

铁基合金激光熔覆组织及其冲击磨损性能

韩培德 武晓雷 孙艳明

(太原理工大学焊接研究所)(中国科学院力学研究所)(齐齐哈尔第一机床厂工艺处)

摘要 利用 ATEM 研究了铁基合金 Fe-Cr-W-Ni-C ($w(\%)$ 为 10:5:1:1:1) 激光熔覆组织的相结构特征及高温时效时亚稳相转变过程. 结果表明熔覆组织为过共晶组织, 凝固领先相为 M_7C_3 碳化物, 枝晶间共晶为 γ -奥氏体及 M_7C_3 , γ 为具有较高合金元素过饱和含量的亚稳相, M_7C_3 ($M = Cr, Fe, W$ 等) 为六方结构的 Cr 基合金碳化物. 高温时效过程中熔覆组织存在 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_{23}C_6$ 及 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_6C$ 的原位转变, 同时非平衡 γ 中析出 $M_{23}C_6$ 、 M_2C 与 MC 碳化物. 熔覆组织具有较高的显微硬度 ($HV920_{0.2}$) 并存在显著的二次硬化特征, 二次硬化峰值温度及峰值硬度分别为 700°C 及 $HV1160_{0.2}$. 此外, 熔覆组织还具有较高的冲击磨损性能.

关键词 激光熔覆; 微观组织; 铁基合金

分类号 TG156.99

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研究的前沿课题^[1-3]. 本文主要研究了 Fe-C- ΣX ($X = Cr, W, Ni$) 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, 同时考察了激光熔覆组织的冲击磨损性能.

1 实验方法

熔覆合金为高纯度的混合合金粉末, 成分配比为 $w(\%)$: Fe:Cr:W:Ni:C = 10:5:1:1:1, 粉末粒度为 -260 ~ -320 目. 基体材料为经淬火和高温回火处理的 5CrMnMo 钢. 采用 3kW 的横流 CO_2 激光器, 激光熔覆参数为: 功率 2kW、光斑直径 2mm、送粉率 0.35g/s 以及激光扫描速度 5 ~ 10mm/s, 对激光熔池进行同轴以及侧向氩气保护. 利用 PHILIPS CM12 及 H-9000 分析型透射电子显微镜 (ATEM, 均配置 EDX/EELS) 进行熔覆组织及高温时效组织 (937K \times 1h) 的微观结构观察及合金元素成份测定, EDX 电子束的光斑直径为 100Å.

利用显微硬度仪测试熔覆组织的显微硬度, 载荷为 0.2kg. 利用 ML-30A 冲击动载磨损试验机进

行熔覆组织的冲击磨损实验, 并与 AISI M4 高速钢 (HSS) 的常规处理组织及激光重熔组织进行对比. HSS 的化学成分 $w(\%)$ 为 1.33C/4.3Cr/9.3W/4.9Mo/4.2V, 常规处理工艺为: 1250°C 油淬 + 三次 $560^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 回火, 激光重熔工艺为: 常规处理 + 激光重熔 + 三次 $600^\circ\text{C} \times 2\text{h}$ 回火, 激光加工参数为: 激光功率 2kW, 束斑直径 3mm, 扫描速率 20mm/s. 冲击磨损试样 $\Phi 10\text{mm} \times 40\text{mm}$, 预磨及正式磨时间分别为 2min 及 6 ~ 12min, 磨粒为 300 目石英砂, 砂粒流速 180g/min, 冲击功为 0.2 及 3.0J, 冲击频率 120 次/min, 对磨副为经常规淬火及回火处理的 GCr15 钢, HRC 值为 60. 利用电子分析天平测量磨损失重, 每个数据点至少取 3 个试样的平均值, 相对耐磨性为: 标样磨损失重/试样磨损失重.

2 实验结果与分析讨论

2.1 熔覆组织

图 1 为熔覆层的微观组织 TEM 像. 图 1(a) 及图 1(b) 分别为熔覆组织树枝晶形态的领先相与枝晶的层片状两相共晶组织. 图 1(c) 及图 1(d) 分别为相应的 SADP. 可以确定领先相为六方结

收稿日期: 1998-09-20.

武晓雷, 博士, 北京中关村路 15 号中国科学院力学研究所材料研究中心, 北京 100080.

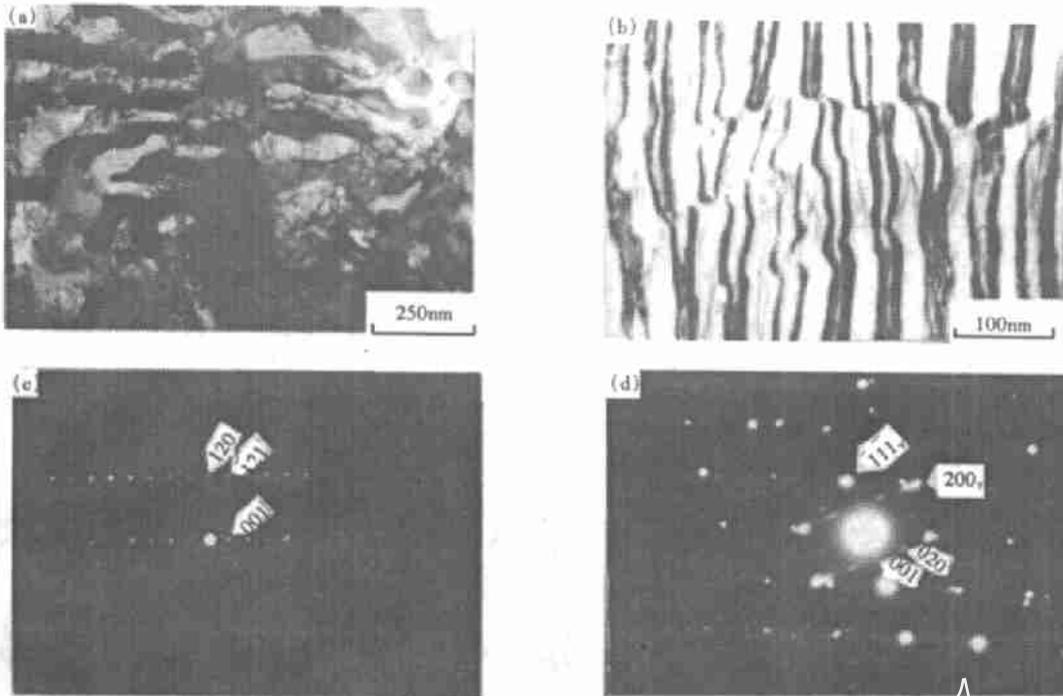


图 1 熔覆组织的 TEM 图像

Fig.1 TEM bright - field images showing the microstructure of the laser - clad coating

构的 M_7C_3 合金碳化物,共晶组织为 FCC 结构的 γ -奥氏体与 M_7C_3 构成的两相组织.同时在奥氏体中观察到大量的高密度位错、孪晶及层错等精细结构.共晶碳化物存在层片状、菊花状、短棒状及蜂窝状等多种微观生长形貌.

熔覆组织中各相的 EDX/EELS 成分分析结果列于表 1.可以看出, γ -奥氏体为合金元素过饱和度和很高的非平衡相,较高的碳与合金元素含量以及快速冷却使奥氏体在凝固后的冷却过程中不发生马氏体转变. M_7C_3 ($M = Cr, Fe, W, Ni$)为 Cr 基

合金碳化物,与共晶碳化物相比,枝晶 M_7C_3 中的 W 含量较低;同时随熔池深度变化, M_7C_3 中的 W 及 Cr 等合金元素的含量亦存在较大的不同,如 w (w)的变化范围为 2.34% ~ 11.27%.文献[4-6]均观察到在铁基合金激光熔覆组织中的共晶 M_7C_3 碳化物亦为六方结构.TEM 观察及 X-射线衍射分析均表明熔覆组织中不存在 δ -铁素体及马氏体等 bcc 相.

最近的研究表明^[4,7],随激光扫描速度增加而

表 1 熔覆组织 ATEM/EDX 相分析结果

Table 1 ATEM/EDX microchemistry data of phases

相结构	元素含量 w (%)					化学计量比
	Cr	Fe	W	Ni	C	
枝晶 M_7C_3	48.15	36.38	3.47	3.48	6.86	$Cr_{1.92}Fe_{2.75}W_{0.08}Ni_{0.25}C_9$
γ	18.68	70.65	2.38	2.45	1.54	
共晶 M_7C_3	46.10	30.63	12.98	2.34	7.61	$Cr_{4.02}Fe_{2.44}W_{0.32}Ni_{0.18}C_9$

其它激光加工参数不变时,熔覆组织的凝固领先相将转变为 γ -奥氏体,表明所选择的合金系在激光快速熔凝过程中存在领先相的竞争与选择机制. Valar 等^[8]在奥氏体不锈钢的激光熔凝过程中

亦观察到 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的领先相选择过程,并用微观生长动力学理论予以很好解释.

非平衡的奥氏体及 M_7C_3 的相组成使熔覆态组织具有较高的显微硬度 920HV_{0.2}, M_7C_3 的硬度

为 HV1735^[9],奥氏体的强化机制为固溶强化、位错与碳化物交互作用及位错-位错交互作用。

2.2 回火组织

碳化物的类型、尺寸、分布及形成机制影响材料的宏观及微观力学性能,Fe-C-X(C=Cr,W,Mo,V,Ni)合金系中碳化物相之间的演化关系一直引起广泛的研究兴趣,如在铬钢中观察到 $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ 的碳化物转变机制^[10],对 W(Mo)钢、V 钢及 Co 合金中碳化物相的高温演化机制亦有报导^[11].熔覆组织中 M_7C_3 为亚稳相,随合金元素含量的变化其分解温度为 500 ~ 600 °C^[9], γ -奥氏体亦为合金元素过饱和含量较高

的非平衡相,因而 M_7C_3 及 γ 的高温分解是热力学可行的.迄今为止对快凝条件下形成的 M_7C_3 及 γ 的高温分解尚未有研究报导.

图 2(a)为枝晶形态领先相 M_7C_3 原位转变为 $M_{23}C_6$ 碳化物的 TEM 明场像, M_7C_3 及 $M_{23}C_6$ 分别呈浅黑及深黑色衬度.可以看出原位形成的细小颗粒状 $M_{23}C_6$ (\uparrow) 在 M_7C_3/γ 相界面形核,这类原位转变可表示为 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_{23}C_6$.图 2(b)及(c)分别为 M_7C_3 及 $M_{23}C_6$ 与 γ 的 SADP. $M_{23}C_6$ 为 Cr-Fe 基的合金碳化物,其化学计量比为 $Cr_{12.72}Fe_{10}W_{0.08}Ni_{0.2}C_6$.

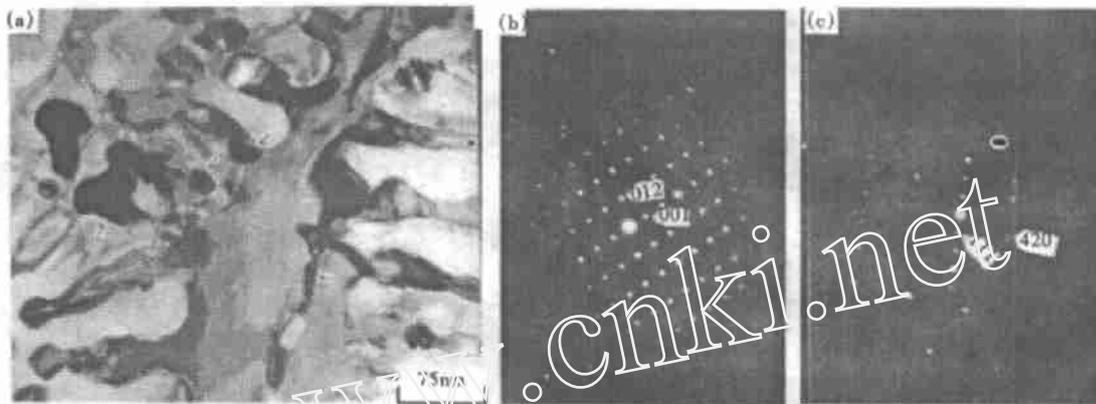


图 2 枝晶 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_{23}C_6$ 的原位转变

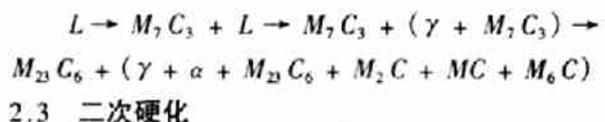
Fig.2 TEM bright-field image showing in situ transformation of dendritic $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_{23}C_6$ (a) and SADPs of M_7C_3 (b) and $(\gamma + M_{23}C_6)$ (c) respectively

图 3 为共晶 M_7C_3 原位转变为 M_6C 碳化物的 TEM 明场像,层片状(图 3(a))及菊花状(图 3(b))的浅黑色衬度相为共晶 M_7C_3 碳化物,而呈深黑色衬度的细小颗粒为原位转变的 M_6C ,图 3(c)及图 3(d)分别为图 3(a)及图 3(b)中 M_6C 的 SADP.可以看出, M_6C (\uparrow) 亦在 M_7C_3/γ 相界面形核,这类原位转变可表示为 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_6C$, M_6C 的形成需 M_7C_3 中 W 的界面扩散而非体扩散. EDX 分析表明 M_6C 为钨基碳化物,其化学计量比的范围为 $W_{3.8}Cr_{1.2}Fe_1$ 及 $W_{3.4}Cr_{1.4}Fe_{1.2}$.虽然 $M_{23}C_6$ 及 M_6C 是在 M_7C_3/γ 相界面形核并长大,亦可认为是原位转变^[11,12].

碳化物, M_7C_3 尺寸为 10 ~ 20nm,具有在高密度位错处形核的典型特征. EDX 分析表明 M_7C_3 为钨基碳化物.

因奥氏体中大量的碳化物析出,奥氏体中将形成一定数量的孪晶马氏体(α).

峰值时效组织的 X-射线衍射分析结果与以上 TEM 观察结果基本吻合,衍射分析结果表明时效组织中还存在少量的 MC(钨基碳化物)及未完全分解的 M_7C_3 碳化物.因此,根据 TEM 及 X-射线衍射分析结果,熔覆组织的凝固及峰值时效转变机制可表示为:



2.3 二次硬化

大量的实验结果表明,所获得的熔覆组织具有显著的二次硬化特征.峰值硬化温度及相应的峰值硬化硬度分别为 973K 和 HV_{0.2}1160,如图 6

图 4 为在共晶奥氏体中位错处析出的 $M_{23}C_6$ 合金碳化物,内部存在明显的孪晶亚结构, $M_{23}C_6$ 亦为 Cr-Fe 基的合金碳化物.

图 5 为在共晶奥氏体析出的细小弥散的 M_2C

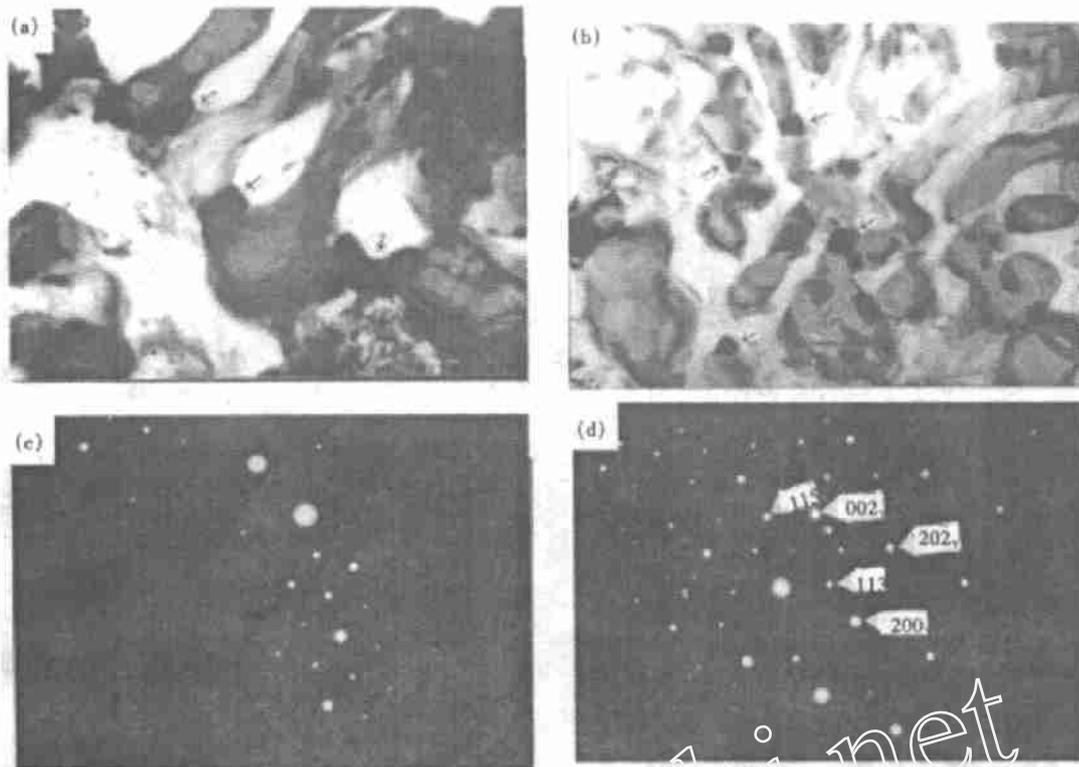


图 3 共晶 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_6C$ 的原位转变

Fig.3 TEM bright - field images showing in situ transformation of eutectic $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_6C$ (a) and (b), and SADPs of M_6C carbides (c) and (d) in (a) and (b) respectively

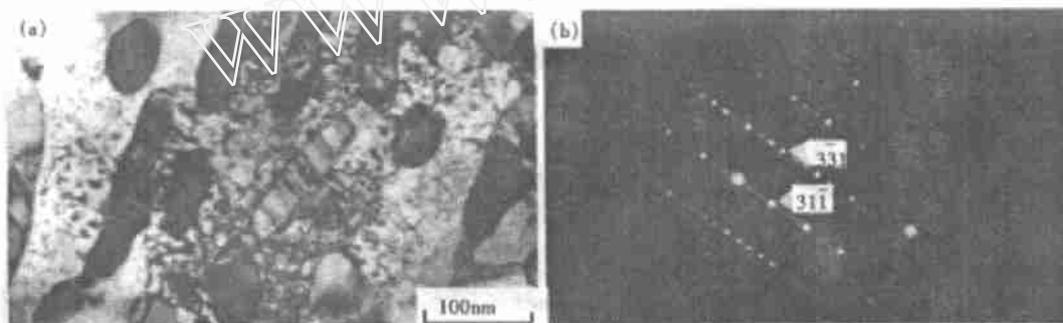


图 4 共晶 γ 中 $M_{23}C_6$ 析出

Fig.4 TEM bright - field image showing precipitation of $M_{23}C_6$ (a) and its SADP (b)



图 5 共晶 γ 中 M_2C 析出

Fig.5 TEM bright - field image showing precipitation of M_2C from eutectic Austenite

所示,二次硬化机制为奥氏体中形成的大量细小弥散 M_2C 及 MC 等钨基碳化物。

γ -奥氏体的存在对熔覆组织的回火行为有重要影响,碳化物一般在初始碳化物/基体相界面、奥氏体晶界以及位错处、孪晶、板条界面,在位错处、孪晶、板条界面析出的碳化物对强度的贡献很大,熔覆组织的共晶奥氏体中存在高密度的位错、孪晶及层错等精细结构,可析出大量细小弥散 M_2C 及 MC 等钨基碳化物,并延迟奥氏体的分解。此外,合金元素在奥氏体中的扩散系数比在铁素体中小 1

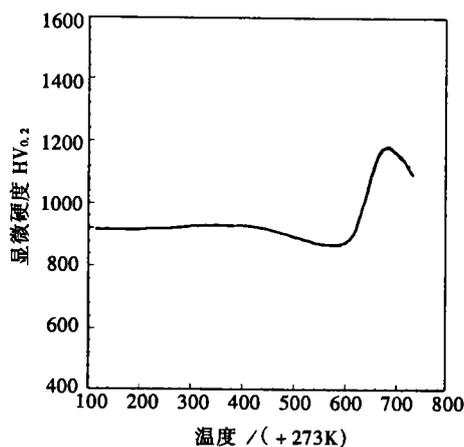


图6 熔覆组织的二次硬化特征

Fig.6 Secondary hardening of the clad coating

~2个数量级,亦可使提高二次硬化温度.

2.4 冲击磨损

图7.为熔覆态组织及峰值时效组织的冲击磨损实验结果.可以看出峰值时效组织在0.2及3J的两种冲击条件下均具有最高的相对耐磨性.提高磨损表层及亚表层的塑性变形抗力、裂纹萌生及扩展阻力可有效提高冲击磨损性能^[13],熔覆涂层中相当数量的细化的奥氏体可有效提高抗塑性变形能力及韧性^[15],因此熔覆态及峰值时效态组织具有较高的冲击磨损性能.

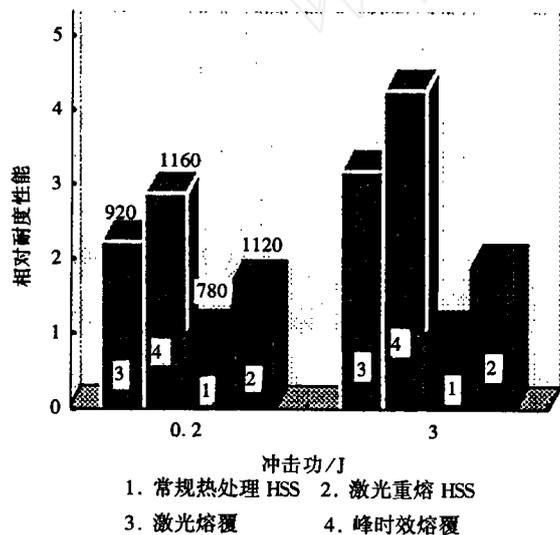


图7 熔覆组织的冲击磨损性能

Fig.7 Impact wear resistance of the clad coating

3 结论

1)激光熔覆 Fe - Cr - W - Ni - Cw (%)为 10: 5:1:1:1)合金得到过共晶组织,即 $M_7C_3 + (\gamma +$

$M_7C_3)$, γ -奥氏体为具有较高的合金元素过饱和含量非平衡相, M_7C_3 ($M = C, Fe, W$ 等)为六方结构的 Cr 基合金碳化物.

2)激光熔覆组织的高温时效相变机制,存在两类碳化物形成方式,即 $\gamma \rightarrow M_{23}C_6$ 、 M_2C 、 MC 的析出机制以及 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_6C$ 、 $M_7C_3 + \gamma \rightarrow M_{23}C_6$ 的原位转变机制.

3)熔覆组织具有二次硬化特征及较高的冲击磨损性能.

参 考 文 献

- 1 Draper C W, Poate J M. Laser Surface Alloying, Int Met Rev, 1985, 30: 85
- 2 Steen W M. Surface Engineering with a Laser. Metals and Materials, 1985, 1: 730
- 3 Mazumder J. Non - Equilibrium Synthesis by Laser for Tailored Surfaces. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition, Edited by Mazumder J et al. NATO ASI Series E: Applied Sciences, Kluwer Academic Publishers, 1995, 307:47
- 4 Komvopoulos K, Nagarathnam K. Processing and Characterization of Laser - Cladded Coating Materials. J. Eng. Mat. Tech., 1990, 112 - 131
- 5 Wu X L, Chen G N. Laser Cladding of a iron - Based Alloy, Proceedings of 6th International Seminar of Heat Treatment and Surface Engineering. Korean, October 15 - 18, 1997, 199
- 6 Wu X L, Chen G N. Microstructural Characteristics and Phase Selection of Laser Cladded Coating. J Mater Sci Lett, 1998, 17: 1849
- 7 武晓雷,陈光南.激光熔覆 Fe - Cr - W - Ni - C 合金的微观组织及其演化. 金属学报, 1998, 34: 1033
- 8 Colaco R, Vilar R. Phase Selection during Laser Surface Melting of Martensitic Stainless Tool Steels. Scripta Mater., 1997, 36:199
- 9 Hamar - Thibault S, Durand - Charre M, and Andries B. Carbide Transformations during Aging of Wear - Resistant Cobalt Alloys. Metall Trans A, 1982,13A: 545
- 10 Pilling J, Ridley N. Tempering of 2.25 Pct Cr - 1 Pct Mo Carbon Steels. Metall Trans A, 1982, 13A: 557
- 11 Shtansky D V, Inden G. Phase Transformation in Fe - Mo - C and Fe - W - C Steels - 1. The Structural Evolution during Temperature at 700°C. Acta Mater., 1997, 45: 2861
- 12 Zum Gahr K H. Microstructure and Wear of Materials. Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam: 1987

(下转第 33 页)

参 考 文 献

- 1 李双义. 极值原理及应用. 天津:天津大学出版社, 1982.5 ~ 33
- 2 Nagpal V. General Kinematically Admissible Velocity Fields for Some Axisymmetric Metal Forming Problems. Trans. ASME, Ser. B1974, 1197 ~ 1202
- 3 Avotzur B. Metal Forming process and Analysis. 1979, 153
- 4 Chen P C. Upper - bound Solutions to Axisymmetric Extrusion Problems. Int. J. Mech. Sci., 1968, 10: 863 ~ 869
- 5 郭宝峰,高才良. 锥模挤压时轴对称定常流动模型的数学模拟与综合优化. 锻村技术, 1993(1): 14 ~ 19
- 6 Lambert E R, Metha H S, Kobayashi S. A New Upper - bound Method for Analysis of Some Steady - State Plastic Deformation Process. Trans. ASME, Ser. B, 1969, 731 ~ 738
- 7 Lambert E R, Kobayashi S. Admissible Velocity Field for Some Steady - State Forming Process in Plane Strain and Axisymmetry. JSME 1967 Semi - international Symposium Sep. 1967, 158 ~ 162

The Flow Function Upper Bound Modes and Its Applications in Extrusion

Li Shuangyi Zhang Lianhong Liu Yongze
(Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The flow line function and the flow function for extrusion were obtained from the construction of velocity discontinuity lines(VDL). The velocity field in the plastic deformation regions and the upper bound solution were deduced from the flow function. Two basic patterns of VDL, straight and parabolic, were proposed. The flow function without VDL was set up by superimposing the basic flow function related to the straight VDL pattern to eliminate VDL. The flow function without VDL shows closely the metal flow in comparison with the result of viscoplasticity, and the corresponding upper bound solution is lower.

Key words flow function; superimposition; velocity discontinuity line(VDL); extrusion

(上接第 26 页)

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

Han Peide

Wu Xiaolei

Sun Yanmin

(Taiyuan University of Technology)(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)(Qiqihaer No.1 Machine Tool Plant)

Abstract In situ synthesis of Fe - Cr - W - Ni - C alloys on a low alloy steel substrate by a high power continuous wave CO₂ laser cladding were investigated by an analytical electron microscopy with EDAX and EELS. The clad coating consisted of hyper - eutectic microstructure, i. e., M₇C₃ + (γ + M₇C₃). γ - austenite is meta - phase with extended solid solution of alloying elements. During thermally treated at 973K × 1 hour, the precipitation of M₂₃C₆, M₂C and MC from austenite and in situ transformation of dendritic M₇C₃ + γ → M₂₃C₆ and eutectic M₇C₃ + γ → M₆C were observed. The laser - clad microstructure was of secondary hardening character, and the corresponding peak hardening temperature and peak hardness was 973 K and HV_{0.2}1160 respectively. The laser - clad microstructure also reveals superior impact wear resistance.

Key words laser clad; microstructure; fe matrix alloys