

文章编号: 0258-7025(2008)01-0147-04

激光熔覆制备 SiC/Ni 基复合涂层 及其耐冲蚀性能

徐 斌 楼白杨 白万金 董 刚

(浙江工业大学材料表面工程研究所, 机械制造及自动化教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要 采用激光熔覆技术在 45[#] 钢表面分别制备了 Ni60A 涂层及 SiC/Ni60A 复合涂层。采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)仪对涂层进行了显微组织和物相分析,并测试了熔覆层的显微硬度和耐冲蚀磨损性能。结果表明,在激光作用下,SiC 由于具有较小的生成热容易溶解在合金涂层中。熔覆层的物相主要由 γ (Ni-Cr-Fe) 固溶体及 Fe_7C_3 , $\text{Fe}_{0.79}\text{C}_{0.12}\text{Si}_{0.09}$ 等化合物组成。在固溶强化、第二相强化及细晶强化的共同作用下,SiC/Ni60A 涂层的抗冲蚀性能显著提高,涂层的显微硬度也明显增加。

关键词 激光技术;激光熔覆;SiC/Ni 基复合涂层;组织结构;冲蚀

中图分类号 TG 174.44;TG 156.99 **文献标识码** A

Synthesis of SiC/Ni Composite Coatings by Laser Cladding and Property of Erosion Resistance

Xu Bin Lou Baiyang Bai Wanjin Dong Gang

(Key Laboratory of Mechanical Manufacturing and Automation, Ministry of Education, Institute of Material and Surface Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China)

Abstract Ni60A and SiC/Ni60A coatings had been synthesized by laser cladding on 45[#] steel substrate. Optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD) were used to analyse the microstructure and metallographic. The microhardness and erosion resistance performance had also been investigated. Results reveal that SiC can easily be dissolved in alloy coatings due to its low heat of formation. The phase of coatings is mainly composed of γ (Ni-Cr-Fe) solid solution, Fe_7C_3 and $\text{Fe}_{0.79}\text{C}_{0.12}\text{Si}_{0.09}$. As the coaction of solution strengthening, second-phase strengthening and fine-crystal strengthening, the erosion performance of SiC/Ni60A composite coatings has been significantly increased and the microhardness has also been evidently raised.

Key words laser technique; laser cladding; SiC/Ni composite coatings; microstructure; erosion

1 引言

激光熔覆是通过在基材表面添加熔覆材料,并利用高能密度的激光束使之与基材表面薄层熔凝在一起的一种方法。由于陶瓷材料具有高耐磨、耐蚀、耐热等突出优点,因此,在普通碳钢表面激光熔覆一层金属陶瓷涂层具有广阔的应用前景,国内外的专家学者在这方面做了大量的研究工作^[1~5]。然而,有关激光熔覆 SiC/Ni 基复合涂层及其耐冲蚀性能方面的研究报道非常少。SiC 具有高熔点(2500 °C)、高硬度(2700 kg/mm²)等特点,且价格低廉,因此以

SiC 作为增强相极具吸引力。本文采用大功率激光器在 45[#] 钢表面激光熔覆制备了 SiC/Ni 基复合涂层,并对熔覆层的微观组织结构、形成机制及熔覆层的耐冲蚀性能等方面进行了研究探讨。

2 实验与方法

激光熔覆基材采用厂家供货态 45[#] 钢,并将其机械加工成 15 mm × 20 mm × 40 mm 的金属试样块,试样表面进行打磨、除油、除锈处理。涂层材料采用 SiC 和镍基自熔合金的混合粉末,SiC 采用粒

收稿日期:2007-03-19;收到修改稿日期:2007-06-27

作者简介:徐 斌(1978—),男,浙江人,助理研究员,主要研究方向为材料加工工程。E-mail:jddang@zjut.edu.cn

导师简介:楼白杨(1958—),女,浙江人,教授,博士生导师,目前研究方向为材料加工工程。E-mail:lby00518@163.com

度为-325目的高纯颗粒状粉末;镍基自熔合金采用颗粒粒度为-140~+320目的Ni60A粉末,其化学成分如表1所示。

将体积分数为25%的SiC与75%的Ni60A用

表1 Ni60A合金粉末成分
Table 1 Composition of Ni60A alloy

Element	Cr	B	Si	C	Fe	Ni
Mass fraction /%	15.0~20.0	3.0~4.5	3.5~5.5	0.5~1.1	<5.0	Bal

预置好的试样块在GFT-IVB型7 kW CO₂横流激光多功能加工系统上进行熔覆。激光熔覆采用宽带积分镜,3 kW的输出功率,2 mm×10 mm的矩形光斑,180 mm/min的扫描速度,为防止氧化,熔覆时连续通氩气进行保护。

激光熔覆后,将试样切割成5 mm×5 mm×15 mm的试样块,用金刚石抛光膏抛光,浸蚀后进行组织观察。采用ThermoARL X'trA型X射线衍射仪(XRD)进行熔覆层的物相分析。用HDX-1000数字显微硬度计测量显微硬度。

3 结果与分析

3.1 熔覆层的显微组织

图1所示为Ni60A+25% SiC涂层显微组织形貌,其中(a),(b)分别为涂层底部和中部的晶相组织形貌;(c)为涂层上部扫描电镜(SEM)图像,(d)为上部组织的局部放大扫描电镜图像。在试样横截面上由表及里可分为熔覆层、结合区、热影响区和基体。热影响区为板条马氏体,这是因为熔池底部的

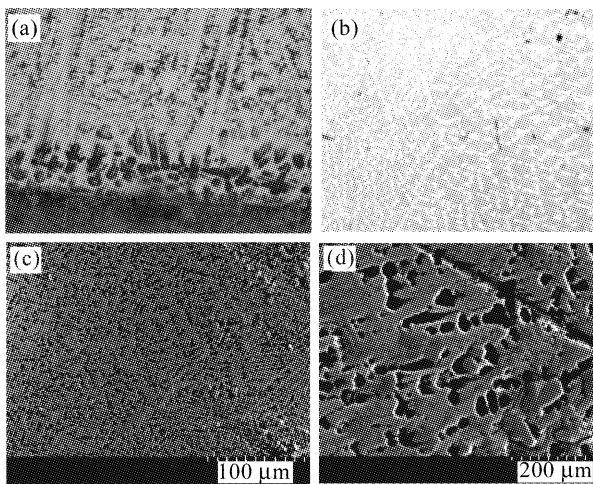


图1 Ni60A+25%SiC涂层显微组织形貌

(a) 底部;(b) 中部;(c) 上部;(d) 上部局部放大

Fig. 1 Micrograph of (a) lower (OM 600×), (b) middle (OM 400×), (c) upper (SEM 400×) zone and (d) partial enlarged detail of upper zone (SEM 2000×) in the clad layer of Ni60A+25% SiC

行星式高能球磨机在转速200 r/min条件下,在玛瑙罐中球磨10 h均匀混合。用自制的有机粘结剂将其调成糊状,并均匀涂覆在基体表面上,涂覆层厚度为1 mm。然后将试样置于烘箱中,在150 °C下烘烤2 h。

基体温度高于临界点Ac₃,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。根据激光淬火的特征,在离界面稍远的区域马氏体相变转化不充分,其组织为马氏体和45#钢基体原始组织的混合体^[6,7]。涂层底部(图1(a))呈典型定向快速凝固特征,其组织为逆热流生长的柱状树枝晶。涂层的中部(图1(b))和上部(图1(c))均为细小的树枝晶组织,但树枝晶不再定向生长,枝晶间为共晶组织。这是因为激光熔覆过程中其凝固组织形态主要由熔体中存在的温度梯度G和凝固速度V_s决定^[2]。熔池底部温度梯度G最大,凝固速度V_s→0,G/V_s→∞,此时固液界面的生长以平面的方式进行。随着熔池底部与基体间距离的增加G/V_s迅速减小,平界面失去原有的稳定,晶粒前沿沿逆热流方向向熔池择优生长,当树枝晶轴与界面斜交的晶粒长大到一定程度后,遇到相邻晶粒的阻碍不能继续生长,只剩下晶轴垂直于界面的晶粒继续定向地向液体合金中长大,从而获得定向凝固的柱状枝晶组织。到熔池中上部时G/V_s进一步减小,结晶速度逐渐增大,于是组织又变成枝晶形态的领先相与枝晶间共晶的生长形态。在熔覆层的上部G/V_s很小,且由于熔池中存在强烈的对流作用,枝晶的生长方向比较杂乱。

3.2 熔覆层物相分析

SiC/Ni60A熔覆层的X射线衍射图如图2所示

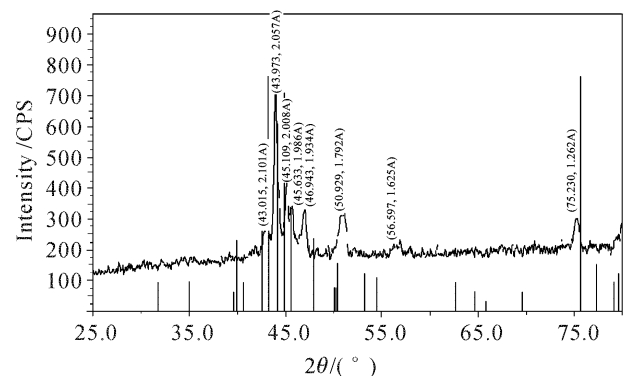


图2 Ni60A+25%SiC激光熔覆层X射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of the Ni60A+25%SiC clad layer

示。特征谱线分析表明,熔覆层的物相主要由 γ (Ni-Cr-Fe) 固溶体及 Fe_7C_3 , $\text{Fe}_{0.79}\text{C}_{0.12}\text{Si}_{0.09}$ 等化合物组成。这些化合物存在于枝晶间的共晶体中。其他的相很难分辨出来,这是因为激光熔覆的非平衡性质引起的过饱和固溶、晶格畸变等使得涂层中一些相的主要衍射峰对应的面间距非常接近,甚至重合,使物相分辨困难^[8]。

从 X 射线衍射分析图谱中并未发现 SiC 颗粒的存在,即加入的 SiC 在激光熔覆过程中全部溶解或分解,在冷却过程中也没有 SiC 析出,这与斯松华等^[6]报道的结果相同。SiC 由于具有较小的生成热容易溶解在合金涂层中。在激光作用下 SiC 分解出的 Si 和 C 一部分固溶在 γ 固溶体中,一部分生成 Fe_7C_3 , $\text{Fe}_{0.79}\text{C}_{0.12}\text{Si}_{0.09}$ 等化合物。即在熔覆层的 Ni 基自熔合金中加入 SiC 陶瓷颗粒并不是以 SiC 粒子的形式来强化合金涂层,而是通过 SiC 分解的 Si 和 C 来增强对合金涂层的固溶强化作用,以及形成更多的化合物硬质相来增强对涂层的第二相强化作用。 γ 相以枝晶组织的形式存在,枝干固溶了 Cr, Fe, Si 等元素。由于这些元素与 Ni 在晶格尺寸,晶体结构上存在较大差异,起到较好的固溶强化作用^[9]。

3.3 熔覆层显微硬度分析

分别对 Ni60A 和 Ni60A+25%SiC 涂层进行显微硬度测试,得到各熔覆层从表面到基体的显微硬度分布曲线,如图 3 所示。从图中可以看到,其显微硬度曲线均大致呈阶梯分布,分别对应于熔覆层、过渡区和热影响区。SiC 的加入可以显著提高熔覆层的显微硬度。由物相分析可知,熔覆层中不存在单纯的 SiC 颗粒,因此熔覆层显微硬度的提高,并不是由于 SiC 颗粒增强引起的。加 SiC 后熔覆层显微硬度显著提高,一方面是由于枝晶组织固溶了大量的 Cr, Fe, Si 等元素,起到了较好的固溶强化作用;另一方面是由于熔覆过程中 SiC 分解出的 Si 和 C 促

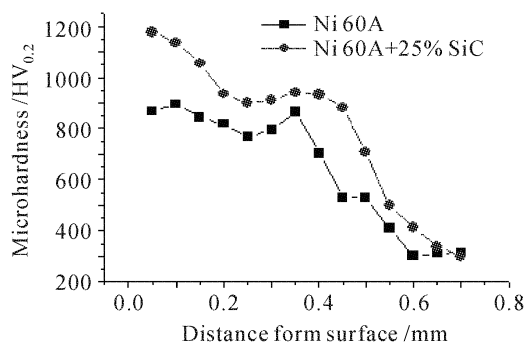


图 3 熔覆层显微硬度分布

Fig. 3 Microhardness of Ni60A and Ni60A/SiC clad layers

进了 C, Si 与 Cr, Fe, Ni 等元素生成更多的细小的化合物增强相,从而对涂层产生第二相强化作用。此外,细晶强化的作用也提高了熔覆层的硬度^[2]。

3.4 熔覆层耐冲蚀性能分析

冲蚀实验在自行改装的冲蚀试验机上进行,可调节冲蚀角度,控制进砂量、砂冲击速度。图 4 为冲蚀试验机示意图。

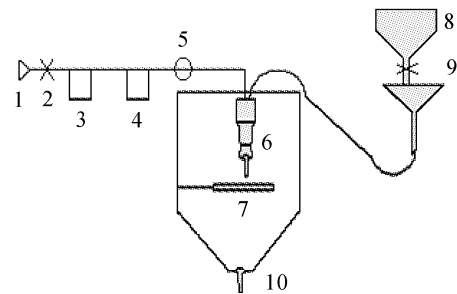


图 4 冲蚀试验机示意图。1: 压缩空气入口; 2: 空气压力调节阀; 3, 4: 空气过滤器; 5: 压力表; 6: 喷枪; 7: 角度调节式载物台; 8: SiC 砂储存器; 9: 砂量控制器; 10: 砂回收口
Fig. 4 Sketch map of erosion resistance test device. 1: compressed air inlet; 2: air pressure regulator; 3, 4: air filter; 5: manometer; 6: ejection gun; 7: angular regulating stage; 8: SiC storage; 9: controller; 10: sand reclaiming outlet

采用失重法衡量材料耐冲蚀性能,对被冲蚀材料实验前后的重量称量后,计算被冲蚀材料的冲蚀率 ϵ 为

$$\epsilon = m/M,$$

式中 ϵ 的单位为 mg/g; m 为样品失重,单位为 mg; M 为 SiC 砂用量,单位为 g。

试样冲蚀前后均浸入丙酮溶液超声波振动 30 min 洗净,吹干后用感量为 10^{-4} 电子天平称量。表 2 是两种熔覆层与 A3 钢的显微硬度、冲蚀率及耐冲蚀性能的比较。表中实验参数分别为 SiC 颗粒平均尺寸 $100 \mu\text{m}$, 砂粒流量密度 8 g/min , 冲蚀速度 24.7 m/s , 冲蚀时间 3 min。

冲蚀砂粒相对熔覆层表面的冲击运动可以分解为平行于表面的切向运动和垂直于表面的法向运动。切向运动对熔覆层产生切削作用,形成凿切唇,在连续冲击作用下凿切唇脱落而失重。法向运动对熔覆层产生正向冲击作用,形成冲击凹坑。挤压出来的材料堆积在凹坑边缘,在砂粒的不断冲击作用下,因反复挤压或剪切断裂而剥落。图 5 为 Ni60A/SiC 熔覆层 30° 冲击角下的冲蚀磨损表面形貌,从图中可以看到一条凿切产生的犁沟,还有一些微凿切的痕迹。

表 2 熔覆层的显微硬度及相对耐冲蚀性能

Table 2 Microhardness and relative erosion resistance of the coatings

Hardness (HV _{0.2})	Erosion angular (30°)		Erosion angular (90°)	
	Erosion rate / (mg/g)	Relative erosion-resistance performance	Erosion rate / (mg/g)	Relative erosion-resistance performance
A3 steel	115	0.251	1	1
Ni60A	760	0.201	1.25	1.09
Ni60A+SiC	1080	0.126	1.99	1.67

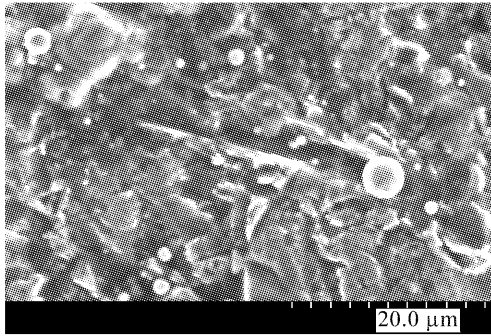


图 5 Ni60A/SiC 熔覆层冲蚀磨损表面形貌

Fig. 5 Surface topography of the Ni60A/SiC clad layer

从表 2 可以看出,两种熔覆层的耐冲蚀性能均优于 A3 钢,尤其是 Ni60A 中加入 SiC 后,在低角冲蚀条件下耐冲蚀性能提高了将近一倍,正向冲击时也提高了 67%。Ni60A 和 Ni60A/SiC 熔覆层抗冲蚀性能提高是因为熔覆层的硬度明显高于 A3 钢,抗凿切和抗冲击能力提高。当加入 SiC 后,熔覆层显微硬度更高,且熔覆过程中生成众多的细小化合物硬质增强相,将对粒子的切削起保护作用,阻碍凿切唇的形成。在高角度冲蚀时,硬质增强相与具有一定塑性变形能力的 Ni 基自熔合金基体,产生某种程度的协调变形,吸收一定量的粒子冲击功,提高熔覆层抗冲蚀能力。

4 结 论

1) 熔覆层不同区域的组织形态由熔体中液相一侧的温度梯度和凝固速度共同决定。熔覆层底部呈典型的快速定向凝固特征,其组织为逆热流生长的柱状树枝晶;熔覆层中部及上部由细小的树枝晶及枝晶间的共晶组成。

2) 熔覆过程中 SiC 由于具有低的生成热容易溶解在合金涂层中。熔覆层的物相主要由 $\gamma(\text{Ni-Cr-Fe})$ 固溶体及 Fe_7C_3 , $\text{Fe}_{0.79}\text{C}_{0.12}\text{Si}_{0.09}$ 等化合物组成。

3) 在固溶强化、第二相强化及细晶强化的共同

作用下, SiC/Ni60A 涂层的抗冲蚀性能显著提高,涂层的显微硬度也明显增加。

参 考 文 献

- Liu Rongxiang, Guo Lixin, Lei Tingquan. Study on interface microstructure and laser re-melting NiCrBSi + TiN coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(2):292~296
刘荣祥,郭立新,雷廷权. 激光重熔 NiCrBSi+TiN 复合涂层及界面组织[J]. 中国激光, 2005, **32**(2):292~296
- Wang Wenli, Chao Mingju, Wang Dongsheng *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of TaC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2):277~282
王文丽,晁明举,王东升等. 原位生成 TaC 颗粒增强镍基激光熔覆层[J]. 中国激光, 2007, **34**(2):277~282
- C. Navas, R. Colaco, J. de Damborenea *et al.*. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**(24):6854~6862
- K. A. Chiang, Y. C. Chen. Microstructure characterization and microscopy analysis of laser cladding Stellite 12 and tungsten carbide [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, **182**(1-3):297~302
- Gao Yali, Wang Cunshan, Yao Man *et al.*. The resistance to wear and corrosion of laser-cladding Al_2O_3 ceramic coating on Mg alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(12):5306~5311
- Si Songhua, Yuan Xiaomin, He Yizhu. Microstructure performance of laser clad Ni-based alloy coating with SiC ceramics particles [J]. *Laser Technology*, 2002, **26**(5):324~326
斯松华,袁晓敏,何宜柱. 激光熔覆 Ni 基 SiC 合金涂层组织与性能的研究[J]. 激光技术, 2002, **26**(5):324~326
- Chao Mingju, Liang Erjun, Zhao Dong. Effect of TiO_2 on the laser cladding layers of Ni-based alloy on 45# steel [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(10):947~952
晁明举,梁二军,赵 栋. TiO_2 对 45# 钢表面激光熔覆镍基合金的影响[J]. 中国激光, 2003, **30**(10):947~952
- Liu Xiubo, Wang Huaming. Study on wear and high-temperature oxidation properties of laser clad metallic silicide composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(8):1143~1149
刘秀波,王华明. TiAl 合金激光熔覆金属硅化物复合材料涂层耐磨性和高温氧化性能研究[J]. 中国激光, 2005, **32**(8):1143~1149
- Chen Huifen, Hu Jingxia, Liu Kejia *et al.*. Structure of laser clad Ni-based alloy coating [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2006, **30**(5):33~35
陈惠芬,胡静霞,刘克家等. 镍合金激光熔覆层的组织结构分析[J]. 机械工程材料, 2006, **30**(5):33~35