doi：10.11933/j.issn.1007-9289.2015.05.012

激光熔覆铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层的组织和摩擦磨损性能 *

李爱农[1]，魏成靓[1]，刘娇姣[1]，周文乐[2]，王华君[1]，况诗婷[1]
（1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院，武汉 430070；2. 广东顺德亿港科技有限公司，广东 佛山 528318）

摘　要：采用激光熔覆方法，在 45 钢表面制备出铁基-Cr_3C_2/MoS_2 耐磨减摩覆层，通过 OM、SEM、EDS、XRD、摩擦磨损试验及 XPS 对覆层组织、摩擦磨损性能及磨球表面氧化进行了分析。研究表明，熔覆过程中 Cr_3C_2 分解主要生成了 $Cr_{23}C_6$ 硬质相；MoS_2 部分分解形成了 CrS 微粒，与保留的 MoS_2 一起对覆层材料起到润滑作用。与铁基合金覆层相比，加入 Cr_3C_2/MoS_2 颗粒后，覆层的摩擦磨损性能显著改善；加入 $12Cr_3C_2/6MoS_2$ 后，覆层的摩擦因数降低到 0.21，仅为铁基覆层的 56%，相对耐磨性为其 2 倍；与 Cr12MoV 钢相比，铁基-$12Cr_3C_2/6MoS_2$ 覆层的摩擦因数仅为其 51%，相对耐磨性为其 2.4 倍。研究表明，覆层表面磨损形式主要是粘着磨损及磨粒磨损，加入 Cr_3C_2/MoS_2 颗粒相后覆层的磨损程度减轻。XPS 分析表明，其磨球表面形成了 Cr、Fe 的氧化物，对降低磨耗及摩擦阻力有积极作用。

关键词：激光熔覆；耐磨相；减摩相；铁基合金
中图分类号：TG174.44；TG115.58　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1007-9289(2015)05-0077-09

Microstructure, Friction and Wear Properties of Laser Cladding Fe-based Cr_3C_2/MoS_2 Coatings

LI Ai-nong[1], WEI Cheng-liang[1], LIU Jiao-jiao[1], ZHOU Wen-le[2], WANG Hua-jun[1], KUANG Shi-ting[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; 2. Guangdong Shunde Eakong Technology Corporation Limited, Foshan 528318, Guangdong)

Abstract: The wear-resisting and antifriction coatings with different proportions of Cr_3C_2/MoS_2 added in Fe-based alloy were prepared on 45 steel by laser cladding. Microstructures of the coatings were characterized by optical microscopy (OM), SEM, EDS and XRD. The friction and wear properties of the coatings were investigated by HT-1000 wear tester. The oxidation of grinding ball samples were studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Results show that Cr_3C_2 is decomposed and is solidified as $Cr_{23}C_6$ as hard phase during the process of laser cladding. MoS_2 is decomposed partially and turned into CrS in coatings, together with the retained MoS_2 exhibiting the lubricating effect. Compared with Fe-based alloy coating, the friction and wear properties are significantly improved with the increase of Cr_3C_2/MoS_2, the friction coefficient of Fe-based $12Cr_3C_2/6MoS_2$ coating decreases to 0.21, being 51% of the pure Fe-based alloy coating, and its relative wear resistance is 2 times of Fe-based alloy. Compared with the Cr12MoV steel, the friction coefficient and relative wear resistance of Fe-based $12Cr_3C_2/6MoS_2$ laser coating are 51% and 2.4 times of Cr12MoV steel respectively. Results show that abrasive wear of the specimens' surfaces are the major wear forms, while Fe-based coatings added with Cr_3C_2/MoS_2 have smaller attrition rate. XPS analysis of grinding ball samples shows that chromium oxide and iron oxide are formed on the surfaces of samples, which has a positive effect on the reduction of wear and friction resistances.

Keywords: laser cladding; wear resistant phase; antifriction phase; Fe-based alloy

---

收稿日期：2015-05-29；**修回日期：**2015-09-10；**基金项目：**＊国家自然科学基金(51475346)；佛山市顺德区经济和科技促进局技术创新专项资金(2012CX040)

通讯作者：李爱农(1958—)，男(汉)，副教授，博士；**研究方向：**模具表面改性，材料强韧化；**Tel：**(027) 8765 1779；**E-mail：**anli@whut.edu.cn

网络出版日期：2015-09-21 13：55；**网络出版地址：**http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20150921.1355.006.html
引文格式：李爱农，魏成靓，刘娇姣，等. 激光熔覆铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层的组织和摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程，2015，28(5)：77-85. Li A N, Wei C L, Liu J J, et al. Microstructure, friction and wear properties of laser cladding Fe-based Cr_3C_2/MoS_2 coatings [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(5): 77-85.

0 引 言

精密冲压广泛应用于制造业，与普通冲裁模相比，精冲模的工况较恶劣，主要失效形式有模具刃口的磨损、崩刃，凹模或凸凹模的破裂，凸模的折断和塑性变形[1]，而磨损失效尤为突出。采用激光熔覆技术修复模具，可使修复后的模具具更优异的表面硬度、耐磨性等性能[2]，延长模具寿命。

近几年，具有高硬度、优异耐磨性能的陶瓷材料与金属有机结合的耐磨减摩复合材料得到广泛应用。其中 Cr_3C_2 具有较高的硬度，Cr 为强碳化物形成元素，同时 C 和 Cr 也是固溶强化元素[3-4]，能提高覆层的强度硬度，增强抗变形和抗磨损能力。MoS_2 具有稳定的摩擦性能，是目前应用最广泛的固体润滑剂，添加到模具覆层中，能发挥自润滑作用。目前对耐磨、减摩自润滑覆层的研究层出不穷，余畅等[5]利用激光熔覆技术制备铁基 WC＋Cr_3C_2 复合涂层，结果表明添加颗粒相的熔覆层较基体粉末涂层硬度明显提高，耐磨性好，复合涂层的磨损主要为微切削，无明显粘着剥落现象。A. D. Pogrebnjak 等[6]制备的 Ti-N-Si/$(Cr_3C_2)_{75}$-$(NiCr)_{25}$ 纳米复合覆层，晶粒尺寸为 15 nm，耐磨性能大幅提高。P. Senthil Kumar[7]等制备出分别添加 1%、5%和 7% MoS_2 的 Cu-Sn 合金复合材料，结果显示添加 7% MoS_2 时摩擦因数仅为 0.35，耐磨性也高于其他组合。

在工程领域，大部分需要熔覆修复和再制造的零部件属于钢件，铁基合金与钢的成分接近，界面结合牢固，相比镍基和钴基合金，有较高的性价比。采用铁基合金粉末进行激光熔覆，易于应用推广。目前，有关激光熔覆铁基 Cr_3C_2/MoS_2 耐磨减摩覆层材料组织及磨损性能研究的报道较少，文中尝试通过激光熔覆方法，制备不同配比的铁基 Cr_3C_2/MoS_2 复合粉末覆层，分析研究覆层的显微组织及摩擦学性能，以期获得性能优良、制备及修复成本较低、更为适用的铁基耐磨减摩复合覆层，为延长精冲模的使用寿命及其再制造应用提供技术参考。

关于熔覆粘接相材料成分的设计，文献[8]认为，应采用中碳混合马氏体（或低碳板条马氏体）＋少量残余奥氏体＋少量碳化物的成分组织。使熔覆层既具有较高的性价比，又具有良好的强韧性。文献[9]指出，采用 Fe-0.3C-3Ni-2Cr-1B-1Si 合金粉末，可获得高硬度无裂纹的铁基激光熔覆层。随着 Ni 含量增加，对熔覆层韧性有利，但加至 7.1%以后，熔覆层硬度明显下降；Cr 质量分数为 1.7%～9.8%时，熔覆层开裂敏感性很大，当 Cr 质量分数高于 9.8%，由于残余奥氏体量显著增加，则对熔覆层开裂敏感性无影响。Mo 增加至 2.9%时，熔覆层裂纹敏感性达到较高水平。在钢中加入 Cr 能有效地提高铁基固溶体的电极电位，当 Cr 的质量分数≥12%时，钢的电极电位跳跃式增加，成为具有良好的耐蚀性的不锈钢。因此，马氏体不锈钢的基本成分（质量分数/%）为：12～17 Cr、0.1～1.0 C、0～1.0 Ni，有时还加入 Mo、V、Nb、Cu 等元素[10]。

1 材料与方法

1.1 试验材料

为兼顾激光熔覆层材料的硬度与韧性匹配，借鉴低碳马氏体不锈钢的成分设计思路，将激光熔覆粘接相材料的铁基合金成分（Fe-based alloy）设计为（质量分数/%）：0.3～0.5 C、1.5 Si、0.5 Mn、13～15 Cr、1.5 Ni、1.5 Mo、余量 Fe，粒度 45 μm（325 目）。采用耐磨增强相 Cr_3C 和减摩润滑相 MoS_2，粒度均为 75 μm（200 目）。在铁基合金粉末中分别添加不同质量分数配比的 Cr_3C_2/MoS_2（见表 1），制备混合粉末的激光覆层材料样品。Cr12MoV 钢（激光淬火＋低温回火）和 45 钢（正火态）作为对比材料。

表 1 激光熔覆试样粉末的成分

Table 1 Powder compositions of the laser cladding specimens (w/%)

Specimen	Powder compositions
No. 1	Fe-based alloy
No. 2	Fe-based alloy(Bal.)＋ $6Cr_3C_2$＋$3MoS_2$
No. 3	Fe-based alloy(Bal.) ＋ $12Cr_3C_2$＋ $6MoS_2$

试验基板 45 钢（300 mm×100 mm×30 mm），表面铣削出凹槽（90 mm×16 mm×1.2 mm），去油污杂质，以铺敷粉末。

1.2 制备工艺

将铁基 Cr_3C_2/MoS_2 复合粉末充分混匀，添加约 5%的聚乙烯醇（水溶胶）将粉末调成糊状，平

整涂敷于凹槽中，压实。经烘箱(130 ℃×1.5 h)烘干；为减少涂敷粉末表面颗粒相的烧损，对已烘干的涂敷粉末表面再涂抹一层约 0.1 mm 厚的铁基合金粉末，再次烘干待用。

采用华工激光 HGL-2000D 光纤输出半导体激光器，最大功率 3.0 kW，激光波长 1.06 μm。激光熔覆参数：功率 1.5 kW，光斑直径 4 mm，扫描速度 6 mm/s，搭接率 50%。

1.3　性能测试

线切割截取金相样品，经抛光腐蚀(4%硝酸酒精)，采用 HVS-1000 显微硬度计测量显微硬度，加载力 1.96 N，保压时间 10 s。用 D/max RB X 射线衍射仪分析熔覆样品物相组成。采用 JXA-8230 型电子探针观察覆层样品磨损形貌及 EDS 能谱分析其成分。采用 Esclab 250Xi 光电子能谱仪对磨球样品的磨损表面进行 XPS 测试和有关元素价态分析(样品测试前经过氩离子表面清洁，清洁厚度为 2 nm)。

采用 HT-1000 型球-盘式摩擦磨损试验机进行干滑动摩擦磨损试验测定覆层材料摩擦因数。待测样品为圆柱试样(Φ 18 mm× 8 mm)，表面采用 00 号～03 号砂纸磨平，使试验样品材料的表面粗糙度相同。对磨材料为 GCr15 钢球(Φ 6 mm)，试验参数：电机转速 994 r/min，磨痕环直径 2 mm；加载力 10 N，磨损时间 15 min。

球盘式摩擦磨损试验中，磨球在样品平面上作圆周运动(球盘摩擦)，产生的磨痕为圆环状，如图 1 所示。

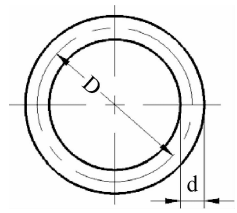


图 1　磨痕环形状示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the wear ring

覆层的摩擦磨损性能采用摩擦因数 μ 和相对耐磨性 ε 来表征。其中 μ 值由计算机试验检测数据直接给出，ε 值由体积磨损计算得到，磨痕环体积(mm^3)为：

$$V = \pi D\left[\arcsin\left(\frac{d}{2R}\right)R^2 - \frac{d}{2}\sqrt{R^2 - \left(\frac{d^2}{2}\right)}\right] \quad (1)$$

体积磨损率(mm^3/m)为：

$$Vr = \frac{V}{\pi D v t} \quad (2)$$

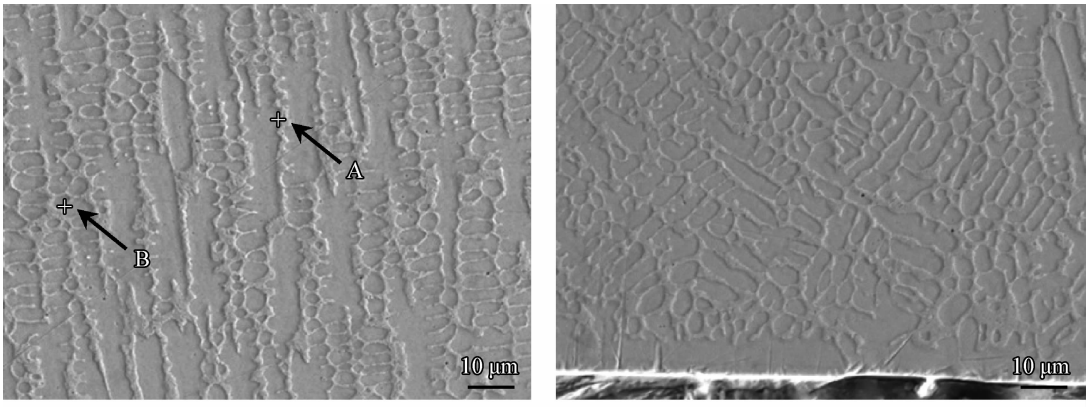
式中，D 为磨损环直径，mm；d 为磨损环宽度，mm；R 为对磨球半径，mm；v 为转速，$m \cdot s^{-1}$；t 为磨损时间，s。则相对耐磨率为：

$$\varepsilon = \frac{\text{标准样体积磨损率}}{\text{测试样体积磨损率}} \quad (3)$$

2　结果与分析

2.1　覆层的微观组织

激光熔覆层截面组织由表及里依次为熔覆区、过渡区、热影响区及基材。图 2 为样品 1 激光熔覆铁基合金覆层截面组织。



(a) Middle area of coating section　　(b) Coating zone close to base metal

图 2　激光熔覆铁基合金覆层显微组织(No. 1)

Fig. 2　Microstructures of the laser cladding Fe-based alloy coating of No. 1

图 2(a)为覆层中部组织，晶粒细小，组织均匀，呈树枝晶形态；图 2(b)中，在覆层与基体界面覆层一侧，有一平面晶(厚约 7～8 μm)，其组织致密，与基体呈良好冶金结合；紧靠其上的为柱状晶，向熔覆层内部生长。激光熔覆熔体凝固时，冷速非常快，晶粒来不及长大，形成的组织晶粒细小。距离基体越近，熔池内的温度梯度越大，在冷却凝固初期，液、固界面向前推移的速率较缓慢，熔池底部晶粒以平面晶方式生长；随着距熔池底部的距离增大，温度梯度减小、冷却速度变缓，G/R 值减小，结晶形式向树枝晶转变。对图 2(a)中 A、B 处进行 EDS 分析，结果如表 2 所示。由图 3 可知样品 1 铁基合金覆层的主要组成相有 Fe－Cr 固溶体、$Cr_{9.1}Si_{0.9}$、$Fe_{9.7}Mo_{0.3}$ 和 Fe_3Ni_2 等。

表 2 No. 1 样品中 A、B 处 EDS 能谱分析结果

Table 2 EDS analysis of the No. 1 specimen at point A and B (w/%)

Area	C	Fe	Cr	Si	Ni	Mo
A	0.02	83.86	12.20	1.59	1.45	0.88
B	0.70	77.38	17.50	1.03	1.23	2.16

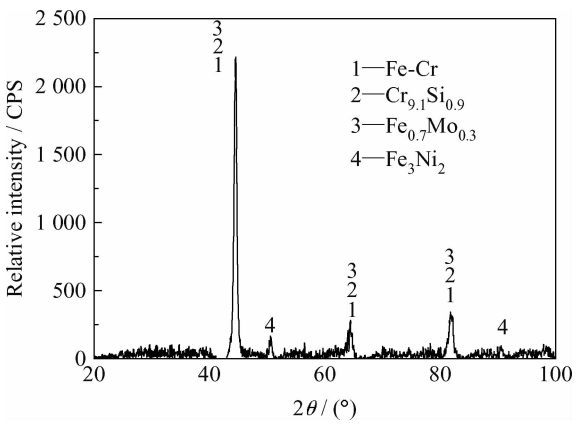


图 3 铁基合金激光熔覆层的 X 射线衍射图谱(No. 1)

Fig. 3 XRD patterns of the laser cladding Fe－based alloy coating of No. 1

图 4 为激光熔覆铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层的显微组织。从图 4 可以看出，添加 Cr_3C_2/MoS_2 颗粒相的覆层(No. 2、No. 3)组织致密均匀，覆层中上部分布着树枝晶及等轴晶，还可见一些暗灰色球状颗粒，对其中 A、B 处进行 EDS 能谱分析，得到结果如表 3 所示。主要成分中，Mo 和 S 元素谱峰十分接近，故表 3 将 Mo 和 S 归在一起，分析认为该球状颗粒主要为部分保留的 MoS_2 颗粒，而较高的 Cr、Mn 含量意味着其中可能含有 CrS 和 MnS 等相。

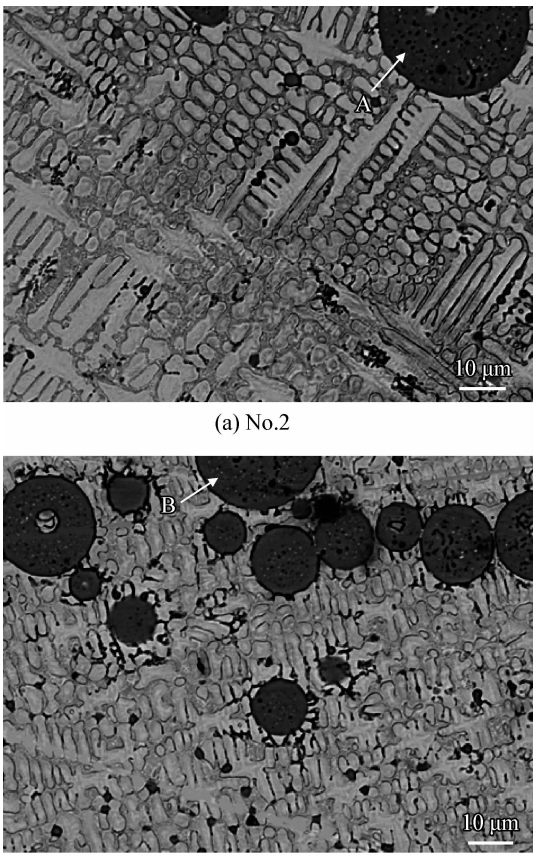


图 4 激光熔覆铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层的显微组织

Fig. 4 Microstructures of the laser cladding Fe－based Cr_3C_2/MoS_2 coatings

表 3 No. 2 和 No. 3 覆层样品的 EDS 能谱成分数据

Table 3 EDS analysis of the No. 2 and No. 3 coating

Specimen	Zone	Unit	S/Mo	Fe	Cr	Si	Mn	Cu
No. 2	A	w/%	34.24	5.97	27.86	0.16	31.16	0.61
		a/%	46.57	4.66	23.37	0.24	24.73	0.42
No. 3	B	w/%	35.53	7.27	32.09	0.24	24.33	0.54
		a/%	47.86	5.62	26.65	0.37	19.13	0.37

由图 5 可见，添加 12%Cr_3C_2/6%MoS_2 的激光铁基覆层(No. 3)的组成相主要有 Fe-Cr-Ni 固溶体、$(Cr,Fe)_{23}C_6$ 以及少量 MoS_2 和 CrS 等。激光熔覆加热时，熔体温度超过 Cr_3C_2 的熔化温度(1 890 ℃)，使 Cr_3C_2 颗粒熔化分解，冷却结晶时 Cr 与 C 会部分相互作用，形成 $M_{23}C_6$ 型碳化物。保留的 MoS_2 颗粒尺寸较添加时为小，是因为熔覆加热中 MoS_2 大颗粒外表面逐渐分解或溶解所致；分解的一部分 S 原子与熔池中的 Cr 原子形成 CrS，文献[11-12]表示 CrS 具有润滑性，能与 MoS_2 一起提高覆层的减摩性能。

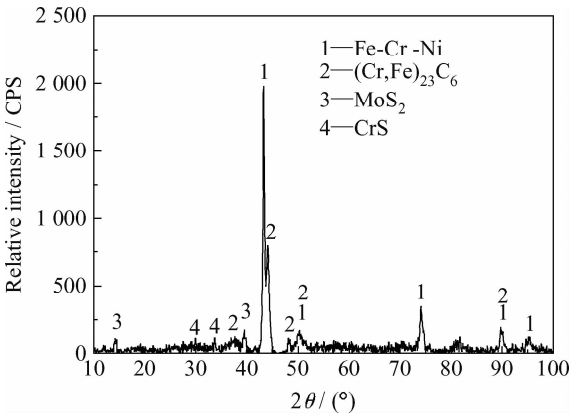


图 5　铁基 Cr_3C_2/MoS_2 激光覆层 X 射线衍射图谱(No. 3)

Fig. 5　XRD patterns of the laser cladding Fe-based Cr_3C_2/MoS_2 coating of No. 3

2.2　覆层的显微硬度

激光覆层样品显微硬度测试值如图 6 所示。添加 6%Cr_3C_2 + 3%MoS_2 和 12%Cr_3C_2 + 6%MoS_2 的铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层样品(No. 2、No. 3)的硬度分别为 708 $HV_{0.2}$ 和 746 $HV_{0.2}$，比纯铁基合金覆层样品(No. 1)明显提高。而铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层样品(No. 3)的硬度则比 Cr12MoV 钢(No. 4)和正火态 45 钢(No. 5)高得多。激光熔覆过程中，覆层快速冷却凝固，形成的组织致密、晶粒细小，大量 Cr 及 Ni 溶于 γ-Fe 形成 Fe-Cr-Ni 固溶体，产生的固溶强化，硬质相颗粒 Cr_3C_2 分解，结晶时形成如 $(Cr,Fe)_{23}C_6$ 等硬度很高的合金碳化物，加上快速冷却时马氏体相变强化，对覆层提供了良好支撑。故添加 Cr_3C_2/MoS_2 颗粒相的激光铁基覆层(No. 2、No. 3)硬度较纯铁基合金覆层(No. 1)有明显提高。

综合覆层成分、显微硬度(图 6)和铁碳相图分析，可知树枝晶 A 应为先结晶的低碳奥氏体，冷却至室温转变成低碳马氏体，枝晶间的 B 区域为后结晶的高碳奥氏体，最终转变成高碳马氏体。

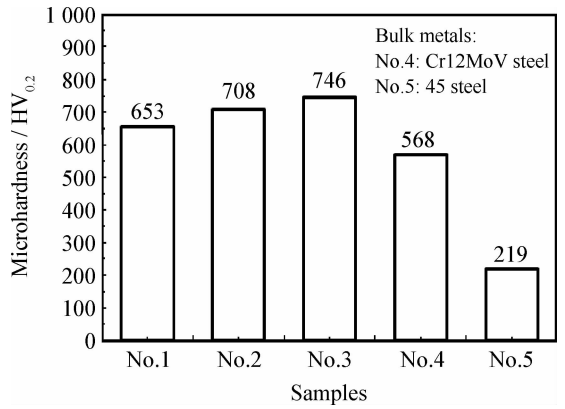


图 6　激光熔覆试样及对比材料的平均硬度值

Fig. 6　Microhardness of the laser cladding coatings and the compatision materials

2.3　覆层的摩擦磨损性能

图 7 为激光熔覆试样摩擦因数值随时间的变化趋势图。磨损试验初期，摩擦因数值较高，此期间为磨合阶段，磨损速度较快；后期摩擦因数值趋于平稳，说明摩擦副处于相对稳定的正常磨损阶段。铁基合金覆层(No. 1)的摩擦因数值为 0.375，明显低于 Cr12MoV(No. 4)及 45 钢(No. 5)。随着激光覆层中颗粒相的加入，覆层摩擦因数进一步降低，如铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层(No. 3)的摩擦因数值仅为 0.21，分别是铁基合金覆层(No. 1)、Cr12MoV 钢(No. 4)的 56%和 51%。这是由于添加颗粒相的覆层中保留了部分未分解的 MoS_2 颗粒以及新形成的 CrS，两者均具有润滑作用。在覆层与对摩球摩擦接触中，覆层中保留的 MoS_2 颗粒能够在摩擦表层之间不间断地形成一层连续且均匀的薄膜[13]，使摩擦副之间的直接摩擦转化为 MoS_2 薄膜间的相对运动，减小了摩擦因数值。45 钢表面较软，磨损最为严重，摩擦时易产生剥落和凹坑，Cr12MoV 硬度较高，磨损程度有所下降，而激光熔覆铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层的耐磨性显著提高。

由图 8 可见，铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层(No. 3)的相对耐磨性是铁基合金覆层(No. 1)的 2 倍、是 Cr12MoV 钢(No. 4)的 2.4 倍。覆层的体积磨损率随耐磨减摩相质量分数的增大而降低，这是因为熔覆层中有多种强化机制共同作用，提高了覆

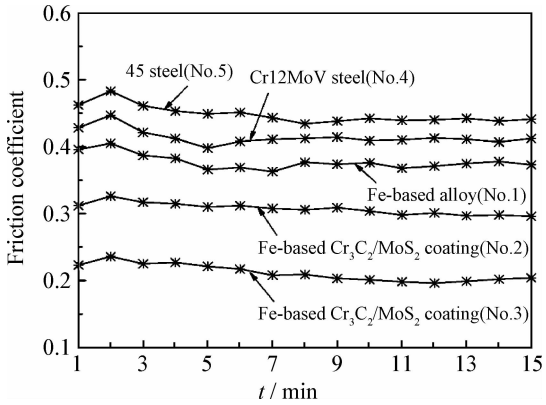


图 7 激光熔覆试样摩擦因数

Fig. 7 Friction coefficient of the laser cladding coatings

层硬度，改善了覆层与对磨物之间的润滑条件，使其具有良好耐磨减摩性能；一方面，$(Cr,Fe)_{23}C_6$ 具有碳化物高硬度的特点，能显著抵抗磨损，MoS_2、CrS 具有良好的润滑性能，有效降低摩擦因数，起到减摩作用，使覆层的体积磨损率明显降低。与铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层（No. 3）相比，添加 6% Cr_3C_2 + 3% MoS_2 的铁基覆层（No. 2）由于加入 Cr_3C_2、MoS2 的比例均有减少，导致硬度下降，以及覆层表面可能无法形成较连续的润滑薄膜，故其摩擦因数值明显升高，相对耐磨性明显下降。

图 9 为各激光熔覆试样的表面磨损形貌。从图 9(a)中可以看出 45 钢(No. 5)的粘着磨损严重，犁沟和剥落明显，磨痕深，其主要为粘着磨损与磨粒磨损。

图 9(b)中可以看出 Cr12MoV(No. 4)的磨痕较浅，有明显的剥落和一定的粘着，主要为粘着磨损与轻微磨粒磨损，EDS 分析表明黑色区域 A 含有大量 Fe、O 和一定的 Cr 元素，分析认为它们主要为 Fe 的氧化物及少量的 Cr 的氧化物(见表 4)。分析认为，球盘试样对磨时，瞬时高温可使样品表层中部分磨耗的 Fe、Cr 等原子在覆层表面发生粘着，在进一步对磨过程中形成氧化物。

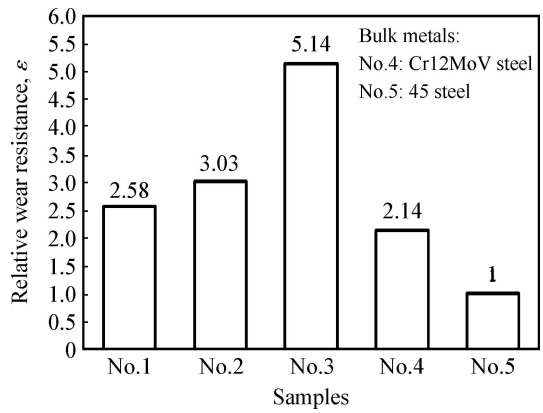
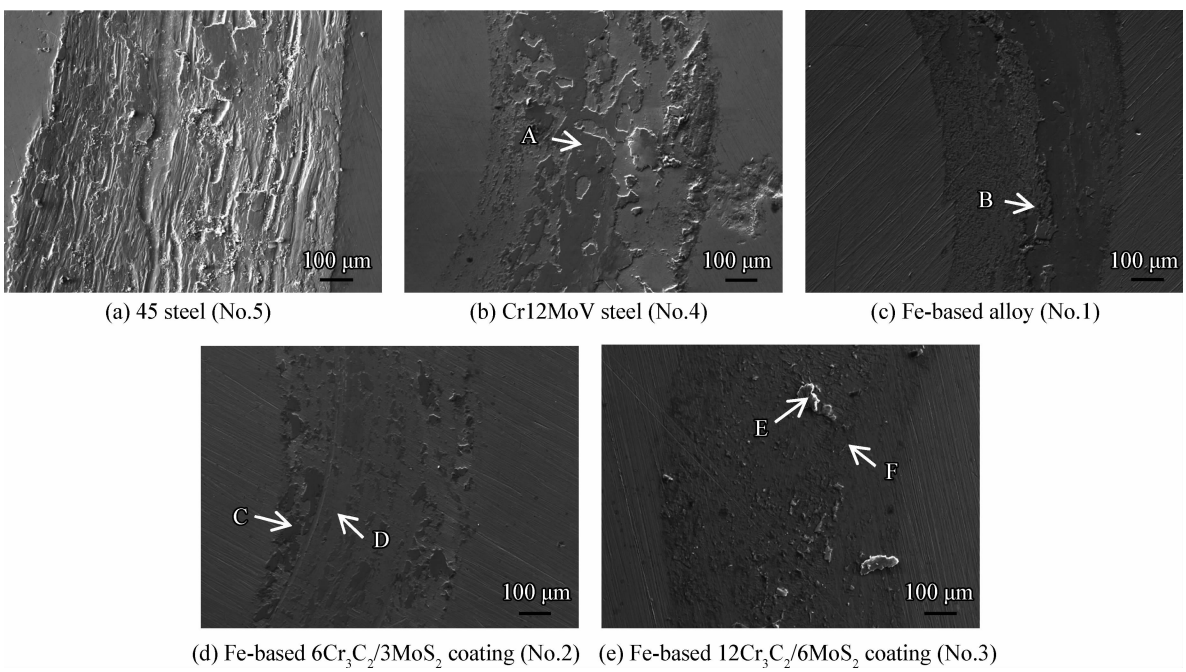


图 8 激光熔覆试样的相对耐磨性

Fig. 8 Relative wear resistances of the laser cladding coatings



(a) 45 steel (No.5) (b) Cr12MoV steel (No.4) (c) Fe-based alloy (No.1)

(d) Fe-based $6Cr_3C_2/3MoS_2$ coating (No.2) (e) Fe-based $12Cr_3C_2/6MoS_2$ coating (No.3)

图 9 激光熔覆层样品磨损形貌

Fig. 9 Worn morphologies of the laser cladding coatings

图 9(c)中可见，纯铁基合金覆层(No. 1)的磨痕无明显凹坑和剥落，磨痕环内圈表面未对磨时形成的较粗糙表面(灰色区域)，外圈部分为原粗糙薄层，被磨耗后的呈现的黑色区域。

图 9(d)铁基 Cr_3C_2/MoS_2 覆层(No. 2)的磨痕表面为数量较少的分散的黑色小块区域，其余灰色区域组成的不连续摩擦层。由表 4 的 EDS 分析可知，如图 9(c)(d)中，B 处黑色区域表层主要是 Fe 和 Cr 的氧化物，而灰色区域 D 处主要由 Fe、Cr、Ni、Si 及少量的 Mo、S 元素构成，O 原子含量极少。因此，黑色区域表面在对磨中不断发生氧化，而灰色区域是磨损程度较轻微的粗糙覆层表面。覆层中 $M_{23}C_6$ 碳化物作为抵抗磨损的主要硬质相，Fe-Cr-Ni 固溶体作为韧性基体支撑着硬质颗粒，加上 MoS_2、CrS 润滑相的存在，为对磨物之间的相对运动表面提供了适量的润滑膜，在这 3 种因素的共同作用下，降低了覆层发生粘着磨损、磨粒磨损和塑性变形的程度。

与图 9(d)铁基 $6Cr_3C_2/3MoS_2$ 覆层(No. 2)相比，图 9(e)中铁基 $12Cr_3C_2/6MoS_2$ 覆层(No. 3)表面的黑色氧化物更少，基本上未连接成片，由图 9(e)和表 4 可见，E 处为对磨时留下的少许磨屑，从磨屑成分判断，应属于从 GCr15 对磨球表面脱落的磨屑，F 处 O 原子含量很少，成分与覆层表面成分接近，表明该粗糙表面属于覆层本体。No. 3 覆层处于很轻微的磨损状态。这一方面是因为覆层的硬度高，且覆层中高硬度的第二相碳化物数量多；另一方面是因为覆层中 MoS_2、CrS 润滑相数量也相对增大，能给对磨表面提供更多的润滑膜，有利于减摩和促进润滑。

表 4　激光覆层磨损区域 EDS 能谱成分

Table 4　EDS analysis of the worn area on the laser cladding coatings　　(w/%)

Worn area	O	Fe	Cr	Ni	Si	S	Mo
A	14.43	81.91	3.46		0.63		
B	13.83	82.69	3.48	0.54			
C	13.36	79.31	6.80	0.54			
D	0.48	80.01	15.08	1.01	1.09	0.57	1.23
E	2.68	92.55	1.40		0.47		
F	1.36	76.01	17.55	0.65	1.08	0.43	1.61

2.4　磨球表面的氧化

对磨球样品 No. 1、No. 2、No. 3 磨损表面上的 O、Cr、Fe 元素进行了 XPS 测试，并对所得数据进行了分峰处理，通过与各元素的标准结合能数据表比对可知：

在磨球样品 No. 1、No. 2 和 No. 3 的表面(如图 10、图 11 及图 12 所示)，O 的化合物可能为 Cr_2O_3、CrO_3 或 Fe_3O_4(结合能 530.2 eV)；其中，在 No. 1 和 No. 3 磨球样品表面，Cr 以 CrO_x(结合能 576.6 eV)形式存在，而 No. 2 磨球表面，Cr 元素以 Cr_2O_3(结合能 576.4 eV)存在；Fe 有多种形式，包括单质(结合能 706.9 eV)、Fe^{2+}(结合能 709.1 eV)，3 个磨球样品表面上各自的峰面积比值分别为为 1∶1.83、1∶1.51 和 1∶7.67。由此可见，磨球样品 No. 1、No. 2 的表面生成了 Cr 的氧化物，以及 Fe 的二价化合物(可能含氧化物)，而磨球样品 No. 3 表面生成了 Cr 的氧化物、Fe 的氧化物 FeO。

归纳来看，与激光覆层样品对磨后，磨球样品 No. 1、No. 2、No. 3 表面均产生了不同程度的氧化。其中，各样品表面的 Cr 均被氧化，形态分别为：CrO_x、Cr_2O_3、CrO_x；样品 No. 1、No. 2 表面可能含有 Fe 的氧化物，而样品 No. 3 表面含有较多的 Fe 的氧化物(FeO)。

分析认为，在球盘磨损试验中，磨球样品表面所形成的氧化物，有利于减轻对磨物之间的粘着磨损和磨粒磨损程度；随着氧化物覆盖程度的提高，磨损机理发生变化，使得磨耗及摩擦阻力进一步降低。此分析亦与图 7、图 8 所示结果一致。

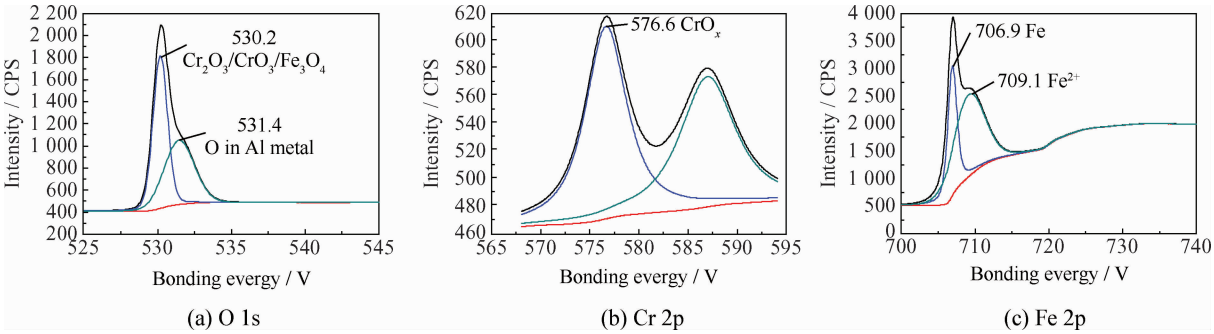


图 10 磨球样品 No. 1 磨损表面的 XPS 图谱

Fig. 10 XPS spectrum of the worn surface of No. 1 ball

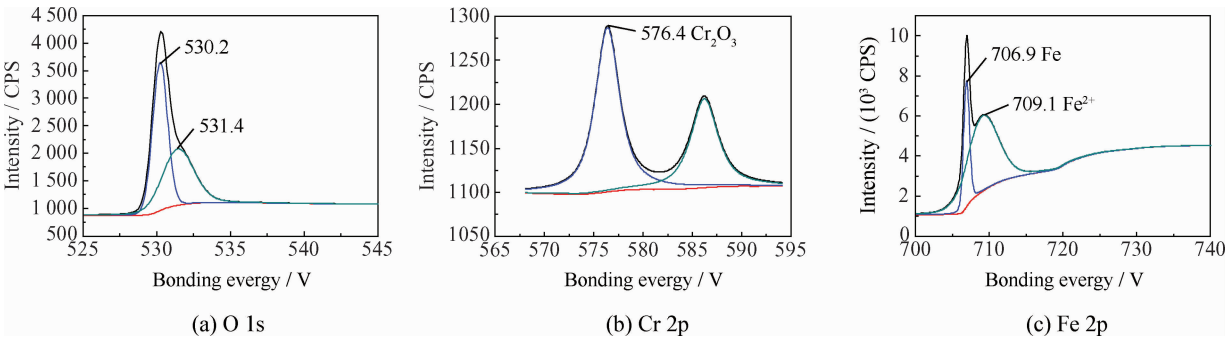


图 11 磨球样品 No. 2 磨损表面的 XPS 图谱

Fig. 11 XPS spectrum of the worn surface of No. 2 ball

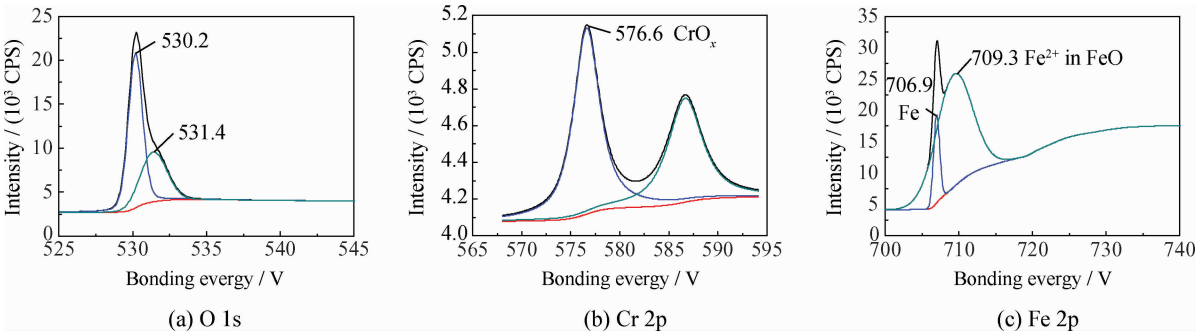


图 12 磨球样品 No. 3 磨损表面的 XPS 图谱

Fig. 12 XPS spectrum of the worn surface of No. 3 ball

3 结 论

（1）在 45 钢基体上制备出铁基 Cr_3C_2/MoS_2 耐磨减摩激光熔覆层，覆层组织主要由晶粒细小的低碳马氏体、高碳马氏体和弥散碳化物颗粒混合组成，加入的 Cr_3C_2 颗粒大部分溶解，生成了 $Cr_{23}C_6$ 硬质相，MoS_2 颗粒部分保留，部分分解，在金属组织中形成了一定量的 CrS 球状颗粒。

（2）添加 Cr_3C_2/MoS_2 颗粒相后，铁基合金激光熔覆层的硬度显著增加。其中铁基 $12Cr_3C_2/6MoS_2$ 覆层硬度为 746 $HV_{0.2}$，较铁基合金覆层硬度提高约 100 $HV_{0.2}$ 单位。

（3）铁基 $12Cr_3C_2/6MoS_2$ 覆层具有良好的耐磨减摩性能，其相对耐磨性分别为铁基合金覆层的 2 倍、Cr12MoV 钢的 2.4 倍，而摩擦因数则分别降低到这两种材料样品的 56% 和 51%。

（4）覆层磨损形貌特征主要为粘着磨损及磨粒磨损，加入 Cr_3C_2/MoS_2 颗粒相后，铁基合金覆

层的粘着磨损与磨粒磨损程度显著降低，以铁基 $12Cr_3C_2/6MoS_2$ 激光覆层的磨损程度最小。

（5）对磨磨球样品表面形成了 Cr、Fe 的氧化物，其存在有利于减轻对磨物之间的粘着磨损和磨粒磨损程度；随着对磨磨球表面氧化物覆盖程度的提高，磨损机理发生变化，使得磨耗及摩擦阻力进一步降低。

参考文献

[1] 邓明，王新华. 提高精冲模具寿命的主要途径 [J]. 模具工业，2001，246 (8)：25-26.
Deng M，Wang X H. The main means for increasing the fine stamping die life [J]. Mold Industry，2001，246(8)：25-26 (in Chinese).

[2] 马向东，雷雨，刘睿. 激光熔覆合金技术在模具修复中的应用 [J]. 润滑与密封，2010，35 (11)：98-101.
Ma X D，Lei Y，Liu R. The application of laser cladding technique in dies repairing [J]. Lubrication Engineering，2010，35(11)：98-101 (in Chinese).

[3] 李杰，曾克里，高峰. Cr_3C_2-25NiCr 对铁基激光熔覆层微观组织与性能的影响 [J]. 热喷涂技术，2012，4(1)：36-40.
Li J，Zeng K L，Gao F. The effects of Cr_3C_2-25NiCr on microstructure and properties of iron-based laser clad layer [J]. Thermal Spray Technology，2012，4(1)：36-40 (in Chinese).

[4] 斯松华，徐锟，袁晓敏，等. 激光熔覆 Cr_3C_2/Co 基合金复合涂层组织与摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报，2006，26(2)：125-129.
Si S H，Xiu K，Yuan X M，et al. Microstructure and wear performance of laser cladding Cr_3C_2/Co alloy composite coating [J]. Tribology，2006，26(2)：125-129 (in Chinese).

[5] 余畅，朱宇，简险锋，等. WC+Cr_3C_2 增强铁基合金激光熔覆涂层磨损性能 [J]. 金属热处理，2013，38(12)：21-24.
Yu C，Zhu Y，Jian X F，et al. Wear resistance of laser clad coating of WC + Cr_3C_2/Fe enhanced based alloy [J]. Heat Treatment of Metals，2013，28(12)：21-23 (in Chinese).

[6] Pogrebnjak A D，Il'yashenko M V，Kaverin M V，et al. Physical and mechanical properties of the nanocomposite and combined Ti-N-Si/WC-Co-Cr and Ti-N-Si/$(Cr_3C_2)_{75}$-$(NiCr)_{25}$ coatings [J]. Nano and Electronic Physics，2009，1(4)：066-077.

[7] Senthil Kumar P，Manisekar K，Subramanian E，et al. Dry sliding friction and wear characteristics of Cu-Sn alloy containing molybdenum disulfide [J]. Tribology Transactions，2013，56 (5)：857-866.

[8] 李胜，曾晓雁，胡乾午. 激光熔覆专用铁基合金特点分析及设计思路评述 [J]. 中国表面工程，2007，20(4)：11-15.
Li S，Zeng X Y，Hu Q W. Characteristic analysis and design principle review of Fe-based alloy for laser cladding [J]. China Surface Engineering，2007，20(4)：11-15 (in Chinese).

[9] 李胜，曾晓雁，胡乾午. 合金元素及其含量对铁基合金激光熔覆层性能的影响[J]. 热加工工艺，2006，35(23)：67-69.
Li S，Zeng X Y，Hu Q W. Influence of alloy elements and their content on performance of laser cladding layers on Fe-based alloy [J]. Hot Working Technology，2006，35(23)：67-69 (in Chinese).

[10] 严彪，等. 不锈钢手册 [M]. 北京：化学工业出版社，2009.
Yan B，et al. Stainless steel handbook [M]. Beijing：Chemical Industry Press，2009 (in Chinese).

[11] Xiong D S. Lubrication behavior of Ni-Cr-based alloys containing MoS_2 at high temperature [J]. Wear，2001，251：1094-9.

[12] 章小峰，王爱华，张祥林，等. 激光熔覆 Ni45-CaF_2-WS_2 自润滑涂层组织与性能 [J]. 中国有色金属学报，2008，18(2)：215-220.
Zhang X F，Wang A H，Zhang X L，et al. Microstructure and tribological properties of laser cladding Ni45-CaF_2-WS_2 self-lubrication coating [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals，2008，18(2)：215-220 (in Chinese).

[13] 杨胶溪，刘发兰，缪宣和，等. 激光熔覆 TC_4/Ni/MoS_2 自润滑覆层的组织与摩擦学特性 [J]. 金属热处理，2011，36(8)：93-96.
Yang J X，Liu F L，Miao X H，et al. Microstructure and tribology characteristics of TC4/Ni/MoS_2 self-lubrication coatings prepared by laser cladding [J]. Heat Treatment of Metals，2011，36(8)：93-96 (in Chinese).

（责任编辑：陈茜）