

文章编号: 1001-3806(2014)02-0186-05

激光原位碳化铬-镍基复合涂层的组织特征

林成虎¹, 任靖日^{1*}, 贺春林²

(1. 延边大学 机械工程系, 延吉 133002; 2. 沈阳大学 辽宁省先进材料制备技术重点实验室, 沈阳 110044)

摘要: 为了制备陶瓷增强镍基复合涂层, 采用激光熔覆技术在 45[#] 钢表面原位合成了碳化铬-镍基复合涂层, 研究了涂层的显微组织、相结构特征及显微硬度。碳化铬陶瓷的形状主要有四边形(菱形)、六边形和不规则块状; 四边形碳化铬为 Cr₃C₂, 六边形碳化铬为 Cr₇C₃, 不规则块状碳化铬成分不确定, 可能为 Cr₃C₂ 或 Cr₇C₃; 涂层的平均显微硬度达到基体的 3.5 倍; 涂层具有较高的硬度和致密的组织。结果表明, 涂层主要由 Cr-Ni-Fe-C, C, Cr₇C₃ 和 Cr₃C₂ 四相组成, 显微组织均匀致密, 与基体呈良好的冶金结合。该研究对激光原位碳化铬-镍基复合涂层的理论研究和实际应用是有一定帮助的。

关键词: 激光技术; 碳化铬-镍基复合涂层; 激光熔覆; 显微组织; 碳化铬; 硬度

中图分类号: TG174; TG156.99 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2014.02.009

Microstructure of in-situ synthesized chromium carbide Ni-base composite coating by laser cladding

LIN Chenghu¹, REN Jingri¹, HE Chunlin²

(1. Department of Mechanical Engineering, Yanbin University, Yanji 133002, China; 2. Liaoning Provincial Key Laboratory of Advanced Materials, Shenyang University, Shenyang 110044, China)

Abstract: In order to prepare ceramic reinforced Ni-base composite coating, chromium carbide Ni-base composite coating was prepared on the surface of 45[#] steel by laser cladding, the microstructure, phase structure and microhardness of the coating were studied. The shapes of chromium carbide ceramic particles were quadrangular, hexagonal and irregular block. By the analysis, quadrangular chromium carbide was Cr₃C₂, hexagonal chromium carbide was Cr₇C₃, the composition of irregular blocky chromium carbide was indeterminacy, may be Cr₃C₂ or Cr₇C₃. The microhardness of the coating was 3.5 times of the substrate. The coating had high microhardness and dense microstructure. The results indicated that the coating was mainly composed of Cr-Ni-Fe-C, C, Cr₇C₃ and Cr₃C₂. The microstructure of the composite layer was proved to be homogeneous and dense. A good metallurgical combination was formed at the boundary of the coating layer and substrate. The research plays a vital role in theoretical research and practical application of the in-situ synthesized chromium carbide Ni-base composite coating.

Key words: laser technique; chromium carbide Ni-base composite coating; laser cladding; microstructure; chromium carbide; microhardness

引 言

激光熔覆技术兴起于 20 世纪 80 年代, 现已成为表面工程研究的前沿课题之一, 该技术广泛应用于金属材料零部件的表面强化领域, 其所制备的涂层大大改善了基材表面的耐磨损、耐腐蚀、耐高温等

性能, 极大地挖掘了材料的使用潜能, 而且可以节约稀少昂贵的合金元素^[1-3]。碳化铬陶瓷是一种具有高硬度、高耐磨性、高耐蚀及耐热性的陶瓷材料, 主要有 Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂₃C₆ 3 种形式, 其中以 Cr₃C₂ 的性能最好, Cr₇C₃ 次之, 由于它们优异的性能及适中的价格, 在材料表面强化改性领域应用非常广泛。在激光熔覆技术中, 经常作为金属材料表面激光熔覆复合涂层的增强相。

目前, 多数研究多以碳化铬颗粒(Cr₃C₂, Cr₇C₃) 直接加入熔池作为陶瓷添加相, 这样虽然容易在熔覆层中产生陶瓷颗粒, 但也存在很多问题。例如与

作者简介: 林成虎(1986-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为机械摩擦学与表面科学技术。

* 通讯联系人。E-mail: jrren@ybu.edu.cn

收稿日期: 2013-05-06; 收到修改稿日期: 2013-05-24

基体相容性不好、与基体的界面的不良反应物和附着物及反应中陶瓷颗粒易分解等问题^[4]。近年来,原位反应的出现为解决这个问题找到了新的途径。与外加陶瓷颗粒法相比,原位形核、长大的陶瓷增强相有很好的热力学稳定性,表面清洁无污染、与基体润湿好、界面结合强度高,而且形成陶瓷颗粒细小、分布均匀^[5-7]。

本文中采用单元素粉 Ni, Cr, C 混合粉末为熔覆材料,在 45# 钢表面原位合成了碳化铬-镍基复合涂层,并对涂层的显微组织、相结构特征及显微硬度进行了研究。

1 试验

1.1 试验材料

本实验中以 45# 钢为基体材料。利用线切割制取试样,试样尺寸为 200mm × 60mm × 10mm。实验前对试样表面进行去油污、铁锈及氧化层处理。熔覆材料为单元素粉 Ni, Cr, C 混合粉末。其中 Ni 粉粒度为 100 目,纯度为 99.8%; Cr 粉的粒度也为 100 目,纯度为 99.6%; 石墨粉的粒度小于等于 30μm,纯度为 99.9%。确定粉末质量分数比例为 Ni-0.50 (Cr₃C₂), 即 Ni, Cr、石墨单元素粉末质量分数分别为 0.50, 0.433, 0.067。

1.2 试验设备及方法

采用 DL-HL-T5000 型 CO₂ 多模横流激光加工成套设备,进行激光单道多道试验。采用预置粉末法制备涂层,粉末厚度为 1mm。激光工艺参量为:扫描速率为 9mm/s,输入功率为 3kW、光斑直径为 4mm。其中多道熔覆采用 S 型扫描,搭接率为 40%,搭接 5 道~8 道,搭接层为两层。

利用数控电火花线切割机床,根据测试要求把试样切割成符合测试尺寸的小块试样。将切割好的试样,先利用无水乙醇和丙酮进行表面去油污清洗,再将熔覆层的表面和断面进行精磨及抛光处理。而后对试样进行腐蚀处理,腐蚀方法为擦蚀,腐蚀剂为稀王水(盐酸、硝酸和蒸馏水按体积比 2:1:1 配置),擦蚀时间为 90s。用帕纳科 X'PertPro 型 X 射线衍射仪、OLYMPUS 光学金相显微镜及日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜及其自带能谱仪对试样进行显微组织和物相特征分析;在 401MVD 数显维氏硬度计上检测熔覆层显微硬度。

2 结果与分析

2.1 熔覆层显微组织与成分分析

图 1 为熔覆层表面的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 图谱,由图可见,熔覆层主要由 Cr-Ni-Fe-C 固溶体, C, Cr₇C₃ 和 Cr₃C₂ 四相组成。在熔覆过程中,由于高能激光束的作用, Cr 粉和石墨粉原位合成了 Cr₇C₃ 和 Cr₃C₂ 两种碳化铬陶瓷。而且在图谱的第一强峰位置还检测到了 C 元素的衍射峰,这说明反应中有部分石墨未发生反应。出现这样现象的原因是:由于石墨的熔点大大高于 Ni 和 Cr,而且它在镍基合金的溶解度比较低,反应中会有少量的石墨未溶解,游离在熔覆层中。熔覆层中 Cr₇C₃ 和 Cr₃C₂ 陶瓷颗粒的出现保证涂层的硬度、耐磨性及耐腐蚀性等性质的提高,而涂层中游离的石墨,在某种程度上也起到了润滑的作用,对涂层耐磨性的提高有一定的帮助。

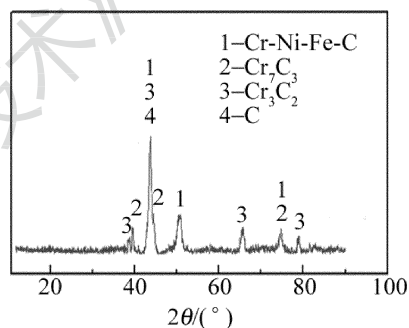


Fig. 1 XRD of laser cladding coating

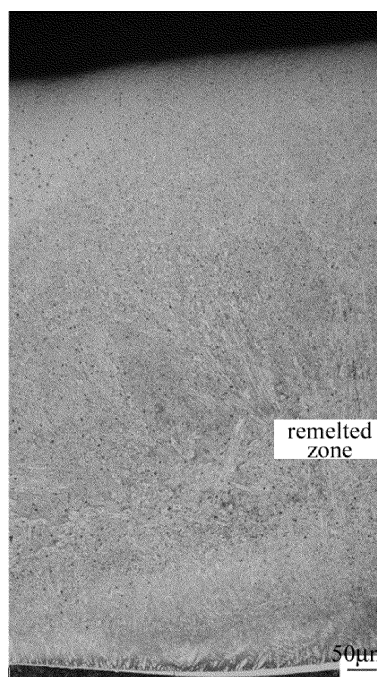


Fig. 2 Microstructure of multi-channel laser cladding coating

实验中获得试样表面光滑平整且无明显裂纹和

孔洞。图 2 显示了多道熔覆层的金相微观组织。由图可知,熔覆层组织均匀致密,熔覆层与热影响区结合处有一条狭长白亮带,这条白亮带的存在显示着熔覆层与基体良好的冶金结合^[8]。熔覆层主要由析出相和析出相间化合物组成,析出相的形态多样,出现了块状、条状、粘连状等不同的形态,熔覆层中部分析出相还呈树枝状生长。熔覆层析出相尺寸较小,分布较为均匀。但熔覆层中下部的重熔区析出相尺寸明显较大,这是因为重熔区是多道熔覆前一道与后一道重复加热区,前一道还未完全冷却,又重新熔化,而且此时基体经激光束重复扫描温度已经很高,熔池的冷却速度降低,使得析出相的生长时间比其它区域的析出相更为充裕,析出相的生长较为完整和发达。

经过对涂层中析出相的金相显微镜分析可知,熔覆层中的析出相主要有四边形、六边形及不规则

块状 3 种形貌。为了更好地分析熔覆层陶瓷增强相的特性,本文中对熔覆层进行了扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 及其自带能谱 (energy dispersive spectrometer, EDS) 检测。图 3 和图 4 分别为 3 种形貌的析出相及析出相间化合物的 SEM 图及 EDS 能谱图。表 1 为图 3a~图 3d 4 个区域元素的原子数分数。可以看出 A, B, C 3 个区域的元素原子数分数中, Cr 和 C 的含量比例较大, Ni 和 Fe 的含量较小,可以判定这 3 种析出相为碳化铬陶瓷; D 区为析出相间化合物,它的原子数分数含量 Ni 和 Fe 的含量较多, Cr 和 C 的含量较少,说明陶瓷相间为镍基固溶体 (Cr-Ni-Fe-C 固溶体)。而根据前面 XRD 分析的结果可知,涂层主要由 Cr-Ni-Fe-C 固溶体、C, Cr₇C₃ 和 Cr₃C₂ 组成。所以可以断定, A, B, C 3 个区域所在的 3 种形态的陶瓷相为 Cr₇C₃ 或 Cr₃C₂。

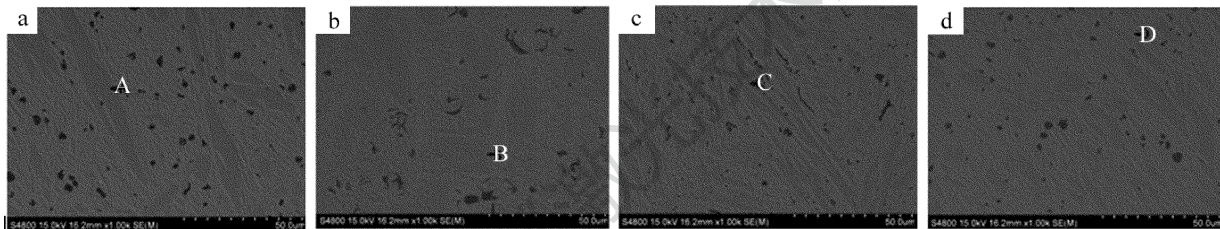


Fig. 3 SEM photograph of three kinds of precipitates and the compounds except precipitates of laser cladding coating
a—quadrangular precipitates b—hexagonal precipitates c—irregular block precipitates d—the compounds except precipitates

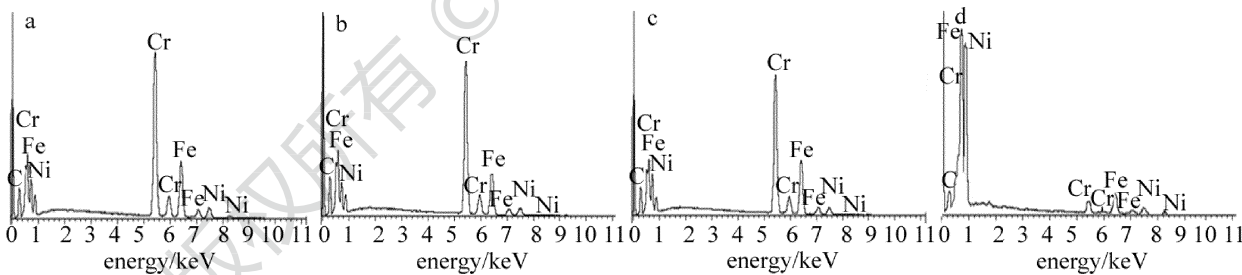


Fig. 4 EDS of three kinds of precipitates and the compounds except precipitates of laser cladding coating

Table 1 Atomicity fraction of the regional elements

EDS area	Cr	C	Fe	Ni
A	0.4308	0.3506	0.1562	0.0624
B	0.5025	0.3016	0.1773	0.0186
C	0.3751	0.3682	0.1994	0.0573
D	0.1140	0.1360	0.3629	0.3871

在 LOU 等人^[9]、ZHANG 等人^[10]与 BETTS^[11]的研究中认为, Cr₃C₂ 在熔覆层中的形貌为四边形 (主要是菱形)。本文中四边形碳化铬形貌与其所述情况基本一致,而且四边形的碳化铬陶瓷相中 Cr 元素与 C 元素的原子数分数的比值为 1.2, 接近 Cr₃C₂ 中 Cr 元素与 C 元素的原子数分数的比值

(1.5), 所以可以断定这种四边形的碳化铬是 Cr₃C₂。

而六边形的碳化铬陶瓷增强中 Cr 元素与 C 元素的原子数分数的比值约为 1.7, 在 Cr₃C₂ 与 Cr₇C₃ 的 Cr 元素与 C 元素的原子数分数的比值之间, 所以这种碳化物可能是 Cr₃C₂ 或 Cr₇C₃。图 5 为含有六边形碳化铬生长不同时期形貌的 SEM 图片。图中 1 表示碳化物形核后的最初生长阶段, 2, 3, 4 表示初生碳化物以包抄形式生长, 形成中空六边壳, 5 表示中空六边形壳继续生长, 一定条件下可生长成六边形棒。这种碳化物的生长方式, 与初生 M₇C₃ 型碳

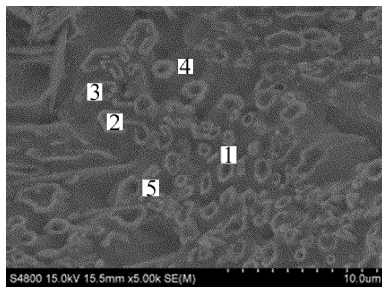


Fig. 5 Microstructure of growth morphology of hexagonal chromium carbide at different periods

化物生长方式一致^[12],可以判定,本文中出现的六边形碳化物为初生 M_7C_3 型碳化物。之前对本文中的六边形的碳化铬陶瓷增强相的判断为 Cr_3C_2 或 Cr_7C_3 ,所以可以判断这种六边形的碳化铬陶瓷相为 Cr_7C_3 。图 6 为熔覆层经电化学腐蚀 SEM 图片,熔覆层被深度腐蚀后,表面显露出多个六边形棒状碳化物,是典型的初生 M_7C_3 型碳化物形貌,这也证实了之前对六边形碳化物为 Cr_7C_3 的判断。而且从图中还看以看出,六边棒状 Cr_7C_3 具有良好的耐蚀性能。这种特殊的棒状结构穿插分布在涂层组织之间对涂层组织起了很好的强化作用,对涂层耐磨性的提高有一定的作用。

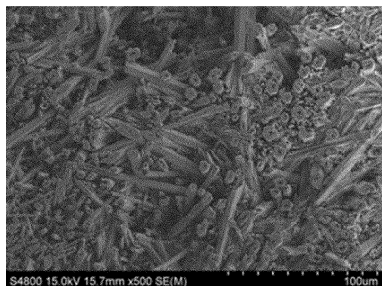


Fig. 6 Microstructure of laser cladding coating using electrochemical corrosion

不规则长条块状的碳化铬陶瓷相其形貌没有特异性,可能是四边形碳化物或六边形碳化物的不同截面,也可能是未长大或生长未完全的碳化铬,所以其成分不能确定,可能是 Cr_3C_2 ,也可能是 Cr_7C_3 。

2.2 熔覆层显微组硬度分析

图 7 为熔覆层的显微硬度曲线。由图可知,涂层的显微硬度在沿横截面方向成明显的阶梯状分布特征,主要分为 3 个部分:熔覆层 (cladding layer, CL)、热影响区 (heat affected zone, HAZ) 及未受影响的基体 (substrate, SUB)。其中熔覆层具有最高的显微硬度,热影响区次之,基体硬度最低。熔覆层的高硬度主要是由于熔覆过程中 Cr, C 元素的固溶强化、原位反应所产生的碳化铬陶瓷强化作用,以及熔

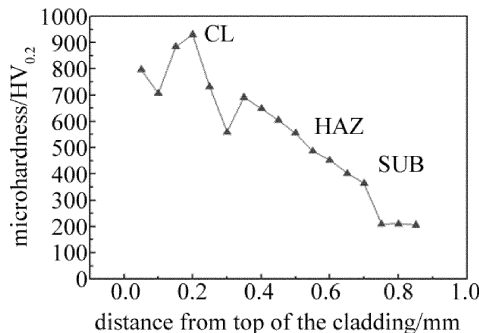


Fig. 7 Microhardness of laser cladding coating

覆层快速冷却使组织细化的共同作用决定的。热影响区的硬度较未受影响的基体有所提高是因为热影响区的基材在熔覆过程中受到了高能激光束的快速加热而后又快速冷却,相当于进行了淬火处理,又因为这一区域也有少量 Ni, Cr, C 稀释进来,所以硬度较基体有所提高。这种硬度连续分布的特性,对涂层的性能是十分有利的。其高硬度分布区对涂层的耐磨性有很大的帮助,而且硬度连续分布的形式,减轻了熔覆层的内应力,使得熔覆层和基体可以良好的结合。由图可知,熔覆层的显微硬度最高可达 930HV,其平均硬度达到基体的 3.5 倍左右 (基体硬度不大于 210HV)。而硬度的提高也势必造成熔覆层良好的耐磨性。

3 结论

(1) 以原位反应的方法,成功地制备了激光熔覆碳化铬-镍基复合涂层。所制熔覆层表面平整且无明显裂纹和孔洞。

(2) 涂层主要由 Cr-Ni-Fe-C 固溶体、C, Cr_7C_3 和 Cr_3C_2 四相组成,显微组织均匀致密,与基体呈良好的冶金结合,析出碳化铬陶瓷尺寸小而且分布均匀。碳化铬陶瓷形状主要有四边形 (菱形)、六边形和不规则块状。经分析可知,四边形碳化铬为 Cr_3C_2 ,六边形碳化铬为 Cr_7C_3 ,不规则块状碳化铬成分不确定,可能为 Cr_3C_2 或 Cr_7C_3 。

(3) 涂层的硬度较基体有较大的提高,熔覆层的显微硬度最高可达 930HV,其平均硬度达到基体的 3.5 倍以上。

参 考 文 献

[1] ZHANG Ch Ch, SHI Y. Current status and development of high thickness coating by laser cladding technology[J]. Laser Technology, 2011, 35(4):448-452 (in Chinese).
 [2] LI G, LIU L, HONG J Y, et al. Study on microstructure and performance of laser cladding Ni-Zr-Nb-Al amorphous composite coat-

- ing[J]. Laser Technology, 2011, 35(2):185-188 (in Chinese).
- [3] CUI A Y, HU F Y, LU C L, *et al.* Microstructure and property of laser cladding Ti-matrix functional gradient layer [J]. Laser Technology, 2012, 36(2):262-264 (in Chinese).
- [4] MAO M H, WU G, WU Q L, *et al.* Microstructure and corrosion behavior of in-situ Cr_7C_3 ceramic prepared by laser cladding [J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(6):466-469 (in Chinese).
- [5] ZHONG W H, LIU G Zh, GAO Y, *et al.* Effect of WC on microstructure and propertise of Ni-Cr₃C₂ cladding layer [J]. Material & Heat Treatment, 2012, 41(10):153-156 (in Chinese).
- [6] MAO M H. Research on properties of Cr_7C_3 on Q235 steel surface prepared by laser cladding [J]. Science & Technology Inmation, 2012, 33(5):111-113 (in Chinese).
- [7] ZHANG D W, LEI T C. The microstructure and erosive-corrosive wear performance of laser-clad Ni-Cr₃C₂ composite coating [J]. Wear, 2003, 255(2):129-133.
- [8] YUAN Q L, FENG X D, CAO J J, *et al.* Effect of laser scanning speeds on the microstructure and corrosion resistance of laser cladding layers [J]. Laser Technology, 2011, 35(2):163-166 (in Chinese).
- [9] LOU D Y, HE Ch L, SHUO Sh. Microstructure and performances of graphite scattered Cr_3C_2 -NiCr composites prepared by laser processing [J]. Materials Letters, 2013, 93(3):304-307.
- [10] ZHANG D W, LI T, LEI T C. Laser cladding of Ni-Cr₃C₂/(Ni + Cr) composite coating [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 110(2):81-85.
- [11] BETTS J C. The direct laser deposition of AISI316 stainless steel and Cr_3C_2 powder [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(2):5229-5238.
- [12] LI H, YAN W, CHEN J, *et al.* Study of Fe-Cr-C hypereutectic alloy formed in-situ under unidirectional solidification [J]. Foundry Technology, 2007, 28(3):307-311 (in Chinese).

版权所有 © 《激光技术》编辑部