

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0051-05

强碳化物形成元素在激光原位合成颗粒 增强涂层中的作用

马明星, 刘文今, 钟敏霖, 吴朝锋, 张伟明, 张红军

(清华大学机械工程系先进成形制造教育部重点实验室, 北京 100084)

摘要 不同的强碳化物形成元素对激光制备原位合成颗粒增强复合涂层具有不同的作用。向激光合金化或激光熔覆形成的高碳当量熔池中添加能与碳形成间隙相的某些强碳化物形成元素, 有利于获得与基材冶金结合的、具有原位合成特征的复合碳化物颗粒增强的高耐磨复合涂层, 并且它们对于增强颗粒的形核与生长发挥着各自不同的作用, 其中 Ti 是最重要的形核元素。最终确定了强碳化物形成元素 (Ti+Zr+Mo+WC) 复合添加的优化方案。采用优化方案在钢和铸铁表面制备出激光原位合成颗粒增强复合涂层。这种涂层在工业生产中表现出优异的摩擦学特性, 而这种技术思路在镍基表面也得到了实现。

关键词 材料学; 材料加工工程; 颗粒增强金属基复合涂层; 激光熔覆; 激光合金化; 强碳化物形成元素; 复合添加
中图分类号 TN249; TG665 **文献标识码** A

Influence of Strong-Carbide-Formation Elements on Laser Producing Fe-Matrix Composite Reinforced by In-Situ Synthesized Particles

MA Ming-xing, LIU Wen-jin, ZHONG Min-lin, WU Chao-feng, ZHANG Wei-ming,
ZHANG Hong-jun

(Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology of Ministry of Education,
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract Adding carbide-formation elements into the high-carbon-equivalent FeCSiB molten pool induced by laser cladding or laser alloying is favorable of the formation of high wearable metal matrix composite coating with multiple carbide particles reinforcement by in-situ synthesizing and with strong metallurgical bond to the substrates. They play different roles in promoting the nucleation and growth of the reinforcement carbides, among which Ti is the most important element for particle nucleation. The adding combination of the strong carbide formation element (Ti+Zr+Mo+WC) was optimized. Tribological tests and application checks in typical key parts approve that the laser produced composite coatings reinforced by in-situ particles demonstrated excellent wear resistance and coupling capability. The above concept on producing in-situ synthesized particles reinforced composite coatings has been successfully used in laser surface strengthening of nickel-base alloy.

Key words materials; materials processing engineering; particles reinforced metal-matrix composite; laser cladding; laser alloying; strong-carbide-formation elements; adding jointly

1 引 言

激光制备原位合成颗粒增强金属基复合材料层, 既避免了常规颗粒增强金属基复合材料制备工艺不能制备复合材料层的缺陷, 又充分发挥了激光熔覆和激光合金化技术的优势, 近年来已逐渐成为

新材料和激光加工领域的一个热点。

清华大学激光加工研究中心多年的研究表明, 利用专门设计的 (Fe)CSiB 合金粉末对铁基材料进行激光合金化或激光熔覆, 可以在基体表层得到强韧性兼备的原位自生颗粒增强复合材料涂层, 这种

基金项目: 国家科技型中小企业技术创新基金 (02C62213200581) 和江苏省科技攻关项目 (BE2002036) 资助项目。

作者简介: 马明星 (1977—), 男, 山东单县人, 博士研究生, 主要从事激光表面强化方面的研究。

E-mail: mamingxing00@mails.tsinghua.edu.cn

导师简介: 刘文今 (1959—), 男, 湖南洞口人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光加工方面的研究。

E-mail: liuwjdme@mail.thu.edu.cn

涂层在工业应用中表现出优异的耐磨性。其主要原理是利用 Ti, V, Zr, Nb 等强碳化物形成元素的添加, 在高碳 Fe-C 熔体中生成颗粒细小、分布均匀的复合碳化物颗粒^[1~4]。目前还缺乏对不同强碳化物形成元素对激光制备原位合成颗粒增强复合涂层组织和性能影响规律的系统性归纳和研究。本文主要在 12Cr2Ni4A 钢、45# 钢、普通灰铸铁和普通铸态球铁等不同钢铁材料表面激光熔覆 FeCSiB+强碳化物形成元素合金粉末或者激光合金化 CSiB+强碳化物形成元素合金粉末, 并对得到的激光强化层的组织和性能进行分析, 进而研究强碳化物形成元素在激光制备原位合成颗粒增强复合涂层中的不同作用。

2 实验方法

参照目标工件的使用材质, 在 12Cr2Ni4A 钢、45 钢、普通灰铸铁和普通铸态球铁基体上进行单道和多道搭接激光熔覆实验。由于激光熔覆对基体的稀释率较小, 基材对熔覆层组织的影响可以忽略不计。试样的尺寸为 12.35 mm×12.35 mm×50.00 mm, 使用前用 300# 金相砂纸磨平并用丙酮清洗干净。熔覆粉末采用自行研制的 FeCSiB 系加入一定量的 Ni-Mo-Co 合金元素的激光熔覆专用粉末, 通过往粉末里单独和复合添加不同的 Ti, Zr, Nb, V, W (以 WC 的形式加入) 等强碳化物形成元素来改变成分。把粉末混合研磨均匀, 预涂覆厚度在 1.2~1.8 mm, 干燥待用。采用 TJ-HL-T5000 横流 CO₂ 激光器和 PRC-3000 快轴流 CO₂ 激光器, 激光输出功率为 1500 W, 扫描速度为 200~300 mm/min, 光斑直径为 2.5 mm, 用氮气侧吹保护。还进行了 CSiB+Ni-Mo-Co+强碳化物形成元素激光合金化实验, 由于在基材是铁基材料, 得到的合金化层组织和相应的激光熔覆层相当, 故不做单独讨论。

在垂直于扫描速度的方向切割样品, 镶嵌、磨光并抛光, 用双氧水盐酸水溶液腐蚀。分别用金相显微镜、显微硬度计、JSM-6460LV 扫描电镜 (SEM/EDX), JEM-200CX 透射式电子显微镜 (配有能谱仪) 观察分析组织。对每个试样的熔覆区域选取 3 个典型视场, 对颗粒分布进行统计。

3 结果及分析

3.1 熔覆层的组织特征与颗粒相的分布

各种粉末成分下得到的熔覆层均具有良好的外观成形, 组织均匀, 与基体呈良好的冶金结合, 整个

熔覆层区域均未发现裂纹。

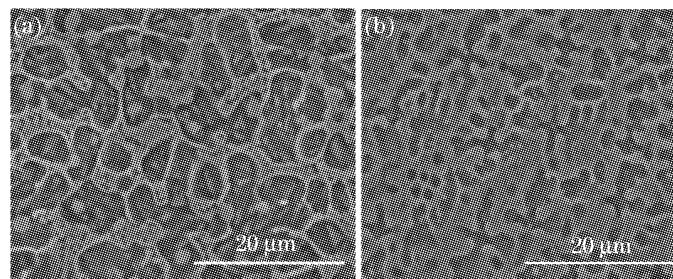


图 1 激光熔覆层典型组织

Fig. 1 Typical microstructure of the laser clad layers
(a) FeCSiB+Ti+V; (b) FeCSiB+Nb+Zr

图 1(a) 为扫描电镜下观察到 FeCSiB+Ti+V 熔覆层的金相组织, 整个熔覆层的组织为典型的亚共晶组织, 细小的先共晶奥氏体分布在更为细小的共晶莱氏体组织上 (先共晶奥氏体和莱氏体中的共晶莱氏体发生了马氏体相变)。整个熔覆层均匀弥散分布着大量的直径为 1 μm 左右的小颗粒, 在莱氏体组织上还发现部分尺寸较大的颗粒。相比而言, FeCSiB+Nb+Zr 激光熔覆层得到的组织 [图 1(b)] 尽管同样为亚共晶组织, 但其先共晶奥氏体的面积比要明显低于复合添加 Ti+V 的情况, 析出的颗粒相无论颗粒大小还是面积比都要小于前者。

相同碳当量设计的 FeCSiB 合金系在相同的激光处理条件下, 单独和复合添加相同质量分数的其他强碳化物形成元素时得到的熔覆层组织也多为亚共晶组织, 但颗粒相析出的情况有明显不同 (表 1)。在强碳化物形成元素添加总量相同 (均为 2%, 质量分数) 的情况下, 相对于单独添加 Zr, Nb 和 V 这三种元素粉末与 Ti 复合添加得到的熔覆层中增强颗粒的分布密度明显变大, 其数量级由单独添加时的 10^3 mm^{-2} (Zr 除外) 上升到 10^4 mm^{-2} ; 颗粒面积比明显提高, 比单独添加时提高了 50% 以上, 最大甚至提高了将近 2 倍; 颗粒大小的均匀性也得到了改善, 在单独添加时熔覆层中最大颗粒和最小颗粒的尺寸比值较大, 均在 2.0 以上, 而复合添加时则下降到 1.6 以下。复合添加时熔覆层中颗粒大小更均匀、数量更多、面积比更大的特点对提高其耐磨性是有利的。可见, Ti 与 Zr, V, Nb 的复合添加大大改善了原位合成颗粒增强复合材料层的增强相的分布。

而图 1(b) 与图 1(a) 的对比分析表明, 就颗粒相的析出效果而言, 当复合添加的强碳化物形成元素中不含 Ti 时要差很多。

表 1 不同强碳化物形成元素添加时颗粒相的大小、面积比及分布密度

Table 1 Size, area proportion and distribution density of in-situ particles by adding different strong-carbide-formation elements

Strong-carbide-formation elements added (weight percent)	Minimal particle size / μm	Maximal particle size / μm	Paricles area proportion /%	Distribution density /($\times 10^3 \text{ mm}^{-2}$)
2% Ti	1.0	5.0	1.4	6.0
2% Zr	0.5	1.0	—	—
1% Ti+1% Zr	1.6	2.4	2.8	12.0
2% V	1.0	3.4	1.3	7.0
1% Ti+1% V	1.2	1.5	3.1	18.0
2% Nb	0.4	4.0	1.2	7.0
1% Ti+1% Nb	1.0	1.6	1.8	11.0

3.2 颗粒相的成分分析

分别在不同添加方案得到的熔覆层典型组织中选取尺寸较大的颗粒进行能谱分析(单独添加 Zr 时熔覆层中颗粒相较少且尺寸较小,无法进行有效分析)。结果表明,当添加元素中不含 Ti 时,颗粒相中 Mo 元素含量较少,最高只有 11.29%(质量分数),而单独添加 Ti 或者 Ti 与其他强碳化物形成元素复合添加时 Mo 元素的含量明显增加,FeCSiB+RE 基础粉末中所含的少量 Mo 元素大量进入碳化物颗粒。而相比于 Ti,Zr,V 等其他强碳化物形成元素,Nb 在碳化物颗粒中的富集程度最高,然而它促使 Mo 元素进入碳化物颗粒的能力却最小。

另外,对复合添加 Ti,Zr,Wc 时激光熔覆层中颗粒相的电子探针(能谱)成分分析也表明,单独添加少量的 Ti 和复合添加少量的 Ti+Zr,都能显著促进大量的 W 进入碳化物颗粒。

由此可见,相对于其他添加方式,Ti 与其他强碳化物元素的复合添加,可以提高 Mo,W 在高碳当量 FeCSiB 系激光熔覆原位合成颗粒增强复合涂层颗粒相中的“富集”程度。

特别的,分别对复合添加 Ti+V,Ti+Zr,Ti+Nb 激光熔覆层中同一颗粒的中心部位和整个颗粒分别进行能谱分析。复合添加 Ti+V 时,在颗粒中心部位 Ti、V 的质量分数比为

$$w(\text{Ti}) : w(\text{V}) = 36.92\% : 5.50\% = 6.71, \quad (1)$$

而该颗粒的整体区域 Ti、V 的质量分数比为

$$w(\text{Ti}) : w(\text{V}) = 10.93\% : 2.20\% = 4.96, \quad (2)$$

复合添加 Ti+Zr 时,颗粒中心部位 Ti,Zr 的质量分数比为

$$w(\text{Ti}) : w(\text{Zr}) = 51.08\% : 6.80\% = 7.51, \quad (3)$$

而该颗粒的整体区域 Ti,Zr 的质量分数比为

$$w(\text{Ti}) : w(\text{Zr}) = 41.45\% : 6.72\% = 6.17. \quad (4)$$

无论是复合添加 Ti+V,还是复合添加 Ti+Zr 时,颗粒相中 Ti 的含量都要远远高于 V 和 Zr 的含量,而且越靠近颗粒相的中心,Ti 的相对含量就越高,而 V,Zr 的相对含量则正好相反,在颗粒相中心区域的相对含量要低于在颗粒相内的平均相对含量。这和钒钛铸铁中颗粒相的元素分布规律是一致的。V,Ti 共存时,稳定系结晶的片状石墨灰铸铁组织中,总是存在细小弥散的规则或不规则颗粒晶体,对尺寸较大晶体的电子探针分析证实,晶体主要成分是 V,Ti,其次是 C 和 N,并且晶体内部比外层 Ti 的含量要高得多,而 V 的分布刚好相反^[5]。

而对复合添加 Ti+Nb 熔覆层中进行同样的分析,结果发现,在颗粒中心部位 Ti,Nb 的质量分数比为

$$w(\text{Ti}) : w(\text{Nb}) = 31.14\% : 53.44\% = 0.60, \quad (5)$$

而该颗粒的整体区域 Ti,Nb 的质量分数比为

$$w(\text{Ti}) : w(\text{Nb}) = 20.50\% : 34.69\% = 0.59. \quad (6)$$

考虑到 Ti 和 Nb 的密度分别为 4.93 g/mm^3 和 7.82 g/mm^3 ,密度比为 0.63,颗粒中心区域和整体区域 Ti,Nb 元素的原子比均接近于 1:1,这和上述 Ti,V 和 Ti,Zr 复合添加的结果不同,但与 Tohyama 等^[6]的实验结果是一致的。他们分析后认为坦帕洛伊 A-1 Nb-Ti 钢中发现的 MC 相中含有相同摩尔浓度的 Nb 和 Ti,其组成为 $(\text{Nb}_{0.5} \text{Ti}_{0.5})\text{C}$ 。

复合添加 Ti,Nb 得到的涂层颗粒相中 Ti,Nb 均匀分布可能是由于在相同浓度条件下,Nb,Ti 与 C 反应形成碳化物的能力几乎相同,因而颗粒相会出现由于依靠周围的 Nb,Ti 原子浓度起伏而 TiC,NbC 交替生长,因而这两种元素在整个颗粒相内分

布较为均匀。

而对颗粒相与熔覆层基体界面颗粒侧进行电子衍射分析[图 2(b)]表明,尽管 Ti 的添加使得颗粒相中“富集”了大量的 Mo 元素,但颗粒的晶格结构和相应的晶面间距与 TiC 是一致的。

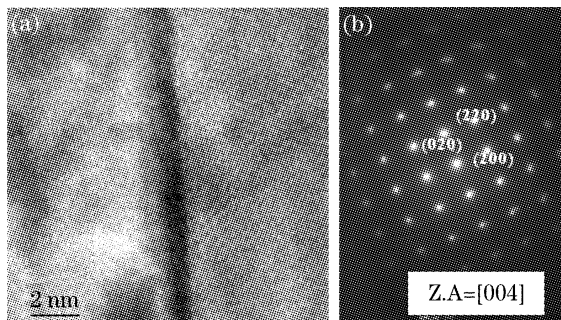


图 2 FeCSiB + Ti 激光熔覆层中颗粒相/基体界面
(a)界面形貌; (b)颗粒相电子衍射花样

Fig. 2 Interface between particle and matrix in FeCSiB+Ti laser cladding layer

(a) interface morphology; (b) EBSD of particle

颗粒与基体结合紧密,没有出现从颗粒/基体界面处的剥落现象;在界面附近未发现其他相存在,这说明激光原位合成颗粒增强复合涂层中颗粒相/基体界面比较干净,无反应产物和析出相[图 2(a)]。

3.3 摩擦磨损特性

由于 Ti 对颗粒相的析出具有最重要的作用且 Ti 与其他元素复合添加时效果最优,经过工艺实验,最终确定激光制备原位合成铁基复合材料涂层强碳化物形成元素的添加方式的优化方案为 Ti+Zr+WC(由于基础粉末中自含 Mo,实际添加方式为 Ti+Zr+Mo+WC)。

采用优化方案得到的熔覆层典型组织见图 3。这种组织的熔覆层作为一方与其他材质配副时,直径 1 μm 左右、密度达到 10^4 mm^{-2} ,硬度极高的规则复合碳化物颗粒形成配副间第一支撑面,合金化层中细小均匀的共晶(合金)渗碳体骨架形成第二支撑面,同样细小均匀并连续分布的、硬度较低的先共晶

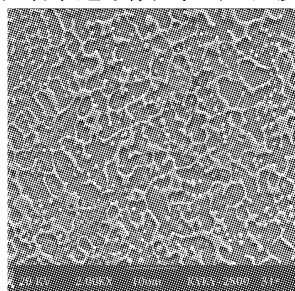


图 3 激光原位合成颗粒增强复合涂层的显微组织
Fig. 3 Microstructure of laser cladding layer reinforced by in-situ particles

和共晶奥氏体急冷转变相(马氏体和残余奥氏体)则在配副进入稳定磨损期后成为贮存润滑油的微型凹陷,保证了最低摩擦系数和润滑油膜自始至终的连续性;原位合成的复合碳化物颗粒与基体界面牢固的冶金结合,具有优良的物理相容性和化学相容性,在热交变载荷及机械载荷作用下避免了添加颗粒条件下易发生的剥离、脱落现象,即使磨损过程出现颗粒的自然脱落,1 μm 左右的尺度也不会对配副双方造成犁沟或划伤(制备金相试样被观察镜面专用的金刚石抛光膏通常是 1.5~3.5 μm 粒度)。这种微观结构保证了颗粒增强复合涂层在与不同材质匹配时,配副双方磨损量同时降低。

目前,这种激光原位合成颗粒增强复合涂层技术已经成功地运用在某特种热动力装备关键零件^[7]、车用发动机活塞环的表面强化^[8]上,其包含的“在激光熔覆或者激光合金化形成的熔池中,通过强碳化物形成元素的复合添加和增碳,利用熔池中短暂的能量起伏和成分起伏,制备以原位合成析出、尺寸为微米级、分布密度达到 $10^3 \sim 10^4 \text{ mm}^{-2}$ 数量级的规则复合碳化物,为增强颗粒相的颗粒增强复合涂层”的核心思想也在镍基高温合金上得到实现^[9]。

3.4 分析

在激光熔覆过程中,熔池最高温度可短暂达到 2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上,所有元素均溶入熔池。由于合金粉末中较高的碳、硅含量,即使考虑 C 烧损,C 含量也远远超过共晶点成分。随后熔池快速凝固,按照介稳系结晶。强碳化物形成元素与碳反应生成的 MC 型碳化物由于具有较高的熔点,因先与 C 反应生成 MC 型碳化物,最先从熔液中析出,并使熔池的碳当量减少,由过共晶成分变为亚共晶成分。

在此过程中,由于 Ti 与 C 具有最强的结合能力,因而具有最强的形核能力。在随后的碳化物颗粒长大过程中,与 C 结合能力稍弱的 V,Zr 与 C 反应并固溶入已经生成的 TiC 核心,从而造成了不同强碳化物形成元素在颗粒相中的分布不均匀。而 W,Mo 也主要分布在颗粒相边缘区域,Mo₂C,WC 相比于其他碳化物对 Fe 液具有更好的润湿性,提高了涂层颗粒相/基体的界面结合强度。

4 结 论

1) 往高碳当量的激光熔池中添加强碳化物形成元素,可以获得与基体呈冶金结合、组织均匀细化、具有原位合成特征的颗粒增强铁基复合涂层。

2) 不同的强碳化物对颗粒相的析出、大小和分

布具有不同的作用,其中 Ti 是最重要的因素。

3) 激光制备原位合成颗粒增强复合涂层时强碳化物形成元素复合添加的优化方案为 Ti+Zr+Mo+WC,得到的组织中含有大量尺寸为微米级、分布密度达到 10^4 mm^{-2} 的原位合成复合碳化物颗粒。

4) 激光原位合成颗粒增强铁基复合涂层具有优异的摩擦磨损特性,并在工业生产中取得良好效果。其技术思路在镍基高温合金上也得到了实现。

参 考 文 献

- 1 Jia Junhong, Zhong Minlin, Liu Wenjin *et al.*. The effect of titanium addition on generating composite coatings reinforced by laser cladding on the surface of Fe-C alloy [J]. *Applied Laser*, 2000, **20**(4): 145~148
贾俊红,钟敏霖,刘文今等. Ti对Fe-C合金表面激光熔覆复合材料层组织和性能的影响[J]. *应用激光*, 2000, **20**(4): 145~148
- 2 Qingmao Zhang, JinJiang He, Wenjin Liu *et al.*. Microstructures and properties of ceramic particles-reinforced metal matrix composite layers produced by laser cladding [C]. *SPIE*, 2005, **5629**: 1~8
- 3 Zhang Jinying, Ma Mingxing, Liu Wenjin *et al.*. Influence of V and Ti on the microstructure of in-situ particles reinforced Fe-based composite coating by laser cladding [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2003, **28**(8): 1~4
张锦英,马明星,刘文今等. 钒钛对激光熔覆铁基原位生成颗粒增强复合涂层组织的影响[J]. *金属热处理*, 2003, **28**(8): 1~4
- 4 Ma Mingxing, Liu Wenjin, Zhong Minlin *et al.*. Influence of Nb on the microstructure of laser clad composite coating reinforced by in-situ particles [J]. *Applied Laser*, 2006, **26**(3): 145~147, 186
马明星,刘文今,钟敏霖等. 铌对激光熔覆铁基原位合成颗粒增强复合涂层组织的影响[J]. *应用激光*, 2006, **26**(3): 145~147,186
- 5 J. Sissener. Combined influence of vanadium and titanium on cast iron with lamellar graphite [J]. *Foundry Trade Journal*, 1979, (4): 26~31
- 6 Fu Junyan, Wang Weizhe, Qiu Wenguang *et al.*. Niobium; Science and Technology [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003. 616
傅俊岩,王伟哲,邱文光等. 铌;科学与技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2003. 616
- 7 Mingxing Ma, Jinying Zhang, Wenjin Liu *et al.*. Influence of processing technique on practical large area metal-matrix composite coating produced by laser cladding [C]. Proceedings of the 1st Pacific International Conference on Application of Lasers and Optics, 2004, LMP-LSI; 33~37
- 8 Liu Wenjin, Zhu Youhui, Ma Mingxing. Laser ceramic particle intensified compound coating piston ring with excellent abrasability and mating ability [J]. *Diesel Engine*, 2005, (suppl.): 320~323
刘文今,朱有慧,马明星. 具有优异耐磨性和配副性的新型活塞环[J]. *柴油机*, 2005, (增刊): 320~323
- 9 Zhou Dayong, Liu Wenjin, Zhong Minlin *et al.*. The investigation on the microstructure, properties and wear resistance of the Inconel 625 laser alloyed layer [J]. *Applied Laser*, 2004, **24**(6): 375~379
周大勇,刘文今,钟敏霖等. Inconel 625激光合金层组织、性能与耐磨性研究[J]. *应用激光*, 2004, **24**(6): 375~379