

稀土金属氧化物涂层对铸铁激光强化区 组织和性能的影响*

刘文今** 曾大本 黄惠松

(清华大学, 100084)

摘要: 系统研究了稀土金属氧化物涂层对铸铁激光强化过程的影响。研究表明, 稀土金属氧化物能够显著改善激光强化区的组织和耐磨性能。

关键词: 铸铁, 激光强化, 稀土金属氧化物, 涂层

Influence of rare-earth metal oxide coating on the structure and properties of laser strengthened area of cast iron

Liu Wenjin, Zeng Daben, Huang Huisong

(Tsinghua University, Beijing)

Abstract: The influence of rare-earth metal oxide coating on the process of laser strengthening of cast iron was studied systematically. It was shown that rare-earth metal oxide efficiently improve the structure and wear resistance of laser strengthened area.

Key words: cast iron, laser strengthening, rare-earth metal oxide, coating

稀土金属应用于金属材料组织和性能的改善, 是冶金学家和材料工作者不断取得进展的重要领域^[1~2]。作为世界上稀土矿产资源最丰富的国家之一, 我国产量很大的各类稀土金属氧化物正在不断寻找新的应用方向。

本文研究了在铸铁和其它合金表面预涂敷稀土金属氧化物涂层后的材料表层激光强化过程和强化区的组织和性能。

实 验 方 法

采用国产 GJ-1 型千瓦级横流式 CO₂ 连续激光器。激光束功率密度 $1.04 \sim 1.25 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$ 。根据材料淬硬、熔化和合金化的不同要求, 通过调节激光束扫描速度 ($4.5 \sim 0.1 \text{ m/min}$) 控制激光辐照时间内试样表面的辐照能量密度 ($q = 0.049 \sim 2.630 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$)。激光淬硬在空气中进行, 熔化和合金化采用氮气保护。

铸铁和钢试样尺寸为 $12 \times 12 \times 50 \text{ mm}^3$, 有色合金试样尺寸为 $10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$ 。根据文

收稿日期: 1990年5月4日; 修改稿收到日期: 1990年7月27日。

* 国家自然科学基金资助课题; ** 清华大学研究生院(现在云南工学院, 昆明 650051)。

献 [3] 的方法确定的试样横截面尺寸足以保证在不同辐照规范下试样表面强化区热变化和组织变化的稳定性。

使用自行研制的氧化物胶体涂层^[4]对激光辐照前的试样表面进行预涂敷, 以保证激光束能量的稳定吸收。涂料由醇基粘结剂、溶剂(乙醇)、悬浮剂和氧化物骨料组成。用稀土氧化物(表 1)作为骨料进行了系统试验。

Table 1

Rare-earth Metal Oxides	Composition	Colour	Comments
RE ₂ O ₃	TREO ≥ 92%	Brownish-Black	Powdery
CeO ₂	$(La+Pr+Nd+Sm+Y)_xO_y \leq 1\%$ CeO ₂	Yellowish	Produced in the No. 3 Rare Earth Plant of Baotou Iron & Steel Company of China.
La ₂ O ₃	$(Ce+Pr+Nd+Sm+Y)_xO_y \leq 1\%$ La ₂ O ₃	white	

选用钢铁材料常用的预涂敷方法进行了对比试验, 以考察不同预处理方法对试样表面吸收激光辐照能量的能力的影响。

经激光强化处理后, 从距激光束扫出端 10 mm 部位用电火花切割装置按与激光束扫描方向相垂直的方向切下金相试样。用金相显微镜下精确测定的同种材质试样在相同激光辐照规范下强化区的最大深度(激光淬硬时指相变硬化区深度; 熔化和合金化处理时指不包括热影响区的液态激冷区深度)来比较不同涂层的吸收能力。

用电子探针 X 射线显微分析技术测定了铸铁激光强化区不同组织中元素的微区分布特征, 其中稀土元素 Ce、La 和低原子序数元素 O 的分析用 Cambridge S250-MK 2 扫描电镜和 WDX-2 A 波谱仪完成。

激光强化表面磨损试验在国产 MHK-200 型环块磨损试验机上用相同的标准规范完成。磨损量用 Talysurf 5-120 表面形貌仪和 Magiscan-2 A 图像分析仪测定的磨痕截面积表示。

实验结果与讨论

1. 稀土氧化物对激光辐照能量吸收率的影响。

大多数金属对波长 10.6 μm 的 CO₂ 连续激光的反射能力都超过 90%, 有色金属的反射能力更高达 97% 以上^[5]。提高金属表面对辐照能量的吸收率, 对于激光强化技术的工业应用和降低能耗、降低生产成本具有重要意义。材料表面经不同预处理后在同样规范下进行激光处理, 强化表层深度越大, 说明预涂层吸收激光能量越多。系统试验表明, 不论在激光淬硬、熔化或合金化处理时, 含稀土氧化物的涂层都使金属材料表面对激光辐照能量的吸收率大幅度提高(图 1, 表 2, 表 3)。特别值得注意的是, 在钢和铸铁表面激光共晶合金化时, 涂层中只需加入占固体骨料质量 5% 的稀土氧化物, 就使合金化区的熔化深度增加了 30~100% (表 3)。此外, 有色合金激光辐照前的表面预处理至今尚无简便有效的方法。稀土氧化物涂层的这种“活化”效果显示了极有价值的应用前景。

2. 稀土氧化物对铸铁激光熔化区组织和性能的影响。

由于石墨熔点很高, 激光辐照时铸铁表层金属基体在极短暂时间内快速熔化, 石墨的比重

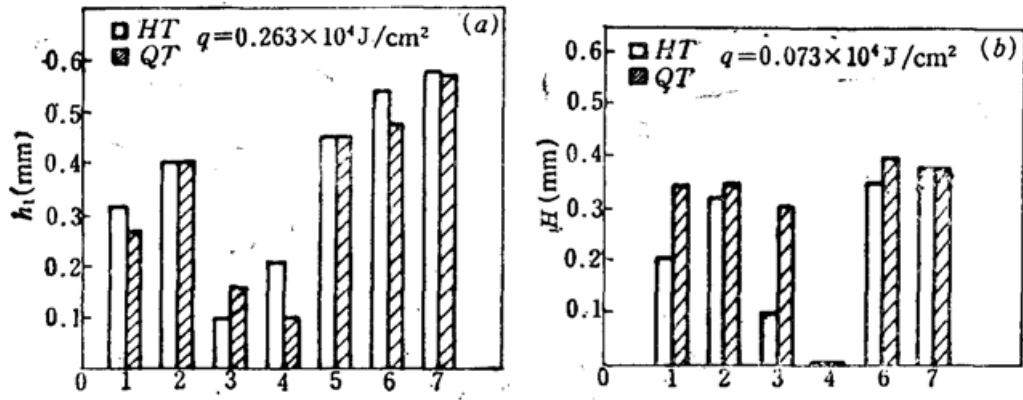


Fig. 1 Maxidepth of laser strengthened area of grey cast iron (HT) and nodular cast iron (QT) under different pretreatment methods

(a) Melting, depth of melted area b_1 ; (b) Hardening, depth of hardened area H
 1—Oxo-process; 2—Phosphating; 3—Electroerosion; 4—Flat graphite coating;
 5—86-1 commodity coating; 6— SiO_2 colloid coating; 7—Rare-earth metal oxide coating

Table 2 Influence of different pretreatment methods on laser absorption of coloured alloys

Material group	q , 10^4 J/cm^2	Maxidepth of laser melting (area, mm)				
		Bright surface	Electrooxidic surface	Chemooxidic surface	SiO_2 +Oxides coating	RE_2O_3 coating
Silumin ZL104	0.263	Non-melt	Non-melt	0.50	0.60	0.65
Aluminium-bronze ZQA1 9-4	0.525	Non-melt	0.10	Non-melt	0.40	0.60
Tin-bronze ZQSn 6-6-3	0.525	Non-melt	0.25	0.10	0.40	0.50

Table 3 Influence of rare-earth metal oxide on the depth of laser alloyed area of steel and cast iron

Material group	Maxidepth of Laser Alloyed Area, mm		Comments
	Coating non-containing RE_2O_3	Coating containing RE_2O_3	
Carbon steel 45	0.40	0.70	C-Si-B Alloyed $q = 2.63 \times 10^4 \text{ J/cm}^2$
Grey cast iron	0.70	1.40	
Nodular cast iron	1.00	1.30	

又远低于金属基体, 加上熔池的搅拌作用, 熔化过程中石墨夹杂的大部分来不及充分溶解即迅速上浮而排出液面。因此铸铁(特别是球墨铸铁)表面激光熔化时, 一般只能得到低碳的亚共晶激冷组织(图 2(a), (b))。显微硬度较低($\text{HV}_{0.2} 750 \sim 800$)。耐磨性能通常低于激光淬硬层的耐磨性能^[4]。提高铸铁激光熔化区组织的显微硬度和耐磨性能的主要措施是提高熔化区的共晶度, 首先是提高碳的含量。用石墨涂层在激光辐照时增碳是有效的措施, 但是只有熔化区上部能获得过共晶或共晶激冷组织, 即有效增碳层有限。

铸铁表面涂敷 $75 \sim 100 \mu\text{m}$ 厚的稀土金属氧化物涂层后经激光熔化处理, 熔化区组织共晶度明显提高(图 2(c)), 电子探针测定的平均含碳量达到 2.54%, 并且发现表层金属中有明显



Fig. 2 Influence of rare-earth metal oxide on the structure of laser melted area of cast iron

(a), (b)— SiO_2 coating, 1.50~2.01% C in the melted area;
 (c)— RE_2O_3 coating, 1.84~3.40% C in the melted area

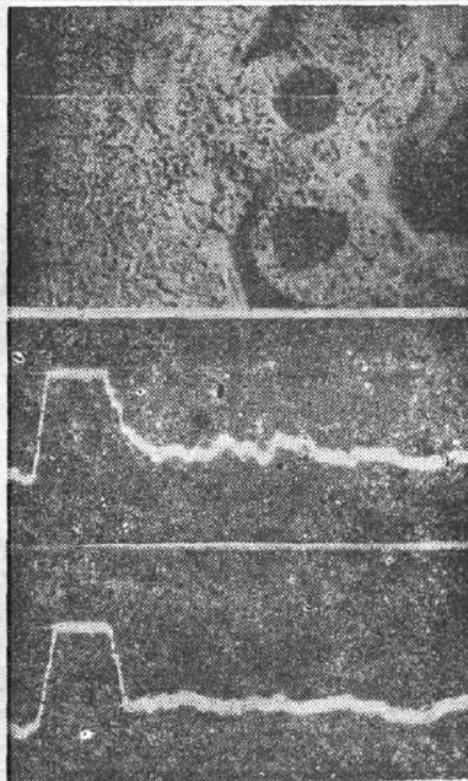


Fig. 3 Line distribution of rare-earth elements in laser melted area of nodular cast iron, SEM, the picture of reverse astigmatic radiant electrons

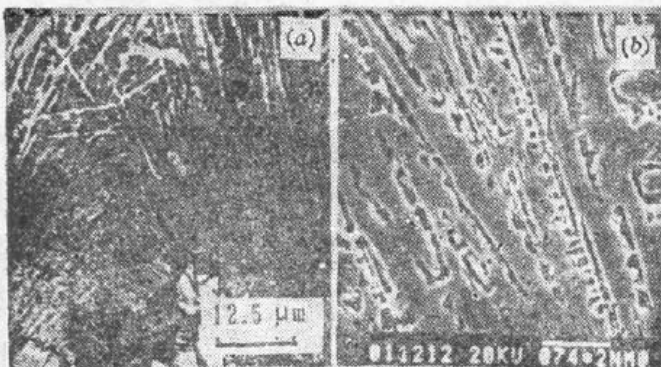


Fig. 4 Structure of C-Si-B-RE alloyed area of cast iron surface

(a) the juncture of melted area and heat effect area; (b) melted area

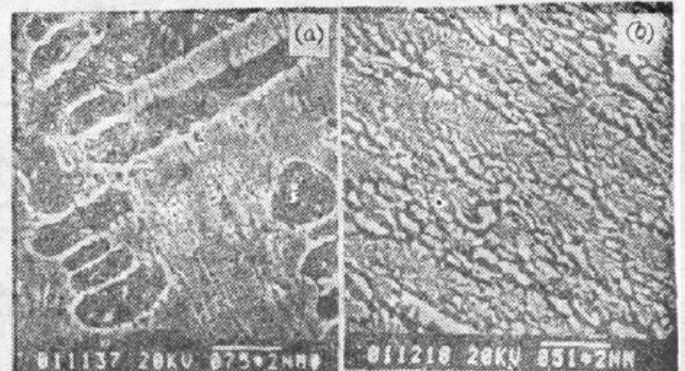


Fig. 5 Structure of laser eutectic alloyed area of steel surface (SEM)

(a) C-Si-B alloyed; (b) C-Si-B-RE alloyed

的铈和镧的富集现象(图 3), 整个熔化区的平均显微硬度提高到 $HV_{0.2} 1000 \sim 1100$ 。耐磨性能试验表明, 灰铸铁表面涂敷稀土氧化物的激光熔化区比单纯经熔化处理后的耐磨性能提高 30%, 达到铸态珠光体组织的 3.18 倍。

文献[6]的研究表明, Ce、Y、La、Sm 等稀土金属都能提高碳在铁液中的溶解度。我们的实验证明, 稀土金属氧化物涂层的存在, 同样显著地提高了激光熔化时石墨上浮过程中碳向铁液中的溶解能力, 并且使熔化区的组织均匀性比用石墨增碳更好。稀土氧化物在激光辐照下可能发生了某种离解现象^[7], 稀土元素迅速分布到熔化区中, 加速了石墨的溶解。

上述结果应用于铸铁表面激光合金化和钢表面激光共晶合金化获得了显著效果。合金化涂层中含有 20~25% 的粉状石墨。当稀土氧化物加入量仅占涂料重量的 5% 时, 即使铸铁合金化区的组织全部成为均匀细小的过共晶介稳组织; 45 钢和 40Cr 钢合金化区从单纯 C-Si-B 合金化的亚共晶组织变成了典型的共晶组织(图 4, 图 5)。相应地, 加入稀土氧化物后合金化区的硬度和耐磨性能明显提高。以灰铸铁和调质态 45 钢为例。灰铸铁合金化区的洛氏硬度从平均 HRC 55.8(C-Si-B 合金化)提高到 58.3(C-Si-B-RE 合金化), 耐磨性能分别达到铸态组织的 5 倍和 6 倍。45 钢合金化区的洛氏硬度从平均 HRC 54.6(C-Si-B 合金化)提高到 60.3(C-Si-B-RE 合金化), 耐磨性能分别是调质态组织的 2~3 倍和 5~6 倍。

在全部实验中发现, 混合稀土氧化物的效果优于氧化铈和氧化镧。

参 考 文 献

- 1 Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., *Металловедение родкоземельных металлов*, Москва, Наука, 1975
- 2 稀土在钢铁中的应用编委会。稀土在钢铁中的应用。北京, 冶金工业出版社, 1987
- 3 Коваленко В. С. *et al.*, *ЭОМ*, (1), 22~25(1986)
- 4 刘文今, 铸铁表面激光物理冶金强化的研究: 博士学位论文, 北京, 清华大学机械工程系, 1989, 30~39
- 5 シーザ協会編集, *シーザ应用技术ハンドブック*, 东京, 朝倉書店, 1984, 80
- 6 杜 挺, 乐可襄, *金属学报*, 23(4), B207~210(1987)
- 7 Миркин Л Н, 尚惠春, 吴检保译, *激光加工物理学基础*, 长春, 吉林科学技术出版社, 1987, 207~218