

文章编号: 0258-7025(2010)05-1356-05

纳米 SiC 颗粒对激光熔覆 NiFeBSi 合金涂层组织性能的影响

李耀忠 王存山 李婷 姚标

(大连理工大学三束材料改性实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要 采用激光熔覆技术,在 45# 钢基体表面分别制备了 NiFeBSi 合金涂层和 NiFeBSi+质量分数 10% 纳米 SiC 复合涂层。利用 X 射线衍射(XRD)仪、扫描电镜(SEM)、显微硬度、摩擦磨损试验机分别对两种涂层的组成相、微观形貌、显微硬度和摩擦磨损特性进行了分析。结果表明,NiFeBSi 合金涂层主要是由分布于 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 枝晶间的层片状 $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ 共析组织所组成。当质量分数 10% 的纳米 SiC 加入 NiFeBSi 合金涂层时,在 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 枝晶间除分布有 $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ 共析组织外,因在激光熔覆过程中纳米 SiC 颗粒的分解,还形成了多种碳化物。由于多种碳化物的复合增强作用,以及对共析组织的细化作用,有效地提高了 NiFeBSi 合金涂层的硬度和耐磨性能。

关键词 激光技术;激光熔覆;NiFeBSi 合金涂层;纳米 SiC 颗粒

中图分类号 TN249;TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20103705.1356

Influence of Nano-SiC Particle on Microstructure and Properties of Laser Clad NiFeBSi Alloy Coating

Li Yaozhong Wang Cunshan Li Ting Yao Biao

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract NiFeBSi alloy coating and NiFeBSi+mass fraction 10% nano-SiC composite coating were prepared by laser cladding on the 45# steel, respectively. Microstructural characterization of these coatings were analyzed by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), micro-hardness and tribological properties were measured using Vickers micro-hardness tester and wear testing machine. The results show that the microstructure of the NiFeBSi alloy coating is featured with $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ eutectoid structure distributed between the $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ dendrites. When mass fraction 10% nano-SiC was added into the NiFeBSi alloy coating, besides $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ eutectoid structure, four kinds of carbides are also formed between $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ dendrites due to decomposition of SiC particles. The hardness and wear resistance of the NiFeBSi alloy coating are obviously improved due to enhancement of multi-carbide and refinement of $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ eutectoid structure.

Key words laser technique; laser cladding; NiFeBSi alloy coating; nano-SiC particle

1 引 言

纳米材料因其特殊结构和尺寸效应而具有一般材料难以获得的优异性能。因此,激光熔覆纳米涂层和纳米颗粒增强复合涂层已成为近年来相关领域研究的热点课题。张光钧等^[1]采用 CO_2 激光在 45# 钢表面制备镍基纳米 WC/Co 复合熔覆层,纳米碳化物对消除激光搭接熔覆镍基纳米 WC/Co 复合

熔覆层的裂纹和孔洞起到了重要作用。杨尚磊等^[2]采用纳米 Y_2O_3 和 Co 基合金粉末,利用激光表面熔覆技术和堆焊技术在 Ni 基合金基体上制备了纳米 $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 基合金复合涂层,激光熔覆后纳米增强复合涂层的硬度、耐磨性和耐腐蚀性均比原始堆焊显著提高。袁晓敏等^[3]利用 5 kW CO_2 激光器在镍基高温合金表面制备了纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Co}$ 基复合涂层,

收稿日期: 2009-06-08; 收到修改稿日期: 2009-09-07

作者简介: 李耀忠(1982—),男,硕士研究生,主要从事激光改性方面的研究。E-mail: li_yaozhong@hotmail.com

导师简介: 王存山(1963—),男,副教授,主要从事激光改性方面的研究。E-mail: laser@dlut.edu.cn

由于纳米 Al_2O_3 颗粒的弥散强化作用,致使熔覆层的硬度和耐磨性随 Al_2O_3 含量的增加而提高,但当纳米 Al_2O_3 颗粒含量过高时,由于熔覆层中的硬质 Al_2O_3 颗粒发生团聚,所以熔覆层的耐磨性能开始降低。陈长军等^[4]采用激光熔覆纳米 Al_2O_3 颗粒的办法对 ZM5 镁合金进行表面改性处理。由于纳米 Al_2O_3 颗粒的增强作用、固溶强化作用和细晶强化作用,致使熔覆层的硬度和耐磨性较 ZM5 镁合金有很大提高。姚建华等^[5]在 2Cr13 不锈钢表面激光熔覆镍包纳米氧化铝,纳米氧化铝粒子的加入增加了基质金属的成核率,起到了细晶强化以及弥散强化的作用,使得复合涂层的机械性能大幅度提高。

本文采用激光熔覆技术分别在 45# 钢表面制备了 NiFeBSi 合金涂层和 NiFeBSi+质量分数 10% 纳米 SiC 复合涂层。通过对比分析,系统研究了纳米 SiC 颗粒对 NiFeBSi 合金涂层组织、显微硬度和耐磨性的影响。

2 实验材料与过程

选取 45# 钢为基体材料,样品尺寸为 $10\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。选取 NiFeBSi 合金为熔覆层基质材料,纳米 SiC 颗粒为增强相,复合粉体具体化学成分和物理性能如表 1 所示。复合熔覆粉体经球磨机长时间、低速度充分混合后,将其预置于 45# 钢表面(预置层厚约为 0.8 mm)。然后,采用 5 kW 横流 CO_2 激光器进行单道激光熔覆。优化的工艺参数为:激光功率 3.0 kW ,光斑直径 3.0 mm ,扫描速度 6.0 mm/s 。

表 1 复合熔覆粉体的化学成分与物理性能

Table 1 Chemical composition and physical properties of the composite powder used for laser cladding

	Ni	Fe	B	Si	SiC
Composition /mass fraction /%	42.3	42.3	2.7	2.7	10
Particle size / μm	74	74	2.3	74	3×10^{-2}
Mass purity /%	99.80	99.80	99.7	99.0	99.99

采用 XRD-6000 型 X 射线衍射(XRD)仪和 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)分别对熔覆层的物相、组织结构进行分析。利用 DMH-2LS 型努氏硬度计测试熔覆样品的显微硬度,载荷 5 g ,加载时间 15 s 。沿激光熔覆层的横截面由表及里每隔 0.10 mm 测试 3 次,取其算术平均值。摩擦磨损试验是在 CETR UMT-2 型磨损试验机上进行的,采用球盘往复磨损方式。上试样为直径 5 mm 的 GCr15 钢球(HRC55),

下试样为激光熔覆样品。试验中,上试样加载法向载荷为 5 N ,往复滑移距离为 3 mm ,磨损时间为 30 min 。

3 实验结果与讨论

3.1 微观组织

图 1 所示为 NiFeBSi 合金涂层的 X 射线衍射图谱。可见,合金涂层主要是由 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$, FeNi_3 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相构成。此外, Si 元素在激光熔覆过程中除与 B 元素起到渣造作用的同时,部分 Si 还参与合金化过程,致使合金涂层中尚有少量的 Ni_2Si 相形成。

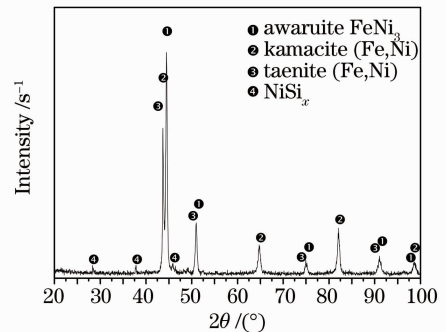


图 1 激光熔覆 NiFeBSi 合金涂层 X 射线衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of laser clad NiFeBSi alloy coating

图 2 所示为激光熔覆 NiFeBSi 合金涂层的 SEM 形貌。在低倍视场下,整个熔覆层与基体之间实现了良好的冶金结合,没有气孔、夹杂等缺陷的存在[图 2(a)]。基于组织形貌特征的差别,整个涂层可大致分为熔覆区(CL)、界面结合区(BZ)、热影响区(HAZ)和基体(substrate)。其中熔覆区主要是由 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 树枝晶组成。但在高倍视场下进一步观察发现,在 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 树枝初晶间尚分布有层片状的 $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ 共析组织[图 2(b)]。基于 Ni-Fe 二元合金相图可知,在激光熔覆快速凝固过程中,液态合金将首先通过匀晶转变结晶出树枝状 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 固溶体组织。当冷却温度降至共析转变温度时,单相 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 固溶体组织将发生共析转变,形成由 $\alpha\text{-Fe} + \text{FeNi}_3$ 构成的共析组织。但由于激光熔覆冷却速度快,致使共析转变不能充分进行,结果在室温下形成了由 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 亚稳相和 $\alpha\text{-Fe} + \text{FeNi}_3$ 共析组织组成的复相组织,其中 $\alpha\text{-Fe} + \text{FeNi}_3$ 共析组织分布于 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 枝晶间,并依附于枝晶臂向外延伸生长。界面结合区是激光重熔和预热基体材料表面,并开始沉积熔覆材料的区域。由于该区域受基体稀释的影响,以及高的温度梯度和低的冷却速率,致使界面结合区呈现出典型

的平面晶生长形态。随着平面晶的生长,由于温度梯度的降低和冷却速度的增加,致使平面晶液固界面前沿出现生长扰动,形成了许多凸起,进而发展成呈定

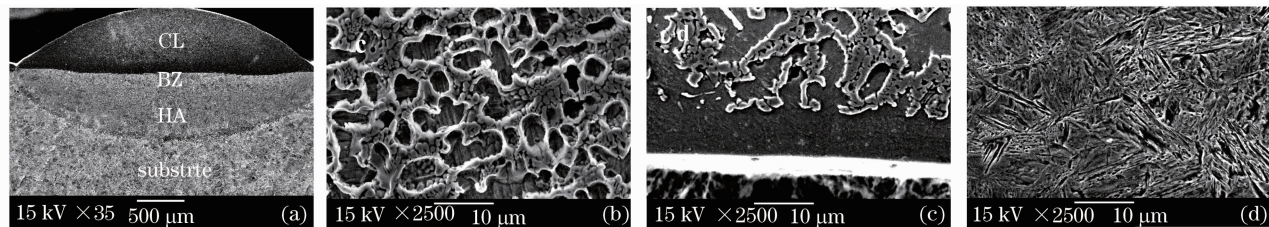


图2 激光熔覆 NiFeBSi 合金涂层 SEM 形貌。(a) 熔覆层宏观组织形貌;(b) 熔覆层;(c) 结合区;(d) 热影响区

Fig. 2 SEM morphology of laser clad NiFeBSi alloy coating. (a) macro-morphology of the coating; (b) cladding layer; (c) bonding zone; (d) heated affected zone

当质量分数 10% 的纳米 SiC 颗粒加入 NiFeBSi 合金涂层中时,除保留 NiFeBSi 合金涂层中原有的 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$, FeNi_3 和 $\alpha\text{-Fe}$ 相外,未发现有 SiC 相存在,取而代之的是出现了 NiC_x , Fe_3C , Fe_7C_3 和 $(\text{Fe}, \text{Ni})_{23}\text{C}_6$ 4 种新相(图 3)。基于密度泛函理论(DFT)可知, SiC 中 Si 的 3p 电子和 C 的 2s, 2p 电子所成的键能高于 Ni, Fe 的 3d 电子与 C 的 2s, 2p 电子所成的键能,为紧束缚高能,加之其高的表面活性。因此,在激光束作用下 SiC 相将趋于分解,进而与 Fe, Ni 形成键能较低的碳化物^[6~9]。在扫描电镜下对该复合涂层作进一步组织观察发现,其仍保持 NiFeBSi 合金涂层的组织形貌特征,但有所不同的是枝晶间共析组织更加致密、细小,这可能与枝晶间多种碳化物的析出,有效地阻碍了共析组织生长有关(图 4)。

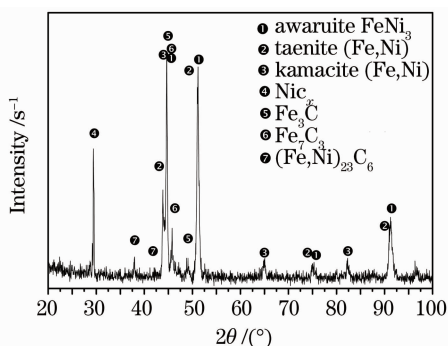


图3 激光熔覆 NiFeBSi+质量分数 10% SiC 涂层 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of laser clad NiFeBSi+ mass fraction 10% SiC composite coating

向生长的 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 树枝晶[图 2(c)]。而与界面结合区相邻的热影响区,因其受热温度高于奥氏体相变温度,快速冷却后形成了细小的马氏体组织[图 2(d)]。

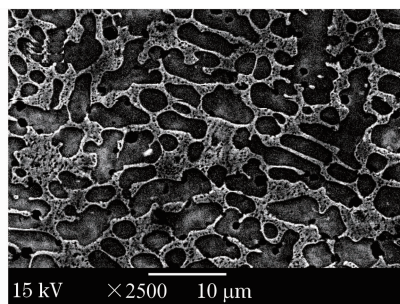


图4 激光熔覆 NiFeBSi+质量分数 10% SiC 涂层 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology of laser clad NiFeBSi+ mass fraction 10% SiC composite coating

3.2 显微硬度

图 5 所示为激光熔覆 NiFeBSi 和 NiFeBSi+质量分数 10% SiC 涂层的显微硬度沿层深分布曲线。可见,分别与熔覆区、界面结合区、热影响区和基体相对应,两种涂层的显微硬度沿层深皆呈明显的阶梯状分布,其中熔覆区具有最高的平均硬度值,且因熔覆区表面过冷度相对较低,凝固后晶粒较为粗大,致使熔覆区的最高硬度位于距表面一定深度的亚表面微区;在界面结合区,由于较高的稀释率及平面晶的组织特征,致使显微硬度开始降低;而至热影响区,显微硬度发生陡降,且随着层深的增加,因显微组织逐渐由马氏体组织过渡至珠光体+铁素体组织,硬度也随之进一步降低。此外,由于在 NiFeBSi+质量分数 10% SiC 复合涂层中的枝晶间多种碳化物的析出,以及共析组织的细化,致使其平均显微硬度较 NiFeBSi 合金涂层提高了 1 倍。

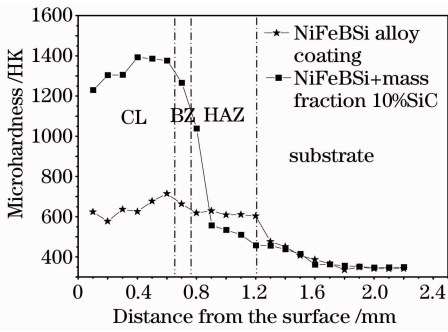


图 5 激光熔覆 NiFeBSi 和 NiFeBSi+质量分数 10% SiC 涂层的显微硬度沿层深分布曲线

Fig. 5 Microhardness distribution of laser clad NiFeBSi alloy coating and NiFeBSi + mass fraction 10% SiC composite coating

3.3 摩擦磨损性能

图 6 所示为 NiFeBSi 合金涂层, NiFeBSi+质量分数 10% SiC 复合涂层及 45# 钢摩擦系数随磨损时间的变化曲线。由于 NiFeBSi 涂层和 NiFeBSi+

质量分数 10%SiC 复合涂层与 GCr15 对磨件在干摩擦磨损过程中具有较高的粘着倾向,致使两种涂层的摩擦系数较 45# 钢的摩擦系数为高,三者在稳定摩擦磨损阶段的平均摩擦系数分别为 0.6, 0.72 和 0.54。然而,两种涂层的耐磨性却优于 45# 钢,特别是 NiFeBSi+质量分数 10% SiC 复合涂层,因在树枝状 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 初晶间分布有多种碳化物和细小的层片状 $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ 共析组织,有效地增强了涂层的抗磨粒磨损能力。因此,在其磨损表面上除因粘着磨损而导致的剥落坑外,只发生了轻微的磨粒磨损,所形成的犁沟与 45# 钢磨损表面的犁沟相比窄而浅[图 7(a)和 (c)]。结果导致复合涂层的耐磨性较 45# 钢有明显提高,二者经 30 min 摩擦磨损后的磨损体积分别为 0.085 mm³ 和 1.0 mm³。而 NiFeBSi 合金涂层尽管在干摩擦磨损过程中展示出良好的抗磨粒磨损能力,但因高的粘着磨损倾向[图 7(b)],耐磨性只是较 45# 钢略有提高,其磨损体积为 0.74 mm³。

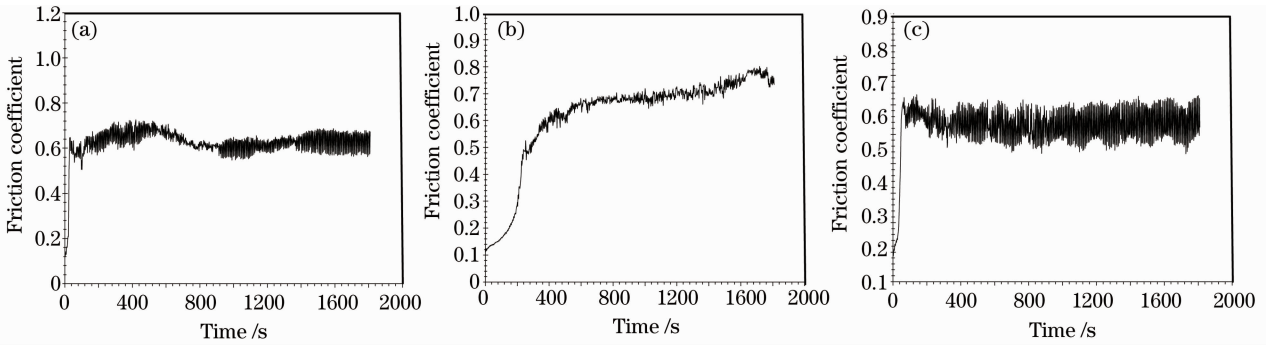


图 6 (a)NiFeBSi 合金涂层, (b)NiFeBSi+质量分数 10% SiC 复合涂层及 (c)45# 钢摩擦系数随磨损时间的变化曲线

Fig. 6 Friction coefficients versus time. (a) NiFeBSi alloy coating; (b) NiFeBSi + mass fraction 10% SiC composite coating; (c) 45# carbon steel

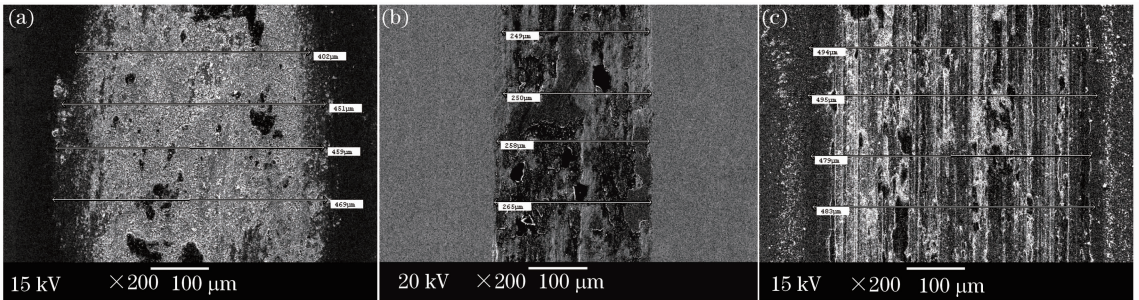


图 7 (a)NiFeBSi 合金涂层, (b)NiFeBSi+质量分数 10% SiC 复合涂层及 (c)45# 钢的磨损形貌

Fig. 7 Worn morphologies. (a) NiFeBSi alloy coating; (b) NiFeBSi + mass fraction 10% SiC composite coating; (c) 45# carbon steel

4 结 论

采用激光熔覆技术分别在 45# 钢表面制备了 NiFeBSi 合金涂层和 NiFeBSi+质量分数 10% 纳

米 SiC 复合涂层。NiFeBSi+质量分数 10% 纳米 SiC 复合涂层具有与 NiFeBSi 合金涂层相似的组织形貌特征,即在树枝状 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 初晶间分布有层片

状的 $\text{FeNi}_3 + \alpha\text{-Fe}$ 共析组织。然而, 由于在激光熔覆过程中纳米 SiC 颗粒的分解, 致使 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 枝晶间上形成了多种碳化物。由于多种碳化物的复合增强作用, 以及对共析组织的细化作用, 有效地提高了 NiFeBSi 合金涂层的硬度和耐磨性能。

参 考 文 献

- 1 Zhang Guangjun, Zhu Yifeng, Lü Lingbin. Microstructure of nickel based nanometer WC/Co composite coating prepared by laser overlap cladding [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2008, **33**(10): 40~46
张光钧, 朱屹峰, 吕灵宾. 钢表面激光搭接熔覆镍基纳米 WC/Co 复合涂层的显微组织[J]. *金属热处理*, 2008, **33**(10): 40~46
- 2 Yang Shanglei, Zhang Wenhong, Li Fabing *et al.*. Investigation on laser clad nano- Y_2O_3 and cobalt based composite coating [J]. *Transactions of the China Welding Instruction*, 2009, **30**(2): 79~82
杨尚磊, 张文红, 李法兵 等. 纳米 Y_2O_3 -Co 基金属激光熔覆复合涂层的分析[J]. *焊接学报*, 2009, **30**(2): 79~82
- 3 Yuan Xiaomin, Li Mingxi, He Yizhu. Microstructure and wear-resistance of nano- Al_2O_3 doped Co-alloy-based composite coating produced by laser cladding [J]. *Tribology*, 2004, **24**(5): 443~447
袁晓敏, 李明喜, 何宜柱. 纳米复合材料激光熔覆层组织及抗磨性能[J]. *摩擦学学报*, 2004, **24**(5): 443~447
- 4 Chen Changjun, Zhang Min, Chang Qingming *et al.*. Laser surface cladding of a ZM5 magnesium alloy with nano- Al_2O_3 [J]. *Chinese J. Laser*, 2008, **35**(11): 1752~1755
陈长军, 张敏, 常庆明 等. 镁合金表面激光熔覆纳米三氧化二铝[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1752~1755
- 5 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-Coated nano- Al_2O_3 composite coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Laser*, 2006, **33**(5): 705~708
姚建华, 张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 705~708
- 6 B. Joakim Persson, Björn O. Roos. A theoretical study of the chemical bonding in $\text{M}(\text{CO})_x$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{and Ni}$) [J]. *J. Chem. Phys.*, 1994, **101**(8): 6810~6821
- 7 E. G. Noya, R. C. Longo, L. Gallego. Density-functional calculations of the structures, binding energies, and spin multiplicities of Fe-C clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**: 11130~11134
- 8 Xiaofeng Qian, Ju Li, Liang Qi *et al.*. Quasiatomic orbitals for ab initio tight-binding analysis [J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(24): 245112
- 9 Y. Fu, P. Han, T. Matsuura. Si-C atomic bond and electronic band structure of a cubic $\text{Si}_{1-y}\text{C}_y$ alloy [J]. *Phys. Rev. B*, 1998, **58**(12): 7717~7722