

不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究

王彦芳¹ 栗 荔¹ 鲁青龙¹ 丁伟涛² 石志强¹
(¹中国石油大学(华东)材料科学与工程系, 山东 东营 257061)
(²山东石大胜华化工集团股份有限公司, 山东 东营 257061)

摘要 采用 5 kW 横流 CO₂ 激光器, 在 304 L 不锈钢基体上激光熔覆了 Fe_{75.5}C_{7.0}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7} 非晶涂层。借助光学显微镜、X 射线衍射仪、综合热分析仪和显微硬度计, 对熔覆层的相组成、组织结构、热稳定性和显微硬度进行了较为系统的研究。实验结果表明, 涂层无微观裂纹、夹杂等缺陷, 与基体结合良好。涂层主要由非晶相和 Fe₃P、Fe₂Si 等金属间化合物组成。涂层具有明显的外延生长特征, 在涂层中部区域出现了大片无组织特征的非晶区。涂层的晶化温度为 793~835 K, 在 793 K 以下不会发生晶态的转变, 具有较高的热稳定性; 涂层的显微硬度呈梯度分布, 中部硬度最高, 最高硬度为 441.3 HV, 大约是基体硬度的 3 倍。

关键词 激光技术; 铁基非晶涂层; 组织结构; 热稳定性; 显微硬度

中图分类号 TG174.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0603017

Laser Cladding Fe-Based Amorphous Coatings on Stainless Substrate

Wang Yanfang¹ Li Li¹ Lu Qinglong¹ Ding Weitao² Shi Zhiqiang¹

¹Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Dongying, Shandong 257061, China
²Shandong Shida Shenghua Chemical Group Co., Ltd., Dongying, Shandong 257061, China

Abstract The Fe_{75.5}C_{7.0}Si_{3.3}B_{5.5}P_{8.7} amorphous alloy powder is cladded on 304 L stainless substrate by a 5-kW cross flow CO₂ laser. The phase, microstructure, thermal stability and microhardness of the coatings are systematically analyzed by optical microscope, X-ray diffractometer (XRD), integrated thermal analyzer and microhardness meter. No crack or void is observed within the coating. The coating has a good metallurgical bond with substrate. The coating mainly consists of amorphous, Fe₃P and Fe₂Si phases. The microstructure in the near interface region exhibits obvious extensive growth characteristics. A large area of amorphous region is observed in the middle of the coating. The crystallization temperature of the coating begins at 793 K and ends at 835 K. The coating microhardness shows a graded distribution, and the hardest zone is in the middle of the coatings. The highest hardness of the coating is 441.3 HV, which is about 3 times of that of 304 L stainless substrate.

Key words laser technique; Fe-based amorphous coating; microstructure; thermal stability; microhardness

OCIS codes 140.3460; 160.3900; 160.2750

1 引 言

不锈钢具有良好的力学性能和优异的耐腐蚀性能, 在航空、冶金、石油化工、宇航、医药、造纸、原子能、海洋工程和家庭耐用消费品等工程领域获得广泛应用。但不锈钢硬度较低、摩擦系数高、耐磨性较差, 经常使一些机械件发生早期失效。为了提高不锈钢的表面性能, 许多学者在不锈钢表面进行了各种处理和强化研究。王旭等^[1]利用强流脉冲离子束

对 316 L 不锈钢进行辐照处理, 发现辐照引起强大应力和冲击波, 产生大量位错, 降低了表面粘着和塑性流动倾向, 从而使摩擦系数减小, 耐磨性改善; 张可敏等^[2]利用强流脉冲电子束对 316 L 不锈钢的表面净化机理进行了研究。激光熔覆可在一些表面性能差、廉价的金属基体表面获得耐磨损、耐腐蚀、耐高温等不同性能的优异涂层, 因而备受关注。盛伟等^[3]以 Ni-Ti-Si 合金粉末为原料, 利用激光熔覆技

收稿日期: 2011-02-25; 收到修改稿日期: 2011-04-09

基金项目: 山东省自然科学基金(Q2008F12)和中国石油大学(华东)博士基金(Y060314)资助课题。

作者简介: 王彦芳(1976—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: wang@upc.edu.cn

术在 0Cr18Ni9 奥氏体不锈钢基材上制备了由 Ni16Ti6Si7 初生树枝晶和枝晶间 γ -Fe-Ni 固溶体组成的耐磨涂层;渠通洋等^[4]在不锈钢基材上通过激光合成 Ni-Cr-Al-Co-X(X=Mo、W、Nb、Ti、C、B)+TiC 粉末制备出 TiC 陶瓷颗粒增强 Ni-Al 基高温耐磨复合材料涂层,涂层具有良好的高温稳定性。

非晶态合金由于其独特的结构特点,表现出了优异的力学性能,如高强度、高硬度、高韧性、良好的耐磨耐蚀性能等。在普通金属表面激光熔覆合成非晶态合金涂层,可有效改善基体的表面性能。目前,国内外学者已在铝合金、镁合金、钛合金和碳钢等基体上,进行了大量激光熔覆非晶涂层的研究工作。如刘红宾等^[5~9]在镁合金表面制备了 Cu-Zr-Al、Ni-Zr-Al 和 Zr-Al-Ni-Cu 非晶涂层,极大地改善了 Mg 合金表面的摩擦磨损和腐蚀性能;武晓雷等^[10~13]在钢基体表面熔覆 Fe 基非晶涂层,改善了钢表面耐磨耐蚀性能;本课题组也曾在 Ti 合金表面熔覆了 Zr 基涂层,获得了由非晶、纳米晶与金属间化合物组成的复相涂层组织,涂层具有良好的减摩性能^[14,15]。本文在 304 L 不锈钢表面熔覆 $\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$ 非晶涂层,研究涂层的组织结构、热稳定性和显微硬度。

2 实验材料与方法

基体材料采用 304 L 不锈钢,试样尺寸为 $25\text{ mm}\times 15\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,试样表面用 240[#] 金相砂纸磨平,并用乙醇和丙酮进行清洗去油。熔覆材料为 $\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$ 非晶粉末。将非晶粉末经无水乙醇调和后预置在基体表面,预置厚度约 1 mm。激光熔覆工艺参数为:激光功率 3.6 kW,扫描速度 400 mm/min,光斑尺寸 $10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$,采用氩气保护。

将熔覆试样横截面磨光,用王水腐蚀后,在 Nikon EPIPHOT 300 FDX-35 型光学显微镜下观察其显微组织形貌;用 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。利用日本精工 TG/DTA6300 综合热分析仪测试涂层的热稳定性。将涂层研磨成粉,置于坩埚中,随机取粉 18.309 mg,升温速率 20 K/min,测试温度从室温到 900 K。利用 MH-3 型显微硬度计测试涂层的显微硬度,载荷 200 g,加载时间 10 s。

3 实验结果与分析

3.1 激光熔覆铁基非晶涂层的相组成

图 1 为激光熔覆铁基非晶涂层及熔覆粉末的

XRD 图谱。从图中可以看出,熔覆粉末只有一个“馒头包”,为完全的非晶态。涂层的衍射峰在 $40^\circ\sim 50^\circ$ 之间出现了明显的宽化漫散射峰,说明涂层中含有一定的非晶相。宽化峰上还叠加着较强的表征晶体相的衍射峰,说明涂层中晶体相与非晶相共存。经分析这些敏锐的衍射峰主要是 Fe_3P 和 Fe_2Si 相。经计算机峰位分离,涂层中非晶相摩尔分数约为 40%。

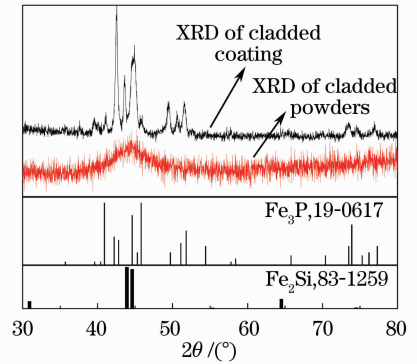


图 1 激光熔覆铁基非晶合金涂层和原始粉末混合物 X 射线衍射图谱

Fig. 1 XRD patterns of laser cladding Fe-based amorphous alloy coating and raw powder mixtures

3.2 激光熔覆铁基非晶涂层的组织结构

图 2 为激光熔覆铁基非晶涂层典型的组织形貌。从图中可以看出,涂层从表及里依次分为熔覆层、结合区和基体 3 个部分。熔覆层约为 $800\text{ }\mu\text{m}$,结合区很窄。涂层中无微观裂纹、夹杂等缺陷,熔覆层与基体之间结合良好。

图 2(a)为熔覆层的宏观组织形貌。从图中可以看出,在熔覆区出现了 3 种不同的组织形貌特征区,分别标注为 A、B、C 区。图 2(b)~(d)分别为图 2(a)中 A、B、C 3 个区域微观组织形貌的放大照片。A 区为激光熔覆熔池与基体界面处,熔覆层金属合金受到基体熔化稀释的影响,使得合金粉末与基体中的元素发生扩散,组织形貌具有明显的外延生长特征。依据凝固理论,温度梯度/凝固速度(G/V)是凝固组织生长形态选择的控制因素(形状控制因子)。晶体生长不稳定性受形状因子 G/V 的控制,在此区域 $V\rightarrow 0$,而 G 最大, $G/V\rightarrow \infty$,凝固组织以低速平面生长,且生长方向沿大致平行于合金熔体的最大散热方向。在熔覆区中部位置,部分区域出现了集群状树枝晶,由于合金熔体的对流搅动,晶体生长也逐渐失去方向性,枝晶呈“梅花”状形态。此组织形成的原因可能是:1)界面结合区树枝晶在

对流作用下发生冲断, 漂移至激光熔池中央区域, 成为树枝晶的结晶核心; 2) 成分过冷, 在凝固过程中局部微区受成分过冷驱动, 形成新的枝晶晶核。在熔

覆区还出现了大片无任何组织形貌特征的非晶区 (C区)。

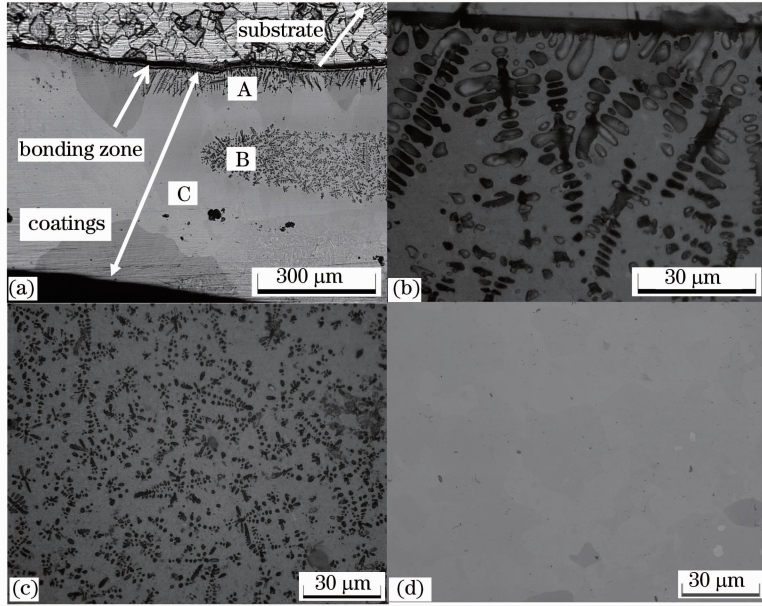


图 2 激光熔覆铁基非晶涂层组织形貌。(a)熔覆层组织形貌,(b)(a)中区域 A 的放大照片, (c)(a)中区域 B 的放大照片,(d)(a)中区域 C 的放大照片

Fig. 2 Microstructure of laser cladding Fe-based amorphous coatings. (a) morphology of clad zone, (b) magnification of zone A in Fig. 2(a), (c) magnification of zone B in Fig. 2(a), (d) magnification of zone C in Fig. 2(a)

3.3 激光熔覆铁基非晶涂层的热稳定性

图 3 为激光熔覆铁基非晶合金涂层的热分析曲线 (TG-DTA 曲线)。从图中可以看出, 涂层在 793~835 K 之间有一个明显的放热峰, 此温度区间应为涂层的晶化区间, 793 K 对应涂层的晶化转变起始温度, 这表明涂层在 793 K 以下不会发生晶态的转变, 所制备的涂层具有较高的热稳定性。

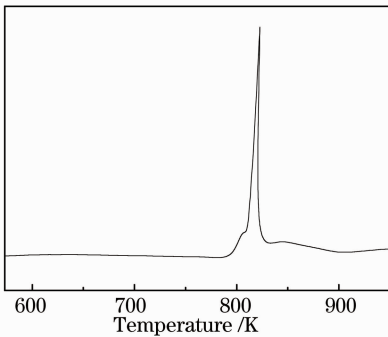


图 3 激光熔覆铁基非晶合金涂层的热分析曲线
Fig. 3 TG-DTA curve of laser cladding Fe-based amorphous coatings

3.4 激光熔覆铁基非晶涂层的显微硬度

图 4 为激光熔覆铁基非晶合金涂层的显微硬度分布曲线。从图中可以看出, 试样的显微硬度的总体变化趋势为: 沿着熔覆层的深度先逐渐升高后逐

渐降低, 在熔覆层中部区域的显微硬度最高。这主要是由于熔覆层中不同区域的冷却速度以及成分组成不同所导致的。在涂层的中部区域, 有大量的非晶相存在, 对提高涂层硬度有利。在结合区及热影响区, 由于基体的稀释作用及基体粗大的外延生长树枝晶, 降低了涂层的硬度。涂层最高显微硬度达 441.3 HV, 比基体硬度提高了近 2 倍。

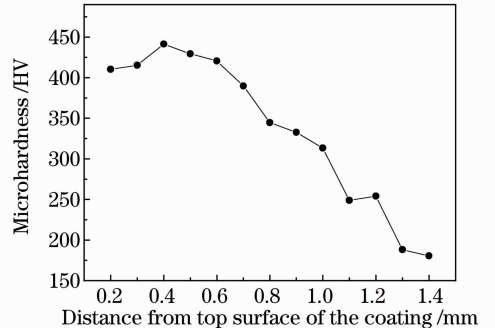


图 4 激光熔覆铁基非晶合金涂层的硬度分布曲线
Fig. 4 Hardness distribution of laser cladding Fe-based amorphous coatings

4 结 论

采用激光熔覆工艺在 304 L 不锈钢表面熔覆了 $\text{Fe}_{75.5}\text{C}_{7.0}\text{Si}_{3.3}\text{B}_{5.5}\text{P}_{8.7}$ 非晶涂层, 涂层较致密, 与基体

之间结合良好。涂层主要由非晶相和 Fe_3P 、 Fe_2Si 等金属间化合物相构成。涂层晶化温度为 $793\sim 835\text{ K}$, 具有较高的热稳定性。涂层的显微硬度呈梯度分布, 中部硬度最高, 最高硬度为 441.3 HV , 大约是基体硬度的 3 倍。

参 考 文 献

- 1 Wang Xu, Zhang Junshan, Lei Mingkai. Experimental research on the surface modification of 316L stainless steel by high-intensity pulsed ion beam[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, **43**(4): 393~398
王 旭, 张俊善, 雷明凯. 强流脉冲离子束辐照对 316L 不锈钢表面改性的实验研究[J]. *金属学报*, 2007, **43**(4): 393~398
- 2 Zhang Kemin, Yang Dazhi, Zou Jianxin *et al.*. Surface modification of 316L stainless steel by high current pulsed electron beam[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2007, **43**(1): 64~70
张可敏, 杨大智, 邹建新等. 316L 不锈钢强流脉冲电子束表面改性研究[J]. *金属学报*, 2007, **43**(1): 64~70
- 3 Sheng Wei, Liu Dong, Wang Huaming. Microstructure and wear resistance of laser clad $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ coatings [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2007, (6): 113~115
盛 伟, 刘 栋, 王华明. 激光熔覆 $\text{Ni}_{16}\text{Ti}_6\text{Si}_7$ 涂层组织与耐磨性[J]. *宇航材料工艺*, 2007, (6): 113~115
- 4 Qu Tongyang, Zhao Haiyun, Ouyang Jie. Study of high-temperature stability of a TiC/Ni-Al composite coating prepared by laser deposition [J]. *Rare Metals and Cemented Carbides*, 2008, **36**(1): 11~15
渠通洋, 赵海云, 欧阳洁. 激光熔覆 TiC/Ni-Al 基复合涂层的高温稳定性研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2008, **36**(1): 11~15
- 5 Liu Hongbin, Wang Cunshan, Gao Yali *et al.*. Laser cladding amorphous composite coating of Cu-Zr-Al on magnesium alloy surface[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5): 709~713
刘红宾, 王存山, 高亚丽等. 镁合金表面激光熔覆 Cu-Zr-Al 非晶复合涂层[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 709~713
- 6 Chen Yongzhe, Wang Cunshan, Li Ting *et al.*. Composition design and properties of laser clad Ni-Zr-Al alloy coating on the magnesium surface [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(8): 2187~2191
陈永哲, 王存山, 李 婷等. 镁合金表面激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层成分设计与组织性能[J]. *中国激光*, 2009, **36**(8): 2187~2191
- 7 T. M. Yue, Y. P. Su, H. O. Yang. Laser cladding of $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous alloy on magnesium [J]. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(1): 209~212
- 8 T. M. Yue, Y. P. Su. Laser cladding of SiC reinforced $\text{Zr}_{65}\text{Al}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{17.5}$ amorphous coating on magnesium substrate[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, **255**(5): 1692~1698
- 9 Huang Kaijin, Lin Xin, Chen Chi *et al.*. Microstructure and wear behavior of laser-clad Zr-Cu-Ni-Al/TiC composites on AZ91D magnesium alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 549~554
黄开金, 林 鑫, 陈 池等. AZ91D 镁合金表面激光熔覆 Zr-Cu-Ni-Al/TiC 复合粉末的组织与磨损[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 549~554
- 10 X. L. Wu, Y. S. Hong. Fe-based thick amorphous-alloy coating by laser cladding[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **141**(2-3): 141~144
- 11 Wu Xiaolei, Hong Youshi. Thick amorphous $\text{Fe}_{57}\text{Co}_8\text{Ni}_8\text{Zr}_{10}\text{Si}_4\text{B}_{13}$ coating prepared by laser clad and its microstructure[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, **36**(12): 1244~1247
武晓雷, 洪友士. 激光熔覆大厚度 $\text{Fe}_{57}\text{Co}_8\text{Ni}_8\text{Zr}_{10}\text{Si}_4\text{B}_{13}$ 非晶表层及其微观结构[J]. *金属学报*, 2000, **36**(12): 1244~1247
- 12 A. Basu, A. N. Samant, S. P. Harimkar *et al.*. Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(12): 2623~2631
- 13 Zhu Qingjun, Qu Shiyao, Wang Xinhong *et al.*. Synthesis of Fe-based amorphous composite coatings with low purity materials by laser cladding [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**(17): 7060~7064
- 14 Y. F. Wang, G. Li, C. S. Wang *et al.*. Microstructure and properties of laser clad Zr-based alloy coatings on Ti substrates [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **176**(3): 284~289
- 15 Li Gang, Xia Yanqiu, Wang Yanfang *et al.*. Microstructure and tribological properties of laser clad Zr-Al-Ni-Cu composite coating[J]. *Tribology*, 2002, **22**(5): 343~346
李 刚, 夏延秋, 王彦芳等. 激光熔覆 Zr-Al-Ni-Cu 复合涂层组织及摩擦磨损性能[J]. *摩擦学报*, 2002, **22**(5): 343~346