

感应熔覆铁基合金涂层的显微组织与性能^{*}

张攀^{1a}, 张伟¹, 于鹤龙^{1a}, 张梦清^{1a}, 赵锐^{1b,2}

(1. 装甲兵工程学院 a. 再制造技术重点实验室, b. 装备维修与再制造工程系, 北京 100072; 2. 中国人民解放军 66222 部队, 北京 102200)

摘 要: 采用感应熔覆技术在奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti 基体上制备了 Fe 基合金涂层。利用带有能谱仪的场发射扫描电镜(FESEM)分析了熔覆层的显微组织形貌和元素组成,使用 X 射线衍射仪分析了涂层的物相组成,采用差热分析仪对合金粉末进行了热分析,用显微硬度计和摩擦磨损试验机测试了涂层的显微硬度及干摩擦条件下的滑动磨损性能。结果表明,感应熔覆铁基合金涂层组织致密,内部和界面无孔隙,涂层与基体形成了良好的冶金结合;涂层主要由 α -Fe、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 、 Ni_3Fe 和 Fe_3C 等组成,且 α -Fe 中均匀分布颗粒细小的 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 析出相;涂层显微硬度约为 250 HV_{0.1};在不同载荷下,感应熔覆 Fe 基合金涂层的耐磨损性能均优于 1Cr18Ni9Ti 基体,涂层磨损机理为典型的层状剥落和粘着磨损。

关键词: 感应熔覆; Fe 基合金; 显微组织; 摩擦学性能

中图分类号: TG174. 44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2016)01-0039-07

Microstructure and Properties of Fe-based Alloy Coatings Synthesized by Induction Cladding

ZHANG Pan^{1a}, ZHANG Wei¹, YU He-long^{1a}, ZHANG Meng-qing^{1a}, ZHAO Rui^{1b,2}

(1a. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, 1b. Department of Equipment Maintenance and Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. Troop at No. 66222 of the Chinese People's Liberation Army, Beijing 102200)

Abstract: Fe-based alloy coatings were prepared on austenite stainless steel (1Cr18Ni9Ti) by induction cladding. Surface morphology, microstructure and composition of cladding coatings were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) with energy dispersive spectrometer(EDS). X-ray diffraction (XRD) was used to analyze phase composition of the coatings. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the exothermic reactions of the coatings. The microhardness of the coatings were tested by a microhardness, and the sliding tribological properties were tested by CETR tribometer under dry condition. The results indicate that the microstructure of coatings is compact, and there are no pores in the coatings or in the interface. Metallurgical bonding can be achieved between the coatings and the matrix. The composite coatings consist of α -Fe, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, Cr_7C_3 , Ni_3Fe and Fe_3C , et al. Precipitated $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ and Cr_7C_3 fine particles are uniformly distributed in α -Fe. The microhardness of the cladding coatings is about 250 HV_{0.1}. The tribological properties of the coatings are better than that of the base under different load and the wear mechanisms of the coatings are lamellar stripping and adhesive wear.

Keywords: induction cladding; Fe-based alloy; microstructure; tribological properties

收稿日期: 2015-09-21; **修回日期:** 2016-01-05; **基金项目:** * 装备预研基金(2014JJ06)

通讯作者: 于鹤龙(1979—),男(满),助理研究员,博士; **研究方向:** 感应熔覆、装备再制造工程; **Tel:** (010) 6671 8580; **E-mail:** helong.yu@163.com

网络出版日期: 2016-01-30 17:35; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.tg.20160130.1735.012.html>

引文格式: 张攀, 张伟, 于鹤龙, 等. 感应熔覆铁基合金涂层的显微组织与性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(1): 39-45. ZHANG P, ZHANG W, YU H L, et al. Microstructure and properties of Fe-based alloy coatings synthesized by induction cladding[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(1): 39-45.

0 引言

Fe 基合金涂层具有材料成本低、焊接冶金性好,通常因碳化物、硼化物等析出相的强化作用而具有良好的性能^[1-2]。目前,采用激光熔覆、等离子熔覆、氩弧熔覆等技术制备 Fe 基合金涂层在装备维修与再制造领域具有广泛的应用^[3-4]。

感应熔覆技术利用感应线圈产生的交变磁场在工件中形成的涡流将基体表面的预置合金粉末层熔化,最终形成与基体具有良好冶金结合的熔覆层^[5]。感应熔覆技术具有快速加热、熔覆层表面平整、后续加工余量小等特点,且因元素扩散而导致涂层稀释的影响小,氧化烧损少、对基体材料的热影响小,工艺成本低且灵活等优点,在复合涂层制备方面具有很好的应用前景^[6]。高原^[7]等人以 Ni60 自熔性合金粉末为原材料,采用高频感应加热熔覆方法在 45 钢基体上制备了组织致密,与基体呈冶金结合的合金熔覆层,所得涂层主要由 γ -Ni、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 和 CrB 等

组成,具有较高的硬度和良好的耐磨损性能。

目前关于感应熔覆涂层材料研究大多集中在 Ni 基自熔性合金涂层方面,而感应熔覆 Fe 基合金涂层的研究和应用相对较少。因此,考虑到 Fe 基合金涂层具有更高的性价比,且在实际工程应用中更为广泛的特点,文中以 Fe 基合金粉末为原材料,采用感应熔覆技术在奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti 基体上制备 Fe 基合金涂层,并研究涂层的组织结构及性能,旨在为感应熔覆铁基合金涂层的应用提供基础和依据。

1 材料及制备方法

1.1 试验材料

基体采用经固溶处理的奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti,试样尺寸为 $\Phi 24\text{ mm}\times 10\text{ mm}$,基体化学成分见表 1。预制粉末采用市售 Fe 基自熔性合金粉末,粒径为 $53\sim 150\text{ }\mu\text{m}$ ($100\sim 270$ 目),Fe 基合金粉末化学成分见表 2。

表 1 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of the 1Cr18Ni9Ti stainless steel									(w/%)
Element	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Fe
Content	≤ 0.12	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.03	≤ 0.035	17-19	8-11	$5(w_c-0.02)-0.08$	Bal.

表 2 Fe 基合金粉末的化学成分

Table 2 Chemical composition of the Fe-based alloy powder								(w/%)
Element	C	Cr	Si	Mo	Ni	Mn	Fe	
Content	0.07	18.21	0.92	2.24	23.74	0.73	Bal.	

1.2 涂层制备过程

感应熔覆试验前,采用棕刚玉对基体表面进行喷砂粗化和活化处理,并用丙酮进行超声波清洗,以去除表面油污。以质量比为 1 : 3 的松香、松节油混合物为粘结剂,将 Fe 基合金粉末与粘结剂混合并均匀涂覆于经喷砂和清洗后的基体表面,得到厚度约为 0.5 mm 的预置涂层。将预置涂层试样置于 150 ℃鼓风干燥箱中保温 3 h,使粘结剂充分挥发,并获得待感应熔覆试样。

感应熔覆试验采用广东万江广源公司生产的 GY-100AB 高频感应加热设备,设备振荡频率为 100 kHz,振荡功率 40 kW,图 1 为感应熔覆过

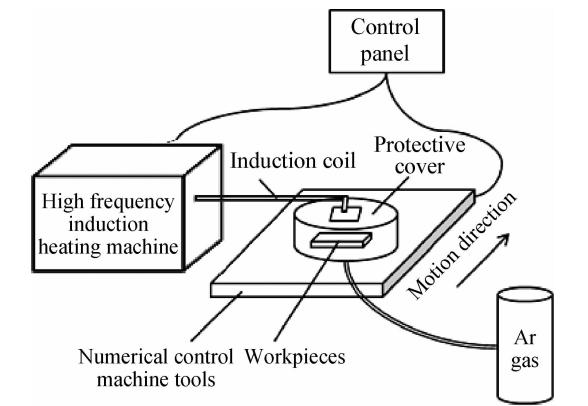


图 1 感应熔覆过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the process of induction cladding

程示意图。试样为圆柱体,尺寸 $\Phi 24\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,感应线圈为长方形,尺寸 $50\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 。针对感应加热过程中影响涂层成型性的 3 个主要工艺参数设计如表 3 的对比试验,图 2 为涂层经感应熔覆对比试验后的宏观形貌,对比这 3 种条件下涂层的宏观成型性,可得感应熔覆最佳工艺参数为:功率为 13 kW,线圈扫描速度为 1.5 mm/s,线圈与试样之间的距离为 5 mm。熔覆过程中,将试样置于保护气罩内,并通入高

纯 Ar 气进行保护,Ar 气流量为 3 L/min。

表 3 对比试验的工艺参数

Table 3 Contrast experiments of technological parameter

No.	Power/kW	Velocity/(mm · s ⁻¹)	Distance/mm
1	11	1.0	5
2	13	1.5	5
3	15	2.0	5



图 2 感应熔覆后涂层的宏观形貌

Fig. 2 Macro morphologies of the coatings after induction cladding

1.3 涂层结构与性能表征

采用标准金相试样制备方法,将所制备的感应熔覆试样经线切割、热镶嵌、磨抛后,用王水(浓硝酸与浓盐酸体积分数比为 1 : 3)进行腐蚀,时间为 5~10 s,获得感应熔覆 Fe 基合金涂层截面金相试样。采用 FEI 公司生产的 Nova Nano SEM 450 型场发射扫描电镜(FESEM)观察熔覆层显微组织结构。

采用德国耐驰 STA-449F3 型差热分析仪对 Fe 基合金粉末进行差热试验,为分析预置涂层熔覆过程中析出相的形成过程提供依据,差热试验的升温速率为 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,以氩气作为保护气体,流量为 50 mL/min。采用德国 Bruker 公司 D8 型 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析,采用美国 Buehler 公司 MICROMET-6030 型自动显微硬度计测量熔覆层的显微硬度,选用载荷为 100 g,持续时间 10 s。

采用 UMT-3 型往复式球-盘摩擦磨损试验机考察熔覆层在干摩擦条件下的摩擦学性能,试验前,依次选用 400、600 和 800 号砂纸对感应熔覆涂层试样表面进行打磨处理,摩擦副为 GCr15 钢,平均直径为 3.999 mm,硬度为 60~62 HRC,试验采用法向 5、10、15 和 20 N 这 4 种载荷,往复频率为

5 Hz,时间为 30 min,环境温度为室温(25 ± 2) $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 熔覆层的显微组织与物相成分

图 3 为感应熔覆 Fe 基合金涂层的 XRD 图谱。可以看出,熔覆层主要由 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 、 Ni_3Fe 和 Fe_3C 等组成,其中合金粉末主要由 Fe 元素组成,因而涂层母相为 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 等碳化物为析出相,有大量的 Ni 元素和部分 C 元素固溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 中形成 Ni_3Fe 和 Fe_3C 。

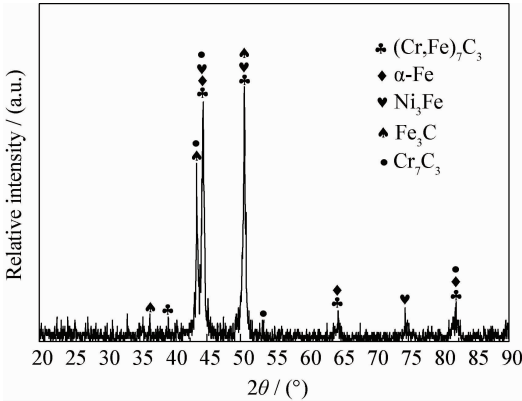


图 3 感应熔覆 Fe 基复合涂层 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the Fe-based composite coatings prepared by induction cladding

图 4 为感应熔覆 Fe 基合金涂层截面形貌 SEM。可以看出,经感应加热后,Fe 基合金粉末预置涂层熔化、凝固后形成了组织致密的感应熔覆层,涂层内部和界面无气孔、裂纹等缺陷,且熔覆层与不锈钢基体形成明显的过渡区,表明涂层

与基体实现了良好的冶金结合。图 4(b)(c)分别为熔覆层显微组织的放大图,由图中可以看出,感应熔覆 Fe 基合金涂层所形成的大量析出相均匀细小地分布于 α -Fe 基体上,且析出相以深色板条状或块状形式存在,如图 4(c)所示。

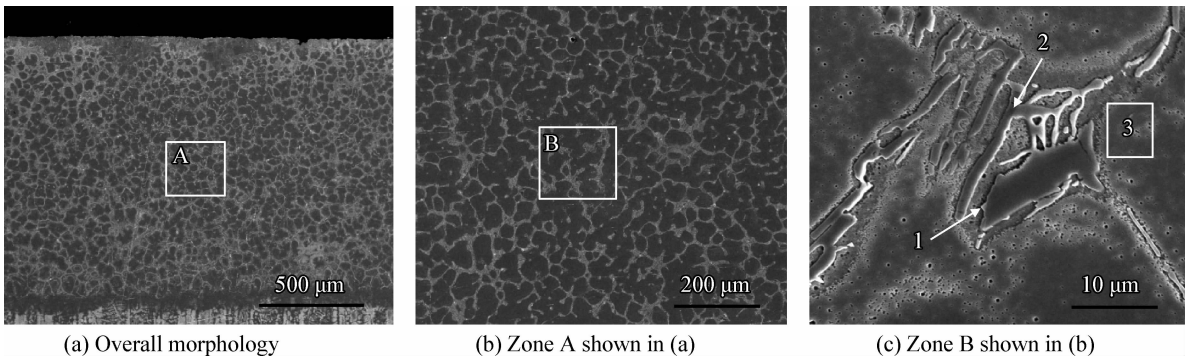


图 4 熔覆后 Fe 基合金涂层截面形貌

Fig. 4 Cross section morphologies of the Fe-based alloy coatings after induction cladding

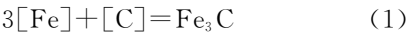
表 4 为图 4(c)中 1、2、3 处的元素分析结果。初步可以判断,1 处的块状组织和 2 处的板条状组织为 $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ 或 $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ 和 Cr_7C_3 复合相,3 处由基体 α -Fe,与少量 Fe_3C 、 Cr_7C_3 和 Ni_3Fe 等组成,与前文 XRD 物相分析结果相符,预置合金粉末经感应加热后,涂层中有 $(\text{Cr},\text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 两种硬质相形成。

表 4 图 4(c)中感应熔覆层局部 EDS 分析
Table 4 EDS analysis of the coatings by induction cladding in Fig. 4(c)

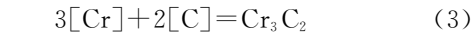
Zone	Fe	C	Cr	Ni
1	31.21	31.13	37.66	
2	39.10	28.20	32.70	
3	50.39	32.23	12.84	4.55

2.2 熔覆层的热力学分析

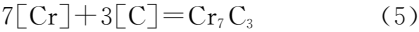
图 5 为 Fe 基合金粉末的 DSC 试验结果。可以看出,合金粉末在 1 039 ℃时(如图中椭圆处标识),发生了较明显的放热反应,由粉末元素组成可知,合金粉末中的放热反应主要为碳化物的形成,即 Fe_3C 和 M_7C_3 。熔覆层经感应加热后形成的熔池中主要有以下几种反应^[8]:



$$\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}^0=-98\,948+102.15\,T \tag{2}$$



$$\Delta G_{\text{Cr}_3\text{C}_2}^0=-887\,038+90.67\,T \tag{4}$$



$$\Delta G_{\text{Cr}_7\text{C}_3}^0=-340\,032+145.23\,T \tag{6}$$

由以上热力学方程可知,3 种主要的碳化物的吉布斯自由能变化依次为 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 、 Fe_3C ,因此,在熔覆层熔池中首先形成 Cr 元素的碳化物,其次形成 Fe_3C ,而由于 Fe 基合金粉末中含有较高质量分数的 Cr 元素,因而更倾向于生成 Cr_7C_3 。文献^[9]对 Fe-Ti-Cr-C 四元体系中的放热反应进行了分析,结果发现,在 1 025 ℃时有 M_7C_3 生成,与文中 Fe 基合金粉末差热分析试验结果的 1 039 ℃相一致,因而进一步表明感应熔

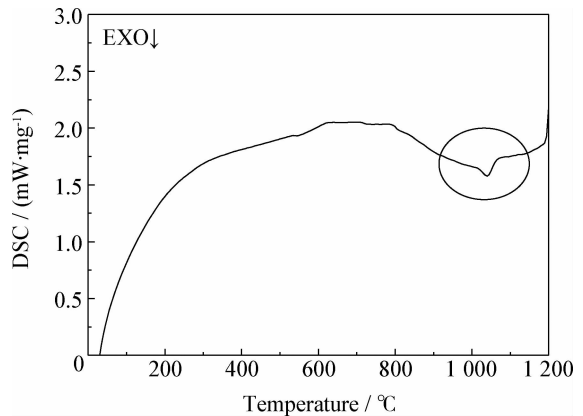


图 5 Fe 基合金粉末差热分析结果

Fig. 5 DSC analysis results of the Fe-based alloy powder

覆铁基合金涂层内部碳化物主要为 M_7C_3 , 且含有少量的 Fe_3C 。结合前文中 EDS 元素分析结果可知, 预置合金粉末经感应加热过程后, 合金涂层中硬质相由 $(Cr, Fe)_7C_3$ 和 Cr_7C_3 两种组成, 基体主要由 $\alpha-Fe$ 组成, 且存在少量 Fe_3C 、 Cr_7C_3 和 Ni_3Fe 等。

2.3 熔覆层的显微硬度

图 6 为感应熔覆 Fe 基合金涂层的显微硬度沿涂层深度的变化曲线。可以看出, 随着距离涂层表面深度的增加, 涂层的显微硬度平均值 $250\text{ HV}_{0.1}$ 明显高于基体的 $156\text{ HV}_{0.1}$ 。这是由于 Fe 基合金粉末预置涂层经过感应加热后熔化形成熔池, 在熔池中有较多的 $(Cr, Fe)_7C_3$ 及少量 Cr_7C_3 硬质析出相产生, 且析出相均匀细小地分布于 $\alpha-Fe$ 基体上, 对基体的弥散强化作用导致涂层的显微硬度增加。

与感应熔覆 Ni 基合金涂层^[10]对比, Fe 基合金涂层显微硬度略低于 Ni 基合金涂层, 这是由于预置 Fe 基合金粉末中 C 元素含量低于 Ni 基合金粉末, 涂层中碳化物硬质析出相比感应熔覆 Ni 基合金涂层少, 但感应熔覆 Fe 基合金涂层性价比高, 涂层与基体结合性良好。

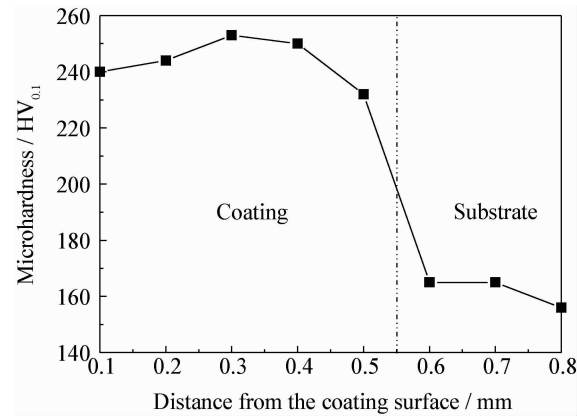


图 6 熔覆层的显微硬度变化曲线

Fig. 6 Variation curve of the microhardness of cladding coatings

2.4 涂层的摩擦学性能

图 7 为不同载荷下熔覆层与基体的摩擦因数。由图可以看出, 在 5、10、15 和 20 N 这 4 个载荷下, 熔覆层与基体的摩擦因数均随载荷的增加而增大, 而基体的摩擦因数均高于涂层的摩擦因数。图 8 为不同载荷下熔覆层与基体的磨损体积, 对比可见, 5、10 和 15 N 载荷下, 熔覆层的磨

损体积明显比基体小很多, 说明涂层中的硬质相强化作用较为明显, 而 20 N 的载荷下熔覆层的磨损体积略小于基体的磨损体积, 可能是由于磨损机理与前 3 个载荷下的磨损机理不同导致的。结合感应熔覆 Ni 基合金涂层^[10]摩擦学性能对比, 在载荷较低时, Fe 基合金涂层耐磨损性能与 Ni 基合金涂层相当, 载荷较高时, 由于 Ni 基合金涂层中碳化物增强相多于 Fe 基合金涂层, 因而 Fe 基合金涂层耐磨性略低于 Ni 基合金涂层。

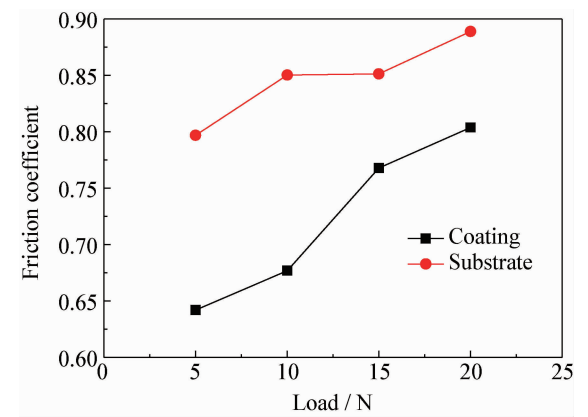


图 7 不同载荷下熔覆层与基体的摩擦因数

Fig. 7 Friction coefficient of the cladding coatings and substrate under different loads

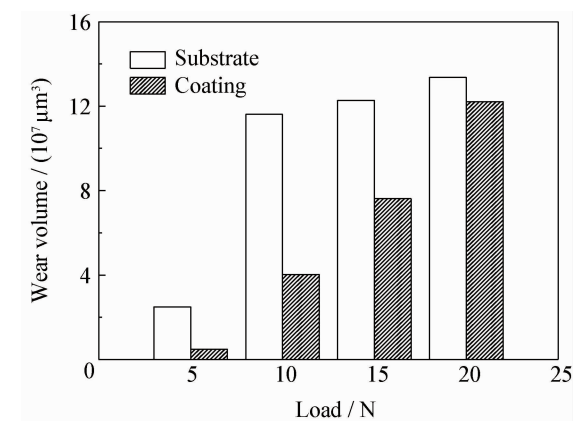


图 8 不同载荷下熔覆层与基体的磨损体积

Fig. 8 Wear volume of the cladding coatings and substrate under different loads

图 9 为熔覆层与基体在不同载荷下的磨痕形貌。可以看出, 熔覆层磨痕上明显存在许多因涂层剥落而形成的凹坑, 和因剥落而留下的裂纹, 其原因是由于磨球在涂层上往复运动, 导致涂层受到剪切应力而产生疲劳, 使得涂层中产生细小裂纹(如图中箭头所示), 使得细小裂纹继续

扩展而导致涂层剥落。对比之下,基体则存在较为明显的磨粒磨损产生的划痕。随着载荷的增加,涂层与基体磨损机理发生了不同程度的变化。当载荷为 20 N 时,涂层出现了较多的粘着磨损现象,因而导致磨损体积的增大,而基体在

较大载荷时(15 N、20 N),出现了大量的层状剥落以致磨损体积大大增加,而涂层中由于硬质析出相对基体的强化和保护作用,使得其磨损性能较不锈钢基体良好,因而感应熔覆所制备的 Fe 基复合涂层具有良好的耐磨损性能。

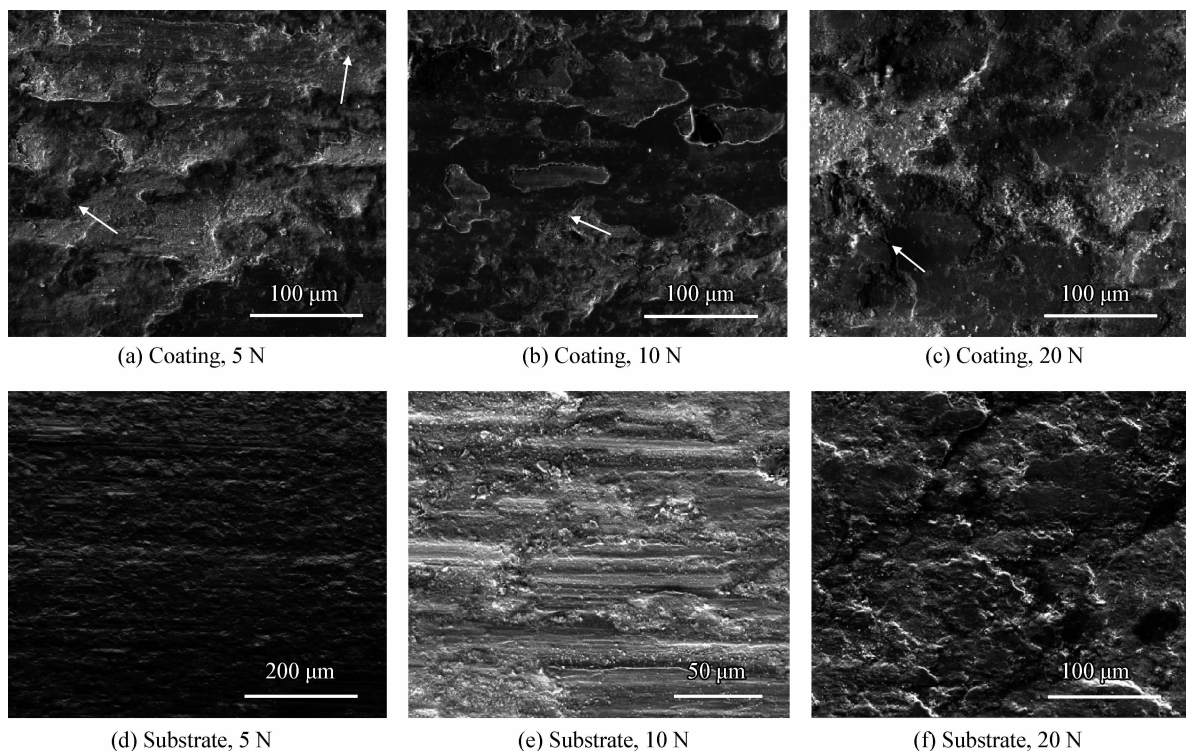


图 9 不同载荷下熔覆层与基体的 SEM 磨痕形貌

Fig. 9 SEM images of worn morphologies of the cladding coatings and substrate under different loads

3 结 论

(1) 采用预置粘结剂粉末涂层结合高频感应加热的方法,在奥氏体不锈钢 1Cr18Ni9Ti 表面制备了 Fe 基合金涂层。涂层组织致密,内部和界面无孔隙、裂纹等缺陷,与基体呈良好的冶金结合。涂层主要由 α -Fe、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 、 Ni_3Fe 和 Fe_3C 等组成,硬质析出相 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 、 Cr_7C_3 均匀细小地分布于基体 α -Fe 上,起到弥散强化的作用。

(2) 感应熔覆所制备涂层由于有较多的 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 及少量 Cr_7C_3 硬质析出相产生,且析出相均匀细小地分布于 α -Fe 基体上,导致涂层的显微硬度平均值为 $250 \text{ HV}_{0.1}$,明显高于不锈钢基体。由于硬质析出相的弥散强化作用,感应熔覆 Fe 基合金涂层在不同载荷下的耐磨损性能均优于不锈钢 1Cr18Ni9Ti 基体,在试验条件下,载荷

较小(5、10 和 15 N)时,涂层的磨损机理主要为层状剥落,而载荷增大(20 N)时,涂层磨损机制为层状剥落和粘着磨损。

(3) 与感应熔覆 Ni 基合金涂层对比,感应熔覆 Fe 基合金涂层显微硬度略低于 Ni 基合金涂层,低载荷下,其摩擦学性能与 Ni 基合金涂层相当,但 Fe 基合金涂层性价比高,与涂层结合性良好。

参考文献

- [1] 温家怜,于有生,倪火炬,等. Fe 基激光熔覆合金粉末的研究[J]. 中国机械工程, 2002, 20(13): 1789-1790.
WEN J L, YU Y S, NI H J, et al. Study on iron-base alloy powder for laser-cladding[J]. China Mechanical Engineering, 2002, 20(13): 1789-1790 (in Chinese).
- [2] 武晓雷,陈光南. 激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C 合金的微观组织及其演化[J]. 金属学报, 1998, 34(10): 1033-1038.
WU X L, CHEN G N. Microstructure characterization and evolution of laser clad Fe-based alloys[J]. Acta Metallur-

- gica Sinica, 1998, 34(10): 1033–1038 (in Chinese).
- [3] 徐滨士. 再制造工程基础及其应用[M]. 北京: 哈尔滨工业大学出版社, 2005: 203–209.
- XU B S. The foundation and application of remanufacture engineering[M]. Beijing: The Press of Harbin Institute of Technology, 2005: 203–209 (in Chinese).
- [4] 刘均波, 王立梅, 黄继华. 等离子熔覆(Cr, Fe)₇C₃/γ-Fe 复合涂层的组织与耐磨性[J]. 粉末冶金工业, 2006, 16(1): 22–26.
- LIU J B, WANG L M, HUANG J H. Microstructure and wear-resistance of PTA clad (Cr, Fe)₇C₃/γ-Fe composite coating[J]. Powder Metallurgy Industry, 2006, 16(1): 22–26 (in Chinese).
- [5] 张增志. 高效快速感应熔涂技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- ZHANG Z Z. Efficient and fast induction cladding technology[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001 (in Chinese).
- [6] LEE H Y, AKIRA I, KIM S H. The effects of induction heating rate on properties of Ni–Al based intermetallic compound layer coated on ductile cast iron by combustion synthesis[J]. Intermetallics, 2007, 15(8): 1050–1056.
- [7] 高原, 王成磊, 黄家强, 等. 高频感应熔覆 Ni60 合金组织及耐磨损性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(2): 309–312.
- GAO Y, WANG C L, HUANG J Q, et al. Microstructure and wear resistance of Ni60 layer prepared by high-frequency induction cladding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011, 40(2): 309–312 (in Chinese).
- [8] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- YE D L, HU J H. Practical data book of inorganic thermodynamics[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002 (in Chinese).
- [9] ANSHUL S, WALLACE D P, NARENDRA BD. Thermal transitions in Fe–Ti–Cr–C quaternary system used as precursor during laser in situ carbide coating[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 399(1/2): 318–325.
- [10] 张梦清, 张伟, 于鹤龙, 等. 不同方法制备 NiCrBSi 涂层的结构与摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2014, 27(6): 75–81.
- ZHANG M Q, ZHANG W, YU H L, et al. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi coatings prepared by different methods[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(6): 75–81 (in Chinese).

(责任编辑: 陈茜)