

巴基管涂层在 45[#] 钢表面激光熔覆的研究*

魏秉庆 刘文今 梁吉 高志栋 张继红 吴德海

(清华大学机械工程系, 北京 100084)

提要 采用激光熔覆技术并通过后续淬火处理对以 45[#] 钢为基体的巴基管涂层进行改性, 测试了表面的宏观硬度, 并用 SEM, TEM 对处理的表面组织进行检测和分析, 实验结果表明, 改性后的巴基管涂层使 45[#] 钢的表面性能得到明显的提高。在优化的工艺参数下, 其表面宏观硬度平均可达 HRC65, 同时, 表面耐腐蚀性也明显改善。组织观察发现在马氏体基体上弥散着大量形状规则的 0.1 μm 量级的多边形晶体, 另外, 还观察到极耐腐蚀的白束针相。

关键词 巴基管, 激光熔覆, 晶体, 涂层

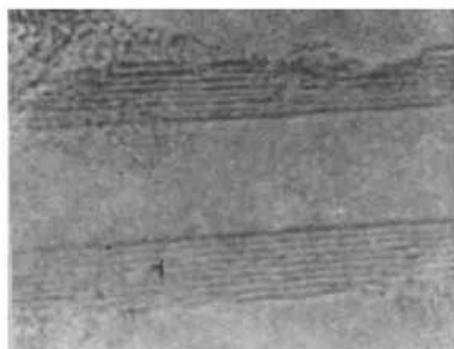


Fig. 1 HRTEM image of a typical buckytube

由两层到几十层同轴碳管组成、直径在 2~20 nm 之间、长度可从纳米到微米量级的巴基管, 是日本电镜学家 S. Iijima^[1] 于 1991 年发现的富勒家庭的新成员。图 1 是典型的巴基管高分辨像, 生动地说明其空心、多层的完美结构。由于巴基管具有高度的热稳定性^[2]、极高的轴向强度^[3], 特别是它与金刚石等其它碳的存在形式具有一定的相互转换关系, 已使世界范围内的科技工作者对其产生了浓厚的兴趣。目前, 利用巴基管衬底化

学气相合成金刚石^[4]、巴基管高压相变合成金刚石^[5], 以及铁/巴基管复合材料的研究^[6], 都取得了很大进展。1992 年, T. W. Ebbesen^[7] 等发明了大规模制备巴基管的方法, 为巴基管的研究, 特别是在工程材料方面的应用奠定了基础。本文采用激光熔覆技术, 研究激光工艺参数对巴基管涂层在 45[#] 钢表面熔覆的影响

1 实验方法

所用材料巴基管是在石墨—电弧实验装置上制备的。在氦气氛下, 适当的气体压力、电源功率和放热条件下, 通过电弧放电, 可得到棒状的含有大量巴基管的阴极产物。去掉表面银灰色的非晶碳层后, 将棒压碎研细至 200 目, 即为实验用巴基管粉。用制得的粉末分别等量地加在磨平的 45[#] 钢试样表面上, 再在试样表面滴少许酒精, 利用液体的流动性和表面张力将粉末带动至整个表面, 待酒精挥发后, 可得到厚度 0.1~0.5 mm 的均匀涂层。

* 国家自然科学基金资助项目, 清华大学青年科学研究基金资助项目。

收稿日期: 1995 年 8 月 25 日; 收到修改稿日期: 1995 年 10 月 16 日

选用 3 kW 的 CO₂ 连续激光器作为热源,调节窗口输出功率密度和扫描速度对样品进行处理,并对参数进行优化。经线切割取样后,采取 900 °C 淬火作为后续处理。处理后的样品深腐蚀后作为 SEM 样品。电镜型号 JSM-43CF。H700 透射电镜样品的制备则采用二次复型粒子萃取技术,并辅以波谱、能谱及选区电子衍射等方法对样品进行分析。

2 实验结果及分析

2.1 激光参数对表面组织和性能的影响

巴基管涂层的激光熔覆不同于一般的激光合金化和激光熔覆,其在于巴基管不会熔化。高能量密度的激光束必须先烧穿巴基管涂层,才能使基体表面熔化,因此熔池附近积累了大量的 CO 和 CO₂,形成高碳势气氛,碳很容易进入金属液中,与铁结合生成铁碳化合物,故可在极短的时间内溶入很高的碳份。当激光扫描速度一定时,较小的功率密度对应较低的硬度,硬度随功率密度的增大而升高。当功率密度 $P/S = 368 \text{ W/mm}^2$ 时,硬度可达 HRC52,之后硬度呈缓慢上升趋势。在 $P/S = 828 \text{ W/mm}^2$ 时硬度为 HRC53.1。图 2(a) 中马氏体是由于激光功率密度较低,激光束仅将巴基管涂层烧掉,而未能将基体金属表面熔化,其对基体表面的作用仅为相变硬化。图 2(b) 中莱氏体的形成说明当激光功率密度高时,样品表面有很强的增碳效果,从而使硬度提高。



Fig. 2

(a) martensite matrix due to lower laser power density, $P/S = 132 \text{ W/mm}^2$, $V = 1 \text{ m/min}$;

(b) ledeburite matrix due to higher laser power density, $P/S = 368 \text{ W/mm}^2$, $V = 1 \text{ m/min}$

材料表面硬度随扫描速度的增加经历了一个由小到大、再由大到小的过程。结合金相组织分析,当扫描速度较慢时,激光束的作用时间长,基体因热传导而升温(因试样体积较小,这种因素的影响较大),导致材料表面冷却速度慢。而扫描速度过快时,激光束的作用时间短,不能烧穿巴基管涂层而使基体熔化,基体表面只能得到相变硬化的效果。

单位面积表面所吸收的能量 E 可表示为:

$$E = P/DV$$

其中, P 为激光窗口输出功率, D 为激光光斑直径, V 为激光扫描速度。 E 值可综合反映激光加工参数的变化,其对硬度的影响如图 3 所示。

当单位面积上得到的能量较小时,不能或仅能烧穿巴基管涂层,而不能熔化基体表面,达不到熔覆效果而硬度较低。而当单位面积上得到的能量较大时,基体熔化层较深,碳向深层扩散,而使表面的熔覆效果不佳。因此,只有当 E 值在一定的范围时才能得到良好的熔覆效果。

图 3 中曲线 B 为淬火后的硬度变化曲线,与曲线 A 有相似的趋势,但淬火后硬度有了大幅

度的提高, 可达 HRC65。由于熔覆过程是一个增碳的过程, 而且激光处理的冷速极快, 奥氏体中的碳来不及扩散, 造成奥氏体增碳。马氏体转变温度降低, 使组织中残余奥氏体增加, 所以硬度不高。在热处理过程中, 因为在奥氏体温度区进行保温, 碳可以充分扩散, 使淬火后的残余奥氏体量明显减少。另一方面, 马氏体相变诱发了新相的产生, 所以硬度高出淬火前许多。

2.2 巴基管涂层熔覆而产生的新相

巴基管涂层经激光熔覆与铁结合后, 产生两种新相, 其一为规则的多边形晶体, 其二为平行白针束。图 4(a) 为这种规则多边形的 SEM 照片, 对其进行波谱分析表明为贫铁相 [图 4(b)]。采用萃取复型方法, 在 TEM 下进一步观察这些多边形新相, 大小在 $0.1 \mu\text{m}$ 量级 [图 5(a) ~ (d)]。这些多边形新相具有较强的立体特征, 200 kV 电子束无法穿透, 但从所得到的不完整的电子衍射信息确定这些新相为单晶体。

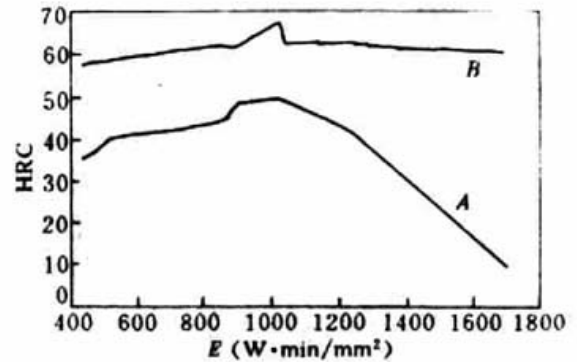


Fig. 3 Curves show the relation of per area energy E with hardness

(A: laser cladding; B: cladding plus quenching)

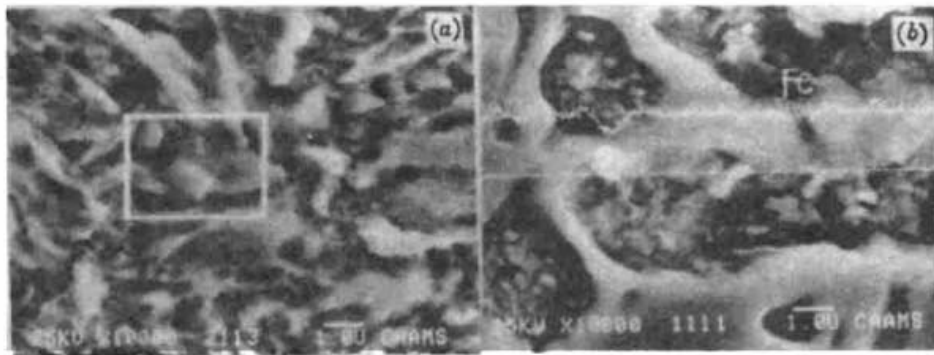


Fig. 4

(a) SEM image of tetragon; (b) tetragonal particles lacking of Fe

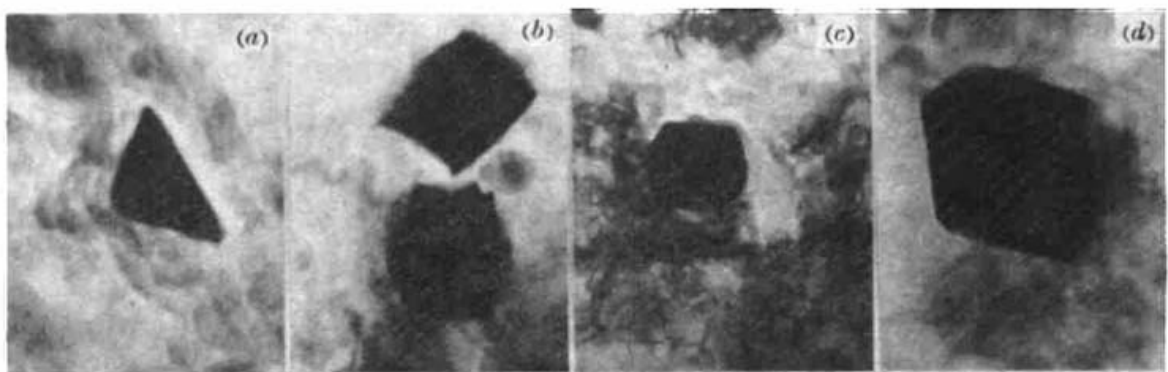


Fig. 5 TEM images of typical polygonal crystallites

(a) triangle; (b) tetragon; (c) pentagon; (d) hexagon

在激光处理过程中, 涂层中的巴基管除部分燃烧掉外, 其余或是直接以小晶体的形式熔入基体材料表面, 或是分裂成不完整的巴基管分子与铁原子以某种方式结合, 形成金属富勒结构, 在后续的淬火过程中, 由于高碳马氏体的相变驱动力很大 (超过了 1.18 kJ/mol), 而完全可能诱发另一类的相变。这些多边形即不同于典型的富勒碳, 也不同于常规的铁碳化合物。有关这些多边形晶体的定性及结构确定, 有待于进一步研究。

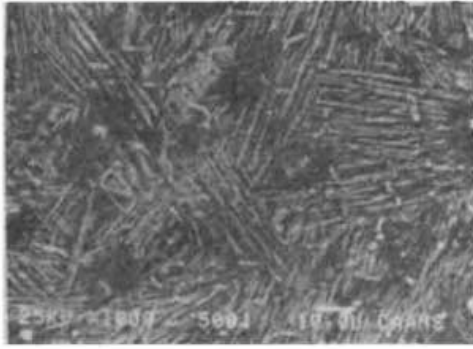


Fig. 6 SEM image of parallel white needle beams

此外,在组织观察中,还看到在激光处理后的表面组织中形成具有一定取向的平行白针束,见图6。白针极其细小,平直地长达数十微米。这种组织形态不同于已知的条状或片状马氏体,而且,从耐腐蚀能力来看,也可以排除马氏体的可能性。样品进行深腐蚀后,马氏体基体已经被腐蚀,而白针束未被腐蚀,这种组织使深腐蚀后的试样表面仍然发亮。进一步观察发现,平行白针束是从网状高碳相长出的,是由激光处理的极端不平衡造成的。拥有这种组织的材料

表面硬度平均达到 HRC65,白针束相的存在使材料表面的耐腐蚀性明显提高。因此,巴基管涂层经激光熔覆后,材料的表面性能得到很大提高。

由此可得出结论:(1)激光工艺参数对巴基管涂层的熔覆有决定性影响,单位表面能量在 $800 \sim 1200 \text{ W} \cdot \text{min}/\text{mm}^2$ 时,巴基管可理想地熔覆于 45# 钢表面;(2)巴基管涂层激光熔覆,可得到 $0.1 \mu\text{m}$ 量级的规则多边形晶体和极耐腐蚀的白针束相;(3)涂覆巴基管的材料表面,在激光处理及后续热处理后,其平均硬度可达 HRC65。

参 考 文 献

- 1 S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56
- 2 朱艳秋,魏秉庆,梁吉等.巴基管稳定性的实验研究.材料研究学报,待发表
- 3 Y. Q. Zhu, H. G. Zhang, J. H. Zhang *et al.*. X-ray diffraction study of carbon microtubules. *J. Mat. Sci. Lett.*, 1994, 13: 1104
- 4 王克忠,高志栋,李玉宝等.采用巴基管涂层化学气相沉积金刚石.科学通报,1995,40: 597
- 5 张宏广,梁吉,魏秉庆等.工业高温高压条件下富勒碳的相变.高压物理学报,1995,9: 296
- 6 Yanqiu Zhu, Ji Liang, Bingqing Wei *et al.*. Development of buckytube reinforced-iron composite. *Material Science* (accepted)
- 7 T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan. Large-scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 1992, 358: 220

Study on Laser Cladding of 45# Carbon Steel with Buckytube Coating

Wei Bingqing Liu Wenjin Liang Ji Gao Zhidong Zhang Jihong Wu Dehai

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract 45# carbon steel with a buckytube coating was modified by laser cladding and a consequent heat treatment. Rockwell hardness and the structure of the sample surface were examined with SEM and TEM. The results indicate that the surface properties of 45# carbon steel with buckytube coating are improved remarkably after modification. The average macro-hardness of the surface with optimal parameters is HRC65. At the same time, the corrosion-resistance is also improved obviously. A new structure corrosion-resistant carbide as well as a great deal of polygonal crystallites which were of the order of 10^{-1} micron and dispersed in a martensite matrix were observed.

Key words buckytube, laser cladding, crystal, coating