

化物助烧剂等方法^[11]。Tai 等人将 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 粉体夹在烧结好的 Cr_2O_3 平板中间在 1943 K 烧结 7h 可以获得致密的连接材料^[13]。Chick 等人利用燃烧法合成超细且尺寸均匀的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ 粉体,在 1823 K 空气气氛中烧结时得到了相对密度为 93% 的连接材料^[11]。

3.3 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Ca, Sr, Mg) 低温烧结

SOFC 电极、连接板和电解质最后要在一起进行烧结,烧结温度越高,电极和电解质之间发生化学反应的可能性也就越大。所以必须尽量降低 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_3$ (M = Ca, Sr, Mg) 的烧结温度。日本的 Natsuko Sakai 等人对低温烧结进行了一些研究,结果表明,在烧结过程中,部分 Cr 缺位对于降低烧结温度有帮助,当铬元素的欠缺为 0.02 时,在 1573 K 烧结就可以获得相对密度为 94% 的铬酸镧连接材料^[11]。Kouchi 等人利用联氨法制备的铬酸镧在 1823 K 空气气氛中烧结得到了相对密度为 93.9% 的连接材料,它的煅烧温度为 780 ~ 840^[14]。另外采用先进的制备工艺如离子溅射法、水热反应法和溶胶-凝胶法等也可有效降低最后的烧结温度。

4 结语

铬酸镧材料不仅是固体氧化物燃料电池 (SOFC) 中的关键材料之一,而且在高温发热元件、催化剂、MTC 热敏电阻等方面都有着广泛的应用前景。我国的稀土资源十分丰富,但在稀土的研究,特别是应用上与国外存在较大的差距,因此应加强对铬酸镧材料的研发工作,以充分利用我国的资源。

参考文献:

[1] 梁丽萍,高荫本,陈诵英. 固体氧化物燃料电池与陶瓷材料[J]. 材料科学与工程,1997,15(4):9-14.
[2] Yasuda I, Hikita T. Electrical Conductivity and Defect Structure of Calcium-Doped Lanthanum Chromites[J]. Journal of Electrochemical Society,1993,140(6):1699-1704.
[3] Armstrong T R, Stevenson J W, Pederson L R and Raney P E. Dimensional Instability of Doped Lanthanum Chromite[J]. Journal of Electrochemical Society,1996,143(9):2919-2925.

[4] Flandermeier B F, Nasrallah M M, Sparlin D M and Anderson H U. Defect Structure of Mg-Doped LaCrO_3 Model and Thermogravimetric Measurements [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1984, 67(3):195-198.
[5] Boroomand F, Wessel E, Bausinger H and Hilpert K. Correlation Between Defect and Expansion During Reduction of Doped LaCrO_3 Interconnects for SOFCs [M]. Solid State Ionics, 2000, 129: 251-258.
[6] Yakabe H, Hishinuma M and Yasuda I. Static and Transient Model Analysis on Expansion of LaCrO_3 under an Oxygen Potential Gradient [J]. Journal of Electrochemical Society, 2000, 147(11):4071-4077.
[7] Simmer S, Hardy J, Stevenson J and Armstrong T. Sinter Mechanisms in Strontium Doped Lanthanum Chromite [J]. Journal of Materials Science, 1999, 34:5721-5732.
[8] Anderson H U. Fabrication and Property Control of LaCrO_3 Based Oxides [A]. Paulmour H, Davis R F and Hare T M. Processing of Crystalline Ceramics [C]. New York: Plenum Press, 1978:469-477.
[9] Sakai N, Kawada T, Yokokawa H, Dokiya M and Kojima I. Liquid Phase-Assisted Sinter of Calcium-Doped Lanthanum Chromites [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 76(3):609-616.
[10] Meadowcroft D B. Some Properties of Strontium-Doped Lanthanum Chromite [J]. J. Phys. D. 1969, 2(2):1225-1233.
[11] Sakai N, Kawada T, Yokokawa H, Dokiya M and Iwata T. Thermal Expansion of Some Chromium Deficient Lanthanum Chromites [J]. Solid State Ionics, 1990, 40/41:394-397.
[12] Group L and Anderson H U. Densification of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1976, 59(9-10):449-450.
[13] Tai L W and Lessing P A. Tape Casting and Sintering of Strontium-Doped Lanthanum Chromite for a Planar Solid Oxide Fuel Cell Bipolar plate [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1991, 74(1):155-160.
[14] Azegami K, Yoshinaka M, Hirota K and Yamahuchi O. Formation and Sintering of LaCrO_3 Prepared by the Hydrazine Method [J]. Materials Research Bulletin, 1998, 33(2):341-348.

表面改性技术

激光熔覆 MoSi_2 粉末涂层的组织结构和性能

张来启^{1,2}, 陈光南¹

(1. 中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2. 北京科技大学新材料国家重点实验室, 北京 100083)

摘要:用 XRD、SEM、EDAX 和显微硬度仪研究了 45 钢基体激光熔覆 MoSi_2 粉末涂层的组织结构和硬度。结果表明,由于基体的稀释作用,涂层的相组成为 FeMoSi 、 Fe_2Si 和少量的 Mo_5Si_3 。涂层组织呈现典型的细小枝晶组织特征,枝晶为 FeMoSi 领先相,枝晶间为 FeMoSi 和 Fe_2Si 两相共晶,组织中无孔隙和裂纹等缺陷。Mo、Si、Fe 线扫描成分分析表明,这些元素都分布在涂层-基体界面处,且缓慢过渡,基体与涂层发生互扩散,为冶金结合。涂层硬度可达 845HV0.5,基体硬度为 180HV0.5,涂层硬度比基体高 3.7 倍。从涂层到基体硬度逐渐降低,过渡区比较缓和。

关键词:激光熔覆; MoSi_2 粉末涂层; 组织结构; 性能

中图分类号: TG156.99 文献标识码: A 文章编号: 0254-6051(2002)11-0010-04

Microstructure and Properties of the MoSi_2 Powder Coating Clad by Laser Beam

ZHANG Lai-qi^{1,2}, CHEN Guang-nan¹

(1. Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Materials, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Microstructure and hardness of the coating manufactured by laser cladding MoSi_2 powder on the 45 steel

substrate were investigated through XRD, SEM and EDAX analyses and microhardness test respectively. The experimental results show that the phase constitution of the coating is composed of FeMoSi, Fe₂Si and a small amount of Mo₅Si₃ due to dilution of the substrate in the deposit. The microstructure of the coatings is characterized of typical fine dendrites. Dendrites are composed of FeMoSi primary phase and interdendritic areas are two eutectic phases of FeMoSi and Fe₂Si. There are no defects of pores, cracks etc. in microstructures. All composition distributions of line scanning of Mo, Si, Fe in the interfaces between coating and substrate change gradually, the elements of coating and substrate diffuse each other, the coating and the substrate are bonded metallurgically. The hardness of the coating reaches 845HV0.5, which is 3.7 times higher than that of the steel substrate (180HV0.5). Hardness decreases gradually from the coating to the substrate, the distribution of hardness is comparatively mild.

Key words : laser cladding ; MoSi₂ powder coating ; microstructure ; properties

以硅化物为基的金属间化合物,与高强度镍基高温合金或铝化物金属间化合物相比,具有更高的高温强度,高温热稳定性,优异的抗氧化和抗腐蚀能力,比较低的密度和高的熔点,良好的导电性和导热性,可以在更高的温度和恶劣的环境气氛下工作。因此,硅化物为基的金属间化合物被认为是继镍基高温合金之后出现的一类极具竞争力的新型高温结构材料和防护涂层材料。在所有过渡族金属和难熔金属的硅化物中,MoSi₂ 因具有高的熔点(2030)、高的使用温度(1600)、1000 左右的韧脆转变温度、适中的密度(6.24 g/cm³)和极佳的抗高温氧化性而成为硅化物金属间化合物的典型代表,近 10 年来已成为高温结构用金属间化合物领域研究的最新热点^[1]。激光加工具有加热和冷却速度快、零件变形尺寸小以及组织细化等优点^[2],是一种有效的制备表层材料的方法和手段。本文研究用激光高能束热源在 45 钢基体上熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的组织结构和性能。

1 试验材料和方法

选用供货态的 45 钢板为基体材料,试样尺寸 10mm × 60mm × 100mm。涂层材料为 MoSi₂ 粉末,其主晶相为 t-MoSi₂,平均粒径为 8.3μm,多数粒径为 12.2μm,粒径范围为 1.0~30μm,比表面为 0.165m²/g。

采用 5kW 横流 CO₂ 激光器进行熔覆试验,熔覆过程中侧向吹送氩气保护熔池,以防氧化。激光加工参数为:功率 4.0kW,扫描速度 50mm/min,光斑直径约 φ4.5mm,预涂覆厚度约 1.0mm。利用 Rigaku D-MAX 型 X-射线衍射仪(CuK)、Cambridge S-250 和 Cambridge S-360 型扫描电镜及其配带的 EDAX 进行相结构分析、组织形貌观察及微区成分分析。采用 Leitz Minil Oadz 型显微硬度仪测试熔覆组织的显微硬度。

2 试验结果与讨论

2.1 激光熔覆涂层的相组成

用 X-射线衍射仪(CuK)对上述工艺涂层进行了相结构分析,其衍射谱线如图 1 所示。FeMoSi 和 Fe₂Si 相的主要衍

射峰均出现,且晶面间距与试验值吻合得很好,因此可以断定涂层的主要物相由 FeMoSi 和 Fe₂Si 相组成。另外分析图 1 可以看出,涂层中还存在少量的 Mo₅Si₃ 相。熔覆层中 Fe 元素的出现,只能来源于 45 钢基体,表明基体对涂覆材料起到了较大的稀释作用,涂层的稀释度较高,涂层实际上是熔覆粉末 MoSi₂ 和基体中 Fe 组元的合金。

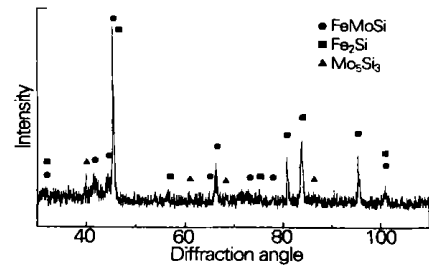


图 1 激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的 X-射线衍射谱线

Fig. 1 X-Ray diffraction patterns of the MoSi₂ powder coating

2.2 熔覆层的微观组织

用上述工艺参数,45 钢基体激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层没有裂纹、气孔等宏观缺陷,并且与基体结合良好。图 2 给出激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的 SEM 形貌。组织中无微小裂纹,这与文献[3]在激光制备的 MoSi₂ 涂层中存在大量裂纹不同,其原因可能是,MoSi₂ 有一个高的韧脆转变温度(1000),在此温度以下为脆性材料,脆性较大,不能通过塑性协调变形释放应力,如果凝固过程中出现的拉应力超出它的局部开裂应力,那么将导致涂层开裂,受拉状态的这个临界开裂应力值比受压状态的很低很多^[4](275MPa 比 1375MPa);而 FeMoSi 三元化合物的韧性比 MoSi₂ 好,熔覆过程中 MoSi₂ 变成液态而且与 Fe 反应形成 FeMoSi,涂层的脆性明显降低。

从图 2 可以看出,熔覆层组织均匀,组织形貌为树枝晶形态的领先相与枝晶间共晶的共生形态,外部的枝晶组织比里边的细小(图 2a,b),在熔池-基体的界面处观察到清晰的白亮带(图 2c),其宽度约 8μm。这些微观组织生长形态是由激光熔覆快凝过程的熔池温度梯度与凝固速度之比 G/V 控制的,在界面处 G 最大而 V 趋近于 0,即 G/V 值很大,凝固组织以低速平界面生长,形成无微观偏析的组织;在熔覆层,随着 V 从内到外的增加和 G/V 的逐渐减少,形成枝晶组织形态。从图 2c 还可观察到在近界面的涂层处没有枝晶形态的先共晶相,而只有共晶组织,这可能是由于熔池底部 Mo、Si 含量少,使 Mo、Si、Fe 三元成分处于共晶点的缘故。

作者简介:张来启(1966.11—),男,山东高密人,博士后,主要从事金属间化合物及其复合材料,渗硼渗金属以及激光表面改性研究工作,发表论文 20 余篇。联系电话:010-62547527 E-mail:zhanglaiqi@263.net

基金项目:国家自然科学基金重点资助项目(59836220)

收稿日期:2002-02-26

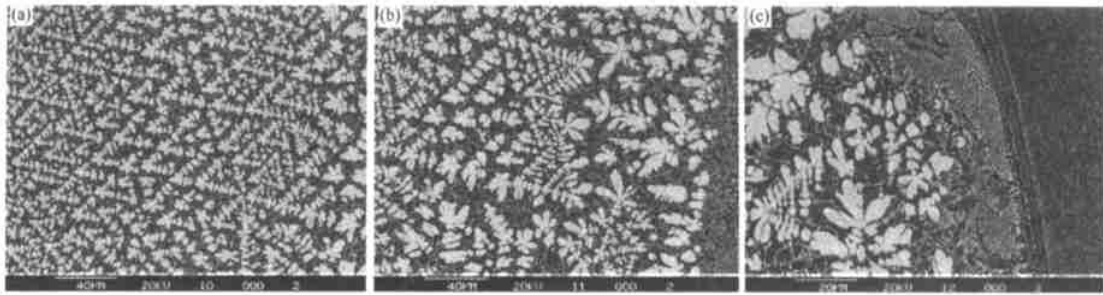


图2 激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的 SEM 组织形貌

(a) 涂层外部 (b) 涂层内部 (c) 涂层-基体界面

Fig. 2 SEM micrographs of the outer (a), the inner (b) and the coating-substrate interface (c) of the coating produced by laser cladding MoSi₂ powder

用 EDAX 对熔覆层整体进行了成分线扫描分析,结果如图 3 所示。Si 在整个涂层中成分分布波动不大,Mo 波动较大,Fe 波动不大,但从外到里逐渐增加,三元素在涂层-基体界面处成分分布均缓慢过渡,表明基体与涂层发生互扩散,为冶金结合。熔覆层中的球形黑点经分析并非孔洞,为贫 Mo 富 Si 相,具体相组成难以确定。图 4 为熔覆层局部微观区域 EDAX 成分线扫描结果,白色枝晶富 Mo,黑色枝晶间富 Fe, Si 在枝晶和枝晶间均匀分布,枝晶间为黑白相间的共晶组织。表 1 为枝晶及枝晶间 EDAX 微区成分分析结果,枝晶间衬度大的黑色区域 Si、Fe 含量高,Mo 含量非常少,结合 X-射线分析结果可以断定此区域相组成为 Fe₂Si,衬度很浅的白色枝晶富 Mo 且不贫 Fe、Si,结合 X-射线分析结果可以断定枝晶为 FeMoSi 相,从组织形态来看枝晶间为共晶组织,因此枝晶间衬度浅的白色线区域相组成也为 FeMoSi。X 射线衍射谱线中存在的 Mo₅Si₃ 相因其含量很少,故组织中很难明显辨别它的存在,可能与 FeMoSi 枝晶混在一起。

2.3 熔覆层的显微硬度

用 500g 砝码载荷对激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的显微硬度进行了测试,其硬度分布曲线如图 5 所示。涂层最高硬度

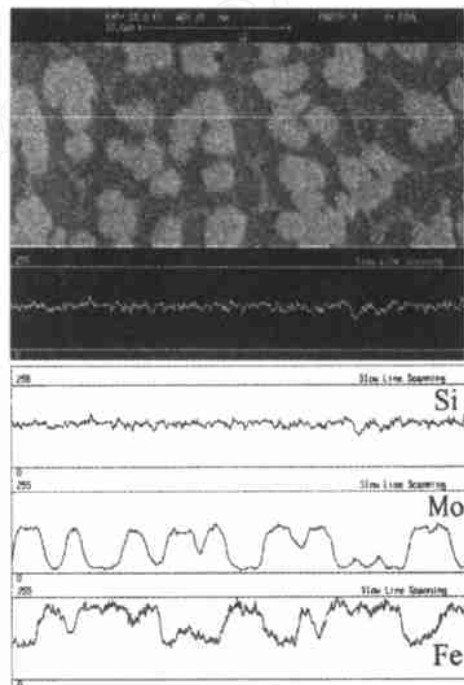


图 4 MoSi₂ 粉末熔覆层局部微观区域成分线扫描分布

Fig. 4 Profiles of composition line scanning of the local microcosm of the laser-clad MoSi₂ powder coating

表 1 熔覆层枝晶及枝晶间 EDAX 微区成分分析结果

Table 1 EDAX composition microanalysis results of dendrites and interdendritic areas of the clad coating

| 区域 | (质量分数, %) | | | (原子分数, %) | | |
|------------------------------|-----------|--------|--------|-----------|--------|--------|
| | Mo | Si | Fe | Mo | Si | Fe |
| Dendrites | 48.503 | 8.768 | 42.723 | 31.944 | 19.722 | 48.334 |
| Interdendritic areas (black) | 2.091 | 10.366 | 87.558 | 1.113 | 18.841 | 80.046 |
| Interdendritic areas (white) | 28.436 | 9.931 | 61.628 | 16.904 | 20.163 | 62.933 |

可达 845HV0.5,热影响区硬度为 400~450 HV0.5,基体硬度为 180 HV0.5。涂层硬度比基体提高 3.7 倍。硬度从涂层到基体逐渐降低,分布比较缓和。

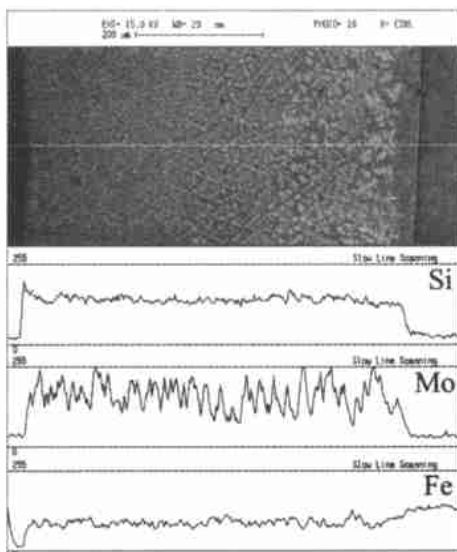


图 3 MoSi₂ 粉末熔覆层整体成分线扫描分布

Fig. 3 Profiles of composition line scanning of the macrocosm of the laser-clad MoSi₂ powder coating

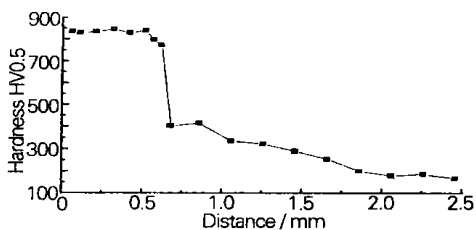


图5 激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的硬度分布曲线

Fig. 5 Profile of hardness of the laser-clad

MoSi₂ powder coating

3 结论

(1) 由于基体的稀释作用,45 钢基体激光熔覆 MoSi₂ 粉末涂层的相组成为 FeMoSi、Fe₂Si 和少量的 Mo₅Si₃,组织呈现典型的细小枝晶组织特征,枝晶为 FeMoSi 领先相,枝晶间为

FeMoSi 和 Fe₂Si 两相共晶,组织中无孔隙和裂纹等缺陷。Mo、Si、Fe 线扫描成分分布在涂层-基体界面处缓慢过渡,基体与涂层发生互扩散,为冶金结合。

(2) 涂层硬度为 845HV0.5,基体硬度为 180 HV0.5,涂层硬度比基体高 3.7 倍。硬度从涂层到基体逐渐降低,过渡比较缓和。

参考文献:

- [1] Vasud éan A K, et al. A comparative overview of molybdenum disilicide composites[J]. Mater. Sci. Eng., 1992, A155:1-17.
- [2] 关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京:中国计量出版社, 1998.
- [3] Hidouci A, et al. Microstructure and mechanical properties of MoSi₂ coatings produced by laser processing[J]. Mater. Sci. Eng., 1998, A252:17-26.
- [4] Kircher T A, et al. Engineering limitation of MoSi₂ coatings[J]. Mater. Sci. Eng., 1992, A155:67-74.

ZM6 镁合金激光多层涂敷

陈长军,王东生,郭文渊,王茂才

(中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室,沈阳 110016)

摘要:采用激光多层涂敷的方法,对 ZM6 镁合金成品件进行了本体涂敷。使用 Nd:YAG 固体激光器,采用镁合金填料进行了涂敷,涂敷厚度为 0.8~1.0mm。用金相显微镜和扫描电镜观察了基材和多层涂敷区域组织,并进行了成分分析、XRD 相分析和 X 光缺陷检查。结果表明,使用激光多层涂敷的办法修复镁合金成品件是可行的。

关键词:镁合金;激光多层涂敷;显微组织;修复

中图分类号: TG146.2⁺2; TG156.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-6051(2002)11-0013-04

Multi-layer Laser Cladding for ZM6 Mg-based Alloys

CHEN Chang-jun, WANG Dong-sheng, GUO Wen-yuan, WANG Mao-cai

(State Key Laboratory of Metals for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning 110016, China)

Abstract: Laser multi-layer cladding of ZM6 Mg-based alloy with their own sheets was researched in this paper. Using a Nd:YAG laser, a clad depth of the multi-layer could reach 0.8mm~1.0mm. The microstructures, component phases and defects of the matrix and the multi-layer were investigated by using optical microscope, scanning electronic microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray radiographic inspection respectively. The results show that the repair in the finished-product of Mg-based alloys is feasible by multi-layer laser cladding.

Key words: Mg-based alloys; laser multi-layer cladding; microstructure; repair

镁合金具有密度小,比刚度、阻尼性、切削加工性能好等优点,在航空、汽车、通讯电子等工业领域得到广泛应用。镁合金是常用航空金属结构材料中最轻的一类,可用于制作各类框架、壁板、起落架轮毂;发动机机匣、机架;仪表电机壳体和操纵系统中的支架、摇臂等零件。但镁合金的不足之处是耐蚀性差,特别不耐盐气和盐水腐蚀。为此开发了各种涂层系列,但涂层很容易划伤、磨蚀、起皮或干裂,而这些损伤在使用中是不可避免的^[1]。

激光涂敷^[2]是把所要求的合金粉末涂敷到工件表面,在

激光束照射下使合金粉末熔化,同时基体产生微熔,在凝固过程中使合金粉末与基体牢固地结合成涂敷合金层。激光涂敷是一个复杂的物理、化学和冶金过程,是一种对裂纹很敏感的工艺^[3,4]。而激光多层涂敷则是指在原涂敷层上预涂敷合金后,再重复一次或多次涂敷的工艺过程。这样做的目的是通过涂敷来增加涂敷层的厚度。经过试验表明^[5],多次涂敷的裂纹敏感性会显著增大,前一道表面缺陷,如裂纹、凹坑等会“遗传”给下一道涂敷层。再加上镁合金热处理时极易发生氧化、蒸发、汽化、气孔、热应力等相关问题^[6],使得镁合金的激光多层涂敷的工艺更加复杂。基于对镁合金材料改性的迫切要求,美国 J. Mazumder^[7,8] 等人在真空室中进行了 Mg-Al 粉末和 Mg-Zr 粉末的激光涂敷,结果表明晶粒得到细化,抗腐蚀性能得到提高。文献[9]则采用激光涂敷技术对某型号飞机发动机铸造机匣的局部铸造针孔、疏松和裂纹等缺陷进行了修整,提高了机匣的致密性和完整性。文献[10]表明

作者简介:陈长军(1976.3—),男,湖北随州人,硕博连读研究生,从事镁合金的激光表面改性以及电火花表面强化的研究,已发表论文 2 篇。联系电话:024-23915863 传真:024-24193065 E-mail:chjchen@imr.ac.cn

收稿日期:2002-03-28