

铁基合金激光熔覆组织及高温时效转变的 TEM 研究

武晓雷 陈光南
(中国科学院力学研究所)

摘要 利用 ATEM 研究了铁基多元合金 Fe-Cr-W-Ni-C 激光熔覆层的微观组织、亚稳相结构特征以及高温时效时的亚稳相转变机制。结果表明组织为亚共晶组织,即 $\alpha + (\alpha + M_7C_3)$, α -奥氏体为具有较高合金度的过饱和亚稳相, M_7C_3 (M 为 Cr, Fe, W) 为六方结构的 Cr 基亚稳合金碳化物。熔覆组织在高温时效时存在两类碳化物形成机制,即亚稳 α 中析出 $M_{23}C_6$ 、 M_2C 与 MC 碳化物以及 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 与 M_7C_3 、 M_6C 的碳化物原位转变机制。熔覆组织具有较高的显微硬度并存在显著的二次硬化特征。

关键词 激光熔覆 微观组织 亚稳相

利用激光熔覆合成加工/制备铁基合金耐磨熔覆组织是激光表面改性的重点研究课题^[1~4]。目前,铁基合金熔覆组织的合金化设计主要为 Fe-C-X(X 为 Cr, W, Mo, B 等),熔覆组织主要由亚稳相构成,其中包括马氏体以及 α 相、 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 及 M_7C_3 等碳化物,强化机制为马氏体强化及碳化物强化。然而,材料的耐磨性为微观组织敏感性能而并非仅与硬度相关^[5,6],如疲劳磨损、粘着磨损以及冲击磨损等磨损机制均与组织的微结构特性及其韧塑性有密切关系,因而进行新颖的熔覆组织强韧化机制设计以有效提高抗磨熔覆组织的韧塑性是应解决的重要问题。其次,快凝非平衡组织中的亚稳相演化机制是物理冶金学及材料科学的重要研究内容^[7],控制亚稳相的转变可改善微观组织结构并获得理想的材料力学性能,快凝组织在后续处理过程中的相结构转变过程极为复杂,与常规条件下的相变有明显不同,目前尚无详细的研究报道。此外,激光熔覆组织常需进行后续热处理以获得理想的力学性能^[1,2],然而在许多情况下后续处理往往难于实现,因而使熔覆组织在熔覆状态以及高温时效状态均具有较高的力学性能亦是需解决的重要问题之一,解决问题的途径应该是对熔覆组织中亚稳相(包括强化相及韧化相)的合理选择以及对亚稳相演化过程的控制。

本文研究了 Fe-C-X(X 为 Cr, W, Ni) 铁基多元合金激光熔覆组织的亚稳相结构及高温时效时的亚稳相演化机制。

1 加工制备及研究方法

激光熔覆合金为高纯度混合合金粉末,成分配比为 ($w, \%$): $w(\text{Fe}) : w(\text{Cr}) : w(\text{W}) : w$

本文收稿日期:1998年4月20日初稿,1998年7月13日修改稿

本文联系人:武晓雷,男,1965年8月生,副研究员,北京(100080)中国科学院力学研究所 LNM 实验室
中国科学院重大项目、国家自然科学基金重点项目及中国博士后基金资助项目

(Ni) : $w(\text{C}) = 10:5:1:1:1$, 粉末粒度范围为 $(-280) \sim (-320)$ 目。基体材料为 5CrMnMo 钢, 其化学成份为 ($w, \%$): 0.51C, 1.23Cr, 1.21Mn, 0.82Mo, 经 $860 \times 30\text{min}$ 淬火和 $560 \times 2\text{h}$ 高温回火处理。试样尺寸为 $20\text{mm} \times 50\text{mm} \times 100\text{mm}$ 。

采用 3kW 横流 CO_2 激光器, 激光熔覆参数为: 功率 2.5kW、光斑直径 3mm、送粉率 0.25g/s、激光扫描速度 5~25mm/s。对激光熔池进行同轴及侧向氩气保护以防止合金元素的氧化及烧损。

利用 PHILIPS CM12 及 JEOL-2000F_x 分析型透射电子显微镜 (ATEM, 均配置 EDAX/PEELS) 进行熔覆组织及高温时效组织 (963 K $\times 2\text{h}$) 的微结构观察及合金元素成份测定。利用显微硬度仪测试熔覆组织的显微硬度。

2 实验结果与分析讨论

2.1 微观组织及相组成

图 1a) 为熔覆组织枝晶形态先共晶相的 TEM 明场像, 图 1b) 为其选区衍射花样, 可以确定为 fcc 结构的 γ -奥氏体 (γ_d)。利用 TEM 观察及 X 射线衍射结构分析证实, 当激光加工速度在 11~25mm/s 之间时, 先共晶相均为奥氏体, 只是体积分数有所不同。在奥氏体中观察到大量位错、层错及孪晶等精细结构^[11]。

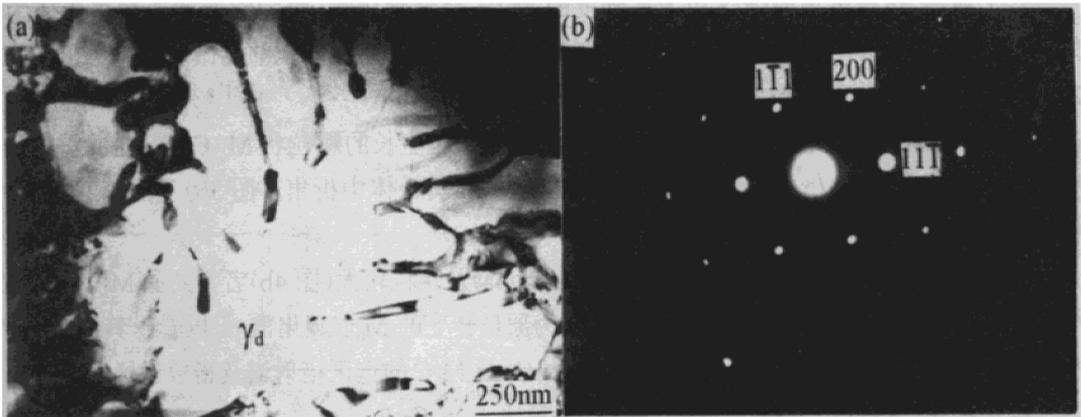


图 1 树枝晶形态的先共晶 γ -奥氏体

Fig. 1 Bright-field TEM image showing the primary dendritic γ -austenite (a) and its SADP (b)

图 2a) 为枝晶间层片状共晶组织的 TEM 明场像, 图 2b) 为两相共晶的选区衍射谱, 可以确定共晶组织由 fcc 结构的奥氏体 (γ_e) 与六方结构的 M_7C_3 合金碳化物所组成。共晶组织主要为层片状形态, 但亦观察到蜂窝状、鲕骨状及网状等多种共晶生长形貌, 共晶碳化物均为 M_7C_3 型合金碳化物, 其多种生长形态主要由凝固速度及合金元素非平衡分配系数的变化所引起。

利用 EDAX/PEELS 分析得到共晶奥氏体及先共晶奥氏体 γ_e 及 γ_d 的化学成分 ($w, \%$) 分别为 Fe-11.54Cr-1.48W-3.73Ni-1.29C 及 Fe-16.21Cr-4.64W-5.46Ni-2.71C, 表明奥氏体为合金元素过饱和度极高的亚稳相, 与文献 [1, 4] 的实验结果一致。 M_7C_3 为富 Cr 的合金碳化物, 化学计量比为 $\text{Cr}_{3.76}\text{Fe}_{2.58}\text{W}_{0.15}\text{Ni}_{0.51}\text{C}_3$ 。 M_7C_3 的硬度为 1735HV0.2^[8], 其分解温度随合金元素含量的

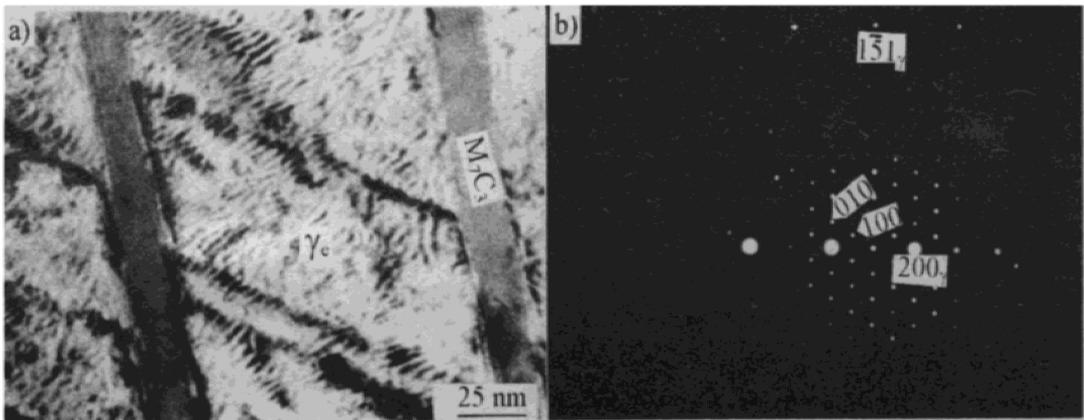


图 2 层片状共晶组织 ($\gamma + M_7C_3$) 微观形貌

Fig. 2 TEM micrographs showing lamellar eutectic composed of γ and M_7C_3 carbides (a) and SADP (b)

不同为 500 ~ 600 ^[8]。文献[3, 4]均观察到铁基合金激光熔覆组织中共晶碳化物为六方结构的 M_7C_3 。同时, TEM 观察及 X 射线衍射结构分析结果均证实熔覆组织中不存在铁素体相^[9, 10], 这是由于奥氏体中含量较高的碳与合金元素以及快速冷却抑制了奥氏体冷却过程中可能发生的马氏体转变。

综上所述, 熔覆组织的强化相为高硬度的 M_7C_3 合金碳化物, 而韧塑性的亚稳奥氏体为基体, 熔覆组织实际为两相复合材料, 强化机制为碳化物强化。熔覆组织的显微硬度为 920HV0.2。

2.2 亚稳相演化

图 3a) 为高温时效过程中依附共晶 M_7C_3 碳化物原位生长的颗粒状 $M_{23}C_6$ 碳化物, 深黑色衬度的 $M_{23}C_6$ 可在 M_7C_3/γ 相界面原位形成, 亦可在基体奥氏体中析出。图 3b) 及图 3c) 分别为多相衍射谱及指数化标定。

图 4 显示 $M_7C_3 \rightarrow M_6C$ 的原位转变。层片 (图 4a) 及颗粒较大 (图 4b) 者为共晶 M_7C_3 碳化物, 均为浅黑色衬度, 而呈深黑色衬度的细小颗粒为原位转变的 M_6C 碳化物, 可以看出其在 M_7C_3/γ 相界面形核。图 4c) 及图 4d) 分别为图 4a) 中 M_7C_3 及 M_6C 的选区衍射谱及指数化标定。 M_6C 为钨基碳化物, EDAX/PEELS 分析表明其化学计量比为 $W_4Cr_1Fe_1C_6$ 。

图 5a) 为共晶奥氏体中析出的 $M_{23}C_6$ 碳化物 TEM 明场像, $M_{23}C_6$ 同样是在共晶 M_7C_3 碳化物与 γ 的相界面形核, 还可以看出 M_7C_3 碳化物熔解后的遗迹。椭球状 $M_{23}C_6$ 呈现出特殊的衬度, 即存在一条零衬度的亮带穿越颗粒中心而其两侧为呈黑色衬度的区域, 零衬度带具有不同的宽度和晶体学位向。图 5b) 为 $M_{23}C_6$ 的高倍暗场像, 可以看出亮带的衬度与周围基体奥氏体明显不同, 在零衬度带内还可观察到细密的微孪晶条纹衬度, 而在周围奥氏体中不存在类似的衬度特征, 表明零衬度带的相结构与奥氏体不同。图 5c) 为 $M_{23}C_6$ 与 γ 的选区衍射花样及指数化标定结果。利用 EDAX 分析了 $M_{23}C_6$ 的合金成分, 结果表明零衬度带 ($Cr_{10.77}Fe_{11.85}W_{0.08}Ni_{0.3}C_6$) 比其两侧的黑色衬度区域 ($Cr_{9.25}Fe_{13.63}W_{0.02}Ni_{0.1}C_6$) 具有较高的 Cr 含量。因此, $M_{23}C_6$ 颗粒的衬度属于结构因子衬度, 是由微区的合金成分不均匀所引起^[11]。由应变场导致的零衬度线具有相同的晶体学位向, 并与操作反射 g 垂直^[11]。

在先共晶奥氏体中亦观察到片状 $M_{23}C_6$ 以及 α -铁素体的析出现象, 在先共晶奥氏体中形成

铁素体可能与其较低的合金元素过饱和含量以及析出碳化物有关。

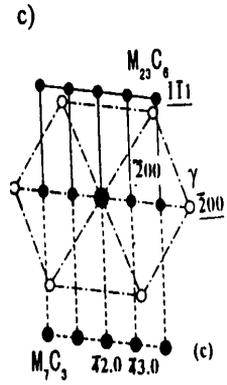


图 3 M_7C_3 $M_{23}C_6$ 原位转变
 Fig. 3 *In situ* transformation of M_7C_3 $M_{23}C_6$

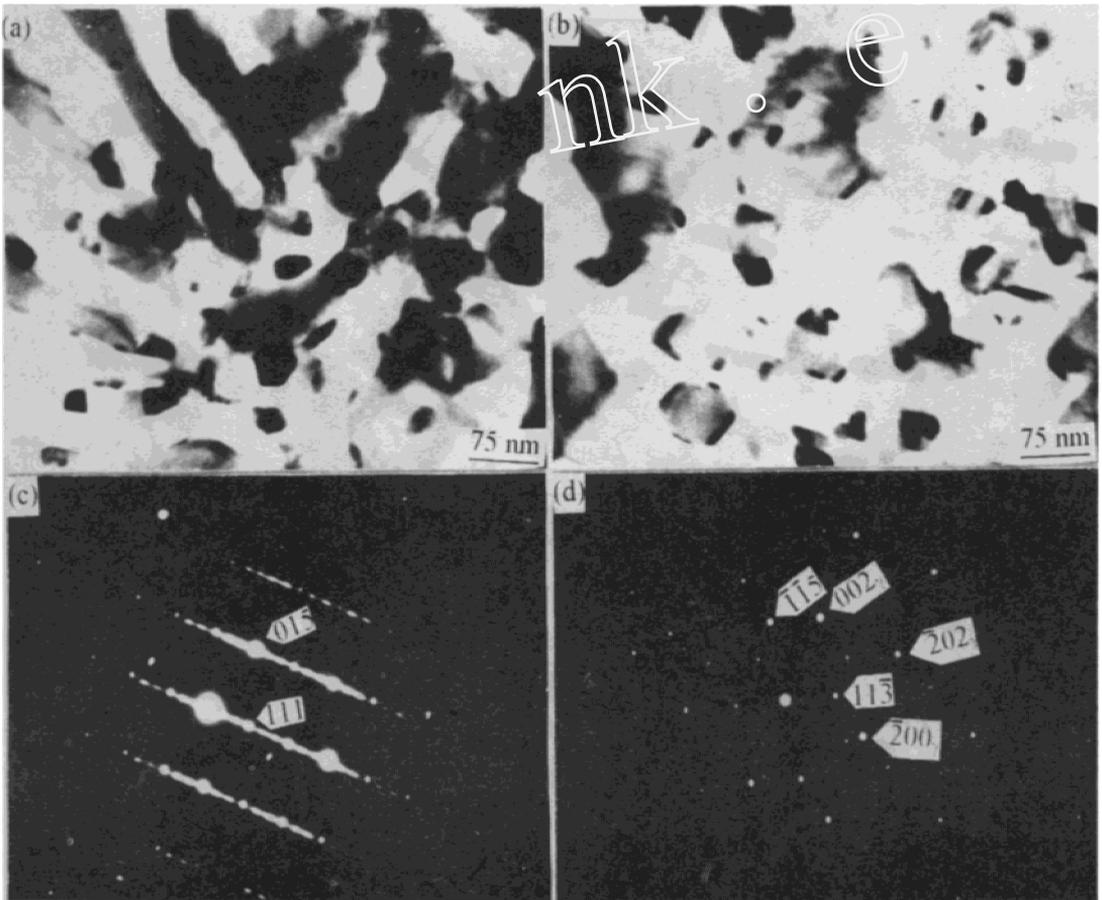
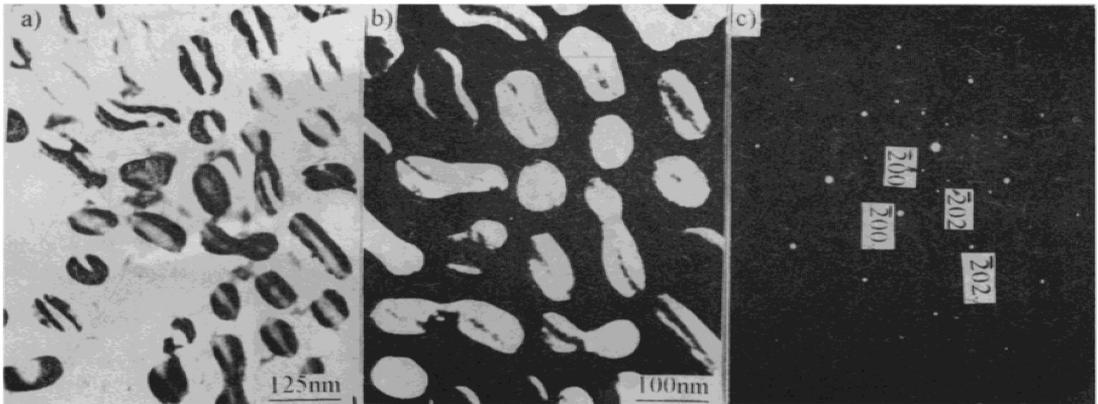
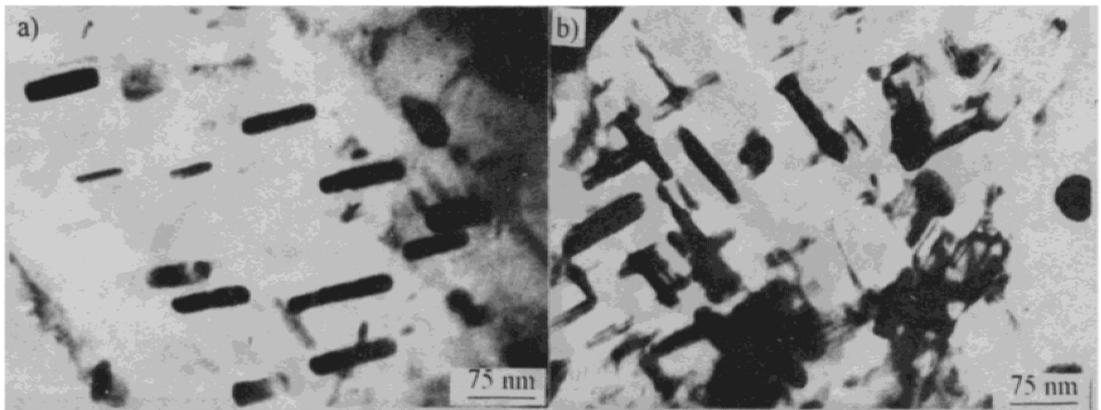


图 4 M_7C_3 M_6C 的原位转变
 Fig. 4 *In situ* transformation of M_7C_3 M_6C

图5 共晶中 $M_{23}C_6$ 析出Fig. 5 Precipitation of $M_{23}C_6$ from the eutectic austenite.

(a) ~ (c) TEM bright-field, dark-field images and SADP respectively

图6为共晶奥氏体中析出的细小弥散MC及 M_2C 碳化物,具有纤维状和片状形貌。与 M_6C 类似,MC及 M_2C 均为钨基碳化物。在先共晶奥氏体中亦观察到少量MC及 M_2C 析出。

图6 共晶奥氏体中析出MC及 M_2C Fig. 6 Precipitation of MC (a) and M_2C (b) from austenite

激光熔覆组织中形成亚稳相是快凝所造成的重要组织特征之一,激光快凝具有很大的冷却速率和过冷度,使(亚稳)平衡条件下热力学控制的相形成转变为受动力学所控制,从而为亚稳相的形成创造了条件。根据稳定化转变势垒以及外界条件,亚稳相可在较长时间内保持不变,换言之,只要在使用条件下不存在发生稳定化转变的热激活条件,就可长期使用主要由亚稳相组成的微观组织,这正是亚稳相可广泛应用的基础,亦为本文所得到的熔覆组织在熔覆态下保持较高力学性能的基础。同时,亚稳相具有热激活超越势垒转变为其它亚稳相或稳定相的特征,利用并控制亚稳相1亚稳相2或亚稳相平衡相的转变过程,通过改变微观形貌及结构特征进而提高材料性能是常规及快凝组织设计的重要研究内容,亦是本文所得到的熔覆组织在高温时效状态仍具有较高力学性能的基础。事实上,亚稳奥氏体中碳化物的析出机制及亚稳碳化物的演化机制

早已引起极大的研究兴趣,常规相变条件下 Cr 钢及 W(Mo) 钢^[7]亚稳碳化物的转变一直是重要的研究课题。

高温时效组织的 X 射线衍射分析结果^[9]与上述 TEM 观察结果吻合。据此,熔覆组织的凝固及高温时效转变机制可概括为: $L_{\alpha} + L_{\beta} + (\epsilon + M_7C_3) \rightarrow (L_{\alpha} + L_{\beta} + M_{23}C_6 + MC) + (\epsilon + M_{23}C_6 + MC + M_2C + M_6C)$ 。

2.3 二次硬化

熔覆组织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 963 K 和 1080HV0.2。二次硬化机制为奥氏体中均匀析出以及共晶碳化物原位转变所形成的细小弥散 MC、M₂C 及 M₆C 等钨基碳化物。

3 结 论

1) Fe-Cr-W-Ni-C[(w, %) 为 10:5:1:1]激光熔覆涂层的微观组织为亚共晶组织。其构成为 $L_{\alpha} + (\epsilon + M_7C_3)$, -奥氏体为非平衡相,具有较高的合金元素过饱和量及亚结构密度, M₇C₃ (M 为 Cr, Fe, W 等) 为 hcp 结构的 Cr 基合金碳化物,存在层片状、蜂窝状、鲑骨状及网状等多种生长形态。

2) 激光熔覆组织在高温时效过程中存在两类碳化物形成方式,即 M₂₃C₆、M₂C、MC 的析出机制以及 M₇C₃ → M₂₃C₆、M₇C₃ → M₆C 原位转变机制。

3) 熔覆组织具有较高的显微硬度及显著的二次硬化特征。

参 考 文 献

- 1 Mazumder J. Non-equilibrium synthesis of laser cladding, In: Proceedings of the NATO advanced study institute on laser processing: Surface Treatment and Film Deposition, NATO ASI Series E: Applied Sciences-Vol. 307, Kluwer Academic Publishers, Ed Mazumder J, et al. 1996,47
- 2 Draper C W, Poate J M. Laser surface alloying. Int Met Rev, 1985,30(2):85
- 3 Singh J, Mazumder J. Microstructure and wear properties of laser clad Fe-Cr-Mn-C alloys. Metall Trans, 1987,18A:313
- 4 Nagarathnam K, Komvopoulos K. Microstructural and microhardness characteristics of laser-synthesized Fe-Cr-W-C coatings. Metall Mater Trans, 1995,26A:2131
- 5 Lim S C, Ashby M F. Wear-mechanism maps. Acta Metall, 1987,35:1
- 6 Zum Gahr K H. Microstructure and Wear of Materials. Amsterdam, Elsevier Scientific Pub Com, 1987,84
- 7 Shatansky D V, Inden G. Phase transformation in Fe-Mo-C and Fe-W-C steels 1. the structural evolution during temperature at 700 . Acta Metall Mater, 1997,45:2681
- 8 Gowacki Z, Kaluba W. On some features of chromium carbide diffusion layer formation. Metall Trans A, 1982,13A:753
- 9 Wu X L, Chen G N. Microstructural characterization of laser clad Fe-Cr-W-Ni-C alloys. In: Proceedings of 6th international seminar of heat treatment and surface engineering, Korea, October 15 ~ 18, 1997, 190
- 10 武晓雷. 博士后研究报告,中国科学院力学研究所,北京,1998,7
- 11 Hirsch P B, et al. Electron microscopy of thin crystals, butterworths, London, 1977,238

(下转第 47 页)

analysis (EDX), microhardness testing. Test results showed that, microhardness of 500 ~ 700HV of the clad Ni-base alloy layer could be obtained and the following heat treatment further increased the hardness to 850 ~ 1120HV. Under the condition of water solution with quartz sand slurry containing H_2SO_4 and NaCl, $7m \cdot s^{-1}$ impact velocity, and 45° impact angle, the laser-clad Ni-base alloy layer with following heat treatment can reduce the erosion rate by about 90%, and the heat treatment increase the hardness and ductility of coating. It is suggested that the marked improvement in erosion resistance is closely related to the fine microstructure, and $Fe_{4.5}Ni_{18.5}B_6$ compound precipitated in γ -Ni matrix by heat treatment.

KEY WORDS laser cladding, heat treatment, Ni-base alloy, stainless steel, erosion wear

* * * * *

(上接第 23 页)

Microstructural Characterization and Evolution of Laser Cladding Fe-Cr-C-W-Ni Alloys

Wu Xiaolei, Chen Guangnan

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

ABSTRACT In situ synthesis of Fe-Cr-W-Ni-C alloys on a low alloy steel substrate by laser cladding was investigated by analytical electron microscopy with EDAX and PEELS. It was observed that the clad coatings consisted of hypo-eutectic microstructure, i. e., $\gamma + (\alpha + M_7C_3)$. The γ -austenite is meta-phase with extended solid solution of alloying elements and a great deal of fine structures. The M_7C_3 was Cr-based alloy carbide, with various growth morphologies under laser rapid solidification. After thermally treating, the precipitation of $M_{23}C_6$, M_2C and MC from austenite and in situ transformation of meta-carbides, such as M_7C_3 , M_6C and M_7C_3 , $M_{23}C_6$ were observed. The microstructure had effect of secondary hardening.

KEY WORDS laser cladding, microstructure, carbide evolution