

文章编号: 0258-7025(2010)08-2116-05

激光熔覆镍基合金涂层微观组织研究

袁庆龙 冯旭东 曹晶晶 苏志俊

(河南理工大学材料科学与工程学院, 河南 焦作 454000)

摘要 利用 CO₂ 激光在 Q235 低碳钢表面激光熔覆制备 Ni60 合金。分别用扫描电镜、能谱分析、显微硬度计对熔覆层的微观组织、成分分布、显微硬度进行了测定与分析。结果表明,激光熔覆 Ni60 涂层组织为典型的快速凝固组织。熔覆层底部为垂直于界面生长的胞状结构,中部为树枝状结构且晶粒生长具有单一方向性,顶部也为枝状结构,其晶粒生长呈多向性。枝晶间存在着大量的共晶化合物,黑色区域内含有大量的合金渗碳体等金属间化合物。通过固溶强化、弥散强化、硬质相强化以及细晶强化作用,熔覆层的显微硬度明显高于基材,达到了强化表面的目的。

关键词 激光技术;激光熔覆;镍基合金;组织形貌;成分分布;硬度

中图分类号 TG665; TU512.9 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103708.2116

Research on Microstructure of Ni-Based Alloy Coating by Laser Cladding

Yuan Qinglong Feng Xudong Cao Jingjing Su Zhijun

(College of Materials Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454000, China)

Abstract Ni60 alloy coatings are prepared on the soft steel (Q235) surface by using a CO₂ laser. Cross-section microstructure characteristics of the coating are studied by using scanning electronic microscope, energy spectrum, and micro-hardness analysis. The results show that the microstructure of Ni60 coating by laser cladding is typical rapid solidification structure. The morphology at the bottom of the cladding layer is a cell structure, whose growth is perpendicular to the interface of cladding and substrate. The morphology at the central and top zones of the layer is dendritic structure. The crystal grain of central zone grows with a single direction, but that of the surface layer grows with random direction. There are a large number of eutectic compounds at the middle of the dendrite. The black area contains a large number of inter-metallic compounds, such as alloy cementite. With the effects of solid solution strengthening, dispersion strengthening, hard phase strengthening, and fine grain strengthening, the hardness of the cladding layer is obviously greater than that of the substrate, which achieves the goal of hardening surface.

Key words laser technique; laser cladding; Ni-based alloy; morphology; component distribution; hardness

1 引 言

低碳钢表面通过热喷涂工艺制备涂层可以改善其表面性能。热喷涂工艺包括两种方法,即喷涂和喷熔,前者制得的涂层,存在着组织疏松、结合强度低等不足,后者则是对涂层进行进一步重熔,使其组织致密,与基材形成冶金结合。涂层重熔有多种方法,如火焰重熔、炉内重熔、激光重熔等。但是,前两者热输入大,使基材变形严重。近些年来,利用激光熔覆技术改善材料表面性能已成为表面处理研究的热点之一^[1]。由于激光有着其他热源不可比拟的优点,如能量密度高、加热速度快、基材变形小以及采

用激光熔覆制备的涂层组织晶粒细小,与基材结合强度高,从而使激光熔覆技术在航空航天、化工、机械等领域的重要结构件表面强化与修复处理中得到了广泛应用。利用激光能量集中、加热速度快的特点,许多研究者在多种特殊基材,如以镁合金、铝合金等低熔点合金作为基材^[2,3],以 γ -TiAl 等高熔点合金作为基材^[4]等进行了激光熔覆研究,成功解决了采用其他热源难以制备熔覆层的问题。可是人们往往忽视了机械设备中量大面广的碳素钢材料。就工艺方法而言,目前主要采用先喷涂后重熔的两步法工艺^[5~7],或采用同步送粉激光熔覆一步法工

收稿日期: 2009-11-10; 收到修改稿日期: 2009-12-25

基金项目: 山西省回国留学人员科研资助项目计划(2007-34)资助课题。

作者简介: 袁庆龙(1955—),男,博士,教授,主要从事表面改性技术研究。E-mail: yqinglong@hpu.edu.cn

艺^[8~11],但上述两种工艺方法的粉末利用率都较低,仅为50%~80%。而采用粘接预置法制备熔覆层,其粉末利用率可达到95%以上,极大地节约了材料成本,尤其对于生产应用中工件表面的大面积熔覆显示出极大的优势,可见该工艺方法具有广阔的应用前景。目前采用粘接预置和激光重熔两步法工艺进行激光熔覆的研究鲜有报道。

本文采用粘接预置和激光重熔两步法工艺在低碳钢表面制备了Ni60合金覆层,对覆层的显微组织、成分分布以及显微硬度进行了观察与测定,并对覆层凝固结晶过程及强化机理进行了分析讨论。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

试验基体材料选用Q235低碳钢板,试样尺寸大小为50 mm×50 mm×8 mm。涂层材料选用Ni60合金粉末,使用前烘干,粒度200~300目(74~44 μm),其化学成分如表1所示。

表1 镍基合金粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Nominal composition of Ni-based alloy powder (mass fraction, %)

| Material trademark | Ni | Cr | B | Si | Fe | C |
|--------------------|------|----|-----|-----|-----|-----|
| Ni60 | Bal. | 16 | 3.5 | 4.5 | ≤15 | 0.8 |

2.2 试验方法

采用粘接预置加激光重熔两步法将合金粉末熔覆在基材上。粘接剂选用无锡市百合花胶粘剂厂生产的HZ-504高级万能胶粘剂,与粉末材料以质量比为1:10均匀混合后,用无水乙醇调成粘稠状,均匀涂敷于准备好的试样基体上,涂层厚度约为1 mm,并置于电阻炉中120 ℃干燥2 h。采用HUST-JKR5170型CO₂气体激光器(最大输出功率为5 kW)进行多道搭接熔覆,其熔覆工艺参数如表2所示。熔覆过程中通氩气保护熔池,流量15 L/min。

表2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Technological parameters of laser cladding

| Laser power /kW | Laser scanning speed /(mm/s) | Beam diameter /mm | Lap rate /% |
|-----------------|------------------------------|-------------------|-------------|
| 3 | 5 | 3 | 33.3 |

2.3 测试手段

按常规方法金相制样,侵蚀剂选用王水[V(HNO₃):V(HCl)=1:3]。采用附有能谱分析(EDS),(INCA-ENERGY 250型)的JSM-6390/LV型扫描电镜(SEM)观察涂层截面的微观组织形貌,并做微区成分分析,测定Ni, Cr, Fe等元素的分布

情况。采用401MVD型数显显微维氏硬度计测量涂层截面上的硬度分布,载荷200 g,加载时间10 s。

3 试验结果与讨论

3.1 微观组织分析

图1为激光功率为3 kW,扫描速率为5 mm/s,光斑直径为3 mm下激光熔覆镍基合金层截面微观组织,图1(a)为涂层组织全貌图,(b)为涂层底部靠近基材处的组织,(c)为涂层中部组织,(d)为涂层顶部组织。由于激光熔覆过程中涂层底、中、顶部温度场分布不同,受热流因素控制,使各部位的组织不尽相同。

由图1可以看出,经过激光熔覆后得到的组织致密,与基材结合牢固,如图1(a)所示,晶粒细小,具备典型的快速凝固组织特征。靠近基材的部分为胞状结构,且垂直于界面生长,在界面结合处有一明显的白亮带,如图1(b)所示;涂层中部,如图1(c)所示,为树枝状结构且晶粒生长具有方向性;从图1(d)可见,涂层顶部也为枝晶,但是生长并无方向性。由于在激光熔覆凝固初期,界面结合处温度梯度 G 较大,而结晶速率 R 极小,根据凝固理论,故在此处形成平面晶;随着时间的推移,温度梯度逐渐下降,平面界面转变为胞状前沿。这是由于在靠近基材的部位 G 逐渐减小, R 开始增大,液体与固体中存在有正的温度梯度,晶体便以平行于合金熔体最大的散热方向(即垂直于界面方向)生长^[12],便出现了垂直于界面方向生长的胞状晶;随着固液界面继续向前推移, G 继续减小, R 继续增大,在涂层中部和顶部出现了大量的枝晶组织;由于涂层顶部散热渠道多,可以通过已凝固的涂层,也可以通过表面与外界进行热交换,此处的温度梯度 G 最低,界面前沿组分过冷度很大,从而导致自由树枝晶的形成;而在涂层中部散热主要是通过基材一侧,晶粒只沿最大的散热方向生长,故此处晶粒生长具有单一方向性。

靠近基材的熔覆层底部的组织形貌与覆层中部及顶部明显不同,这与晶粒的形成过程及机理密切相关。熔覆过程是个极其短暂的过程,当激光束辐射到涂层表面时,涂层在很短的时间里即被加热熔化,热量还未来得及通过涂层传递到基材上去就开始结晶,也就是说,这时基材温度很低,靠近基材的涂层底部的熔融金属,与低温基材金属接触后,在基材/涂层界面会有大量的细小晶核形成。低于临界尺寸的晶核会重新溶解或被吞并,大于临界尺寸的晶核向平行于合金熔体最大的散热方向(即垂直于界面的方向)的

液相内生长,形成了如图 1(b)所示的胞状组织形态。随着固液界面逐渐向涂层中部推移,温度梯度 G 降低,形成较大的成分过冷,胞状晶转变为枝晶生长,并

延伸至顶部。同时顶部由于表面多渠道散热,温度骤降过程中有新的晶核形成,并以枝晶方式迅速生长而形成这种方向性不明显的枝晶形貌。

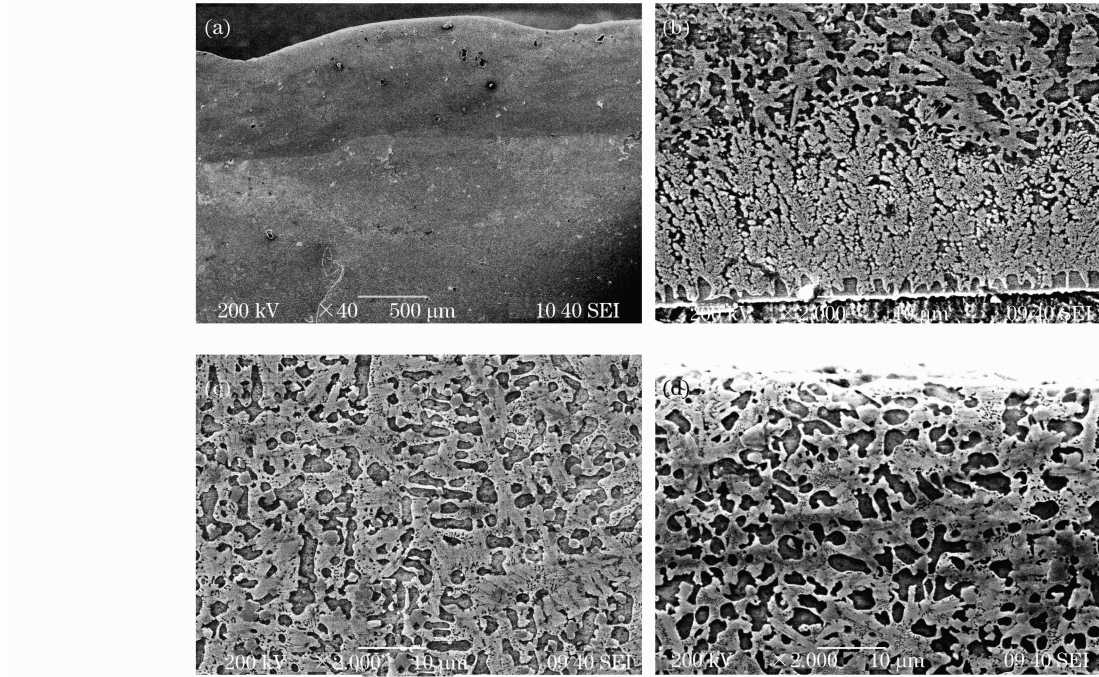


图 1 熔覆层截面显微组织(SEM)

Fig. 1 Cross-section microstructure of laser cladding layer

3.2 涂层微区元素分布

对图 1(c)中某一部位取三点,如图 2(a)所示,进行分析 EDS,测试结果如图 2(b)~(d)所示,表明

涂层合金主要由 Ni, Cr, Fe, Si, C 等元素组成。明亮枝晶上富含 Ni, Fe, 这是由于 Ni 优先于同为面心立方晶格的 γ -Fe 形成 γ -Ni 固溶体; 枝晶间灰色区

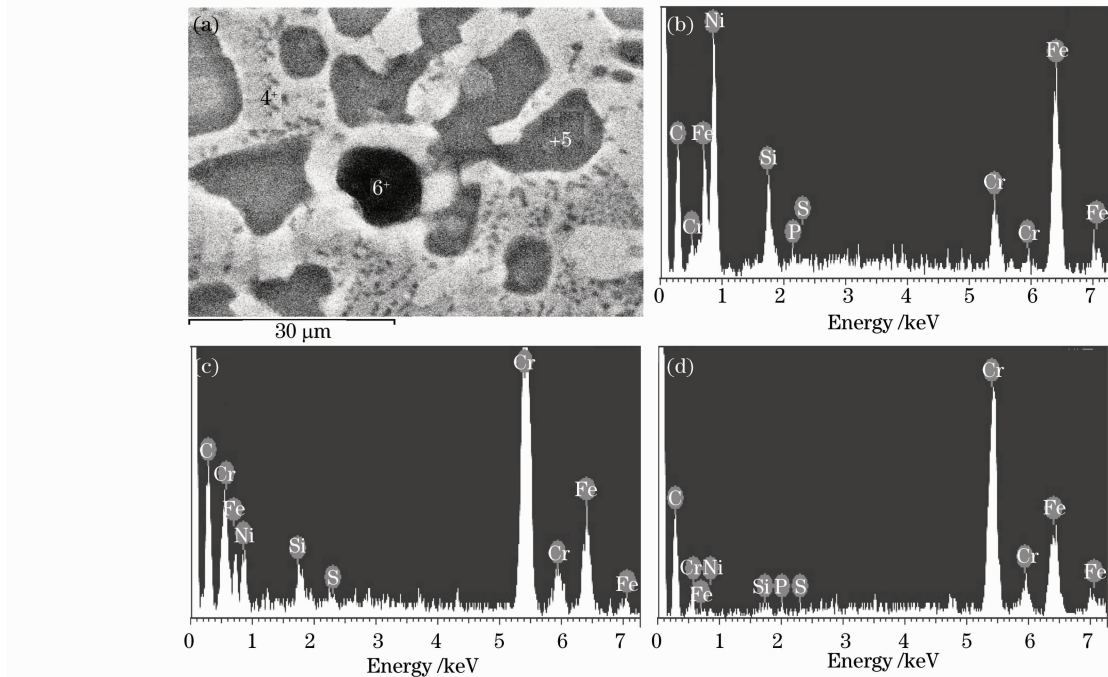


图 2 能谱分析图

Fig. 2 EDS spectra

域 Cr 含量增多,而 Ni 与 Fe 明显减少,Ni 能与 Cr 形成 Ni-Cr 固溶体,在此区域 Cr 与 C,B 结合形成大量的铬硼化物、铬碳化物等,它们与 γ -Ni 固溶体形成共晶化合物,弥散分布于枝晶间;黑色区域内 Cr 含量也较多,而 Ni 含量相对较少,该区域内存在着大量的初晶或共晶合金渗碳体等金属间化合物^[13]。

图 3(a)为激光熔覆 Ni60 涂层各元素成分分布总谱图。由图 3 中各元素浓度分布曲线看出,涂层与基体界面清晰,各元素区域分布明显。图 3(b)~(d)分别为 Ni,Cr,Fe 元素的线扫描谱图。在熔合

区,Ni,Cr 等涂层合金元素与基材中的 Fe 发生了互扩散,这说明在结合处涂层与基材之间发生了微熔,既可使涂层与基材之间形成牢固的冶金结合,而涂层区又未受到基材元素的稀释而改变合金成分^[14]。这是由于激光熔覆过程属于快速凝固,高能量的激光束照射到涂层上之后并迅速移开,合金涂层瞬时被加热熔化又瞬时凝固结晶,同时使基材表面发生微熔,加之各元素在涂层区与基材之间存在较大的浓度梯度,因此各元素必然要进行互扩散,从而形成冶金结合。

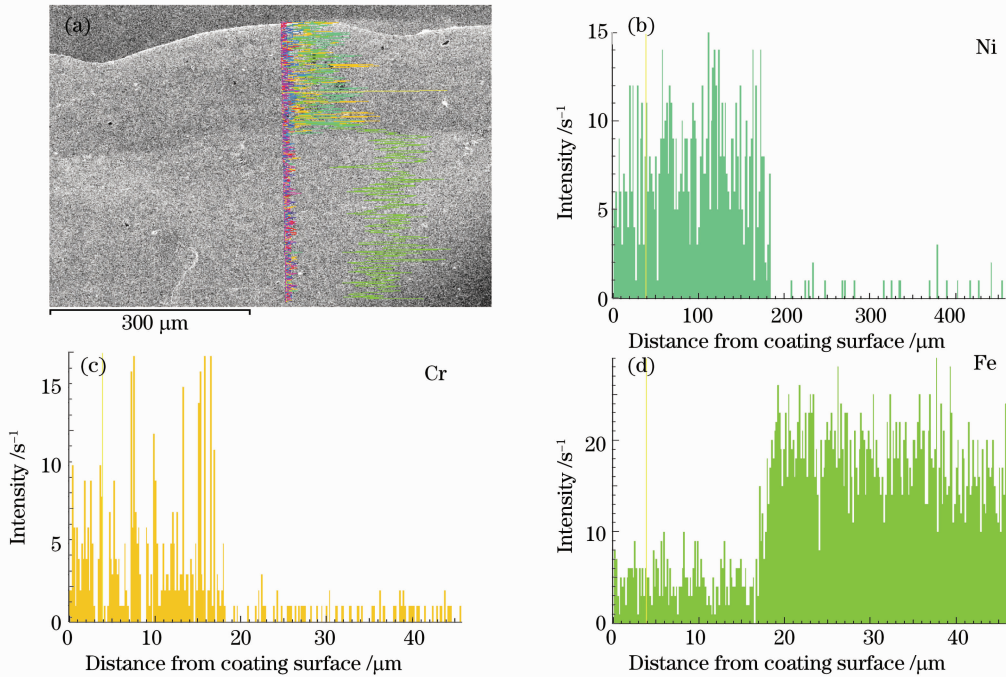


图 3 涂层与结合层界面的成分分布图

Fig. 3 Composition distribution across the interface between the coating and bonding layer

3.3 显微硬度分布

图 4 为激光熔覆层沿截面方向的硬度分布图。从图中曲线走势可以看出,硬度分布规律明显,呈阶梯状分布。熔覆层平均硬度在 750 HV 左右,远远高于基材的显微硬度 160 HV。

显微硬度的变化与材料的微观组织结构密切相关。根据显微组织分析得知,合金粉末经过激光重熔后快速凝固结晶,Ni 固溶于 γ -Fe 中,Cr 部分固溶于铁基体,或与 Ni 形成完全固溶体,Cr 固溶在 Fe, Ni 的面心立方晶体中,对晶体起固溶强化作用。C 在 Fe 中有一定的固溶度,在 Ni 中溶解度很小;C 能与合金中的 Cr,B 等元素形成碳化物硬质相,起到硬质相强化的作用。枝晶间弥散分布着大量的 γ -Ni 固溶体与铬化物、碳化物等硬质相的共晶体,起到了

弥散强化的作用。熔合区的硬度高于基材,说明 Ni,Cr 固溶于铁基体,加之 Cr 与基材中的 C 形成化合物,使熔合区组织得到强化。另外,由于激光熔

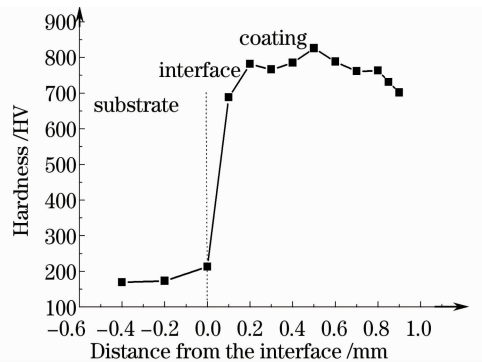


图 4 熔覆层截面硬度分布图

Fig. 4 Hardness distribution of laser cladding layer

覆处理是典型的快速凝固过程,激光熔池的凝固速率极快^[15],从而使组织明显细化,起到了强化表面的作用。

4 结 论

经过激光熔覆得到的覆层组织致密,晶粒细小,为典型的快速凝固组织。受热流因素影响,熔覆层底部为垂直于界面生长的胞状结构,中部为树枝状结构且晶粒生长具有单一方向性,顶部也为枝晶,其生长为多向性。对微区进行成分分析,白亮枝晶上富含 Ni, Fe 元素;枝晶间灰色区域 Cr 含量增多,而 Ni 与 Fe 明显减少;黑色区域内 Cr 含量也较多,而 Ni 含量相对较少。熔覆层显微硬度明显高于基材,通过固溶强化、弥散强化、硬质相强化以及细晶强化的方式,达到了表面强化的目的。

参 考 文 献

- 1 K. Uenishi, K. F. Kobayashi. Formation of surface layer based on Al₃Ti on aluminum by laser cladding and its compatibility with ceramics[J]. *Intermetallics*, 1999, **7**(5): 553~559
- 2 Chen Yongzhe, Wang Cunshan, Li Ting *et al.*. Composition design and properties of laser clad Ni-Zr-Al alloy coating on the magnesium surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2187~2191
陈永哲,王存山,李婷等. 镁合金表面激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层成分设计与组织性能[J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2187~2191
- 3 G. Y. Liang, T. T. Wong, J. M. K. MacAlpine *et al.*. A study of wear resistance of plasma-sprayed and laser-remelted coatings on aluminium alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2000, **127**(2-3): 233~238
- 4 Liu Xiubo, Shi Shihong, Fu Geyan *et al.*. Ni-Cr-C-CaF₂ composite laser cladding on γ -TiAl intermetallic alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(6): 1591~1594
刘秀波,石世宏,傅戈雁等. γ -TiAl 合金 Ni-Cr-C-CaF₂ 复合材料激光熔覆[J]. 中国激光, 2009, **36**(6): 1591~1594
- 5 Buta Singh Sidhu, D. Puri, S. Prakash. Mechanical and metallurgical properties of plasma sprayed and laser remelted Ni-20Cr and Stellite-6 coatings[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, **159**(3): 347~355
- 6 Xie Guozhi, Zhang Jingxian, Liu Yijun *et al.*. Effect of laser remelting on corrosion behavior of plasma-sprayed Ni-coated WC coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, **460~461**: 351~356
- 7 Zhou Shengfeng, Huang Yongjun, Zeng Xiaoyan. A study of Ni-based WC composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding with elliptical spot[J]. *Applied Surface Science*, 2008, **254**(10): 3110~3119
- 8 T. Gomez-del Rio, M. A. Garrido, J. E. Fernandez *et al.*. Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, **204**(1-3): 304~312
- 9 K. Partes, C. Giolli, F. Borgioli *et al.*. High temperature behaviour NiCrAlY coatings made by laser cladding[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(10): 2208~2213
- 10 Dong Jiang, Chen Suiyuan, Liu Daliang *et al.*. Structure and mechanism of Co-based alloy coating with laser inducing in-situ synthesis on the surface of copper alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1302~1307
董江,陈岁元,刘大亮等. 铜合金表面激光原位制备钴基合金涂层的结构与机制[J]. 中国激光, 2009, **36**(5): 1302~1307
- 11 J. Nurminen, J. Nakki, P. Vuoristo. Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding [J]. *Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 2009, **27**(2): 472~478
- 12 He Yizhu, Si Songhua, Xu Kun *et al.*. Effect of Cr₃C₂ particles on microstructure and corrosion-wear resistance of laser cladding Co-based alloy coating[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1143~1148
何宜柱,斯松华,徐锐等. Cr₃C₂ 对激光熔覆钴基合金涂层组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2004, **31**(9): 1143~1148
- 13 Zhang Weiping, Liu Zhonghua, Zou Longjiang. Microstructure and tribological property of laser cladding Ni-Cr-Si composite coatings on titanium alloy [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 2008, **32**(7): 52~55
张维平,刘中华,邹龙江. 钛合金表面激光熔覆镍-铬-硅复合涂层的显微组织和摩擦学性能[J]. 机械工程材料, 2008, **32**(7): 52~55
- 14 An Jiaxian, Yuan Qinglong. Research on remelting furnace of Ni-based alloy coatings [J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 2000, **31**(1): 27~30
安家宪,袁庆龙. 镍基合金涂层炉内重熔研究[J]. 太原理工大学学报, 2000, **31**(1): 27~30
- 15 Sun Yaoning. Microstructures and properties of laser clad TiC reinforced Ti matrix composite coatings [J]. *Applied Laser*, 2008, **28**(4): 282~286
孙耀宁. 激光熔覆 TiC 增强 Ti 基复合涂层的组织与性能[J]. 应用激光, 2008, **28**(4): 282~286