

文章编号: 0258-7025(2003)09-0855-04

氮化硅/石墨激光合金化涂层的组织结构 与性能研究

王黎钦¹, 应丽霞¹, 张三川², 齐毓霖¹

(¹ 哈尔滨工业大学机电工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001; ² 郑州大学机械工程系, 河南 郑州 450052)

摘要 为获得金属表面特别是高副接触金属表面含自润滑特性且具有高硬度耐磨特性的功能材料,研究了 45# 钢表面激光合金化氮化硅/石墨复合涂层的工艺方法、组织特征、界面形态及其形成机制,利用光学显微镜、扫描电镜和 X 射线能谱对所形成合金化层的元素分布和含量进行了分析,并对试样硬度进行了测定。结果表明,合金化层中元素 Fe、Co、Si、C 分布均匀;C 含量达到了 15.69%,大部分以石墨的形式存在,具有一定的自润滑性能;但在形成合金化层的温度条件下,氮化硅分解严重;合金化层硬度提高的主要原因是 Si-Fe、Co-Fe 固溶体的强化作用及高碳马氏体的生成和高硬度碳化物的存在。

关键词 激光技术;激光合金化;氮化硅;石墨;自润滑

中图分类号 TN 249;TH 117.2⁺1 **文献标识码** A

Microstructure and Performance of Laser Alloying Si₃N₄/Graphite Composite Coating

WANG Li-qin¹, YING Li-xia¹, ZHANG San-chuan², QI Yu-lin¹

(¹ School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Helongjiang 150001, China)
(² Department of Mechanical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450052, China)

Abstract In order to obtain the self-lubricating and antiwear composite coating with high hardness for tribological metal surfaces, especially for line—or point-contact surfaces, the technique and microstructure of the laser alloying coating of Si₃N₄/graphite composite materials on 45# carbon steel, and the interface between the coating and substrate are studied. The distribution and content of the elements in the alloyed coating are examined and analyzed with OM, SEM and EDS, and the micro-hardness along the depth is measured. Results show that silicon nitride in the coating decomposes completely during laser scanning, but Fe, Co, Si and C distribute evenly on the cross section and the content of C reaches 15.69%. The existing form of most C is graphite, which has self-lubricating property. At the same time, the surface micro-hardness has been improved by solid solution mechanism of Si-Fe, Co-Fe and martensite.

Key words laser technique; laser alloying; silicon nitride; graphite; self-lubrication

1 引 言

近几年来,为解决高辐射、高真空、高低温和强腐蚀等特殊工况下高副接触机械的润滑问题,固体自润滑复合材料引起了广泛关注。这些复合材料主

要是以金属、非金属或陶瓷为基体组元,添加石墨, MoS₂, PbO, CaF₂ 等润滑组元和一些附加相,采用烧结、热喷涂、电镀、化学镀等方法来制成自润滑整体材料或涂层^[1~3]。

激光熔覆和合金化是新发展起来的表面工程技

收稿日期:2002-05-31;收到修改稿日期:2002-07-08

基金项目:哈尔滨工业大学跨学科交叉性研究基金(HIT. MD2000.10)和 2001 航天科技创新基金资助项目。

作者简介:王黎钦(1964—),男,博士,教授/博士生导师,研究领域为极限工况摩擦学和高性能陶瓷轴承技术。E-mail: lqwang@hope.hit.edu.cn

术,取得了成功的应用^[4~6],形成了耐磨涂层、耐蚀涂层、热障涂层、抗氧化涂层、生物涂层等一个庞大的体系。但激光熔覆/合金化具有自润滑性能的涂层研究较少^[7]。肖荣诗等^[8]用同步送粉法在铸铁表面进行大功率 CO₂ 激光熔覆实验,发现在优化的工艺条件下,可以控制石墨的蒸发,形成无气孔和裂纹的熔覆层。王华明等^[9]对球墨铸铁激光表面重熔/快速凝固组织进行热处理,成功地制得了既含快速凝固共晶渗碳体,又含弥散石墨的新型多相铁基耐磨材料。可见,在激光照射下,润滑相石墨可以存在。而对于航天、国防领域大量极限苛刻工况下工作的轴承、齿轮和密封等,如果能够在表面熔覆或合金化含石墨, PbO, BN, CaF₂ 等润滑相的复合材料且保持其足够的硬度和耐磨性,将大大提高系统关键零部件润滑的可靠性。本文在 45# 钢表面激光合金化 Si₃N₄/石墨复合涂层,利用光学显微镜、扫描电镜(SEM)和 X 射线能谱(EDS)分析方法,对合金化层及界面组织结构与性能进行了研究。

2 实验方法

基底材料选用 45# 钢,其表面经磨削加工。将粒径介于 1~2 μm 的氮化硅、石墨、钴和氧化钇微粉按一定比例混合均匀,然后用粘结剂将其调为膏状,均匀涂覆于经乙醇、丙酮清洗过的 45# 钢基材表面,涂层厚度 0.3~0.4 mm,在 100℃ 左右烘干待用。

激光处理采用横流 CO₂ 激光器,最大输出功率为 5 kW,光束模式为多模,工作台为 SIEMENS 数控机床。采用激光单道扫描,使用激光功率 2~2.5 kW,扫描速度 2.4~8 mm/s,光斑直径 5 mm。激光扫描过程中侧吹氩气,防止氧化及产生的烟尘和飞溅物污染激光器镜片。

采用交叉实验,对含石墨 5%~15%,氮化硅 45%~60% 的配方,在变化的激光功率和扫描速度下进行大批交叉实验方案,得出了质量比较好的涂层。激光处理过的试样用线切割机沿横断面切开,制备成断面金相试样,经硝酸酒精溶液腐蚀后,在奥林巴斯 BX600M 金相系统显微镜下观察、采集金相显微组织照片。

3 实验结果分析与讨论

3.1 表面形貌及显微组织分析

图 1 是试样 92b 在激光功率较大情况下合金化

层的表面原始形貌照片,可见其表面粘附有烧损的复合粉残渣,但整体上外观连续、无裂纹,亮色的基底上面点缀着黑色的小斑点。这些复合粉残渣是由于预置复合粉粒径小,比表面积大,在强激光的照射下吸收较多的能量,一部分和熔化的基体形成合金化层,一部分燃烧或蒸发留下的。又由于石墨活性大,熔进基体的部分可能在冷却过程中向上溢出,在表面留下黑色的小斑点,或蒸发后留下孔洞,使表面看起来不光滑,甚至不均匀。激光能量密度越大,这种倾向越明显。

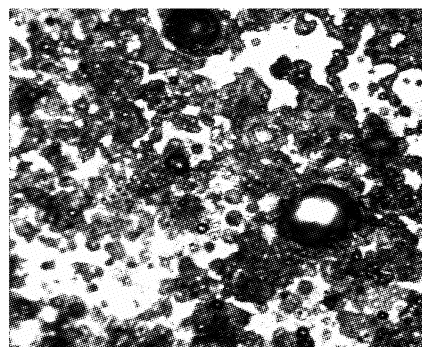


图 1 合金化后的表面形貌

Fig. 1 Alloyed surface feature

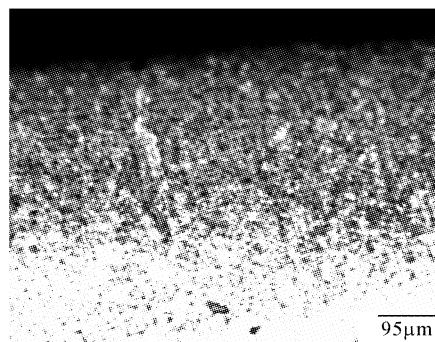


图 2 合金化层过渡界面

Fig. 2 Interface of the alloyed coating

在高能量激光作用下,通过熔池内熔体的对流搅拌和合金元素的短程扩散,互溶在一起的合金化层与基体的交界面粗糙不平,这使得合金化层与基体间的结合牢固而紧密,如图 2 所示。并可见断面显微组织很均匀,界面没有不连续。图 3 表明,白色的条状枝晶间明显包裹着较大颗粒的圆形黑色斑点,可能是石墨,条状晶体成簇状或团状分布。由于合金化层较薄,整个熔池没有大的温度梯度,晶体没有明显的取向生长方向。

3.2 X 射线能谱物相分析

图 4 是试样 92b 的高倍扫描电镜照片,对其典

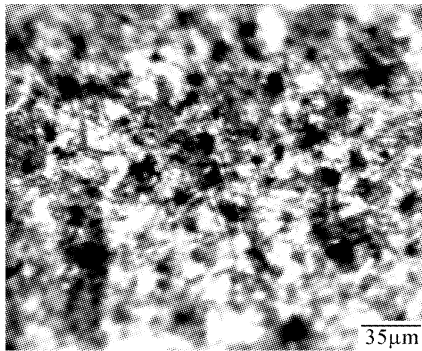


图3 合金化层显微组织

Fig. 3 Microstructure of alloyed coating

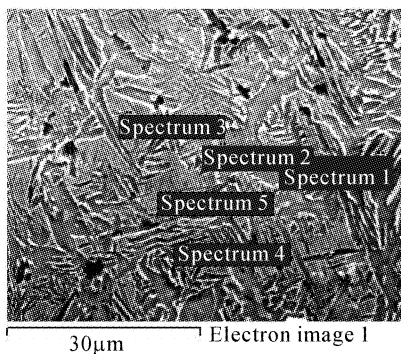


图4 合金化层扫描电镜照片

Fig. 4 SEM of alloyed coating

型特征点进行 X 射线能谱分析,各探测点元素含量的重量百分比如表 1 所示。结果表明,合金化层内探测点 Fe 元素含量高,说明由于激光能量密度较大,基体表面完全熔化; C 含量最大达到了 15.69%,其来源主要是表面预涂层中渗进、溶解的石墨。Fe 与 C 在液态互溶,会形成 Fe-C 固溶体,而且石墨在高温下还会与 Fe 等发生化学反应,生成 FeC, Fe₃C 等化合物。另一方面,石墨在高温下会发生同素异构转变,如高温高压下会变成金刚石^[10],但在本实验中,虽熔池中有较高的温度,但压力不大,再者石墨具有良好的热稳定性,能耐高温和急冷急热的温度变化,所以,在激光合金化的过程中,除发生化学反应外,大部分的 C 还是以石墨的形式存在。

其次含量高的是 Co,参考预置涂层的成分配比,Co 只合金化了一部分,烧损较为严重,大部分以残渣的形式附着在表面。原复合粉涂层中含有较大比例的 Si₃N₄ 陶瓷粉,有望使其以硬质相的形式存在于合金化层中,充分发挥氮化硅陶瓷的优异性能,提高激光改性层的硬度和耐磨性,以及改善其他摩擦学性能。但对探测点的成分检测发现,合金化层

中已没有 N 存在,这是因为熔覆过程中激光能量很难控制,温度超过 Si₃N₄ 分解温度,没有 N₂ 气保护,分解后 N 逸出,合金化层中只留下了 Si 元素。Si 在 Fe 中的溶解度大,会形成 Si-Fe 固溶体。此外,Co 和 Fe 也会形成固溶体组织,这些固溶体会显著提高合金化层的硬度和强度。

表 1 合金化层不同位置的元素含量 (wt.-%)

Table 1 Content of elements on different points (wt.-%)

Spectrum	C	O	Si	Fe	Co	Total
Spectrum 1	12.12	—	1.79	80.84	5.24	100.00
Spectrum 2	9.08	—	3.02	82.50	5.40	100.00
Spectrum 3	11.87	2.89	1.82	78.22	5.20	100.00
Spectrum 4	15.69	3.37	1.63	74.75	4.56	100.00
Spectrum 5	12.30	—	1.75	80.68	5.27	100.00
Max.	15.69	3.37	3.02	82.50	5.40	—
Min.	9.08	2.89	1.63	74.75	4.56	—

用 EDS 对合金化层元素的分布均匀性进行检查。图 5(b)~(e)分别是微区图 5(a)的元素面分布图。从这些图中可看到 Fe, Si 元素的含量高,分布也最均匀,而 C 有聚集状分布的趋势,但图 3 中的黑色圆形斑点不单纯是石墨,只是石墨含量比较高。在整个合金化层中,都弥散分布着超细石墨相,在润滑不良或干摩擦条件下具有一定的润滑性能。

3.3 显微硬度测试

用 HXD-1000 显微硬度仪在载荷 300 g,保时 15 s 的条件下测定试样硬度,如图 6 所示。由于激光处理后出现了合金化层、热影响区和基体三个不同的组织结构区,硬度从表到里越来越低,各个区域的硬度均匀过渡,避免了应力集中。其中合金化层硬度达到 Hv530,大约是基体硬度的 3 倍。硬度提高的主要原因是硬度高的碳化物和高 C 马氏体的分布,同时还有 Si-Fe, Co-Fe 固溶体的强化作用。由于氮化硅的分解,合金化层硬度没有达到预期高度,其原因可能是由于石墨的加入,成疏松软相存在,导致硬度不是太高,特别是石墨软相上的点,硬度更小。硬度介于 Hv300~400 的是热影响区组织,该区域在激光合金化过程中被加热到奥氏体温度以上、熔点以下的较高温度,在随后靠基体的散热而快速的冷却过程中,也有部分奥氏体转变成马氏体组织。热影响区以下的基体组织离自由表面较远,在激光处理过程中起着传导热量的作用,其温度低于相变点,组织形态未发生变化,仍保持 45# 钢典型的珠光体和铁素体的原始组织状态,硬度在 Hv200 左右。

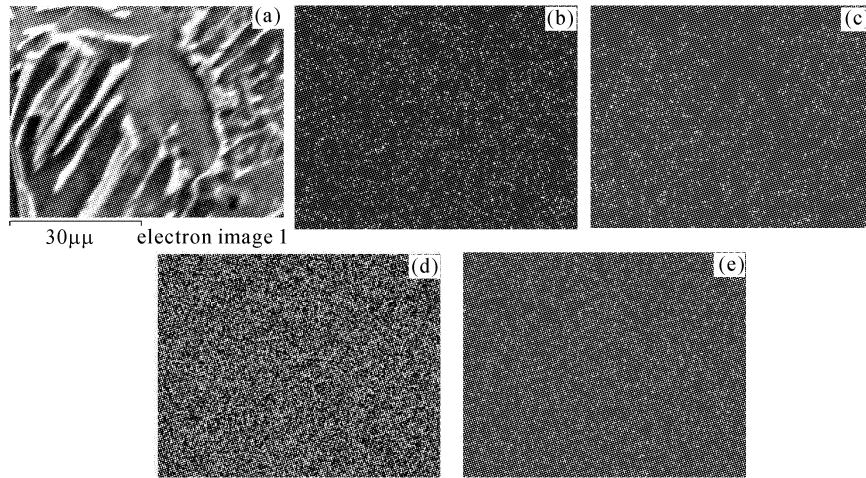


图 5 合金化层微区元素的面分布

(a) 微区扫描电镜照片; (b) Si 元素分布; (c) C 元素分布; (d) Fe 元素分布; (e) Co 元素分布

Fig. 5 Elements distribution on the alloyed coating

(a) SEM of the micro-region; (b) element Si; (c) element C; (d) element Fe; (e) element Co

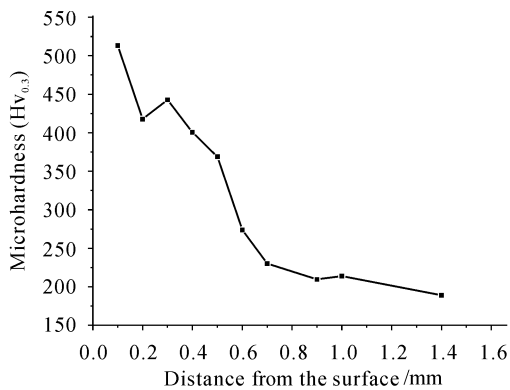


图 6 合金化层显微硬度的分布

Fig. 6 Microhardness of the alloyed coating

参 考 文 献

- Lü Jinjun, Zhang Guowei, Ouyang Jinlin. Development survey of high temperature self-lubrication coatings prepared by plasma spraying [J]. *Tribology* (摩擦学报), 1995, **15**(2):184~192 (in Chinese)
- Yan Fengyuan, Zhang Xushou, Xue Qunji *et al.*. A new type of antifriction and antiwear electrodeposited composite coating [J]. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 1994, **8**(6):573~576 (in Chinese)
- Huiwen Liu, Qunji Xue. The tribological properties of TZP-graphite self-lubricating ceramics [J]. *Wear*, 1996, **198**:143~149
- J. Kelly, K. Nagarathnam, J. Mazumder. Laser cladding of cast aluminum-silicon alloys for improved dry sliding wear resistance [J]. *Journal of Laser Applications*, 1998, **10**(2):45~54
- Zhang Song, Kang Yuping, Zhu Jingpu *et al.*. Application of laser cladding to air-blower vane [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1995, **A22**(5):395~400 (in Chinese)
- Sun Ronglu, Guo Lixin, Dong Shangli *et al.*. Study on microstructure of laser clad NiCrBSi-TiC coating on the surface of titanium alloy [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 2001, **A28**(3):275~278 (in Chinese)
- Ming-chang Jeng, Yung-Liang Song. Wear behaviour of solid lubricants Ag and BaF₂-CaF₂ obtained by laser surface cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1993, **57**(2-3):145~150
- Xiao Rongshi, Yang Xiao, Chen Kai *et al.*. Investigation on CO₂ laser cladding process of cast Iron with synchronous power feeding [J]. *China Surface Engineering* (中国表面工程), 1999, (4):20~24 (in Chinese)
- Wang Huaming, Bergmann H. W.. Heat treating laser melted/rapidly solidified ductile iron for novel tribological materials [J]. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报), 1998, **12**(1):99~101 (in Chinese)
- Li Shixian, Yao Jian, Lin Dinghao. Graphite [M]. Beijing: Press of Chemical Industry, 1991 (in Chinese)