

文章编号: 1004-0609(2004)03-0450-05

聚焦光束堆焊铜基自熔合金过程中 Fe_3Si 增强相的反应合成^①

单际国, 赵楠楠, 任家烈

(清华大学 机械工程系, 北京 100084)

摘 要: 利用 Cu 与 Fe 具有液相分离特性, 以及母材与堆焊材料的冶金反应, 采用聚焦光束堆焊制备了 Fe_3Si 弥散分布的铜基合金复合堆焊层。采用 X 射线衍射、SEM、EDS 及显微硬度分析等方法研究了堆焊层的物相组成和微观组织特征。实验结果表明, 聚焦光束堆焊过程中, 由母材熔化而进入熔池的 Fe 元素与熔池中的 Cu 合金呈液相分离状态, 进入熔池的 Fe 由于密度小而上浮, 上浮过程中与熔池中的 Si 反应生成 Fe_3Si 。 Fe_3Si 在堆焊层中弥散分布于 $\alpha\text{-Cu}$ 基体中, 分布密度由堆焊层表面向下呈减小趋势。

关键词: Fe_3Si 增强相; 反应合成; 液相分离现象; 铜基自熔合金; 光束堆焊

中图分类号: TG 174.44

文献标识码: A

Reaction synthesis of Fe_3Si reinforcement via light beam surfacing of Cu-based self-fluxing alloy

SHAN Jiguo, ZHAO Nannan, REN Jialie

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on liquid separation characteristic between Cu and Fe, and the reaction within base metal and the surfacing material, the copper matrix composite coating dispersed with Fe_3Si reinforcement was obtained by light beam surfacing. With X-ray diffraction, SEM, EDS and microhardness test, the microstructure and the phase of the surfacing layer were studied. The results show that liquid Fe coming from base metal separates from copper alloy in the molten pool, then floats up because of its lower density, and reacts with Si in the molten pool to form Fe_3Si . Fe_3Si reinforcement disperses in $\alpha\text{-Cu}$ matrix, and its content decreases from top to bottom in the surfacing layer.

Key words: Fe_3Si reinforcement; reaction synthesis; liquid separation characteristics; Cu-based self-fluxing alloy; light beam surfacing

先进堆焊技术在制备耐磨、耐蚀、抗氧化表面涂层方面具有高效率 and 低成本的优势, 常用于对核电、航天、交通等领域关键零部件进行表面强化。当前, 制备耐磨堆焊层所采用的材料体系已从 Ni、Co、Fe 和 Cu 基自熔合金发展为在这些自熔合金中加入各种高熔点、高硬度的碳化物、氮化物、硼化物和氧化物陶瓷颗粒^[1-3]。但是, 外加陶瓷颗粒与液态金属的物理化学性质相差悬殊, 使得这种涂层易产生裂纹、孔洞等冶金缺陷, 另外, 陶瓷颗粒在高温下容易分解或与堆焊基体合金发生冶金反应而

使陶瓷颗粒损失, 或因陶瓷颗粒聚集成团而不能在堆焊层中弥散分布, 导致颗粒增强复合涂层的性能优势难以发挥^[4-6]。

为解决上述问题, 研究者引入了原位合成的思想, 即依靠合金设计, 通过堆焊熔池中元素间的反应合成增强体, 使增强体在堆焊层中呈弥散均匀分布。如利用化合物生成自由能及稳定性的差异, 以 Ti 与 SiC 的混合粉末在铝合金表面制备 TiC 颗粒增强的 Al-Ti 复合材料涂层; 以 Ti 与 Cr_3C_2 的混合粉末在钛合金表面制备 TiC 颗粒增强钛基复合材

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50275082)

收稿日期: 2003-08-01; 修订日期: 2003-10-16

作者简介: 单际国(1965-), 男, 教授, 博士。

通讯作者: 单际国, 博士; 电话: 010-62773798; 传真: 010-62773862; E-mail: shanjg@tsinghua.edu.cn

料涂层^[7-10]等。另外, 利用 Cu 与 Fe 等元素的液相分离现象^[11-13], 可以获得以铜球或铁球为增强体的堆焊涂层^[13-15]。

本文作者利用聚焦光束堆焊熔池中 Fe 与 Si 元素间的冶金反应以及 Fe 与 Cu 元素的液相分离现象, 反应合成 Fe_3Si 增强的铜基合金涂层, 结合堆焊层显微组织特点, 探讨 Fe_3Si 增强相的反应合成机理。

1 实验

堆焊试样母材为 A3 钢, 尺寸为 $12.5\text{ mm} \times 12.5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 。堆焊粉末为自行配制的 CuSnZnPSiB 粉末, 其组成(质量分数)为 92.6% 的商用 Cu-SnZnP 合金(Sn 8%, Zn 3%, P 0.2~0.4%, Cu 余量)和 7.4% 的反应造渣合金(Si 50%, B 50%)。采用有机粘结剂将堆焊粉末预涂在试样表面, 涂敷尺寸为 $20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$, 随堆焊粉末用量的不同(216 mg, 324 mg, 432 mg), 涂敷厚度为 0.5~1.0 mm。堆焊实验采用清华大学研制的 5 kW 聚焦光束加热设备, 堆焊规范参数为: 光束功率 $P=5\text{ kW}$, 光束扫描速度 $v=0.5\text{ mm/s}$, 堆焊过程中用氩气保护熔池。沿堆焊焊道横向截取金相试样, 采用 CSM950 扫描电镜和能谱仪分析微观组织及析出相化学成分, 用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪进行物相标定, 堆焊层平均显微硬度及析出相显微硬度测量所用载荷分别为 2 N 和 0.5 N。

2 结果及分析

2.1 微观组织

在堆焊功率和光束扫描速度不变的情况下, 改变堆焊粉末的涂敷量, 均获得了成型良好的堆焊层。但是, 对堆焊层进行高倍扫描电镜观察(图 1)及 EDS 能谱分析(表 1)发现, 随着粉末用量的增加, 堆焊层的微观组织形貌和析出相特征存在显著区别。

当粉末用量较少(216 mg)时, 获得的堆焊层微观组织均匀(图 1(a)), 为富铜柱状晶, 用 EDS 检测堆焊层不同区域的柱状晶成分, 表明柱状晶为化学成分基本相同的铜固溶体。粉末用量增大为 324 mg 时, 堆焊层柱状晶基底上析出了少量束状组织(图 1(b)), 但在成分上与铜固溶体柱状晶无本质区别。粉末用量增大为 432 mg 时, 获得大量弥散分布于铜固溶体柱状晶基底上的富 Fe 和 Si 的花形树枝晶(图 1(c)), 生成的花形树枝晶在堆焊层底部分布较稀疏(图 2(a)), 越靠近堆焊层顶部, 分布密度越大(图 2(b)), 堆焊层表层还存在极少量的球形铁颗粒(图 2(c))。

观察堆焊层的熔合区发现, 粉末用量为 216 mg 时熔合线平直, 堆焊层与母材半熔化区之间无过渡层(图 3(a)); 粉末用量增大为 324 mg 时出现极薄的过渡层, 熔合线变曲折(图 3(b)); 粉末用量增大为 432 mg 时出现厚度较大的过渡层(图 3(c))。实验结果表明, 随着粉末用量增加, 母材金属熔化量增大, 即: 有更多的 Fe 元素参与了熔池的冶金反应。

2.2 物相分析

从堆焊层能谱分析及显微硬度测量结果(表 1)可知, 无花形树枝晶析出的堆焊层(粉末用量为 216

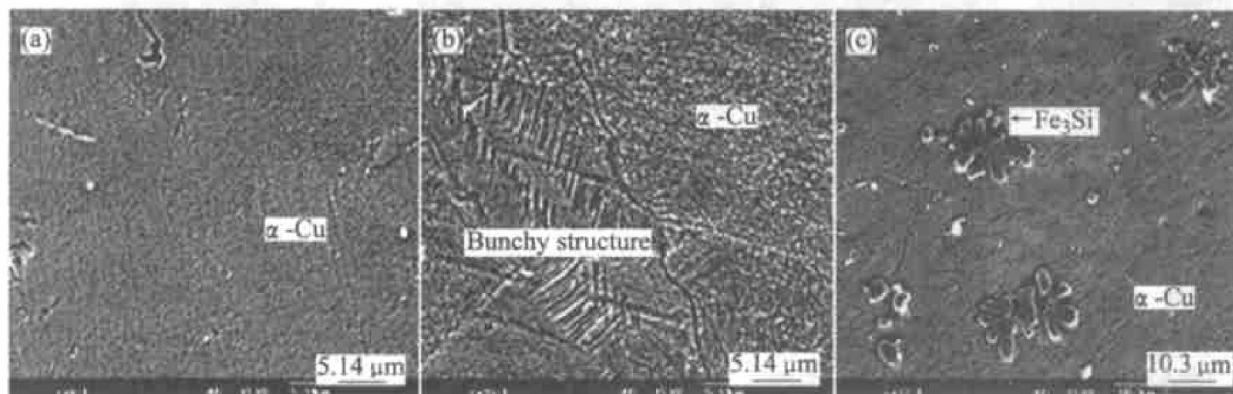


图 1 堆焊粉末涂敷量对堆焊层微观组织的影响

Fig. 1 SEM microstructures of light beam surfacing layer with different mass of surfacing powder
(a) —216 mg; (b) —324 mg; (c) —432 mg

表 1 堆焊层 EDS 及显微硬度测试结果

Table 1 Compositions and microhardness of light beam surfacing layer							
Mass of surfacing powder/ mg	Measured area	Molar fraction of element/ %					Microhardness/ (kg•mm ⁻²)
		Fe	Cu	Zn	Sn	Si	
216	Surfacing layer	1.75	95.76	0.19	1.81	0.49	103
	Column grain	1.83	95.21	0.78	1.81	0.39	
	Column grain	2.19	96.13	0.00	1.29	0.39	
324	Surfacing layer	1.75	95.92	0.00	1.75	0.58	110
	Bunchy structure	1.48	96.92	0.51	0.96	0.13	97
	Matrix	2.00	95.94	0.84	1.22	0.00	94
432	Surfacing layer	4.11	88.69	2.83	2.12	2.25	135
	Floriated dendrite	75.83	2.54	0.87	0.00	20.76	769
	Matrix	2.10	94.33	0.83	0.89	1.85	90
	Spherical particle	98.52	1.17	0.00	0.002	0.31	662

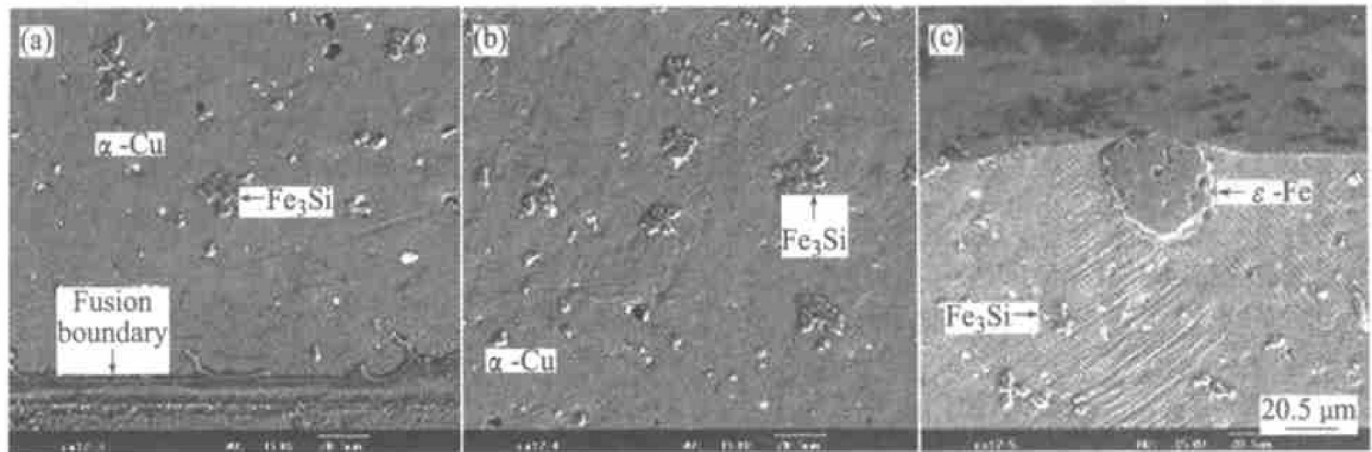


图 2 堆焊层不同区域的微观组织特点

Fig. 2 SEM microstructures in different areas of surfacing layer
(mass of surfacing powder is 432 mg)
(a) —Bottom; (b) —Top; (c) —Surface

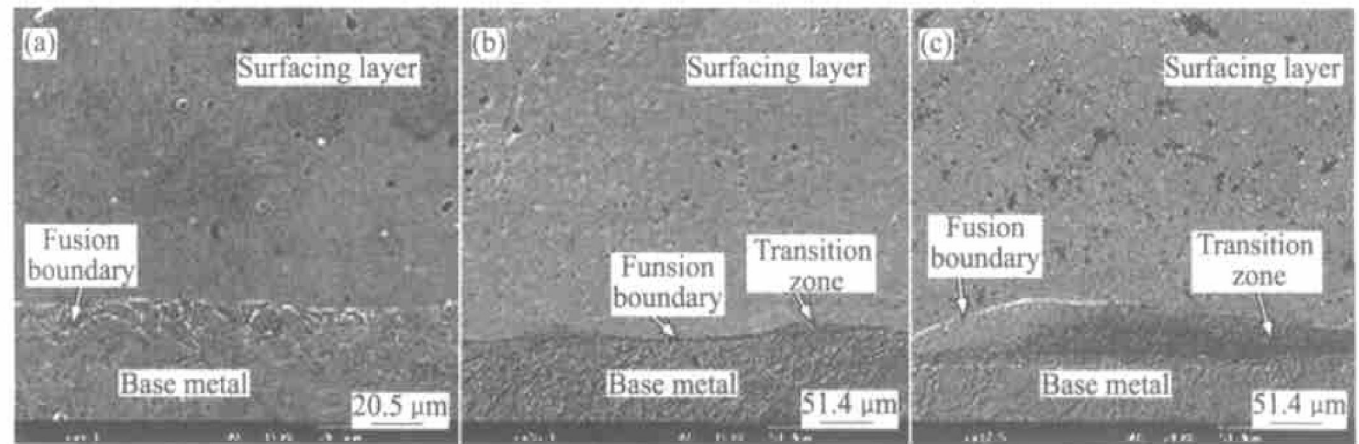


图 3 堆焊粉末涂敷量对堆焊层熔合区微观形貌的影响

Fig. 3 SEM microstructures of bond zone in light beam surfacing layer
with different mass of surfacing powder
(a) —216 mg; (b) —324 mg; (c) —432 mg

mg 及 324 mg) 中各种元素含量及显微硬度值无本质区别, 而有花形树枝晶析出的堆焊层(粉末用量为 432 mg) 中 Fe 和 Si 元素平均含量及显微硬度值有一定程度的提高, 且花形树枝晶的显微硬度明显高于基底组织。由此可以判断, 堆焊粉末的涂敷量虽然不同, 但堆焊层的基底组织应为同一种物相。对有花形树枝晶析出的堆焊层进行了 X 射线衍射分析(图 4)。由于花形树枝晶析出量相对堆焊层总质量而言相对较少, 使得 X 射线衍射实验结果的准确度受到一定影响。结合 EDS 测试结果(表 1), 花形树枝晶中 Fe 和 Si 元素的摩尔比为 3.65, 依据 Fe-Si 相图可以确定析出的花形树枝晶为 Fe₃Si, 基底组织为 α -Cu, 而表层的球形颗粒为 ϵ -Fe。因此, 当堆焊粉末涂敷量较少时, 堆焊层由单一的 α -Cu 组成; 而堆焊粉末涂敷量较多时, 堆焊层中在 α -Cu 基底上弥散析出了 Fe₃Si 硬质相, 堆焊层表层聚积少量球形铁颗粒。

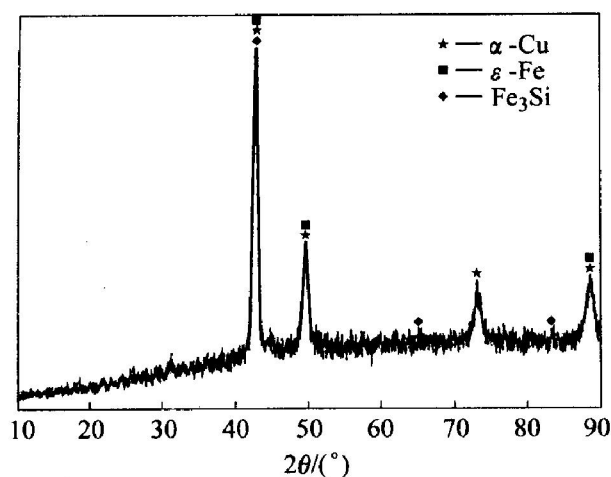


图 4 堆焊层的 X 射线衍射谱

Fig. 4 X-ray diffraction pattern of light beam surfacing layer (Mass of surfacing powder is 432 mg)

2.3 Fe₃Si 增强相的反应合成机理

由于实验采用的堆焊粉末材料中不含 Fe 元素, 可以确定生成的 Fe₃Si 增强相中的 Fe 元素来源于母材。聚焦光束输入能量使预涂于试样表面的堆焊粉末迅速熔化, 同时部分热能传递至母材, 与预涂粉末接触的母材发生少量熔化, 由堆焊熔合区的形貌(图 3)可知, 随着粉末用量增加, 母材在堆焊过程中的熔化量也相应增大。由于 Cu 与 Fe 元素之间具有明显的液相分离现象, 堆焊粉末熔化后与母材之间润湿性差, 堆焊过程中可以观察到飞溅现象, 并且, 粉末用量越多, 涂层厚度越大, 堆焊过程中的飞溅现象越严重, 结果导致实际堆焊层的厚度并

不随粉末用量的增加而显著提高(3 种粉末用量条件下堆焊层的实际厚度依次为 0.40, 0.50 和 0.65 mm)。堆焊粉末用量较小(216 mg)时, 预涂层厚度较小, 粉末熔化较充分, 此时输入能量基本为堆焊粉末吸收, 母材在其余能量的作用下发生极少量熔化, Fe 元素进入堆焊熔池的量很少, 最终以微量固溶的形式存在于 α -Cu 中。随着堆焊粉末用量的增加, 堆焊粉末因飞溅而损失的倾向越来越严重, 进入熔池的粉末量越来越少, 更多光束能量为母材所吸收, 使得熔化进入堆焊层的 Fe 元素逐渐增多。堆焊粉末用量增大至一定量(432 mg)时, 飞溅现象更加剧烈, 此时堆焊粉末吸收的能量大大减少, 母材吸收能量增多, 使得母材大量熔化, 较多的 Fe 元素进入堆焊熔池中。由于铁液密度低于熔池液态金属的平均密度, 在熔池中呈上浮趋势, 混入堆焊熔池中的 Fe 在上浮过程中与熔池中的 Si 元素发生反应生成 Fe₃Si, 而反应剩余的 Fe 将继续上浮, 直至到达熔池表面。堆焊熔池中, Cu, Fe 和 Fe₃Si 三种物质中 Fe 的熔点最高, 因此, 在熔池冷却过程中飘浮于熔池表面的 Fe 首先发生凝固生成球形 ϵ -Fe 颗粒, 而 Fe₃Si 继续以液态参与熔池搅拌, 达到弥散分布状态, 又由于 Fe₃Si 密度低于整个熔池的密度, 因此最终 Fe₃Si 相分布密度由堆焊层表面向下呈逐渐减小的趋势。

激光堆焊过程中, 激光热源的能量密度极高, 熔池加热和冷却过程均在很短的时间内进行, 同时由于激光加工过程熔池搅拌剧烈, 大大减少了 Fe 元素聚集上浮的几率。因此, 利用激光堆焊铜基合金时, 堆焊层中保留了大量富铁相^[12]。与激光加工相比, 聚焦光束能量密度相对较低, 熔池加热和冷却过程较慢, 可以利用聚焦光束堆焊熔池凝固速度较慢的特点以及 Fe 与 Cu 的液相分离现象, 使 Fe 元素与堆焊合金元素之间反应, 生成在堆焊金属中呈弥散分布的化合物增强相。

3 结论

1) 聚焦光束堆焊铜基自熔合金时, 由于 Cu 与 Fe 具有液相分离特性, 由母材熔化而进入熔池中的 Fe 元素与堆焊合金中的 Si 元素反应合成了 Fe₃Si, 获得了 α -Cu 基体上弥散分布 Fe₃Si 花形树枝晶的铜基合金复合堆焊层。

2) 堆焊过程反应合成的 Fe₃Si 花形树枝晶在堆焊层中弥散分布, 分布密度由堆焊层表面向下呈减小趋势。

3) 堆焊过程中析出的 Fe_3Si 花形树枝晶的显微硬度远高于 $\alpha\text{-Cu}$ 基体相, 有可能改善常规减摩铜基合金的耐磨性能。

REFERENCES

- [1] 李 强, 陈彦斌, 欧阳家虎, 等. 激光堆焊耐磨涂层的研究现状与展望[J]. 宇航材料工艺, 1997(1): 13 - 18.
LI Qiang, CHEN Yan-bin, OUYANG Jia-hu, et al. The present status and further development of laser cladding wear-resistance coatings[J]. Space Navigation Materials and Technology, 1997(1): 13 - 18.
- [2] Liu Y, Mazumder J, Shibata K, et al. Laser cladding of Ni-Al bronze on Al alloy AA333[J]. Metall Mater Trans B, 1994, 25B(2): 749 - 759.
- [3] 斯松华, 何宜柱, 袁晓敏, 等. 激光熔覆含 B_4C_p , SiC_p 钴基合金涂层的组织与耐磨性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 454 - 459.
SI Song-hua, HE Yi-zhu, YUAN Xiao-min, et al. Microstructure and wear-resistance of laser clad Co-based alloy coatings with B_4C_p and SiC_p [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 454 - 459.
- [4] Ouyang J H, Nowotny S, Richter A, et al. Laser cladding of yttria partially stabilized ZrO_2 (YPSZ) ceramic coatings on aluminum alloys[J]. Ceramics International, 2001, 27: 15 - 24.
- [5] Uenishi K, Kobayashi K F. Formation of surface layer based on Al_3Ti on aluminum by laser cladding and its compatibility with ceramics[J]. Intermetallics, 1999, 7: 553 - 559.
- [6] Ayrault S, Chateauminois A, Soulier J P, et al. Deposition of a ceramic coating on a thermoplastic polymer by atmospheric plasma and laser cladding[J]. Surface and Coating Technology, 1996, 79: 119 - 130.
- [7] 崔春翔, 吴人洁, 王浩伟. 原位金属基复合材料的制备原理及工艺[J]. 材料开发与应用, 1995, 10(5): 35 - 39.
CUI Chun-xiang, WU Ren-jie, WANG Hao-wei. Principle and process on the fabrication of in-situ MMCs[J]. Development and Application of Materials, 1995, 10(5): 35 - 39.
- [8] 张 松, 康煜平, 文效忠, 等. 铝合金表面激光堆焊原位自生 TiC 增强金属基复合材料涂层[J]. 稀有金属材料与工程, 2001, 30(6): 422 - 427.
ZHANG Song, KANG Yu-ping, WEN Xiao-zhong, et al. An in-situ formed TiC particle reinforcement composite coating induced by laser cladding on aluminium alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2001, 30(6): 422 - 427.
- [9] 张 松, 张春华, 康煜平, 等. 钛合金表面激光堆焊原位生成 TiC 增强复合涂层[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1026 - 1030.
ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, KANG Yu-ping, et al. Mechanism of in-situ formation of TiC particle reinforced Ti-based composite coating induced by laser melting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(6): 1026 - 1030.
- [10] 王春敏, 蔡良续, 王华明. 激光熔覆 Ni-Si 金属硅化物复合材料涂层显微组织与耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(S1): 183 - 187.
WANG Chun-min, CAI Liang-xu, WANG Hua-ming. Microstructure and corrosion resistance of laser clad Ni-Si silicides composite coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(S1): 183 - 187.
- [11] Nishizawa T, Ishida K. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. The Materials Information Society, ASM International, Materials Park, Ohio, America, 1996: 1181 - 1183.
- [12] 任振安, 郭作兴, 吴山力. 工艺参数对铜基激光熔覆层组织及耐磨性的影响[J]. 焊接学报, 2002, 23(1): 69 - 75.
REN Zhen-an, GUO Zu-xing, WU Shan-li. The effect of processing parameters on the microstructures of Cu alloy coatings and their resistance by laser cladding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2002, 23(1): 69 - 75.
- [13] Subramanian P R, Laughlin D E. The Cu-Mo(Copper-Molybdenum) system [J]. Bull Alloy Phase Diag, 1988, 9(3a): 322 - 331.
- [14] 董世运, 韩杰才, 杜善义. 激光堆焊铜基自生复合材料涂层及其耐磨性能[J]. 材料开发与应用, 2000, 15(3): 1 - 4.
DONG Shi-yun, HAN Jie-cai, DU Shan-yi. Laser cladding copper-base in-situ composite coating and its wear-resistance [J]. Development and Application of Materials, 2000, 15(3): 1 - 4.
- [15] 王毛球, 曾大文, 宋武林, 等. 激光堆焊 Fe_p/Cu 复合涂层组织特征及其形成机理研究[J]. 激光技术, 1999, 23(3): 149 - 153.
WANG Mao-qiu, ZENG Da-wen, SONG Wu-lin, et al. Study on microstructure and its formation mechanism of Fe_p/Cu composite coatings produced by laser cladding[J]. Laser Technology, 1999, 23(3): 149 - 153.

(编辑 杨 兵)