

激光熔覆 MoSi₂ 复合涂层组织演变与性能研究

杨胶溪 王志成 王欣 胡星

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 使用光斑直径为 3 mm 的 CO₂ 激光器制备单一 MoSi₂ 熔覆层,通过 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)检测得出熔覆层内部长条枝晶主要为 (Fe, Si)₂Mo,枝晶间主要为 α -Fe、Fe₂Si 两相共晶,涂层显微硬度在 700 HV 左右。通过积分镜变换改进光斑得到尺寸为 6 mm×2 mm 的宽带矩形光斑,再进行 Ni/MoSi₂ 混合粉末的激光熔覆,发现随着 Ni 基合金量的增加,裂纹率明显降低,得到 Ni、MoSi₂ 临界质量比为 3:7,并通过热应力和稀释率计算证明宽带激光熔覆能够适当地减小热拉应力的产生,并在一定程度上降低稀释率。最后通过 XRD,能谱仪(EDS)等检测得出 Ni/MoSi₂ 样品中高 Mo 枝晶主要为 MoSi₂ 相和 NiMo 相,高 Mo 含量枝晶处显微硬度为整个涂层最大值,达到 861.9 HV,涂层显微硬度在 750 HV 左右,大大地改善了基体的相关性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 宽带光斑; (Fe, Si)₂Mo 相; 显微硬度

中图分类号 TG174.44 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.1203004

Microstructure and Properties of Laser Cladding MoSi₂ Composite Coating

Yang Jiaoxi Wang Zhicheng Wang Xin Hu Xing

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract Single MoSi₂ cladding is prepared by CO₂ laser with a spot diameter of about 3 mm. The main phase of long dendrite in the cladding layer is (Fe, Si)₂Mo, as revealed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) detection. The interdendritic phase is mainly α -Fe and Fe₂Si. Micro-hardness of the coating is maintained at about 700 HV. The spot is shaped to a rectangle with the size of 2 mm×6 mm, and the cladding of Ni/MoSi₂ mixed powder is then performed. It is found that as the Ni-based alloy increases, the cracks are significantly reduced, and the critical mass ratio of Ni and MoSi₂ is 3:7. By calculating thermal stress and dilution ratio, it is proved that broadband laser cladding can be appropriate to reduce the thermal tensile stress and dilution rate. Finally, XRD and energy dispersive spectrometry (EDS) are used to detect the Ni/MoSi₂ cladding and the main phases of high Mo dendrite are found to be MoSi₂ and NiMo. The average micro-hardness is 750 HV and the maximum microhardness is 861.9 HV, present in the dendrite of coating, achieving the purpose of improving substrate physical properties.

Key words laser technique; laser cladding; broadband spot; (Fe, Si)₂Mo phase; microhardness

OCIS codes 140.3390; 140.3470; 310.1515

1 引 言

伴随着能源利用技术和航空航天技术的发展,对材料的高温强度和抗氧化性能的要求越来越高,有研究人员总结了 300 多种高熔点材料^[1],从抗氧化性和高温结构强度分析,具有 C11_b 结构的二硅化钼(MoSi₂)成为最具潜力的候选材料之一。MoSi₂ 熔点高(2032 ℃)、密度较低(6.28 g/cm³)、高温抗氧化性能优异、导热和导电性能好,因则一直备受关

注。1991 年,日本科学家 Makoshi 等^[2]为了改善 MoSi₂ 涂层使用寿命提出了两个方向的解决手段:一是改善涂层工艺,从而控制和减少涂层缺陷,二是以其他合金为金属粘结相,MoSi₂ 为强化相,制备 MoSi₂ 复合涂层。

从制备工艺角度考虑,激光熔覆技术比其他同类技术有明显的特点。激光束的聚焦功率密度极大,可以为高熔点材料涂层制备提供足够能量,通过

收稿日期: 2013-06-07; 收到修改稿日期: 2013-07-24

基金项目: 国家自然科学基金(50971004)、国家 973 计划(2011CB606305-3)

作者简介: 杨胶溪(1971—),男,博士,副研究员,主要从事激光表面处理方面的研究。E-mail: yangjiaoxi@biut.edu.cn

选择合适的工艺参数实现涂层稀释率的控制,更好地保证涂层质量,并与基体实现冶金结合。激光熔覆是一个远离平衡态的快速冷却过程,在凝固组织中能形成大量过饱和固溶体、介稳相及析出新相并细化组织,可得到综合性能良好的涂层。因此通过优化激光熔覆制备工艺,制备 MoSi_2 复合涂层具有明显的优势^[3-6]。本文通过前期在 45# 钢表面进行 MoSi_2 激光熔覆实验,分析讨论实验研究中出现的问题,并对方案进行改进从而实现工艺优化,得到以 MoSi_2 相为强化相的复合涂层,并通过与镍基合金复合增加陶瓷复合层的韧性,使得在熔覆过程中反应生成脆性小于 MoSi_2 的物相,以缓解涂层的热应力,减少或避免涂层裂纹的出现^[7-9]。

2 实验材料与方法

采用 45# 钢作为激光熔覆时所用基体,板材尺寸为 $100\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,使用前用无水乙醇擦拭除去表面杂物。激光熔覆所用材料为 Ni60 合金粉末(质量分数为:60~70% Ni,10% Fe,15%~18% Cr,粉末颗粒度为 200 目)以及 MoSi_2 粉末。 MoSi_2 粉末扫描电镜(SEM)形貌如图 1 所示。 MoSi_2 粉末为不规则块状颗粒,粒度范围在 $0.5 \sim 5\ \mu\text{m}$ 。由于 MoSi_2 粉末较细,实现同步送粉难度大,故采用粉末预置方式进行激光熔覆实验,涂层预制厚度保持在 1 mm 左右。激光熔覆实验采用 Trumpf 6000 W CO_2 激光器,实验过程中使用焦距为 270 mm 的积分镜进行光斑整形,得到尺寸为

$6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的矩形光斑,激光熔覆过程使用 Ar 作为保护气。激光熔覆样品使用 LEO 1450 型扫描电镜进行形貌观察,用其附件 EDAX Genesis2000 X 射线能量(EDS)进行相关微观组织成分分析,并运用 X 射线衍射仪(XRD)D8 ADVANCE 进行熔覆层相关物相分析,选用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线,工作电压和电流分别为 50 kV 和 300 mA,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$,扫描步长为 $0.05^\circ(2\theta)$ 。使用 HV-1000 显微硬度计对激光熔覆样品进行显微硬度测试,载荷 500 g,加载时间 10 s。

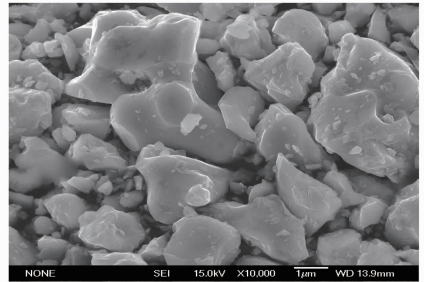


图 1 MoSi_2 粉末 SEM 形貌

Fig. 1 SEM micrograph of MoSi_2 powder

3 实验结果与分析

3.1 单一 MoSi_2 粉末的激光熔覆

3.1.1 激光熔覆方案

以酒精为粘结剂将 MoSi_2 粉末均匀涂覆在基体上,粉末厚度为 1 mm,依据表 1 方案进行激光熔覆实验。激光熔覆时使用焦距为 270 mm 的反射式聚焦镜,离焦 60 mm,光斑直径约 3 mm。

表 1 单一 MoSi_2 粉末激光熔覆工艺参数

Table 1 Process parameters of single MoSi_2 powder laser cladding

Sample number	Laser power /W	Scan rate /(mm/min)	Ar flow /(L/min)	Phenomenon
1-1	2700	150	5	Cracks
1-2	2700	250	5	Cracks
1-3	2700	350	5	Cracks
1-4	2700	450	5	Cracks
2-1	2100	150	5	Cracks
2-2	2100	250	5	Cracks
2-3	2100	350	5	Cracks
2-4	2100	450	5	Cracks
3-1	1500	150	5	Cracks
3-2	1500	250	5	Cracks
3-3	1500	250	5	Cracks
3-4	1500	450	5	Cracks

3.1.2 激光熔覆层组织结构

实验所得的样品进行金相试样的制备,打磨、抛光后使用体积分数比 $V(\text{HC}_1):V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):$

$V(\text{H}_2\text{O})=5:3:2:90$ 的溶液对涂层腐蚀,并用相应的检测手段研究发现:总体上来看,单一 MoSi_2 粉末激光熔覆后样品普遍存在裂纹,在激光熔覆功率

2100 W,扫描速度为 250 mm/min 时(样品编号 2-2)获得冶金质量相对较好的涂层。激光熔覆功率与扫描速度是影响涂层质量的主要原因。

在单一 MoSi₂ 涂层中,裂纹垂直贯穿于整个涂层,如图 2(a)所示。因涂层与基体材料热膨胀系数差异大,而在激光作用下,快速凝固过程中应力无法充分释放,导致涂层区域应力过大,裂纹出现。在

MoSi₂ 涂层界面处自下而上为平面晶和鱼骨状枝晶,且鱼骨状枝晶二次枝晶生长明显,如图 2(b)所示,参考非平衡状态下凝固原理,凝固过程中枝晶的成长方向与温度梯度场矢量方向一致,而在此样品中,界面处枝晶的二次枝晶较为发达,这是由于在涂层快速凝固过程中,水平方向存在明显温度梯度。涂层内部微观组织多为长条形枝晶,如图 2(c)所示。

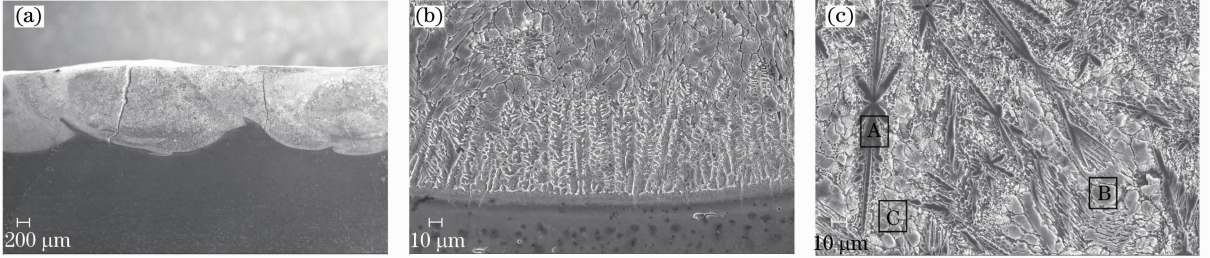


图 2 MoSi₂ 涂层扫描电镜照片。(a) 涂层截面低倍形貌;(b) 界面处枝晶微观组织形貌;(c) 熔覆层内部枝晶微观组织形貌

Fig. 2 SEM micrograph of t-MoSi₂ laser cladding. (a) Sectional morphologies; (b) dendrite microstructure at the interface; (c) dendrite microstructure in the cladding

分别对图 2(c)中 A、B、C 处进行 EDS 检测,结果如表 2 所示。并对涂层进行 XRD 检测,结果如图 3 所示。

表 2 EDS 检测数据结果(原子数分数,%)

Table 2 Results of EDS test (atomic fraction, %)

	Si	Fe	Mo
A	24.76	52.12	23.12
B	11.59	82.82	5.59
C	23.20	61.35	15.45

通过 XRD 检测,得到涂层物相以 α -Fe、(Fe, Si)₂Mo、Fe₂Si 为主。结合图 2(c)中 A、B、C 处 EDS 检测结果,发现整个涂层中 Fe 元素含量很高,原子数分数最大值达到 82.82%,说明在进行 MoSi₂ 熔覆过程中存在较为严重的稀释现象,导致基体元素扩散到整个熔覆涂层,形成以 α -Fe 相为主的 MoSi₂ 熔覆层。

在 XRD 检测结果中高 Mo 元素含量物相表现为 (Fe, Si)₂Mo, (Fe, Si)₂Mo 相是由 Fe₂Mo, FeMoSi 两种物相以不同比例组成的具有 MgZn₂ 结构特征的 Laves 相, Alonso 等^[10]通过结合第一性原理和基团展开式进行计算,对 (Fe, Si)₂Mo 的存在及其内部组成在趋于稳定过程中的相关反应进行了说明。

在进行激光制备单一 MoSi₂ 熔覆层的过程中,将反应过程时间进行有限元划分,以激光对材料作用时间为最小单元时间划点,由于激光可以在极短时间内达到实验所需要的温度条件,因此在每个单元内可以认为所有可以发生的冶金反应并行发生,在最小有限单元时间内无相互影响,依据 XRD

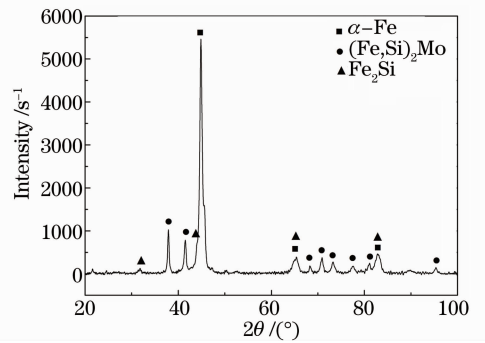
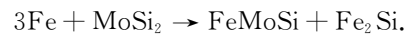
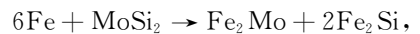


图 3 单一 MoSi₂ 涂层 XRD 检测结果

检测结果判断在涂层发生的冶金反应主要包括



Alonso 等^[10]通过计算得到通过 Fe 原子, Si 原子互换生成 Fe₂Mo 与 FeMoSi, 导致晶体结构发生改变所需要的化学能分别为 -5981.1976 eV, -5090.8917 eV。由上述数据可以发现,在相同状态下 FeMoSi 相结构更为稳定,因此在后续凝固过程中存在物相 Fe₂Mo 向 FeMoSi 相转变的可能。通过 EDS 分析发现图 2(c)中枝晶中 Fe、Mo、Si 原子百分比接近 2:1:1, 因此判断枝晶主要物相为 FeMoSi 与 Fe₂Mo 的组合物相 (Fe, Si)₂Mo, 枝晶间区域为 (Fe, Si)₂Mo 与 Fe₂Si 共晶存在, 而在 2(c)中 B 处以 α -Fe 为主要物相。

3. 1. 3 激光熔覆样品硬度测试

由图 4 所示涂层显微硬度曲线可知, 涂层区域

显微硬度保持在 700 HV 左右,同时在涂层中部出现高显微硬度区域,通过显微镜观察此处为涂层中 FeMoSi 枝晶,最高显微硬度值达到 735.8 HV,涂层整体硬度分布呈现阶梯型,没有明显显微硬度过渡区域。基体显微硬度保持在 190 HV 左右,激光熔覆涂层平均显微硬度为基体的 3.5 倍左右。但由于熔覆层在制备过程中出现应力过大及严重稀释的现象,因此在第二阶段实验中首先采用积分镜对光束整形,再进行实验。

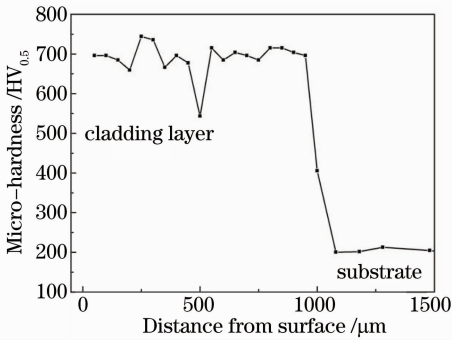


图 4 单一 MoSi₂ 粉末激光熔覆样品显微硬度曲线

Fig.4 Micro-hardness curve of MoSi₂ laser cladding

3.2 宽带激光熔覆 Ni60/MoSi₂ 复合涂层

观察单一 MoSi₂ 粉末激光熔覆得到的样品截面处裂纹状态发现,裂纹延展方向为自上向下,而在与基体过渡区域呈现出平面晶向柱状晶过渡状况,截面结合良好,因此判断导致熔覆层出现裂纹的原因主要是在熔覆层快速凝固过程中由于熔覆层内部应力过大产生裂纹。因此在下一阶段实验中通过对

光束进行整形处理,并适当改变工艺参数,以达到减小涂层内部应力的目的。

通过对单一 MoSi₂ 粉末激光熔覆涂层内部物相组成的分析,发现由于基体对涂层的严重稀释使 MoSi₂ 和基体材料相互反应,因此运用积分镜进行光束整形,使用宽带光斑从而进一步降低功率密度,以此来控制基体对涂层的稀释。采用 Chan 等^[11]建立的相关的传质模型进行激光熔覆过程中稀释率表征计算,计算方程为

$$S = \frac{(d\sigma/dT)qR}{\eta V k}, \quad (1)$$

式中 $d\sigma/dT$ 为表面张力温度系数, q 为半导体激光的热输入量(使用功率进行表征), R 为激光光斑直径, η 为动力粘度, V 为扫描速度, k 为材料的热传导系数。由于实验中所用基体相同,因此在计算过程中可以排除相关材料属性,稀释率只与工艺参数即光斑直径、扫描速度、功率大小有关。因此采用积分镜扩大光斑尺寸,并配合以最适合的功率与扫描速度可以降低稀释率,改善涂层质量。

3.2.1 宽带激光熔覆复合涂层工艺实验

考虑到 Ni 基合金在耐磨抗腐蚀等方面的优点,因此设计加入 Ni60 粉末制备 Ni60/MoSi₂ 复合涂层^[12-14]。Ni60, MoSi₂ 粉末按照质量比分别为 2:8 (NM28)、3:7 (NM37) 和 4:6 (NM46) 进行配比混合,以酒精为粘结剂并预置在基体材料上,粉末预置厚度 1 mm 左右。以表 3 方案进行实验。

表 3 Ni/MoSi₂ 涂层激光熔覆工艺参数

Table 3 Parameters of Ni/MoSi₂ coating laser cladding

Sample number	Laser power /W	Scan rate /(mm/min)	Ar flow /(L/min)	Phenomenon
NM28-1	2700	180	5	Cracks
NM28-2	3000	180	5	Cracks
NM28-3	3300	180	5	Cracks
NM37-1	2700	180	5	Cracks decrease
NM37-2	3000	180	5	No crack
NM37-3	3300	180	5	No crack
NM46-1	2700	180	5	No crack
NM46-2	3000	180	5	No crack
NM46-3	3300	180	5	No crack

3.2.2 熔覆过程中熔覆层稀释率及热应力研究

本实验中加入少量 Ni 基合金粉末,通过考察各组涂层材料的冶金质量发现,随着镍基合金质量分数的增加,涂层的开裂倾向降低。在涂层中镍基材料质量百分数达到 30% 且激光功率 3300 W、扫描

速度 180 mm/min 时,涂层无裂纹出现。因此以 NM37-3 样品为例进行组织形貌及物相分析。由于所用积分镜光斑尺寸为 6 mm×2 mm,可以近似等效为 3 个 2 mm×2 mm 的光斑作用效果,因此在计算时功率值取输入功率值的 1/3 并进行计算。

将两实验得到的最佳工艺参数值代入(1)式中,得到相应表征稀释度值如表 4 所示,其中 $\frac{d\sigma/dT}{\eta^k}$ 为基体材料本身属性,由计算结果可以发现通过使用积分镜能够在很大程度上降低稀释率。

表 4 稀释率表征值计算结果

Table 4 Characterization values of dilution ratio

Without integral mirror	Using integral mirror
$\frac{d\sigma/dT}{\eta^k} \cdot 25.2$	$\frac{d\sigma/dT}{\eta^k} \cdot 11.1$

用 V(HCL):V(HNO₃):V(HF):V(H₂O)=3:1:1:10 的溶液腐蚀 NM37-3 涂层,进行扫描电镜检测,整体涂层状态内部微观组织形貌及界面处状态如图 5 所示。

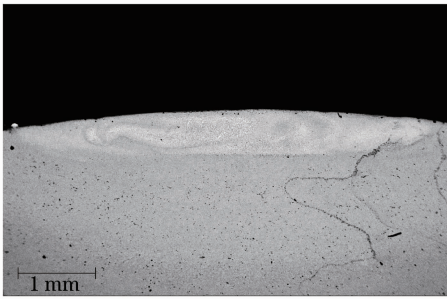


图 5 Ni/MoSi₂ 熔覆层宏观状态

Fig. 5 Macroscopic state of Ni/MoSi₂ laser cladding

对比观察单一 MoSi₂ 熔覆层以及宽带激光熔覆 Ni60/MoSi₂ 熔覆层宏观界面状态,对相关尺寸进行测量得到结果如图 6 所示。

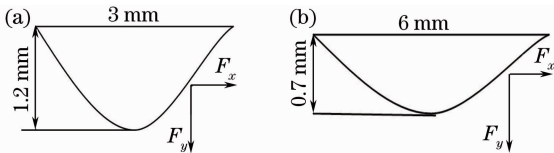


图 6 激光熔覆过程熔池尺寸。(a) 单一 MoSi₂ 激光熔覆熔池;(b) 宽带激光熔覆熔池

Fig. 6 Size of laser cladding pool. (a) Pool of MoSi₂ single laser cladding; (b) pool of broadband laser cladding

激光熔覆过程中熔覆层热应力的释放主要通过内部相关微观组织的物相转变,以及通过与基体界面相连接处向外释放两种形式,而由于基体与熔覆层的热膨胀系数存在差异(MoSi₂ 与 45# 钢的热膨胀系数分别为 $5.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $14.67 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),导致在涂层凝固过程中产生拉应力(如图 6 中 F_x 所示),并进而导致涂层开裂。在假定外界输入量相似的情况下,拉应力主要与涂层与基体界面接触面积有关,通过计算宽带与窄道激光熔覆过程中界面接

触面积并配合相应工艺参数分析,近似计算(熔池等效等腰三角形计算)拉应力 F_x 表征值。在传热工程中总热应力计算公式^[15]为

$$\sigma = \int_0^{\delta} \frac{E\beta}{1-\nu} \text{grad}(t) dx = \frac{E\beta}{1-\nu} \int_0^{\delta} \text{grad}(t) dx$$

式中 E 为材料弹性模量, β 为材料线性膨胀系数, ν 为材料泊松比,grad(t) 为传热过程中温度梯度,假定两种熔覆方式材料参数近似相同,温度梯度成为决定热应力的关键,在激光输入热量相同的情况下,由于宽带熔覆过程中基体与材料接触面积大,造成传热过程中温度梯度小于单一 MoSi₂ 熔覆过程中形成的温度梯度,且由于光斑增大,宽带光斑有效功率密度降低,使得热输入量减小,从而从总体上减少应力的产生。受力分析表明宽带激光熔覆过程中 F_x 方向分应力比例小于小光斑熔覆,使得有效拉应力进一步减小。因此采用宽带激光熔覆能够有效降低涂层开裂倾向。

3.2.3 熔覆层内部微观组织及物相分析

观察样品宏观状态,整个涂层无裂纹产生,宏观状态良好。进一步对涂层内部微观组织进行观察,观察到各个区域微观组织存在明显不同。在图 7 中 D 区域枝晶呈现被包裹现象,在包裹区域内,枝晶呈现长条状密集分布。分别对涂层内部不同区域微观组织进行放大观察,结果如图 8 所示。

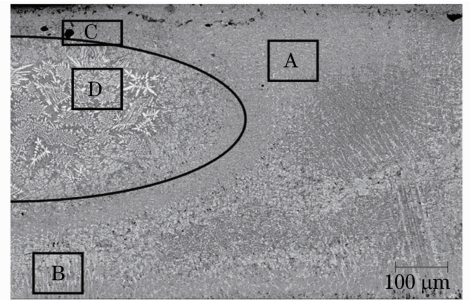


图 7 宽带熔覆层内部微观组织形貌

Fig. 7 Microstructure of broadband laser cladding coating

包裹区右侧涂层内部 A 区域微观组织形貌如图 8(a) 所示,枝晶以短棒状枝晶为主,结构紧凑无裂纹产生。包裹区下侧 B 处微观组织如图 8(b) 所示,枝晶主要以柱状晶形式存在,枝晶较大,并且其尺寸随着位置向包裹区靠近而逐渐减小,呈现出明显过渡现象,伴随着积分镜的使用,使得整个区域在水平方向温度场内无较大的温度梯度变化,在 B 区域内枝晶呈现一次枝晶状态,没有二次枝晶产生,与窄道激光熔覆形成的涂层与基体界面处状态明显不同。包裹区上侧 C 处微观组织如图 8(c) 所示,枝晶以柱状晶形式存在,尺寸小于 B 处枝晶组织。图 8

(d)中为包裹区中相关枝晶微观形貌,枝晶呈现团簇状,由团簇内部向外枝晶有长大趋势,个别枝晶不同于团簇状枝晶,尺寸较为粗大。为了进一步对涂层

内部各区域物相组成进行分析,分别对各个区域枝晶及部分枝晶间区域进行 EDS 检测,检测结果如表 5 所示。

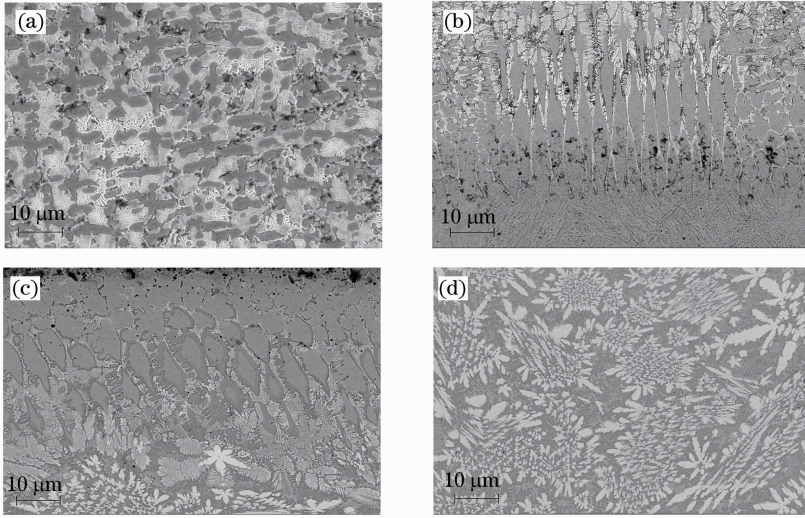


图 8 涂层内部微观组织形貌。(a) A 区域;(b) B 区域;(c) C 区域;(d) D 区域

Fig. 8 Microstructure of internal laser cladding coating. (a) Area A; (b) area B; (c) area C; (d) area D

表 5 特定区域 EDS 检测结果(原子数分数, %)

Table 5 EDS test results at specific area (atomic fraction, %)

	Fe	Ni	Si	Mo	Cr
A (dendrite)	68.85	13.54	13.51	2.3	1.8
A (inter dendritic)	52.65	13.11	20.36	12.20	1.68
B (dendrite)	70.43	12.11	13.11	2.48	1.87
B (inter dendritic)	56.72	12.80	18.66	9.3	2.52
C (dendrite)	76.75	7.19	12.90	1.90	1.26
D (dendrite)	35.73	13.80	25.89	22.22	2.36

观察 EDS 检测结果,发现在 D 区域内枝晶中 Mo 元素含量呈现最大值,且 Mo 元素与 Si 元素原子比接近 1:1,证明此处激光的作用下,发生相关冶金反应,导致此区域内 MoSi_2 最终形成长条状枝晶。结合 XRD 检测结果(图 9)分析,枝晶物相组成应为 NiMo 相与 MoSi_2 相。枝晶间区域主要为 NiMo , Fe_2Mo , 以及相高硅元素物相共晶存在。而整个熔覆层其他区域物相以 Fe-Cr-Ni 相为主。

3.2.4 激光熔覆样品显微硬度测试

由图 10(a)所示涂层显微硬度曲线可知,涂层区域显微硬度保持在 750 HV 左右,同时在涂层中部出现高显微硬度区域,通过显微镜观察如图 10(b)A 处所示,此处为涂层中高 Mo 元素含量枝晶,最高显微硬度值达到 861.9 HV。涂层显微硬度值从涂层到基体呈现出明显过渡现象,基体显微硬

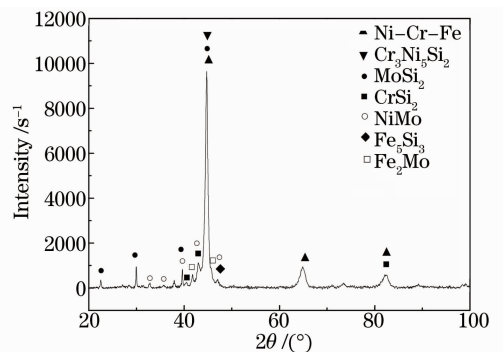


图 9 NM-37 样品 XRD 检测结果

Fig. 9 XRD result of sample NM-37

度保持在 190 HV 左右,激光熔覆涂层平均显微硬度为基体的 3.9 倍左右,大大改善了基体的力学性能。

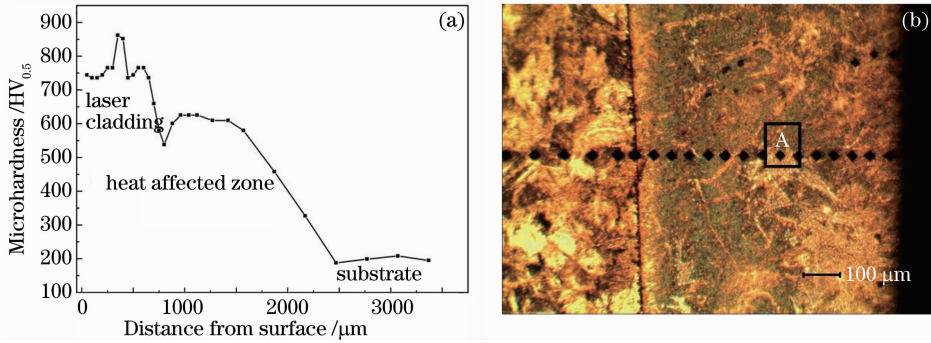


图 10 Ni60/MoSi₂ 涂层样品显微硬度测试结果。(a) 显微硬度曲线；(b) 样品压痕照片

Fig. 10 Microhardness results of Ni60/MoSi₂ samples. (a) Microhardness curve; (b) indentation photos of samples

4 结 论

1) 单一 MoSi₂ 粉末激光熔覆涂层中物相以 α-Fe、(Fe, Si)₂Mo、Fe₂Si 为主，而物相 (Fe, Si)₂Mo 是由 FeMoSi、Fe₂Mo 两种物相混合组成，三者具有相同的空间结构。判断在涂层形成过程中发生的冶金反应以 6Fe + MoSi₂ → Fe₂Mo + 2Fe₂Si, 3Fe + MoSi₂ → FeMoSi + Fe₂Si 两个反应为主。对涂层进行显微硬度测试，得到涂层整体显微硬度达到 700 HV 左右，涂层存在明显裂纹。

2) 采用积分镜整形光斑进行激光熔覆，由于在水平方向温度梯度较小，得到界面处枝晶以一次枝晶为主，呈现缓慢过渡现象。通过热应力计算公式，以及对两涂层进行受力分析证明使用宽带光斑进行激光熔覆能够明显降低涂层的拉应力的产生，避免涂层开裂。通过简单计算得到功率密度表征值为 $\frac{d\sigma/dT}{\eta k} \cdot 11.1$ ，证明使用宽带光斑进行加工时，基体对熔覆层的稀释率明显降低，而稀释率的降低减少了基体元素与熔覆层中 MoSi₂ 的反应，在一定程度上保证了熔覆层中 MoSi₂ 相的保留。

3) 分析得到宽带激光熔覆层中枝晶要物相组成以 NiMo 相与 MoSi₂ 相为主，枝晶间则是 NiMo 相与 Fe₂Mo 及相应硅化物以共晶形式存在。通过简单腐蚀实验发现通过在熔覆层中加入少量 Ni 基合金能够很好地改善涂层的抗腐蚀性能。

4) 熔覆层宏观状态良好，无裂纹产生。对宽带激光熔覆样品进行显微硬度测试，熔覆层中高 Mo 元素枝晶处得到显微硬度最大值为 861.9 HV，平均显微硬度值为 750 HV，大大改善了基体的力学性能。

参 考 文 献

1 王零森. 特种陶瓷[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1994.
2 Makoshi Y, Yamaguchi M. Intermetallic Compound [M].

Beijing: Science Press, 1991.
3 JinKook Yoon, JongKwon Lee, JiYoung Byun, *et al.*. Effect of ammonia nitridation on the microstructure of MoSi₂ coatings formed by chemical vapor deposition of Si on Mo substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160(1): 29-37.
4 Lan Sun, Jinsheng Pan. Fabrication and characterization of TiC-particle reinforced MoSi₂ composites [J]. J European Ceramic Society, 2002, 22(5): 791-796.
5 A Hidouci, J M Pelletier. Microstructure and mechanical properties of MoSi coatings produced by laser processing [J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 252(1): 17-26.
6 T A Kircher, E L Coutright. Engineering limitation of MoSi₂ coatings[J]. Materials Science and Engineering A, 1992, 155(1-2): 67-74.
7 Sorin Ignat, Pierre Sallamand. MoSi₂ laser cladding: a new experimental procedure double-sided injection of MoSi₂ and ZrO₂ [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172 (2-3): 233-241.
8 Houan Zhang, Siwen Tang, Jianhui Yan, *et al.*. Fabrication and wear characteristics of MoSi₂ matrix composites reinforced by La₂O₃ and Mo₅Si₃ [J]. International J Refractory Metals & Hard Materials, 2008, 26(2): 115-119.
9 K Ito, K Matsuda, Y Shirai, *et al.*. Brittle-ductile behavior of single crystals of MoSi₂ [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1-2): 99-105.
10 P R Alonso, P H Gargano, G H Rubiolo. Stability of the C14 Laves phase (Fe, Si)₂Mo from *ab initio* calculations [J]. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2011, 35(4): 492-498.
11 C Chan, J Mazumder, M M Chen. A two-dimensional transient model for convection in laser melted pool [J]. Metallurgical Transaction A, 1983, 12(15): 2175-2184.
12 Jianguang Xun, Fang Chen, Feng Tan. *In-situ* preparation of SiC-MoSi₂ composite by microwave reaction sintering [J]. Ceramics International, 2012, 38(8): 6895-6898.
13 S Ignat, P Sallamand, A Nichici, *et al.*. MoSi₂ laser cladding-a comparison between two experimental procedures: Mo-Si online combination and direct use of MoSi₂ [J]. Optics & Laser Technology, 2001, 33(7): 461-469.
14 Fei Xiaoi, Niu Yaran, Ji Heng, *et al.*. Oxidation behavior of Al₂O₃ reinforced MoSi₂ composite coatings fabricated by vacuum plasma spraying [J]. Ceramics International, 2010, 36 (7): 2235-2239.
15 Shi Jianjun, Fu Geyan. The establishment and research of the heat-stress module in laser cladding layer [J]. J Soochow University, 2005, 25(4): 39-41.
史建军, 傅戈雁. 激光熔覆加工层结构热应力模型的建立与探讨 [J]. 苏州大学学报, 2005, 25(4): 39-41.