

文章编号:1007-6492(1999)01-0042-04

# 激光熔覆(WC+SiC)/Ni基复合涂层中合金元素的分布

陈瑶,汪金龙,关绍康

(郑州工业大学材料科学与工程系,河南 郑州 450002)

**摘要:**利用2 kW的CO<sub>2</sub>激光器在16 Mn钢表面激光熔覆(WC+SiC)/Ni基复合涂层,经SEM及EDX能谱分析表明,基体与涂层呈良好的冶金结合.随着凝固过程的进行,γ-Ni固溶体的形貌由平面晶发展为树枝晶,且γ-Ni固溶体间合金元素的含量及平面晶的厚度均随扫描速度的变化而变化.

**关键词:**激光熔覆;合金元素;复合涂层

**中图分类号:** TB 333      **文献标识码:** A

## 0 引言

随着大功率激光器的不断发展,国内外利用激光器对材料进行表面改性处理的研究也得到进一步的深入<sup>[1,2]</sup>.激光熔覆层宏观及微观质量的好坏很大程度上取决于所采用的工艺参数(激光束功率、激光束光斑直径以及扫描速度)的合理匹配.关于扫描速度对熔覆层显微硬度及耐磨性能影响的报导已有不少,本文在以上基础上进一步研究扫描速度对熔覆层性能影响的微观机理.

## 1 材料和实验方法

基体材料选用16Mn,试样尺寸为150 mm×100 mm×7 mm.表面经磨削加工及适当的去油除锈处理后烘干备用,Ni基自熔合金及16Mn的合金

成分如表1所示.将Ni基自熔合金粉末与WC+SiC粉末混合均匀,其中 $m(\text{WC}):m(\text{SiC})=50:50$ ,WC、SiC的粒度为200目左右. $m(\text{Ni基自熔合金}):m(\text{WC+SiC})=70:30$ .选用5%醋酸纤维素-丙酮溶液作为粘结剂,将合金粉末均匀涂覆于基体上,预置厚度为0.6~0.8 mm.

采用HJ-4A型工业用横流CO<sub>2</sub>激光器及JRJ-II型激光加工机进行单道熔覆试验,光斑直径 $D=2.5\sim3.0$  mm,使用激光功率为1 kW,扫描速度分别取6.8 mm/s和10.3 mm/s.将激光熔覆后的试样用14%的硝酸酒精溶液腐蚀制成金相试样,用JSM-35C扫描电镜对熔覆层进行组织观察,并用扫描电镜上配置的DX-4X射线能谱仪测定合金元素的含量,用HV-1000测定显微硬度沿熔覆层层深的分布.

表1 基体及Ni基合金化学成分的质量分数 %

| 类型    | Cr   | B    | C         | Si        | Mn        | Fe   | Ni |
|-------|------|------|-----------|-----------|-----------|------|----|
| 16Mn  | —    | —    | 0.12~0.20 | 0.20~0.60 | 1.20~1.60 | 余量   | —  |
| Ni基合金 | 14.0 | 3.50 | 0.78      | 4.0       | —         | 12.0 | 余量 |

## 2 试验结果及分析

### 2.1 扫描速度对平面晶区域合金元素分布的影响

由表2可知, SiC的密度小于WC的密度,为了熔覆层的各个区域都有硬质相存在而得以强

化,希望利用WC、SiC及与Ni基合金之间的密度

表2 涂层材料的物理性能<sup>[3,4]</sup>

|       | 密度/(g/cm <sup>3</sup> ) | 熔点/K      | HV/(kg/mm <sup>2</sup> ) |
|-------|-------------------------|-----------|--------------------------|
| WC    | 15.8                    | 2873      | 1800                     |
| SiC   | 3.21                    | 2963      | 3350                     |
| Ni基合金 | 7.68~7.8                | 1323~1423 |                          |

收稿日期:1998-11-04;修订日期:1998-12-08

基金项目:河南省自然科学基金资助项目(984042900)

作者简介:陈瑶(1970-),男,河南省开封市人,郑州工业大学硕士研究生.

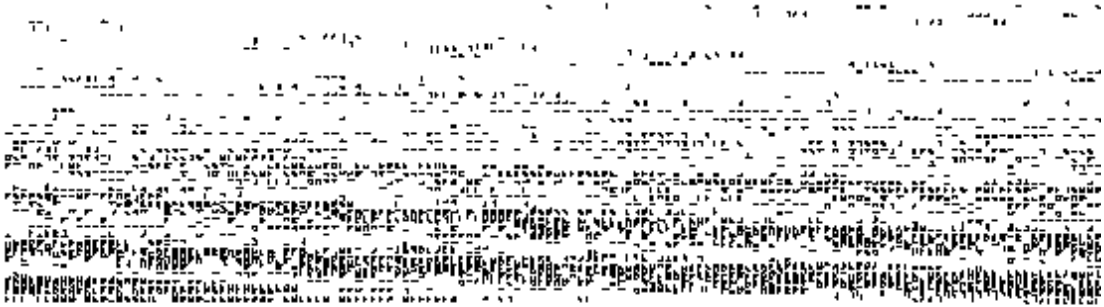
的差异使其在重力场与对流作用下呈现一定的分布密度,从而使整个熔覆层得到均匀强化,故本实验中所选用的陶瓷相为 WC 和 SiC 的混合物.按一维热传导模型计算,熔池表面温度可达 3773~4273 K,高于 WC 和 SiC 的熔点,使它们部分烧损.

图 1 为两种不同扫描速度下结合带区域的 SEM 照片.从图中可看到:两种扫描速度下所得到的熔覆层组织中,在靠近结合带区域都有平面晶存在.在其他条件一定时,激光作用下熔池中的冷却速度随扫描速度的增大而增大.根据三维空间中所形成的热分布,在某一给定方向上等温线

间的距离  $\lambda$  为<sup>[3]</sup>

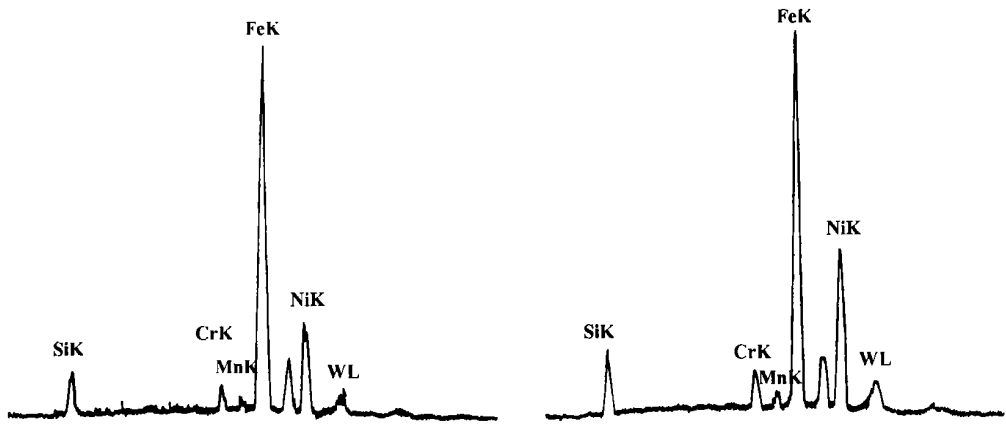
$$\lambda(x,y,z) \propto q/K_s \cdot V \cdot H, \tag{1}$$

式(1)中: $V$  为扫描速度; $H$  为板厚; $K_s$  为导热系数; $q$  为涂层所吸收的激光能量.可见,熔池内液相金属在熔池深度方向上的温度梯度随扫描速度的增加而增加.另外,在凝固的初始阶段  $S/L$  界面的推进速度较小,实验中所取两种扫描速度下液相中的温度梯度均达到了避免该区域产生成分过冷的程度,故  $S/L$  界面以平界面的形式向液相中推进.随着凝固过程的进行, $S/L$  的推进速度迅速增长,根据成分过冷理论,这使平界面凝固的稳定状态遭到破坏,随后产生了树枝晶.



(a)  $v = 6.8 \text{ mm/s}$  (b)  $v = 10.3 \text{ mm/s}$

图 1 两种扫描速度下结合带区域的 SEM 像



(a) 功率:1k W,扫描速度:6.8 mm/s, 光斑直径 2.5 mm (b) 功率:1k W,扫描速度:10.3 mm/s, 光斑直径 2.5 mm

图 2 两种扫描速度下平面晶区域的 EDX 图谱

从式(1)知,扫描速度的增大可导致液相中的温度梯度增大,即  $V = 10.3 \text{ mm/s}$  时液相内的温度梯度较  $V = 6.8 \text{ mm/s}$  时大,但  $V = 10.3 \text{ mm/s}$  时  $S/L$  界面推进速度的增加幅度要比  $V = 6.8 \text{ mm/s}$  时大许多,这样扫描速度较高时维持  $S/L$  界面为平界面的区域反而比低速扫描时要小.这一点从图 1 中已得到证实,即高速扫描时

结合带区域平面晶的厚度比低速扫描时小.

图 2 为两种扫描速度下平面晶形成区域 EDX 图谱.图 2(a),(b) 中元素含量分别见表 3 和表 4.从图 2 中发现扫描速度  $V = 10.3 \text{ mm/s}$  时平面晶内 Fe,Mn 含量较  $V = 6.8 \text{ mm/s}$  时少,而 Si,Gr,W,Ni 含量比  $V = 6.8 \text{ mm/s}$  时多.这是由于扫描速度较低时,比能  $P/(D \cdot V)$  增多,基体的

熔化量增大,基体中Fe,Mn元素向平面晶区域的扩散量随之增大,且扫描速度较低时,平面晶形成区域S/L界面的推进速度较扫描速度高时低,基体中的Fe,Mn有较充分的时间向平面晶内扩散,造成V=6.8mm/s时平面晶中Fe,Mn含量较高.同时,扫描速度低时基体对熔覆层合金的稀释度增大,使平面晶内Ni,Cr含量减少.

表 3 图 2(a) 中的元素含量 %

| 元素 | 原子数分数 | 质量分数  |
|----|-------|-------|
| Si | 4.08  | 2.09  |
| Cr | 0.59  | 0.56  |
| Mn | 1.01  | 1.01  |
| Fe | 83.21 | 83.31 |
| Ni | 11.57 | 11.29 |
| W  | 0.54  | 1.74  |

表 4 图 2(b) 中的元素含量 %

| 元素 | 原子数分数 | 质量分数  |
|----|-------|-------|
| Si | 4.75  | 2.40  |
| Cr | 0.85  | 0.80  |
| Mn | 0.88  | 0.87  |
| Fe | 78.00 | 78.22 |
| Ni | 14.91 | 15.72 |
| W  | 0.60  | 1.99  |

激光作用下熔池中未完全熔化的WC,SiC颗粒在重力场和对流作用下分层分布,由于平面晶的推进速度较慢,未熔的硬质相颗粒(主要是WC颗粒)被界面形貌为平界面的S/L界面一直推移至液相内,这样可推断出平面晶区域不含WC,SiC颗粒,在EDX图谱中表现为平面晶内W,Si元素含量较低.同时由于扫描速度较快时S/L界面推进速度比扫描速度较慢时要快,这样

S/L界面推进速度较快时平面晶内所捕获的W,Si元素比扫描速度低时稍高.

2.2 扫描速度对熔覆层内合金元素分布的影响

作为熔覆层中强化相的WC,SiC等硬质颗粒集中分布于γ-Ni枝晶的晶间,为了说明扫描速度对熔覆层性能的影响,我们着重研究γ-Ni枝晶间合金元素的分布情况.

表5为扫描速度是10.3mm/s时,在熔覆层内分别取距熔覆层底部距离为50μm,100μm,150μm处,对枝晶间合金元素含量进行EDX分析,结果发现随着距熔覆层底部距离的增加,枝晶间Si的含量增加,而W元素的含量在熔覆层的中、下部大致相同,进入熔覆层上部以后,其含量迅速下降.说明熔覆层中枝晶间的硬质强化相WC,SiC由于密度上的较大差异而在熔覆层内有不同的分布密度,从而使熔覆层中各个区域都能得到强化,这正是我们希望得到的结果.枝晶间存在的WC,SiC主要由以下两种途径得到:在激光作用下未完全熔化的WC,SiC颗粒;另一方面是激光作用下熔化分解而形成的W,Si在以后的凝固过程中与C重新形成WC,SiC.虽然γ-Ni在其形成过程中不可避免地固溶了一些W,Si元素,但枝晶间WC,SiC在熔覆层中仍作为强化相独立地存在,这是熔覆层显微硬度提高的主要原因.同时,随着距熔覆层底部距离的增加,S/L界面的推进速度迅速增加,使固溶于γ-Ni枝晶内Cr,Mn元素向枝晶间的排出量逐步减少.且越靠近熔覆层顶部(熔覆层的厚度大约为200μm),由于涂层合金成分受基体稀释作用减少,使枝晶间Ni元素含量逐步增高,而Fe含量逐步减少.

表 5 熔覆层内不同位置枝晶间合金元素的含量

p=1k W,D=2.5mm %

| 测试位置<br>/μm | 扫描速度<br>/(mm/s) | 原子数分数 |      |      |       |       |      |
|-------------|-----------------|-------|------|------|-------|-------|------|
|             |                 | Si    | Cr   | Mn   | Fe    | Ni    | W    |
| 距熔覆层底部 50   | 10.3            | 15.13 | 3.89 | 1.02 | 46.06 | 29.34 | 4.36 |
| 距熔覆层底部 100  | 10.3            | 16.77 | 3.24 | 0.84 | 43.62 | 31.12 | 4.41 |
| 距熔覆层底部 100  | 6.8             | 12.24 | 4.09 | 2.17 | 52.34 | 26.43 | 2.77 |
| 距熔覆层底部 150  | 10.3            | 23.02 | 1.86 | 0.66 | 36.70 | 35.96 | 1.80 |

在两种不同的扫描速度所得到的试样的熔覆层内,选取距熔覆层底部100μm处的枝晶间进行EDX分析,结果如表5示.随着扫描速度的降低,比能随之增加,使涂层中WC,SiC的熔化量增加,从而γ-Ni枝晶间W,Si元素含量降低.主要原因是枝晶间独立存在的硬质颗粒WC,SiC的数量减少.同时,比能增加导致基体的熔化量增加,

基体中所富含的Fe向熔覆层内大量扩散.激光熔覆技术中凝固速度很快,按理说基体中的Fe向熔覆层的扩散应属短程扩散,但熔池中存在着较强的对流作用,使基体中的Fe向熔覆层的扩散量显著增加,造成扫描速度较低时熔覆层内Fe元素含量增加.扫描速度较低时,液相中的冷却速度比较低,相应地其S/L界面的推进速度同扫描速度较高

时相比亦较低,这样  $\gamma$ -Ni 枝晶在生长过程中有足够的时间向枝晶间排出 Cr , Mn 元素,且扫描速度低时,基体中的 Mn 进入涂层合金中的量增大,使扫描速度较低时熔覆层内枝晶间的 Cr , Mn 含量增加.从以上分析可以看出,以较高的速度扫描时,枝晶间的 W ,Si 含量较多,即枝晶间的硬质相 WC ,Si C 的含量较多,这是其显微硬度值随之提高的主要原因.图 3 显示了在两种不同的扫描速度下,熔覆层内显微硬度值沿层深的变化趋势.

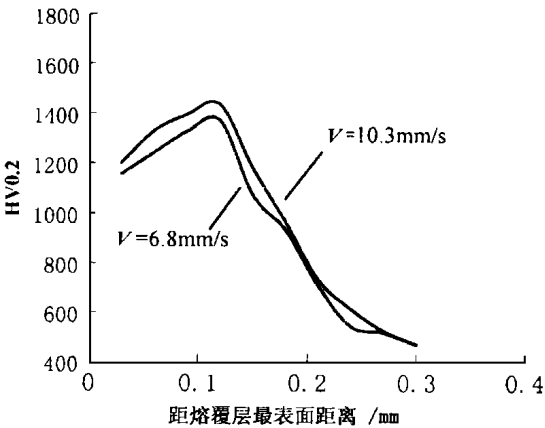


图 3 扫描速度对熔覆层显微硬度的影响

从图 3 中可看到,扫描速度增加以后,熔覆层内的显微硬度随之增加.这主要是因为扫描速度增加以后,枝晶间可保留较多的硬质颗粒,同时由于 S / L 界面生长速度的增加,枝晶内固溶的 W , Si ,Cr , Mn 等元素不易析出,使枝晶的饱和度增加;此外随着扫描速度的增加,导致熔池内的冷却速度增加,枝晶的生长时间缩短,使其更加细小.

在距熔覆层表面的一段距离内,由于吸收的激光能量较高,造成硬质颗粒的烧损量较多,因而熔覆层内显微硬度的最大值并不出现在其表面,而是出现在其表面稍稍靠下的地方.

3 结论

( 1 ) 在采用的两种扫描速度  $v = 6.8 \text{ mm/s}$  和  $v = 10.3 \text{ mm/s}$  下,靠近结合带处都有平面晶产生,且扫描速度较高时平面晶的厚度降低,平面晶区域内不含硬质相 WC 和 Si C .

( 2 ) 扫描速度一定时,熔覆层内合金元素的分布有明显的偏析现象,硬质相 WC ,Si C 的分布密度不同.

( 3 ) 随着扫描速度的提高,虽然并不改变合金元素在熔覆层的分布趋势,但枝晶间作为硬质相形成元素的 W ,Si 含量均有所提高,这是熔覆层显微硬度提高的主要原因.

参考文献

[ 1 ] 裴宇韬,欧阳家虎,雷廷权.激光熔覆复合涂层的研究进展[J]. 哈尔滨工业大学学报,1994,26( 1 ) : 73—79.

[ 2 ] 李 强.材料表面激光熔覆研究进展[J]. 材料科学与工艺. 1996,4( 4 ) : 22—34.

[ 3 ] 金格瑞.陶瓷导论[M]. 清华大学无机非金属材料教研组译.北京:中国建筑工业出版社,1982.

[ 4 ] 王国栋.硬质合金生产机理[M]. 北京:冶金工业出版社,1988.

[ 5 ] 胡乾午,陈祖涛,李志远.铸铁表面激光熔覆 FeCr - NSiB 自熔合金[J]. 表面技术. 1995,24( 1 ) : 14—16.

Distribution of Alloying Elements in Laser Cladding ( WC +Si C ) /Ni -based Coating

CHEN Yao , WANG Jin -long , GUAN Shao -kang

( Department of Materials Science and Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China)

**Abstract** :Laser cladding of ( WC +Si C ) /Ni -based composite coating on 16Mn steel was performed with a 2kW CO<sub>2</sub> equipment .Scanning electron microscopy ( SEM) and energy dispersive X -ray spectroscopy ( EDXS) studies revealed that good metallurgical bonding between the coating and the substrate was obtained . The morphology of  $\gamma$ -Ni grains changed from planar to dendritic in the process of solidification , while the concentration of alloying elements and the thickness of planar zone varied with the change of the scanning speed .

**Key words** laser cladding ; alloying elements ; composite coating