

# 激光熔覆高碳铁基合金组织性能研究

周野飞 高士友 王京京

(燕山大学机械工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要** 通过激光熔覆技术,制备了不同碳含量的高碳铁基合金熔覆层。采用光学显微镜(OM)、X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)、显微硬度计和电化学工作站,对熔覆层的显微组织、物相构成、碳化物形貌及元素分布、硬度和耐蚀性能进行了较为系统的研究。实验结果表明,高碳铁基合金熔覆层组织均匀致密。当熔覆层中碳含量为2.5%(质量分数,下同)时,其组织为初生 $\gamma$ -Fe胞状树枝晶及晶间 $M_7C_3$ 型碳化物;当熔覆层中碳含量为4.5%时,其组织为等轴树枝晶形貌的初生 $M_7C_3$ 型碳化物及共晶( $M_7C_3 + \gamma$ -Fe)。随着熔覆层中碳含量的增加,其平均显微硬度由913.96 HV提高至到1421.54 HV;同时,熔覆层耐蚀性加强。

**关键词** 激光技术;激光熔覆;铁基合金; $M_7C_3$ 碳化物;显微组织;性能

**中图分类号** TN249; TB31 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.1203001

## Microstructure-Property of Laser Cladding High Carbon Fe-Based Alloy

Zhou Yefei Gao Shiyu Wang Jingjing

(College of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

**Abstract** High carbon Fe-based alloy with various C contents is deposited by laser cladding technology. Optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) with energy dispersive spectrometer (EDS), microhardness tester and electrochemical workstation are used to investigate the microstructure, phase, carbide morphology and composition distribution, microhardness and corrosion resistance of the cladding. The results show that the microstructure of high carbon Fe-based alloy is uniformed and compacted. With 2.5% C (mass fraction) in the cladding, the microstructure consists of primary  $\gamma$ -Fe with columnar dendrite morphology and inter-dendrite  $M_7C_3$  carbide. With 4.5% C in the cladding, the microstructure consists of primary  $M_7C_3$  carbide with equiaxed dendrite morphology and eutectic ( $M_7C_3 + \gamma$ -Fe). With the content of C increasing, the average microhardness of the cladding increases from 913.96 HV to 1421.54 HV. Meanwhile, the corrosion resistance of the cladding is improved.

**Key words** laser technology; laser cladding; Fe-based alloy;  $M_7C_3$  carbide; microstructure; property

**OCIS codes** 160.3900; 350.3390; 350.3890

## 1 引言

高碳铁基合金具有较高的硬度(1300~1800 HV)、良好的耐磨性和耐蚀性,被广泛应用于冶金、矿山开采和水泥制造等领域<sup>[1-3]</sup>。零件在使用过程中经常由于表面过度磨损、腐蚀而失效<sup>[4]</sup>。

徐滨士院士<sup>[5]</sup>提出,通过表面改性技术对失效的零部件进行再制造,以恢复其尺寸、形貌和更为优异的表面性能。表面改性技术是指在不影响基体性能的前提下,通过电弧堆焊、热喷涂或激光熔覆等表面改性手段在基体表面获得具有优异性能的涂层<sup>[5-8]</sup>。

收稿日期: 2013-07-02; 收到修改稿日期: 2013-07-30

基金项目: 国家重大科技专项(2009ZX04003-032)、国家自然科学基金(50871022)

作者简介: 周野飞(1985—),男,博士研究生,主要从事激光熔覆、激光切割技术等方面的研究。

E-mail: yfzhou@ysu.edu.cn

导师简介: 高士友(1958—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事激光熔覆,激光直接沉积,激光切割技术和塑性成形工艺理论等方面的研究。E-mail: gao58@sina.com

与电弧堆焊技术和热喷涂技术相比,通过激光熔覆技术制备的表面涂层具有晶粒细小、涂层与基体结合良好且稀释率低等优点<sup>[8]</sup>。

目前,国内外学者针对铸态或焊态等传统工艺制备的高碳铁基合金进行了研究<sup>[9-12]</sup>,而采用激光熔覆技术制备高碳铁基合金的研究尚不多见。自行配制了两种碳含量较高的铁基合金粉末,在45#钢基体上进行激光熔覆实验;对激光熔覆高碳铁基合金的显微组织进行分析,对组织中 $M(M=Cr,Fe)_7C_3$ 多组元碳化物的演变规律进行探讨,并分析了 $M_7C_3$ 碳化物对熔覆层硬度和耐蚀性的影响。

## 2 实验材料与方法

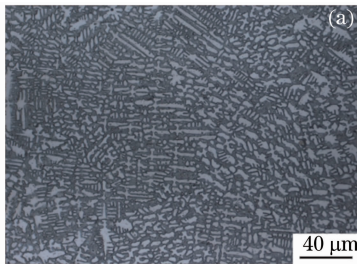
基体选用尺寸为60 mm×60 mm×10 mm的45#钢板。熔覆前,将基体进行打磨并用丙酮溶液清洗干净,以去除油污及氧化皮。自行配制两种高碳的熔覆粉材,粉末粒度为80~120目(124~178 μm),其化学成分如表1所示。实验采用2 kW CO<sub>2</sub>横流激光器。光斑直径为3 mm,熔覆功率为1.5 kW,扫描速度为300 mm/min,搭接率为45%。采用侧向同步送粉方式进行多层熔覆实验,送粉速度为30 g/min,控制每层的熔覆高度为0.2~0.3 mm,共熔覆5层。实验过程中采用氩气对熔池进行保护。

表1 熔覆粉材化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of laser cladding powder (mass fraction, %)

Elements	C	Cr	Si	Mn	Fe
Sample A	2.5	27	0.4	1.5	Bal.
Sample B	4.5	27	0.4	1.5	Bal.

采用线切割设备在熔覆层中切出面积为10 mm×10 mm的试样若干块,用砂纸研磨至1200#后进行机械抛光。采用质量分数为5%的硝酸酒精溶液对试样进行腐蚀以观察其组织;采用



58 g FeCl<sub>3</sub>+10 mL HNO<sub>3</sub>+3 mL HCl+87 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH溶液刻蚀试样以观察其碳化物演变。采用Axiovert 200 MAT型光学显微镜对熔覆层微观组织进行观察;采用D/max-2500/PC型能谱仪对熔覆层的物相进行测定;采用日立S4800型场发射扫描电子显微镜及EMAX能谱仪(EDS)对组织中碳化物的演变进行分析;采用FM-700显微硬度计对熔覆层纵截面的显微硬度进行测定;采用CHI660A电化学工作站对熔覆层的耐蚀性进行测定。实验中,采用石墨作为辅助电极,饱和甘汞电极作为参比电极,在质量分数为3.5%的NaCl溶液中进行实验,实验温度为室温。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 熔覆层组织

图1为激光熔覆高碳铁基合金的显微组织。从图中可以看出,通过激光熔覆制备的高碳铁基合金的组织均匀致密,未出现气孔、组织偏析等缺陷。在激光辐照的作用下,熔池微区范围内的高碳铁基合金粉末在极短的时间内被加热至熔点温度以上。当激光光束离开该微区,温度急剧降低。这一过程使得熔池区域内的金属形核后来不及长大便保留下来,获得了较为细小的组织。根据Tiler Chalmers成分过冷理论<sup>[13]</sup>,激光熔覆层的组织形态受熔体中成分过冷度的影响。当合金的碳含量质量分数为2.5%时,熔池中金属的结晶速率 $R$ 趋近于0,温度梯度 $G$ 很大,成分过冷度较小,液态金属非均匀形核,组织为胞状树枝晶,如图1(a)所示。随着合金粉末中碳含量的升高,熔池中金属的结晶速率 $R$ 增大,温度梯度 $G$ 减小, $G/R$ 值减小,组织形态为细小的等轴树枝晶。在搭接热源的二次作用下,晶粒沿热流方向排列,如图1(b)所示。

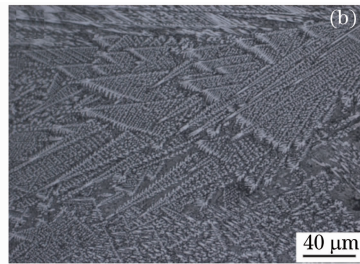


图1 高碳铁基熔覆层显微组织。(a) 2.5% C; (b) 4.5% C

Fig. 1 Microstructures of high C Fe-based laser claddings. (a) 2.5% C; (b) 4.5% C

图2为平衡状态下Fe-Cr-C合金相分数与温度的变化关系曲线。由图2(a)可以看出,当熔覆层中

碳含量为2.5%时,随着温度的降低,在1310℃时析出 $\gamma$ -Fe,在随后的共晶反应中, $M_7C_3$ 型碳化物析

出,同时液相消失。此后, $\gamma$ -Fe 与  $M_7C_3$  型碳化物共存。由图 2(b)可以看出,当熔覆层中碳含量为 4.5% 时,在 1390 °C 时首先析出  $M_7C_3$  型碳化物,在随后的共晶反应中, $\gamma$ -Fe 析出。结合图 1 中组织,

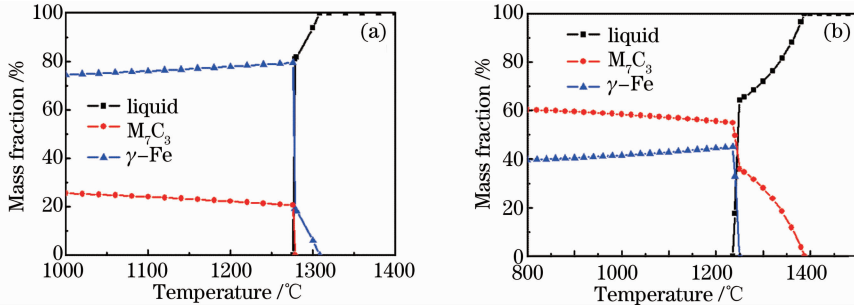


图 2 Fe-Cr-C 合金相分数随温度变化的关系曲线。(a) 2.5% C; (b) 4.5% C

Fig. 2 Phase mass fraction versus temperature curve of Fe-Cr-C alloy. (a) 2.5% C; (b) 4.5% C

### 3.2 熔覆层物相分析

不同碳含量的铁基合金熔覆层物相组成如图 3 所示。对图谱进行分析可知,不同碳含量的熔覆层主要由  $(Cr, Fe)_7C_3$  型碳化物,  $\gamma$ -Fe 和一部分  $\alpha$ -Fe 组成。对比两种高碳熔覆层的衍射图谱可以发现,当熔覆层中碳含量为 4.5% 时,其 X 射线衍射图谱中  $(Cr, Fe)_7C_3$  型碳化物的峰强明显增加。此外,图

当熔覆层中碳含量为 2.5% 时,其组织主要由初生  $\gamma$ -Fe 胞状树枝晶及晶间  $M_7C_3$  型碳化物组成;当熔覆层中碳含量为 4.5% 时,其组织主要由初生  $M_7C_3$  型碳化物及共晶( $M_7C_3 + \gamma$ -Fe)组织组成。

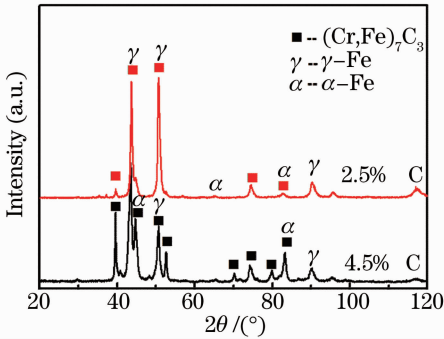


图 3 高碳铁基熔覆层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD of high C Fe-based laser claddings

谱中  $39.52^\circ, 44.66^\circ, 52.52^\circ$  以及  $83.26^\circ$  等峰位的衍射峰变得尖锐,说明其所对应的初生  $(Cr, Fe)_7C_3$  型碳化物晶粒尺寸与共晶  $(Cr, Fe)_7C_3$  型碳化物相比,有增大的趋势。在熔覆冷却过程中, $\gamma$ -Fe 部分转变成  $\alpha$ -Fe, 剩余以残余  $\gamma$ -Fe 的形式存在于组织中,缓冲了碳化物过多导致的脆性。

### 3.3 $M_7C_3$ 型碳化物形貌

对不同碳含量的铁基合金熔覆层中  $M_7C_3$  型碳化物形貌进行进一步观察,如图 4 所示。当熔覆层中碳含量为 2.5% 时,晶间  $M_7C_3$  型碳化物呈层片状或菊花状形貌,如图 4(a)所示。晶间  $M_7C_3$  型碳化物的存在提高了基体组织的强度,然而,其断续的网状结构会对熔覆层的整体硬度和耐磨性产生一定影响。当熔覆层中碳含量为 4.5% 时, $M_7C_3$  型碳化物首先从液相中析出,在热流密度的作用下,碳化物沿温度梯度方向生长,呈现针状、刀锋状或棒状形貌,如图 4(b)所示。初生  $M_7C_3$  型碳化物在熔覆层中起到了良好的支撑作用,有效减缓了磨粒对熔覆层的磨损。

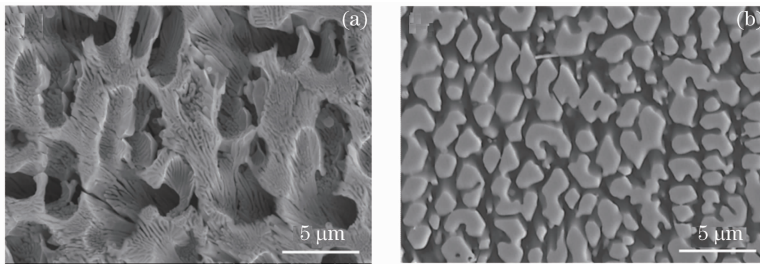


图 4 熔覆层中  $M_7C_3$  型碳化物形貌。(a) 2.5% C; (b) 4.5% C

Fig. 4 Morphology of  $M_7C_3$  carbide in laser claddings. (a) 2.5% C; (b) 4.5% C

对两种析出类型的  $M_7C_3$  型碳化物进行 EDS 分析,结果如表 2 所示。可以看出,初生  $M_7C_3$  型碳化物中 Cr 的原子百分比(28.66%)高于共晶  $M_7C_3$

型碳化物中 Cr 的原子百分比(17.64%),而 Fe 的原子百分比相比之下较低(32.90%)。在凝固初期, Cr 首先参与反应,固溶于  $\gamma$ -Fe 中或与 C 结合生成

(Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物。在凝固中后期,Cr 的浓度下降,导致共晶 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物中 Cr 含量降低。

表 2 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 碳化物 EDS 分析(原子数分数,%)

Elements	C	Cr	Mn	Fe	Si
Sample A	39.73	17.64	1.25	40.40	0.98
Sample B	36.64	28.66	1.23	32.90	0.58

### 3.4 熔覆层显微硬度

图 5 为高碳铁基合金熔覆层的显微硬度分布曲线。从图中可以看出,基体的显微硬度约为 185 HV,不同碳含量的高碳铁基合金熔覆层的显微硬度均明显高于基体的显微硬度。随着熔覆层中碳含量由 2.5% 增加至 4.5% 时,其平均显微硬度由 913.96 HV 上升至 1421.54 HV。不同厚度熔覆层的显微硬度差异主要是熔覆层组织中 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物和 γ-Fe 两相的硬度差异较大所致<sup>[14]</sup>。仔细观察还可以发现,融合线附近的显微硬度值略低于熔覆层的硬度,这主要因为基体对熔覆层具有一定的成分稀释以及靠近基体的熔覆层会出现较为粗大的外延生长树枝晶所致。对比两曲线,初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物的显微硬度明显高于共晶 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物的显微硬度。因此,具有该初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物的熔覆层耐磨性更好。

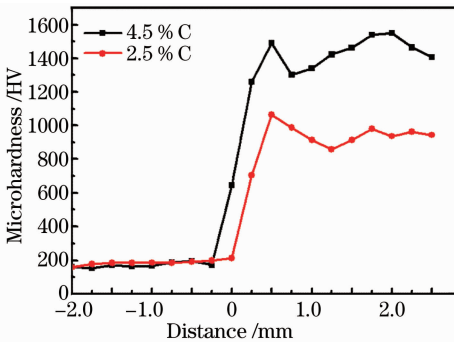
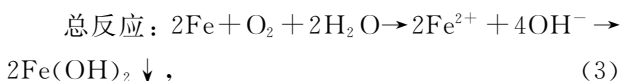
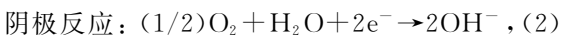
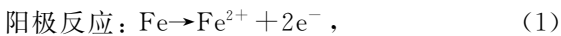


图 5 熔覆层硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness distribution of laser claddings

### 3.5 熔覆层的耐蚀性

图 6 为不同碳含量的高碳铁基合金熔覆层在质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液中的动电位极化曲线,其电化学参数列于表 3。一般而言,铁基合金在含氧中性溶液中的腐蚀反应如下<sup>[15]</sup>:



从图 6 可以看出,含碳量为 4.5% 的熔覆层的

腐蚀电位(-0.57 V)比含碳量为 2.5% 的熔覆层的腐蚀电位(-0.59 V)提高了 0.02 V,其腐蚀电流密度(1.95 μA/cm<sup>2</sup>)也有所降低,表明其耐蚀性要优于含碳量为 2.5% 的熔覆层。结合表 3 可以推断,Cr 含量较高的初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物有利于提升高碳铁基激光熔覆层的耐蚀性。同时,孤立均匀分布的初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物减少了因组织偏析造成的电偶腐蚀,从另一方面提高了熔覆层的耐蚀性。

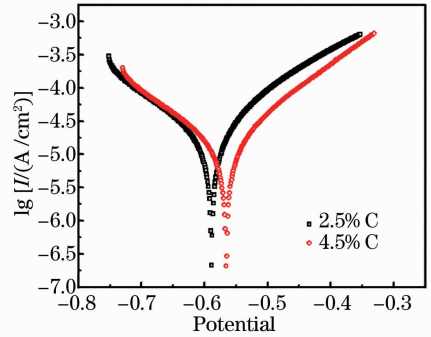


图 6 熔覆层动电位极化曲线

Fig. 6 Potentiodynamic curves of laser claddings

表 3 电化学参数

Table 3 Electrochemical parameters

Parameters	2.5% C	4.5% C
Corrosion current density / (μA/cm <sup>2</sup> )	1.97	1.95
Corrosion potential / V	-0.59	-0.57

## 4 结 论

1) 激光熔覆高碳铁基合金的显微组织均匀致密。当熔覆层中碳含量为 2.5% 时,其组织为胞状树枝晶;当熔覆层中碳含量为 4.5% 时,其组织为细小的等轴树枝晶。

2) 碳含量为 2.5% 的熔覆层组织主要由初生 γ-Fe 胞状树枝晶及晶间 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物组成;碳含量为 4.5% 的铁基合金组织主要为初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物及共晶(M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> + γ-Fe)。

3) 晶间 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物呈层片状或菊花状形貌;初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物呈针状、刀锋状或棒状形貌。初生 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物中 Cr 的原子数分数(28.66%)高于共晶 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型碳化物中 Cr 的原子数分数(17.64%)。

4) 随着激光熔覆高碳铁基合金中碳含量由 2.5% 增加到 4.5%,其平均显微硬度由 913.96 HV 增大到 1421.54 HV;同时,熔覆层耐蚀性有所加强。

## 参 考 文 献

- 1 A Zikin, I Hussainova, C Katsich, *et al.*. Advanced chromium carbide-based hardfacings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19-20): 4270-4278.
- 2 R Veinthal, P Kulu, J Pirso, *et al.*. Characterization and prediction of abrasive wear of powder composite materials[J]. *Wear*, 2009, 267(12): 2216-2222.
- 3 J J Coronado. Effect of  $(Fe, Cr)_7C_3$  carbide orientation on abrasion wear resistance and fracture toughness[J]. *Wear*, 2011, 270(3-4): 287-293.
- 4 Y F Zhou, Y L Yang, D Li, *et al.*. Effect of titanium content on microstructure and wear resistance of Fe-Cr-C hardfacing layers [J]. *Welding Journal*, 2012, 91(8): 229-235.
- 5 Xu Binshi, Dong Shiyun, Zhu Sheng, *et al.*. Prospects and developing of remanufacture forming technology[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2012, 48(15): 96-105.  
徐滨士, 董世运, 朱 胜, 等. 再制造成形技术发展及展望[J]. *机械工程学报*, 2012, 48(15): 96-105.
- 6 Wang Huaming, Zhang Lingyun, Li An, *et al.*. Rapid solidification laser processing and forming of advanced aeronautical metallic materials[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2004, 30(10): 962-967.  
王华明, 张凌云, 李 安, 等. 金属材料快速凝固激光加工与成形[J]. *北京航空航天大学学报*, 2004, 30(10): 962-967.
- 7 Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong, *et al.*. Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(6): 0603017.  
王彦芳, 栗 荔, 鲁青龙, 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 0603017.
- 8 Pei Yutao, Ouyang Jiahu, Lei Tingquan. Developments of laser clad composite coatings [J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 1994, (1): 73-79.  
裴宇韬, 欧阳家虎, 雷廷权. 激光熔覆复合涂层的研究进展[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 1994, (1): 73-79.
- 9 X H Zhi, J D Xing, H G Fu, *et al.*. Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(6-7): 857-860.
- 10 S D Carpenter, D Carpenter. X-ray diffraction study of  $M_7C_3$  carbide within a high chromium white iron[J]. *Materials Letters*, 2003, 57(28): 4456-4459.
- 11 Han Bin, Li Meiyang, Wang Yong. High-temperature oxidation properties of Fe-based alloy coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(8): 0803009.  
韩 彬, 李美艳, 王 勇. 激光熔覆铁基合金涂层的高温氧化性能[J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0803009.
- 12 Y F Zhou, Y L Yang, X W Qi, *et al.*. Influence of  $La_2O_3$  addition on microstructure and wear resistance of Fe-Cr-C cladding formed by arc surface welding [J]. *Journal of Rare Earths*, 2012, 30(10): 1069-1074.
- 13 W Kurz, D J Fisher. *Fundamentals of Solidification*[M]. (4th revised edition), Switzerland: Trans Tech Publication Ltd, 1998.
- 14 Y F Zhou, Y L Yang, Y W Jiang, *et al.*. Fe-24wt. % Cr-4. 1wt. % C hardfacing alloy: microstructure and carbide refinement mechanisms with ceria additive[J]. *Materials Characterization*, 2012, 72: 77-86.
- 15 C M Chang, C C Hsieh, C M Lin, *et al.*. Effect of carbon content on microstructure and corrosion behavior of hypereutectic Fe-Cr-C claddings[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(1): 241-246.

栏目编辑: 宋梅梅