

文章编号: 0258-7025(2002)Supplement-0519-03

稀土对激光熔覆镍基金属陶瓷复合层组织及耐蚀性的影响*

潘应君 李安敏 许伯藩

(武汉科技大学材料与冶金学院, 武汉 430081)

提要 利用5 kW CO₂ 激光器分别在低碳钢基体表面熔覆含稀土 La₂O₃ 和 CeO₂ 的镍基 TiC 金属陶瓷复合层, 研究了不同含量的 La₂O₃ 和 CeO₂ 对激光熔覆镍基金属陶瓷复合层组织及性能的影响。研究表明, 在镍基金属陶瓷复合层中加入一定量的稀土氧化物 La₂O₃ 和 CeO₂ 均可有效改善熔覆复合层的组织及性能, 减少复合层中的裂纹、孔洞、夹杂; 加速复合层中 TiC 颗粒的溶解和改善 TiC 颗粒的形状变化, 成为较为光滑的表面形状, 同时, 熔覆复合层的组织及硬度更加均匀。

关键词 激光熔覆, 稀土, 金属陶瓷

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

Effects of RE on Ni-based Metal-ceramic Coatings by Laser Cladding

PAN Ying-jun LI An-min XIU Bo-fan

Department of Material and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081

Abstract The Ni-based metal-ceramic coatings on the surface of mild steel were cladded by a high power CO₂ laser. The effects of rare-earth oxide La₂O₃ and CeO₂ on microstructure and properties of Ni-based metal-ceramic coatings were investigated. The result shows that the microstructure and property of clad coatings with RE-oxide were balanced and better compared with the coatings without RE-oxide, the crackle, hole and entrapment in the coatings were reduced and TiC particles were slippy.

Key words laser cladding, rare-earth oxide, metal-ceramic

1 引言

疲劳、腐蚀、摩擦和磨损引起的工程构件的失效大多数发生在表面位置, 因此, 人们借助激光技术, 在金属表面熔覆一层金属陶瓷涂层, 使材料表面获得较高的特定的使用性能, 如耐磨、耐蚀和抗氧化等。近20年来, 激光表面改性技术在各方面已取得了长足的进展, 如在喷气发动机轮叶片上涂覆钴基合金、在汽车活塞环上熔覆 Ni-WC 复合涂层等, 均能显著提高耐磨性。但是, 目前激光表面强化技术的推广并未达到人们所期望的效果, 主要原因是激光处理过程中熔覆层质量不易控制, 经常在涂层中出现裂纹等缺陷^[1]。为解决这一难题, 目前大多数

研究集中在激光熔覆层与基材热膨胀系数的匹配上进行熔覆材料的选择及成分设计。一般认为, 为防止涂层开裂和剥落, 涂层和基材的热膨胀系数应满足同一性原则, 即二者应尽可能接近。一些文献研究激光熔覆陶瓷/金属界面区的精细结构时, 也提出了陶瓷与金属的相容性准则, 即选择陶瓷与金属间能够发生化学反应的陶瓷与金属材料、反应生成物要与金属或原陶瓷相间有较好的相容性, 即相似的晶体结构和相近的晶格常数等^[2]。

我们知道, 稀土元素在钢铁冶金中有重要的作用。由于稀土元素电负性很低, 具有特殊的化学活性, 同时, 稀土元素对渗入元素有较强的吸附能力, 因此加入稀土可以不同程度地改善金属材料的一系列性能, 起到良好的细化晶粒、净化组织及变质作用。本试验的目的就是希望利用稀土元素的优良性能, 在激光熔覆镍基金属陶瓷复合涂层过程中加入

* 武汉科技大学高温陶瓷与耐火材料省重点实验室资助课题。

一定量的稀土元素,改善金属陶瓷涂层的组织结构,提高复合涂层抗开裂的能力。

2 试验材料及方法

2.1 原材料

基体材料选用 A3 钢,将试样加工成 $40\text{ mm} \times 18\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 规格尺寸。涂层金属合金为镍基合金(Ni60),粒度为 150/320 目,组成如表 1 所示。陶瓷材料选用 TiC 粉,粒度为 325 目。稀土氧化物分别为 CeO_2 和 La_2O_3 (纯度不小于 99.95%)。金属陶瓷的配比组成为 80% Ni + 20% TiC (wt.-%)。试验中稀土氧化物的加入量分别为 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.8% 和 1.0% 五个级别。

表 1 Ni 基合金的成分

Table 1 Composition of Ni-based alloy

Elements	Cr	B	Si	C	Fe	Ni
Composition (wt.-%)	15.8	3.0	3.9	0.9	11.2	rest

2.2 试验方法

金属陶瓷成分配制好后,充分研磨均匀,采用特殊粘结剂调成糊状预涂覆在试样表面,预涂厚度为 1.5~2.0 mm,干燥后将预涂层磨至 1 mm 待用。

试样在 5 kW 的 TJ-HL5000 横流 CO_2 激光器上进行激光熔覆试验,试样预热至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,激光熔覆过程中采用 N_2 保护。光斑直径 5 mm,扫描速度 180 mm/min。

试验中分别对各试样进行显微硬度测定(试验力 250 gf),并通过光学显微镜和 S-570 扫描电镜对金属陶瓷复合涂层进行观察和分析。用 X 射线衍射分析仪对熔覆层的物相结构进行分析。用线切割机将熔覆层切下后浸泡于 $1\text{MH}_2\text{SO}_4$ 溶液中进行腐蚀试验。

3 试验结果及分析

3.1 稀土对熔覆层的显微组织的影响

用 SEM 对激光熔覆金属陶瓷复合涂层的显微组织进行了观察,结果表明,加入稀土氧化物后,熔覆层中的气孔、夹杂、裂纹明显减少,涂层与基体结合较好。同时,熔覆层的显微组织得到了明显的改善,涂层致密,复合层中的 TiC 陶瓷相分布较为均匀,组织得到了细化。图 1 为不含稀土及分别加入 0.4% CeO_2 和 0.4% La_2O_3 的激光熔覆层的显微组织对照。



图 1 稀土对激光熔覆层显微组织的影响。(a) 0% Re; (b) 加入 0.4% CeO_2 ; (c) 加入 0.4% La_2O_3

Fig. 1 SEM micrographs of clad coatings with (a) 0% Re; (b) 4% CeO_2 ; (c) 0.4% La_2O_3

不加稀土氧化物时,熔覆层主要由粗大的树枝晶和枝间共晶组织组成,大小不规则的块状硬质相不均匀分布在枝晶基体之间。而少量稀土氧化物加入后,显著细化了熔覆层的枝晶组织,硬质相呈细小颗粒状分布在枝晶基体间,组织变得更加均匀致密。此外,由于稀土元素能促使熔体的流动,致使陶瓷相粒子扩散到金属基体中,与基体发生合金化反应,生成金属间化合物,使界面结合性变好,同时,稀土的净化作用也可以减少熔覆层中的气孔和夹杂^[3]。

3.2 激光熔覆层的物相结构分析

熔覆层的 X 射线衍射谱图见图 2。结果表明:

不加稀土时,熔覆层主要由 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$, Ni_3B , $(\text{FeNi})_{23}\text{C}_6$, TiC 等相组成。随着 CeO_2 和 La_2O_3 的加入,激光熔覆复合层中除有上述相组成外,还形成了 LaCrO_4 , CeNi_2 , LaNi_3 , NiLa_2O_4 , La_3BO_6 等新的化合物相。稀土氧化物的加入使熔覆层中元素的扩散和运动减弱,不仅使加入固溶体中固溶元素数量的减少,而且使固溶体的晶格常数减小。

3.3 稀土对激光熔覆层显微硬度的影响

图 3 为不同 CeO_2 和 La_2O_3 加入量时复合熔覆层的显微硬度值。结果表明, CeO_2 和 La_2O_3 的加入

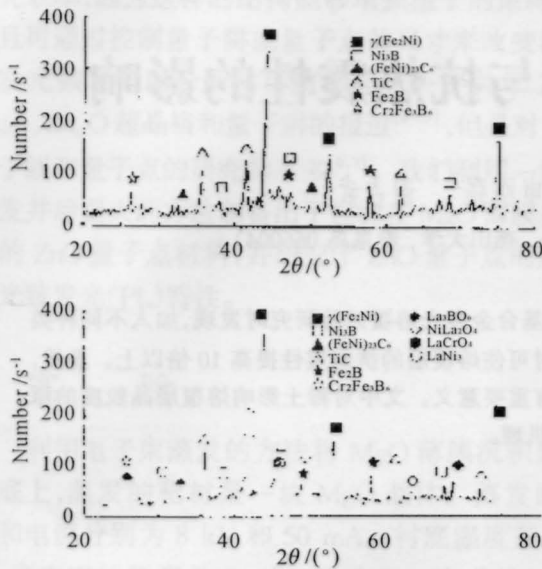


图2 熔覆层的X射线衍射谱图. (a) 0% Re; (b) 0.4% La₂O₃

Fig.2 The X-ray diffraction graph at clad coatings with (a) 0% Re; (b) 0.4% La₂O₃

对激光熔覆金属陶瓷复合层的显微硬度都有一定的提高,并且熔覆层不同区域的显微硬度变得较为均匀。试验结果还表明,CeO₂ 和 La₂O₃ 的加入量对显微硬度的提高有一最佳值,加入量不足或过高,其提高显微硬度的作用都较为有限。在本试验条件下,CeO₂ 和 La₂O₃ 的加入量为 0.4% 时,熔覆层的显微硬度最高,并且均匀性较好。同时,激光熔覆层中出现含稀土化合物的硬质相,对提高熔覆层的显微硬度也起到了一定的作用。

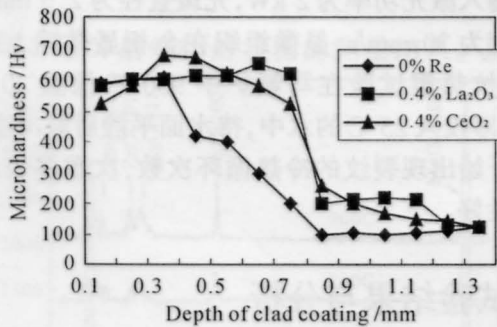


图3 稀土激光熔覆层显微硬度的影响

Fig.3 Effect of Re on microhardness of clad coatings

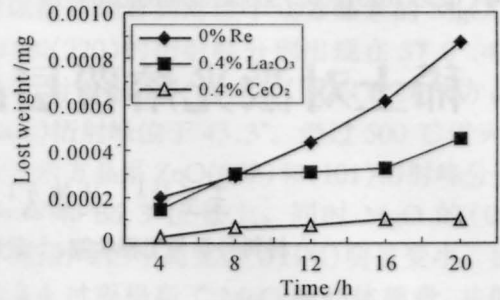


图4 稀土对激光熔覆层耐蚀性的影响

Fig.4 Effect of Re on anticorrosion of clad coatings

3.4 激光熔覆层的耐蚀性研究

对比研究了不加稀土和分别加入 0.4% CeO₂ 和 0.4% La₂O₃ 的耐蚀性,如图4所示。试验结果表明,不加稀土时,熔覆层的耐蚀性较差,而加入稀土氧化物后,熔覆层的耐蚀性有显著的提高,特别是加入 0.4% CeO₂ 后,熔覆层抗硫酸腐蚀的能力极强,耐蚀性提高了3倍以上。熔覆层耐蚀性提高主要是由于加入稀土氧化物后熔覆层组织改善、晶粒细化以及熔覆层中各种缺陷减少的结果。

4 结 论

- 1) 稀土可以细化和改善激光熔覆层的显微组织,熔覆层中的气孔、夹杂、裂纹明显减少,涂层与基体结合较好,硬质相的颗粒形状得到了改善并且在熔覆层中均匀分布。
- 2) 加入适量的稀土氧化物使熔覆层的显微硬度得到了提高,同时熔覆层的硬度值较为均匀。
- 3) 加入适量的稀土氧化物后,激光熔覆层的耐蚀性得到了显著的提高。

参 考 文 献

- 1 K. L. Wang, Q. B. Zhang, M. L. Sun *et al.*. Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements. *Corros. Sci.*, 2001, 43:255~267
- 2 胡木林,谢长生,王爱华. 激光熔覆材料相容性的研究进展. *金属热处理*, 2001,(1):1~8
- 3 王昆林,张庆波,魏兴国. La₂O₃对 Ni 基金属激光熔覆层组织和耐磨性的影响. *清华大学学报(自然科学版)*, 1999, 39(8):5~8