

激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金的组织及其摩擦磨损特性^①

李 强 王富耻* 雷廷权 陈彦斌 欧阳家虎 杨德庄
(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; * 北京理工大学)

摘 要 运用 SEM, TEM 及 XRD 研究了优化工艺条件下获得的激光熔覆 F102 Ni-Cr-B-Si-C 合金粉末涂层的微观组织。结果表明, 涂层区组织为初生铬硼化合物+ Ni 基胞枝状固溶体+ Ni 枝晶间析出的碳化物、硼化物和 Ni+ Ni₃B 或 Ni+ M₂₃C₆; 结合区组织为以 Ni+ Ni₃B 为主及碳化物和碳硼化合物构成的伪多元共晶胞状晶。摩擦磨损试验表明, 激光涂层的摩擦系数(0.21~0.3)比钢基底(0.65~0.8)低得多, 磨损速率约低一个数量级。

关键词 激光熔覆 Ni 基合金 微观组织 摩擦磨损

中图法分类号 TG156.9

激光熔覆是一种比较新的工艺, 与常规涂层工艺相比它有许多优点, 对此已有大量文献报导^[1-3]。Ni-Cr-B-Si-C 合金是一种广泛使用的具有合理性能/价格比和良好工艺性的表面硬化材料, 具有良好的高温硬度。在需要改性的基底上激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金成为令人关注的课题。一项较早期的研究^[4]表明, 激光熔覆 Colmonoy5 (77Ni-11.5Cr-4.4Fe-2.6B-3.8Si-0.6C-0.1Mn, %) 的显微组织由细小 γ -Ni 枝晶及分布在晶粒边界处的碳化物和碳硼化合物组成; Monson 等^[2]报导 Alloy5 (Ni-12Cr-3.2Si-4.0Fe-2.6B-0.6C) 的激光涂层组织为 γ -Ni 固溶体枝状晶+ (Ni+ Ni₃B) 枝晶间共晶+ 弥散分布在枝晶间共晶中具有针状形态的 M₇C₃。Liu 等^[5]为避免形成 Ni-Al 系金属间化合物, 通过引入 Cu 或青铜中间层, 成功地将 Ni 合金 FP-5 (Ni-11.6Cr-3.55Si-1.99Fe-2.33B-0.48C) 激光熔覆到 AA333 铝合金上。涂层微观组织与晶体结构研究表明, 其凝固过程为 $L \rightarrow Ni + Ni_2(Cr, X) + Cr_6Ni + L_s \rightarrow Ni$

+ Ni₂(Cr, X) + Cr₆Ni + Ni₃(Si, Al) + Si, 其中, Ni₂(Cr, X), Cr₆Ni 和 Si 是三个新相, Ni 枝晶和 Ni₂(Cr, X) 占据大部分体积, 其它相都是分散少量的。

本文研究类似成分的 Ni-Cr-B-Si-C 合金在优化工艺条件下激光熔覆后的微观组织, 并通过 Vickers 硬度试验和摩擦磨损试验来评价激光涂层的力学性能。

1 试验方法

基体材料是 AISI1045 钢, 其成分(%)为 0.43C, 0.52Mn, 0.22Si, 0.02S, 0.01P, 余 Fe。钢试样加工成 70 mm × 25 mm × 10 mm 的矩形块。待熔覆面经磨削加工, 表面粗糙度 $R_a = 0.2 \mu m$, 激光熔覆前用无水乙醇和丙酮清洗。涂层合金粉末为 F102, 其颗粒尺寸小于 104 μm , 湿法化学分析表明其成分为 0.8C, 16.0Cr, 1.2Fe, 4.5Si, 3.5B, 余 Ni。用粘结

① 金属精密热加工国防科技重点实验室资助项目

剂把粉末调成膏状,然后手工均匀预置在基底上并在 327 K 下烘干。

激光熔覆使用 ROFIN SINAR RS-1700SM 2.1 kW 轴流连续波 CO₂ 激光器在 Ar 气保护下进行,激光在 TEM₁₀ 模下操作。优化工艺条件为:预涂层厚度 1.0 mm,实际输出功率 $P = 1.5 \sim 1.7$ kW,光斑直径 $D = 3$ mm,激光束相对基底的扫描速度 $V = 0.2$ m/min。

使用扫描电镜(Hitachi S-570)、透射电镜(Philips CM12)和 X 射线衍射仪(Rigaku Rotaflex D/max-rB)分析组织与结构。用显微硬度计(IIMT-3)测定涂层亚表层显微硬度分布。摩擦磨损性能在自制的销-环磨损试验机上进行,试样尺寸为 4 mm × 10 mm × 20 mm,磨损对磨材料为 92% WC+ 8% Co 硬质合金。试验条件:载荷 $P = 70$ N,滑动速度 $V = 1.47$ m/s,滑动距离 0~330 m。

2 结果与讨论

2.1 单道激光熔覆层的微观组织

单道激光熔覆后获得的涂层均匀致密,宽为 3 mm,厚为 1.0 mm。涂层与基体呈熔化结构,且稀释度极低,按面积法计算,稀释度 $\eta = 5\%$ 。扫描电镜观察发现涂层的上、中部几乎具有类似的组织形态,以下不加区分,统称涂层(CL),而涂层/基底结合区具有完全不同的组织特征,这个区域约 30 μ m 宽,以下称为结合区(BZ)。因此,涂层的凝固过程分为涂层与结合区两个区域分别进行讨论。

图 1 是原始粉末和涂层区的 X 射线衍射结果,其所有峰对应的相标定为 Ni 固溶体, CrB, Cr₂B, Ni₃B 及 M₇C₃ 和 M₂₃C₆。由图 1 可以看出激光涂层的主要相 Ni 固溶体峰强度与原始粉末基本一致,峰位左移,但涂层中其它相的数目及对应的峰强度下降。这表明在激光熔覆非平衡快速凝固条件下,扩展固溶引起相点阵参数的增大,同时,抑制一些相的形成。由 Ni₃B 和 M₂₃C₆ 峰强度的明显下降可知其含量明显下降,表明快速凝固过程抑制 Ni 枝晶

间共晶的形成。根据衍射结果计算,原始粉末 Ni 固溶体的点阵参数为 $a = 0.3528$ nm,而激光涂层的 Ni 固溶体的点阵常数为 $a = 0.3559$ nm,点阵常数有明显的增大,这归因于两个原因,一是快速凝固过程中固溶度的增大,二是涂层凝固过程的热收缩引起的拉应变。

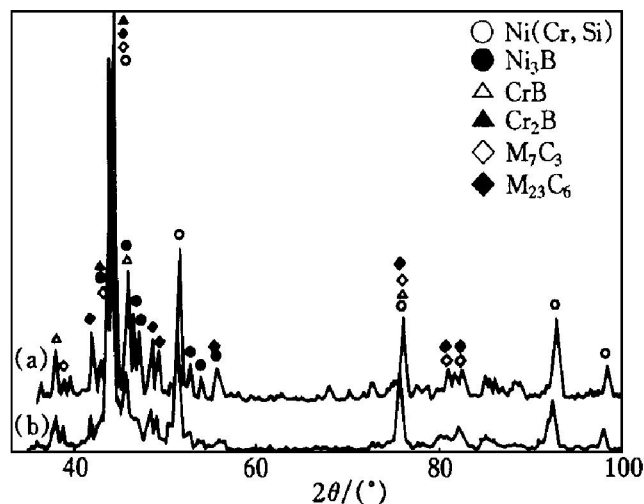


图 1 原始粉末(a)和涂层(b)的 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffractograms of starting clad powders (a) and clad layer (b)

图 2 是涂层区的 SEM 和涂层区 Ni 枝晶间共晶的 TEM 显微组织。根据 X 射线衍射和 SEM, TEM 能谱分析结果,并参照 Ni-Cr-B 和 Ni-B 相图,在凝固过程中大量的 Cr(16%)和 B(3.5%)首先形成非常硬的初生硼化物。其后,随着胞枝状 Ni 固溶体的形成,在凝固前沿不断地排出 Cr, B 和 C,含量积累到一定程度时,将在 Ni 胞枝晶间剩余的熔体中先析出 M₇C₃ 型碳化物和铬硼碳化物,如图 2(a), (b) 所示,然后形成共晶组织。涂层顶部的组织(图 2(a))似乎比中部组织(图 2(b))更细,这与激光熔覆过程 Ar 保护气的强制冷却有关。枝晶间共晶组织极其细小,且易于腐蚀,在 SEM 像中因被优选腐蚀掉难以发现。仔细的 TEM 衍衬分析表明,取决于局部成分条件,共晶组织分为两类,一为 Ni+M₂₃C₆ 规则共晶(图 2(c)),呈汉字状形态,是层状共晶的变体;另一为 Ni+Ni₃B 共晶(图 2(d)),呈放射状形态,是一种非规则共晶。初生的铬硼化物具有约 18 000 MPa

的硬度, 使该合金具有极高的抗磨粒磨损性, 但冲击抗力差, 同时, 由于铬的硼化物的形成, 使 Ni 的固溶强化元素减少, 在高温下硬度损失较大^[6]。

图 3 是涂层底部结合区的 SEM 组织, 呈典型的定向快速凝固特征。在界面处约 $2\ \mu\text{m}$ 的范围内呈平面晶生长, 继之形成胞状凸出。SEM 能谱分析表明, 平面晶区为含大量 Ni 的 $\gamma\text{-Fe}$ 。当固/液界面继续推进时, 产生主要为 $\text{Ni} + \text{Ni}_3\text{B} + \text{CrB} +$ 各种碳硼化合物的伪多元共晶胞状晶, 在距界面约 $30\ \mu\text{m}$ 处, 发生典型的胞枝转变 ($\text{C} \rightarrow \text{D}$)。图 4 示意表示了激光熔覆过程, 若不考虑保护气的冷却影响, 这个过程是个准稳态过程, 熔池形状不变, 则熔池凝

固过程能够近似为一局部的定向凝固过程, 固/液界面的移动速度为凝固速度。根据文献 [7], 熔池中央纵截面上凝固前沿各点的局部瞬时凝固速率近似为: $V_s = V_b \cos \theta$

式中 V_s —凝固前沿任一点的局部瞬时凝固速率, V_b —激光光束的扫描速度, θ — V_s 与 V_b 间的夹角。当沿固/液界面向下到熔池底部, $\theta \rightarrow 90^\circ$, 则 $V_s \rightarrow 0$; 当从熔池底部沿固/液界面向上, θ 减小, V_s 增大, 达一临界值后趋于稳定, 反映在固/液界面上为界面曲率不变, 当接近熔池表面时, 由于保护气体的对流冷却, 界面曲率减小, θ 增大, $V_s \rightarrow V_b$ 。本试验条件下, 测得固/液界面的走向与水平约成 45° 。

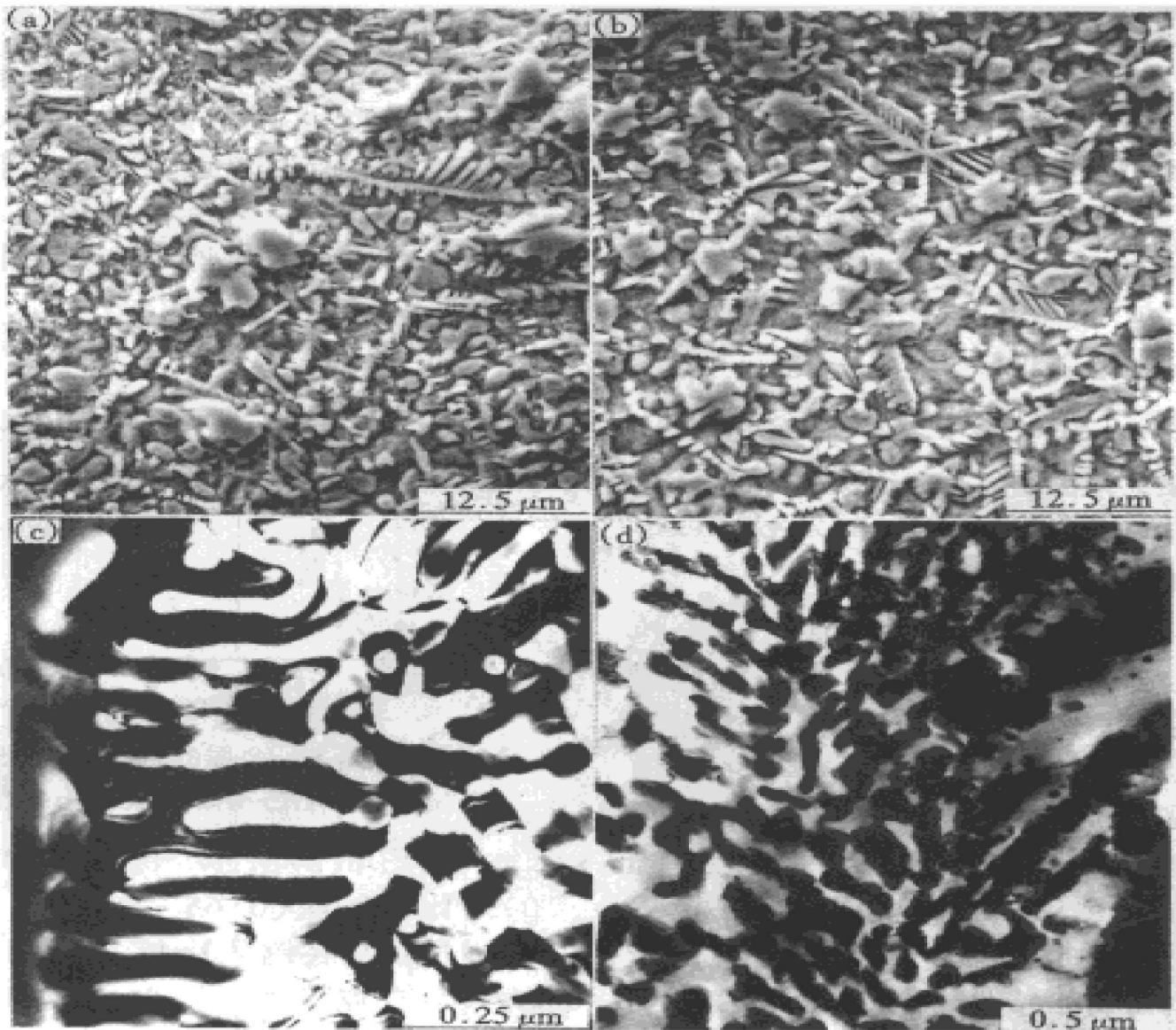


图 2 涂层上中部的 SEM 组织(a), (b)和枝晶间共晶的 TEM 组织(c), (d)

Fig. 2 SEM (a), (b) and TEM (c), (d) micrographs of clad layer

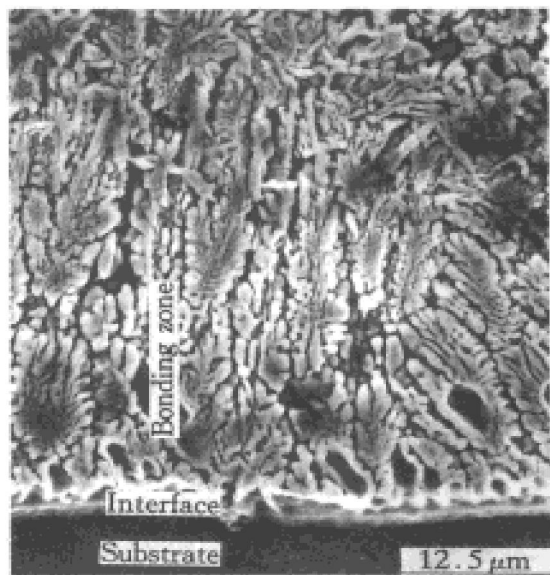


图3 涂层/基底结合区凝固组织的SEM像

Fig. 3 SEM micrograph of fusion bonding zone between clad and substrate

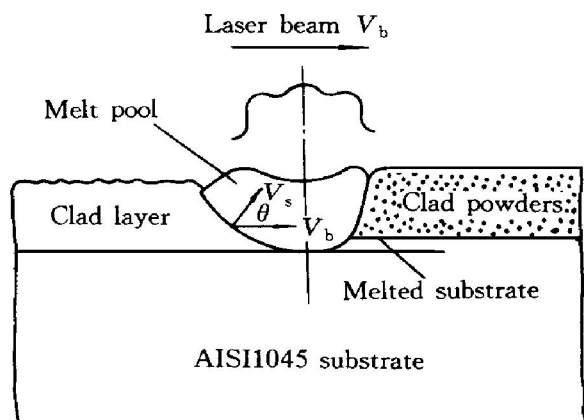


图4 激光熔覆凝固过程示意图

Fig. 4 A schematic of solidification process during laser cladding

因为预置粉末层可以近似处理为一绝热层,激光熔覆过程热能传输是靠受激光辐照熔化粉末形成的熔池与未熔粉末间的接触产生的热传导进行的,那么,凝固时熔池底部的 G 值非常高。在熔池底部, G/V_s 很大,熔化的一薄层基体由于Marangoni对流边界层效应,不能产生有效地对流混合,涂层与基底仅在极短的时间内(1.1s)发生互扩散,因此,在这个极薄的边界层内为Fe基熔体,并且,未熔的钢基体处于 γ 状态,于是,在很大的 G/V_s 下发生 γ -Fe外延平面生长,随着固/液界面前沿元素的富集,形成 γ -Fe胞晶。该边界层极薄

($\sim 2\mu\text{m}$),当固/液界面穿越边界层后,在 G/V_s 足够大的范围内形成Ni+Ni₃B为主及碳化物、碳硼化合物的多元共晶胞状晶,胞间距在3~7 μm 范围内,随着距界面越远,胞间距越大,胞的生长方向主要受热流方向的控制^[8]。随着距熔池底部距离的增加, G 呈指数减小, V_s 呈指数增加, G/V_s 迅速下降,发生胞枝转变,使各相以枝状、胞-枝状或胞状形态凝固,构成典型的涂层区组织特征。

2.2 涂层摩擦磨损性能

图5是涂层的显微硬度分布曲线,平均硬度约为HV_{0.1}760。令人感兴趣的是发现在涂层和基底界面间靠近涂层一侧出现约30 μm 宽的软带,与结合区的宽度相一致。显然,软带的成因与结合区的组织有关。在结合区,由于受Fe的稀释比较大,使Ni和Cr等元素的相对含量下降,从而使Ni固溶体的固溶强化作用减弱,Cr的碳硼化合物硬质相的数量和含量减少,造成该区域硬度降低。

在载荷 $p = 70\text{ N}$,滑动速度 $V = 1.47\text{ m/s}$ 条件下,涂层的干滑动摩擦磨损性能示于图6。

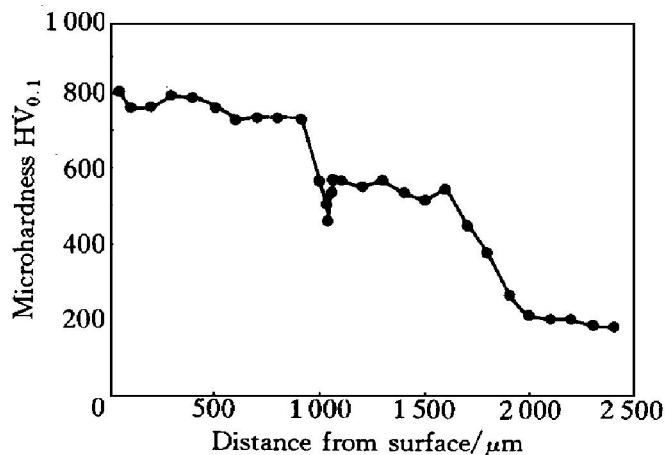


图5 涂层的显微硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness profile of coating

如图6(a)所示,涂层的摩擦系数(0.21~0.3)比钢基底(0.65~0.8)低得多,随滑动距离增加,基底钢的摩擦系数略有增加,而涂层的系数有点下降,具有一定的自润滑作用。激光涂层具有低的摩擦系数是因为涂层中大量的碳化物和硼化物提高了合金层的硬度,降低犁沟阻力和粘着阻力。从图6(b)看出,涂层的磨损速

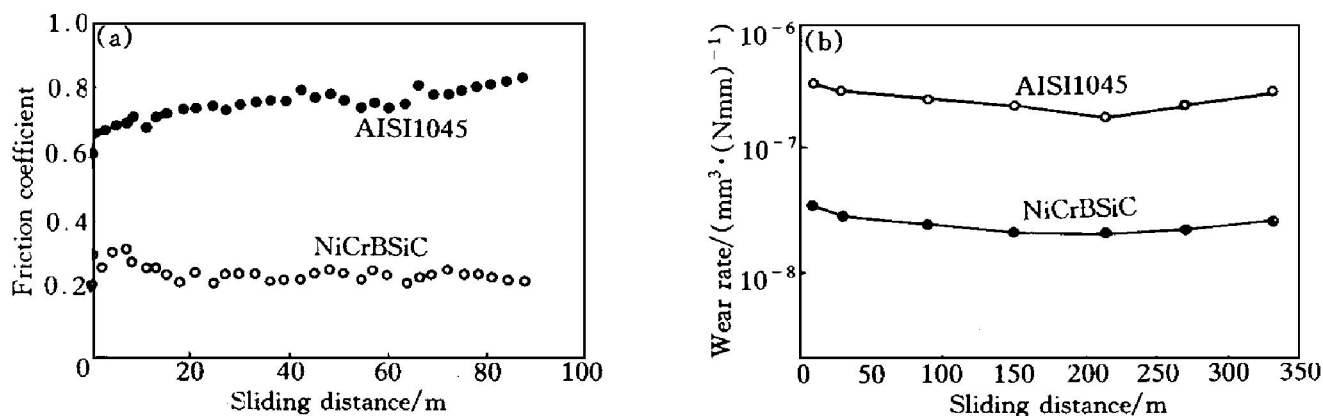


图6 涂层的摩擦系数(a)和磨损速率(b)与滑动距离的关系

Fig. 6 Friction coefficient μ (a) and wear rate of coating and substrate (b) as a function of sliding distance

率比钢基底低约一个数量级。涂层极高的磨损抗力主要归因于: (1) 极硬的初生硼化物以及碳化物、碳硼化合物相; (2) 激光熔覆快速凝固的细小组织呈现出的晶界或相界强化效应, 这种效应提高强度的同时, 使涂层的塑、韧性得到改善。除此之外, 涂层的摩擦系数较低也是耐磨性提高的一个原因。

REFERENCES

- 1 Atamert S and Bhadeshia H K D H. Metall Trans A, 1989, 20(6): 1037.
- 2 Monson P J E and Steen W M. Surf Eng, 1990, 6 (3): 185.
- 3 Oberlander B C and Lugscheider E. Mater Sci Technol, 1992, 8: 657.
- 4 Corchia M, Delogu P and Nenci F. Wear, 1987, 119: 137.
- 5 Liu Y, Koch J, Mazumder J and Shibata K. Metall Mater Trans B, 1994, 25B: 425.
- 6 The ASM Handbook Committee. Metals Handbook, Ninth Edition, Vol. 6, Welding, Brazing, and Soldering. Ohio: Metals park, 775.
- 7 Alan A and Prusker B. Simulation, 1979, 33: 179.
- 8 Huang Weidong(黄卫东), Mao Zhiying(毛志英) and Zhou Yaohe(周尧和). Acta Metallurgica Sinica (金属学报), 1986, 2: B240.

MICROSTRUCTURES AND FRICTION AND WEAR PROPERTIES OF LASER-CLAD Ni-Cr-B-Si-C ALLOY

Li Qiang, Wang Fuchi*, Lei Tingquan, Chen Yanbin, Ouyang Jiahu and Yang Dezhuang
School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001;

* Beijing Institute of Technology, P. R. China

ABSTRACT Microstructures and friction and wear properties of laser-clad Ni-Cr-B-Si-C alloy on steel AISI1045 were investigated with SEM, TEM, XRD and a pinning friction and wear testing machine. The coating obtained under optimal process condition possesses two distinct zones, i. e. clad layer (CL) and bonding zone (BZ). The friction coefficient of the coating (0.2~0.3) is much lower than that of the substrate (0.65~0.8). The wear rate of the clad is approximately an order lower than that of the substrate.

Key words laser cladding Ni-based alloy microstructure friction and wear

(编辑 彭超群)