

宽带激光熔覆铁基非晶涂层的微观组织及形成机制

王彦芳, 李豪, 孙旭, 宋增金, 李娟, 石志强

中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580

摘要 采用宽带激光熔覆技术, 在 304L 不锈钢表面制备了 Fe-Cr-Si-P 非晶涂层, 分析了涂层的组织结构及形成机制, 建立了激光熔覆物理和数学模型, 得到了熔池沿深度方向的温度梯度及冷却速率的变化规律。结果表明, 涂层微观组织的界面区是平面晶和外延生长树枝晶, 中部区域为非晶区, 表面为梅花状树枝晶区。凝固过程中, 从熔池底部到表面的温度梯度逐渐减小, 冷却速率逐渐增大。结合凝固理论, 建立了涂层组织特征与形状控制因子及冷却速率的关系模型。

关键词 激光技术; 宽带激光熔覆; 铁基非晶涂层; 微观结构; 形成机制

中图分类号 TG174.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0302006

Microstructures and Formation Mechanism of Fe-Based Amorphous Coatings by Broad-Band Laser Cladding

Wang Yanfang, Li Hao, Sun Xu, Song Zengjin, Li Juan, Shi Zhiqiang

College of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao,
Shandong 266580, China

Abstract The Fe-Cr-Si-P amorphous coatings are prepared on the 304L stainless steel surface by using the broad-band laser cladding technique. The microstructures and formation mechanism of these coatings are analyzed. The mathematical and physics models of laser cladding are established, and the change rules of temperature gradient and cooling rate of molten pool along the depth direction are obtained. The results show that the microstructures of the coating are planar crystalline and epitaxial growth dendrites in the bonding zone, amorphous character in the middle zone and fine equiaxed crystalline on the surface. During the solidification process, the temperature gradient from the bottom to the surface for the molten pool decreases and the cooling rate increases gradually. Based on the rapid solidification theory, the model of the relationship between the coating microstructure character and the shape control factor as well as that between the coating microstructure character and the cooling rate is established.

Key words laser technique; broad-band laser cladding; Fe-based amorphous coating; microstructures; formation mechanism

OCIS codes 140.3460; 160.3900; 160.2750

1 引言

铁基非晶合金具有优异的耐磨、耐蚀性能及理想的磁学、电学和力学特性, 受到广泛关注。然而, 铁基非晶合金的玻璃形成能力差、尺寸小和脆性大的缺点制约了其在结构材料中的应用。激光熔覆非

晶复合涂层可有效解决非晶合金的脆性和尺寸问题^[1-3]。目前, 国内外已开展了大量有关激光熔覆铁基非晶复合涂层的研究。Zhu 等^[4]利用 5 kW 横流 CO₂ 激光器在 45 钢基体上制备了 Fe-Ni-Si-B-V 合金涂层, 发现涂层主要由非晶和少量晶体相组成, 非晶组织主要集中在涂层中部。Basu 等^[5]利用

收稿日期: 2017-07-18; 收到修改稿日期: 2017-09-28

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2014EMM006)、广西有色金属及特色材料加工重点实验室开放基金(GXKFJ16-09)

作者简介: 王彦芳(1976—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光表面改性及非晶态合金方面的研究。

E-mail: wang@upc.edu.cn

2.5 kW 的 Nd:YAG 激光器在 AISI 4140 钢基体上熔覆了 Fe-Cr-Mo-Y-B-C 非晶复合涂层。Zhang 等^[6]利用 15 kW 连续 CO₂ 激光器在碳钢上熔覆了 Fe-Ni-B-Si-Nb 非晶涂层。Li 等^[7-9]利用 3.5 kW 半导体激光器在碳钢上熔覆了 Ni-Fe-B-Si-Nb 和 Fe-Co-B-Si-C-Nb 非晶复合涂层。李娟等^[10]利用平均功率为 80 W 的 Nd:YAG 脉冲激光设备在低碳钢基体上制备了非晶涂层。张娈等^[11]利用 5 kW 横流 CO₂ 激光器在 45 钢基体上制备了 Fe-B-Si 非晶涂层。大量熔覆实验表明,采用小光斑的方式能获得高的能量密度和较大的冷却速率,且易形成非晶组织,但工作效率低,难以实用化。

宽带激光熔覆不仅可增大熔覆带宽度,还可以降低裂纹敏感性,改善材料表面质量,在材料表面改性和再制造领域有着广阔的应用前景。宽带激光熔覆时,激光束斑的快速局部摆动使得熔池表面温度最高点快速变化,减小了熔池中央区域的温度梯度。同时,熔池边缘的温度梯度会形成表面张力,起到搅拌熔体使合金元素均匀分布的作用^[12]。熔覆层与基体在界面上形成了较窄的具有低稀释率的交互扩散带,有利于外延生长层的中断。付琴等^[13]通过激光熔覆后重熔技术,在 45 钢表面制备了 Fe-Mo-Ni-Si-B 非晶涂层,发现熔覆层主要由晶体相和非晶相混合组成。王彦芳等^[14-16]通过宽带激光熔覆技术在 304L 不锈钢基体上制备了 Fe-C-Si-B-P 和 Fe-Cr-Si-P 非晶复合涂层。侯纪新等^[17]利用光纤激光器在高强钢表面激光熔覆了 Fe-Ni-Si-B 和 Fe-Ni-Si-B-Nb 含氮非晶涂层。利用宽带激光熔覆涂层难以得到完全的非晶组织,熔池底部结合区晶体的外延生长和熔池的非均匀形核是激光熔覆非晶涂层最主要的结构特征^[3]。

非晶的形成需要冷却速度大于其临界冷却速率。宽带激光熔覆非晶涂层的微观组织会受到基体材料的外延生长、冷却速率、熔池流动等的影响,从而产生多样性。本文在 304L 不锈钢表面开展了宽带激光熔覆 Fe-Cr-Si-P 非晶涂层的实验,研究了涂层的组织结构,建立了宽带激光熔覆的物理和数学模型,模拟了宽带激光熔覆非晶涂层过程中熔池沿深度方向的温度梯度及冷却速率的变化规律,分析了涂层微观组织及形成机制。

2 实验材料与方法

实验材料为 304L 不锈钢,尺寸为 25 mm × 20 mm × 5 mm。熔覆前试样表面用砂纸打磨,并用乙醇和丙酮清洗干净。熔覆材料选用名义成分为

$\text{Fe}_{64.37}\text{Cr}_{19.16}\text{Si}_{1.97}\text{P}_{14.15}$ 铁基非晶合金粉末。利用沈阳大陆激光成套设备有限公司生产的 DL-HL-T5000 横流 CO₂ 激光器进行激光熔覆。采用预置粉法将熔覆粉末预置在试样表面,预置厚度约为 1 mm。激光熔覆的工艺参数激光功率为 3.5 kW; 扫描速度分别为 200, 300, 400, 500 mm·min⁻¹; 矩形光斑为 10 mm × 1 mm; 采用气体流量为 10 L·min⁻¹ 的氩气作为保护。采用王水腐蚀试样后,利用光学显微镜和扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层组织形貌。通过 Fluent 软件建立激光熔覆的物理和数学模型。采用椭圆平面热源模型^[18] 模拟激光熔覆非晶涂层的温度场。

3 激光熔覆非晶复合涂层的组织结构

宽带激光熔覆涂层的宏观形貌如图 1 所示。从图中可以看出,涂层表面连续、均匀、平整、光亮,无气孔和明显的宏观裂纹,成形良好。



图 1 涂层的宏观形貌

Fig. 1 Macro-morphology of coating

当激光功率为 3.5 kW,扫描速度为 400 mm·min⁻¹ 时,宽带激光熔覆非晶复合涂层的组织形貌如图 2 所示,其中,图 2(b)~(d) 分别为图 2(a) 中 A, B, C 区域的放大图。从图中可以看到,涂层有明显的分层特征,可分为界面结合区、无组织特征区和表面等轴树枝晶区。基材与熔覆层的界面结合区为一层厚度为 3~5 μm 的平面晶和垂直界面生长的外延树枝晶。涂层中部为无明显组织特征区,通过能谱仪的面成分分析发现,该区域的成分为 $\text{Fe}_{55.02}\text{Cr}_{24.91}\text{Si}_{1.15}\text{P}_{18.92}$,与熔覆粉末的名义成分 $\text{Fe}_{64.37}\text{Cr}_{19.16}\text{Si}_{1.97}\text{P}_{14.15}$ 相近,由此可判断无组织特征区为非晶区。从图 2(d) 可知,涂层表层为“梅花状”的等轴树枝晶。

4 激光熔覆非晶涂层的温度场数值模拟

4.1 模型的建立

4.1.1 控制方程

温度场模拟过程中的基本控制方程为

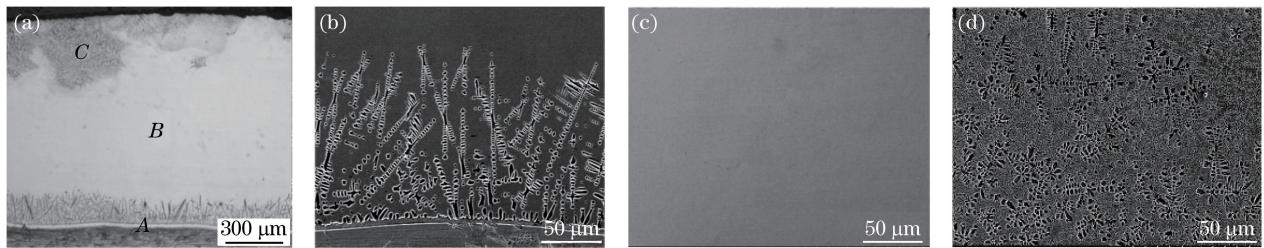


图 2 激光熔覆非晶涂层的组织形貌。(a)熔覆层全貌;(b)结合区;(c)无组织特征区;(d)熔覆层表层

Fig. 2 Microstructure of amorphous coating prepared by laser cladding. (a) Full view of cladding layer; (b) bonding zone; (c) amorphous character zone; (d) surface of cladding layer

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + Q, \quad (1)$$

式中 ρ 为材料密度; C_p 为定压比热容; T 为微元体中流体的温度; t 为时间; k 为导热系数; Q 为热流密度; x, y, z 为空间坐标; u, v, w 分别为熔体在 x, y, z 方向上的流速。

4.1.2 初始条件与边界条件

1) 初始条件

$$T_s(x, y, z, t=0) = T_0 = 293 \text{ K}.$$

2) 边界条件

热源作用于熔覆层壁面并伴有对流和辐射散热, 数学表达式为

$$-k \frac{\partial T_s}{\partial z} = Q - h_c(T_s - T_0) - \sigma \epsilon (T_s^4 - T_0^4), \quad (2)$$

其余表面均是对流和辐射散热, 数学表达式为

$$-k \left(\frac{\partial T_s}{\partial x} n_x + \frac{\partial T_s}{\partial y} n_y + \frac{\partial T_s}{\partial z} n_z \right) = -h_c(T_s - T_0) - \sigma \epsilon (T_s^4 - T_0^4), \quad (3)$$

式中 h_c 为对流换热系数; T_s 为工件表面温度; σ 为斯特藩-玻尔兹曼常数; ϵ 为表面辐射系数; n_x, n_y 和 n_z 分别为 x, y, z 方向上的方向余弦。

4.1.3 材料热物性参数

试样和熔覆材料的密度、热传导率和定压比热容是温度的函数, Fe 基合金的部分热物性参数见表 1。

4.2 模拟结果

当激光功率为 3.5 kW, 扫描速度为 400 mm·min⁻¹, $t=2$ s 时, 熔池沿深度方向(Z)不同位置处的温度随时间的变化如图 3 所示, 其中 Z 表示距离熔覆基体材料上表面的距离, 将试样上表面设为 $Z=0$, Z_+ 表示高于试样上表面的位置, Z_- 表示低于试样上表面的位置。从图中可以看出, 不同位置的温度变化曲线形状基本一致, 具有较快的

表 1 热物性参数

Table 1 Thermal physical parameters

Parameter	Value
Boltzmann constant	5.67×10^8
Ambient temperature / K	293
Radiation coefficient	0.5
Liquidus temperature / K	1804
Solidus temperature / K	1774
Thermal expansion coefficient / K ⁻¹	0.0001
Laser absorptivity	0.65
Convective heat-transfer coefficient / (W·m ⁻² ·K)	80
Surface tension constant / (N·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	2×10^{-4}

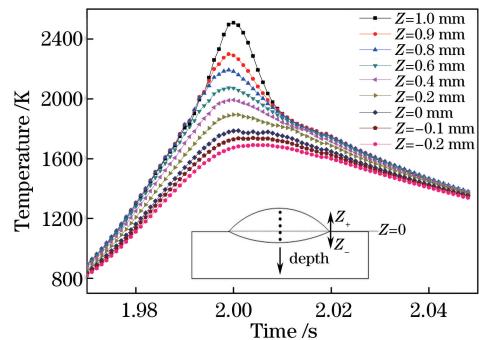


图 3 熔池内沿深度方向不同位置处的温度随时间的变化

Fig. 3 Time evolution of temperature at different positions along depth direction of molten pool

升温和降温速率。随着热源前移, 当 $t=2$ s 时, 熔覆层表面的温度达到最大值 2508 K, 升温速率最高达到 $1.1 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$; 随着热源移开, 各位置的温度迅速下降, 但各处的冷却速率具有明显的差异。图 4 所示为 $t=2$ s 时, 熔池不同位置的温度梯度和最大冷却速率。从图 4 可以看出, 温度梯度从熔池底部到表面呈逐渐减小的趋势, 温度梯度在底部最大, 达到 $3.6 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$, 表面约为 $1.3 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$ 。熔池底部附近温度梯度变化剧烈, 而熔池表面附近温度梯度的变化较为平缓。最大冷却速率则从熔池底部到顶部呈逐渐增大趋势, 最大冷却速率从底部的

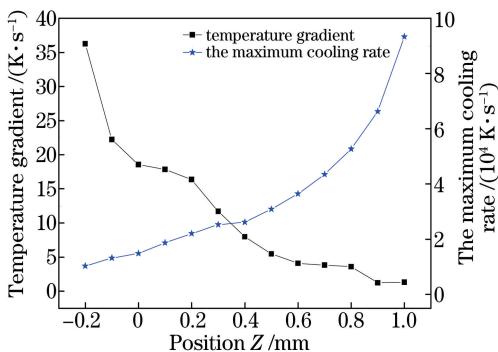


图 4 $t=2$ s 时熔池内深度方向的温度梯度和最大冷却速率
Fig. 4 Temperature gradient and the maximum cooling rate at $t=2$ s along depth direction of molten pool

$9.7 \times 10^3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 逐渐上升到表面的 $9.4 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

5 激光熔覆非晶涂层的形成机制

激光熔覆非晶复合涂层的组织会受温度梯度和冷却速率的影响。温度梯度越大,涂层中越容易形核而发生结晶;冷却速率越大,结晶越容易被抑制而发生非晶化。熔体的凝固方式和凝固组织形貌主要取决于形状控制因子,即温度梯度 G 与凝固速度 R

的比值(G/R)。冷却速率 ϵ_c 主要决定凝固组织的大小及非晶结构的形成。因为在激光熔覆过程中,熔区内不同位置处的 G/R 存在差异,所以熔区内显微组织的结晶形态不同。当激光功率为 3500 W ,扫描速度为 $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,涂层组织与 G/R 及 ϵ_c 的关系模型如图 5 所示。激光熔覆是将表面熔覆层及基材表层快速熔化,然后通过基材自身热传导快速冷却,熔覆层与基材连接处的温度梯度最大,凝固速率最小,如图 5(a)所示;涂层组织主要受 G/R 的影响,形成了缓慢生长的平面晶。随着平面晶的生长,平面晶前沿的 G/R 逐渐减小, ϵ_c 急剧增大,平面界面失稳,形成了沿最大热流方向生长的外延树枝晶。随着外延树枝晶的生长, G/R 不断减小, ϵ_c 不断增大, ϵ_c 对组织结构的影响逐渐增大,枝晶逐渐细化直至生长中断。当 ϵ_c 大于非晶合金的临界形成速度时,涂层组织就会完全受 ϵ_c 的影响,形成大面积的无组织特征非晶区。熔池流场的对流搅动及未熔杂质的非均匀形核使得涂层表面形成了树枝晶,由于该区域温度梯度很小,形成的枝晶失去了明显的散热方向,从而呈等轴“梅花状”。

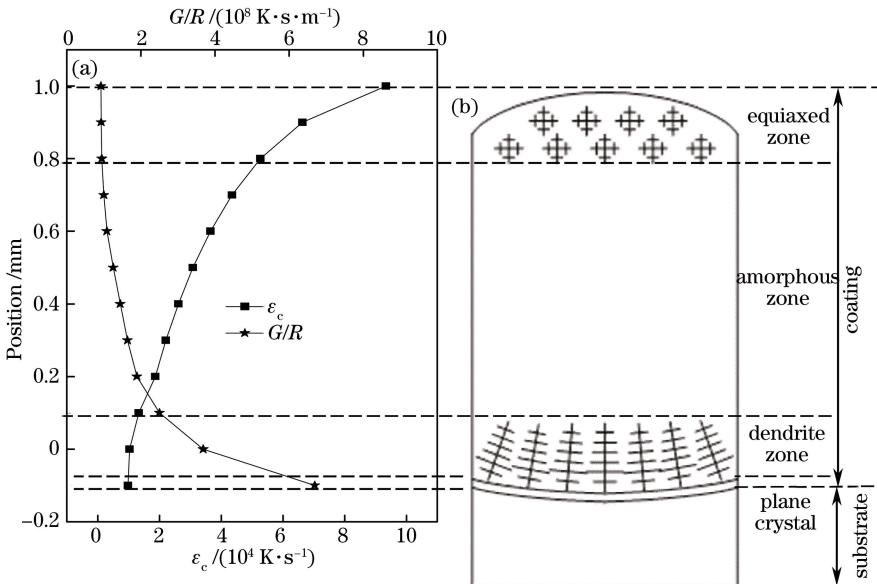
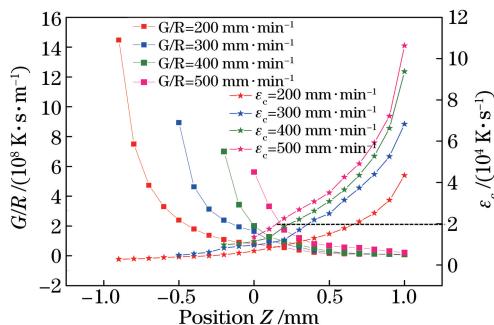


图 5 G/R 、 ϵ_c 与微观组织的关系。(a) 不同位置的 G/R 及 ϵ_c ; (b) 涂层微观组织

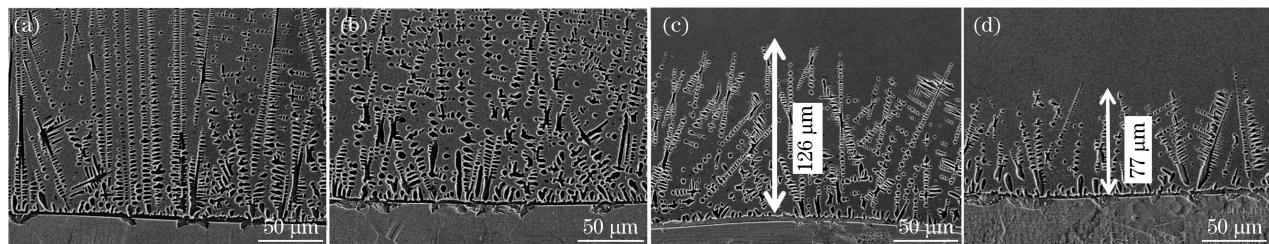
Fig. 5 Relationship between microstructure and G/R as well as that between microstructure and ϵ_c .
(a) G/R and ϵ_c at different positions; (b) microstructure of coating

当激光功率为 3.5 kW 时,不同扫描速度下熔池不同位置的 G/R 与 ϵ_c 的变化曲线如图 6 所示。从图中可以看出,随着扫描速度的增大,熔池底部的 G/R 与 ϵ_c 均逐渐增大,且 G/R 的增大幅度大于 ϵ_c 。在结合区,随着扫描速度的增大,平面晶的生长速度更加缓慢,组织更加细小。随着平面晶

的失稳生长,形成了外延生长树枝晶,其前沿的 G/R 急剧减小, ϵ_c 不断增大,树枝晶细化,甚至出现中断。实验中采用的熔覆材料体系,其形成非晶的临界冷却速率约为 $2.0 \times 10^4 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[19],如图 6 中虚线所示。随着扫描速度的增大,外延生长层的生长厚度依次减小,实现生长中断。因此,随着

图 6 不同扫描速度下 G/R 与 ϵ_c 间的关系Fig. 6 Relationship between G/R and ϵ_c under different scanning speeds

扫面速度的增大,涂层中的非晶含量也依次增加。当激光功率为 3.5 kW,不同扫描速度下涂层结合区的组织形貌如图 7 所示。从图中可以看出,结合区形成了一层平面晶和外延生长的树枝晶。树枝晶在熔池底部较为粗大,沿着熔池内部方向逐渐变得细小。当扫面速度为 $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,枝晶可贯穿整个熔覆层。随着扫描速度的增大,外延生长层出现中断,且外延生长层的厚度随扫描速度的增大而变小,涂层非晶含量增加。这与图 6 中的模拟结果一致。

图 7 不同扫描速度下涂层结合区组织形貌。(a) $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (b) $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (c) $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (d) $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ Fig. 7 Microstructures of coating in bonding zone under different scanning speeds. (a) $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (b) $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (c) $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$; (d) $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

6 结 论

通过宽带激光熔覆技术,在 304L 不锈钢表面熔覆了 Fe-Cr-Si-P 非晶涂层。熔覆层的界面区是平面晶和外延生长树枝晶,中部区域为非晶区,表面为等轴树枝晶。激光熔覆涂层组织受形状控制因子和冷却速率的联合控制,采用 Fluent 软件建立了涂层组织特征与形状控制因子及冷却速率间的关系模型。界面区形状控制因子起主导作用,形成了平面晶和外延树枝晶。随着外延树枝晶的生长,冷却速率对组织结构的控制作用逐渐增大,枝晶逐渐细化,中断,形成了涂层中部大面积非晶区。随着扫描速度的增大,涂层外延生长层厚度减小,涂层非晶含量增大。

参 考 文 献

- [1] Qiao J W, Jia H L, Liaw P K. Metallic glass matrix composites [J]. Materials Science and Engineering, 2016, 100: 1-69.
- [2] Wang Y F, Li G, Shi Z Q, et al. Effects of graphite addition on the microstructure and properties of laser cladding Zr-Al-Ni-Cu amorphous coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 610: 713-717.
- [3] Wang Y F, Xiao L J, Liu M X, et al. Research progress of laser cladding amorphous coatings [J]. Laser & Optoelectronic Progress, 2014, 51 (7): 070002.
- [4] Zhu Q J, Wang X H, Qu S Y, et al. Microstructure and wear properties of laser clad Fe-based amorphous composite coatings [J]. Surface Engineering, 2009, 25(3): 201-205.
- [5] Basu A, Sarnant A N, Harirkar S P, et al. Laser surface coating of Fe-Cr-Mo-Y-B-C bulk metallic glass composition on AISI 4140 steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(12): 2623-2631.
- [6] Zhang P L, Yan H, Yao C W, et al. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and crystalline composite coatings by laser cladding and remelting [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206 (6): 1229-1236.
- [7] Li R F, Li Z G, Zhu Y Y, et al. Structure and corrosion resistance properties of Ni-Fe-B-Si-Nb amorphous composite coatings fabricated by laser processing [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: 327-331.
- [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] Zhu Y Y, Li Z G, Li R F, *et al*. Microstructure and property of Fe-Co-B-Si-C-Nb amorphous composite coating fabricated by laser cladding process[J]. Applied Surface Science, 2013, 280: 50-54.
- [10] Li J, Wang S L, Gong Y B. Processing optimization and microstructure of FeSiB amorphous coating by laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(1): 0103006.
李娟, 王善林, 龚玉兵. 激光熔覆 FeSiB 非晶涂层工艺及组织[J]. 中国激光, 2016, 43(1): 0103006.
- [11] Zhang L, Dong C, Wang C S, *et al*. Laser cladding of Fe-B-Si iron base amorphous composite materials on 45 steel surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(10): 116-123.
张娈, 董闯, 王存山, 等. 45 钢表面激光熔覆 Fe-B-Si 铁基非晶复合材料[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 116-123.
- [12] Wang Z, Liu Q B, Xiao M, *et al*. Effect of different Nd₂O₃ contents on performances of rare earth active bioceramic gradient coating produced by wide-band laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(5): 0506003.
汪震, 刘其斌, 肖明, 等. Nd₂O₃ 含量对宽带激光熔覆生物活性稀土梯度涂层性能的影响 [J]. 中国激光, 2011, 38(5): 0506003.
- [13] Fu Q, Hu S B. Properties of Fe-Mo-Ni-Si-B amorphous nanocrystalline composite coating fabricated by laser cladding[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(11): 209-213.
付琴, 胡树兵. 激光熔覆制备 Fe-Mo-Ni-Si-B 非晶纳米晶复合涂层的性能 [J]. 材料热处理学报, 2015, 36(11): 209-213.
- [14] Wang Y F, Li L, Lu Q L, *et al*. Laser cladding Fe-based amorphous coatings on stainless substrate[J]. Chinese Journal of 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涂层研究 [J]. 中国激光, 2011, 38 (6): 0603017.
- [15] Lu Q L, Wang Y F, Li L, *et al*. Effects of scanning speed on microstructures and properties of laser cladding Fe-based amorphous composite coatings[J]. Chinese Journal of 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性能的影响 [J]. 中国激光, 2013, 40(2): 0203007.
- [16] Wang Y F, Lu Q L, Xiao L J, *et al*. Laser cladding Fe-Cr-Si-P amorphous coatings on 304L stainless[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(2): 274-277.
- [17] Hou J X, Zhang S H, Zhou W, *et al*. Investigation on fabrication and properties of N-doped Fe-based amorphous composite coatings on high strength steel [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42 (11): 1103009.
侯纪新, 章顺虎, 周巍, 等. 新型 Fe 基非晶复合涂层的制备及性能研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1103009.
- [18] Li H, Wang Y F, Shi Z Q, *et al*. Simulation of laser cladding temperature field and flow field based on ellipse heat source model[J]. Applied Laser, 2017, 37(2): 218-222.
李豪, 王彦芳, 石志强, 等. 基于椭圆热源模型的激光熔覆温度场与流场数值模拟 [J]. 应用激光, 2017, 37(2): 218-222.
- [19] Suryanarayana C, Inoue A. Iron-based bulk metallic glasses[J]. International Materials Reviews, 2013, 58(3): 131-166.