doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.04.012

激光与电子束熔覆(Cr,Fe)₇C₃ 复合层组织及 耐磨性对比 *

陆斌锋1,唐普洪1,芦凤桂2,唐新华2

(1. 嘉兴职业技术学院 机电与汽车分院, 浙江 嘉兴 314036; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘 要:以 Fe/Cr/C 粉末为添加粉末,采用 CO₂ 激光扫描和电子束扫描在 903 钢表面原位合成(Cr,Fe)₇C₃ 表面复合层。对两种熔覆层进行金相分析、扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析对比。结果表明:电子束熔覆层的组织均匀性较好,表层有大量(Cr,Fe)₇C₃ 初生碳化物,底部则为初生奥氏体枝状晶和(Cr,Fe)₇C₃/ γ -Fe共晶组织。基于电子束扫描时束流可变的工艺特点,实际应用时容易制备可控组织梯度的熔覆层。激光熔覆层也具有一定的组织梯度,但其组织均匀性较差,表层主要有 γ -Fe 枝状晶和(Cr,Fe)₇C₃/ γ -Fe 共晶组织及马氏体组织,底部则主要为马氏体组织。两种熔覆层的显微硬度体现了其中碳化物的数量及分布,电子束熔覆层碳化物含量较高,其显微硬度也较大。低应力磨损状态下,电子束熔覆层和激光熔覆层的相对耐磨性分别是基材的 10.5 倍和 4.3 倍。

关键词:表面复合层;激光熔覆;电子束熔覆;碳化物

中图分类号: TG174.44; TG115.58 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)04-0076-06

Comparison of Microstructure and Wear Resistance of (Cr,Fe)₇C₃ Composite Layers Synthesized by Laser Scanning and Electron Beam Scanning

LU Bin-feng¹, TANG Pu-hong¹, LU Feng-gui², TANG Xin-hua²

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Jiaxing Vocational Technical College, Jiaxing 314036, Zhejiang; 2. College of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract: $(Cr,Fe)_7C_3$ composite layers were synthesized with Fe/Cr/C powder additives on low carbon steel by CO_2 laser scanning and electron beam scanning. Both composite layers were analyzed with optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) analysis. The structure of the electron beam cladding layer shows good uniformity, and there are large amounts of primary $(Cr,Fe)_7C_3$ carbides in the upper surface layer. The structure in the bottom layer is mainly austenitic dendrites and eutectic $(Cr,Fe)_7C_3/\gamma$ -Fe. Due to the changeability of beam current in the electron beam processing, it's convenient to synthesize the composite layer with gradual change microstructure. The structure of the laser cladding layer also changes from the upper surface to the bottom, however, shows poor uniformity. The structure in the upper surface is mainly γ -Fe dendrite, eutectic $(Cr,Fe)_7C_3/\gamma$ -Fe, and martensite. The structure in the bottom layer is mainly martensite. Microhardness of the two cladding reflects the amount and distribution of carbides. Electron beam cladding layer shows higher microhardness due to high carbides amount. Under low stress abrasion condition, the relative wear resistance of the electron beam cladding layer and laser cladding layer is 10. 5 times and 4. 3 times of the substrate, respectively.

Key words: surface composite layers; laser cladding; electron beam cladding; carbides

收稿日期: 2014-04-09; **修回日期**: 2014-05-28; **基金项目**: * 嘉兴市科技计划项目(2013AY11024)

作者简介: 陆斌锋(1980-), 男(汉), 浙江平湖人, 讲师, 博士; 研究方向: 材料表面改性

0 引 言

低碳钢以其相对低廉的价格和易于加工成 型的特点成为应用最广泛的钢铁材料。但其较 低的强度和硬度导致其耐磨性能不佳。低碳钢 经过传统的渗碳、渗氮和碳氮共渗处理可以显著 增强其表面性能。表面合金化技术可以进一步 提高低碳钢的表面性能。跟传统的表面改性技 术相比,高能束(主要包括激光、电子束和离子 束)表面熔覆以其高能量密度的工艺特点,可制 备高性能的表面合金层,极大地提高材料表面的 硬度和耐磨性[1-6]。熔覆材料多采用热喷涂类材 料,这类材料的热膨胀系数和润湿性较好。Eunsub Yun 等 利用脉冲电子束扫描在不锈钢表面 制备良好耐磨性的复合层[5]。刘均波等用等离 子束在C级钢表面制备了具有良好的耐磨性能 的碳化物复合材料[6]。相比电子束和等离子束, 国内外对激光制备表面熔覆层已经作了大量研 究[7-10],同时激光在材料表面改性方面已经获得 了广泛的应用。这些研究主要针对不同的材料 选择合适的激光熔覆工艺和金属陶瓷种类。激 光熔覆制备梯度材料主要采用逐层扫描方式。 跟激光表面熔覆相比,电子束表面熔覆时具有束 流可调整的优势,目前电子束制备具有组织梯度 的表面熔覆层的相关研究还较少。文中尝试以 Fe/Cr/C 粉末为添加粉末,采用 CO2 激光扫描和 电子束扫描在 903 钢表面原位合成具有组织梯 度的(Cr,Fe)₇C₃表面复合层,并对两种表面复合 层组织和耐磨性进行分析对比。

1 试样制备与方法

试验用母材为正火态的 903 钢,化学成分见表 1。基体材料加工成规格为 30 mm×30 mm×5 mm 试样,砂纸打磨后用丙酮擦洗吹干。

表 1 基体材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the substrate material

					(w/%)		
Element	С	Si	Mn	Ti	S	Fe	
Content	0.125	0.45	1.40	0.07-0.16	≤ 0.03	Bal.	

采用价格低廉的 Fe/Cr/C 混合粉末作为添加粉末,添加方式为预置法。基于熔覆过程中添加粉末的损耗率和熔化基材的稀释率,经过试

验,确定质量分数为52%Cr,8%C和40%Fe。用10%羟乙基纤维素酒精溶液将混合粉末调成糊状,涂覆在基体材料表面,涂层厚度约为1.0 mm,烘干后进行激光和电子束熔覆。

激光熔覆为德国 Trumph 公司制造的 15 kW CO₂ 激光器。在参考同类文献^[6-7]及初步试验的基础上,确定激光扫描工艺参数为:激光功率 8 kW,光斑直径 2.4~2.6 mm,扫描速度 25 mm/s。采用多道扫描方式,搭接率约为 30%~40%。激光扫描过程中向熔池吹入氩气,以减少表面层的氧化。

电子束熔覆采用 EBW-6C 型电子束焊机。加速电压为 60 kV,电子束形状编制成正交旋转线,如图 1 所示。电子束束流随时间变化分 4 个阶段,如图 2 所示。第 I 阶段电子束束流缓慢增加到 8.8 mA;第II阶段电子束束流保持 8.8 mA,此时添加粉末全部熔化,成分均匀化;第 III 阶段电子束束流继续增加到 9 mA,并保持较短时间,生成梯度层;最后(第 IV 阶段)较慢地减小束流后关机。

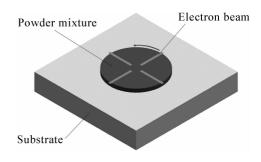


图 1 电子束表面熔覆示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the electron beam cladding

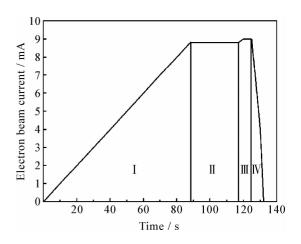


图 2 电子束束流随时间变化关系图

Fig. 2 Relationships between the electron beam current and the time

制备完试样后,通过金相显微镜,X射线衍射和扫描电镜对表面复合层的组织进行分析。不同深度的复合层显微硬度由 HX-1000 显微硬度计测得,载荷 500 g,加载时间 15 s。

室温干滑动磨损试验用 WTM-2E 微型摩擦磨损试验仪评估。GCr15 钢球作为对磨球,钢球直径 Φ 为 3. 12 mm,试样转速 V 为 250 r/min,回转半径 r 为 3 mm,载荷 500 g,磨损时间 t 为 30 min。以相对耐磨性 ϵ 来评价复合层耐磨性,定义为:

$$\varepsilon = \frac{\Delta W_{\overline{k}\overline{k}}}{\Delta W_{\overline{k}\overline{k}}} \tag{1}$$

式中 $\Delta W_{\epsilon\epsilon}$ 为 GCr15 钢球磨损量, ΔW_{it} 为试样磨损量。

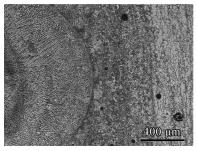
2 结果与分析

2.1 熔覆层显微组织

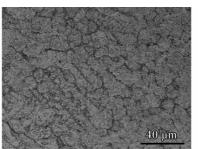
激光表面熔覆层的低倍金相组织如图 3(a) 所示。激光束扫描时预置的 Fe/Cr/C 粉末和基 体材料表面迅速熔化,随后又迅速凝固形成表面 复合层。试样从顶部到底部依次是合金化层、过渡区、熔合线、热影响区和基材。激光熔覆加热速度快,高温状态持续时间很短,熔池内预置粉末元素难以扩散均匀,其成分存在一定的梯度和不均匀性。由于激光熔覆层底部 Cr、C 元素含量较少,且熔池凝固时冷却速度较快,其组织主要为奥氏体基础上转变而来的马氏体组织,如图 3(b)所示。

电子束熔覆层的金相组织照片如图 3(c),可以明显看出组织的梯度特征:熔覆层表层分布有大量 (Cr,Fe), C₃ 初生碳化物(图 3(c)中白亮六边形组织),属于过共晶组织。熔覆层底部 200 μm 左右区域为初生奥氏体枝状晶和(Cr,Fe), C₃/γ-Fe 共晶组织,属于亚共晶组织。熔覆层底部白亮带 是熔覆层与基材的熔合线。熔覆层组织致密,无气孔和裂纹。

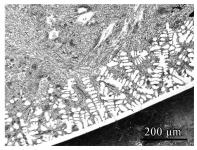
激光与电子束熔覆层与基体的结合都属于 冶金结合。激光熔覆试样热影响区范围较小,其 组织主要是马氏体和贝氏体。电子束熔覆试样 热影响区较大,主要是晶粒粗大的上贝氏体和少 量的马氏体组织。



(a) Laser cladding layer



(b) Bottom of laser cladding layer



(c) Electron beam cladding layer

图 3 两种表面熔覆层的金相组织

Fig. 3 Microstructure of the two surface composite layers synthesized by different technologies

预置粉末在激光束或电子束扫描时存在一定程度的损耗。在忽略基体材料损耗的前提下,通过称量扫描前后试样的质量可以估算出粉末的损耗率:激光熔覆粉末损耗率约为 25%,电子束熔覆粉末损耗率约为 10%。熔覆层的总体化学成分主要取决于预置粉末损耗率和基材稀释率。采用化学成分分析和碳硫计测定两种熔覆层的化学成分:激光熔覆层的化学成分为 75% Fe,22.1%Cr 和 2.9%C,属于亚共晶成分;电子束熔覆层的化学成分为 64.4%Fe,31.2%Cr 和 4.4%C,属于过共晶成分。

两种熔覆层表面的 XRD 衍射结果如图 4 所

示:激光熔覆层表层主要由 γ -Fe、 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物及马氏体组成;电子束熔覆层表层主要由 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物和 γ -Fe组成。

两种熔覆层的 SEM 形貌如图 5(a)(b)和图 5(c)所示。激光熔覆试样制备时熔池底部受到熔化基材的稀释作用较大,Cr 和 C 元素含量较少,并且与未熔基材之间存在较大的温度梯度,冷却时产生了方向垂直于熔合线的 γ-Fe 枝状晶组织,初生 γ-Fe 枝状晶的间隙析出碳化物和 γ-Fe 共晶组织。随后的冷却过程中 γ-Fe 枝状晶转变为片状马氏体组织。熔池表层受到熔化基材的稀释作用较小,但元素成分存在不均匀性,Cr 和

79

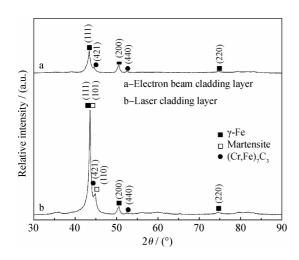


图 4 两种表面熔覆层的 XRD 图谱

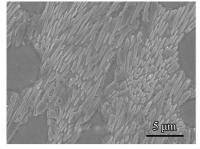
Fig. 4 XRD patterns of the two surface composite layers synthesized by different technologies

C 的含量较高的区域,冷却时首先形成 γ -Fe 枝状晶,然后在 γ -Fe 晶界处形成 γ -Fe 和(Cr, Fe), C3 的共晶组织,(Cr, Fe), C3 碳化物颗粒多为长条状,如图 5(a)所示。Cr 和 C 的含量较低的区域,最后组织为马氏体,如图 5(b)所示。

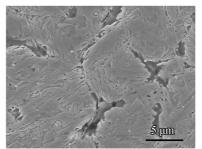
激光扫描搭接区存在重熔区和二次加热区。 重熔区深度较小,没有新熔化的基材稀释,其组 织仍然是奥氏体枝状晶组织和 $(Cr,Fe)_{7}C_{3}/\gamma$ -Fe 共晶组织,及少量马氏体组织。二次加热区产生高温回火效应,其组织主要为马氏体。

激光制备熔覆层工艺相对简单,加热和冷却速度极快,组织晶粒较为细小,热影响区较小。相对于电子束扫描,激光熔覆层组织均匀性较差,裂纹的控制较难。

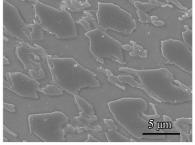
电子束熔覆试样制备时电子束扫描第 II 阶段时间较长,熔池的元素分布得以均匀化。第 II 阶段束流稍微增加且维持时间较短,熔池底部向基材略微推进,底部熔池 Cr 和 C 元素含量较低。第 IV 阶段束流较慢的减小确保了熔池从底部到顶部的凝固顺序,避免了气孔的产生。熔合线附近的液体实际处于亚共晶成分,首先析出 γ-Fe 枝状晶组织。随着凝固过程向表层推进,剩余熔池中 Cr 和 C 的浓度逐渐升高,达到并超过共晶成分,在一个较小的区域析出(Cr,Fe)₇C₃/γ-Fe 共晶组织。剩余的熔池的成分为过共晶成分,凝固时先析出初生(Cr,Fe)₇C₃ 碳化物,如图 5(c)所示。初生(Cr,Fe)₇C₃ 碳化物的晶界处析出细小的(Cr,Fe)₇C₃/γ-Fe 共晶组织。熔覆层表层中Cr 的含量较高,γ-Fe 枝状晶稳定保持至室温。



(a) Laser cladding, eutectic carbides



(b) Laser cladding, martensite



(c) Electron beam cladding, primary carbides

图 5 两种表面熔覆层中典型相的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM morphologies of typical phases in two surface composite layers synthesized by different technologies

电子束扫描可以通过电来控制电子束的偏转,实现能量分布较均匀、面积较大的面扫描,制备组织均匀性较好的熔覆层。同时电子束的束流、作用时间等参数可以精确控制,从而实现对熔覆层温度和熔覆层深度的控制,制备带梯度特征的熔覆层。在图 2 所示电子束扫描工艺第 II 阶段的末期,试样表面熔池(最底部除外)中的元素基本扩散均匀,熔池形状基本稳定;通过控制第II 阶段的束流及作用时间可以控制原熔池向底下扩展的深度及熔池底部元素扩散的时间。

熔池底部新熔化的部分为基体材料,底部 C 和 Cr 元素扩散量取决于作用时间,在作用时间较短的情况下,新熔池底部的元素分布存在一定的梯度,新熔池冷却凝固后相应存在一定的组织梯度。这种方法制备的电子束熔覆层试样热影响区较大且内部存在一定的应力,可以通过后热处理加以改善。

2.2 熔覆层的硬度及耐磨性

激光熔覆试样和电子束熔覆试样的显微硬度如图 6 所示: 激光光斑中心对应的扫描区域其

显微硬度为 $700 \sim 750~\text{HV}_{0.5}$;搭接处存在重熔和二次加热,具有高温回火效应,其显微硬度比激光光斑中心扫描区域低,为 $600 \sim 650~\text{HV}_{0.5}$;熔合线 附 近 区 域 显 微 硬 度 接 近 基 体 材 料,为 $350~\text{HV}_{0.5}$ 。

电子束熔覆试样表层中存在大量初生碳化物 $(Cr,Fe)_7C_3$,其显微硬度达到 $1~020\sim1~080~HV_{0.5}$,显微硬度在接近熔合线时快速下降,最后趋近母材的显微硬度($350~HV_{0.5}$)。

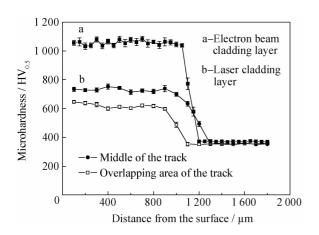
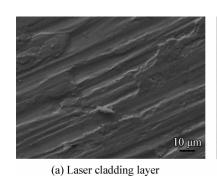


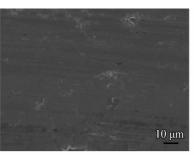
图 6 两种表面熔覆层显微硬度与深度的关系曲线 Fig. 6 Relationships between the microhardness and depth of the two surface composite layers synthesized by different technologies

熔覆层显微硬度主要取决于碳化物的数量和分布,激光熔覆层组织均匀性较差,碳化物含量较低,共晶碳化物较细小,其显微硬度较低。电子束熔覆层碳化物含量较高,初生碳化物尺寸较大,其显微硬度较高。

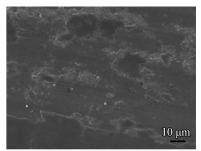
两种熔覆层试样以及 903 钢基材的磨损形貌如图 7 所示。激光熔覆试样(图 7(a))和电子束熔覆试样(图 7(b))表面主要是一些较浅的犁沟,电子束熔覆试样表面的犁沟较浅,主要的磨损机理为磨粒磨损。 903 钢基材则出现了云絮状的磨损形貌,磨损机理为黏着磨损(图 7(c))。经过称量计算,激光熔覆试样和电子束熔覆试样的相对耐磨性 ε 分别为 1. 81 和 4. 31,比基材试样的相对耐磨性 ε 分别为 7-Fe 韧性相相互结合能显著提高耐磨性。电子束熔覆层中碳化物含量较多,且组织较均匀,其耐磨性更好。

试样与 GCr15 对磨球的摩擦因数曲线如图 8所示。电子束熔覆试样与 GCr15 磨损机理为磨粒磨损,摩擦因数较小,为 0.36。激光熔覆试样表层存在马氏体组织,与 GCr15 钢球的组织容易发生粘着磨损,摩擦因数较大,为 0.46。903 钢基材与 GCr15 的摩擦因数大约为 0.46。





(b) Electron beam cladding layer



(c) Substrate material

图 7 两种表面熔覆层及基材的磨损形貌

Fig. 7 Worn morphologies of the substrate and the two surface composite layers synthesized by different technologies

对于球-盘式摩擦副,摩擦磨损过程中弹性接触区域(C_0)的计算公式如下[11]:

$$C_0 = \left[\frac{(1-v_1^2)}{E_1}\right] + \left[\frac{(1-v_2^2)}{E_2}\right]$$
 (2)

$$a = 0.721 \sqrt[3]{PDC_0}$$
 (3)

$$(\sigma_{\rm c})_{\rm max} = 1.5 \frac{P}{\pi a^2} \tag{4}$$

上述公式中 E_1 、 E_2 分别为对磨球和试样的 弹性模量; v_1 、 v_2 分别是对磨球和试样的泊松比; a 为圆形弹性接触区域半径,mm; P 为干滑动磨损载荷,N; D 为对磨球直径,mm; $(\sigma_c)_{max}$ 为弹性 区域内最大压应力,N。

对于 GCr15 钢球, E_1 为 2.08×10⁵ MPa, v_1 为 0.3;表面复合层的弹性模量和泊松比可参考白口铸铁(两者化学成分相近), E_2 为 1.33×10⁵ MPa,

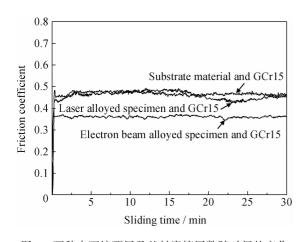


图 8 两种表面熔覆层及基材摩擦因数随时间的变化 Fig. 8 Friction coefficient of the substrate and the two surface composite layers synthesized by different technologies

 v_2 为 0.25; 计算可得 a 为 $40~\mu m$; $(\sigma_c)_{max}$ 为 1.46×10^3 MPa。从电子束熔覆层表层的 SEM 照片可知在半径为 $40~\mu m$ 的弹性接触区域内弥散分布着大量碳化物,导致磨损的主要机理是 γ -Fe 韧性相的塑性变形和疲劳破坏。由于压应力较小,导致沟槽深度较小,堆在沟槽两侧的材料较少,磨损量较小。韧性相 γ -Fe 被磨损到一定程度不足以支撑碳化物时,碳化物从表层脱落形成磨屑。电子束熔覆试样表层中初生碳化物尺寸较大,分布于 γ -Fe 软基体中,在低应力磨损状态下不易脱落。激光熔覆层表层中组织不如电子束熔覆层均匀,其中的马氏体组织对其耐磨性存在不利影响,其耐磨性不如电子束熔覆层。

3 结 论

- (1)以 Fe/Cr/C 粉末为添加粉末,选择恰当工艺参数的 CO₂ 激光扫描和电子束扫描可以在903 钢表面可以制备 (Cr,Fe)₇C₃ 表面复合层。基于电子束扫描的工艺特点,电子束熔覆层的组织均匀性较好,并且可以制备可控组织梯度的熔覆层。激光熔覆层也具有一定的组织梯度,但其组织均匀性较差。
- (2) 电子束扫描制备的熔覆层,添加粉末损耗率较小。熔覆层表层有大量(Cr,Fe),C。初生碳化物,熔覆层底部则为初生奥氏体枝状晶和(Cr,Fe),C3/ γ -Fe共晶组织。电子束熔覆层由于制备时热输入持续时间较长,其热影响区范围较大。

- (3) 激光束扫描制备的熔覆层,添加粉末损耗率较大。熔 覆层 表层 主要 是 γ Fe 枝 状晶和 $(Cr,Fe)_{7}C_{3}/\gamma$ Fe共晶组织及马氏体组织;复合层的底部 Cr,C 元素含量较少,主要为马氏体组织。
- (4) 两种熔覆层的显微硬度体现了其中碳化物的数量及分布,电子束熔覆层碳化物含量较高,其显微硬度也较大。低应力磨损状态下,电子束熔覆层比激光熔覆层表现出更好的耐磨性。

参考文献

- [1] 钟敏霖,刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点[J]. 中国激光,2008,35(11):1653-9.
- [2] 戴晓光,袁晓洲,周圣丰. 激光熔覆 Ni 基 WC 涂层修复高硬 压轮模具的研究 [J]. 热加工工艺,2013,42(24):169-171.
- [3] 王东生,田宗军,理达,等. 激光熔覆 MCrAlY 涂层的研究现状 [J]. 机械工程材料,2013,37(12):1-4.
- [4] Singh A, Dahotre N B. Laser in situ synthesis of mixed carbide coating on steel [J]. Journal of Materials Science, 2004,39(14): 4553-60.
- [5] Nam D H, Lee K H, Lee S H. Correlation of microstructure with hardness and wear resistance in Cr₃C₂/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation [J]. Metallurgical and Materials Transaction A, 2007, 38(6): 1193-1201.
- [6] 刘均波,王立梅,黄继华. 等离子熔覆 Cr_7C_3/γ -Fe 金属陶 瓷复合材料涂层的组织与耐磨性研究 [J]. 材料保护, 2006, 39(11): 6-9.
- [7] Dutta M J, Ramesh C B, Manna I. Laser composite surfacing of AISI 304 stainless steel with titanium boride for improved wear resistance [J]. Tribology International, 2007, 40(1): 146-152.
- [8] Kulka M, Pertek A. Laser surface modification of carburized and borocarburized 15CrNi6 steel [J]. Materials Characterization, 2007, 58(5): 461-470.
- [9] Xing Y Q, Deng J X, Feng X T, et al. Effect of laser surface texturing on Si₃ N₄/TiC ceramic sliding against steel under dry friction [J]. Material & Design, 2013, 52; 234-245.
- [10] 汪新衡, 刘安民, 钱书琨, 等. 激光熔覆原位合成 Fe 基TiC 金属陶瓷涂层室温干滑动摩擦磨损性能 [J]. 热加工工艺, 2014, 42(24): 158-164.
- [11] Young W C. Roark's formulas for stress and strain [M]. 7th edition. New York: McGraw Hill Book Company, 1989, 702-703.

作者地址: 嘉兴市桐乡大道 547 号 嘉兴职业技术学院机电与汽车分院

314036

Tel: (0573) 8997 8259

E-mail: lubfhz@163.com