

扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织与性能的影响

鲁青龙¹ 王彦芳¹ 栗 荔¹ 肖丽君¹ 李欣棉² 于治国² 石志强¹

(¹中国石油大学(华东)材料科学与工程系, 山东 青岛 266580
²北汽福田汽车股份有限公司诸城奥铃汽车厂, 山东 诸城 262233)

摘要 在 304L 不锈钢表面激光熔覆制备了 Fe-Cr-Si-P 非晶复合涂层。分析了扫描速度对涂层组织及性能的影响。涂层主要由非晶和 Fe₃P、Fe₂Si 等晶体相组成。随着扫描速度的增加, 树枝晶细化, 外延生长层宽度减小。扫描速度为 400 mm/min 的涂层, 显微硬度为 821.3 HV_{0.2}, 在 100 N 载荷下涂层的摩擦系数为 0.076, 具有较好的性能。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 扫描速度; 显微硬度; 耐磨性

中图分类号 TG174.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0203007

Effects of Scanning Speed on Microstructures and Properties of Laser Cladding Fe-Based Amorphous Composite Coatings

Lu Qinglong¹ Wang Yanfang¹ Li Li¹ Xiao Lijun¹ Li Xinmian²
Yu Zhiguo² Shi Zhiqiang¹

(¹Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (Huadong),
Qingdao, Shandong 266580, China
²Zhucheng Ollin Car Factory, Beiqi Foton Motor Co., Ltd., Zhucheng, Shandong 262233, China)

Abstract Fe-Cr-Si-P amorphous composite coatings are fabricated on 304L substrates by laser cladding. The effects of laser scanning speed on microstructure and properties of Fe-based amorphous coating are investigated. The results show that the coating mainly consists of amorphous, Fe₃P and Fe₂Si phases. With the increase of scanning speed, the dendrites gradually refine and the width of epitaxial growth layer decreases. When the laser scanning speed is 400 mm/min, the maximum microhardness of the coating is 821.3 HV_{0.2}, the coefficient of friction under the load of 100 N are 0.076, and the coating shows better properties.

Key words laser technique; laser cladding; scanning speed; microhardness; wear resistance

OCIS codes 140.3460; 160.3900; 160.2750

1 引 言

非晶态合金具有高的屈服强度, 大弹性应变极限, 高耐磨性和优良的耐腐蚀性等特点, 已成为表面工程的理想材料^[1]。目前已经开发了大量的非晶合金形成体系, 其中 Fe 基非晶态合金具有优异的物

理、化学和力学等性能, 且成本低廉, 越来越受到人们的重视^[2]。利用激光熔覆技术, 在钢基体表面制备高性能的 Fe 基合金涂层, 已成为近年来国内外学者研究的热点之一^[3,4]。Zhang 等^[5]采用激光熔覆和重熔的方法在低碳钢上制备了 Fe-Ni-Si-B-Nb

收稿日期: 2012-09-12; **收到修改稿日期**: 2012-10-15

基金项目: 国家 863 计划(2012AA09A203)、中央高校基本科研业务费专项资金(11CX04032A, 11CX06069A)和山东省自然科学基金(Q2008F12)资助课题。

作者简介: 鲁青龙(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: lqlongx@163.com

导师简介: 王彦芳(1976—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: wang@upc.edu.cn (通信联系人)

系非晶涂层,熔覆层组织由表及里分为非晶纳米晶复合区、熔覆层和基体,显示了高的显微硬度(最高达到 1369 HV)和良好的摩擦磨损性能(平均摩擦系数为 0.275);Basu 等^[6]通过激光表面处理技术在 AISI4140 钢表面制备了具有优异耐磨耐蚀性能的 Fe-Cr-Mo-Y-B-C 非晶复合涂层。本课题组曾在钛合金和不锈钢表面分别熔覆了 Zr 基和 Fe 基涂层,均获得了由非晶、纳米晶和金属间化合物组成的复合涂层,具有良好的热稳定性和耐磨耐蚀性能^[7~9]。

目前,激光熔覆非晶涂层的研究主要还停留在实验室阶段^[10,11]。合理设计熔覆层合金材料的成分,优化非晶涂层的制备工艺,是制备高质量非晶复合涂层的关键。国内外学者对此进行了大量探索,如朱庆军等^[12]研究发现当扫描速度和激光功率分别为 3500 mm/min 和 4.8 kW 时涂层非晶含量最多,性能最好;姚标等^[13]的研究结果表明扫描速度的增加可以细化树枝晶,增强涂层的硬度和耐磨性;高亚丽等^[14]采用能量密度不同的两种工艺在镁合金表面激光熔覆 Cu-Zr-Al 非晶复合涂层,发现与能量密度分布均匀的矩形光斑相比,能量密度集中的圆形光斑更有利于非晶的形成,且圆形光斑作用下的非晶与纳米晶涂层具有更高的耐磨性能。本文主要研究扫描速度对激光熔覆 Fe 基非晶复合涂层组织性能的影响。

2 实验材料及方法

实验基体材料为 304L(00Cr19Ni10)不锈钢,试样尺寸为 30 mm×20 mm×5 mm,熔覆前试样表面用 100# 砂纸磨光,并用酒精和丙酮清洗干净。熔覆粉末选用名义成分为 Fe_{64.7}Cr_{19.2}Si_{2.0}P_{14.1} 的 Fe 基非晶合金粉末。采用 DL-HL-T5000 型高功率横流 CO₂ 激光器进行激光熔覆。具体工艺参数为:激光功率为 3.6 kW,扫描速度分别为 200、300、400、500 mm/min。采用 10 mm×1 mm 的矩形光斑,预置涂层厚度 1 mm。熔覆过程中采用 Ar 气保护。

试样采用王水腐蚀,用 SU-1500 型扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层组织形貌;采用 X'Pert PROMPD 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析(CuK_α 衍射,λ=0.154060 nm),操作电压为 35 kV,加速电压为 40 kV,电流为 30 mA,衍射范围为 20°~80°,衍射速度为 4°/min,步长 0.02°;采用 HV-100A 型显微硬度计测试熔覆层的显微硬度,载荷 200 g,保载时间 10 s;采用 MMU-5 屏显式材料端面摩擦磨损试验机进行摩擦磨损实验,采用销-盘式

滑动干摩擦的方式,对磨件为 GCr15 轴承钢,表面硬度 HRC63,半径 2 mm,施加载荷 100 N,摩擦时间 60 min,摩擦副转速 100 r/min。

3 实验结果及分析

3.1 物相分析

图 1 为不同激光扫描速度下激光熔覆 Fe-Cr-Si-P 涂层的 XRD 图谱。可以看出,在 40°~50°之间均出现了表征非晶态的漫散包,这表明涂层中有非晶相存在。同时,在漫散包上还迭加着明锐的晶体衍射峰,经标定这些晶体相主要是 Fe₃P 和 Fe₂Si 相。比较各 XRD 图谱可看出,扫描速度并没有改变涂层中的物相,但扫描速度为 400 mm/min 的涂层晶体衍射峰最弱,非晶含量最多。经 Pseudo-Voigt 函数拟合,涂层中的非晶含量约为 47%。

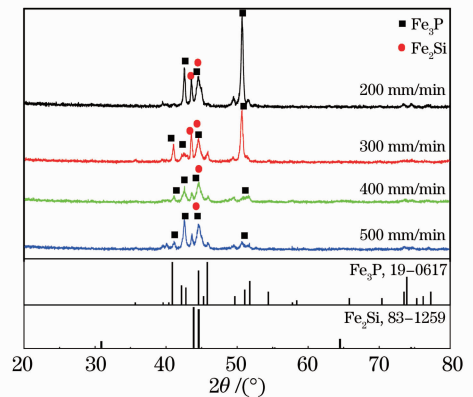


图 1 不同扫描速度下试样的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the coatings at various scanning speeds

3.2 Fe 基非晶复合涂层显微组织

图 2 为扫描速度为 400 mm/min 熔覆涂层典型的组织形貌。从图 2(a)中可以看出涂层由表及里分为熔覆层、结合区和基体三部分。涂层未出现气孔、裂纹等缺陷,与基体结合良好。图 2(b)~(d)分别为熔覆层图 2(a)中 A、B、C 3 个区域微观组织形貌的放大照片。A 区为典型的外延生长的树枝晶。根据凝固理论,晶体形态主要取决于固液界面稳定因子(G/R),其中 G 为温度梯度,R 为凝固速率。凝固开始时,熔池底部与基体温差很大(即 G 很大),R→0,使得 G/R→∞,凝固组织以低速平面生长,生长方向平行于熔池的最大散热方向;在熔覆层表层(C 区),温度梯度 G 变小,凝固速度 R 增大,致使 G/R 值较小,而且在熔池表面存在大量的熔渣、杂质,使得非均匀形核部位增多,出现了呈集群状生长的树枝晶;在熔池中部区域(B 区)由于成分和凝固

条件发生变化,熔体的黏度急速增加,凝固时原子来不及长程扩散,形核速率趋近于零,出现了大片无明显组织特征的非晶区。

显组织特征的非晶区。

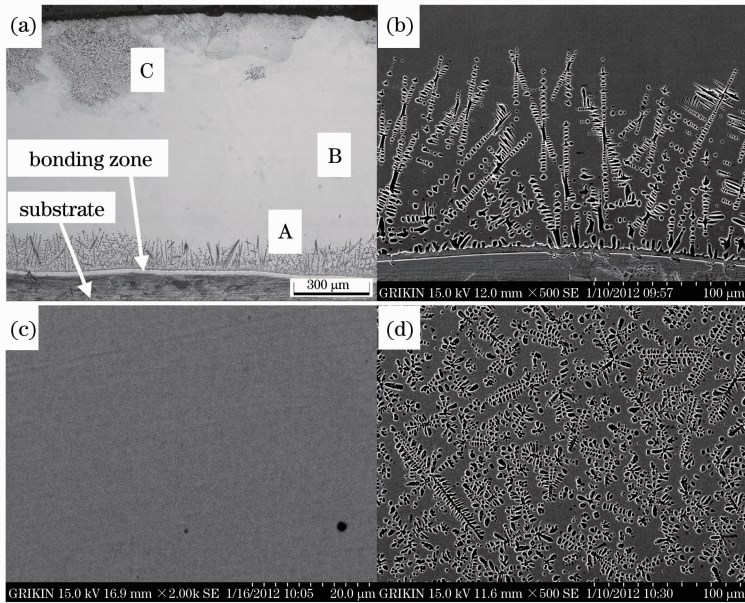


图2 熔覆层微观组织形貌。(a)熔覆层组织形貌;(b)图(a)中A区域的放大照片;(c)图(a)中B区域的放大照片;(d)图(a)中C区域的放大照片

Fig. 2 Microstructure of laser cladding coating. (a) Morphology of cladding zone; (b) magnification of zone A in Fig. (a); (c) magnification of zone B in Fig. (a); (d) magnification of zone C in Fig. (a)

图3为不同扫描速度下熔覆涂层结合区的组织形貌,均为外延生长的树枝晶组织。随着扫描速度的增加,树枝晶明显细化,外延生长层厚度逐渐减小。这是因为熔覆速度增加后,激光作用时间变短,熔池存在时间变短,凝固速度加快,熔池底部与基体

间的温度梯度变大,冷却速度加快,枝晶生长逐渐受到抑制。外延生长突然中断是实现非晶化的首要条件^[15]。当扫描速度增大到400 mm/min后,外延生长层可实现突然中断。

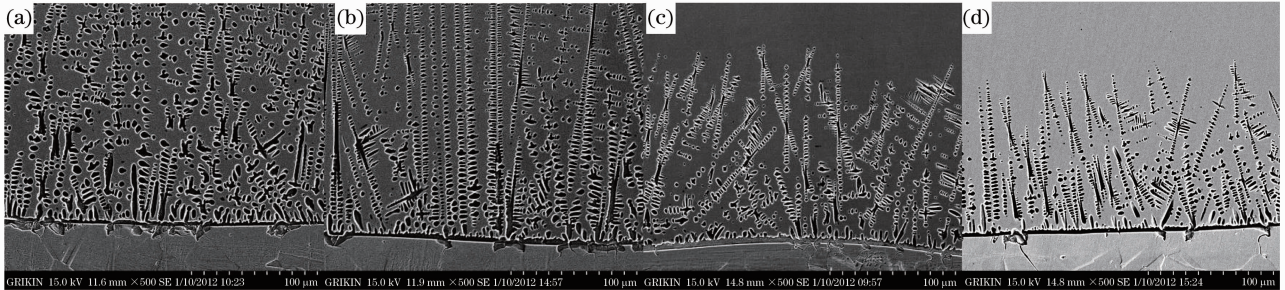


图3 不同扫描速度下涂层与基体结合部位的显微形貌。(a) 200 mm/min;(b) 300 mm/min;(c) 400 mm/min;(d) 500 mm/min

Fig. 3 Microstructure of bonding zone obtained at different scanning speeds. (a) 200 mm/min; (b) 300 mm/min; (c) 400 mm/min; (d) 500 mm/min

图4为不同扫描速度下熔覆层中部区域的组织形貌。可以看出扫描速度为200 mm/min时,涂层中部区域失去明显的散热方向,同时由于熔池的搅动作用,形成了集群状生长的树枝晶。随着扫描速度的增加,中部区域的树枝晶逐渐消失,出现了大面积无明显组织特征的非晶区。

在熔池凝固过程中,存在着非晶相与晶体相的竞争。只有抑制晶体相的形成和长大,才能获得非晶层。非晶相的形成与涂层的成分和熔池的冷却速度两个方面密切相关。扫描速度较小时,熔池输入能量较大,冷却速度较小,难以形成非晶;随着扫描速度的增加,熔池的温度梯度变大,冷却速度也随之增大,有利于非晶态的形成,当扫描速度达到400 mm/min时,非晶含量达到最大值;继续增加扫

在熔池凝固过程中,存在着非晶相与晶体相的

描速度,熔池冷却速度过大,熔池存在时间减少,熔池内合金成分来不及均匀化,为不均匀形核提供了

形核质点,从而降低了熔覆层中的非晶含量。

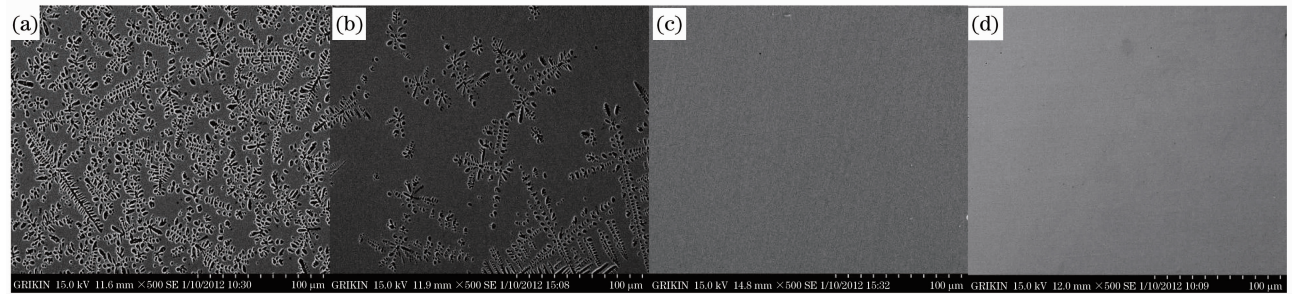


图 4 不同扫描速度下涂层中部的显微形貌。(a) 200 mm/min; (b) 300 mm/min; (c) 400 mm/min; (d) 500 mm/min

Fig. 4 Microstructure of coating in the central region at various scanning speeds. (a) 200 mm/min; (b) 300 mm/min; (c) 400 mm/min; (d) 500 mm/min

3.3 Fe 基非晶复合涂层显微硬度

图 5 为不同扫描速度下,沿熔覆层的最大深度方向由熔覆层表面至基体的显微硬度分布曲线。可以看出,熔覆层的显微硬度呈现梯度分布。熔覆层中由于分布着较多的非晶相和金属间化合物硬质相,显微硬度较高。在结合区由于大量定向生长树枝晶的存在,硬度较低。比较不同扫描速度下熔覆层的硬度曲线可以看出,熔覆层显微硬度随着激光扫描速度的增加而升高,这主要是由于随着扫描速度的增加,熔覆层冷却速度加快,非晶-纳米晶相含量增多,细小的硬质相镶嵌在非晶-纳米晶相基体上,提高了显微硬度。当扫描速度为 500 mm/min 时,显微硬度最大值达到 841.0 HV_{0.2}。

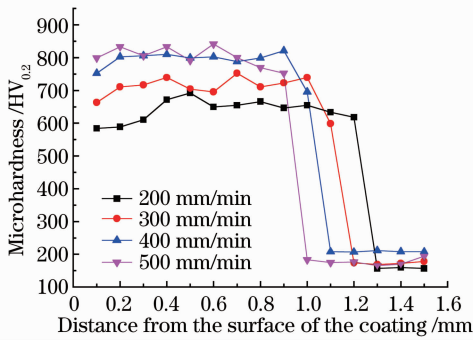


图 5 不同扫描速度下涂层显微硬度分布曲线
Fig. 5 Microhardness of the coating at various scanning speeds

3.4 Fe 基非晶复合涂层摩擦磨损特性

图 6 为不同激光扫描速度熔覆层和 304L 不锈钢基体在 100 N 载荷下,摩擦系数随时间变化曲线。从图中可看出,304L 基体的摩擦系数平均值为 0.55,与熔覆层相比,磨损过程比较剧烈,且摩擦系数变化幅度较大。熔覆涂层的摩擦系数比基体小,且变化范围较小,摩擦过程相对较轻。这说明 Fe

基非晶复合涂层具有良好的减摩性。这主要是由熔覆层的微观组织结构决定的。涂层呈现为高度弥散的晶体相、纳米晶和非晶相夹杂的复合组织,组织中非晶纳米晶作为基体相,具有较好的塑韧性,而 Fe₃P, Fe₂Si 等硬质点作为支撑相,具有较高的强度和硬度。这种典型的塑韧基体上分布硬质点的组织特征,具有良好的减摩性能。随着扫描速度的增加,熔覆层中非晶-纳米晶相含量增多,硬质相更加细小弥散,极大地降低了熔覆层的摩擦系数。扫描速度为 400 mm/min 的熔覆层,摩擦系数仅为 0.076,具有良好的减摩性能。

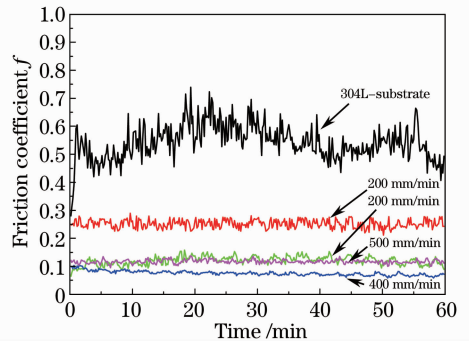


图 6 基体和涂层的摩擦系数-时间曲线

Fig. 6 Friction coefficient of substrate versus time at various speed coatings

图 7 为 304L 基体和 200、400 mm/min 扫描速度时熔覆层的磨损形貌。从图中可以看出,304L 基体的磨损程度最为严重,磨损表面出现了明显的塑性流变特征和较深的犁沟,其主要磨损机制为粘着磨损和磨粒磨损。两种扫描速度下的非晶复合涂层磨损表面以犁沟为主,这主要是由于熔覆层中具有较高强度和硬度的 Fe₃P 和 Fe₂Si 等硬质相在摩擦过程中推挤塑韧性较好的非晶-纳米晶相,使之塑性流动并犁出一条沟槽,为典型的磨粒磨损特征^[16]。

随着扫描速度的增加,非晶-纳米晶相含量增多,硬质相更加细小弥散,使得犁沟逐渐变得窄而浅,涂层

的抗磨粒磨损能力增强。

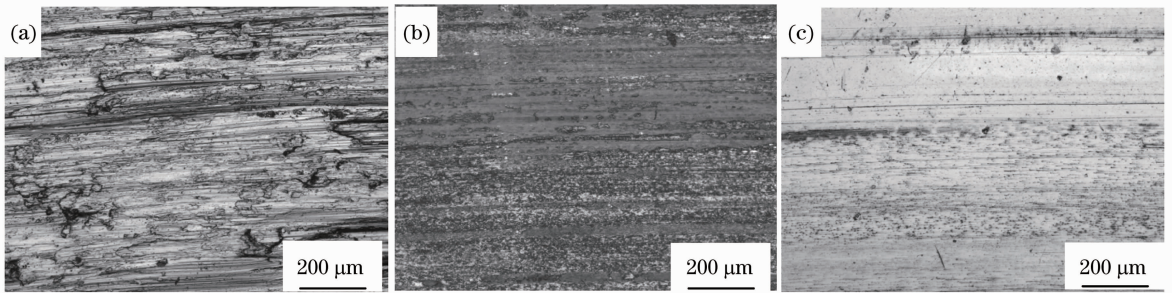


图7 304L基体和熔覆层摩擦磨损形貌。(a) 304L基体;(b) 200 mm/min涂层;(c) 400 mm/min涂层

Fig. 7 Wear morphologies of 304L substrate and coatings. (a) 304L substrate; (b) 200 mm/min coating; (c) 400 mm/min coating

4 结 论

采用激光熔覆技术在304L不锈钢表面制备了Fe-Cr-Si-P涂层,涂层主要由非晶、 Fe_3P 和 Fe_2Si 相组成。涂层组织主要是由表层等轴树枝晶、中心非晶区和外延生长树枝晶结合区组成。熔覆层中非晶基体上 Fe_3P 和 Fe_2Si 等硬质相起到弥散强化作用,提高了涂层的显微硬度和耐磨性能。随着扫描速度的增大,树枝晶逐渐细化,外延生长层宽度减小,非晶-纳米晶相含量增加,显微硬度升高,耐磨性也相应提高。当扫描速度为400 mm/min时涂层的显微硬度达到821.3 $HV_{0.2}$,在100 N载荷下的摩擦系数最低,仅为0.076,具有较好的性能。

参 考 文 献

- 1 J. Fornell, S. González, E. Rossinyol. Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glass[J]. *Acta Materialia*, 2010, **58**(19): 6256~6266
- 2 H. Y. Jung, S. Yi. Enhanced glass forming ability and soft magnetic properties through an optimum Nb addition to a Fe-C-Si-B-P bulk metallic glass[J]. *Intermetallics*, 2010, **18**(10): 1936~1940
- 3 Zhang Xiaodong, Dong Shiyun, Xu Binshi *et al.*. Microstructure and performance of D577 Fe-based alloy laser cladding coating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s1001221
张晓东,董世运,徐滨士等. D577铁基合金激光熔覆层组织及性能研究[J]. *光学学报*, 2011, **31**(s1): s1001221
- 4 Han Bin, Li Meiyang, Wang Yong. High-temperature oxidation properties of Fe-based alloy coating prepared by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(8): 0803009
韩彬,李美艳,王勇. 激光熔覆铁基合金涂层的高温氧化性能[J]. *中国激光*, 2011, **38**(8): 0803009
- 5 P. L. Zhang, H. Yan, C. W. Yao *et al.*. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2011, **206**(16): 1229~1236
- 6 A. Basu, A. N. Aamant, 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
- 7 Y. F. Wang, L. Gang, 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
- 8 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): 3343~3346
- 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): 3343~3346
- 9 Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong *et al.*. Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(6): 0603017
王彦芳,栗荔,鲁青龙等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶复合涂层研究[J]. *中国激光*, 2011, **38**(6): 0603017
- 10 Cheng Hu, Fang Zhigang, Zhao Xianrui. Progress of laser cladding coating[J]. *Material Protection*, 2011, **44**(5): 49~52
程虎,方志刚,赵先锐. 激光熔覆涂层的研究进展[J]. *材料保护*, 2011, **44**(5): 49~52
- 11 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Shen Lida *et al.*. Research development of nanostructured coatings prepared by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1688~1707
王东生,田宗军,沈理达等. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1688~1707
- 12 Zhu Qingjun, Zou Zengda, Wang Xinhong *et al.*. Microstructure and properties of laser cladding Fe-based amorphous/nanocrystalline composite coatings[J]. *J. Shandong University*, 2008, **38**(2): 1~5
朱庆军,邹增大,王新洪等. 激光熔覆Fe基非晶/纳米晶复合涂层的组织与性能[J]. *山东大学学报*, 2008, **38**(2): 1~5
- 13 Yao Biao, Wang Cunshan, Wang Rui *et al.*. Influence of scanning velocity on microstructure and properties of laser clad NiAlBSi high-temperature alloy coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(10): 1003001
姚标,王存山,王锐等. 扫描速度对激光熔覆NiAlBSi高温合金涂层组织和性能的影响[J]. *中国激光*, 2011, **38**(10): 1003001
- 14 Gao Yali, Wang Cunshan, Xiong Dangsheng *et al.*. Influence of laser technology parameters on preparation of amorphous coatings on magnesium alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, **30**(4): 147~150
高亚丽,王存山,熊党生等. 激光工艺参数对镁合金非晶涂层制备的影响[J]. *材料热处理学报*, 2009, **30**(4): 147~150
- 15 Li Xianqin, Cheng Zhaogu, Liang Gongying. Amorphous structures in laser clad Ni-Cr-Al on ZL111 aluminum alloy[J].

Chinese J. Lasers, 1999, **26**(5): 465~470

李现勤, 程兆谷, 梁工英. ZL111 铝合金表面 Ni-Cr-Al 激光熔覆层中的非晶组织[J]. 中国激光, 1999, **26**(5): 465~470

16 Feng Shurong, Zhang Shuquan, Wang Huaming *et al.*. Wear resistance of laser clad hard particles reinforced intermetallic

composite coating on TA15 alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(2): 0203002

冯淑容, 张述泉, 王华明 等. 钛合金激光熔覆硬质颗粒增强金属间化合物复合涂层耐磨性[J]. 中国激光, 2012, **39**(2): 0203002

栏目编辑: 宋梅梅