

激光与光电子学进展

能量密度对激光熔覆钼层组织及性能的影响

雷声远^{**}, 蔡志民, 蒋新成, 黄海丽, 戴逸菲, 李伟洲^{*}

广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004

摘要 为了提高铌合金的综合性能,利用激光熔覆技术,通过预置粉末成功制备了钼熔覆层,采用金相显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、显微硬度计、摩擦磨损试验机分析了不同能量密度获得的激光熔覆层微观组织、裂纹率、硬度及耐磨性。结果表明,当能量密度为 6.67 J/mm^2 时,熔覆层表面平整,熔道规则连续。当能量密度从 5.56 J/mm^2 上升到 8.90 J/mm^2 时,熔覆层硬度从 $420 \text{ HV}_{0.05}$ 提高到 $480 \text{ HV}_{0.05}$,磨损率从 $12.24 \times 10^{-3} \text{ mg/m}$ 下降至 $7.59 \times 10^{-3} \text{ mg/m}$,降低了 38%;熔覆层物相主要为 Nb-Mo 固溶体,其中 Mo 质量分数达到 22.3%;经 10% 的 HF 酸腐蚀 5 h,没有腐蚀出熔覆层晶界,耐 HF 酸腐蚀性明显提高。综上所述,激光熔覆制备钼熔覆层可以提高铌合金的综合性能。

关键词 激光技术; 能量密度; 钼熔覆层; 摩擦磨损; 显微硬度

中图分类号 TG174.44

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0531001

Effect of Energy Density on Structure and Properties of a Laser Cladding Molybdenum Layer

Lei Shengyuan^{**}, Cai Zhimin, Jiang Xincheng, Huang Haili, Dai Yifei, Li Weizhou^{*}

School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi 530004, China

Abstract A molybdenum cladding layer was prepared by laser cladding technology with a preset powder to improve the comprehensive properties of Nb alloy. The microstructure, crack rate, hardness, and wear resistance of the laser cladding layer with different energy densities were analyzed using a metallographic microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction, microhardness tester, and friction and wear tester. The findings show that when the energy density was 6.67 J/mm^2 , the surface of the cladding layer was smooth and the weld path was regular and continuous. The hardness of the cladding layer increased from $420 \text{ HV}_{0.05}$ to $480 \text{ HV}_{0.05}$ when the energy density was increased from 5.56 J/mm^2 to 8.90 J/mm^2 , while the wear rate decreased from $12.24 \times 10^{-3} \text{ mg/m}$ to $7.59 \times 10^{-3} \text{ mg/m}$, showing a 38% decrease. The phase of the cladding layer was mainly a Nb-Mo solid solution, with a Mo content of up to 22.3%. After 5 h of corrosion with 10% HF acid, no grain boundaries of the cladding layer were found, and the corrosion resistance of the cladding layer to HF acid showed significant improvement. In conclusion, the comprehensive performance of the niobium alloy can be improved by preparing a molybdenum cladding layer by laser cladding.

Key words laser technique; power density; molybdenum cladding layer; friction and wear; microhardness

1 引言

钼的熔点高、硬度大,具有良好的耐磨性和高

温蠕变性^[1-2],在航空航天和汽车工业领域被广泛应用,常用作活塞环、气缸孔和轴承等零部件的涂层材料^[3-5]。而铌合金由于其密度适中、高温强度高以

收稿日期: 2021-05-18; 修回日期: 2021-06-02; 录用日期: 2021-06-11

基金项目: 广西高校中青年教师(科研)基础能力提升项目(20190064)、广西有色金属及特色材料加工重点实验室项目(GXYSSF1804, GXYSOF1813)、广西大学科研基金项目项目(20170396)

通信作者: *liwz2008@hotmail.com; **403709679@qq.com

及室温加工性能优异,在航空航天工业中常被用作结构材料和热防护材料^[6-7],但是其高温抗氧化性能较差^[8],室温下的综合性能也有待提高,这些问题限制了钕合金的应用。近年来,一些研究者在金属基体上制备钼层后,再进行后处理以获得含钼化合物涂层,使基体的耐磨性或高温抗氧化性提高,如在钕合金上制备钼层后,通过包埋渗 Si 制备 MoSi₂ 涂层,使钕合金的高温抗氧化性能大幅提升^[9-10]。不过,由于钼的韧性较差以及易氧化,要在基材表面制备均匀致密无缺陷的钼涂层非常困难。Yue 等^[9-10]通过电沉积的方法在钕合金表面制备的钼镀层,由于钼层中氧原子数分数高达 57.1%,且有较多的裂纹,影响了镀层的结合力以及复合涂层的性能。赵猛等^[11]利用双辉等离子技术在 Nb521 基材表面制备钼涂层,发现该涂层致密、均匀,但在制备过程中元素发生了显著的高温扩散,在界面处生成了含有脆性相的互扩散层,且所得的涂层较薄;Maksarov 等^[12]使用热喷涂制备钼涂层,发现附着强度和表面粗糙度密切相关,但涂层与基体未达到冶金结合,涂层的界面结合力较弱。

激光熔覆技术是强界面结合力涂层制备技术,在熔覆过程中涂层与基体能形成冶金结合,利用聚焦,能获得能量密度变化的激光束,通过工艺参数的选择能调控涂层的质量,实现涂层组织结构的控制^[13]。李明川等^[14]利用大激光功率的激光熔覆制备了钼合金或者钼化合物涂层,其涂层摩擦系数为 0.55,相对 860 HV 的硬度值而言,摩擦系数偏高;而钕钼容易形成连续固溶体^[15],非常适合通过激光熔覆的方式制备涂层,但至今还没有使用激光技术在钕合金上制备钼涂层的报道。因此本文以 C103 钕基合金为基体,通过预置涂覆层的方法来获得钼熔覆层,研究不同的激光能量密度对熔覆层裂纹率和耐磨性的影响,并分析了熔覆层显微组织、硬度及结合力。

2 实验

2.1 实验材料

选用 C103 钕基合金作为基体材料,其化学成分(质量分数)如下: Hf(10.0%), Ti(1.30%), Zr(0.34%), W(0.34%), Ta(0.30%), C(0.005%), N(0.014%), O(0.013%), Nb(余量)。经线切割成直径为 20 mm、厚度为 2 mm 的圆片,用 180#、400#、800# 及 1000# 的 SiC 砂纸打磨。将打磨后的基体圆片分别用酸和碱清洗 10 min,经水冲洗后进行酒精

超声清洗,干燥备用。

试验所用熔覆材料为钼粉(洛阳永卓钨钼材料有限公司),质量分数大于 99.5%,其微观形貌如图 1 所示,可以看出,颗粒具有多面体形状,粒径为 1~3 μm。

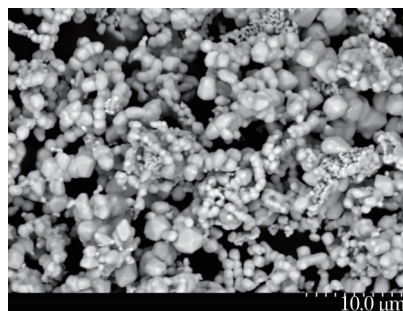


图 1 钼粉微观形貌

Fig. 1 Microscopic appearance of molybdenum powder

2.2 实验方法

预制涂层:称取 9.6 g 钼粉倒入 10 mL 的聚乙烯醇缩丁醛(PVB)乙醇饱和溶液中,经磁力搅拌 5 min 后,将清洗干燥后的基体浸入钼浆中,缓慢匀速提起,至自然干燥,重复上述步骤,直至预制层厚度达到 0.15 mm,完成预制涂层。

熔覆层的制备:经过一系列的预实验,发现过低的能量密度无法形成熔覆层,过高的能量密度会导致熔覆层烧损,缺陷增多。因此本文选用的激光能量密度范围为 3.33~10 J/mm²。能量密度 E 的计算公式为^[16]

$$E = \frac{P}{DV}, \quad (1)$$

式中: P 为激光功率(W); D 为光斑直径(μm); V 为扫描速度(mm/s)。

在 SliceMaster 软件中设置工艺参数并生成切片文件(即使单层也需要切片文件),通过调整激光功率和扫描速度来改变能量密度,具体参数如表 1 所示。激光熔覆采用 YLM-50 型的金属激光成型机,激光中心波长为 (1080±5) nm,激光光斑直径为 60 μm,底板温度为 150 °C,以体积分数 99.99% 的氩气作为保护气,氧含量维持在 0.1% 以下。

表 1 实验参数

Table 1 Experimental parameters

| Parameter | Value | | | | | |
|--|-------|------|------|------|------|------|
| Laser power /W | 150 | 200 | 250 | 300 | 300 | 300 |
| Scanning speed / (mm·s ⁻¹) | 750 | 750 | 750 | 750 | 643 | 562 |
| Energy density / (J·mm ⁻²) | 3.33 | 4.44 | 5.56 | 6.67 | 7.78 | 8.90 |

2.3 性能检测

采用配有能谱分析仪 (IXRF) 的 TM4000plus 型扫描电子显微镜 (SEM) 对熔覆层截面进行微观结构观察,并在熔覆层顶部距表面 $2\ \mu\text{m}$ 处、中间位置、底部 (距界线 $2\ \mu\text{m}$ 处)、距离界线 $5\ \mu\text{m}$ 和 $10\ \mu\text{m}$ 处等 5 个位置,测量 Mo 的质量分数,每个位置选三个点取平均值;采用 MiniFlex 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对熔覆层物相进行分析,使用 Cu 的 $K\alpha$ 射线进行扫描,管压为 $40\ \text{kV}$,管流为 $15\ \text{mA}$,测量范围为 $30^\circ\sim 88^\circ$,扫描速度为 $10\ (^\circ)/\text{min}$ 。

使用 WS-2005 涂层附着力自动划痕仪进行结合力测试。试验参数:加载载荷为 $40\ \text{N}$,加载速率 $40\ \text{N}/\text{min}$,划痕长度为 $3\ \text{mm}$,静压时间为 $30\ \text{s}$ 。

通常以裂纹率 (即单位面积内单位长度裂纹数量的多少) 来衡量熔覆层的开裂程度^[17],本次试验以 $50\ \mu\text{m}$ 为单位长度,在 5 个不同的 $500\times$ 的金相图区域 ($310\ \mu\text{m}\times 230\ \mu\text{m}$) 内统计裂纹数量,取平均值。本实验使用 DV300 拍照型金相显微镜获得金相照片,计算裂纹率。

硬度测试:采用 NVM-1000(A) 型显微硬度计

对熔覆层进行硬度测试,压头载荷为 $0.05\ \text{kg}$,加载时间为 $15\ \text{s}$ 。除去能量密度为 $3.33\ \text{J}/\text{mm}^2$ 和 $8.90\ \text{J}/\text{mm}^2$ 的熔覆层质量差的试样,其余从熔覆层到基体,纵向取 4 个点,前三个点相距 $10\ \mu\text{m}$,第三个和最后一个点相距 $60\ \mu\text{m}$;横向取 3 个点,间距为 $50\ \mu\text{m}$,取平均值获得硬度。

摩擦磨损试验:选用 HT-1000 高温摩擦磨损试验机。试验参数:法向载荷为 $200\ \text{g}$,试验温度为 $25\ ^\circ\text{C}$,转速为 $400\ \text{r}/\text{min}$,摩擦副为直径 $4\ \text{mm}$ 的 GCr15 钢球,干摩擦 $30\ \text{min}$ 。

3 实验结果与讨论

3.1 表面形貌

不同能量密度制备的熔覆层微观形貌如图 2 所示。由图可见,熔覆层的熔道规则,表面平整,但均存在不同程度的缺陷;随着能量密度的增大,熔覆层熔道更加整齐,表面更加平整,但超过 $6.67\ \text{J}/\text{mm}^2$ 后熔道变得不规则,表面也更不平整。能量密度为 $6.67\ \text{J}/\text{mm}^2$ 时熔道最为规则,排列整齐,表面完整致密,缺陷明显较少。能量密度为 $7.78\ \text{J}/\text{mm}^2$ 和

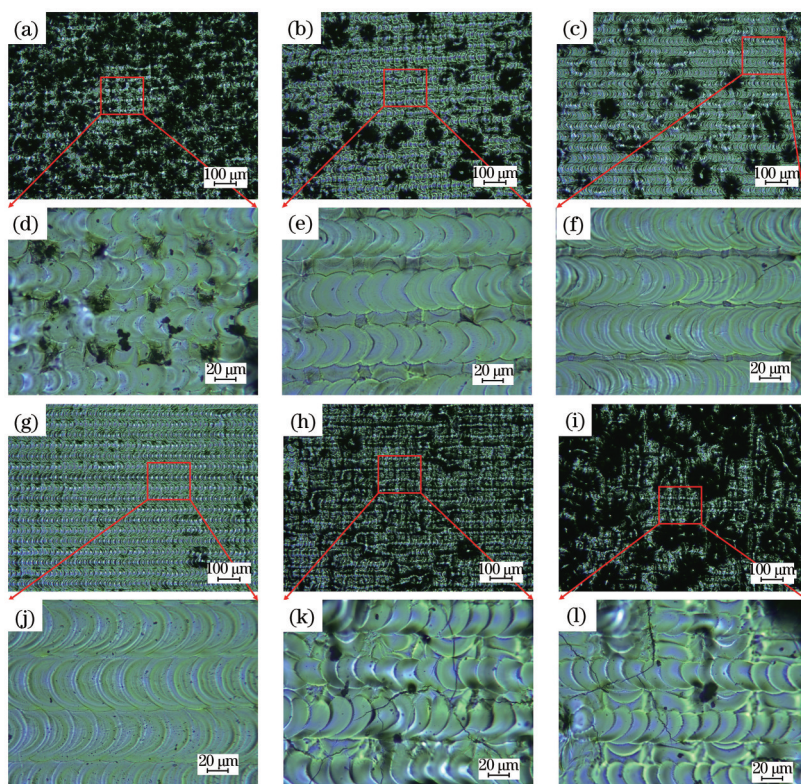


图 2 不同能量密度下的熔覆层表面形貌。(a)(d) $3.33\ \text{J}/\text{mm}^2$; (b)(e) $4.44\ \text{J}/\text{mm}^2$; (c)(f) $5.56\ \text{J}/\text{mm}^2$; (g)(j) $6.67\ \text{J}/\text{mm}^2$; (h)(k) $7.78\ \text{J}/\text{mm}^2$; (i)(l) $8.90\ \text{J}/\text{mm}^2$

Fig. 2 Surface morphology of cladding layer under different energy densities. (a)(d) $3.33\ \text{J}/\text{mm}^2$; (b)(e) $4.44\ \text{J}/\text{mm}^2$; (c)(f) $5.56\ \text{J}/\text{mm}^2$; (g)(j) $6.67\ \text{J}/\text{mm}^2$; (h)(k) $7.78\ \text{J}/\text{mm}^2$; (i)(l) $8.90\ \text{J}/\text{mm}^2$

8.90 J/mm²的熔道相比于更低能量密度的熔道边界不清晰,宽度也更小。熔道的宽度从 3.33 J/mm²的 29.25 μm 增大到 6.67 J/mm²的 56 μm 再降低到 8.90 J/mm²的 38.13 μm。这表明能量密度的增大可以增加熔道的宽度,但超过 6.67 J/mm²后,熔池已增加到与垂直熔道相互影响的宽度,导致熔道边缘轮廓模糊。

3.2 显微组织与结合力

不同能量密度下的钼熔覆层的截面微观形貌

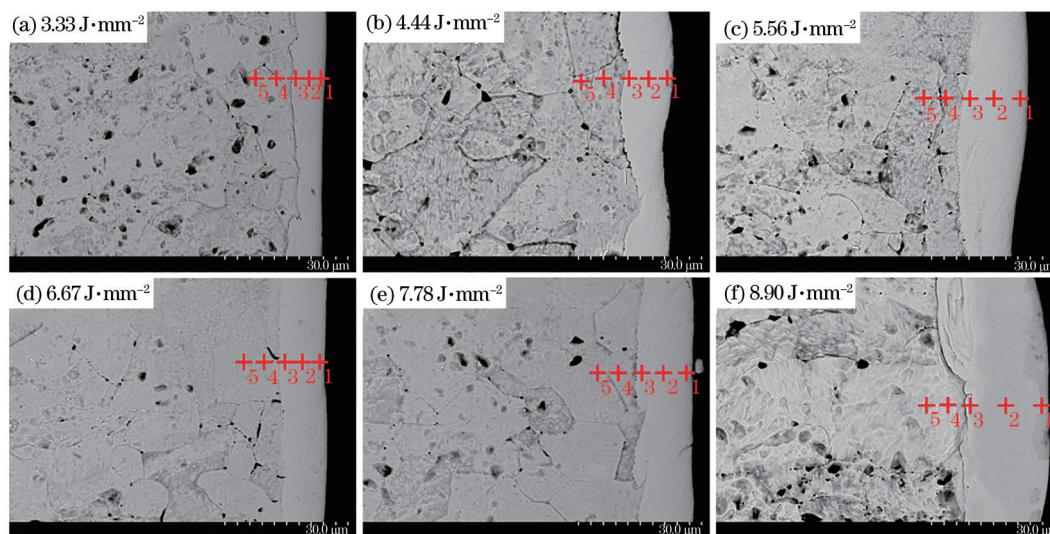


图 3 不同能量密度下的截面微观形貌

Fig. 3 Microstructure of specimen section under different energy densities

不同能量密度下 Mo 的质量分数分布情况如图 4 所示。可以看出,Mo 的质量分数整体上随能量密度增大而增大,熔池底部的钼含量相对较高,且靠近熔覆层的基体也存在少量的钼。主要原因是高能量密度可以使熔池融化更多的钼,但同时也融入了铌,所以总体的 Mo 质量分数增加得不多;在高能量的激光作用下,熔池中发生对流现象,而钼的密度大于铌,在对流过程中更倾向于沉积在熔池的

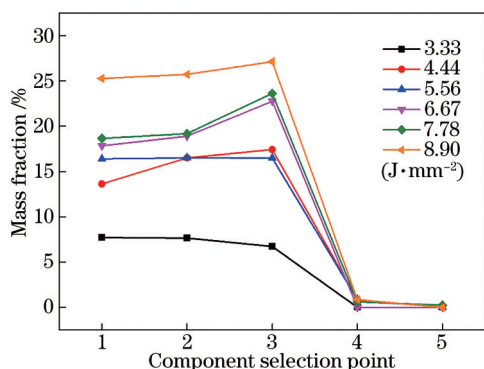


图 4 不同能量密度下 5 个位置 Mo 的质量分数分布

Fig. 4 Distribution of mass fraction of molybdenum at five locations under different energy densities

如图 3 所示,在较低的能量密度下,熔覆层无明显缺陷。熔覆层厚度在 5~20 μm 之间。经 10% 的氢氟酸腐蚀 5 h,熔覆层无法看到明显的晶界,即使用浓硝酸腐蚀后,在该放大倍数下熔覆层仍未见晶界;基体可以清晰地辨别晶粒,其直径大约 15 μm,由于 Hf 可溶于氢氟酸^[18],故富 Hf 区晶界更容易被腐蚀,因此孔洞可能是合金中的 Hf 或者杂质被腐蚀而形成。

底部。此外,少量的钼原子在吸收高能量后会向基体进行扩散。

图 5 列出了不同能量密度制备的熔覆层表面 XRD 图谱,分析可知,熔覆层的物相主要是 Nb-Mo 固溶体,熔覆层物相的峰介于铌和钼峰之间,且峰更偏向于铌一侧,表明铌含量更高。而钼的晶面间

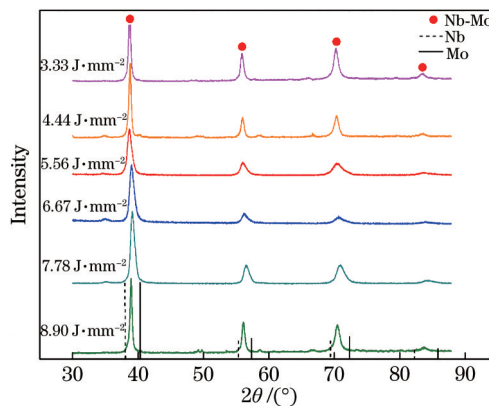


图 5 不同能量密度下熔覆层表面的 XRD 图谱

Fig. 5 XRD pattern of cladding layer surface under different energy densities

距大于铌,当钼溶于铌中,增大了铌的晶面间距,当能量密度为 8.90 J/mm^2 时,晶面指数选(100),根据布拉格方程可知熔覆层物相的晶面间距为 0.22996 nm ,也在这两者之间。根据 Vegard 定律^[19],钼的固溶度为 33.04% ,与能谱仪(EDS)分析接近。铌的尺寸因子和电化学因子相对于钼来说更有利,并同样为体心立方结构,容易形成连续固溶体^[15]。

使用载荷为 40 N 的力对试样表面进行划痕测试,重复测试 3 次均无异常信号,说明结合力大于 40 N ,结合 SEM 截面图及 XRD 图可知,激光熔覆所得的涂层与基体形成了冶金结合,结合力好。

3.3 裂纹率

由图 6 可以看出,能量密度在 $4.44 \sim 6.67 \text{ J/mm}^2$ 之间时,裂纹率维持在较低的水平,而随着能量密度继续增大,裂纹率显著提高。这是由于钼和铌存在物理性质的差异,加之该工艺“急冷急热”的特性,极易产生内应力,使得熔覆过程中出现裂纹^[20]。在内应力中,热应力对裂纹的影响最大,热应力的计算公式为^[21]

$$\sigma = \frac{E \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha}{1 - \gamma}, \quad (2)$$

式中: E 为熔覆层的弹性模量; ΔT 为激光熔覆层温度与基体温差; $\Delta \alpha$ 为两者热膨胀系数之差,即 $\Delta \alpha = \alpha_2 - \alpha_1$ (其中 α_1, α_2 分别为基材和熔覆材料的热膨胀系数); γ 为熔覆层的泊松比。

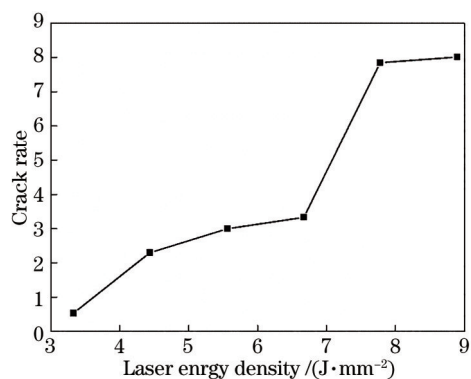


图 6 不同能量密度的熔覆层裂纹率

Fig. 6 Crack rate of cladding layer under different energy densities

因为钼的热膨胀系数小于铌,所以热应力大于 0,为压应力,其中能量密度为 6.67 J/mm^2 的热应力值约为 6.6 GPa 。通过对基体进行预热,以及基体吸收来自熔覆层的热量,能够降低熔覆层与基体的温差 ΔT ,从而减小热应力并降低残余应力水平^[22],

同时,铌基合金中的 Hf 元素可以降低开裂敏感性,提高结构的韧性^[23]。但能量密度越高,熔池温度也会升高,这导致熔覆层与基体的温差扩大,热应力也相应增加,所以高能量密度制备的熔覆层裂纹率处于较高水平。

3.4 硬度与耐磨性

图 7 为不同能量密度制备的熔覆层不同位置的硬度曲线图,可以看出,熔覆层硬度均得到提高,且随能量密度的增大而增大,最高达 $480 \text{ HV}_{0.05}$ 。熔覆层硬度的提高主要原因有:1) 熔覆层晶粒细化,能量密度的增加,提高了熔池温度,扩大了与周围介质温差,从而增大了过冷度,晶粒细化效果更好;2) 随着能量密度的增加熔池有了更好的流动性,孔隙容易填补,所得熔覆层更致密,硬度也得到相应的提高。3) Nb-Mo 形成了固溶体,导致原有的晶格常数发生改变,点阵的畸变使得熔覆层得到强化,钼的加入也可以降低层错能,形成扩展位错,使位错难以产生交滑移和攀移,并且溶质原子与溶剂原子的结合力较强,增大了扩散激活能^[24],从而提高了硬度。同时更大能量密度制备的熔覆层 Mo 含量更高,加剧了晶格畸变,所以硬度更高。还可以观察到,离熔覆层较近的基体硬度比原基体略高,主要是由于激光的急热急冷对熔覆层附近基体有着类似淬火处理的效果,可提高硬度。

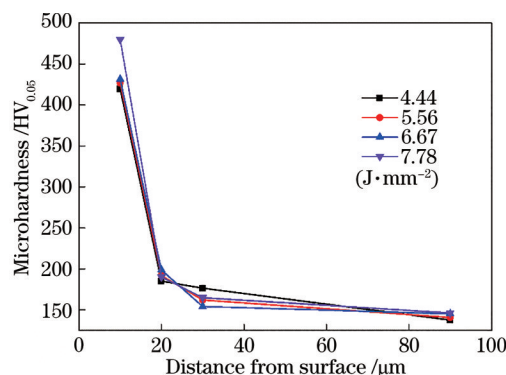


图 7 不同能量密度制备的熔覆层硬度

Fig. 7 Hardness of cladding layers prepared under different energy densities

不同能量密度下的干摩擦系数-时间曲线、磨损量和磨损面形貌如图 8~10 所示。整个摩擦阶段可以分为磨合磨损期与稳定磨损期,从图 8 可以看出,磨合磨损期随能量密度的增大而增长,在稳定磨损期,试件的摩擦系数先增大后减小,能量密度为 4.44 J/mm^2 和 7.78 J/mm^2 的试件在整个摩擦过程中波动较小,平均摩擦系数为 0.42 ; 能量密度为

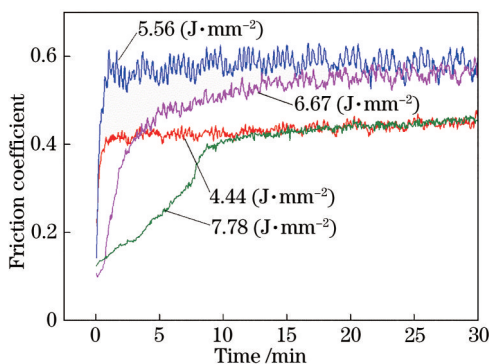


图 8 不同能量密度下的干摩擦曲线图
Fig. 8 Dry friction curves under different energy densities

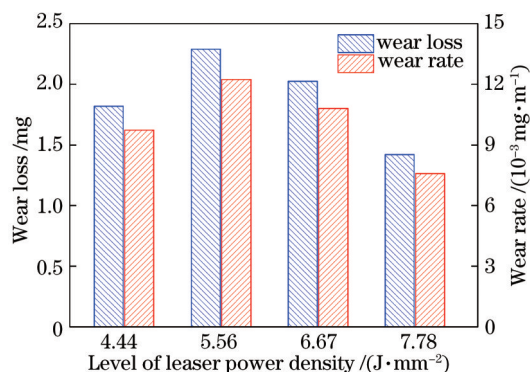


图 9 不同能量密度下的磨损量和磨损率
Fig. 9 Wear loss and wear rate under different energy densities

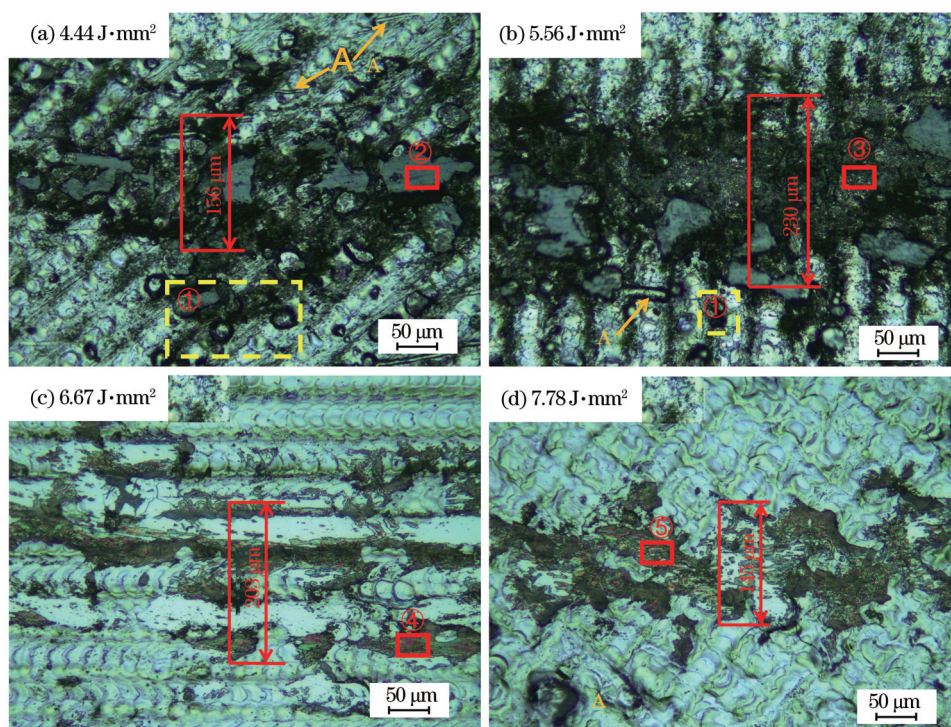


图 10 各试件磨损表面形貌
Fig. 10 Wear surface morphologies of each specimen

5.56 J/mm²和 6.67 J/mm²的试件摩擦系数波动较大,平均摩擦系数为 0.56。

试件磨损量和磨损率如图 9 所示,磨损量即为磨损前后质量的差值,磨损率的计算公式为^[25]

$$\omega = \frac{m}{\pi \cdot d \cdot n}, \quad (3)$$

式中: m 为样品的质量损失; d 为对磨球的直径; n 为对磨球转的圈数。各试件磨损量为 1.82 mg (4.44 J/mm²)、2.29 mg (5.56 J/mm²)、2.02 mg (6.67 J/mm²)和 1.42 mg (7.78 J/mm²),根据(3)式计算得到磨损率分别为 9.73×10^{-3} mg/m、 $12.24 \times$

10^{-3} mg/m、 10.8×10^{-3} mg/m 和 7.59×10^{-3} mg/m,其中最低值 (7.59×10^{-3} mg/m) 相比于最高值 (12.24×10^{-3} mg/m) 下降了 38%。磨损量及磨损率与摩擦系数平均值的变化趋势相同。

从图 10 可以看出,磨痕宽度从 4.44 J/mm² 的 156 μm 增加到 6.67 J/mm² 的 230 μm 再降到 7.78 J/mm² 的 145 μm,从图 10(a)和(b)可以看到清晰的犁沟,图 10(c)和(d)中磨损氧化明显,出现明显的颜色变化。表 2 为图 10 中 ②~⑤ 区域各元素含量,其中 Fe 和 Cr 来源于摩擦副,在摩擦过程中,摩擦副也发生了磨损,且有一部分留在了磨损面上。

表 2 各区域元素含量
Table 2 Element content of each region

| Position | Mass fraction of element / % | | | | | |
|----------|------------------------------|--------|--------|-------|--------|-------|
| | Nb | Mo | Fe | Cr | O | Hf |
| ② | 30.236 | 29.614 | 13.883 | 0.351 | 17.806 | 8.110 |
| ③ | 32.805 | 22.092 | 16.586 | 0.253 | 20.349 | 7.933 |
| ④ | 12.070 | 17.077 | 37.127 | 0.661 | 26.844 | 6.221 |
| ⑤ | 21.739 | 32.121 | 20.457 | 0.301 | 23.331 | 1.952 |

在磨合磨损期 4 个试件都有大的数值变化,这是由于摩擦副是球体,接触面积小,接触应力大,随着磨损的进行,接触面积增大,应力逐渐减小,摩擦系数趋于稳定^[26]。随着能量密度的增大,熔覆层磨合磨损期的不断增长,主要原因是熔覆层硬度的提高,导致摩擦副与试件表面的磨损效率低,从而减缓了两者之间受力状态的变化。在稳定磨损期,由于 4.44 J/mm² 和 5.56 J/mm² 的能量密度较低,熔覆层中还存在未熔融过的颗粒,如图 10 中①区(虚线框)所示,在磨损过程中,这些颗粒在摩擦副的带动下与熔覆层发生相对滑动而形成明显的犁沟,即发生了磨粒磨损,而随着能量密度的提高,5.56 J/mm² 的未熔颗粒减少,相对于能量密度 4.44 J/mm² 犁沟数也明显减少;此外磨痕中也存在较大的平整磨损面,表明在磨损的过程中同时发生了磨粒磨损和黏着磨损。能量密度 5.56 J/mm² 和 6.67 J/mm² 的颜色变化是由于摩擦升温加速了磨痕中残留铁的氧化,且能量密度 6.67 J/mm² 的颜色变化更明显,这说明区域④中 O 的含量高于区域⑤,氧化反应更剧烈;区域②和③中也含有一定量的 Fe,但 O 的含量较少。这是由于能量密度 6.67 J/mm² 和 7.78 J/mm² 的磨痕呈带状,在连续摩擦的过程中温度升高较快;能量密度 4.44 J/mm² 和 5.56 J/mm² 除了局部有较大的平整磨损面外,其余未熔部分结合不牢而掉落。同时,温度的升高也使得摩擦系数会随着时间缓慢增长^[25]。

影响磨损量的因素有很多,其中摩擦系数最为明显,所以两者的变化趋势相同。能量密度为 4.44 J/mm² 的熔覆层按照总体趋势来看本应较高,但实际摩擦系数和磨损量较低。主要原因是该熔覆层表面不平整[图 3(b)],只有局部的突起表面受到了磨损,使得其余部位磨损量较少。而随着能量密度的提高,熔覆层的磨痕宽度、磨损系数、磨损量不断下降,表明熔覆层的耐磨性不断提高。

4 结 论

熔覆层表面的熔道宽度随能量密度的增大先增大后减小,当能量密度为 6.67 J/mm² 时(激光功率为 300 W,扫描速度为 750 mm/s),熔道宽度为 56 μm,熔道规则、表面平整,缺陷较少。

通过 SEM 观察,熔覆层截面平整,无明显缺陷;经 EDS 分析,Mo 含量随能量密度增大而略有增大;XRD 分析发现熔覆层中的物相为 Nb-Mo 固溶体。

裂纹率随能量密度的增大而增大,能量密度小于 6.67 J/mm² 时裂纹率在 3 以下,大于 6.67 J/mm² 时裂纹率保持在 5 以上。

能量密度增大,熔覆层的硬度随之增大,最高达 480 HV_{0.05};摩擦系数和磨损率随之降低,磨损率最低值为 7.59 × 10⁻³ mg/m。这表明较大的能量密度可以提高熔覆层的硬度和耐磨性。

参 考 文 献

- [1] Osadnik M, Wrona A, Lis M, et al. Plasma-sprayed Mo-Re coatings for glass industry applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 318: 349-354.
- [2] Zhang H A, Lü J, Zhuang S X, et al. Effect of WSi₂ and Si₃N₄ contents on the thermal expansion behaviors of (Mo, W)Si₂-Si₃N₄ composites[J]. Ceramics International, 2017, 43(2): 2847-2852.
- [3] Patel P D, Patel R N, Patel H C, et al. Experimental investigation on life cycle analysis of the moly (Mo) coated piston ring in C. I. engine [M]//Patel H C, Deheri G, Patel H S, et al. Proceedings of international conference on advances in tribology and engineering systems. Lecture notes in mechanical engineering. New Delhi: Springer, 2014: 321-329.
- [4] Yan J H, He Z Y, Wang Y, et al. Microstructure and wear resistance of plasma-sprayed molybdenum coating reinforced by MoSi₂ particles[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(7): 1322-1329.
- [5] Das P, Paul S, Bandyopadhyay P P. Tribological behaviour of plasma sprayed diamond reinforced molybdenum coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2019, 78: 350-359.
- [6] Bewlay B P, Jackson M R, Subramanian P R, et al. A review of very-high-temperature Nb-silicide-based

- composites[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2003, 34(10): 2043-2052.
- [7] Feng J S. The recent advance in applications of niobium[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 1994, 23(3): 7-12.
冯景苏. 铌应用的新进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 1994, 23(3): 7-12.
- [8] Ren J S, Guo X P. Improvement of high-temperature oxidation resistance of niobium-based alloys by alloying and coating technology[J]. *Rare Metals & Cemented Carbides*, 2006, 34(2): 44-47.
任家松, 郭喜平. 合金化及涂层技术提高铌基合金的抗高温氧化性能[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2006, 34(2): 44-47.
- [9] Yue G, Guo X P, Qiao Y Q. Study on the diffusion barrier effect of WSi_2 layer at the $MoSi_2/Nb-Ti-Si$ based alloy interface[J]. *Corrosion Science*, 2020, 163: 108299.
- [10] Yue G, Guo X P, Qiao Y Q, et al. Electrodeposition of Mo/Re duplex layer and preparation of $MoSi_2/ReSi_2/NbSi_2$ compound coating on Nb-Ti-Si based alloy[J]. *Corrosion Science*, 2019, 153: 283-291.
- [11] Zhao M, Li Z X, Huang C L, et al. Mo diffusion in glow plasma surface molybdenizing of niobium alloy [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2010, 34(6): 839-843.
赵猛, 李争显, 黄春良, 等. 铌合金表面辉光等离子渗 Mo 的扩散研究 [J]. *稀有金属*, 2010, 34(6): 839-843.
- [12] Maksarov V, Krasnyy V. The formation of surface roughness of piston rings for the purpose of improving the adhesion of wear-resistant coatings[J]. *Key Engineering Materials*, 2017, 736: 73-78.
- [13] Yang J X, Wang Z C, Wang X, et al. Microstructure and properties of laser cladding $MoSi_2$ composite coating[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(12): 1203004.
杨胶溪, 王志成, 王欣, 等. 激光熔覆 $MoSi_2$ 复合涂层组织演变与性能研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 1203004.
- [14] Li M C, Zhang P L, Zhuang Q Q, et al. Microstructure and micromechanical features of Ni-Mo-Si coatings on copper plate surfaces by laser cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(12): 1202004.
李明川, 张培磊, 庄乔乔, 等. 铜板表面激光熔覆 Ni-Mo-Si 涂层的组织和微观力学性能[J]. *中国激光*, 2017, 44(12): 1202004.
- [15] Wang F Z, Li D C, Sun Y J. Molybdenum materials and processing[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 312.
王发展, 李大成, 孙院军. 钼材料及其加工[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 312.
- [16] Zhu W Z, Dang M Z, Tian J, et al. Effect of laser energy density on relative density, microstructure and mechanical properties of Cu-Al-Ni-Ti alloy fabricated by selective laser melting[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, 56(15): 53-64.
朱文志, 党明珠, 田健, 等. 激光能量密度对激光选区熔化 Cu-Al-Ni-Ti 合金相对密度、微观组织和力学性能的影响[J]. *机械工程学报*, 2020, 56(15): 53-64.
- [17] Zhao S G, Li C L. Relationship between crack rate of CBN coating and parameters of laser cladding[J]. *China Surface Engineering*, 2015, 28(6): 119-126.
赵树国, 李成龙. 激光熔覆工艺参数对 CBN 膜层裂纹率的影响 [J]. *中国表面工程*, 2015, 28(6): 119-126.
- [18] Xiong B K, Wen W G, Yang X M, et al. Metallurgy of zirconium and hafnium[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 93.
熊炳昆, 温旺光, 杨新民, 等. 锆钪合金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 93.
- [19] Su S J, Cheng B W, Xue C L, et al. Lattice constant deviation from Vegard's law in GeSn alloys [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(17): 384-388.
苏少坚, 成步文, 薛春来, 等. GeSn 合金的晶格常数对 Vegard 定律的偏离[J]. *物理学报*, 2012, 61(17): 384-388.
- [20] Zhang L, Chen X M, Liu W, et al. Formation mechanism and sensitivity of cracks in laser-cladded Ni-based-alloy coatings[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(11): 111401.
张磊, 陈小明, 刘伟, 等. 激光熔覆 Ni 基合金裂纹的形成机理及敏感性[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(11): 111401.
- [21] Wang W, Sun W L, Yu J T, et al. Research status on crack control of laser cladding process coatings[J]. *Hot Working Technology*, 2020, 49(20): 1-5.
王伟, 孙文磊, 于江通, 等. 激光熔覆工艺涂层裂纹控制的研究现状[J]. *热加工工艺*, 2020, 49(20): 1-5.
- [22] Li H Y, Wei L F, Wang Z M, et al. Effect of preheating temperature on microstructure and stress of laser cladding layer[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0714004.
李洪玉, 魏连峰, 王泽明, 等. 预热温度对激光熔覆层组织和应力的影响[J]. *激光与光电子学进展*,

- 2021, 58(7): 0714004.
- [23] Chen J F, Li X P, Xue Y P. Friction and wear properties of laser cladding Fe901 alloy coating on 45 steel surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(5): 0502001.
陈菊芳, 李小平, 薛亚平. 45 钢表面激光熔覆 Fe901 合金的摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2019, 46(5): 0502001.
- [24] Kim W Y, Tanaka H, Kasama A, et al. Effect of carbon on the tensile properties of Nb-Mo-W alloys at 1773 K[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 333(1/2): 170-178.
- [25] Jin J B, Zhao Y, Zhao S Z, et al. Effect of TiN content on microstructure and wear resistance of Ti-based composites produced by selective laser melting [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(11): 1102013.
金剑波, 赵宇, 赵淑珍, 等. TiN 含量对激光选区熔化成形钛基复合材料微结构与耐磨性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(11): 1102013.
- [26] Sun N, Fang Y, Zhang J Q, et al. Effect of WC-12Co addition on microstructure and wear resistance of Inconel 625 matrix composites prepared by laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602106.
孙宁, 方艳, 张家奇, 等. WC-12Co 添加量对激光熔覆 Inconel 625 基复合材料微观组织和耐磨性能的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602106.