CeO2对激光熔覆Ni基合金涂层组织与性能的影响*

马运哲,董世运,徐滨士,韩文政

(装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072)

摘 要:采用Nd:YAG激光器通过同步送粉方式,在20Cr2Ni4A钢基材上制备了添加一定稀土氧化物CeO₂的Ni基合金 熔覆层。通过扫描电镜、X射线能谱,分析研究添加的稀土对熔覆层组织形貌、元素分布的影响,用显微硬度计测量 熔覆层的硬度分布。结果表明,CeO₂的加入对镍基熔覆层的组织起到明显的细化和净化作用,使二次枝晶间距减小, 夹杂物含量显著降低,枝晶生长的方向性减弱,组织趋向均匀;由于硬质相的析出和细晶强化的作用,熔覆涂层的显 微硬度值比未添加稀土的涂层提高了40~70 HV。

关键词:稀土;激光熔覆;显微组织;镍基合金

中图分类号:TG159.99 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2006)01-0007-05

Effect of CeO₂ on Microstructure and Performance of Laser Cladding Ni-based Alloy Coatings

MA Yun-zhe, DONG Shi-yun, XU Bin-shi, HAN Wen-zheng (National Key Laboratory for Remanufacturing, Beijing 100072 China)

Abstract: The nickel-based alloy coating with addition of 1.5 % CeO₂ was cladded on the surface of 20Cr2Ni4A steel substrate by a Nd : YAG laser with automatic powder feeding system. The microstructure and elements distribution of the coating were investigated by scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive analysis of X-ray (EDAX) respectively. The microhardness was measured by a microhardness tester. The results showed that the microstructure of coating with addition of CeO₂ was obviously refined and purified, the spacing of second dendrites was greatly reduced, the content of inclusion was diminished and the growing direction of dendrites became weakened, the microstructure became uniform. As a result of hard phase precipitation and grain refining strengthening, the microhardness of the coatings with addition of CeO₂ was increased 40~ 70 HV compared with that of the coating without CeO₂.

Key words : rare earth; laser cladding; microstructure; Ni-based alloy

0 引 言

采用激光熔覆技术可以获得热影响区小、稀 释率低、组织细密,界面为冶金结合的合金涂层^[1], 在众多的熔覆材料中,镍基自熔剂合金粉末以其良 好的耐磨性、润湿性、高温自润滑性以及适中的价 格等优点在激光熔覆中有着广泛的应用^[2,3],而稀土 在冶金溶液及其金属材料中具有净化、变质、改善 组织和合金化等作用,能够不同程度地改善材料的 各种性能^[4-10]。

文中介绍在镍基合金中加入一定量稀土氧化物CeO2,采用同步送粉式激光熔覆方法在母材低碳

合金钢20Cr2Ni4A(以下简称非渗碳钢)表面和渗 碳表面(以下简称渗碳钢)获得含稀土的镍基合金 激光熔覆层,研究了熔覆层组织特征以及稀土对熔 覆层组织和硬度的影响,探讨了稀土在熔覆层凝固 过程中的作用机理,并简要分析了不同母材作为激 光熔覆基体材料上热影响区的相变规律。

- 1 试验材料和方法
- 1.1 试验材料

试验基材选择经过渗碳、正火、高温回火、淬 火和低温回火等一系列热处理工艺的高速重载齿 轮材料 20Cr2Ni4A钢,表面碳浓度约1%,渗碳层 表面硬度约 57~59 HRC,非渗碳层硬度 35~48 HRC,熔覆材料选用Ni35 自熔剂合金粉末,化学

收稿日期:2005-09-15;修回日期:2005-12-14 基金项目:*装备维修研究与改革项目(编号:略) 作者简介:马运哲(1980-),男(汉),山东滕州人,硕士生。

成分为Cr: 7 %~10 % ,B: 1.5 %~2.5 % ,Si: 2.0 %~3.5 %, C ≤0.4 %, Fe ≤10 %, 其余为Ni, 粒度为 40 μm ~110 μm; 添加的稀土氧化物CeO₂纯度 99.9 %, 镍 基粉的稀土加入量为 0 %和 1.5 % (质量分数,下同)。

1.2 试样制备

20Cr2Ni4A 钢采用线切割沿齿轮径向截取厚 度为 10 mm 的条形试样(截面上下两边分别为渗 碳组织和非渗碳组织),对预熔覆基体表面进行研 磨和去油污处理;添加稀土氧化物的镍基合金粉经 过机械搅拌混合均匀,80 干燥2h后待用。熔覆 后的试样沿熔覆方向的横截面线切割成块状试样, 研磨、抛光、清洗后用王水深腐蚀。

1.3 熔覆工艺参数

采用北京工业大学 CW - 025 型 Nd:YAG 固体 激光器在基体 20Cr2Ni4A 钢渗碳层和非渗碳层分 别进行单道熔覆试验,输出功率 1.70 kW,光斑尺 寸 3 mm,离焦量 25 mm,扫描速度 300 mm/min, 熔覆过程中采用 PFL - IA 型侧向气动式同步送粉, 送粉速率 8 g/min,试验过程中采取氩气保护熔池。 熔覆层厚度约 1 mm,宽度约 3~4 mm。

1.4 试验分析仪器

采用 Olympus 光学显微镜和 Quant 200 型 SEM 扫描电子显微镜分析熔覆层的组织形貌,用能谱仪 分析了元素分布,用 HVS – 1000 显微硬度计测量 从熔覆层及渗碳层的硬度分布。

2 试验结果与分析

2.1 镍基激光熔覆层显微组织

图1为光学显微镜观察下的镍基激光熔覆层结 合界面处的金相图:



Fig.1 Micrograph of nickel-based laser cladding coating

由图1可以看出,镍基激光熔覆层的显微组织 在中上部一般为细小的树枝晶,在靠近冶金结合带 的地方常常出现胞状晶和柱状晶;在覆层与基体连 接的地方,呈现出平面晶,这是由于基体元素的渗 入,覆层材料和基体材料形成了一条牢固的熔化冶 金结合层,在图中呈现为一条极薄的白亮带;同时, 靠近熔覆层的基体由于受到激光极高的快速加热 和冷却作用,形成了一定范围的热影响区,其组织 一般为淬火态和回火态组织。

通过同一熔覆层不同部位的组织形貌对比可 以看出,熔覆层组织呈现出垂直结合界面逆着热扩 散方向生长的特点,具有定向快速凝固特征^[11]。由 凝固理论可知,温度梯度与凝固速率的比值*G/*R决 定着凝固组织的形貌;在熔池底部,由于温度梯度 *G*最大,凝固速率*R*最小,凝固首先以无晶核、直 接在基底上通过晶体外延附生的方式生长出一层 平面晶,它是熔池凝固时的固/液界面^[12],随着固/ 液界面的推进,液相温度梯度*G*逐渐减小,结晶区 前沿液相溶质原子再分配造成的成分过冷逐渐增 大,凝固速率*R*明显加快,*G/R*减小,由于冷却速度 快,溶质原子来不及充分扩散,凝固组织进而变为 胞状晶,柱状晶和树枝晶。

2.2 稀土对镍基激光熔覆层显微组织的影响

图2、图3分别为镍基激光熔覆层中部的SEM组 织形貌和OM组织形貌。



(a) $0 \% \text{CeO}_2$ (b) $1.5 \% \text{CeO}_2$

图2 镍基激光熔覆层中部的组织形貌 × 2400

Fig.2 SEM micrographs of nickel-based laser cladding coating

未添加稀土时,熔覆层夹杂物数量较多,粒径 较大且分布不均;熔覆层主要由较为粗大的柱状 晶、网状树枝晶和枝晶间的共晶组织组成,组织相 对较为疏松。



图3 镍基激光熔覆层中部的组织形貌

Fig.3 OM micrographs of nickel-based laser cladding coating

加入CeO₂后,熔覆层中夹杂物的含量和粒径明 显减小,且多数外观形状也由棱角变得圆滑;柱状 晶消失,网状枝晶组织得到明显细化,彼此排列比 较紧密,组织生长的方向性减弱,组织趋于均匀。 由图2所示的二次枝晶间距测量结果显示:稀土加 入后,二次枝晶间距由 8~10 μm减小到5~8 μm, 组织得到了明显细化。图2在枝晶间也出现了大量 细小均匀分布,粒径约为2~3 μm的块状共晶组织, 能谱分析(EDAX)显示,球状共晶组织富含Ce元素, 表明它们为Ce元素与其它元素反应生成的化合物。

2.3 熔覆层及渗碳层的硬度分布

图4为熔覆层以及渗碳层的硬度分布图。其中 图4(a)是在非渗碳钢基体上熔覆未加CeO₂和添加 CeO₂的Ni35合金涂层的硬度分布;图4(b)为渗碳层 及其熔覆层硬度测量示意图,A-B直线表示从熔 覆层最厚处的表面向基底方向进行硬度测量,C-D直线表示从原始渗碳层表面向基体方向进行硬度 测量;图4(c)为20Cr2Ni4A钢原始渗碳层和渗碳层 上熔覆镍基合金涂层的硬度分布。

由图4(a)可以看出,添加CeO₂的镍基熔覆层 比未加稀土的显微硬度值要高出40~70;无论添加





Fig.4 Diagrams of microhardness distribution from nickel-based laser cladding coating to carburizing layer

还是未添加稀土氧化物,镍基合金熔覆涂层的 显微硬度值均要比基体硬度高出 60~160,且硬度 最大值均出现在距表面 0.6 mm 的地方。分析原因, 主要是因为熔覆层外表面与空气接触,冷却速度较 快,率先发生凝固,阻碍了由熔池底部向熔池表面 方向凝固过程中产生的夹杂和气泡的顺利排除,使 其聚集在该部位,使得这部分的夹杂和空隙率较 高,出现了硬度的低谷。

由图 4(c)可以看出,原始渗碳层的有效硬化层 深度(有效硬化层深度为从渗碳表面至维氏硬度 550 HV 处的距离)约 1.8 mm。同时发现,渗碳层 靠近表层部分与正常渗碳层相同部位相比,硬度有 所提高,而在渗碳层与基体的过渡区域硬度值则出 现较大程度的下降。分析原因主要是因为渗碳层与 熔池之间的区域是含碳量最高的区域,在溶池高温 的影响下,容易产生粗大的脆性高碳马氏体,因此 硬度有所增高;而渗碳层与基体的过渡区域由于距 离熔池较远,升温有限,再加上冷却速度较慢,易 形成回火组织,因此硬度出现较大程度的下降。

2.4 不同基体的热影响区组织

熔覆试验选择的母材包括渗碳组织和非渗碳 组织,不同基体的热影响区组织曾现出不同的相变 产物。如图5、图6所示:图5(a)是原始渗碳层组织; 图5(b)是作为热影响区的渗碳层组织;图6(a)是非 渗碳组织;图6(b)是作为热影响区的非渗碳组织。



图5 20Cr2Ni4A钢原始渗碳层组织(a)和热影响区的渗碳层的组织(b)形貌 × 500

Fig.5 OM micrographs of original carburizing layer and carburizing layer in HAZ (a) the microstructure of original carburizing layer (b) the microstructure of carburizing layer in HAZ



图6 20Cr2Ni4A钢非渗碳组织(a)和热影响区的非渗碳 组织(b)形貌 × 500

Fig.6 OM micrographs of non- carburizing layer of 20Cr2Ni4A steel and its non-carburizing layer in HAZ (a) the original microstructure (b) the microstructure in HAZ

由图5可清晰地看到,原始渗碳组织为黑色高 碳回火隐针状马氏体、灰色残余奥氏体以及少量白 色细小颗粒状二次渗碳体组成;当在渗碳层上激光 熔覆时 , 在激光高能量辐照下 , 渗碳层表面微熔并 与熔化的镍基熔覆粉末形成熔池,靠近熔池的渗碳 组织受熔池高温作用,使其快速升到远高于Aci的 温度, 奥氏体晶粒显著长大, 激光扫描后, 受到周 围未被加热的基体金属的激冷,产生自淬火,快速 冷却过程中,产生黑色粗大针叶状高碳马氏体,同 时由于渗碳层中的碳以及钢中的奥氏体扩大型合 金元素镍含量较多,冷却后还得到大量的残余奥氏 体(如图中灰色区域所示)。对于图6,原始心部 组织由灰色的低碳回火马氏体、黑色索氏体以及白 色块状、条状铁素体组成,铁素体的存在说明心部 组织未被淬透,此时心部基体的化学成分很不均 匀,在激光高能量作用下,基体组织重新发生熔解 冷却,铁素体通过无扩散切变转变成贫碳奥氏体, 由于靠近熔池,作用时间较长,合金元素在随后奥 氏体内的扩散较为充分,致使快速冷却后形成粗大 的板条状低碳马氏体。

3 讨 论

3.1 稀土对熔覆层组织的细化作用

CeO₂对熔覆层组织的细化作用主要来自于Ce 元素的特性,Ce元素是原子半径(0.1824 nm)较 大、电负性相对较低的表面活性元素,因此它们很 容易与其他元素反应生成稳定的化合物,这些化合物 增加了熔覆层中的形核质点,提高了形核率;另外, 微量的活性铈离子还易吸附于晶核表面,阻碍晶粒的 长大,从而不仅使枝晶组织得到细化,而且使熔合线 处的联生柱状晶得到抑制,甚至消失^[13]。同时,稀土 的加入还减小了液态金属的表面张力和临界形核半 径,使得在同一时间内的形核质点数目明显增加。此 外,适量的稀土可以增加液态金属的流动性,减小凝 固过程中的成分过冷,降低成分的偏析,减弱枝晶生 长的方向性,从而使组织均匀化^[14]。

3.2 稀土对夹杂物的净化作用

当稀土加入到合金粉末后,由于稀土的化学活 性,它极易与合金中的O、S、P等杂质元素形成高 熔点化合物,在凝固过程中,它们率先凝固而漂浮 在液态金属表面形成残渣,从而使熔覆层夹杂物的 数量降低,起到了净化组织的作用,但稀土的脱氧 和脱硫作用与稀土加入量有关。文献^[15]表明,稀土 加入量对于脱氧和脱硫均有一最佳值,且脱氧与脱 硫的的最佳稀土加入量不同,说明稀土对熔覆层夹 杂物的影响是很复杂的,它对不同类型的夹杂物影 响也不一致。当CeO₂加入量超过一定值,就会使脱 氧和脱硫作用同时下降;另外,稀土加入量过多会 使熔池的流动性降低,由于激光熔覆的冷却速度很 快,易使残渣留在熔覆层中,导致夹杂物增多。

3.3 稀土对硬度的影响

根据固体分子与经验电子理论^[16-17],稀土原子 的半径是可变的。稀土原子一旦到达钢表面产生吸 附时,其价电子会被Fe晶格吸引与Fe原子形成电子 键。稀土原子的第一电离能很小,发生吸附后,稀 土原子的价电子容易发生偏移或部分地脱离原子 核的束缚,造成稀土原子的极化或离子化,导致其 原子半径减小,从而通过空位或双空位的扩散机制 进入Fe 晶体内,形成置换固溶体或将其他更多B、 C等间隙原子带入间隙中,改变了晶格尺寸,使熔 覆层产生了固溶强化;同时激光熔覆层中出现含稀 土化合物的硬质相,对熔覆层显微硬度的提高也起 到了一定的作用。同稀土对夹杂物的净化作用相 似,稀土对硬度的提高同样存在一个添加量的最佳 值^[18]。

3.4 不同基体的热影响区特征

在渗碳层上激光熔覆时,原渗碳层产生粗大的 脆性过热组织,由于这种马氏体相变容易造成很大 的热应力和组织应力,使其硬度提高,而塑性韧性 明显降低,因而这种硬脆马氏体热影响区的开裂倾 向很大,容易出现冷裂纹,将严重影响熔覆层的性 能发挥。当心部非渗碳层成为热影响区时,得到的 是板条状低碳马氏体,这种组织具有较优异的综合 力学性能,利用它作为熔覆层与基体的热影响区过 渡组织可以充分发挥其强度高韧性好、开裂倾向小 的特点,因此较为理想。

4 结 论

(1) Ni35合金激光熔覆层组织具有明显的定向 凝固特征:由结合层到表层依次为平面晶、胞状晶、 柱状晶和树枝晶。

(2) 稀土CeO2使得Ni35合金激光熔覆层组织 明显细化,柱状晶消失、二次枝晶间距显著减小, 组织趋向均匀;同时,减少了熔覆层中的夹杂物含 量,一定程度上净化了熔覆层组织。

(3) 稀土CeO₂的加入可以提高Ni35合金激光 熔覆层的硬度。

(4) 在20Cr2Ni4A钢渗碳层表面激光熔覆镍基 合金涂层后,在热影响区得到粗大的脆性高碳马氏 体组织;在20Cr2Ni4A钢非渗碳层表面激光熔覆时, 在热影响区得到板状低碳马氏体。

参考文献:

- [1] 谢明. 材料表面的熔覆技术及展望 [J]. 武汉大学 邵阳学院学报, 2004, 9(3): 47-52.
- [2] 李春彦, 张松, 康煜平, 等. 综述激光熔覆材料的若干问题 [J]. 激光杂志, 2002, 23(3): 5-10.
- [3] 胡木林, 谢长生, 王爱华, 等. 激光熔覆材料相容性的研究进展 [J]. 金属热处理, 2001 (1): 1-8.

- [4] 杜挺. 稀土元素在金属材料中的一些物理化学作用[J]. 金属学报, 1997, 33(1):69-76.
- [5] 赵高敏, 王昆林, 李传刚. La₂O₃对激光熔覆Fe基合 金熔覆层显微组织的影响 [J]. 金属热处理, 2004, 29(4): 9-13.
- [6] Wang K L , Zhang Q B , Sun M L , etc. Rare earth elements modification of laser-clad nickel-based alloy coatings [J]. AppliedSurface Science, 2001, 174:191-200.
- [7] 王玉林, 沈德久, 廖波. 稀土在激光熔覆镍基自熔合金中的作用 [J]. 应用激光, 2003, 23(3): 139-141.
- [8] Zhao Tao, Cai Xun, Wang Shunxing, etc. Effect of CeO₂ on microstructure and corrosive wear behavior of laser-cladded Ni/WC coating [J]. Thin Solid Film, 2000, 379: 128-132.
- [9] 谢学兵,程西云.含镧Fe-B激光熔覆层的摩擦学性 能研究[J].中国稀土学报.2005,23(1):96-99.
- [10] 李全安,于宗汉,刘家俊,等. CeO₂对M₂+4B激光合
 金化层显微组织和耐磨性的影响 [J]. 中国稀土学
 报,1995,13(3): 280-282.
- [11] 张庆茂, 刘喜明, 黄凤晓, 等. Ce对送粉激光熔覆层组 织和性能的影响 [J]. 金属热处理, 2000 (2): 26- 29.
- [12] 张来启,陈光南.激光熔覆MoSi₂粉末涂层的组织结构和性能 [J].金属热处理,2002,27(11):10-13.
- [13] 沈以赴, 佟百运, 冯钟潮, 等 稀土在激光熔覆涂层中的分布和行为 [J]. 中国稀土学报,1997,5(4): 344- 346.
- [14] 单际国,丁建春,任家烈.铁基自熔合金光束熔覆
 层的微观组织及强化机理 [J]. 焊接学报, 2001, 22
 (4): 1-4.
- [15] 王昆林, 张庆波, 魏兴国. La₂O₃ 对Ni基合金激光熔 覆层组织和耐磨性能的影响 [J].清华大学学报(自 然科学版), 1999, 39(8): 5-8.
- [16] 余瑞璜. 固体分子与经验电子理论 [J]. 科学通报, 1981(4): 206-209.
- [17] 吉泽升. 稀土对硼铝共渗渗层相组成的影响 [J]. 中国稀土学报, 2000, 18(1): 27-30.
- [18] 潘应君, 许伯藩, 李安敏. La₂O₃对激光熔覆镍基金 属陶瓷复合层组织及耐磨性的影响 [J]. 金属热处 理, 2002, 27(8): 17-19.

100072

作者地址:北京丰台区杜家坎21号 Tel:(010)66718541;13146082751 E-mail:myz80215@sohu.com