

# 添加Mn、Mo、Ti合金元素对激光熔覆WC-FeNiCr复合涂层组织及磁性能的影响

杨胶溪<sup>1</sup> 常万庆<sup>1</sup> 缪宣和<sup>2</sup> 陈虹<sup>1</sup> 王喜兵<sup>1</sup> 杨峰<sup>3</sup>

<sup>1</sup>北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124

<sup>2</sup>广西柳工机械股份有限公司装载机研究院, 广西 柳州 545007

<sup>3</sup>钢铁研究总院, 北京 100081

**摘要** 研究了添加Mn、Mo、Ti合金元素对激光熔覆FeNiCr+60%WC复合熔覆涂层微观组织和磁性能的影响。利用扫描电子显微镜(SEM),能谱仪(EDS),X射线衍射仪(XRD)对熔覆层进行微观组织、成分及物相分析。利用振动样品磁强计(VSM)对熔覆层的磁性能进行测试。研究表明激光熔覆WC-FeNiCr复合涂层与基体具有良好冶金结合,表面无裂纹、气孔等缺陷。Mn、Mo、Ti合金元素的加入,使得复合涂层冶金反应及组织形貌更加复杂,Fe、Ni、Cr元素之间存在相互作用并与WC之间存在互熔扩散,并生成了新的无磁相TiC,MoC,Fe-Cr( $\sigma$ 相),Cr<sub>0.19</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.11</sub>,而且Mn、Mo、Ti合金元素的加入使复合涂层相对磁导率显著降低,复合涂层磁性能具有较强的稳定性。

**关键词** 激光技术;激光熔覆;硬质合金;Mn、Mo、Ti元素;微观组织;无磁性能;稳定性

中图分类号 TG135+.5 文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.1006001

## Influence of Mn、Mo、Ti Additions on Microstructure and Magnetic Properties of WC-FeNiCr Composite Coatings

Yang Jiaoxi<sup>1</sup> Chang Wanqing<sup>1</sup> Miao Xuanhe<sup>2</sup> Chen Hong<sup>1</sup> Wang Xibing<sup>1</sup> Yang Feng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

<sup>2</sup>Loader Institute of LiuGong Machinery Co, Ltd, Liuzhou, Guangxi 545007, China

<sup>3</sup>Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China

**Abstract** The influence of Mn、Mo、Ti additions on the microstructure and magnetic properties of FeNiCr/60%WC composite coatings produced by laser cladding are investigated. The microstructure, composition and phase of FeNiCr/60%WC coatings are characterized using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction (XRD). The magnetic properties of the composite coatings are examined by a vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that there's good metallurgical combination between WC-FeNiCr composite coatings and substrate, no defects on the surface such as porosity and crack. With the addition of Mn, Mo, Ti, the metallurgical reaction and microstructure is more complex, there're interaction between elements of Fe, Ni, Cr and mutual fusion diffusion with WC, generate new non-magnetic phases TiC, MoC, Fe - Cr ( $\sigma$ ), Cr<sub>0.19</sub>Fe<sub>0.7</sub>Ni<sub>0.11</sub>. And that with the addition of Mn, Mo, Ti, composite coating's relative permeability decreases significantly, and magnetic has strong stability.

**Key words** laser technique; laser cladding; cemented carbide; Mn、Mo、Ti element; microstructure; no magnetic; stability

**OCIS codes** 160.3900; 180.5810; 180.7460; 310.1515

### 1 引言

硬质合金具有硬度高、耐磨性好、热膨胀系数小以及良好的化学稳定性等一系列优良性能<sup>[1-3]</sup>,石油、天

收稿日期: 2015-04-02; 收到修改稿日期: 2015-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(50971004)、国家973计划(2011CB606305-3)、研究生创新平台建设(101000543214524)

作者简介: 杨胶溪(1971—),男,博士,副研究员,主要从事激光熔覆成形方面的研究。

E-mail: yangjiaoxi@bjut.edu.cn

\*通信联系人。E-mail: ytucwq@163.com

然气勘探技术日益发达的今天,勘探技术向更深层次发展,定向钻井技术的发展对勘探钻具提出了更高的性能要求,如更高的耐磨性、耐腐蚀性和更好的无磁性等。石油、天然气勘探行业中的无磁钻铤、钻柱等部件需要进行表面强化和修复,若不对磨损的部件进行修复,整个昂贵的部件就要报废,造成很大的损失。为大幅度提高工件的硬度和耐磨性,提高工件的使用寿命,采用激光熔覆技术<sup>[4-7]</sup>在零件强化或修复方面具有很大的优势。

激光熔覆制备 WC-FeNiCr 无磁硬质合金具有非常好的应用前景,是较适合无磁工件表面强化和修复的加工方式<sup>[8]</sup>。激光熔覆是一种远离平衡态的凝固过程,Fe、Ni、Cr 元素之间存在相互作用以及与碳化钨(WC)的冶金反应,会形成一定量的铁磁相,影响材料的无磁性能<sup>[9]</sup>。在 WC-FeNiCr 硬质合金中,主要的合金基体元素 Fe、Ni、Cr 都是过渡族元素,Fe、Ni 元素是铁磁性的,要使得铁基合金转变为无磁性的,就要添加其他元素从微观上改变合金的固溶度,获得一定的晶格畸变,改变 Fe、Ni 原子之间的交换作用能,使得涂层保持奥氏体的组织结构,从而实现材料由铁磁性向顺磁性转变,因此添加元素将起到关键作用。由冶金学知识可知,Mn 元素能扩大 $\gamma$ 相区,稳定奥氏体结构,前期研究结果<sup>[10]</sup>已知熔覆层相对磁导率随着 Mn 质量分数的增加而减小,且 Mn 元素的加入有利于奥氏体结构的  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$  的形成。Mo 能降低 Ni 合金的平均原子磁矩,并能够促进 Fe-Cr ( $\sigma$ 相)的生成,Ti 既能降低 Fe 基合金平均原子磁矩,也能降低 Ni 合金的平均原子磁矩,且 Mo、Ti 为强碳化物形成元素,与 C 原子的亲和力极强,能夺取 WC 中的 C,所形成碳化物均为无磁相,从而降低基体合金中 C 的固溶量,增加 W 的固溶量,促使合金向无磁性转变。因此同时加入 Mn、Mo、Ti 来制备无磁硬质合金熔覆层。

## 2 实验材料与方法

实验基体材料选 316L 无磁不锈钢,并加工成尺寸为 75 mm×60 mm×12 mm 的板材。熔覆粉体材料为 FeNiCr+60%WC 的复合粉末,Wc-FeNiCr 粉末由粒度为 20~90  $\mu\text{m}$  的 Fe 基自熔性粉末(质量分数分别为 0.03% C,0.70% Si,19.50% Ni,17.60% Cr,余量为 Fe)及粒度为 30~120  $\mu\text{m}$  的 WC 颗粒组成。

本实验中,在预先混合的 FeNiCr+60%WC 粉末中添加不同质量分数的 Mn、Mo、Ti 粉末(纯度 99.95%,粒度 10~40  $\mu\text{m}$ ),设计 5 种含有不同质量分数 Mn、Mo、Ti 元素的复合粉末,该系列粉末在激光熔覆前进行充分的混合与干燥,复合粉末配比如表 1 所示。考虑到激光工艺参数对材料磁性能的影响,本实验中所有涂层样品的制备皆采用同样的激光熔覆工艺参数:激光功率 1800 W,扫描速度 240 mm/min,送粉速率 15 g/min,搭接率为 50%。

表 1 不同 Mn,Mo,Ti 含量的复合粉末(质量分数,%)

Table 1 Composite powder with different Mn, Mo, Ti additions (mass fraction, %)

Sample number	Ti	Mo	Mn	WC-FeNiCr
MnMoTi-0#	0	0	0	100
MnMoTi-1#	2.5	3.5	4.0	90
MnMoTi-2#	2.5	1.5	4.0	92
MnMoTi-3#	3.25	3.5	4.0	89.25
MnMoTi-4#	2.5	3.5	3.0	91

实验用激光器为 Trumpf 6000 W 快速轴流 CO<sub>2</sub> 激光器,聚焦镜焦距为 270 mm,正离焦 60 mm 得到直径约为 4 mm 的光斑。试验采用 METCO-TWIN10C 型送粉器及自行设计的侧向送粉熔覆工作头实现同步送粉,使用氩气作为送粉工作气体和保护气体。激光熔覆实验后,对每种激光熔覆层材料采用线切割的方法截取金相样品,打磨、抛光并用王水腐蚀后用于组织观察与成分分析。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析。用 LEO1450 型扫描电镜(SEM)观察组织形貌,用其附件 EDAX Genesis 2000 X 射线能量分散谱仪(EDS)进行成分分析。添加 Mn、Mo、Ti 元素的 WC-FeNiCr 涂层样品采用 Lake Shore 7410 型振动样品磁强计进行磁性性能检测,使用最大磁场为 10 KOe (灵敏度:  $1 \times 10^{-7}$  emu,绝对精度:小于  $\pm 1\%$ ,重现性:小于  $\pm 1\%$ )。

## 3 实验结果分析

### 3.1 复合涂层组织结构及物相分析

如图 1(a),(b)是 MnMoTi-0#样品(无 Mn, Mo, Ti)和 MnMoTi-2#样品(质量分数为 Mn 2.5%, Mo 1.5%, Ti 4.0%)

的SEM图像,可以看到熔覆层中无气孔和裂纹等缺陷,熔覆层与钢基体形成良好的冶金结合,熔覆层主要由白色的WC颗粒和Fe基合金基体组成,白色块状WC颗粒很好的镶嵌在Fe基合金基体中。图1(c)为WC颗粒SEM图像,可观测到WC颗粒边缘有小的树枝晶出现,说明WC颗粒有部分熔解,在Fe基合金基体有溶解和扩散,实现了良好的结合。

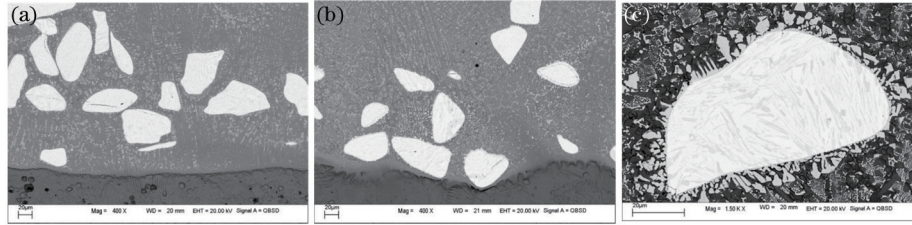
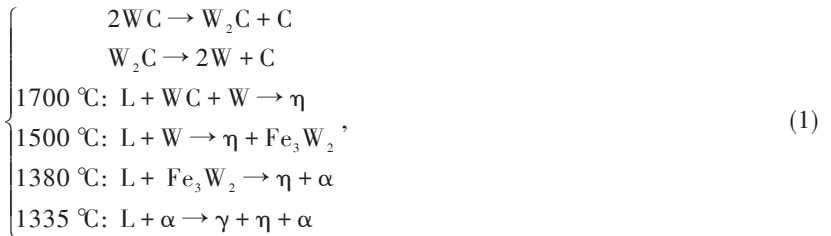


图1 0#样品、2#样品以及WC颗粒SEM形貌图像

Fig.1 SEM images of #0, #2 and WC particle

图2为2#样品SEM图像,图2(a)Fe基合金的共晶组织,主要为灰黑色和白色相间的B、C两区域组成,对不同区域进行EDS能谱分析,C区主要成分为原子数分数Fe 45.05%,W 23.21%,并有少量的Cr、Ni、Mn、Mo、Ti,判断该物相为 $Fe_3W_3C$ 复合粉末在1800 W的激光作用下,表面瞬间达到高温,其中的WC在高温下发生脱碳反应,形成的W、C扩散至Fe合金基体并与其形成铁磁性 $\eta$ 相碳化物(Fe-W-C),主要为弱磁性的 $Fe_3W_3C^{[10-11]}$ 。众所周知, $\eta$ 相碳化物为硬脆相,若含量太高不仅影响熔覆层的无磁性能还会影响其机械性能。结合图3,Fe-W-C三元相图<sup>[12-13]</sup>,其生成过程如下:



B区主要成分为: Fe 64.82%, Ni 14.69%, Cr 12.03%(原子数分数),并有少量的Mn、Mo、W。根据金属学理论推测这些区域主要是固溶了合金元素的过饱和 $\gamma$ -(Fe,Ni)固溶体, Ni、Mn可以扩大 $\gamma$ 相区,能有效降低奥氏体转变的开始温度。

图2(b)中D区的团絮状黑色颗粒由EDS检测可知其主要成分为原子分数:Ti 94.62%,并有少量Cr、Fe、W,分析可知该黑色颗粒应为Ti的碳化物TiC, Ti为强碳化物形成元素,相比于Fe、W与C原子的亲和力更强,因此能优先与熔池中的C原子结合生成TiC,从而减少弱磁性相 $Fe_3W_3C$ 的生成量,降低熔覆层磁性能。

图2(c)和(d)中EDS检测可知E区中主要成分为原子分数:Mo 61.23%, Fe 23.13%,并有少量的Cr、Ni、W,分析可知该颗粒为未完全溶解的Mo颗粒,且有少量Fe、Cr、Ni、W扩散至Mo颗粒中,由于Mo的熔点高达2610  $^\circ\text{C}$ ,和WC的熔点相近(2870  $^\circ\text{C}$ ),激光熔覆过程中在液态熔池中只实现了部分熔化。图(d)中的F区的主要成分为:Fe 71.82%, Ni 10.13%, Cr 17.08%(原子数分数),有少量的Mo固溶其中,分析可知,该黑色颗粒为面心立方结构的 $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 。前期研究结果<sup>[6]</sup>表明Mn元素的增加有利于 $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 的生成。

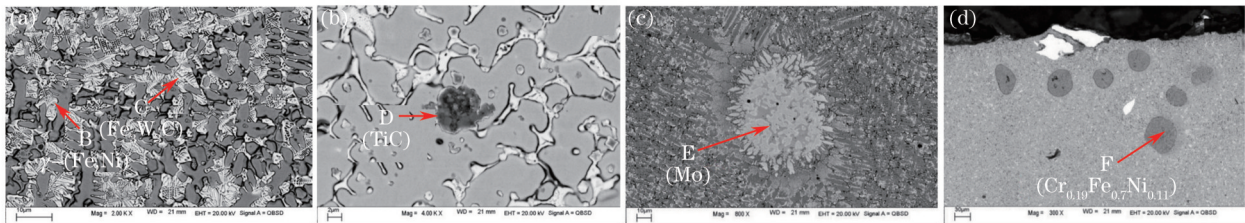


图2 2#样品SEM图像

Fig.2 SEM images of #2 sample

图4为0#样品与2#样品的XRD衍射图谱,可知添加了少量的Mn、Mo、Ti 2#样品生成了较多的物相,主要有: $\gamma$ -(Fe,Ni), WC,  $W_2C$ ,  $Fe_3W_3C$ , TiC, MoC, Fe-Cr( $\sigma$ 相),  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ , 而没有添加Mn、Mo、Ti的0#样品中无

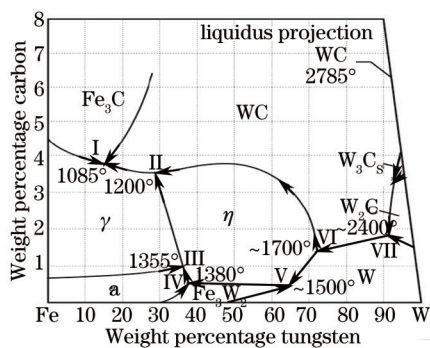


图3 Fe-W-C三元合金相图<sup>[8-9]</sup>

Fig.3 Fe-W-C ternary phase diagram

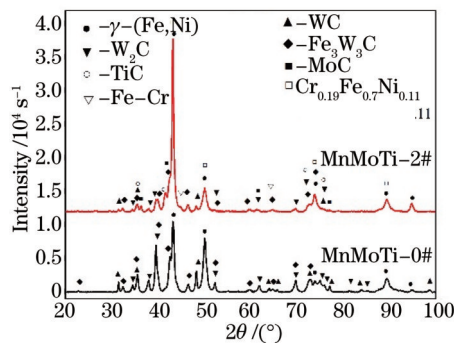


图4 MnMoTi-0#样品与2#样品的X射线衍射图谱

Fig.4 X-ray diffraction pattern of MnMoTi 0 # and 2 # sample

TiC, MoC, Fe-Cr( $\sigma$ 相),  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ , 由此可知 Mn、Mo、Ti 的加入使熔池冶金反应复杂并生成新相,也因此改变了激光熔覆层的磁性能以及其他性能等。

### 3.2 添加 Mn、Mo、Ti 对复合涂层磁性能的影响

添加少量 Mn、Mo、Ti 元素的激光熔覆 WC-FeNiCr 复合涂层的磁性能(相对磁导率 $\mu_r$ 、剩余磁化强度 $4\pi M_r$ 、内禀矫顽力 $H_c$ )采用 Lake Shore 7410 型振动样品磁强计测得,有关参数如表 2 所示。

表 2 不同 Mn、Mo、Ti 含量复合涂层的磁性能

Table 2 Magnetic properties of composite coating with different of Mn, Mo, Ti additions

Sample number	Relative permeability $\mu_r$	Remanent magnetization $4\pi M_r$ /Gs	Intrinsic coercivity $H_c$ /Oe
MnMoTi-0#	1.104	6.08	48.01
MnMoTi-1#	1.017	0.49	26.92
MnMoTi-2#	1.008	0.17	22.8
MnMoTi-3#	1.005	0.13	31.33
MnMoTi-4#	1.007	0.18	26.37

从表 2 中,可以看出,1#~4#样品的相对磁导率(1.005~1.017),明显低于未添加任何元素的0#样品(1.104),当 Mn 质量分数为 4.0%, Mo 质量分数为 3.5%, Ti 质量分数为 3.25%(即 MnMoTi-3#)时,涂层的相对磁导率达到最低(1.005),同时 0#样品具有较大的剩余磁化强度和内禀矫顽力。图 5 为不同 Mn、Mo、Ti 含量样品的相对磁导率变化曲线。该曲线更为直观的表现出同时添加 Mn、Mo、Ti 的样品具有更低的相对磁导率,而且添加不同质量分数 Mn、Mo、Ti 元素的 1~4#样品相对磁导率几乎在同一水平线上,结合前期研究结果<sup>[10,14-15]</sup>,可知同时加入 Mn、Mo、Ti 3 种元素不仅能更加有效降低熔覆层的相对磁导率,而且使复合涂层的磁性能具有较强的稳定性。

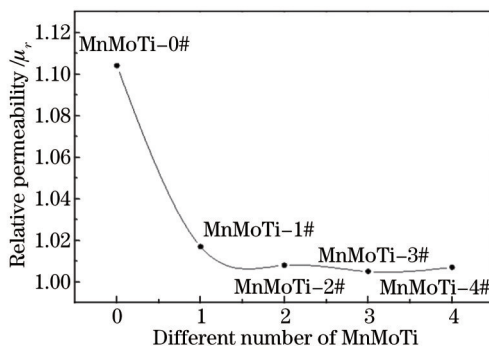


图 5 不同 Mn、Mo、Ti 含量样品的相对磁导率变化曲线

Fig.5 Variation curve of relative permeability with different Mn, Mo, Ti additions

图 6 为 Mn、Mo、Ti 含量样品的磁滞回线。从该图中也可以看出同时添加 3 种元素的样品的磁滞回线趋近于直线,几乎重合,几乎无磁滞区的出现,这表明样品是顺磁性的,材料中几乎不存在铁磁性相。而 MnMoTi-0#样品较其他样品的磁滞区都大,且相对磁导率 $\mu_r$ 、剩余磁化强度 $4\pi M_r$ 、内禀矫顽力 $H_c$ 也都较高。图 7 为不同 Mn、Mo、Ti 含量样品的磁化曲线。从该图中可以看出添加此 3 种元素的样品的磁化曲线几乎呈线性关系,且斜率均较小,而且相近。而 MnMoTi-0#样品的磁化曲线呈抛物线形态,且斜率较大,这表明,该

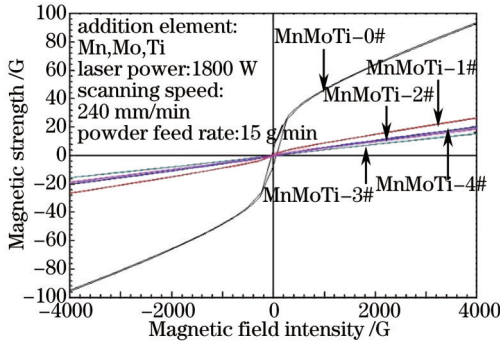


图6 不同Mn、Mo、Ti含量样品的磁滞回线

Fig.6 Hysteresis loops with different Mn, Mo, Ti additions

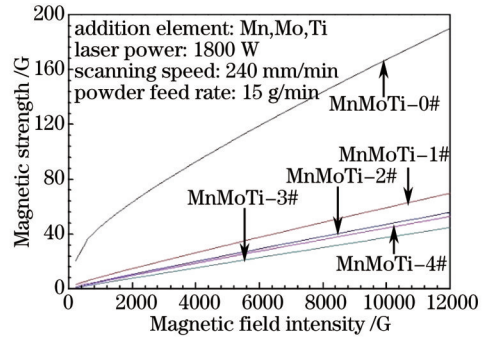


图7 不同Mn、Mo、Ti含量样品的磁化曲线

Fig.7 Magnetization curves with different Mn, Mo, Ti additions

复合涂层的相对磁导率较大。结合前期研究结果<sup>[10,14-15]</sup>,可知同时加入Mn、Mo、Ti三种元素,不仅能有效降低熔覆层的铁磁性,而且使涂层磁性能具有较强稳定性,与表2及图5的分析结果一致。

基于以上结果结合前期研究,可以得知在添加Mn、Mo、Ti三种元素时,比其单独添加某种元素,更易改善熔覆层的无磁性能。加入三种元素,引起的冶金反应更为复杂,且合金化程度更高,从生成的物相上可知添加Mn、Mo、Ti的2#样品主要生成了 $\gamma$ -(Fe,Ni), WC,  $W_2C$ ,  $Fe_3W_3C$ , TiC, MoC, Fe-Cr( $\sigma$ 相),  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 等物相,其中 $\gamma$ -(Fe,Ni), Fe-Cr( $\sigma$ 相),  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 均为无磁相<sup>[16-17]</sup>, WC,  $W_2C$ , TiC, MoC也为无磁相,因为根据经验电子理论<sup>[18]</sup>可知,W原子、Ti原子、Mo原子和C原子均不含有磁电子,因此原子磁矩都为0,而分子与固体的磁性起源于所在原子的固有磁矩,所以这些碳化物的磁矩均为0,因而都不具有磁性, $Fe_3W_3C$ 为弱磁性相,由于Mo、Ti均为强碳化物形成元素,夺取了C元素,减少了 $Fe_3W_3C$ 的产生。而未添加Mn、Mo、Ti的0#样品主要生成了 $\gamma$ -(Fe,Ni), WC,  $W_2C$ ,  $Fe_3W_3C$ 等,其中 $Fe_3W_3C$ 的相对含量较高,所以其相对磁导率较高。从合金元素在冶金反应中作用考虑,Mn的作用主要有:扩大奥氏体相区,稳定奥氏体组织,并以无限固溶的形式溶于奥氏体,且能降低Fe基合金的平均原子磁矩。Mo能降低Ni合金的平均原子磁矩,并能够促进Fe-Cr( $\sigma$ 相)的生成,且Ni为中强碳形成元素,与C原子的亲和力弱于Mo,当熔体中C原子含量较多时,会夺取C原子并以MoC形式析出。Ti既能降低Fe基合金平均原子磁矩,也能降低Ni合金的平均原子磁矩,且Ti为强碳化物形成元素,与C原子的亲和力极强,能够夺取熔池中的C原子并以TiC的形式沉淀出来,从而减少弱磁性相( $Fe_3W_3C$ )的生成,以降低熔覆层的铁磁性。

这些添加元素并非越多越好,合金元素过多,合金化程度增加,熔池中的冶金反应变得更为复杂,涂层性能也不易控制。如Mo过多,会促进生成Laves相(如 $Fe_2Mo$ ,其为铁磁性相),且会降低涂层的耐蚀性能,特别是导致韧性下降;Ti为强烈铁素体形成元素,当Ti含量过高,熔覆层中可能会生成少量的铁素体,从而降低熔覆层的无磁性能,因此要优化材料配比,能够在保持无磁性能的前提下,使其他各方面性能最优。

## 4 结 论

1) 在激光功率为1800 W,扫描速度为240 mm/min,送粉速率为15 g/min,搭接率为50%下,激光熔覆WC-FeNiCr硬质合金涂层冶金质量良好,表面无裂纹、气孔等缺陷,Fe、Ni、Cr元素之间存在相互作用并与WC之间存在互熔扩散。

2) Mn、Mo、Ti合金元素的添加,使涂层合金化程度增加,熔池中的冶金反应复杂程度增大,且生成的物相种类增多。未添加Mn、Mo、Ti的0#样品生成的物相主要有: $\gamma$ -(Fe,Ni), WC,  $W_2C$ ,  $Fe_3W_3C$ 等,而在添加了少量的Mn、Mo、Ti的2#样品生成了较多的物相,主要有: $\gamma$ -(Fe,Ni), WC,  $W_2C$ ,  $Fe_3W_3C$ , TiC, MoC, Fe-Cr( $\sigma$ 相),  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 等。

3) Mn、Mo、Ti合金元素的添加,促使熔覆层中TiC, MoC, Fe-Cr( $\sigma$ 相),  $Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11}$ 等无磁相的生成,显著降低了熔覆层的铁磁性,当Mn质量分数为4.0%, Mo为3.5%, Ti为3.25%时,涂层的相对磁导率达到最低( $\mu_r=1.005$ )。而且三种元素的同时加入有利于增强熔覆层磁性能的稳定性。

- 1 Huang Zonghao. Development of non-magnetic alloys and non-magnetic cemented carbide YN14[J]. *Cemented Carbide*, 2002, 19(1): 26-28.  
黄宗浩. 无磁合金及YN14无磁硬质合金的研制[J]. *硬质合金*, 2002, 19(1): 26-28.
- 2 Juri Pirso, Sergei Letunovits, Mart Vijus. Friction and wear behavior of cemented carbides[J]. *Wear*, 2004, 257(3-4): 257-265.
- 3 A F Lisovsky. Some speculation on an increase of WC-Co cemented carbide service life under dynamic loads[J]. *Int J Refractory Metals Hard Mate-Rials*, 2003, 21(1-2): 63-67.
- 4 Zhou Yefei, Gao Shiyu, Wang Jingjing. Microstructure-property of laser cladding high carbon Fe-based alloy[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 40(12): 1203001.  
周野飞, 高士友, 王京京. 激光熔覆高碳铁基合金组织性能研究[J]. *中国激光*, 2014, 40(12): 1203001.
- 5 Li Jianzhong, Li Xiangfeng, Zuo Dunwen, *et al.*. Process test and temperature field simulation of the Al/Ti laser cladding coating above 7050 aluminum alloy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(12): 121403.  
李建忠, 黎向锋, 左敦稳, 等. 7050 铝合金表面 Al/Ti 激光熔覆工艺实验及温度场模拟分析[J]. *激光与电子学进展*, 2014, 51(12): 121403.
- 6 Li Meiyang, Han Bin, Wang Yong, *et al.*. Effects of B,C and Ti contents on structure and property of laser cladding Fe-Cr-Ni-Si alloy coatings[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(12): 1203008.  
李美艳, 韩 彬, 王 勇, 等. B,C 和 Ti 含量对激光熔覆 Fe-Cr-Ni-Si 系合金涂层结构及性能影响[J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 1203008.
- 7 Guo Shirui, Chen Zhijun, Zhang Qunli, *et al.*. Research progress on laser surface modification by high-power diode laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5): 050004.  
郭士锐, 陈智君, 张群莉, 等. 大功率半导体激光表面改性的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(5): 050004.
- 8 Nina M Rach. Lasers used to clad, strengthen nonmagnetic steel equipment[J]. *Oil & Gas J*, 2007, 105(34): 43-50.
- 9 J K L Lai, C H Shek, Y Z Shao, *et al.*. Magnetic properties of thermal-aged 316 stainless steel and its precipitated phases[J]. *Mater Sci Engineer*, 2004, 379(1-2): 308-312.
- 10 Jiaoxi Yang, Xuanhe Miao, Xibing Wang, *et al.*. Influence of Mn additions on the microstructure and magnetic properties of FeNiCr/60%WC composite coating produced by laser cladding[J]. *Int J Refractory Metals Hard Mater*, 2014, 46: 58-64.
- 11 Dejian Liu, Liqun Li, Fuquan Li, *et al.*. WC p/Fe metal matrix composites produced by laser melt ijection[J]. *Surface & Coatings Technol*, 2008, 202(9): 1771-1777.
- 12 Zhang Qiyun, Zhuang Hongshou. Ternary Alloy Phase Diagram Manual[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2011: 316-317.  
张启运, 庄鸿寿. 三元合金相图手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 316-317.
- 13 Shengfeng Zhou, Xiaoyan Zeng. Growth characteristics and mechanism of carbides precipitated in WC-Fe composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding[J]. *J Alloys Compounds*, 2008, 505(2): 685-691.
- 14 Falan Liu. Study on Influence Factors and Properties of Laser Cladding WC-FeNiCr Non-magnetic Hard Alloy[D]. Beijing: Beijing University of Technology Institute, 2012: 29-43.  
刘法兰. 激光熔覆 WC-FeNiCr 无磁硬质合金影响因素及性能研究[D]. 北京工业大学, 2012: 29-43.
- 15 Jiaoxi Yang, Zhiyong Xiao, Xuanhe Miao, *et al.*. The effect of Ti additions on the microstructure and magnetic properties of laser clad FeNiCr/60%WC coatings[J]. *Int J Refractory Metals Hard Materials*, 2015, 52: 6-11.
- 16 Yan Biao. Stainless Steel Manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 169-215.  
研 彪. 不锈钢手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 169-215.
- 17 Yuan Zukui, Yu Ruihuang. Analysis of Fe-Cr  $\sigma$  phase valence electron structure[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1985, 21(2): A160-A166.  
袁祖奎, 余瑞璜. Fe-Cr $\sigma$ 相价电子结构的分析[J]. *金属学报*, 1985, 21(2): A160-A166.
- 18 Zhang Riulin. Solid Electronic Theory and Molecular Experience[M]. Changchun: Jilin Science Technology Press, 1993: 427-482.  
张瑞林. 固体与分子经验电子理论[M]. 长春: 吉林科学技术出版社, 1993: 427-482.

栏目编辑: 宋梅梅

