

激光熔覆 Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金涂层的 应力释放研究

徐 鹏, 尚晓娟, 朱益志, 刘其斌

贵州大学材料与冶金学院, 贵州 贵阳 550025

摘要 利用 6 kW 光纤激光器, 采用预置粉末法在 304 不锈钢表面激光熔覆制备 Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金涂层。利用扫描式电子显微镜、X 射线衍射仪及往复摩擦试验仪等设备对涂层的微观组织、相组成进行研究, 对涂层及基材的耐磨性能、接触疲劳特性进行对比分析, 并利用小孔法对试样的残余应力进行测量。结果表明: 记忆合金涂层自界面到顶端分别由平面晶、包状晶、柱状晶组成; 涂层磨损机制为磨粒磨损, 基材磨损机制为粘着磨损, 涂层磨损量仅为基材磨损量的三分之一, 耐磨性优于基材; 涂层接触疲劳强度优于基材; 熔覆试样残余应力较基材低。应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变是涂层力学性能优异的根本原因。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 记忆合金; 涂层; 应力

中图分类号 TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0202006

Stress Release of Fe17Mn5Si10Cr5Ni Shape Memory Alloy Coating Fabricated by Laser Cladding

Xu Peng, Shang Xiaojuan, Zhu Yizhi, Liu Qibin

College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China

Abstract With a 6 kW fiber laser, Fe17Mn5Si10Cr5Ni shape memory alloy coating is obtained by powder presetting and laser cladding on the 304 stainless steel surface. Microstructure and phase composition of the coating is studied by the scanning electron microscope, X-ray diffractometer and reciprocating friction tester. Wear resistance and contact fatigue strength of the coating and substrate are analyzed, and residual stress is measured with the orifice method. Results show that the coating is composed of planar crystal, cellular crystal and columnar crystal from the bottom of molten pool to surface; wear mechanism of the coating is abrasive wear, while that of the substrate is adhesive wear, and wear loss of the coating is nearly a third of that of the substrate; and wear resistance and contact fatigue strength of the coating are better than those of the substrate. Besides, residual stress of the coating is smaller than that of the substrate. The key reason for good mechanical properties of the coating is the stress induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ phase transformation.

Key words laser technique; laser cladding; shape memory alloy; coating; stress

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 160.3380

1 引 言

激光熔覆技术是指在基体表面熔覆改性材料, 获得工件所需求的具有各种特性的改性层或修复层的表面加工方法^[1-3]。近年来, 由于涂层具有结合力强、热影响区小、粉末成分及涂层性能可调控等优点, 激光熔覆技术受到广泛关注^[4-6]。但是, 该技术尚存在一些关键问题未得到有效解决, 其中较为典型的问题是: 在激

收稿日期: 2016-09-07; 收到修改稿日期: 2016-10-08

基金项目: 贵州省高层次创新型人才计划[黔科合人才(2015)4009]、贵州省科技厅工业攻关项目[黔科合 GZ 字(2015)3022]、贵州省科技厅——贵州大学联合资金项目[黔科合 LH(2015)7650]

作者简介: 徐 鹏(1987—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光加工技术及理论, 形状记忆合金的制备及应用方面的研究。

E-mail: xupengzhu@163.com

光熔覆超快速熔化和超快速凝固的过程中,涂层会残存较大的残余热应力,从而影响工件的结构刚度、静载强度、疲劳强度以及加工精度、尺寸稳定性等^[7-8]。在对 X5CrNi18-10 奥氏体钢和 42CrMo4 热处理钢表面激光熔覆 Stellite 21 合金的研究中,Köhler 等^[9]发现残余应力是引起熔覆试样疲劳性能降低的主要原因。Zhao 等^[10]运用 ANSYS 有限元软件模拟残余应力的产生过程,发现多道搭接的熔覆试样,其拉应力在涂层和基材界面处达到最大值。Cottam 等^[11]发现,经过 450 °C,3 h 回火处理,Ti-6Al-4V 激光熔覆涂层内残余应力大大降低,其主要原因是相的生长使得残余应力得到释放。此外,对基材进行预热处理、优化激光熔覆工艺参数或是在熔覆层中添加塑性材料等传统方法均能够降低残余应力,但这些手段不仅增加了额外的工序,同时也增大了生产成本。对于小工件可用振荡法、高温回火等方法来消除热应力,但是用这些方法来消除大型精密零部件的热应力在实际操作过程中是不可行的。因此,如何消除激光熔覆涂层中的残余应力已经成为了国内外研究的重点和难点之一^[12-14]。

为解决激光熔覆涂层残余应力过大而导致的涂层开裂及工件变形的问题^[15],本文利用激光熔覆技术制备 Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金(SMA)涂层,对涂层显微组织及相组成进行观测和分析,对其耐磨性、接触疲劳特性进行分析,并利用小孔法定量测量试样中的残余应力,对涂层的力学性能进行综合表征。

2 试 验

2.1 记忆合金涂层的制备

试验采用 304 不锈钢作为基材,其化学成分如表 1 所示,其中 Bal.表示剩余含量(即除了其他化学元素,剩余的为 Fe 元素含量)。将回火后的钢板线切割,切割尺寸为 100 mm×50 mm×10 mm,并用金相砂纸对工件表面进行打磨,使表面光洁平整,然后用酒精棉球擦拭清除油污等杂质。熔覆粉末采用粒度为 10~50 μm,纯度为 99.9%的单质 Fe、Mn、Si、Cr、Ni 粉末。

表 1 基材化学成分

Table 1 Chemical composition of the substrate

Element	C	Si	Mn	Ni	Cr	O	S	Fe
Mass fraction /%	0.043	0.33	0.93	8.03	17.32	<0.2	≤0.03	Bal.

室温下称取一定量的 Fe、Mn、Si、Cr、Ni 粉末,放入 QM-1 型卧式球磨机中干磨 4 h,可得到粒度适中、混合均匀、成分确定的 Fe/Mn/Si/Cr/Ni 混合粉末。采用 DZF-6030B 型真空干燥箱对该混合粉末进行 150 °C,2 h 干燥处理。利用自制带有 1 mm 的凹槽刮板将混合粉末预置于基材表面,以保证预置粉末层具有均匀的厚度、平整的表面及较小的孔隙。

采用 6 kW 光纤激光器对试样进行激光熔覆试验。经过优选的激光熔覆工艺参数为激光功率 $P=2.5$ kW、扫描速度 $v=800$ mm/min、光斑直径 $D=3$ mm 且搭接率为 50%,此时得到的熔覆层表面较为平整,内部无孔洞、裂纹等缺陷。经光谱分析可知,涂层的化学成分与 Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金基本一致。

2.2 样品的性能及表征

采用 D/max-3B 型 X 射线衍射仪对熔覆层的相组成进行检测,将经过打磨、抛光及腐蚀的试样截面采用扫描电镜对其形貌及显微组织进行观测。

室温下,利用 HSR-2M 型高速往复摩擦试验机对熔覆层及基材进行往复摩擦试验,磨球材质为 GCr15,直径 5 mm,载荷为 520 N,往复频率为 5 Hz,行程为 4.6 mm,测试时间为 15 min,对摩擦系数实行动态采集;利用扫描电镜观察和分析磨痕的显微形貌;利用精度为 0.1 mg 的分析天平称量磨损前后试样的质量变化,计算磨损量;利用 X 射线衍射仪分析磨损前后的熔覆试样表层的相组成。

采用自行改装的牛头刨床对试样及基材的表面接触疲劳性能进行测试,将牛头刨床的刀具换成带轴承的压头,图 1 为压头示意图,图中 ϕ 为直径,数字单位为 mm。

在工作过程中,利用牛头刨床向下的压力对试样施加载荷,对被测试样表面进行往复滚动摩擦。分别对熔覆层和基材在 5.6 MPa 加载条件下实现 120 h 往复滚动摩擦,往复频率为 20 次/min,行程为 100 mm。采用激光共聚焦扫描电镜对被测试样表面的磨损形貌进行观测与分析,判断接触疲劳性能的优劣。

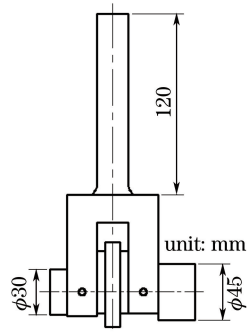


图 1 压头示意图

Fig. 1 Schematic of the squeeze head

利用小孔法对熔覆试样残余应力进行测量。其原理为:假定一块具有各向同性的材料中存在残余应力,若在材料上钻一盲孔,孔边的径向应力下降为零,盲孔附近的应力重新分布,这一过程中所释放的应力即为残余应力。

3 结果与讨论

3.1 显微组织及相组成

图 2 为熔覆层的显微组织图。由图 2(a)可见,熔覆层与基材的结合处由平面晶组成,该组织的形成保证了涂层与基材的冶金结合。在涂层上部,涂层组织逐步由垂直于界面的包状晶向柱状晶过渡,如图 2(b)所示。这是由于在激光熔覆过程中,熔池主要在界面处通过基材散热,垂直于界面方向温度梯度最大,并在此处垂直于界面方向优先结晶,凝固组织生长形态主要由固液界面稳定因子 G/R 决定,其中 G 为温度梯度, R 为凝固速率。

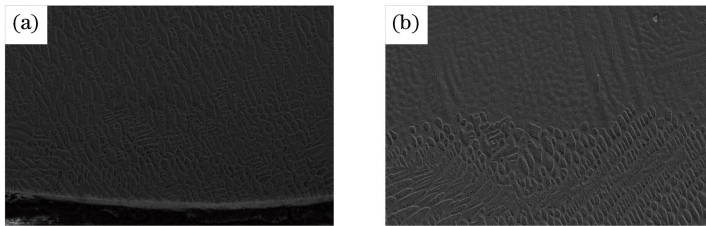


图 2 熔覆层显微组织图。(a) 下端;(b) 上部

Fig. 2 Microstructures of the cladding layer. (a) Nether region; (b) top region

图 3 为熔覆层固溶处理(1000 °C, 1 h)前后的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图可知,熔覆层由 γ -奥氏体和 ϵ -马氏体组成。分析认为:在激光熔覆超快速加热、超快速冷却的过程中,由于熔覆层内残余热应力诱发产生 Shockley 不全位错,而位错的可逆移动导致了 $\gamma(\text{fcc}) \rightarrow \epsilon(\text{hcp})$ 马氏体相变。密排六方结构(hcp)的马

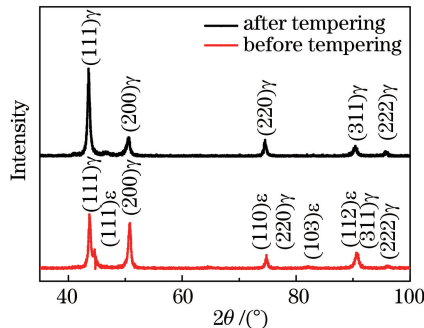


图 3 熔覆层固溶处理前后的 X 射线衍射图谱

Fig. 3 XRD patterns of the cladding layer before and after tempering

氏体与面心立方结构(fcc)的奥氏体层错堆垛方式相同,层错中 Shockley 不全位错的移动导致相变产生。固溶后,记忆合金熔覆层中的马氏体均转变为奥氏体。

3.2 耐磨性

图 4 为 Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金涂层及基材的磨痕形貌。由图 4(a)可知,记忆合金涂层表面磨损形貌呈浅平犁沟状,其磨损机制为磨粒的显微切屑,呈现磨粒磨损的特征。由图 4(b)可知,基材表面磨损较为严重,为典型的粘着磨损,磨损表面的热焊和剪切造成了材料的塑变、剥落、转移和撕裂。

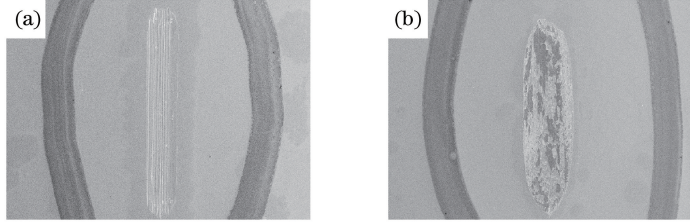


图 4 (a)记忆合金涂层及(b)基材的磨痕形貌

Fig. 4 Wear crack of (a) the SMA coating and (b) substrate

经测试可知,基材磨损量为 0.6 mg,涂层磨损量为 0.2 mg,仅为基材的 1/3。这表明涂层的耐磨性能明显优于基材。

图 5 为磨损前后记忆合金激光熔覆涂层的 X 射线衍射图谱。经 1000 °C,1 h 固溶处理的试样由 γ -奥氏体相组成,而磨损后产生了新的 ϵ -马氏体相,这是由于涂层在摩擦应力作用下发生了 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变。

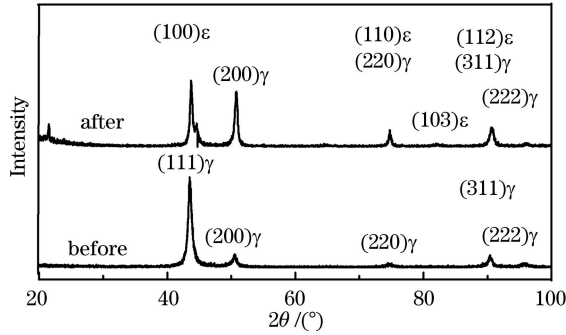


图 5 记忆合金涂层磨损前后的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD patterns of the SMA coating before and after wear

以上分析表明,Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金涂层的耐磨性能明显优于 304 不锈钢基材。这是因为涂层在摩擦应力作用下发生了 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变而产生相变变形,可抑制滑移变形和位错的形成与扩展,导致局部应力松弛,使涂层具有较高的接触疲劳强度,从而提高合金的耐磨性。此外,摩擦表面的 ϵ -马氏体强化作用也是改善涂层耐磨性的一个原因。

3.3 接触疲劳强度

分别对记忆合金涂层和 304 不锈钢基材表层进行打磨处理,去除黑色析出物和灰色氧化皮,使两种试样的表面平整状态基本一致。

当往复滚动摩擦时间为 120 h 时,记忆合金涂层及 304 不锈钢基材的表面磨痕形貌如图 6 所示。由图 6(a)可知,滚动往复摩擦 120 h 后,涂层表面仅出现轻微的犁沟状磨痕和剥落;由图 6(b)可知,304 不锈钢表面出现了严重剥落和明显宏观疲劳裂纹,材料严重失效。以上结果表明,Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金熔覆涂层具有优异的接触疲劳性能,因此利用激光熔覆技术在 304 不锈钢表面制备该涂层可有效地改善其疲劳特性。

记忆合金涂层摩擦 120 h 前后的 X 射线衍射图谱如图 7 所示。由图可知,该涂层滚动摩擦前的组织由 γ -奥氏体相组成,而磨损后产生了新的 ϵ -马氏体相。因此,涂层在 5.6 MPa 加载条件下进行往复滚动摩擦,各区域相当于承受 120 h 的交变应力作用,诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变,这是涂层接触疲劳性能优异的主要原因。

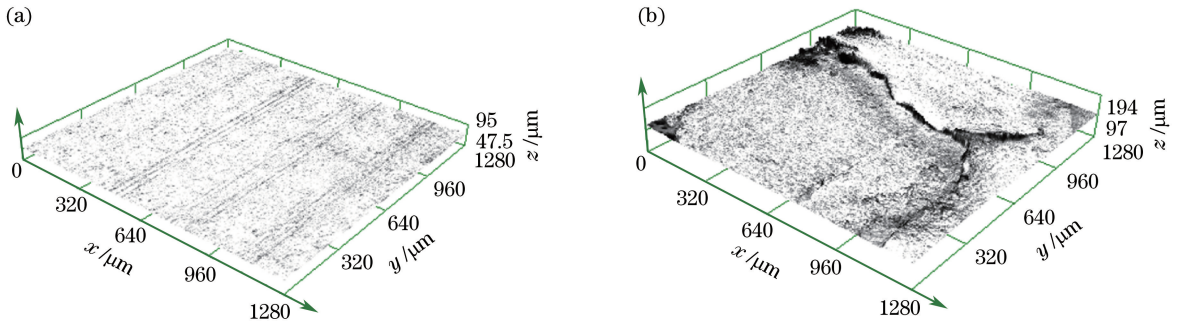


图 6 摩擦 120 h 后 (a) 涂层及 (b) 基材磨痕微观形貌

Fig. 6 Wear crack of (a) the coating and (b) substrate after friction for 120 h

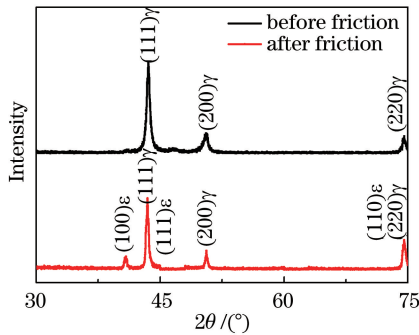


图 7 摩擦 120 h 前后涂层 X 射线衍射图谱

Fig. 7 XRD patterns of the coating before and after friction for 120 h

3.4 残余应力

利用导线将应变片与 NI9235 应变采集模块相连,在应变中心位置钻一个直径为 1.5 mm,深度为 1.8 mm 的孔,如图 8 所示。利用钻床钻孔过程中,轴向进给应轻而慢,以便有充足的时间散热。孔深等于或略大于孔径,当孔深为孔径的 1.2 倍,且孔深远小于板的厚度时,基材应变趋于完全释放。

经测量及计算可得,Fe-Mn-Si-Cr-Ni 涂层钻孔前后的主应力 $\sigma_1 = 2.09 \text{ MPa}$; $\sigma_2 = -1.98 \text{ MPa}$; 参考轴与主应力 σ_1 方向夹角 $\varphi = 9.51^\circ$, 304 不锈钢激光熔覆试样残余应力 $\sigma_1 = 25.22 \text{ MPa}$; $\sigma_2 = 3.6 \text{ MPa}$; $\varphi = 12.38^\circ$ 。 σ_1 及 σ_2 的方向如图 9 所示。 σ_r 为径向应力; σ 为切向应力; τ 为剪切力。

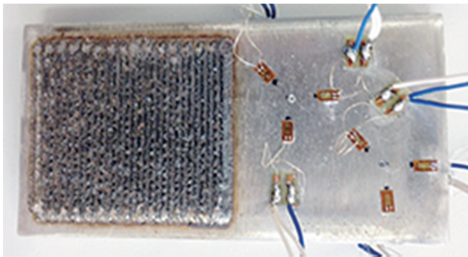


图 8 钻孔后的熔覆试样

Fig. 8 Drilled cladding sample

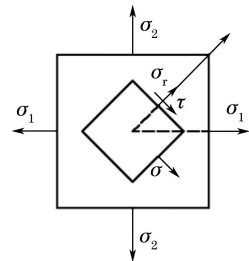


图 9 试样受力分析图

Fig. 9 Stress analysis for the sample

由此可见,在相同尺寸的基材表面进行激光熔覆,利用自制 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 粉末制备的记忆合金涂层试样的残余应力明显小于利用 304 不锈钢粉末制备的试样。这是由于熔覆过程中,残余热应力作为相变驱动力诱发了涂层内部的 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变。因此,记忆合金涂层能够显著降低激光熔覆过程中产生的残余热应力。

4 结 论

将单质 Fe、Mn、Si、Cr、Ni 粉末按一定比例混合,球磨制备熔覆粉末,在 304 不锈钢表面利用预置粉末法

经激光熔覆得到形状记忆合金涂层。该涂层表面较为平整、无裂纹,自界面到顶端分别由平面晶、胞状晶、柱状晶组成,由 γ -奥氏体和 ϵ -马氏体双相组成。涂层在往复滑动及滚动摩擦过程中,摩擦应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变而产生相变变形,可抑制滑移变形和位错的形成与扩展,导致局部应力松弛,使其具有较高的耐磨性和接触疲劳强度。利用小孔法测量激光熔覆试样的残余应力可知,记忆合金涂层能够显著降低激光熔覆过程中产生的残余热应力,涂层内部产生的 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变抵消了部分热应力是其残余应力低的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Wang W F, Jin L S, Yang J G, *et al.* Directional growth whisker reinforced Ti-base composites fabricated by laser cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 236: 45-51.
 - [2] Abioye T E, Folkes J, Clare A T. A parametric study of Inconel 625 wire laser deposition[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2013, 213(12): 2145-2151.
 - [3] Xu P, Ju H, Lin C X, *et al.* *In-situ* synthesis of Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy functional coating by laser processing[J]. *Chinese Optics Letters*, 2014, 12(4): 041403.
 - [4] Xu P, Lin C X, Zhou C Y, *et al.* Wear and corrosion resistance of laser cladding AISI 304 stainless steel/ Al_2O_3 composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 238: 9-14.
 - [5] Calleja A, Tabernero I, Fernández A, *et al.* Improvement of strategies and parameters for multi-axis laser cladding operations[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, 56: 113-120.
 - [6] Weng F, Chen C Z, Yu H J. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: a review[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412-425.
 - [7] Wang X H, Pan X N, Du B S, *et al.* Production of *in situ* $\text{TiB}_2 + \text{TiC}/\text{Fe}$ composite coating from precursor containing $\text{B}_4\text{C}-\text{TiO}_2$ -Al powders by laser cladding[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1689-1693.
 - [8] Zhu Y Y, Li Z G, Li R F, *et al.* High power diode laser cladding of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous coating: layered microstructure and properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235: 699-705.
 - [9] Köhler H, Partes K, Kornmeier J R, *et al.* Residual stresses in steel specimens induced by laser cladding and their effect on fatigue strength[J]. *Physics Procedia*, 2012, 39: 354-361.
 - [10] Zhao H Y, Zhang H T, Xu C H, *et al.* Temperature and stress fields of multi-track laser cladding[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2009, 19(s2): s495-s501.
 - [11] Cottam R, Luzin V, Liu Q, *et al.* The role of microstructure in the stress relaxation and tempering of laser clad Ti-6Al-4V[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2014, 601: 65-69.
 - [12] Suárez A, Amado J M, Tobar M J, *et al.* Study of residual stresses generated inside laser clad plates using FEM and diffraction of synchrotron radiation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(12-13): 1983-1988.
 - [13] Chew Y X, Pang J H L, Bi G J, *et al.* Thermo-mechanical model for simulating laser cladding induced residual stresses with single and multiple clad beads[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 224: 89-101.
 - [14] Lee C M, Park H, Yoo J, *et al.* Residual stress and crack initiation in laser clad composite layer with Co-based alloy and WC+NiCr[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 345: 286-294.
 - [15] Xu Peng. Research on microstructure and properties of Fe17Mn5Si10Cr5Ni shape memory alloy coating fabricated by laser cladding[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2014: 65-73.
- 徐 鹏. 激光熔覆 Fe17Mn5Si10Cr5Ni 记忆合金涂层及其组织与性能研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2014: 65-73.