

稀土镍基金属陶瓷复合涂层成分和硬度分布的研究*

宣天鹏 霍影 闵丹

【摘要】 研究了真空熔结镍基金属陶瓷复合涂层纵截面的微观组织形态及合金元素与显微硬度的分布特征。结果表明:稀土(Ce+La)消除了Ni60+WC涂层中的针状相,改变了第二相的分布形态。稀土提高了涂层中Ni、Cr、Si和W的含量;降低了Fe的含量。稀土还明显地提高了复合涂层的显微硬度,两种Ni60+WC复合涂层显微硬度的最大值都出现在距涂层表面的0.2 mm处。

关键词: Ni60+WC复合涂层 稀土元素 界面形态 元素和硬度分布

中图分类号: TG174.445 **文献标识码:** A

引言

真空熔结是在普通钢铁零件表面形成镍基、钴基等合金涂层的新型表面冶金技术,可以赋予零件表面高强度、高硬度、良好的耐磨性、耐热性和耐腐蚀性等优异性能。真空熔结技术操作方便,不受零部件形状的影响,在内槽和盲孔处皆可以形成涂层,对环境无污染,日益受到人们的关注^[1~2]。为了提高真空熔结合金涂层的性能,作者在研究了稀土对涂层显微组织、相结构影响机制的基础上^[3],又讨论了含稀土的真空熔结镍基金属陶瓷复合涂层纵截面微观组织形态、合金元素和显微硬度的分布规律。

1 试验条件和方法

1.1 试验材料

试样为正火态的45号钢,尺寸为30 mm×

7 mm×7 mm,涂层原料为Ni60自熔性合金粉末,稀土是0.2%的富铈合金(Ce+La)粉末,详见表1。陶瓷相是占粉末质量20%、纯度为99.5%的WC颗粒。

1.2 试验方法

真空熔结设备为VF-79J型真空熔结炉,将Ni60、金属陶瓷粉末与0.2%(Ce+La)粉末混合均匀,涂覆于45号钢试样的表面,涂层厚度为1 mm。试样经低温烘干后放入真空炉内,真空度为10 Pa,熔结温度为1 050℃,保温5 min,随炉冷却至180℃,然后出炉空冷,试样表面精磨后再进行分析。在LEO-1450型扫描电子显微镜上观察涂层纵截面的微观组织形态;利用KEVEX Sigma能谱微分析系统和MH-6型显微硬度计分析涂层与母材纵截面的成分和显微硬度分布,自涂层与母材的界面熔合带两侧始,向两边以0.2 mm为间隔测定化学成分和显微硬度值,总测量长度为2.0 mm。

表1 Ni60自熔性合金和稀土(Ce+La)的化学组成和粉末尺寸

Ni60自熔性合金							稀土(Ce+La)							
质量分数/%							质量分数/%							
C	Cr	Si	B	Fe	Ni	粉末尺寸/ μm	Fe	Mg	C	Pr	Nd	Ce	La	粉末尺寸/ μm
0.7~0.8	12~16	3.0~3.5	2.8~4.0	≤15	其余	40~80	≤0.2	≤0.05	≤0.05	≤1.0	≤1.0	≥40	<60	40~80

2 结果和讨论

2.1 涂层纵截面的微观组织形态

图1是涂覆镍基金属陶瓷复合涂层试样纵截面的扫描电镜照片。图1a的Ni60+WC涂层基体(A)

上分布着灰黑色针状、点状、块状相(B),以及四周有星芒状细针的白色团块状相(C);图1b的Ni60+WC+RE涂层中针状组织已基本消失,白色团块相呈紧密聚集状,边缘已没有星芒状细针。同时,第二相在涂层中呈弥散、不连续分布。纵截面组成相的构

收稿日期:2005-10-26

*安徽省“十五”科技攻关项目(项目编号:01012031)和合肥市重点科研资助项目(项目编号:2006041)

宣天鹏 合肥工业大学材料科学与工程学院 教授,230009 合肥市

霍影 合肥工业大学材料科学与工程学院 硕士生

闵丹 合肥工业大学材料科学与工程学院 硕士生

成和形态与横截面是对应的,灰黑色针状、点状、块状相由 Cr_{23}C_6 、 Cr_7C_3 、 W_2C 、 Ni_3B 、 NiB 、 CrB 混合构成,白色团块相由 WC 组成^[3]。

涂层纵截面组织形态的改变与添加稀土前后涂层的局部过冷、结晶特性等因素有关,稀土降低了涂

层的界面能和表面张力^[4],阻碍了针状第二相的析出,使得涂层因针状相前端造成应力集中、割裂涂层基体的现象得到缓解。稀土还加速了陶瓷相 WC 颗粒的熔化解^[5],陶瓷相 WC 周围星芒状细针消失了,呈块状分布,改善了组织。

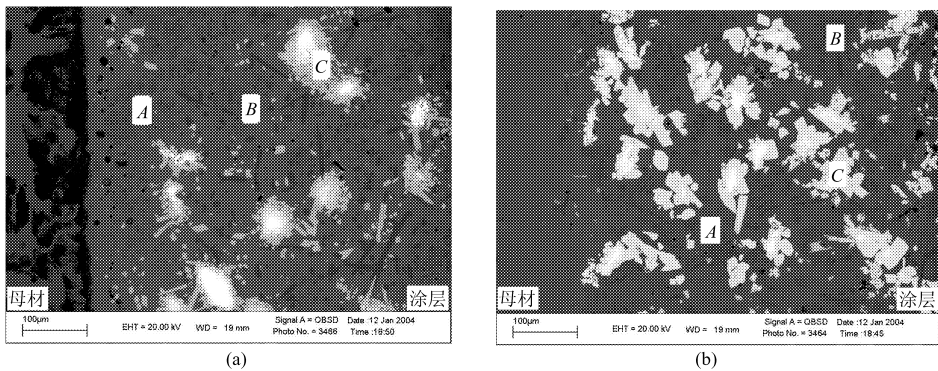


图 1 真空熔结镍基金属陶瓷涂层纵截面的显微组织

(a) Ni60+WC (b) Ni60+WC+RE

2.2 涂层纵截面合金元素的分布

图 2 是涂覆 Ni60 和 Ni60+WC+RE 合金涂层纵截面合金元素分布曲线,在两种试样的纵截面上,由碳钢母材至合金涂层,Ni、Cr、Si、W 等元素含量升高,Fe 元素含量降低;各元素含量在碳钢母材中的变化比较平缓,在涂层中变化较大,涂层与母材界面熔合带两侧的成分则发生了突变。可见从涂层过

渡到碳钢母材,存在着 Ni、Cr、Si、W、Fe 等元素较大的浓度梯度。Ni60+WC+RE 合金涂层的中 Ni、Cr、Si、W 元素含量基本上都高于 Ni60+WC 涂层,上述各元素在母材中的含量都略低于 Ni60+WC 涂层;而 Ni60+WC+RE 合金涂层中 Fe 元素的含量却低于 Ni60+WC 涂层,母材中 Fe 元素的含量则略高于 Ni60+WC 涂层样品。

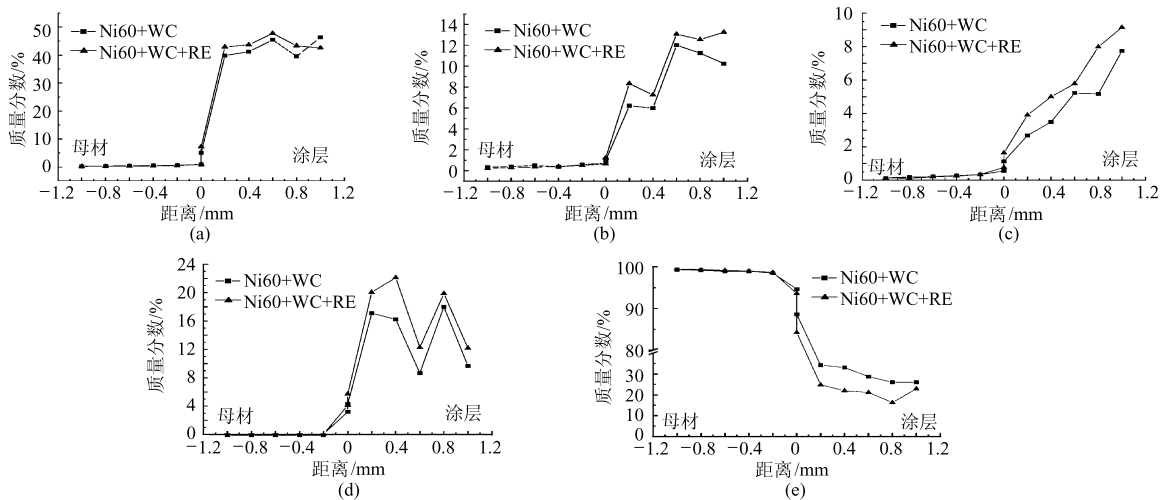


图 2 真空熔结镍基金属陶瓷涂层纵截面成分分布

(0 表示涂层与母材的界面熔合带)

(a) Ni (b) Cr (c) Si (d) W (e) Fe

稀土与 Fe、Ni、Si 等元素可以相互降低活度,增加相互之间的溶解度,实现微合金化和形成合金碳、硼、硅化合物等^[6],这些都决定了稀土在熔池中对 Fe、Ni、Cr、W、Si 等合金元素的牵制作用,阻碍涂层中的 Ni、Cr、W、Si 等向母材的扩散、母材中的 Fe 向涂层的扩散,减轻了熔结过程 Fe 对涂层的“稀释”

作用。

2.3 涂层纵截面的显微硬度分布

涂覆 Ni60+WC 和 Ni60+WC+RE 复合涂层试样纵截面的显微硬度分布,如图 3 所示,横坐标 0 表示涂层与母材的界面熔合带。从远离界面的碳钢母材开始,复合涂层纵截面的硬度逐渐升高,硬度在

碳钢母材内变化较为平缓;在涂层与母材之间的界面熔合带处,硬度值突变;涂层内硬度值有明显的升高,呈起伏分布,在距表面 0.2 mm 处出现峰值, Ni60+WC 涂层最大硬度值为 1 097.2 HV, Ni60+WC+RE 复合涂层最大硬度值为 1 402.2 HV, 二者相差达 305 HV。

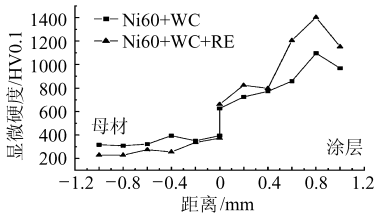


图3 真空熔结镍基金属陶瓷复合涂层纵截面显微硬度的分布

涂层镍基固溶体含有较多的合金元素,起到了固溶强化的作用;WC、W₂C、Cr₂₃C₆、Ni₃B、NiB、CrB 等化合物能起到弥散强化作用。所以,镍基金属陶瓷复合涂层具有较高的硬度。真空熔结时,含 Cr、Ni 的熔点较高的碳化物、硼化物和硅化物析出并上浮在熔池中,导致了涂层中硬质相的分布不均匀,大部分偏聚在次表层^[7]。因此,复合涂层的硬度峰值出现在表层下 0.2 mm 处,显微硬度的这种分布形式对提高涂层的接触疲劳强度是有利的。同时,由于硬质相的不连续分布和涂层纵截面化学成分的不均匀分

布,涂层表面以下显微硬度呈现了跌宕起伏的变化。

稀土 Ce、La 的原子半径比 Ni 的原子半径大 40%左右,溶入涂层产生了较大的晶格畸变,涂层微变形和微切削的抗力增加,硬度得到了提高^[8]。稀土及其化合物吸附在晶界上,强化了晶界,降低了晶粒长大的驱动力,细化了晶粒,并起到了微合金化作用^[9]。因此,稀土的加入,大幅度地提高了 Ni60+WC 复合涂层的显微硬度。

3 结论

(1)稀土(Ce+La)消除了真空熔结镍基金属陶瓷复合涂层纵截面上的针状组织,减少了金属陶瓷相 WC 外围的星芒状细针, Cr₂₃C₆ 等第二相以条块状析出,改善了涂层组织。

(2)镍基金属陶瓷复合涂层纵截面合金元素存在有较大的浓度梯度,与无稀土涂层相比,含稀土样品涂层中的 Ni、Cr、Si 和 W 含量增加, Fe 含量降低;母材中的 Ni、Cr、Si、W 的含量略低,但 Fe 元素含量则稍高。

(3)真空熔结镍基金属陶瓷复合涂层自母材至涂层表面硬度逐渐增加,界面熔合带两侧硬度突变,在距涂层表面 0.2 mm 处显微硬度达到峰值,稀土使复合涂层的最大硬度值提高了 305 HV,达到 1 402.2 HV。

参 考 文 献

- 1 林化春,丁润刚,姜建平. 镍基合金碳化钨复合涂层显微组织和相结构的分析[J]. 金属热处理学报, 1997, 17(2): 55~58.
- 2 Tu J P, Liu M S, Mao Z Y. Erosion resistance of Ni-WC self-fluxing alloy coating at high temperature[J]. Wear, 1997, 209(1~2): 43~48.
- 3 宣天鹏,霍影,闵丹. 稀土对真空熔结镍基金属陶瓷复合层成分和硬度分布的影响[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(5): 52~56.
- 4 闵丹,宣天鹏. 稀土对真空熔结镍基自熔性合金涂层组织结构的影响[J]. 稀有金属, 2004, 28(1): 78~82.
- 5 Ouyang J H, Sasaki S. Microstructure and tribological characteristics of ZrO₂-Y₂O₃ ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying[J]. Tribology International, 2002, 35(4): 255~264.
- 6 杜挺. 稀土元素在金属材料中一些物理化学作用[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 69~77.
- 7 Xuan Tianpeng, Min Dan. Effect of rare earth on microstructure of vacuum melting Ni-based self-fluxing alloy coatings[J]. Journal of Rare Earths, 2004, 22(4): 517~520.
- 8 宣天鹏,闵丹,霍影. 稀土钇对真空熔结镍基合金涂层显微组织和耐磨性的影响[J]. 摩擦学学报, 2005, 25(2): 102~106.
- 9 Wang K L, Zhang Q B, Sun M L, et al. Microstructure and corrosion resistance of laser clad coatings with rare earth elements[J]. Corrosion Science, 2001, 43(2): 255~267.
- 10 宣天鹏,霍影,闵丹. 稀土对真空熔结镍基复合涂层组织结构的影响[J]. 农业机械学报, 2006, 37(11): 156~159.