

激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C 合金 的微观组织及其演化 *

武晓雷 陈光南

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 用 SEM, ATEM 及化学分析、显微硬度测定等手段, 对激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C(其质量比为 10 : 5 : 1 : 1 : 1)合金的微观组织进行了研究。结果表明, 该合金经激光熔覆后可得到亚共晶和过共晶两类熔覆组织分别为 $\gamma+(\gamma+M_7C_3)$ 及 $M_7C_3+(\gamma+M_7C_3)$, 存在领先相的竞争与选择。 γ 为亚稳奥氏体, 具有较高的合金元素过饱和含量; $M_7C_3(M=Cr, Fe, W$ 等) 为 Cr 基合金碳化物, 存在层片状、蜂窝状、网状及鳞骨状等多种生长形态。经 923 K, 2 h 高温时效, 发生了 $\gamma \rightarrow M_{23}C_6$ 及 M_2C 均匀析出与 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ 及 $M_7C_3 \rightarrow M_6C$ 原位转变。细小弥散的 M_2C 及 M_6C 的析出及形成是造成熔覆组织二次硬化的原因。

关键词 激光熔覆, 显微结构, Fe-Cr-W-Ni-C 合金

中图法分类号 TG113.12

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION AND EVOLUTION OF LASER CLAD Fe-BASED ALLOYS

WU Xiaolei, CHEN Guangnan

Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: WU Xiaolei, Tel: (010)62547527, Fax: (010)62561284,

E-mail: xlwu@cc5.imech.ac.cn

Manuscript received 1998-02-16, in revised form 1998-04-16

ABSTRACT *In situ* synthesis of high toughness wear resistance coating alloy Fe-Cr-W-Ni-C (mass ratio are 10 : 5 : 1 : 1 : 1) by laser cladding was investigated by SEM and ATEM. Hypo- and hyper-eutectic microstructures, i.e., $\gamma+(\gamma+M_7C_3)$ and $M_7C_3+(\gamma+M_7C_3)$ are obtained while there are competition and selection of the primary phase. The γ -austenite is metastable phase with extended solid solution of alloying elements and a great deal of fine structures. There appear various morphologies of eutectic carbide, such as lamellar, honeycomb, herringbone, and network. During high temperature aging, the precipitation of $M_{23}C_6$ and M_2C carbides from austenite and *in situ* transformations of $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ and $M_7C_3 \rightarrow M_6C$ are observed in hypo- and hyper-eutectic microstructures respectively. Based on the experimental results, transformation mechanism during rapid solidification and thermal aging are proposed. Two microstructures have evidently secondary hardening and the corresponding peak temperatures and peak microhardnesses ($HV_{0.2}$) are 923 K, 1050 and 963 K, 1250 respectively.

KEY WORDS laser cladding, microstructure, alloy Fe-Cr-W-Ni-C

* 中国科学院重大项目 KY951-A1-601-03 及中国博士后研究基金 4868 资助

收到初稿日期: 1998-02-16, 收到修改稿日期: 1998-04-16

激光熔覆追求在常规工艺下难以得到的微观组织生长形态及相结构特征，获得优异的表面性能，熔覆区可视为“原位”形成的复合材料。激光熔覆的凝固与固态相变机制、相形成的竞争与选择机制、非平衡组织与亚稳相结构的演化机制以及强韧化机制均已成为当今的前沿研究课题^[1-3]。耐磨熔覆组织及其硬化机制是激光熔覆的重要研究内容之一^[3-6]，然而对于疲劳磨损及冲击磨损等以低韧性为主要失效机制的严重磨损行为则需以熔覆组织的韧性设计为重点，提出新的合金化设计、微结构设计以及强韧化设计构想。

本文研究了激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C 合金的微观组织生长形态、相结构特征及高温时效过程中的组织转变。

1 实验方法

激光熔覆合金为高纯度的混合粉末，成分质量比为 Fe : Cr : W : Ni : C = 10 : 5 :

1 : 1 : 1。基材为经淬火和高温回火处理的 5CrMnMo 钢。

采用 3 kW 的横流 CO₂ 激光器及双向氩气保护装置，激光熔覆参数为：功率 2 kW、光斑直径 2 mm 及送粉率 0.35 g/s，激光加工速度 5—25 mm/s。利用 KYKY 2800 型扫描电子显微镜 (SEM) 及 H 9000, JEOL 2000FX 及 H 800 (均配置 EDAX/EELS) 分析型透射电子显微镜 (ATEM)，对激光熔覆组织及其高温时效组织进行微结构观察及合金成分分析。利用化学分析法测定熔覆组织的合金元素成分，利用显微硬度仪测试涂层的显微硬度。

2 实验结果与分析讨论

2.1 熔覆组织的微观生长形貌

温度梯度 / 凝固速度 (G/v) 是凝固组织生长形态选择的控制参数^[7]。在熔池 / 基材界面处 $v \rightarrow 0$ 而 G 最大， G/v 值很大，凝固组织以低速平界面生长，随 v 的增加和 G/v 逐渐减小，形成胞 / 枝转变区以及枝晶形态的领先相与枝晶间共晶的生长形态 (图 1a)，对应的激光加工速度为 17 mm/s；图 1b 为加工速度为 7 mm/s 时熔覆组织的生长形貌，从图可见，熔覆组织中存在细小的树枝状初生相，其体积分数随加工速度的降低而增加。

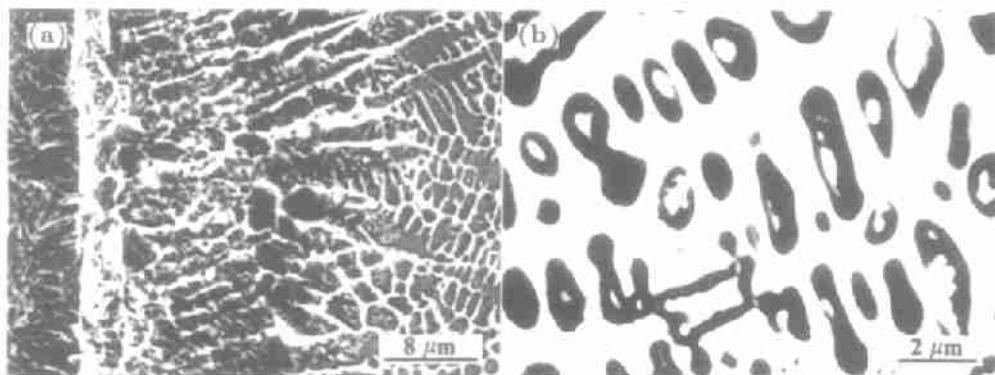


图 1 亚共晶及过共晶熔覆组织微观生长形态

Fig.1 SEM images showing hypo-(a) and hyper-(b) eutectic morphologies

2.2 熔覆组织及其相结构

TEM 观察证实, 图 1a 中的领先相为 fcc 结构的 γ -奥氏体 (γ_a), 表明这类组织为亚共晶组织。当激光加工速度 v 在 11—20 mm/s 之间时, 领先相均为奥氏体, 仅其体积分数有所不同。

图 2a 为层片状共晶组织的 TEM 明场像, 图 2b 为两相的选区衍射谱及其指数标定, 可以确定共晶组织为奥氏体 (γ_c) 与 M_7C_3 。奥氏体为合金元素过饱和含量极高的亚稳相, 内部存在大量位错、层错及孪晶等精细结构^[6], γ_a 的成分为 Fe-11.54Cr-1.48W-3.73Ni-1.29C, γ_c 的成分为 Fe-16.21Cr-4.64W-5.46Ni-2.71C。 M_7C_3 为富 Cr 合金碳化物, 其化学组成为 $Cr_{3.76}Fe_{2.58}W_{0.15}Ni_{0.51}C_3$ 。 M_7C_3 的硬度 HV_{0.2} 为 1735^[9], 亦为亚稳相, 其分解温度约为 873 K。此外, 共晶碳化物还存在蜂窝状(图 2c)、网状(图 2d)及链骨状等多种生长形态, 其化学组成分别为 $Cr_{3.69}Fe_{2.81}W_{0.13}Ni_{0.57}C_3$, $Cr_{3.40}Fe_{2.64}W_{0.20}Ni_{0.75}C_3$ 及 $Cr_{3.46}Fe_{2.98}W_{0.11}Ni_{0.22}C_3$ 。激光快凝条件下共晶碳化物的生长形态与温度场(温度梯度与凝固速度)及合金元素非平衡分配系数的变化有关^[7]。

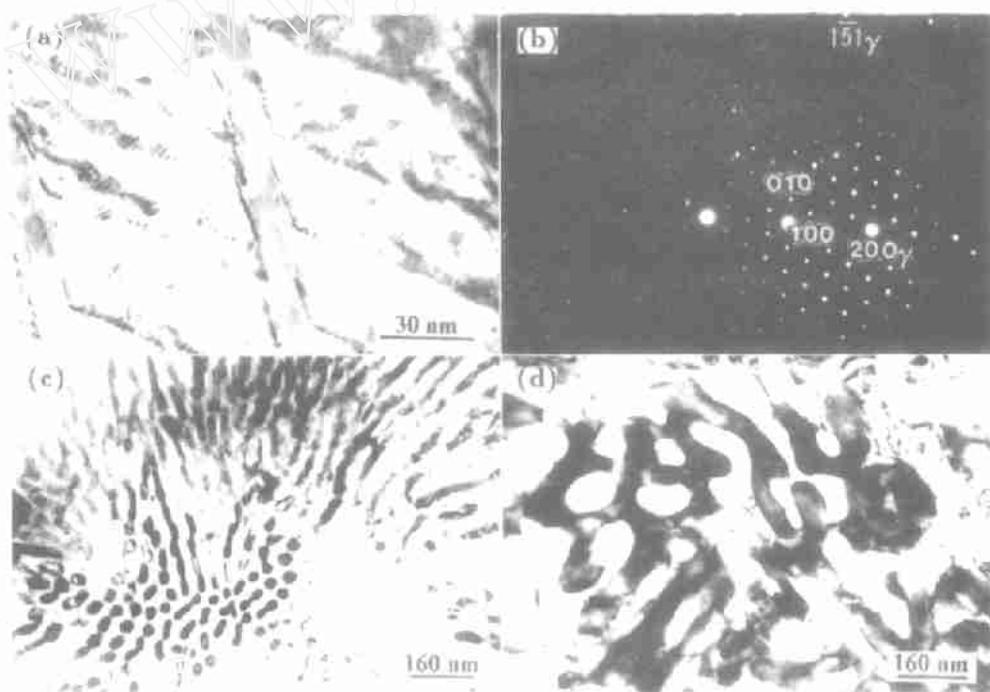


图 2 亚共晶组织中 ($\gamma+M_7C_3$) 共晶形态

Fig.2 Various morphologies of eutectic M_7C_3 carbides in the hypoeutectic microstructure
(a),(b) lamellar M_7C_3 and its SADP (c),(d) honeycomb and network M_7C_3 respectively

图 3a 为图 1b 中领先相的 TEM 形貌, 亦具有典型的枝晶生长形态, 图 3b 为领先相的衍射花样, 表明领先相为 $M_7C_3(Cr_{3.82}Fe_{2.7}W_{0.23}Ni_{0.25}C_3)$ 碳化物, 因而这类组织为过共晶组织, TEM 观察证实其共晶组成物与亚共晶组织中的一致, 亦为 $\gamma+M_7C_3(Cr_{4.12}Fe_{2.48}W_{0.22}Ni_{0.18}C_3)$ 。

激光熔覆条件下所得到的冷却速率为 10^3 — 10^4 K/s, 晶体生长速率 ≤ 20 mm/s(应小于激光加工速率), 因而根据凝固理论^[7]可利用相图对凝固组织及相结构进行预测, 已有实验结果

表明二者可较好吻合^[4,5]。利用化学分析法得到过共晶组织的合金成分(质量分数, %)为: 28.83Cr-52.49Fe-6.74W-5.21Ni-4.73C, 由Fe-Cr-C亚稳相图^[10]并考虑到Ni为扩大γ区元素而W的影响较小, 可以看出熔覆组织的相结构与相图相当吻合。化学分析结果表明, 亚共晶组织的合金元素含量与过共晶组织的极为接近, 表明随凝固速率的增加, 发生了领先相γ与M₇C₃的竞争与选择, 存在γ→M₇C₃的领先相选择临界凝固速度^[11]。



图 3 过共晶组织中枝晶形态领先相M₇C₃

Fig.3 The primary dendritic M₇C₃ (a) and its SAED (b) in the hypereutectic microstructure

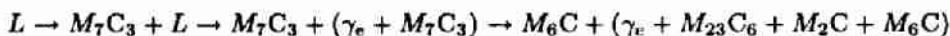
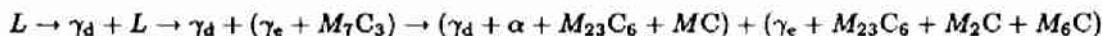
此外, TEM观察以及X射线衍射分析均表明, 熔覆组织中不存在δ(α)-铁素体以及马氏体相。从图2, 3可以看出, 熔覆组织为快凝过程中“原位”形成的M₇C₃相弥散分布于韧塑性奥氏体基体的复合材料, M₇C₃起强化作用。

2.3 亚稳相转变

γ及M₇C₃为亚稳相, 在高温时效时均将发生结构演化。亚稳相的转化、尤其是亚稳碳化物的演化对材料微观组织以及力学性能有明显影响。

图4a为亚共晶组织中依附共晶M₇C₃原位生长的颗粒状M₂₃C₆, 具有深黑色衬度粒状M₂₃C₆(↑)可在M₇C₃内部及M₇C₃/γ相界面原位形成, 亦可在基体奥氏体中均匀析出。在亚共晶及过共晶组织的奥氏体中均观察到薄片状及粒状M₂₃C₆均匀析出, EDAX分析表明M₂₃C₆为富Cr-Fe的合金碳化物, 其典型成分为Cr_{11.14}Fe_{11.46}W_{0.2}Ni_{0.2}C₆。图4b为亚共晶组织的共晶奥氏体内析出的细小弥散并具有方向性的M₂C, 呈纤维状和针状形貌, 其析出数量随等温时间的延长而增加。此外, 在亚共晶组织的领先相奥氏体及过共晶奥氏体中亦观察到M₂C及MC的析出现象。图4c, d分别为亚共晶及过共晶组织中M₇C₃→M₆C原位转变, 照片右上角均为M₆C的SAED, 浅黑色为M₇C₃, 而深黑色的细小颗粒为在M₇C₃/γ相界面原位转变的M₆C。此外, 在亚共晶组织的领先相奥氏体中形成了少量的α铁素体。以上观察结果与X射线衍射分析结果^[8]吻合。

由上述实验结果, 可得到亚共晶及过共晶组织的凝固及高温时效转变规律分别为



亚共晶及过共晶熔覆组织均具有较高的显微硬度(HV_{0.2}下同), 分别为920及1050。同时

还具有显著的二次硬化特征。二次硬化的峰值温度和峰值硬度分别为 923 K, 1050 及 963 K, 1250, 二次硬化机制为均匀析出及原位形成细小弥散的 M_2C 及 M_6C 等钨基碳化物。

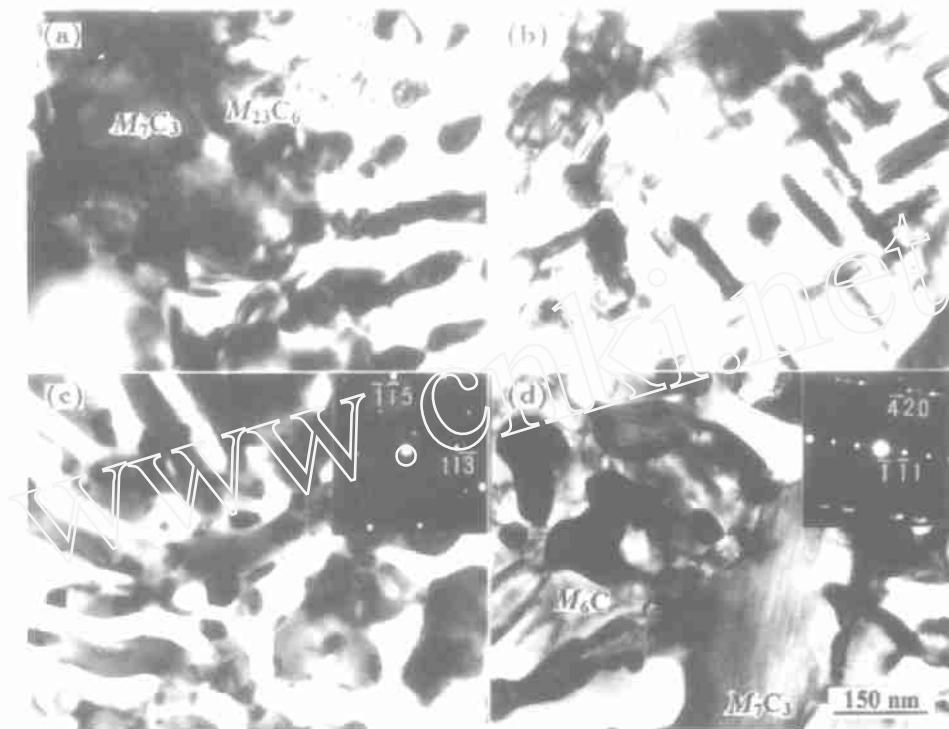


图 4 碳化物的形成及转变

Fig.4 The formation and evolution of alloy carbides after aging at 923 K for 2 h

(a) *in situ* transformation of $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ in hypoeutectic microstructures

(b) $\gamma \rightarrow M_2C$ in eutectic austenite of the hypoeutectic microstructure

(c), (d) *in situ* transformation of $M_7C_3 \rightarrow M_6C$ in hypo- and hyper-eutectic microstructures

3 结 论

(1) 激光熔覆 Fe-Cr-C-W-Ni (其质量比为 10 : 5 : 1 : 1 : 1) 合金可得到亚共晶和过共晶两类熔覆组织, 即 $\gamma+(\gamma+M_7C_3)$ 及 $M_7C_3+(\gamma+M_7C_3)$ 。 γ 为具有较高的合金元素过饱和含量的亚稳奥氏体。 M_7C_3 ($M = Cr, Fe, W$ 等) 为 Cr 基合金碳化物, 存在层片状、蜂窝状、鲱骨状及网状等多种生长形态。

(2) 熔覆组织在高温时效时存在两类碳化物形成方式, 即 $\gamma \rightarrow M_{23}C_6$, $\gamma \rightarrow M_2C$ 均匀析出与 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$, $M_7C_3 \rightarrow M_6C$ 的原位转变。

(3) 熔覆组织具有较高的室温硬度并存在二次硬化特征。

参 考 文 献

- 1 Steen W M. *Met Mater*, 1985; 1: 730
- 2 Draper C W, Poate J M. *Int Met Rev*, 1985; 30: 85
- 3 Mazumder J. *NATO ASI Ser, Ser.E*, 1996; 307E: 47
- 4 Nagarathnam K, Komvopoulos K. *Metall Trans*, 1993; 24A: 1621
- 5 Nagarathnam K, Komvopoulos K. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 2131
- 6 Singh J, Mazumder J. *Metall Trans*, 1987; 18A: 313
- 7 Kurz W, Fisher J. *Fundamentals of Solidification*. Aedermannsdorf, Switzerland: Transactions Technical Publications, 1989: 67
- 8 Wu X L, Chen G N. In: Kim S W, Bell T eds., *Proc 6th Int Seminar of Heat Treatment and Surface Engineering, Advanced Heat Treatment Technology Towards the 21st Century*. Seoul, Korea: Korean Society for Heat Treatment (KSHT) Press, 1997: 190
- 9 Gundlach R B, Parks J L. *Wear*, 1978; 46: 97
- 10 Jackson R S. *J Iron Steel Inst*, 1970; 208: 163
- 11 Wu X L, Chen G N. In: Chen Z L, Wu Y S, Shao Z J eds., *Proc Asian Conf on Heat Treatment of Materials*, Beijing. China Machine Press, 1998: 406