

扫描速率对激光熔覆 Cu80Fe20 偏晶涂层组织与耐磨性能的影响

赵淑珍, 金剑波, 谢敏, 许永波, 戴晓琴, 周圣丰*

天津工业大学激光技术研究所, 天津 300387

摘要 采用激光熔覆技术制备了 Cu80Fe20 偏晶涂层,研究了扫描速率对液相分离特征以及偏晶涂层显微硬度、耐磨性能的影响。研究表明: Cu80Fe20 偏晶涂层内出现了分层现象,大量由体心立方结构 α -Fe、面心立方结构 γ -Fe 组成的富铁颗粒弥散分布于上层的面心立方 ϵ -Cu 基体内,大量面心立方 ϵ -Cu 富铜颗粒分布于下层的 α -Fe 基体内;随着激光扫描速率增大,激光熔池的冷却速率增大,富铁颗粒粒径逐渐减小,面密度逐渐增大,相邻富铁颗粒间的间距减小,富铁颗粒对铜基体的阴影保护效应增强,使得偏晶涂层的显微硬度与耐磨性能增加,且均优于黄铜。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 扫描速率; Cu-Fe 合金; 偏晶涂层; 液相分离; 冷却速率; 耐磨性能

中图分类号 TG115.5⁺8

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0302005

Effects of Scanning Speed on Microstructure and Wear Resistance of Cu80Fe20 Immiscible Coatings Prepared by Laser Cladding

Zhao Shuzhen, Jin Jianbo, Xie Min, Xu Yongbo, Dai Xiaoqin, Zhou Shengfeng*

Laser Technology Institute, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China

Abstract The Cu80Fe20 immiscible coating is fabricated by laser cladding technique and the effects of scanning speed on the liquid phase separation characteristics, microhardness and wear resistance of the immiscible coating are investigated. The research results indicate that the delamination phenomenon appears in the Cu80Fe20 immiscible coatings; a large amount of Fe-rich particles consist of body-centered-cubic (bcc) α -Fe, face-centered-cubic (fcc) γ -Fe are dispersed in the upper fcc ϵ -Cu matrix, and a large amount of ϵ -Cu Cu-rich particles are distributed in the lower α -Fe matrix. With the increase of the laser scanning speed, the cooling rate of the molten pool increases and the size of Fe-rich particles decreases, while the surface density of Fe-rich particles increases, the spacing of neighbouring Fe-rich particles decreases, and therefore the shadow protection effect of Fe-rich particles on the Cu-rich matrix is enhanced, leading to the improvement in microhardness and wear resistance of the immiscible coating, which are both higher than those of brass.

Key words laser technique; laser cladding; scanning speed; Cu-Fe alloy; immiscible coatings; liquid-phase separation; cooling rate; wear resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3380

1 引言

铜合金具有优良的导热、导电、延展性以及耐腐蚀性,常被用于制作发电机、电缆、开关装置、变压器、引线框架等^[1-5]。随着科学技术的发展,人们对铜合金零部件的性能提出了更高的要求,期望铜基合金

具有高的强度和耐磨性。与其他合金元素相比,铁具有成本低廉的优势,通过加入适量铁来改善铜合金硬度和耐磨性能的做法受到了研究者的广泛关注^[6-9]。

Cu-Fe 合金在过冷条件下能表现出一种明确的热力学趋势:液相不混溶。即,将 Cu-Fe 熔体过冷

收稿日期: 2018-09-19; 修回日期: 2018-11-24; 录用日期: 2018-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(51471084)、江西省杰出青年基金(20162BCB23039)、天津市自然科学基金京津冀专项(17JJCZDJC40500)

* E-mail: zhousf1228@163.com

至液相分离温度 T_{sep} 以下,进入亚稳态难混溶区间,单一熔体分解为不混溶的两相: L_1 (次生相合金熔体)和 L_2 (主体相合金熔体),从而易产生偏析,这一特性限制了其在工业领域中的广泛应用。这是因为 Cu-Fe 二元相图中具有几乎平缓的液相线,且拉乌尔定律表现为正偏移^[10-11]。为了克服这一难题,研究者提出了许多方法来制备均质的偏晶合金。例如:Li 等^[12]利用熔融净化技术成功制备了钴质量分数为 10%~80%的 Cu-Co 合金,并验证了液相分离现象是由过冷和冷却速率导致的;Curiotto 等^[13]利用铜模铸造法制备了 Co42Cu58 合金,并发现富钴颗粒尺寸随轴向冷却速率的减小而增大;Munitz 等^[11]利用电磁悬浮法制备了钴质量分数为 10%~65%的 Cu-Co 合金,并发现,当熔体过冷至液相分离温度以下时,单一熔体分解为两相,当 Co 的质量分数为 50%时,出现了分层结构和粗大枝晶结构;Wang 等^[14]在重力环境下,利用雾化法制备了具有核壳结构的 Cu-Fe 合金粉末,并发现核壳结构是由马兰戈尼效应引起的,当粉末表面到中心的温度梯度足够大时,即使在重力条件下也可形成核壳结构。

早期的研究表明^[11-14],影响 Cu-Fe 偏晶合金在凝固过程中液相分离的主要因素包括合金成分、过冷度、冷却速率与流动状态。其中,冷却速率是最主要的因素。与其他制备方法相比,快速凝固法的冷却速率可达到 $10^6 \sim 10^7$ K/s^[8],这一方法在制备均质偏晶合金时具有巨大的潜在优势。Nagase 等^[15]利用甩带法成功制备了两相非晶合金 Fe-Cu-Nb-B,由于多次液相分离,形成了大小各异的铜颗粒弥散分布于铁基非晶基体中的结构。Dai^[16]等采用激光-感应复合熔覆技术成功制备了 Fe-Cu-Cr-C 复合涂层,并发现,随着扫描速率增加,激光熔池温度降低,冷却速率增加,球状颗粒粒径减小。Dai^[8]等采用机械合金化和激光熔覆的方法制备了 Cu95Fe5 均质偏晶合金,并研究了它的结构特征、电化学性能以及磁学性能,但并未对 Cu-Fe 偏晶合金的耐磨性能进行表征,因此,本课题组拟通过增加 Fe 的含量来研究 Fe-Cu 合金的耐磨性能。采用激光熔覆技术在 A3 钢表面制备了 Cu80Fe20 偏晶涂层,研究了冷却速率对偏晶涂层微结构、富铁颗粒粒径以及耐磨性能的影响。

2 实验方法

实验采用尺寸为 100 mm×50 mm×10 mm 的 A3 钢作为基材。合金粉末由 12Cr1Mo1V 铁基合

金粉末和纯铜粉末(纯度 99.5%)按 1:4 的质量比混合而成,然后进行球磨均匀化处理,球磨时间与转速分别设置为 2 h 与 200 r/min。球磨介质为不锈钢球,且球料的质量比为 15:1。球磨结束后,将混合均匀的合金粉末置于 120 °C 的电阻炉内干燥 3 h,备用。

采用功率为 4 kW、波长为 920~1040 nm 的半导体激光器(TruDiode 4006)进行单道、多道熔覆实验,采用的工艺参数如下:激光功率为 1 kW,扫描速率分别为 8,10,12 mm/s(在这 3 种速率下制备的偏晶涂层试样分别记为 N1、N2、N3),光斑直径为 4 mm,送粉速率为 30 g/min,搭接率为 50%。为了防止偏晶涂层氧化,激光熔覆实验在氩气氛保护下进行。

采用由 5 g FeCl₃(质量分数为 99.9%)、5 mL HCl 溶液(质量分数为 37%)与 95 mL H₂O 配制的溶液作为腐蚀液,在常温下腐蚀偏晶涂层试样 16 s。然后采用配备有 X 射线能谱(EDS)分析仪的扫描电子显微镜(ZEISS Sigma 300)对偏晶涂层的显微组织进行分析,采用 D/MAX-2500 X 射线衍射仪表征偏晶涂层的物相,采用铜靶,管电压为 40 KV,管电流为 40 mA。

采用硬度仪(Vickers-1000)测试偏晶涂层和黄铜的显微硬度,加载载荷为 1.96 N,保载时间为 10 s。干滑动摩擦磨损实验采用环-块式摩擦磨损机(M-2000)进行,实验参数如下:载荷为 120 N,时间为 60 min,转速为 200 r/min。试样尺寸为 14 mm×8 mm×8 mm,对磨环的直径为 50 mm,对磨环的材质为 GCr15 钢,其硬度可达 60 HRC。摩擦磨损实验结束后,采用电子天平(BSA124S)称量试样的质量,进而计算试样的磨损量;采用扫描电子显微镜观察试样的磨屑和磨损表面形貌;采用白光干涉三维表面轮廓仪(Phase Shift MicroXAM-3D)测量磨痕的宽度和深度。摩擦磨损实验如图 1 所示。

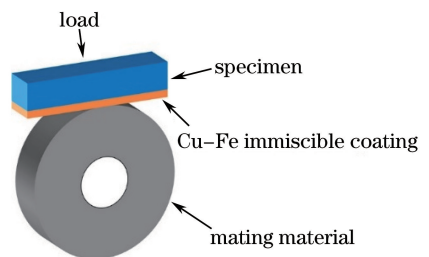


图 1 摩擦磨损测试示意图

Fig. 1 Schematic of friction and wear test

3 实验结果

3.1 偏晶涂层的几何尺寸

图 2 为不同扫描速率下制备的单道 Cu80Fe20 偏晶涂层的宏观形貌及几何尺寸,可知,偏晶涂层内出现了分层现象,而且随着扫描速率增加,上下两层结合面处逐渐由凹陷变为平坦。EDS 分析结果表明:富铁层位于偏晶涂层底部,富铜层位于偏晶涂层顶部。结合 Cu-Fe 二元相图^[17]分析分层的原因:Cu-Fe 二元合金是一类具有亚稳难混溶间隙合金,一旦合金体系过冷至液相难混溶温度以下,进入难混溶间隙,单一合金熔体将分解为两部分,即富铁溶体(L₁)和富铜溶体(L₂)。富铁熔体 L₁因与基材具有相似的化学成分而获得了良好的浸润性,其临界形核半径和形核能可描述为^[16]

$$r_c = \frac{2\gamma T_m}{L_m \Delta T}, \quad (1)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\gamma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2}, \quad (2)$$

式中: r_c 为临界形核半径; γ 为单位面积的表面能; T_m 为液相温度; L_m 为液固相转变的潜热; ΔT 为熔体的过冷度; ΔG_c 为临界形核能。由 Cu-Fe 二元合金相图可知,L₁相较于 L₂相具有大的过冷度,根据(1)式与(2)式可知,相对于 L₂相而言,L₁相具有较小的临界形核能,将优先形核。因此,富铁熔体 L₁

在熔池底部形核凝固,而富铜熔体 L₂则位于熔池顶部,从而形成了如图 2 所示的上下分层的结构。激光比能(E)是对激光工艺参数的一个综合评定指标,其计算公式为^[18]

$$E = P / (v \cdot D), \quad (3)$$

式中: P 为激光功率; v 为激光扫描速率; D 为光斑直径。当扫描速率分别为 8,10,12 mm/s 时,对应的激光比能分别为 $E_1 = 31.25 \text{ J/mm}^2$, $E_2 = 25 \text{ J/mm}^2$, $E_3 = 20.83 \text{ J/mm}^2$ 。由图 2 可知:当扫描速率为 8 mm/s 时,偏晶涂层的宽度及高度分别为 $(3.1 \pm 0.093) \text{ mm}$ 与 $(0.73 \pm 0.037) \text{ mm}$;当扫描速率为 10 mm/s 时,偏晶涂层的宽度及高度分别为 $(2.9 \pm 0.12) \text{ mm}$ 与 $(0.61 \pm 0.031) \text{ mm}$;当扫描速率增大到 12 mm/s 时,偏晶涂层的宽度及高度减小为 $(2.8 \pm 0.14) \text{ mm}$ 与 $(0.56 \pm 0.028) \text{ mm}$ 。这是因为随着扫描速率的增加,输入的激光热量减小,单位时间内可以熔化的熔覆粉末减少,从而导致偏晶涂层的宽度与高度明显减小。将稀释率定义为最大熔深与最大熔深、偏晶涂层高度之和最大值的比值^[19]。当扫描速率从 8 mm/s 增加到 12 mm/s 时,偏晶涂层的稀释率由 8.9% 降到 4.25%,这表明,扫描速率越大,激光辐照时间越短,粉末吸收的热量越少,传递到基材的热量也越少,从而导致基材熔化区减小,故稀释率随之降低。

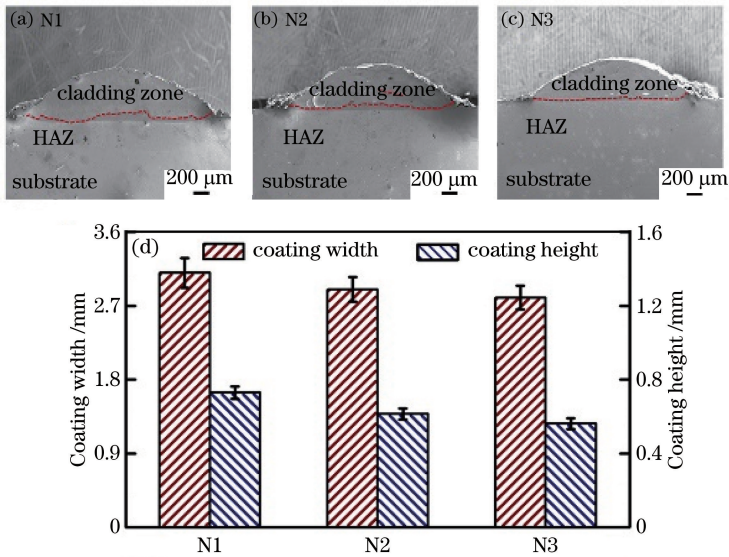


图 2 偏晶涂层的形貌及几何尺寸。(a)~(c)形貌;(d)尺寸

Fig. 2 Morphology and geometrical characteristics of immiscible coatings.

(a)~(c) Morphology; (d) geometrical characteristics

3.2 X 射线衍射结果分析

图 3 为不同扫描速率下制备的 Cu80Fe20 偏晶

涂层的 X 射线衍射(XRD)图谱,可知:偏晶涂层的相主要为 ϵ -Cu, α -Fe 与 γ -Fe; ϵ -Cu 与 γ -Fe 重合的衍

射峰(111)、(200)与(220)对应的衍射角分别为43.18°、44.47°与50.25°;体心立方 α -Fe衍射峰(110)的强度较弱,且基本与面心立方的 ϵ -Cu重合。这是因为在平衡条件下,铜和铁难以互溶,但在激光熔覆非平衡条件下,铜原子与铁原子之间能够发生相互扩散,导致铁原子在铜基体中的固溶度大幅增加,几乎完全形成了过饱和面心立方固溶体,使得 ϵ -Cu的衍射峰展宽, α -Fe峰发生一定程度的偏移^[20]。通过对比3个扫描速率下制备的偏晶涂层的衍射峰可知,扫描速率对偏晶涂层的物相组成并无显著影响。

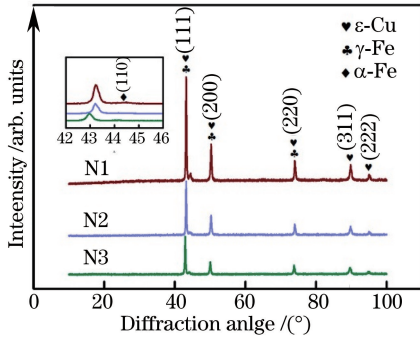


图3 偏晶涂层的XRD谱

Fig. 3 XRD patterns of immiscible coatings

3.3 显微结构

图4(a)~(c)为不同扫描速率下制备的Cu80Fe20偏晶涂层的底部形貌,可知,在富铁层内的富铁基体以树枝晶的形式生长,分别对应图中的I、II、III区。结合EDS分析结果可知,树枝晶的主要成分为铁,且含有大量的铬、铜(表明树枝晶为 α -Fe与 γ -Fe),且含有过饱和铜。此外,由图4(a)~(c)可知:大量直径约为4 μ m的富铜颗粒分布在富铁枝晶间;在富铜层内,灰色富铁颗粒弥散地分布于白色的富铜基体内,表明在激光熔覆过程中发生了典型的液相分离^[16-23];随着扫描速率增加,富铜颗粒的直径减小;随着距偏晶涂层/基材界面距离增加,液相分离的特征越来越明显。在上层的富铜层内,沿偏晶涂层底部到顶部分为下、中、上3个区域,对富铁颗粒的粒径及面密度进行定量分析,结果如图4(d)~(f)所示,可知:当扫描速率为8 mm/s时,偏晶涂层底部富铁颗粒的平均粒径为(7.4 \pm 0.370) μ m,随着距偏晶涂层-基材界面距离增加,富铁颗粒的平均粒径可增加至(7.7 \pm 0.385) μ m,呈现出平均粒径由偏晶涂层底部到上部逐渐增大的趋势;当扫描速率为10 mm/s时,富铁颗粒粒径从偏晶涂层底部的(6.1 \pm 0.301) μ m增加到顶部的(6.9 \pm 0.345) μ m;当扫描速率增大到12 mm/s时,

富铁颗粒的粒径也呈现出相似的特征,从底部的(4.8 \pm 0.240) μ m增加到顶部的(6.1 \pm 0.290) μ m。这是因为富铁颗粒在马兰戈尼运动和斯托克斯运动的共同作用下,始终保持向上的运动趋势。相邻的富铁颗粒间会相互碰撞、合并为较大的富铁颗粒,而且富铁颗粒的粒径越大,马兰戈尼运动的速率越大。因此,粒径较大的富铁颗粒更易于分布在偏晶涂层的中上部。此外,由图4(g)~(i)可以看出:在不同的扫描速率下,从偏晶涂层底部到中部,富铁颗粒的分布密度也逐渐增大,即液相分离特征越来越明显,而接近于偏晶涂层顶部时,随着富铁颗粒粒径进一步增加,对应的面密度会相应减小;随着扫描速率增加,富铁颗粒的粒径进一步变小,如图4(i)所示。这主要是由激光热量输入和冷却速率不同造成的。根据高斯热源模型,熔池的温度曲线可描述为^[16,24]

$$T = T_0 + \frac{\alpha P}{\pi^{1.5} k r} \int_0^{\infty} \frac{1}{1+s^2} \times \exp\left\{-\frac{s^2}{1+s^2} \left[\left(\frac{x}{r} - \frac{\rho c v r}{4ks^2} \right)^2 + \left(\frac{y}{r} \right)^2 \right] - s^2 \left(\frac{z}{r} \right)^2 \right\} ds, \quad (4)$$

式中: T_0 为环境温度; α 为基材A3钢的吸收系数; k 为热导率; r 为激光束光斑半径; ρ 为密度; c 为比热容。同时,冷却速率可近似描述为^[24]

$$R = \frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dx} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial T}{\partial x} v = G_x v, \quad (5)$$

式中: G_x 为温度梯度。在本实验中, T_0 取298 K, α 取0.65, k 取36 W/(m·K), ρ 取7.85 $\times 10^{-3}$ kg/m³, c 取561 J/(kg·K)。

由图5可知:当扫描速率为8 mm/s时,熔池内的平均温度和温度梯度分别为1.466 $\times 10^3$ K和0.984 $\times 10^6$ K/m,冷却速率为0.789 $\times 10^4$ K/s;当扫描速率增大至10 mm/s时,熔池内部的平均温度和温度梯度分别为1.356 $\times 10^3$ K和0.968 $\times 10^6$ K/m,冷却速率为0.970 $\times 10^4$ K/s;当扫描速率为12 mm/s时,熔池内部的平均温度和温度梯度分别为1.266 $\times 10^3$ K和0.953 $\times 10^6$ K/m,冷却速率为1.146 $\times 10^4$ K/s。可见,随着扫描速率增加,熔池温度及温度梯度减小,而冷却速率则呈增加的趋势。在富铜层内,富铁颗粒的粒径随扫描速率的增加而降低,这是因为:1)低的扫描速率使激光束的停留时间较长,有较高的热输入,从而促进了富铁颗粒的长大;2)随着扫描速率增加,冷却速率增加,富铁液滴的凝固速率加快,导致富铁颗粒的生长受到抑制。因此,富铁颗粒的粒径随扫描速率增加而减小,而富

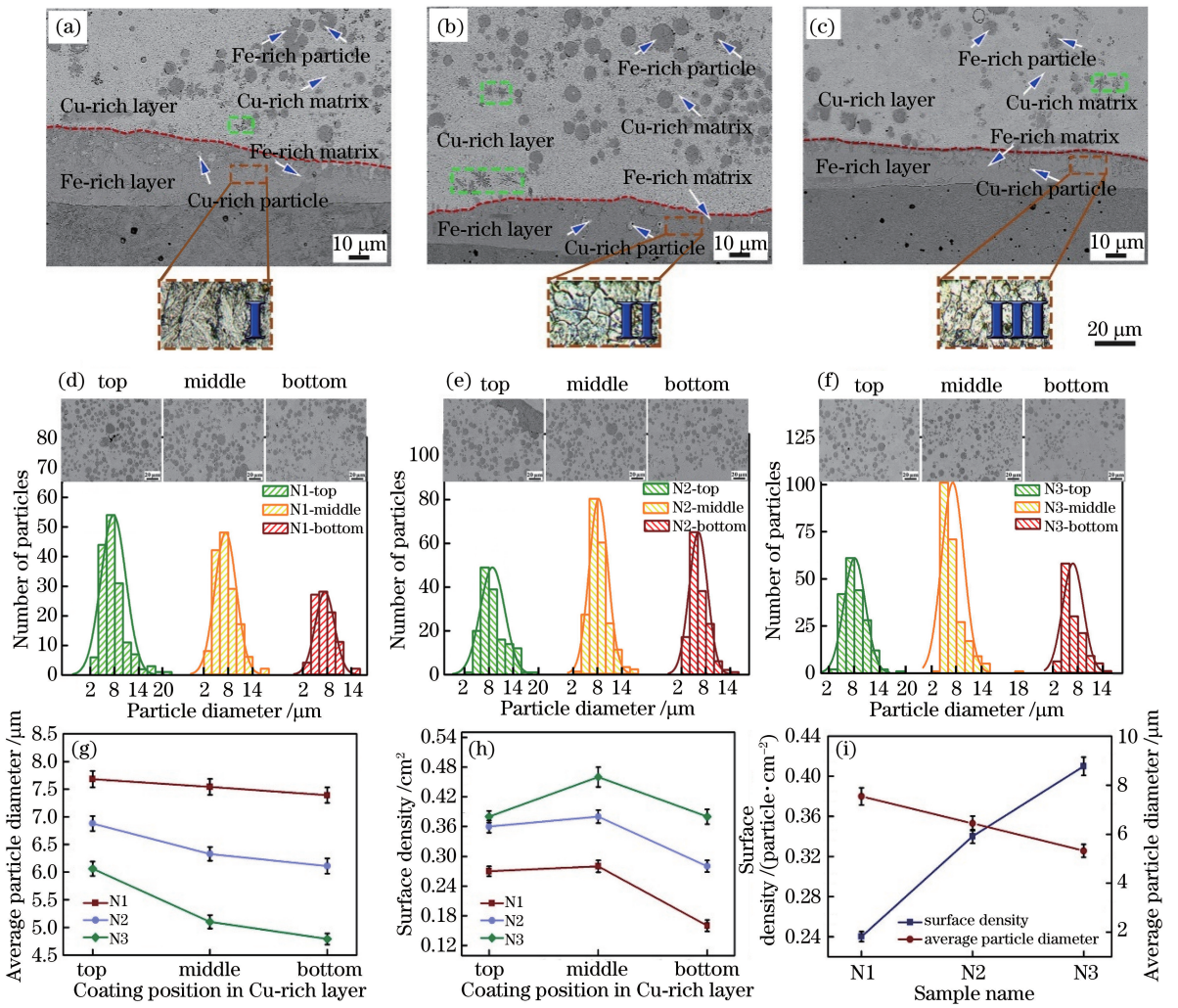


图 4 偏晶涂层的底部形貌及定量分析结果。(a) N1 的底部形貌;(b) N2 的底部形貌;(c) N3 的底部形貌;(d) N1 中富铁颗粒的粒径分布;(e) N2 中富铁颗粒的粒径分布;(f) N3 中富铁颗粒的粒径分布;(g)富铁颗粒的粒径;(h)富铁颗粒的面密度;(i)富铁颗粒的平均粒径及面密度

Fig. 4 Morphology in bottom of immiscible coatings and quantitative analysis results of immiscible coatings. (a) Morphology in bottom of N1; (b) morphology in bottom of N2; (c) morphology in bottom of N3; (d) size distribution of Fe-rich particles in N1; (e) size distribution of Fe-rich particles in N2; (f) size distribution of Fe-rich particles in N3; (g) size of Fe-rich particles; (h) surface density of Fe-rich particles; (i) average particles size and surface density of Fe-rich particles

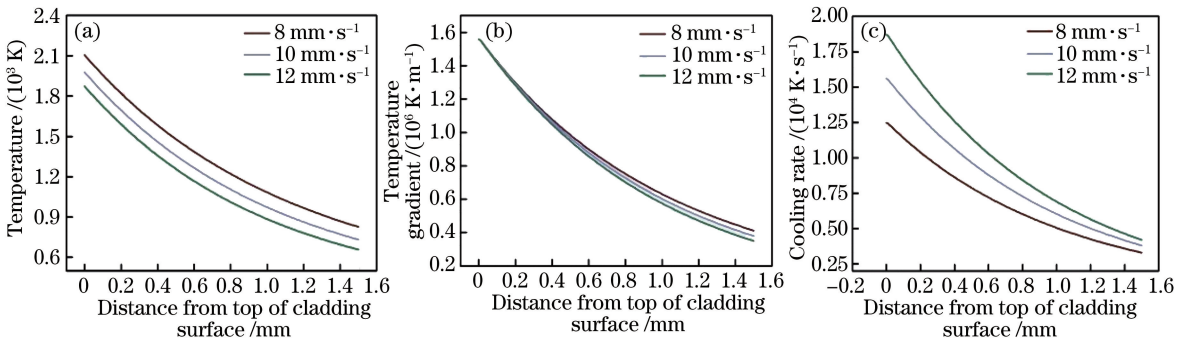


图 5 不同扫描速率下激光熔池的性质。(a)温度;(b)温度梯度;(c)冷却速率

Fig. 5 Properties of laser molten pool at different scanning speeds. (a) Temperature profiles; (b) temperature gradient profiles; (c) cooling rate profiles

铁颗粒的面密度则随扫描速率的增加而增加(由 0.24、0.34 增加到 0.41),弥散分布的富铁颗粒对铜基体起到了弥散强化的作用。

3.4 显微硬度

图 6 为不同扫描速率下制备的 Cu80Fe20 偏晶涂层的显微硬度分布曲线,可知:基材、热影响区、富铁层与富铜层的硬度呈阶梯状分布,富铁层的硬度最高,界面结合区次之,热影响区的硬度稍高于基材。随着扫描速率由 8 mm/s 增加到 12 mm/s,偏晶涂层的硬度由 (155.62 ± 6.78) HV 增加到 (181.31 ± 8.06) HV。这主要是因为,随着扫描速率增加,富铜区内富铁颗粒的粒径减小,富铁颗粒的面密度增加,弥散分布的富铁颗粒对富铜基体起到了更好的弥散强化作用。此外,铁固溶于铜基体内,与铜形成了过饱和固溶体,对铜基体也产生了良好的固溶强化效应,因而使其硬度得以提高。此外,当扫描速率为 12 mm/s 时,在富铜层顶部出现了较大的硬度 (353 ± 9.81) HV,该值远高于黄铜的硬度 (135 ± 6.75) HV,这是因为此区域富集了大量的富铁颗粒,这将有利于提高偏晶涂层的耐磨性能。

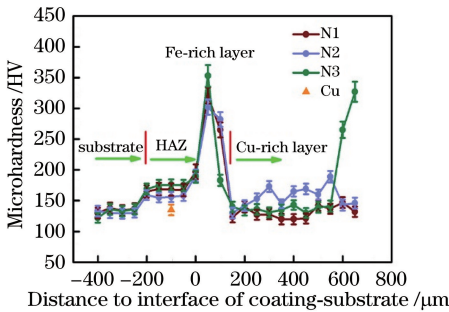
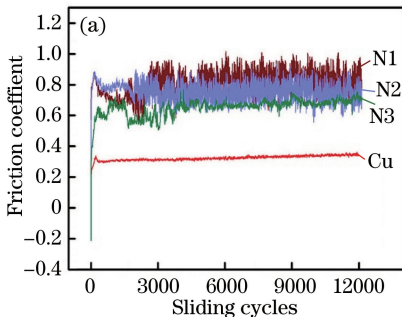


图 6 偏晶涂层的硬度分布

Fig. 6 Microhardness of immiscible coatings

3.5 耐磨性能

图 7(a)为不同扫描速率下制备的 Cu80Fe20 偏晶涂层的摩擦因数,可知:在磨损初始阶段,摩擦因



数上下波动,称为磨合磨损阶段,是由试样与对磨环不完全啮合引起的;偏晶涂层的摩擦因数均大于黄铜,这主要是由均匀分布于偏晶涂层内部的富铁颗粒引起的。一方面,富铁颗粒的硬度远大于富铜基体;另一方面,富铁颗粒与富铜基体的结合力较强,不易从富铜基体内脱落,在与对磨环磨损过程中,增加了运动阻力,导致摩擦因数增加^[25-27]。由图 7(b)可知,随着扫描速率增大,偏晶涂层的耐磨性提高,且相较于黄铜得到了大幅提高,表明均匀分布于富铜基体中的富铁颗粒可以提高铜基体的硬度,改善其耐磨性能。磨损率的测试结果与磨损质量的分析结果保持一致。

图 8(a)~(d)为不同扫描速率下制备的 Cu80Fe20 偏晶涂层及黄铜的磨损形貌,可知:偏晶涂层与黄铜磨损后的特征主要为塑形变形、局部剥落坑以及磨粒磨损产生的犁沟;随着扫描速率由 8 mm/s 增加到 12 mm/s,犁沟的平均宽度由 (43.82 ± 2.19) μm 减小到 (27.46 ± 1.37) μm ,均小于黄铜表面的犁沟宽度 (93.24 ± 4.67) μm 。显然,随着扫描速率增加,偏晶涂层的耐磨性提高,相对于黄铜而言,耐磨性得到了极大改善。图 8(e)~(h)是不同扫描速率下制备的 Cu80Fe20 偏晶涂层及黄铜磨损后的磨屑形貌,可知:偏晶涂层的磨屑主要是黏着磨损产生的小块状磨屑以及由于摩擦副间挤压、磨削效应产生的颗粒状磨屑;黄铜产生的磨屑则以片状形式存在^[28-30]。根据 EDS 分析(表 1)可知,对于不同扫描速率下制备的偏晶涂层的磨损面及磨屑,铁和氧元素的含量略大于其他元素。一方面,铁元素来源于对磨环;另一方面,偏晶涂层中的富铁颗粒在磨损过程中由于摩擦生热,导致铁与空气中的氧反应形成氧化物,这也表明磨损过程存在氧化磨损。黄铜磨损面与磨屑中氧元素(图 8(d)中的 D 点,图 8(h)中的 H 点)的存在表明磨损过程中产生了氧化磨损。

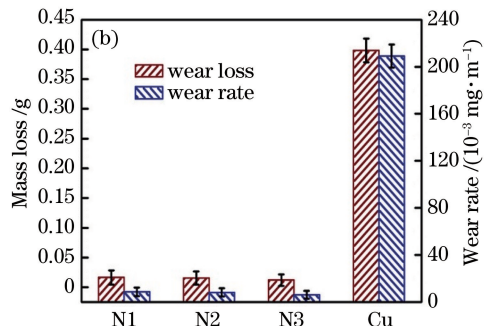


图 7 偏晶涂层与黄铜的摩擦磨损性能。(a)摩擦因数; (b)磨损质量及磨损率

Fig. 7 Friction and wear properties of immiscible coatings and brass. (a) Friction coefficient; (b) wear loss and wear rate

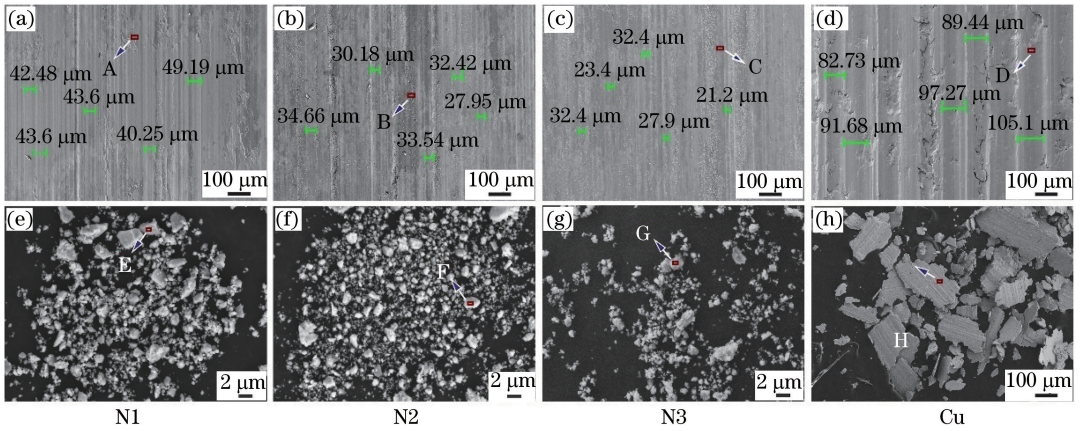


图 8 偏晶涂层与黄铜的磨损形貌及磨屑形貌。
Fig. 8 Worn morphology and worn debris morphology of immiscible coatings and brass.

(a)-(d) Worn morphology; (e)-(h) worn debris morphology

表 1 偏晶涂层与黄铜磨损面及磨屑的 EDS 分析结果
Table 1 EDS results of worn surface and worn debris of immiscible coatings and brass

Position	Mass fraction of elements / %			
	O	Cr	Fe	Cu
A	28.52	6.31	46.04	19.13
B	29.36	6.59	45.50	18.54
C	15.70	8.74	62.51	13.05
D	10.80	—	—	89.20
E	38.31	6.57	50.43	4.70
F	36.82	6.62	49.30	7.26
G	29.82	6.65	53.56	9.97
H	8.86	—	—	91.14

在磨损初期,偏晶涂层与对磨环相互接触,微观上表现为微凸体与微凸体的接触,两个微凸体较尖锐,在干摩擦过程中会产生相对运动^[28]。对磨环的硬度可达到 60 HRC,可对偏晶涂层产生挤压、磨削作用。首先,富铜基体由于黏着磨损而从偏晶涂层表面以片状的形式剥落,随后富铁颗粒暴露出来,对富铜基体产生阴影保护效应,阻止对磨环对偏晶涂层表面的进一步磨削。随着磨损的进行,富铁颗粒与富铜基体的结合力因对磨环的持续挤压作用而变弱,使其易于从富铜基体内剥落,富铁颗粒剥落的同时伴随着富铜基体的部分剥落,一部分作为磨屑,另一部分残留于摩擦副间,对磨损面产生磨粒磨损。随着磨损的进一步进行,摩擦生热导致氧化磨损的产生。因此,偏晶涂层的磨损机制主要为黏着磨损、磨粒磨损以及氧化磨损。但是,黄铜的硬度比对磨环软,在磨损过程中对磨环对黄铜表面产生强烈的磨削作用,导致磨损表面发生严重的塑形变形以及大量铜屑持续剥落。黄铜的磨损机制主要为黏着磨

损和氧化磨损。此外,从图 9 可知,扫描速率分别为 8,10,12 mm/s 时制备的偏晶涂层的磨损高度分别为 (140 ± 5.60) , (97 ± 4.85) , (44.2 ± 2.21) μm ,磨损宽度分别为 (5.50 ± 0.28) , (4.89 ± 0.25) , (1.55 ± 0.10) mm,均小于黄铜的磨损高度 (400 ± 9.80) μm 及磨损宽度 (11 ± 0.44) mm,进一步证实了偏晶涂层较黄铜耐磨性得到了显著提高,且偏晶涂层的耐磨性能随着扫描速率的增加而增强。这主要是因为弥散分布的富铁颗粒对铜基体产生了阴影保护效应,随着扫描速率增加,富铁颗粒的平均粒径减小,富铁颗粒间的平均间距减小,面密度增加,导致富铁颗粒对铜基体的阴影保护效应区域扩大,从而使得偏晶涂层的耐磨性能大大提高^[31]。

4 结 论

采用激光熔覆技术制备了 Cu₈₀Fe₂₀ 偏晶涂层,偏晶涂层内部出现了分层现象,富铁颗粒弥散分布于上层的富铜基体内,富铜颗粒弥散分布于下层的富铁基体内。随着激光扫描速率由 8 mm/s 增加到 12 mm/s,富铁颗粒的平均粒径由 (7.54 ± 0.302) μm 减小到 (5.32 ± 0.213) μm ,面密度由 0.24 增加到 0.41,颗粒间距的减小使得富铁颗粒对铜基体的阴影保护效应增强。此外,随着扫描速率由 8 mm/s 增加到 12 mm/s,偏晶涂层的平均硬度由 (155.62 ± 6.78) HV 增加到 (181.31 ± 8.06) HV,且均高于黄铜的硬度值(黄铜的硬度为 (135 ± 6.75) HV),其对应的磨损高度、磨损宽度分别由 (140 ± 5.60) μm 与 (5.50 ± 0.28) mm 降为 (44.2 ± 2.21) μm 与 (1.55 ± 0.10) mm,且均小于黄铜的磨损高度和磨损宽度(黄铜的磨损高度和磨损宽度分

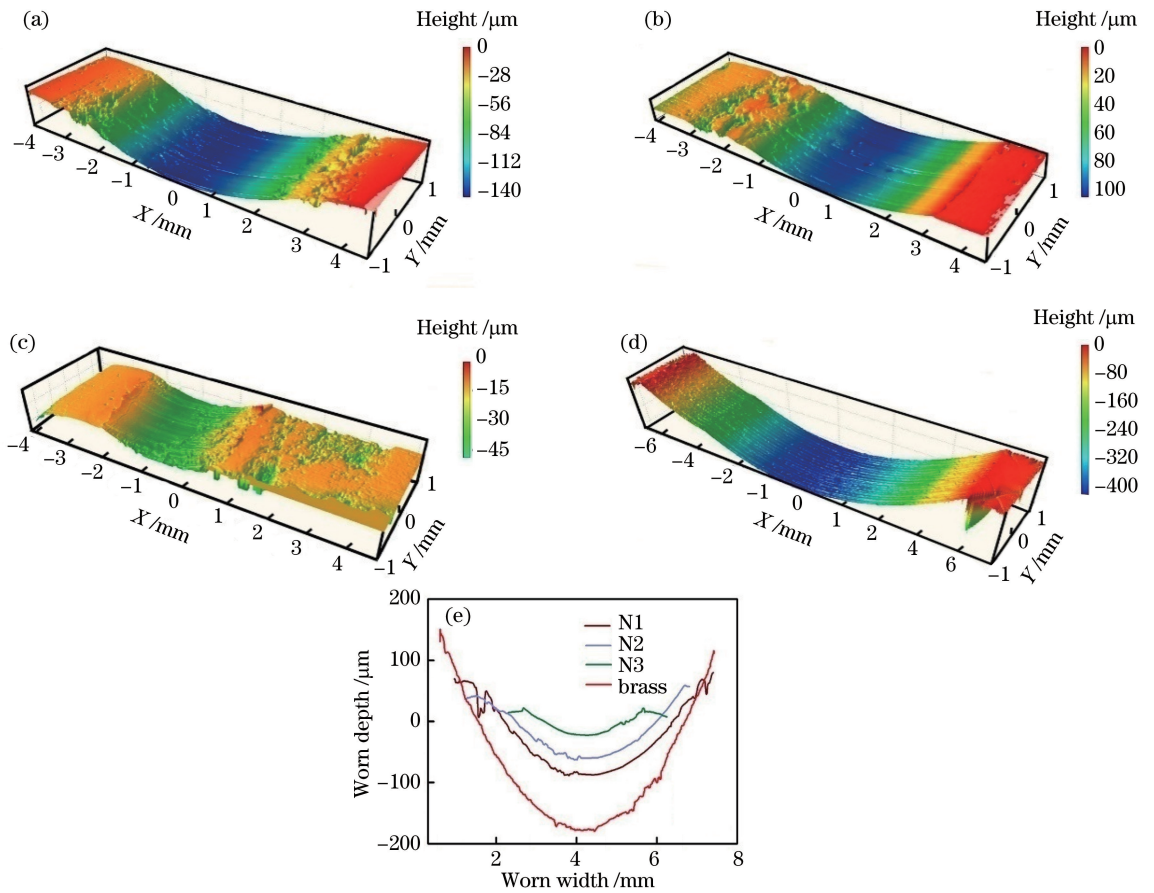


图9 偏晶涂层与黄铜的磨损实验结果。(a) N1,三维轮廓;(b) N2,三维轮廓;(c) N3,三维轮廓;(d)黄铜,三维轮廓;(e)磨损曲线

Fig. 9 Wear test results of immiscible coatings and brass. (a) N1, three-dimensional profile; (b) N2, three-dimensional profile; (c) N3, three-dimensional profile; (d) brass, three-dimensional profile; (e) wear curves

别为 $(400 \pm 9.80) \mu\text{m}$ 和 $(11 \pm 0.44) \text{mm}$ 。激光熔覆Cu80Fe20偏晶涂层的耐磨性能相对于黄铜得到较大提高。

参 考 文 献

[1] Fang Z C. Present status of heat resistant and electrical conductive copper alloys[J]. Development and Application of Materials, 1997, 12(4): 27-31.
方正春. 耐热和导电铜合金发展现状[J]. 材料开发与应用, 1997, 12(4): 27-31.

[2] Rawson A, Kisi E, Sugo H, *et al.* Effective conductivity of Cu-Fe and Sn-Al miscibility gap alloys [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, 77: 395-405.

[3] Zhang S L, Yin Z M. High-strength and high-conductivity copper alloys: designing considerations and their application[J]. Materials Review, 2003, 17(11): 26-29.
张生龙, 尹志民. 高强高导铜合金设计思路及其应用[J]. 材料导报, 2003, 17(11): 26-29.

[4] Tenwick M J, Davies H A. Enhanced strength in high conductivity copper alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1988, 98: 543-546.

[5] Yuan F S, Zhong H Y. Research status and development trend of lead frame copper alloy materials [J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2015, 36(2): 36-38.
袁孚胜, 钟海燕. 引线框架铜合金材料的研究现状及发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究, 2015, 36(2): 36-38.

[6] Zhou S F, Wu C, Zhang T Y, *et al.* Carbon nanotube- and Fe_p -reinforced copper-matrix composites by laser induction hybrid rapid cladding [J]. Scripta Materialia, 2014, 76: 25-28.

[7] Zhou S F, Lei J B, Xiong Z, *et al.* Synthesis of $\text{Fe}_p/\text{Cu-Cu}_p/\text{Fe}$ duplex composite coatings by laser cladding[J]. Materials & Design, 2016, 97: 431-436.

[8] Dai X Q, Xie M, Zhou S F, *et al.* Formation mechanism and improved properties of Cu95Fe5 homogeneous immiscible composite coating by the

- combination of mechanical alloying and laser cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 740: 194-202.
- [9] Dong J, Chen S Y, Liu D L, *et al.* Structure and mechanism of Co-based alloy coating with laser inducing *in-situ* synthesis on the surface of copper alloy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(5): 1302-1307.
董江, 陈岁元, 刘大亮, 等. 铜合金表面激光原位制备钴基金属涂层的结构与机制[J]. *中国激光*, 2009, 36(5): 1302-1307.
- [10] Abbas S F, Kim T S. Effect of lattice strain on the electrical conductivity of rapidly solidified copper-iron metastable alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732: 129-135.
- [11] Munitz A, Abbaschian R. Microstructure of Cu-Co alloys solidified at various supercoolings [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27(12): 4049-4059.
- [12] Li D, Robinson M B, Rathz T J, *et al.* Direct determination of the metastable liquid miscibility gap in undercooled Cu-Co alloys[J]. *Materials Letters*, 1998, 36(1/2/3/4): 152-156.
- [13] Curiotto S, Pryds N H, Johnson E, *et al.* Effect of cooling rate on the solidification of Cu58Co42 [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 449/450/451: 644-648.
- [14] Wang C P. Formation of immiscible alloy powders with egg-type microstructure[J]. *Science*, 2002, 297(5583): 990-993.
- [15] Nagase T, Suzuki M, Tanaka T. Formation of amorphous phase with crystalline globules in Fe-Cu-Nb-B immiscible alloys [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 619: 267-274.
- [16] Dai X Q, Zhou S F, Wang M F, *et al.* Microstructure evolution of phase separated Fe-Cu-Cr-C composite coatings by laser induction hybrid cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 324: 518-525.
- [17] Liu S C, Jie J C, Guo Z K, *et al.* Solidification microstructure evolution and its corresponding mechanism of metastable immiscible Cu80Fe20 alloy with different cooling conditions [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 99-106.
- [18] Jiao X Y, Wang J, Wang C M, *et al.* Effect of laser scanning speed on microstructure and wear properties of T15M cladding coating fabricated by laser cladding technology [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2018, 110: 163-171.
- [19] Wang X Y, Zhou S F, Dai X Q, *et al.* Evaluation and mechanisms on heat damage of WC particles in Ni60/WC composite coatings by laser induction hybrid cladding [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2017, 64: 234-241.
- [20] Xie M, Dai X Q, Zhao S Z, *et al.* Phase separated characteristics and properties of self-assembled Cu92Fe8 immiscible composite coating by laser cladding [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(7): 0702010.
谢敏, 戴晓琴, 赵淑珍, 等. 激光熔覆自组装 Cu92Fe8 偏晶复合涂层的相分离特征与性能[J]. *中国激光*, 2018, 45(7): 0702010.
- [21] Dai X Q, Zhou S F, Wang M F, *et al.* Effect of substrate types on the microstructure and properties of Cu65Fe35 composite coatings by laser induction hybrid cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 722: 173-182.
- [22] Dai X Q, Xie M, Zhou S F, *et al.* Formation and properties of a self-assembled Cu-Fe-Ni-Cr-Si immiscible composite by laser induction hybrid cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 910-917.
- [23] Zhou S F, Dai X Q, Xie M, *et al.* Phase separation and properties of Cu-Fe-Cr-Si-C immiscible nanocomposite by laser induction hybrid cladding [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 741: 482-488.
- [24] Zeng D W, Xie C S, Wang M Q. *In situ* synthesis and characterization of Fe_p/Cu composite coating on SAE 1045 carbon steel by laser cladding [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 344(1/2): 357-364.
- [25] Kök M, Özdin K. Wear resistance of aluminium alloy and its composites reinforced by Al₂O₃ particles [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2007, 183(2/3): 301-309.
- [26] Lei J B, Shi C, Zhou S F, *et al.* Enhanced corrosion and wear resistance properties of carbon fiber reinforced Ni-based composite coating by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 334: 274-285.
- [27] Zhou S F, Lei J B, Dai X Q, *et al.* A comparative study of the structure and wear resistance of NiCrBSi/50 wt. % WC composite coatings by laser cladding and laser induction hybrid cladding [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 60: 17-27.
- [28] Kumar S, Panwar R S, Pandey O P. Effect of dual reinforced ceramic particles on high temperature tribological properties of aluminum composites [J]. *Ceramics International*, 2013, 39(6): 6333-6342.

- [29] Kumar S, Sharma V, Panwar R S, *et al.* Wear behavior of dual particle size (DPS) zircon sand reinforced aluminum alloy [J]. Tribology Letters, 2012, 47(2): 231-251.
- [30] Sharma V, Kumar S, Panwar R S, *et al.* Microstructural and wear behavior of dual reinforced particle (DRP) aluminum alloy composite [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(18): 6633-6646.
- [31] Zeng X Y. Behavior of ceramic phase in laser cladding cermet composite layer [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 1993.
曾晓雁. 激光熔覆金属陶瓷复合层中陶瓷相的行为研究[D]. 武汉: 华中理工大学, 1993.