

新型 Fe 基非晶复合涂层的制备及性能研究

侯纪新¹ 章顺虎¹ 周 巍¹ 王晓南^{1*} 蒋小舟¹ 朱广江²

¹苏州大学沙钢钢铁学院, 江苏 苏州 215021

²安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

摘要 利用 IPG YLS4000 光纤激光器, 采用激光熔覆工艺在某高强度钢基体上制备了一种新型含氮 Fe 基非晶复合涂层。通过 X 射线衍射仪物相分析发现, 在 3 种不同激光工艺下制备的涂层在非晶基体上出现了不同含量的晶相, 分别对 3 种工艺下制备的涂层与基体材料的硬度、耐磨及耐蚀性能进行了测试分析。结果表明, 与基体材料相比, 3 种涂层的硬度、耐磨及耐蚀性均有明显提高, 其中在 1.5 kW 激光功率、180 mm/min 扫描速度条件下制备的涂层非晶含量最高, 表现出最好的性能。研究认为合适的工艺才能制备出性能优良的涂层, 涂层中非晶相含量的增加能够明显改善涂层的性能。

关键词 激光光学; 激光熔覆; Fe 基非晶复合涂层; 硬度; 耐磨损性; 耐蚀性

中图分类号 TG456.7; TG174.44

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.1103009

Investigation on Fabrication and Properties of N-Doped Fe-Based Amorphous Composite Coatings on High Strength Steel

Hou Jixin¹ Zhang Shunhu¹ Zhou Wei¹ Wang Xiaonan¹ Jiang Xiaozhou¹ Zhu Guangjiang²

¹Shagang School of Iron and Steel, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China

²School of Materials Science & Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China

Abstract With the IPG YLS4000 optical fiber laser, N-doped Fe-based amorphous composite coatings are prepared on a high strength steel substrate by three laser processes. The three coatings show amorphous structure with crystalline phase on them. The hardness, wear resistance and corrosion resistance of the coatings are evaluated, indicating that the coatings have higher hardness, better wear resistance and corrosion resistance than substrate. The coating 2 fabricated under laser power of 1.5 kW and laser beam scanning speed of 180 mm/min has the highest amorphous phase content among the three coatings, and it also exhibits the best performance compared with the other two coatings. The results show that proper laser process parameters are important and coatings with higher amorphous phase content have better properties.

Key words laser optics; laser cladding; Fe-based amorphous composite coating; hardness; wear resistance; corrosion resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3380; 160.3900

1 引言

随着制造工艺和技术水平的快速发展,为了节省能源损耗,开始使用超高强度钢材来减轻汽车的重量及延长产品的使用寿命。随着高强钢的广泛应用,对其表面性能也提出了越来越高的要求。利用表面改性来改善高强钢的摩擦磨损、腐蚀等性能,已成为一个必然的发展方向。

非晶合金原子随机排列的特点使其具有超高强度、耐磨及耐蚀性能,引起了人们的极大兴趣^[1-4]。由于

收稿日期: 2015-06-10; 收到修改稿日期: 2015-08-29

基金项目: 国家自然科学基金(51305285, 51204115, 51401139)、江苏省自然科学基金青年基金(BK20130304, BK20130315, BK20140334)

作者简介: 侯纪新(1980—),女,博士,讲师,主要从事金属材料结构与性质方面的研究。E-mail:houjixin@suda.edu.cn

*通信联系人。E-mail: wxnsuda@vip.qq.com

受到非晶形成能力的限制,一些典型的非晶合金很难获得较大的尺寸,而较小的尺寸及其固有的脆性限制了非晶合金作为结构材料的应用^[5-6]。但是,在材料的表面适当地引入非晶相可以明显地改善材料表面性能^[7-9]。Snezhnoi等^[10]首次报道了在冷硬铸铁的表面通过激光重熔获得了非晶相,使其表面平均硬度达到了1200 VHN。在适合用作涂层的非晶合金体系中,Fe基非晶合金由于其良好的硬度、弹性模量、耐磨以及耐腐蚀性能等成为当前研究的热点^[11-14]。众所周知,非晶合金的制备需要较快的冷却速率,而涂层中非晶相的形成也需要满足这一条件。激光处理技术中高功率激光束能够使材料快速加热冷却,因此激光熔覆技术成为碳钢、不锈钢、有色金属等金属基体上获得非晶复合涂层的一种理想技术^[15-16]。通过激光工艺获得Fe基非晶复合涂层已成为非常具有应用前景的研究领域。激光工艺制备Fe基非晶复合涂层主要受到2个参数,即激光功率与激光扫描速度的影响^[17-19],采用最优的激光工艺对于Fe基非晶复合涂层的性能非常重要。此外,微合金元素也会影响涂层的性能。有研究人员将氮元素引入Fe基非晶合金中,可以明显改善其耐蚀性及机械性能等^[20-21],氮的引入可能在涂层性能方面具有非常特殊的作用。

700 MPa级纳米析出强化钢是一种微合金化碳锰钢,主要应用于工程机械、结构件制造、汽车等领域,具有良好的成形性能和焊接性能。由于该类钢采用低碳未添加耐蚀元素的成分设计路线,其耐磨性和耐蚀性有待进一步提升。采用激光熔覆技术在材料表面制备耐磨耐蚀涂层是改进材料表面性能常用的手段^[22-23],而之前的研究证明在涂层中引入非晶相可以明显改善其耐磨耐蚀性能。因此,为了改善700 MPa纳米析出强化钢基体材料的硬度及耐磨耐蚀性能,本文分别采用3种激光熔覆工艺在高强度表面制备新型含氮Fe基非晶复合涂层,比较了基体与3种含氮Fe基非晶复合涂层的结构与性能,并探讨了非晶相含量对性能的影响。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料

实验用钢的主要化学成分如表1所示。实验钢经过钢锭冶炼、锻造、热轧获得,钢板厚度为8 mm,屈服强度为675 MPa,抗拉强度为725 MPa,延伸率为20%左右。

表1 基体材料的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Composition of base material (mass fraction, %)

C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	Ti	N
0.09	0.15	1.90	0.0035	0.001	0.03	0.045	0.07	0.005

熔覆材料采用的合金名义成分为Fe₃₆Ni₃₁Si₁₈B₁₄合金粉末,采用粒度为100~200目范围内的硅粉、镍粉(99.9%)、铁粉(99.5%)、硼铁(B的质量分数为18%)和硅铁(Si的质量分数为44.3%)等金属粉末按照一定比例进行配制,将合金粉末在球磨机中进行低速球磨,使之混合均匀。

2.2 熔覆材料的氮化及激光处理

将经过球磨混合均匀的熔覆合金粉末放入真空管式电阻炉中进行氮化处理,然后将氮化处理的合金粉末预铺到高强度基体表面。采用IPG YLS4000光纤激光器对熔覆材料进行激光处理,激光器的光斑直径为4 mm。将混合均匀的合金粉末用粘结剂调制成糊状,预涂覆在清洗干净的母材试板表面,预涂覆的厚度约为1 mm,自然干燥成型。激光处理工艺分为两步,首先对基体上的预制粉末进行激光熔覆,然后放置较长时间后采用相同的工艺参数进行重熔。为防止氧化,两个阶段均采用氩气作为保护气体,流量为8 L/min。具体的氮化工艺及激光处理工艺参数如表2所示。

表2 熔覆合金粉末氮化及激光处理工艺

Table 2 Nitriding process and laser process for master alloy powder

Cladding materials	Nitriding process		Laser process		Coating number
	Time /h	Temperature /℃	Power /kW	Scanning speed /(mm/min)	
Fe ₃₆ Ni ₃₁ Si ₁₈ B ₁₄	2	500	1.0	72	1
			1.5	180	2
			2.5	360	3

2.3 涂层结构与性能分析

利用X射线衍射仪(XRD)对涂层进行物相分析,采用HXD-1000TM/LCD显微硬度仪测量涂层在层深方向即从涂层表面到基体的显微硬度,其实验力大小为2.940 N (300 g)。在HT-100摩擦磨损试验机上对涂层进行磨损实验,并利用VersaSTAT4电化学工作站测试涂层在3.5%(质量分数)NaCl腐蚀液中的耐蚀性。

3 实验结果与分析

激光熔覆获得的涂层宏观图片如图1所示,由图可以看出,熔覆层具有光亮的金属光泽,表面平整,未见明显的宏观孔洞及裂纹。



图1 熔覆涂层的宏观形貌

Fig.1 Macroscopic morphology of coatings

涂层的典型金相组织如图2所示。图2表明在熔合区涂层与基体材料形成牢固的冶金结合,组织致密,在不同区域具有不同的组织结构。在熔覆层的底部显示明显的树枝晶结构,这主要是由于枝晶沿着最大散热方向生长的原因。在中部由于没有明显的散热方向,出现了无明显取向的细小晶粒,另外一部分是无明显组织特征的区域。

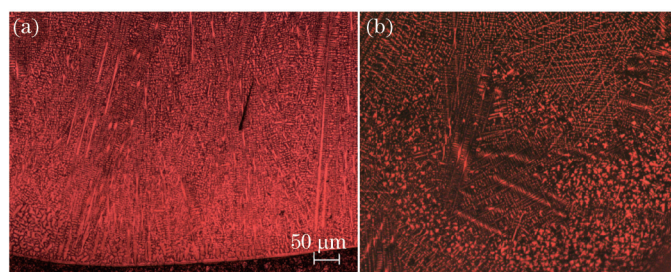


图2 熔覆涂层的典型金相组织

Fig.2 Typical metallurgical structure of coatings

在3种激光工艺下制备的Fe基非晶复合涂层(1,2,3号涂层)的X射线衍射图谱如图3所示。由图3可知,X衍射图谱在衍射角度为 $44^\circ(2\theta)$ 时具有表征非晶结构的较宽漫散射峰,同时还出现了代表晶化相的尖锐衍射峰,这表明涂层具有非晶和晶相结合的复合结构^[24]。涂层中的晶化相主要是 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, Fe_2B 及 $\text{FeN}_{0.0324}$ 相,在3种工艺下制备的涂层的晶化峰略有区别,表明涂层的晶化程度不同,即非晶相的含量不同。在3种激光工艺下制备的1,2,3号涂层中2号涂层具有最少的尖锐晶化峰。利用MDI-Jade6软件计算3个涂层的非晶相含量,结果如表3所示。

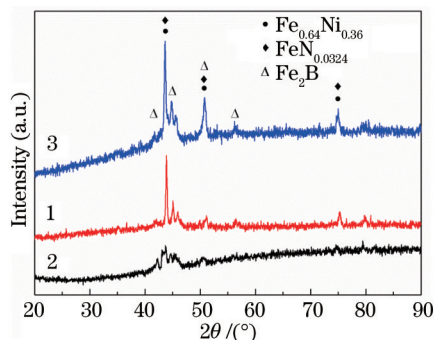


图3 不同工艺下制备的涂层XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of coatings prepared by different laser processes

表3 不同工艺下制备的涂层非晶相含量

Table 3 Amorphous phase fraction in coatings prepared by different laser processes

Coating number	1	2	3
Amorphous phase fraction /%	76.2	85	30.8

Fe基非晶复合涂层在其纵深方向的显微硬度如图4所示。由图4可知,3种涂层的硬度都明显高于基体材料。然而,不同激光处理工艺下制备的涂层的硬度沿纵深方向表现出不同的变化趋势。对于在2.5 kW激光功率及360 mm/min扫描速度下制备的3号涂层来说,涂层中间具有最大的硬度值,这种情况在Fe基非晶复合涂层中出现过^[25]。这主要是由3号涂层制备工艺中较高的激光功率和较快的激光扫描速率造成的。在涂层表面,较高的激光功率会导致表面熔覆材料的严重氧化以及较多合金元素的消耗,使表面的熔覆材料成分偏离了较易形成非晶相的合金成分,而较快的扫描速率则容易导致涂层中的气孔和缺陷,最终导致涂层表面很难形成非晶相,从而使靠近表面的涂层硬度随之下降。另一方面,在涂层中部区域的合金成分接近设计成分,具有良好的非晶形成能力,并且几乎不存在缺陷,因此具有最大的硬度值。而接近基体的区域由于受到基体的稀释作用,因而硬度值较小。对于在1.0 kW激光功率及72 mm/min的扫描速度下制备的1号涂层来说,显微硬度从涂层表面到深0.8 mm范围内没有明显变化,接近800 HV。1号涂层硬度较低可能是由于较低的激光功率及扫描速度引起的熔覆材料冷却速度较小,导致形成的非晶相比较少,从而使涂层整体硬度变化不大。涂层显微硬度在0.9 mm以上深度开始降低是由于基体的稀释引起的。对于1.5 kW激光功率及180 mm/min扫描速度下制备的2号涂层来说,由图4可知其硬度值在3种涂层中最大,表面最大硬度达到了1382 HV,这与其类似涂层 $Fe_{31}Ni_{31}Si_{18}B_{18}Nb_2$ 的硬度非常接近^[24]。一般来说,硬度随着非晶含量增加而提高。结合表3可知,2号涂层的非晶相含量最高,分析认为由于较为合适的激光工艺使非晶相集中在涂层表层较多,因此表层具有最高的硬度值。根据3种工艺下涂层硬度的变化趋势可知,在3种激光工艺中,1.5 kW激光功率、180 mm/min扫描速度对制备含氮 $Fe_{36}Ni_{31}Si_{18}B_{14}$ 非晶复合涂层最为适宜,可以使涂层获得最高的非晶相含量和最高的硬度。此外,与类似成分涂层的硬度相比^[24],熔覆材料的渗氮过程对 $Fe_{36}Ni_{31}Si_{18}B_{14}$ 非晶复合涂层没有明显的影响。

为了进一步检测涂层的性能,对基体材料及3种涂层分别进行磨损测试,体积磨损量如图5所示。1号涂层的磨损量为0.0201 mm³,2号涂层的磨损量为0.0076 mm³,3号涂层的磨损量为0.0309 mm³,而基体材料的磨损量为0.3361 mm³。3种涂层的耐磨性都明显优于基体材料,磨损量几乎相差一个数量级,由此可知,3种涂层都能明显地改善基体材料的耐磨性能。而且3种涂层的磨损量都非常少,应主要为粘着磨损机制^[26]。实验结果表明在1.5 kW及180 mm/min工艺下制备的2号涂层具有最好的耐磨性能。结合表3可知,非晶相含量越高的涂层磨损量越少,表明非晶相含量的增加能明显改善涂层的耐磨性能。

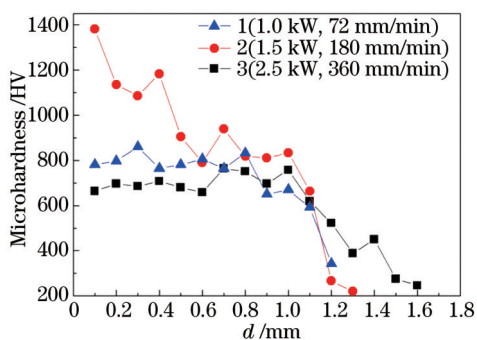


图4 涂层在纵深方向的硬度分布曲线

Fig.4 Microhardness for coatings 1, 2, and 3 from surface to substrate

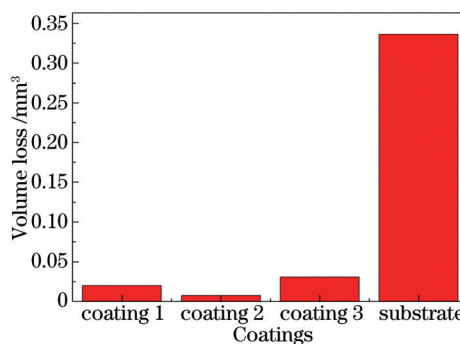


图5 涂层及基体材料的体积磨损量

Fig.5 Volume loss of three coatings and substrate in wear test

实验还通过极化曲线分析了室温下基体及3种涂层在3.5%(质量分数)NaCl溶液中的电化学行为,极化曲线如图6所示。根据Tafel曲线外推法获得涂层及基体的腐蚀电流(I_{corr})及腐蚀电压(E_{corr})如表4所示。众所周知,较高的腐蚀电流代表体系较高的腐蚀速率,而正腐蚀电压则代表腐蚀的热力学倾向^[27-28]。由表4可知,

基体材料具有最大的腐蚀电流及负腐蚀电压,与基体材料相比,3种涂层的腐蚀电流更小且腐蚀电压更趋向于零,即涂层的耐腐蚀性均优于基体材料。3种涂层中2号涂层的腐蚀电流最小,正腐蚀电压值最大,说明无论从腐蚀热力学还是动力学角度来说,2号涂层在NaCl溶液中都具有最好的耐腐蚀性。结合表3及表4可知,非晶相含量最高的涂层同时在NaCl溶液中具有最好的耐腐蚀性,表明非晶相的形成也能够明显改善含氮Fe基非晶复合涂层的耐腐蚀性能。

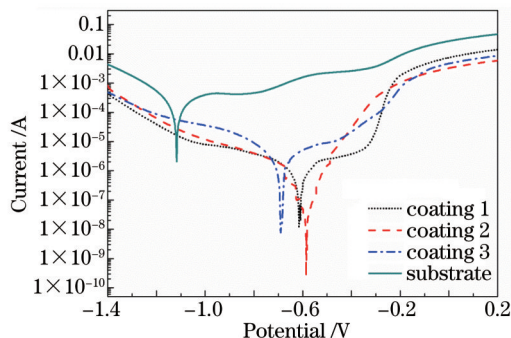


图6 3种涂层及基体材料的极化曲线

Fig.6 Potentiodynamic polarization plots of three coatings and substrate

表4 3种涂层及基体材料在NaCl溶液中的极化参数

Table 4 Potentiodynamic polarization parameters of three coatings and substrate

Parameters	Coating 1	Coating 2	Coating 3	Substrate
E_{corr}/mV	-615	-585	-691	-1117
$I_{corr}/(\mu A/cm^2)$	0.255	0.025	0.988	29.4

由表4可知,2号涂层的腐蚀电流为 $0.025 \mu A/cm^2$,与其类似体系的 $Ni_{40.8}Fe_{27.2}B_{18}Si_{10}Nb_4$ 非晶复合涂层($0.53 \mu A/cm^2$)及非晶条带($0.65 \mu A/cm^2$)在3.5% NaCl溶液中的腐蚀电流^[18]相比,2号涂层的腐蚀电流明显更小。这在一定程度上表明,在NaCl溶液中含氮的 $Fe_{36}Ni_{31}Si_{18}B_{14}$ 非晶复合涂层耐蚀性比类似体系的涂层提高至少一个数量级^[20],这可能是由于涂层表面出现了一些氮化物引起的^[20]。关于氮化元素对涂层性能的影响将在后期工作中进行深入讨论。

4 结 论

利用3种激光工艺在高强钢基体上成功制备了3种含氮Fe基非晶复合涂层。在3种工艺下制备的3种涂层的硬度以及耐磨、耐蚀性能均明显优于基体材料。3个涂层中,在1.5 kW激光功率及180 mm/min扫描速度下制备的2号涂层非晶相含量最高,硬度值最高,且耐磨损及耐腐蚀性也最好。合适的工艺能够使涂层非晶相含量更高,而非晶相含量的增加能够明显改善Fe基非晶复合涂层的耐磨、耐蚀性等表面性能。

参 考 文 献

- 1 A Inoue, K Hashimoto. Amorphous and Nano Crystalline Materials: Preparation, Properties, and Applications[M]. Berlin: Springer, 2001.
- 2 J J Chang, K M Cho, W S Chung, *et al.*. Effects of annealing on the mechanical properties of Zr-based bulk metallic glass for use in die applications[J]. Mater Sci Eng A, 2005, 396(1-2): 423-428.
- 3 J R Scully, A Gebert, J H Payer. Corrosion and related mechanical properties of bulk metallic glasses[J]. J Mater Res, 2007, 22(2): 302-313.
- 4 Z Zhou, L Wang, D Y He, *et al.*. Microstructure and electrochemical behavior of Fe-based amorphous metallic coatings fabricated by atmospheric plasma spraying[J]. J Therm Spray Technol, 2011, 20(1-2): 344-350.
- 5 S Katakama, V Kumarb, S Santhanakrishnana, *et al.*. Laser assisted Fe-based bulk amorphous coating: Thermal effects and corrosion [J]. J Alloy Compd, 2014, 604: 266-272.
- 6 X Gu, S J Poon, G J Shiflet, *et al.*. Ductility improvement of amorphous steels: Roles of shear modulus and electronic structure[J]. Acta Mater, 2008, 56(1): 88-94.
- 7 Y Y Zhu, Z G Li, R F Li, *et al.*. Microstructure and property of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous composite coating fabricated by laser

- cladding process[J]. Appl Surf Sci, 2013, 280: 50–54.
- 8 P Kollár, A Zeleňáková, J Füzér, *et al.*. The influence of magnetic anisotropy caused by laser treatment on magnetic properties of FINEMET [J]. J Magn Magn Mater, 2004, 272–276: 1495–1496.
- 9 P Kollár, D Ramin, A Zeleňáková. Magnetic properties of FINEMET with excimer laser treated surface layers[J]. J Magn Magn Mater, 1999, 202: 301–304.
- 10 R L Snezhnoi, A A Zhukov, A N Kokora. Formation of amorphous phase in cast iron[J]. Met Sci Heat Treat, 1980, 22(12): 900–901.
- 11 H W Jin, C G Park, M C Kim. Microstructure and surface wear resistance in rapidly quenched Fe–Cr–B alloy spray coatings[J]. Curr Appl Phys, 2001, 1(6): 473–477.
- 12 Y F Wang, Q L Lu, L J Xiao, *et al.*. Laser cladding Fe–Cr–Si–P amorphous coatings on 304L stainless[J]. Rare Metal Mat Eng, 2014, 43(2): 274–277.
- 13 H Sahasrabudhe, A Bandyopadhyay. Laser processing of Fe based bulk amorphous alloy coating on zirconium[J]. Surf Coat Tech, 2014, 240: 286–292.
- 14 P Gargarella, A Almeida, R Vilar, *et al.*. Formation of Fe–based glassy matrix composite coatings by laser processing[J]. Surf Coat Tech, 2014, 240: 336–343.
- 15 O Nenadl, V Ocelíka, A Palavraa, *et al.*. The prediction of coating geometry from main processing parameters in laser cladding[J]. Phys Procedia, 2014, 56: 220–227.
- 16 Wang Yanfang, Xiao Lijun, Liu Mingxing, *et al.*. Research progress of laser cladding amorphous coatings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2014, 51(7): 070002.
王彦芳, 肖丽君, 刘明星, 等. 激光熔覆制备非晶复合涂层的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2014, 51(7): 070002.
- 17 I Manna, J D Majumdar, B R Chandra, *et al.*. Laser surface cladding of Fe–B–C, Fe–B–Si and Fe–BC–Si–Al–C on plain carbon steel [J]. Surf Coat Tech, 2006, 201(1–2): 434–440.
- 18 R F Li, Z G Li, Y Y Zhu, *et al.*. Structure and corrosion resistance properties of Ni–Fe–B–Si–Nb amorphous composite coatings fabricated by laser processing[J]. J Alloy Compd, 2013, 580: 327–331.
- 19 Lu Qinglong, Wang Yanfang, Li Li, *et al.*. Effects of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding Fe–based amorphous composite coatings[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(2): 0203007.
鲁青龙, 王彦芳, 栗 荔, 等. 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[J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0203007.
- 20 J Jayaraj, K B Kim, H S Ahn, *et al.*. Corrosion mechanism of N-containing Fe–Cr–Mo–Y–C–B bulk amorphous alloys in highly concentrated HCl solution[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449–451: 517–520.
- 21 E Salahinejad, R Amini, M Marasi, *et al.*. The effect of nitrogen on the glass-forming ability and micro-hardness of Fe–Cr–Mn–N amorphous alloys prepared by mechanical alloying[J]. Mater Chem Phys, 2009, 118: 71–75.
- 22 Li Meiyang, Han Bin, Gao Ning, *et al.*. Microstructure, composition and corrosion resistance of laser cladding Fe–based coatings with high hardness[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(5): 0503003.
李美艳, 韩 彬, 高 宁, 等. 高硬度铁基熔覆层组织、成分及耐腐蚀性[J]. 中国激光, 2013, 40(5): 0503003.
- 23 Weng Ziqing, Dong Gang, Zhang Qunli, *et al.*. Effects of annealing on microstructure and properties of FeCrNiCoMn high-entropy alloy coating prepared by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(3): 0303002.
翁子清, 董 刚, 张群莉, 等. 退火对激光熔覆FeCrNiCoMn高熵合金涂层组织与性能的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(3): 0303002.
- 24 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 Tech, 2011, 206(6): 1229–1236.
- 25 Q J Zhu, S Y Qu, X H Wang, *et al.*. Synthesis of Fe–based amorphous composite coatings with low purity materials by laser cladding[J]. Appl Surf Sci, 2007, 253: 7060–7064.
- 26 X Y Ye, Y C Shin. Synthesis and characterization of Fe–based amorphous composite by laser direct deposition[J]. Surf Coat Tech, 2014, 239: 34–40.
- 27 Z Liu, Z H Chu, Y C Dong, *et al.*. The effect of metallic bonding layer on the corrosion behavior of plasma sprayed Al₂O₃ ceramic coatings in simulated seawater[J]. Vacuum, 2014, 101: 6–9.
- 28 R F Li, Z G Li, J Huang, *et al.*. Effect of Ni-to-Fe ratio on structure and properties of Ni–Fe–B–Si–Nb coatings fabricated by laser processing[J]. Appl Surf Sci, 2011, 257(8): 3554–3557.

栏目编辑: 吴秀娟