

文章编号: 1001-3806(2003)02-0081-04

激光熔覆 Zr/ FeCSiB 涂层的组织和性能*

张庆茂 何金江 刘文今 钟敏霖

(清华大学机械系激光加工研究中心,北京,100084)

摘要: 采用激光预置熔覆法,通过在 FeCSiB 合金粉末中添加一定比率的强碳化物形成元素 Zr,在中碳钢基体上制备原位析出的颗粒增强铁基复合材料表层。利用光学显微镜、场发射电子扫描显微镜(能谱仪)和金相组织分析系统,对熔覆层显微组织、硬质颗粒的成分及其分布规律进行了观察与分析。其显微组织特征是树枝状的先共晶奥氏体分布在共晶基体上的亚共晶介稳组织;奥氏体在随后的冷却过程中转变为马氏体;熔覆层与基体成良好的冶金结合。熔覆层内析出的硬质颗粒是以 ZrC 为主的复合碳化物,主要分布在枝晶内与枝晶间;单道搭接熔覆层颗粒的体积分数分别为 1.96%、2.2%~3.84%;显微硬度值在 800HV_{0.2}~1100HV_{0.2}之间。

关键词: 预置熔覆法;亚共晶;冶金结合;复合碳化物

中图分类号: TG159.99 **文献标识码:** A

Microstructure and properties of Zr/ FeCSiB layers produced by laser cladding

Zhang Qingmao, He Jinjiang, Liu Wenjin, Zhong Minlin

(Center of Laser Processing, Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084)

Abstract: Fe-based composite layers reinforced by in situ ZrC particles were formed by laser overlapping and single cladding using preplaced FeCSiB alloy powders on a medium carbon steel matrix. The morphologies, microstructures, interface structure and the distribution of the ZrC particles in the clad layers were observed with optical microscopy, field emission electric scanning microscopy (FEEM). The microstructure of ZrC-reinforced Fe-based composite layers is the typical austenite dendrite and cellular distributed on the eutectic substrate. The energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis shows the reinforcements are in situ synthesis carbides which main compositions consist of transition elements Zr, Mo and carbon. The compound carbide particles distributed within dendrite and interdendritic regions with 1.96%, 2.2%~3.84% volume fractions for single and overlapping layers respectively. The martensite transformation went with the rapid cooling processes also. The Fe-based composite layers are dense and free of cracks with a good metallurgical bonding between the layer and substrate. The microhardness values across layer cross section vary between 800HV_{0.2}~1100HV_{0.2}.

Key words: laser cladding; metallurgical bonding; hypoeutectic; compound carbide

引 言

原位析出颗粒增强金属基复合材料把增强体与金属基体的性能优点集于一身,具有高强度、高比模量、耐磨、耐蚀等优良的综合性能,而且具有可设计性,材料与结构的同一性及发挥复合效应等特点,已成为现代工业中最具吸引力的材料之一,展示出广阔的应用前景^[1~6]。

根据工程上材料特殊的服役条件和性能要求,迫切需要开发强韧结合、性能优异的原位析出颗粒增强金属基复合材料表层及其制备技术。业已表明,激光熔覆是众多制备原位自生颗粒增强金属基复合材料技术中最经济、有效的方法之一^[6~8]。但以往的研究多集中在利用原有的热喷涂用合金粉末添加强碳化物形成元素或碳化物、氮化物、硼化物以及各种氧化物等,存在着熔覆层易于开裂的倾向,尤其是大面积熔覆层的制备^[9~12],另外,基体材料主要是铝基、钛基和铜基,针对工程上广泛应用的低等级钢铁材料研究的较少。ZrC 具有 NaCl 型面心立方结构,以键距为 $a/2$ 的 Zr-C 最强键结合,且对称分布,具有超高的硬度和熔点,能够提高材料的高温和蠕变抗力,是非常有前途的强化相^[13]。因

* 清华大学 985 重点项目和清华大学实验室开放基金资助项目。

作者简介:张庆茂,男,1966 年 8 月出生。讲师,博士。主要从事激光熔覆和合金化的研究。

收稿日期:2002-05-27

此,作者在清华大学研制的 FeCSiB 合金粉末中添加强碳化物,形成元素 Zr,利用激光熔覆的方法,在低等级钢铁材料表面制备了原位析出 ZrC 颗粒增强铁基复合材料表层;并利用光学显微镜、场发射扫描电子显微镜、能谱仪和金相组织分析系统,对单道和多道搭接熔覆层显微组织特征、硬质颗粒的成分及其分布规律进行了观察与分析;利用显微硬度计检测了熔覆层的显微硬度。

1 试验方法

1.1 试验材料

基体材料为 45# 中碳钢,试样尺寸为 25mm × 15mm × 11mm;熔覆材料为清华大学激光加工研究中心研制的具有良好成形性的 FeCSiB 系合金粉末^[7],粉末粒度 70μm ~ 140μm。添加的强碳化物形成元素 Zr 为分析纯,粉末粒度在 40μm ~ 60μm 之间,添加量为 1wt% ~ 6wt%。

1.2 试验方法及工艺条件

采用 PRC 3kW 快速轴流的 CO₂ 气体激光器,激光输出功率为 1.5kW,烧痕法估测激光束直径为 4mm。将混合均匀的熔覆粉末用特制的粘结剂调制成糊状,预涂在清洗干净的试样表面上,预涂层厚度 0.7mm,在空气中自然干燥。在氩气保护下,分别进行单道和多道激光熔覆搭接试验,搭接顺序为 1 2 3 4,搭接率为 30%,见图 1。其中 W, H, h, D 分别为单道熔覆层的宽度、高度、基体熔化深度和相邻两道搭接的宽度。

通过系列试验,确定单道熔覆的扫描速度 v_s 为 (5 ~ 6.7) mm/s。为避免多道搭接过程中的热积累,逐道提高搭接熔覆

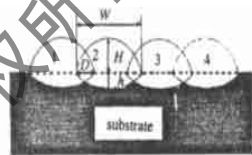


Fig. 1 The schematic diagram showing the overlapping order

时的扫描速度,对应于多道搭接实验各个单道熔覆工艺参数见表 1。沿垂直于扫描方向将单道、多道搭接熔覆层切开,经研磨、抛光、腐蚀后供组织和性能分析。利用光学显微镜、场发射电子扫描显微镜、能谱仪和金相组织分析系统对熔覆层显微组织特征以及硬质颗粒的分布规律进行了观察、分析。金相和扫描电镜试样采用盐酸和氢氟酸水溶液腐蚀。

Table 1 Processing parameters of the overlapping cladding experiments

processes	1	2	3	4
scanning speed v_s / (mm s^{-1})	5	5.8	6.5	6.5

2 试验结果分析

2.1 单道熔覆层显微组织特征

单道熔覆层显微组织特征是树枝状的先共晶奥氏体分布在共晶基体上的亚共晶组织。界面附近的先共晶奥氏体枝晶彼此相互平行,近似垂直于界面生长,见图 2。从熔覆层顶部到底部,熔覆层显微组织的共晶度降低(图 3a 中 A 为共晶组织),奥氏体数量增多,在随后的快速冷却过程中,奥氏体转变为马氏体(图 3b 中 B),马氏体转变量增

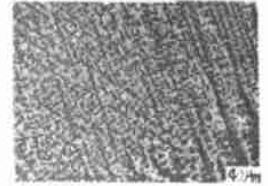


Fig. 2 Metallographic microstructure of the single layer bottom zone 400 ×

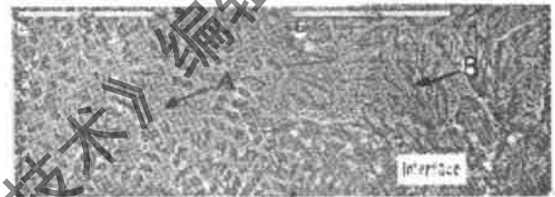


Fig. 3 FEEM micrographs of the different zones in the layer
a - top zone of the layer b - bottom of the layer

多,尺寸变大;熔覆层与基体的界面是以马氏体相为组织特征的冶金结合;由于凝固界面前沿对颗粒的特殊捕获作用,熔覆层中原位析出的白色颗粒弥散分布在奥氏体枝晶内和枝晶间;颗粒的分布是熔覆层中部多于顶部和底部,颗粒的尺寸小于 2μm。金相组织分析系统分析结果表明,单道熔覆层中颗粒的体积分数可达 1.96%。FeCSiB 合金粉末是针对激光熔覆快速加热、快速凝固的特点而采用近共晶成分设计的。该合金具有较低的熔点、液态时良好的流动性,可有效防止和减少熔覆层中的裂纹、气孔等缺陷。激光熔覆时,在高碳当量(CE)熔池内添加强碳化物形成元素和碳化物,通过析出碳化物或复合碳化物,降低碳当量,控制基体的共晶度,从而得到存在大量奥氏体的亚共晶介稳组织。奥氏体在随后的快速冷却过程中,一部分转变为马氏体,一部分成为残余奥氏体。通过调整残余奥氏体和马氏体相对含量,实现熔覆层强度和韧性的匹配。在本实验条件下,因强激光的作用和预置熔覆特殊的加热、传热过程,合金元素存在着不同程度的烧损,尤其碳元素是以石墨的形态加入,更易于烧损。表 2 是熔覆层平均成分和白色颗粒能谱分析结果。加入的碳烧损一部分,另一部分进入熔池,参与各种冶金反应,其平均含量最高为 3.17%,进入熔池中的碳随液态

熔液快速凝固,将存在于马氏体、残余奥氏体、白色颗粒和共晶组织中。颗粒能谱分析表明,是以 Zr,Mo 为主的复合碳化物,见表 2。在激光熔覆自底部到顶部的快速凝固过程中,由于特殊的冶金条件,合金元素 Zr 和 C 优先反应形成 ZrC 颗粒。在液固界面对颗粒的推移和捕获作用下,ZrC 颗粒主要分布在内,少量分布在枝晶间。但由于极高的冷却速度和极短的熔池寿命,颗粒的尺寸小于 $2\mu\text{m}$ 。在室温条件下,Zr,Mo 等元素与奥氏体形成有限固溶体,溶解度很小(分别为 0.7%,3%),Zr 在渗碳体中溶解度甚微。故合金元素 Zr 主要在晶界内吸附^[14]。而 Mo, Si 等固溶于共晶组织中的这一部分,则一部分固溶于奥氏体,一部分溶于渗碳体,形成合金渗碳体,起到固溶强化效果。当然由于颗粒的尺寸很小,颗粒能谱分析的成分还包含周围奥氏体中合金元素,故颗粒相的成分、相结构和晶体结构等还有待于通过 X 射线衍射、透射电镜等进一步的研究。

Table 2 The analysis results of alloy elements by EDS

	C	Zr	Ni	Co	Mo	Si	Fe
mean composition	3.17	1.16	3.19	0.41	1.44	2.11	88.52
particle	6.54	45.53	1.71	0.00	6.08	2.10	38.04

2.2 搭接熔覆层显微组织特征

金相观察表明,多道搭接熔覆层的显微组织主要是树枝状共晶奥氏体分布在共晶基底上的亚共晶组织。相邻熔覆层之间未能观察到明显的界面,界面之间实现了冶金结合。但不同的单道熔覆层的树枝晶的特征尺寸、取向不同,存在着组织的不均匀性。根据快速凝固理论,凝固后的显微组织结构与很多因素有关:熔覆合金的化学成分,固-液界面前沿的温度梯度,界面移动速度或凝固速率,固-液界面能,固相的生长情况等。按照凝固理论,温度梯度与界面推移速度的比值是凝固组织形态选择的一个重要控制参数。在熔池底部界面推移速度 $v \rightarrow 0$,虽然温度梯度 G 值不是最大,但 G 与 v 的比值也很大,此时,凝固组织应以低速平界面生长,形成无微观偏析的组织,此阶段大约几个微米。随着远离界面, G 与 v 的比值迅速减小,熔覆层组织以枝晶的形态生长,生长方向大多是从熔池底部指向顶部,且偏向于热流方向,见图 4a。图 4b 是第 3 道和第 4 道搭接区的典型金相观察结果。在搭接区,由于激光二次扫描的作用,组织细密,未观察到明显的树枝晶,颗粒数量明显多余其它区域。这是由于:(1)在搭接熔覆中,搭接熔覆层显微组织在总体上仍遵循

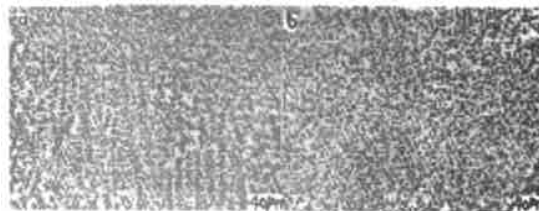


Fig. 4 Metallographic microstructure of different tracks under the overlapping experimental condition
a - metallographic microstructure of the zone in the first track near the interface b - metallographic microstructure of the overlapping zone between the third track and the fourth track

着快速加热、快速凝固的组织特征,但由于其熔覆过程加热的特殊性,又具有自己的显著特点,搭接熔覆由于存在二次扫描现象,致使搭接熔覆层组织和性能呈现周期性的变化^[10]。为研究问题方便,将搭接熔覆层分为 3 个区域:熔化区 C、退火区 B 和回火区 A,见图 5。不同区域由于具有不同的能量分布和冷却速率,因而显微组织是不同的,存在着组织的不均匀性。(2)温度的不均匀性。从能量分布看,激光作

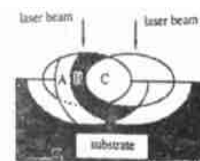


Fig. 5 The different zones of the cross-section of the overlapping layers

用于熔池的能量分布是不均匀的,近光束中心部分能量比较集中,远离光束中心熔池边缘能量较低。故熔池中存在着温度的不均匀性,在熔池表面近光束部分温度较高,而远离光束中心部分温度较低;沿熔池深度方向,温度逐渐降低。(3)硬质颗粒的析出与长大,改变了局部区域的热流方向和溶质的分布。

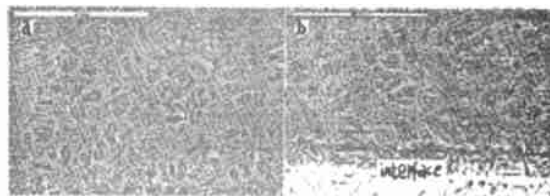


Fig. 6 FEEM micrographs of single track under the overlapping experimental condition ($v_s = 5\text{ mm/s}$)
a - FEEM micrographs near the top zone of the first track
b - FEEM micrographs near the interface of the first track

搭接熔覆层显微组织的另一个特征是组织在随后的快速冷却过程中,发生了马氏体相变,见图 6、图 7。对于搭接熔覆的各个单道熔覆层而言,从熔覆层顶部到底部,奥氏体转变为马氏体的数量增多,颗粒数量减少,共晶程度降低;随多道搭接的进行,奥氏体转变为马氏体数量增多,颗粒数量增多,尺寸变大,共晶程度降低。颗粒分布在枝晶内和枝晶间,颗粒的最大尺寸小于 $3\mu\text{m}$ 。通过对大颗粒进行能谱分析,颗粒是以 ZrC 为主的复合碳化物,见图 8。

颗粒的体积分数在2.2%~3.84%范围内变化。

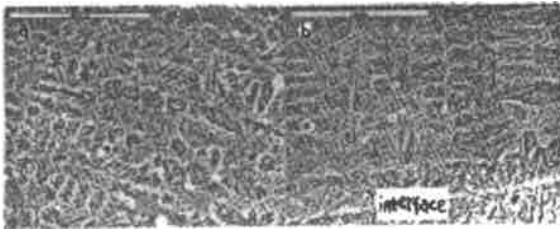


Fig. 7 FEEM micrographs of single track under the overlapping experimental condition ($v_s = 6.5 \text{ mm/s}$)

a - FEEM micrographs near the top zone of the fourth track
b - FEEM micrographs near the interface of the fourth track

搭接熔覆条件下,原位析出的颗粒数量多于单道熔覆,且颗粒的尺寸明显变大。这是由于在搭接熔覆条件下,随搭接熔覆的进行,由

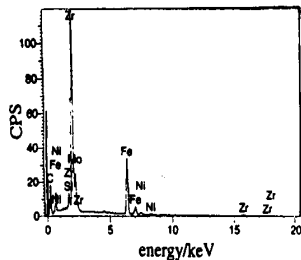


Fig. 8 Element EDS diagram of compound carbides

于前道熔覆层对随后熔覆层的热积累,熔池停留的时间增长,冷却速度相对变慢,易于满足颗粒形成的热力学和动力学条件。合金元素有足够的时间扩散,碳化物能够形核并继续长大。对于每一单道熔覆层而言,颗粒分布特征主要是熔覆层顶部颗粒的数量多于底部,该分布特征与单道熔覆是一致的。这是由于 ZrC 的密度小于铁基材料的密度,颗粒本身有上浮的倾向;熔池中存在着对流,促进了颗粒的上浮;熔池顶部温度高,有利于合金元素的扩散,促进了 ZrC 颗粒的形成与长大。颗粒的析出,降低了合金元素在奥氏体中的固溶量,降低了奥氏体稳定性,提高了马氏体转变的温度,在快速冷却过程中,转变为马氏体。熔覆层与基体结合界面是以马氏体相为组织特征的冶金结合。这是由于界面区域基体对熔覆材料的稀释作用,合金元素的含量相对减少,冷却速度快,易于发生马氏体相变。

2.3 显微硬度的测量

对单道和多道搭接熔覆层显微硬度测量结果表明,单道熔覆的显微硬度在 $1000\text{HV}_{0.2} \sim 1100\text{HV}_{0.2}$ 之间;搭接熔覆层显微硬度值在 $800\text{HV}_{0.2} \sim 1100\text{HV}_{0.2}$ 之间,均具有较高的硬度。由于熔覆层快速凝固,组织极其致密,熔覆层具有较高的硬度;另一方面,颗粒相的弥散强化、合金元素的固溶强化和马氏体相变强化对熔覆层显微硬度的提高也有一定的作用。图9是熔覆层从顶部到基体材料的显微硬度变化曲线。显微硬度的变化也分为3个区域,

熔覆层、热影响区和基体。熔覆层的厚度大约在 0.55 mm ,从熔覆层表层到结合界面,熔覆层的显微硬度变化不大。这与熔覆层显微组织的变化规律是对应的。从熔覆层的顶部到底部显微组织由细小等轴晶、树枝晶到粗大的树枝晶,熔覆层的显微硬度增加;但另一个方面,从顶部到

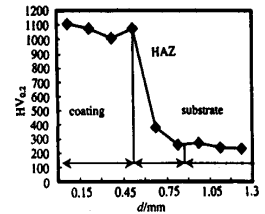


Fig. 9 The distribution profile of the microhardness

底部,共晶程度的降低,导致熔覆层显微硬度的降低。马氏体相变的发生,增加了强化相和相界面,合金渗碳体的形成对熔覆层显微硬度的提高也有贡献。因此,两种相互矛盾地方面共同作用,使熔覆层地显微硬度基本保持不变。综合起来,熔覆层的强化机制主要有合金元素的固溶强化、复合碳化物的弥散强化、晶粒细化、马氏体相变强化等。

3 结论

(1) 单道和多道搭接熔覆层显微组织均为亚共晶组织,其形貌为典型的树枝晶。冷却过程中奥氏体转变为马氏体相。随多道搭接的进行,奥氏体稳定性降低,马氏体转变量增多。界面是以马氏体相为组织特征的冶金结合。

(2) 单道和多道搭接原位析出的颗粒是以 ZrC 为主的复合碳化物,分布在枝晶内和枝晶间,颗粒的尺寸小于 $3 \mu\text{m}$ 。体积分数分别为 $1.96\% \sim 3.84\%$ 。随多道搭接的进行,硬质颗粒的数量增多,尺寸变大。在同一熔覆层内,从熔覆层顶部到底部,颗粒数量减少,共晶程度降低。

(3) 单道和多道搭接熔覆层的显微硬度值在 $800\text{HV}_{0.2} \sim 1100\text{HV}_{0.2}$ 之间。这是由颗粒相弥散强化、细晶强化、固溶强化和马氏体相变强化等共同作用的结果。

参考文献

- [1] Gassmann R C. Mater Sci & Technol, 1996, 12(8): 691 ~ 696.
- [2] Baker T N, Xin H, Hu C. Mater Sci & Technol, 1994, 10 (6): 536 ~ 544.
- [3] Hui X D, Yang Y S. J Mater Sci Lett, 2000, 19(14): 1281 ~ 1283.
- [4] 方岱宇. 复合材料学报, 2000, 17(2): 1 ~ 7.
- [5] Tjong S C, Ma Z Y. Mater Sci & Engng, 2000, 29: 49 ~ 113.
- [6] Meng Y, Hu H Q. J Materials Science, 1996, 31 (16): 4303 ~ 4306.
- [7] 谭文, 刘文今, 贾俊红. 金属热处理, 1997, 21(1): 58 ~ 63.
- [8] Pei Y T, de Hosson J T M. Acta Mater, 2000, 48(10): 2617 ~ 2624.

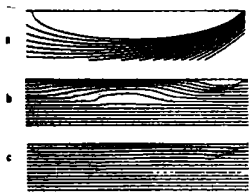


Fig. 10 Streamline and velocity field near a melt pool, CW laser, $v_{\infty} = 2.0\text{m/s}$, $P_1 = 5.0 \times 10^4\text{W/m}$
a - isotherm b - streamline
c - velocity field

加到熔池内的流动上,其影响比低扫描速度时大,使得高扫描速度下熔池内的环流不明显。

4 结论

在 FEATFLOW 软件的基础上结合传热方程的求解,建立了激光重熔的二维瞬态模型。模型考虑了热传导传热与对流传热。模拟了高扫描速度(2m/s)与低扫描速度(0.2m/s)情况下连续激光和脉冲激光重熔的物理过程。模拟流场显示,激光扫描速度对熔池内熔质流动的流线分布有较大影响;等温线分布显示在低扫描速度下材料表面同一区域易受到不同脉冲的影响,而在高扫描速度下只受到一个脉冲的影响;还可以从等温线分布得到

的流线和速度分布与其它文献相同^[2-12]。由图可知,高扫描速度和低扫描速度下熔池内流线形状不同。原因在于熔池内的最大流速为 1m/s~10m/s,材料的移动相当于一个整体的流动,当扫描速度为 2m/s 时,这个整体流动的速度场叠

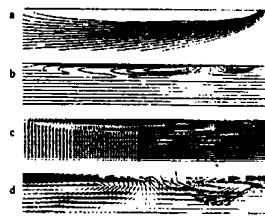


Fig. 11 Streamline and velocity field near a melt pool, CW laser, $v_{\infty} = 0.2\text{m/s}$, $P_1 = 3.5 \times 10^5\text{W/m}$
a - isotherm b - streamline
c - velocity field
d - velocity field of the part in melt pool

熔池的大小、形状以及熔池的平均冷却速度和熔池边缘材料的冷却速度,这些冷却速度能够帮助分析材料表面的微观结构;从等压线分布可以预测熔池表面的形状在重熔过程中将发生变化,熔池中心凹陷,边缘凸起。这些结果与实验结果和其它模拟低扫描速度模型的结果相符。

参 考 文 献

- [1] 徐恒钧. 北京工业大学学报, 1998, 24(3): 130~136.
- [2] Cline H E, Anthony T R. J A P, 1977, 48(9): 3895~3900.
- [3] Kou S, Hsu S C, Mehriban R. Metall Trans B, 1981, B12(3): 33~45.
- [4] Chan C, Mazumder J, Chen M M. Metall Trans A, 1984, A15(2): 2175~2184.
- [5] Chande T, Mazumder J. J A P, 1985, 57(6): 2226~2232.
- [6] Kou S, Wang Y H. Metall Trans A, 1986, A17(12): 2265~2270.
- [7] Chan C, Mazumder J, Chen M M. Mater Sci Technol, 1987, 3(4): 306~311.
- [8] Chan C, Mazumder J, Chen M M. J A P, 1988, 64(11): 6166~6174.
- [9] Hoadley A, Rappaz M. Metall Trans B, 1991, B22(2): 101~109.
- [10] Mazumder J. Opt Engng, 1991, 30(8): 1208~1219.
- [11] Picasso M, Hoadley A F A. Int J Num Meth Heat Fluid Flow, 1994, 4: 61~83.
- [12] Ravindran K, Srinivasan J, Marathe A G. Mech Res Commun, 1995, 22(3): 291~304.
- [13] Yilbas B S. Int J Heat Mass Transfer, 1997, 40(5): 1131~1143.
- [14] Tuerk S. Featflow finite element software for the incompressible Navier-Stokes equations: user manual. <http://gaia.iwr.uni-heidelberg.de/%7Efeatflow/>, 1998.
- [15] Tuerk S. Int J Num Meth in Fluids, 1994, 18: 71~105.
- [16] Zhu D Q, Zuo D L, Li Sh M. Laser Tech, 2000, 24(1): 24~26.

(上接第 84 页)

- [9] 查莹, 周昌炽, 唐西南 *et al.* 中国激光, 1999, A26(10): 947~950.
- [10] Shi G, Liu J, Ding P *et al.* Mater Sci & Technol, 1998, 14: 80~84.
- [11] 陈传忠, 王文中, 曹怀华 *et al.* 中国激光, 1999, A26(9): 841~

846.

- [12] 裴宇韬, 孟庆昌, 欧阳家虎 *et al.* 中国激光, 1995, A22(12): 935~938.
- [13] 刘宁, 田春艳, 舒士明 *et al.* 硅酸盐学报, 1998, 26(2): 200~216.
- [14] 章守华主编. 合金钢. 北京: 冶金出版社, 1981: 4~8.