

# 激光熔覆 $\text{MoSi}_2$ 涂层的研究

张来启 陈光南

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

**提要** 本文用高能激光束熔覆  $\text{MoSi}_2$  粉末在 45 钢基体上制备了耐高温结构用涂层, 用 XRD、SEM、EDAX 和显微硬度仪分别对熔覆层的组织结构和硬度进行了研究。试验结果表明, 由于基体的稀释作用, 涂层的相组成为  $\text{FeMoSi}$ 、 $\text{Fe}_2\text{Si}$  和少量的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ 。涂层组织呈现典型的细小枝晶组织特征, 枝晶为  $\text{FeMoSi}$  领先相, 枝晶间为  $\text{FeMoSi}$  和  $\text{Fe}_2\text{Si}$  两相共晶, 组织中无孔隙和裂纹等缺陷存在。Mo、Si、Fe 线扫描成分分布在涂层-基体界面处均缓慢过渡, 基体与涂层发生互扩散, 为冶金结合。涂层硬度可达  $\text{HV}_{0.5} 845$ , 基体硬度为 180, 涂层硬度比基体提高 3.7 倍。

**关键词** 激光熔覆  $\text{MoSi}_2$  粉末 涂层 组织结构

## Study on laser cladding $\text{MoSi}_2$ coating

Zhang Laiqi, Chen Guangnan

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** This present work manufactured the coating for resistance to high temperature and structural applications on the 45 steel substrate by cladding  $\text{MoSi}_2$  powders with the laser beam of high energy, and, investigated the microstructure and hardness of clad coatings using XRD, SEM, EDAX and microhardometer respectively. The experimental results show that the phase constitution of coating is composed of  $\text{FeMoSi}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Si}$  and a small amount of  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  due to dilution of the substrate in the deposit. The microstructure of the coatings is characterized of typical fine dendrites. Dendrites are composed of  $\text{FeMoSi}$  primary phase, and interdendritic areas are two eutectic phases of  $\text{FeMoSi}$  and  $\text{Fe}_2\text{Si}$ . There is 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 value of hardness of coating reaches  $\text{HV}_{0.5} 845$ , times larger than that of steel substrate ( $\text{HV}_{0.5} 180$ ).

**Key words** laser cladding,  $\text{MoSi}_2$  powder, coating, microstructure

金属间化合物  $\text{MoSi}_2$  具有高的熔点 ( $2030^\circ\text{C}$ )、较低的密度 ( $6.24\text{g}/\text{cm}^3$ )、在  $1200\sim 1300^\circ\text{C}$  合理的强度 (能保持它的室温强度到  $1200^\circ\text{C}$ ) 和极佳的抗高温氧化性, 更重要的是该化合物虽然在室温表现出与陶瓷相近的脆性, 但它在  $\approx 1000^\circ\text{C}$  具有从韧性到脆性转变行为, 在脆韧转变温度以上, 强度受塑性形变控制, 在使用温度下将比陶瓷具有更高的可靠性, 因此  $\text{MoSi}_2$

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<sup>[1]</sup>。 $\text{MoSi}_2$  作为高温防腐涂层材料早在 1907 年就已得到应用<sup>[1,2]</sup>, 其制备方法大多数是采用包渗扩散沉积法、流化床法、等离子喷涂法, 这些方法都存在着不同的缺点, 如: 需对零件整体加热、加热时间长导致零件变形大; 对处理零件的尺寸及复杂程度有限制; 获得的涂层不均匀; 涂层密实

性不佳等。激光表面加工处理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,因此本文探讨用激光高能束作热源在 45 钢基体上熔覆  $\text{MoSi}_2$  粉末来制备高温结构用涂层,以期改善钢的耐高温性能。

### 试验材料及方法

选用供货态的 45 钢板为基体材料,试样尺寸  $10\text{mm} \times 60\text{mm} \times 100\text{mm}$ 。涂层材料为  $\text{MoSi}_2$  粉末,其主晶相为  $t\text{-MoSi}_2$ ,平均粒径为  $8.3\mu\text{m}$ ,多数粒径为  $12.2\mu\text{m}$ ,粒径范围为  $1.0\text{--}30\mu\text{m}$ ,比表面为  $0.165\text{m}^2/\text{g}$ 。

采用  $5\text{kW}$  横流  $\text{CO}_2$  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  $4.0\text{kW}$ ,扫描速度  $50\text{mm}/\text{min}$ ,光斑直径约  $4.5\text{mm}$ ,预涂覆厚度约  $1.0\text{mm}$ 。

利用 Rigaku D-MAX 型 X-射线衍射仪( $\text{CuK}_\alpha$ )、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。

### 试验结果与讨论

#### 1. 激光熔覆涂层的相组成

用上述工艺参数,在 45 钢基体上通过激光熔覆  $\text{MoSi}_2$  粉末获得了没裂纹、气孔等宏观缺陷存在并且与基体结合良好的涂层。用 X-射线衍射仪( $\text{CuK}_\alpha$ )对涂层进行了相结构分析,其衍射谱线如图 1 所示。 $\text{FeMoSi}$  和  $\text{Fe}_2\text{Si}$  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  $\text{FeMoSi}$  和  $\text{Fe}_2\text{Si}$  组成。另外从图 1 可以看出,涂层中还存在少量的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$  相。熔覆层中 Fe 元素的出现,只能来源于 45 钢基体,表明基体对涂层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  $\text{MoSi}_2$  和基体中 Fe 组元的合金。

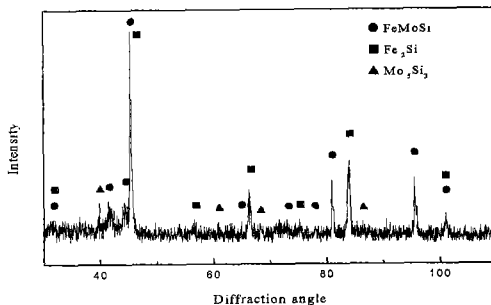
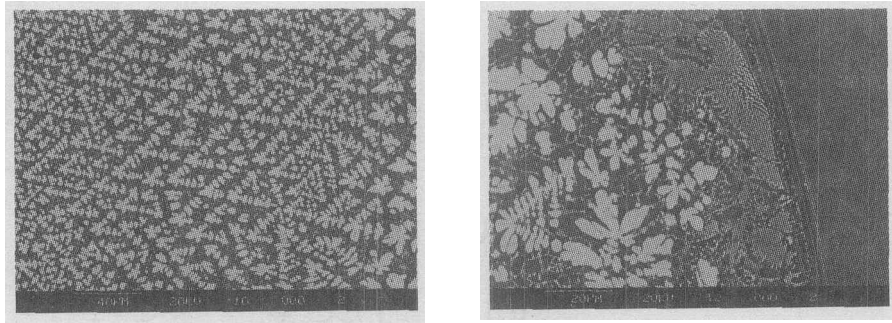


图 1 激光熔覆  $\text{MoSi}_2$  粉末涂层的 X-射线衍射谱线

#### 2. 熔覆层的微观组织

图 2 为激光熔覆  $\text{MoSi}_2$  粉末涂层的 BSE 形貌。组织中无微小裂纹存在,这与文献[3]在激光制备的  $\text{MoSi}_2$  涂层中存在大量裂纹不同,其原因可能是,  $\text{MoSi}_2$  有一个高的脆性转变温度( $\approx 1000^\circ\text{C}$ ),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低很多<sup>[4]</sup>(275 对  $1375\text{MPa}$ );而  $\text{FeMoSi}$  三元化合物的韧性比  $\text{MoSi}_2$  好,熔覆过程中  $\text{MoSi}_2$  变成液态而且与 Fe 反应形成  $\text{FeMoSi}$ ,将大大降低涂层的脆性。

由图 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生长形态,外部的枝晶组织比里边的细小(图 2a),在熔池-基体的界面处观察到清晰的白亮带(图 2b),其宽度为  $8\mu\text{m}$ 。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 2b 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。



(a)涂层 (b)涂层-基体界面

图2 激光熔覆 MoSi<sub>2</sub> 粉末涂层的 SEM 组织形貌



图3 熔覆层成分线扫描分布

用 EDAX 对熔覆层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隙,为贫 Mo 富 Si 相,具体相组成难以确定。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富 Si、Fe,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 Fe<sub>2</sub>Si,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,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 Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 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。

### 3. 熔覆层的显微硬度

用 500g 载荷对激光熔覆 MoSi<sub>2</sub> 粉末涂层的显微硬度进行了测试。涂层最高硬度可达 HV<sub>0.5</sub>845,热影响区硬度为 400450,基体硬度

为 180。涂层硬度比基体提高 3.7 倍。

表 1 熔枝晶及枝晶间 EDAX 结果

区域	成分(wt%)		
	Mo	Si	Fe
枝晶	48.503	8.768	42.723
枝晶间黑区	2.091	10.366	87.558
极晶间白区	28.436	9.931	61.628

单一 MoSi<sub>2</sub> 的维氏硬度约为 1000,熔覆涂层的硬度比单一 MoSi<sub>2</sub> 的低,涂层的韧性好于单一 MoSi<sub>2</sub>,涂层不开裂,而涂层的硬度也较高,明显高于钢,抗氧化性好,因此有望成为钢基体较好的耐高温结构用涂层。

### 结论

(1)用高能激光束熔覆 MoSi<sub>2</sub> 粉末能够在 45 钢基体上制备耐高温结构用涂层。由于基体的稀释作用,涂层的相组成为 FeMoSi、Fe<sub>2</sub>Si

(下转第 192 页)

为了考察冲压成形后接头的机械性能是否有所下降,将冲压成形后的零件沿焊缝垂直方向用线切割切开,接头两边压平后与未经冲压成形的剪裁板坯一道制成拉伸、正弯和背弯试样,参照 G2651-89 和 GB2653-89 进行拉伸、正弯和背弯试验。结果如表 2,表 3。

表 3 未经冲压成形拼焊板坯及冲压成形后零件的接头弯曲试验结果

试样状态	弯曲方向	试样编号	弯曲角 (°)	最大载荷 (N)
未	正	2-1	180	800
		2-2	180	680
	弯	2-3	180	660
		2-4	180	680
冲	背	2-5	180	640
		2-6	180	700
	弯	2-7	180	710
		2-8	180	740
压	正	3-1	180	780
		3-2	180	790
	弯	3-3	180	770
		3-4	180	780

注:冷弯结果(低倍放大镜下观察)未见开裂及宏观裂纹(加载速度 4mm/min)

## 结论

1. 由于采用在同一工位的激光切割——焊接组合工艺,消除了在不同工位切割、焊接时,切割 Y 轴导轨不直度导致不直板边在相对拼合中所引起的拼缝间隙;

2. 由于切割、焊接采用同一反射聚焦镜组和同一激光加工头,切割与焊接功能的转换通过特殊设计的液压机构自动装上或卸下切割喷嘴来实现,保证了拼缝与焊接头运动轨迹重合;

3. 设备配备有基于等离子体声、光效应的实时监测装置,当板厚为 1mm,焊接速度为 4m/min 时,可识别尺寸  $\geq 2\text{mm}$  的未焊透、烧穿等缺陷;

4. 运用该设备焊接的板坯冲压成富康轿车零件,接头拉伸性能满足冲压成形要求,将未经冲压成形的板坯及已冲压成形的零件制成拉伸、弯曲试样,试验表明,两种接头拉伸、弯曲性能均不低于母材。

## 参考文献

- [1] Trudy Auty, Sheet Industries, 1998, No5, p1420
- [2] C. Bagger, F. O. Olsen, Journal of Materials Processing Technology, 2001, Vol. 115, p131135
- [3] 胡伦骥等, 激光集锦, 1997, Vol. 7, No5, p4955

(上接第 253 页)

和少量的  $\text{Mo}_5\text{Si}_3$ , 组织呈现典型的细小枝晶组织特征, 枝晶为  $\text{FeMoSi}$  领先相, 枝晶间为  $\text{FeMoSi}$  和  $\text{Fe}_2\text{Si}$  两相共晶, 组织无孔隙和裂纹等缺陷存在。Mo, Si, Fe 线扫描成分分布在涂层-基体界面处均缓慢过渡, 基体与涂层发生互扩散, 为冶金结合。

(2) 涂层硬度为  $\text{HV}_{0.5} 845$ , 基体硬度为

180, 涂层硬度比基体提高 3.7 倍。

## 参考文献

- [1] A. Vasudévan, Mater. Sci. Eng., 1992, A155, 1
- [2] A. Climent, et al, Appl. Surf. Sci., 1989, 38, 125
- [3] A. Hidouci, Mater. Sci. Eng., 1998, A252, 17
- [4] T. Kircher, Mater. Sci. Eng., 1992, A155, 67