬度值,

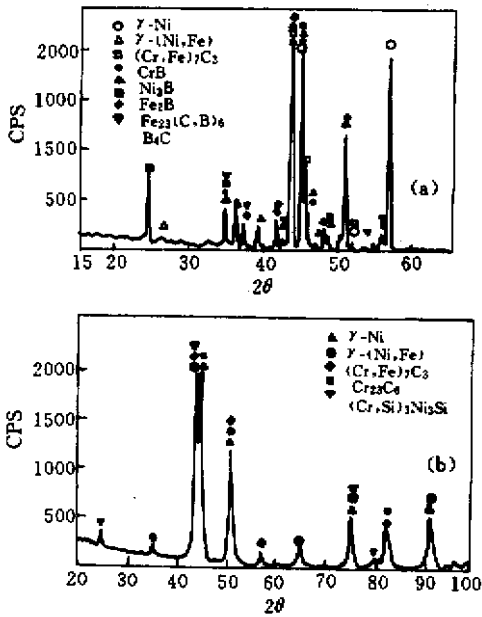


图 3 熔覆层 X 射线衍射图

Fig.3 XRD analysis of laser clad layers

(a)  $NB_4C$  ;(b) NSiC

镍基金属中主要存在  $Ni,Fe,Si,Cr,C$  等元素,在激光扫描涂层后的快速凝固过程中,先析出  $\gamma$  固溶体, $C,Fe,Si,Cr$  以及  $B_4C$  或 SiC 熔化分解后的  $B$  及  $C$  都先固溶在  $\gamma$  固溶体中,冷却时  $Fe$  进入  $\gamma-Ni$

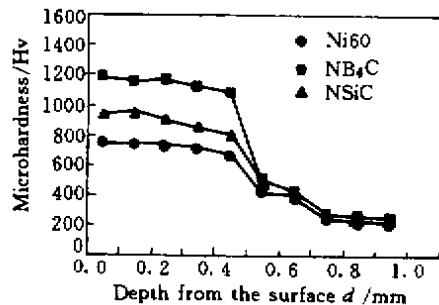


图 4 熔覆层显微硬度分布

Fig.4 Hardness distribution of the layers

硬度最低。另外,在三种熔覆层中  $\text{NB}_4\text{C}$  硬度最高,  $\text{NSiC}$  次之,  $\text{Ni60}$  最低。熔覆层的磨损速率由小到大的顺序依次为:  $\text{NB}_4\text{C} \rightarrow \text{NSiC} \rightarrow \text{Ni60}$ , 也就是说, 在  $\text{Ni60}$  中加入  $\text{SiC}$  及  $\text{B}_4\text{C}$  陶瓷后, 耐磨性都明显提高,  $\text{NB}_4\text{C}$  熔覆层的耐磨性最好。

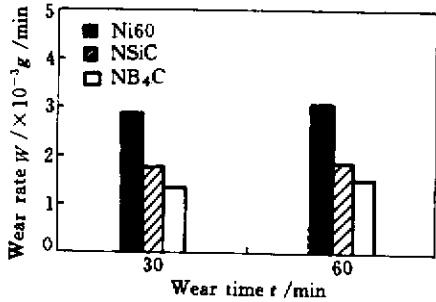


图5 熔覆层磨损速率比较

Fig.5 Comparison of wear rate of the layers

分析认为,  $\text{Ni}$  基合金粉末中存在大量合金元素, 激光熔覆后快速凝固所造成的细晶强化, 合金元素大量溶入枝晶产生的固溶强化以及大量共晶化合物的形成所产生的第二相强化都使  $\text{Ni60}$  熔覆层具有较高的硬度和耐磨性。在  $\text{Ni60}$  中加入  $\text{SiC}$  后,  $\text{SiC}$  高温分解后的  $\text{Si}$  及  $\text{C}$  在枝晶中的固溶增强了固溶强化作用, 也促进了  $\text{C}$ ,  $\text{Si}$  与  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  等形成更多细小化合物而增强了对熔覆合金层的弥散强化作用, 因此  $\text{NSiC}$  熔覆合金层的硬度及耐磨性优于  $\text{Ni60}$ 。在  $\text{Ni60}$  中加入  $\text{B}_4\text{C}$  后, 一方面熔化了了的  $\text{B}_4\text{C}$  分解出的  $\text{B}$  及  $\text{C}$  在枝晶中的固溶, 增强了固溶强化效果, 促进  $\text{B}$ ,  $\text{C}$  与  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$  等形成了更多细小的  $\text{C}$ ,  $\text{B}$  化

合物, 增强了对熔覆合金层的弥散强化作用; 另一方面,  $\text{NB}_4\text{C}$  熔覆层中存在未溶的  $\text{B}_4\text{C}$  颗粒, 其本身也能提高耐磨性, 因此  $\text{NB}_4\text{C}$  熔覆层的硬度及耐磨性最好。

## 参 考 文 献

- 1 Yongqiang Yang. Microstructure and properties of laser-clad high-temperature wear-resistant alloys [ J ]. *Applied Surface Science*, 1999, **140**: 19 ~ 23
- 2 Luo Jingtiao, Guo Hong, Liang Erjun *et al.*. Wide-band laser cladding of Ni-based Alloy [ J ]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**( 10 ) 957 ~ 959 ( in Chinese )
- 3 Zhang Song, Zhang Chunhua, Sun Taili *et al.*. Study on microstructure and corrosion resistance of laser cladding Co-based alloy [ J ]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**( 9 ): 860 ~ 864 ( in Chinese )
- 4 Sun Ronglu, Guo Lixin, Dong Shangli *et al.*. Study on microstructure of laser-clad  $\text{NiCrBSi-TiC}$  coating on the surface of titanium alloy [ J ]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**( 3 ) 275 ~ 278 ( in Chinese )
- 5 C. Z. Chen *et al.*. Effect of overlapping treatment on microstructure of laser-clad  $\text{WC/Ni60}$  composite coating [ J ]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1999, **12**( 5 ): 1014 ~ 1018 ( in Chinese )
- 6 Yang Yongqiang, Hau Chung Ma. Microstructure and performance of the  $\text{SiC}$ /stainless composite coating produced by Nd:YAG laser cladding [ J ]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 2000, **A27**( 10 ) 941 ~ 946 ( in Chinese )
- 7 Li Qiang, Lei Tingquan, Meng Qingchang *et al.*. Transmission electron microscopy for microstructural characterization of the laser clad  $\text{Ni-Cr-B-Si-C}$  alloy [ J ]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1999, **A26**( 4 ) 372 ~ 378 ( in Chinese )
- 8 Y. T. Pei, J. H. Ouyang, T. C. Lei. Microstructure of bonding zones in laser-clad Ni-alloy-based composite coatings reinforced with various ceramic powders [ J ]. *Metall. Trans. A*, 1996, **27A** 391 ~ 400