

# 铁基抗高温磨损激光熔覆涂层强韧设计和研究 I: 激光熔覆合金成分、微观结构强韧化设计及涂层制备

赵海云 武晓雷 陈光南

(中国科学院力学研究所材料工艺工程中心, 北京 100080)

**提要** 本文在对热工模具进行失效分析的基础上,利用激光熔覆技术,在 5CrMnMo 基础上设计并制备强韧兼备的抗高温磨损涂层。

**关键词** 热工模具材料 激光熔覆 材料设计 铁基合金

**The Design and Study on the Iron - Based Wear - Resistant Laser Cladding Alloy \***

**I: Alloy Designing and Coating Fabricating**

Zhao Haiyun, Wu Xiaolei, Chen Guangnan

(Materials Research Center, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** On the bases of analyzing the damage of hot forming tools, the Iron based wear resistant laser cladding coatings with high toughness were designed and fabricated on the 5 CrMnMo substrate in order to enhance the qualities and extend the service life of hot tool materials.

**Key words** hot tool materials, laser surface cladding, material design, iron - based alloy

目前激光表面处理的研究方向,主要有:

## 1. 激光工艺的研究

对激光工艺即激光加工方法和参数、强化层微观组织结构、性能及三者之间的关系的研究是多年来研究人员进行的主要工作。激光工艺的研究是激光强化技术在工业中不断应用和推广的原动力,实验数据的积累又为激光加工中的超常热物理问题提供研究依据。

## 2. 超常热物理问题研究

激光表面处理是在高温梯度和高热流密度下进行的,热物理过程相当复杂。已有应用多为工艺摸索,经验较多而理性化水平低。揭示激光加工中超常热物理过程和所形成的强化层微观组织结构的关系,对加强控制手段、提高和发展工艺水平、改善加工质量有重要意义。这方面

的研究重点<sup>[1,2]</sup>:激光束与材料的相互作用;基体或涂层和基体之间的传热、传质,以及熔池温度场、流场、应力场;快速凝固机制等。

## 3. 外围设备

设备的改进和研制是激光加工走向规模应用的前提和基础。这方面工作集中在进一步提高激光器功率、改善光束质量、研制激光熔覆专用进粉器、喷嘴等。文献[3]在分析激光表面强化技术没有真正走向工业应用的原因时指出:初期投资和运行费用高并不是主要的,而是激光表面强化至今没有找到合适的市场,同时在研究方法上也需要尽快向主动设计转变。

机加工工具、模具材料是激光表面处理一直关注的开发领域,激光熔凝和激光熔覆技术具有非常大的发展潜力。本文拟采用材料设计的研究方法,从分析热工模具失效入手,在明确宏观性能要求的前提下对激光熔覆涂层进行合金设计、微观结构设计和力学性能设计,以提高

\* 中国科学院重大项目 KY951—A1—601—03 资助  
国家自然科学基金重点基金子项目 59836220 资助

他们的使用性能和寿命。

### 失效分析

热工模具中最复杂、最有代表性的工件是热轧辊。调研表明,以热轧辊为代表的热工、模具材料的失效形式主要有两种:(1)是由于热疲劳或机械疲劳不足导致的剥落;(2)是由于高温耐磨损性能不足导致的过度磨损。

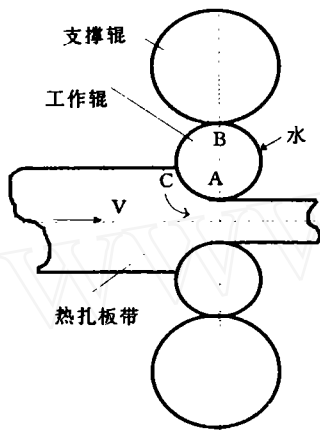


图1 热轧示意图

图1是热轧轧制过程示意图。板带咬入轧辊处(C):板带对轧辊有非常大的冲击破坏,特别是在轧制速度比较高时。轧辊与轧制板材接触段(CA),正压力大,在轧制钢材时,轧辊表面承受的正压力高达200~500Mpa,同时辊面温度高达600℃~1100℃,此外还存在强烈的粘着磨损、氧化、磨粒磨损等。轧辊脱离热轧板带,在外部冷却液的作用下,辊面温度迅速下降(约80℃)。工作辊与支承辊接触时(B处),辊间磨损引起的表面加工硬化可导致轧辊的接触疲劳。对于20m/sec的热联轧机,如辊径为600mm,则轧辊受到的压力与热应力的变化频率超过10赫兹。

热轧辊剥落常由疲劳裂纹顺着剪切面从表面或次表面开始向上或向下扩展而形成,导致轧辊辊身大块剥落,或是从辊身各处剥离下来小而浅的表层。轧辊剥落与不合理的轧辊选材、轧辊质量、类型有关。在实际使用过程中,较常见的引起轧辊剥落的原因是超载。

磨损对热轧工作辊来说,是一个相当重要的指标。它决定着换辊次数,从而也决定了轧机的工作效率以及带材按其表面光洁度和横截面形状而认定的质量。热轧辊轧制过程是一个相当复杂的磨损过程,包括磨粒磨损、热疲劳、氧化腐蚀、粘着磨损、冲击磨损等。轧辊的抗磨粒磨损性能与表面层材料的硬度相关,同时与材料中硬质相颗粒的硬度、大小、形态、分布及母相的性质有密切关系,具有较高强度和抗氧化性材质的轧辊能抑制热疲劳裂纹萌生和发展。

结合对其它热工模具材料的失效分析,可以得出激光强化层必需具备的两点性能为:(1)在提高硬度、耐磨损性能的同时,强化层应具有足够的韧性;(2)在室温和高温下均具有高的硬度和耐磨性。这两点是热工模具材料与其它单纯耐磨件不同的地方。

### 铁基激光熔覆合金开发意义

将涂层材料可分为五大类:(1)低合金Fe基合金;(2)高合金Fe基合金(合金元素含量>12%,且<50%);(3)Ni基材料;(4)Co基材料;(5)金属陶瓷/碳化物/氧化物材料。与此相对应,激光熔覆耐磨涂层主要有Fe、Ni、Co基以及为了进一步提高耐磨性加入各种陶瓷相粒子形成的金属陶瓷复合材料。

本文采用高合金Fe基合金作为激光熔覆材料,原因如下:

1) 已有研究表明,通过快速凝固工艺发展的微晶铁基合金,在高温合金、工具钢和耐磨钢的应用中很受重视,使钴基和镍基高温合金中的战略稀缺元素的含量降低;

2) 激光熔覆作为一种快凝手段,熔覆层组织细小均匀,基体固溶度增大,可以形成亚稳相,甚至非晶,熔覆层耐磨性能、耐磨蚀性能、耐疲劳性能、耐高温性能等显著提高,可以得到常规热处理得不到的微观组织结构和性能;

3) 铁基熔覆材料与基体相似,涂层与基体结合牢固,熔覆层拉应力较低,可以有效解决激光熔覆层开裂问题;

4) 铁基激光熔覆降低了对稀释率的严格

要求,钝化了稀释率对涂层力学性能的影响;

5) 铁基激光熔覆层的硬度可与镍基自熔合金相当;

6) 铁基合金比镍基便宜 4~5 倍,比钴基便宜 8~9 倍,开发铁基合金材料具有战略意义和经济效益;

7) 克服因镍基合金磷元素在熔覆过程中产生有毒氧化物的缺点。

表 1 列举了商品铁基自熔合金粉末成份。可以看出,国产铁基自熔性合金粉末(热喷涂)分为两种类型:一种是奥氏体不锈钢自熔合金(表 1—B),即在奥氏体不锈钢中加入硼、硅元素,通过调整合金元素含量,得到不同硬度的涂

层;另一种是高铬铸铁型,主要有 Fe—Cr(表 1—A)和 Fe—Cr—Ni(表 1—C、D)系,碳和铬含量较高,组织中有较多的碳化物和硼化物,具有较高的硬度和耐磨性。美国生产的两种合金粉末,一是高铬铸铁型(表 1—E),一是金属陶瓷型(表 1—F),均含有相当高的 Co。

表 2 为已有无 Co 铁基合金系激光熔覆的工作<sup>[9,10]</sup>。研究表明,采用铁基合金激光熔覆完全有可能在常温和中高温工况下代替镍基合金。

本文在合金设计上与之不同处为:从热工模具使用性能要求出发在合金设计中兼顾考虑

表 1 铁基自熔合金粉末成分

No.	Fe	Cr	C	Si	B	Ni	W	Mo	Co	Cu	WC	HRC	T <sub>m</sub> (°C)	
A	46.9	45	4.8	1.2	2.1	—	—	—						FeCrSiB
B	50.1	14.8	—	—	—	29.7	4.5	0.9						WF50
C	39.5	13.0	1.0	4.0	1.0	37.0	—	4.5	—	—	—	30	1100	Fe30A
D	58.1	15.0	1.2	4.5	3.2	13.0	—	5.0	—	—	—	55	1100	Fe55
E	43.5	24.0	3.0	1.0	1.5	2.0	—	8.0	17.0	—	—	62~67	1204	American
F	61.25	5.0	1.5	1.0	3.25	2.0	—	3.0	20.0	2.0	2.0	55~70	1121	American

表 2 铁基激光熔覆研究工作进展

熔覆合金	微观结构	强化层性能
Fe—C—Si—B—RE	亚共晶或过共晶	大面积处理,无裂纹,在活塞环和柱塞表面成功应用。
Fe—B—C—(Cr,Si)		HRC62—63,Cr、Si 元素提高涂层韧性。
Fe—Cr—Mn—C	铁素体基体和 $\chi, M_6C, M_7C_3$ 碳化物	耐磨损性能优于 Stellite6 合金。
Fe—Cr—W—C	细小的初生奥氏体枝晶和枝晶间奥氏体与 $M_7C_3$ 共晶	
Fe—Cr—Al—Y		良好的抗高温抗氧化性能。
Fe—Cr—C	Cr 40% ; $M_3C$ 和 $M_7C_3$ ; 60% ; $M_7C_3$ ; 80% ; $M_7C_3$ 和 $M_3C_2$	很好的耐磨损性能且热膨胀系数与基体相当。
Fe—Cr—Ni—Si—B		低于 400°C,良好的抗弱腐蚀介质的能力,韧性超过 WC+Ni 基、Co 基及其它铁基合金。
Fe—Cr—Si—B	$\alpha'$ -Fe, $\gamma$ -Fe, (Cr,Fe) $_3C_2$ , (Cr,Fe) $_{23}C_6$ , Fe $_2$ B	HV <sub>0.2</sub> 1260,具有较高的 $\sigma_K, A_K$ 值,较高的抗腐蚀能力。

表 3 激光 Cr 合金化研究成果

基 材	合金成分	强 化 结 果
45	Cr、Mo	热疲劳裂纹的萌生期比基体高一个数量级。
铁素体	Cr	1) 合金层含 Cr30%wt; 2) (M+(Fe,Cr) <sub>23</sub> C <sub>6</sub> )的共晶+(M+γ)的树枝晶; 3) 良好的抗高温回火能力、抗蚀性能、高硬度(HV588)。
球墨铸铁		
灰铸铁	Cr	1) 合金层含 Cr10%wt; 2) (马氏体+合金渗碳体)的共晶+(马氏体+残余奥氏体)的树枝晶; 良好的抗高温回火性, 耐蚀性较大提高。
AlSi14815	Cr, C	Cr:20wt%; 1.3mm 合金层, HRC55, 保持韧性。
低碳钢	70%Cr, 30%Ni	29%Cr, Ni3%; 耐蚀性能与 304 不锈钢极为接近。
灰铸铁	Cr 合金化	HRC60; 540℃回火 2 小时硬度无明显下降(汽车发动机阀门座)节约成本 80%。

涂层韧性和常温及高温耐磨损性能。

### 抗高温磨损涂层强韧设计

对单相材料而言, 提高耐磨性, 意味着提高硬度同时也意味着韧性性能的下降。从强韧兼备的力学性能要求出发, 微观结构最好具有“复合材料”两相组成的特征。

在已有金属材料中, 白口铸铁和高速钢是两种典型的耐磨“复和材料, 白口铸铁具有碳化物+基体(γ或其转变产物)的复相组织, 可以看作作为原位生成的复合材料。碳化物的硬度高于基体硬度有抵抗磨粒侵入和切削的作用, 成为抗磨骨架, 基体对金属碳化物起支撑和保护作用; 高速钢拥有大量的可形成强碳化物的合金元素如 W、V 等, 微观结构特征为具有极高硬度和高温稳定性的碳化物弥散分布在马氏作基体上, 显微组织在高温下工作能保持较高的强度和硬度。

铁基基本合金系铁素体系有 Fe-Cr-C、Fe-W-C、Fe-Mo-C, 奥氏体系有 Fe-Mn-C、Fe-Ni-C, 为了回避激光制备金属基复合材料时由于外加陶瓷颗粒带来的严重裂纹倾向问题, 选用 Fe-Cr-C 合金系, 利用原位生产各种 Cr 的碳化物作为强化相, 同时以 Ni 和 W 作为辅加元素。

铁基激光熔覆可以视为在钢和铸铁表面进行激光合金化。从表 3 可以看出, 激光 Cr 合金

化层具有良好的热疲劳抗力、耐磨损、耐腐蚀、抗高温回火等性能。

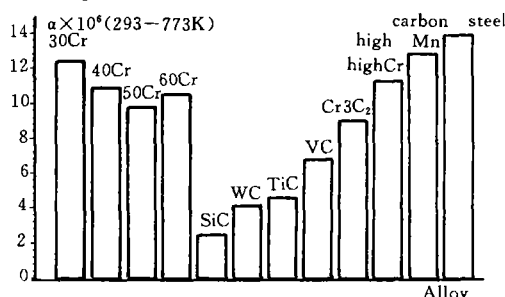


图 2 热膨胀系数比较

图 2<sup>[4]</sup>比较了各种材料的热膨胀系数, 可以看出 Cr 钢(强化相为 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、M<sub>3</sub>C 或 MC 等)与 MC 型陶瓷相比, 热膨胀系数和基材最接近, 意味着涂层在热工作环境下具有相对较小的开裂倾向。

高速钢之所以具有很高的高温力学行为, 与其含有大量的具有高温稳定性的高硬度碳化物有关。在所设计的激光熔覆合金系中加入 W 元素, 利用其形成的高温时效组织的二次强化相, 如 MC、M<sub>2</sub>C 提高激光熔覆涂层高温硬度和耐磨损性能。同时加入 Ni 元素, 固溶强化基体并提高抗高温氧化及腐蚀能力。

合金设计的关键是确定含 C 量和 Cr/C 比, 由此控制熔覆组织的韧性相与强化相。Fe-Cr-C 合金, 由于化学成分和后序热处理不同,

表 4 铁基激光熔覆合金成分

	Size( $\mu\text{m}$ )	Purity(%)	Wt(%)
Fe	6~9	99.9	52~60
Cr	2	99.5	24~30
W	0.5	99.9	4.5~7.5
Ni	2	99.9	5~6
C	0~300目	99.5	5~6

表 5 激光熔覆工艺参数

工艺参数	
激光功率(kW)	1.8~2.5
光斑尺寸(mm)	2~3
扫描速度(mm/s)	5~25
送粉速率(g/s)	0.2~0.5
Ar 气保护, 室温	

基体可能是马氏体、奥氏体、铁素体, 碳化物(强化相)可能为  $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}_2$ 。奥氏体作为韧性基体是最佳选择,  $\text{M}_7\text{C}_3$  与  $\text{M}_3\text{C}$  相比, 前者呈棒状和/或板条, 后者为近连续片状, 且前者具有更高的硬度、良好的耐磨性和较高的冲击韧性<sup>[5]</sup>。

利用 Fe-Cr-C 亚稳平衡相图(图 3)<sup>[2]</sup>, 沿  $\gamma$  奥氏体与  $\text{M}_7\text{C}_3$  单相区的两相线附近并尽可能偏向共晶转变选取合金成分, 有利于得到  $\gamma$ -奥氏体与  $\text{M}_7\text{C}_3$ , 且低熔点共晶不仅具有较好的流动性, 还能最大限度地减缓激光熔覆快凝时的热应力梯度及热裂纹形成倾向。

### 铁基激光熔覆涂层制备

熔覆合金成分见表 4。采用送粉法制备涂层(图 4), 激光熔覆工艺参数见表 5。从强韧性

能要求出发, 设计 Fe-Cr-C(W-Ni)多元铁基激光熔覆合金系, 合金系成分为 F : Cr : C : W : Ni = 10 : (4~6) : (0.8~1.5) : 1 : 1。

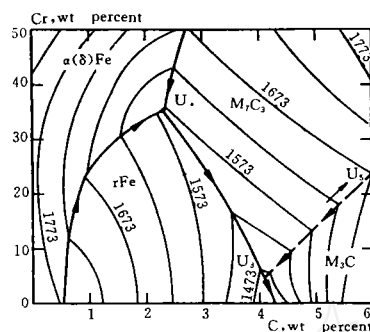


图 3 Fe-Cr-C 非平衡亚稳相图

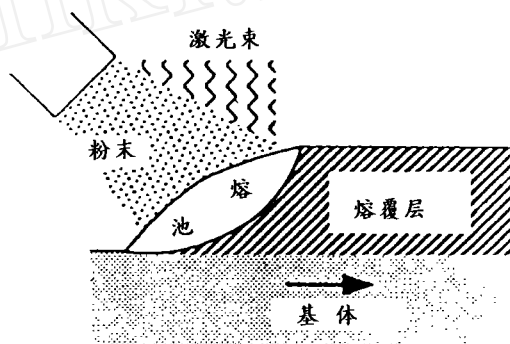


图 4 激光熔覆示意图

### 参考文献

- [1] T.H. Kim, *J. Mat. Sci.*, 1995, **30**, 784
- [2] N. Pirch, Proc. NATO Advanced Study Institute on Laser Processing, 1996, 177
- [3] R. Vilar, *Mat. Sci. Forum*, 1999, **301**, 229
- [4] Kinzoku data book, Japan Institute of Metals, 2 edn., Tokyo, Maruzen, 1984, 116
- [5] G. Laird, *Metal. Trans.*, 1991, **22A**, 1709