

# 石墨对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织和性能的影响

朱红梅, 林子钦, 叶 炜, 申龙章

南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001

**摘要** 在 304L 不锈钢表面, 利用激光熔覆技术制备了添加石墨的 Fe 基非晶复合涂层, 并研究了石墨的添加对涂层组织和性能的影响。结果表明, 未添加石墨的涂层主要由  $\alpha$ -Fe、含硼相( $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、CrB)和  $\gamma$ -(Ni, Cr, Fe)物相组成, 非晶相体积分数为 35.9%; 而加入石墨的涂层新生成了含碳相( $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), 且涂层中的非晶体积分数增加至 41.6%。未添加石墨的涂层结合区弥散分布着不规则颗粒相, 熔覆层形貌呈稻穗状; 添加石墨后的涂层结合区组织呈胞状树枝晶形貌, 熔覆层形貌则为分布有深灰色近球状颗粒的针状组织。添加石墨前后的试样熔覆层平均显微硬度值分别为 792.2 HV 和 968.7 HV。

**关键词** 激光技术; Fe 基非晶涂层; 石墨; 微观组织; 显微硬度

**中图分类号** TG174.4      **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.061405

## Effects of Graphite on Structure and Property of Laser Cladded Fe-Based Amorphous Composite Coatings

Zhu Hongmei, Lin Ziqin, Ye Wei, Shen Longzhang

School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

**Abstract** Fe-based amorphous composite coatings added with graphite are fabricated on 304L stainless steel surface by laser cladding with the addition of graphite. The effects of the added graphite on the microstructure and property of these coatings are studied. The results show that the coatings without graphite addition are composed of  $\alpha$ -Fe, boron-containing phases ( $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ , CrB) and  $\gamma$ -(Ni, Cr, Fe) phases, and the volume fraction of the amorphous phase is 35.9%. However, in those with graphite addition, the new carbon-containing phases ( $\text{Fe}_3\text{C}$  and  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) are formed, and the volume fraction of the amorphous phase is increased to 41.6%. The bond zones of coatings without graphite addition are evenly distributed by irregular granular phases and the cladding layers have a rice-like shape. The bond zones of coatings with graphite addition exhibit cellular dendrites, and the cladding layers have a needle-like crystal structure where dark gray spherical particles are embedded. The average microhardness of the cladding layers before or after graphite addition is 792.2 HV and 968.7 HV, respectively.

**Key words** laser technique; Fe-based amorphous coating; graphite; microstructure; microhardness

**OCIS codes** 140.3460; 140.3390; 160.2750; 310.1515

## 1 引 言

非晶材料具有长程无序、短程有序的原子排列结构, 且不存在晶界位错和偏析, 因而其具备优异的力学性能和化学性能。国内外研究者们已在金属基体上采用激光熔覆技术制备了 Ni 基、Fe 基、Zr 基、Cu 基等一系列非晶复合涂层<sup>[1-2]</sup>。张雯等<sup>[3]</sup>在 45# 钢上激光熔覆制备 Fe-B-Si 非晶复合涂层, 发现涂层与基体呈良好的冶金结合, 硬度和耐磨性显著提高。王等<sup>[4]</sup>在 304L 不锈钢上激光熔覆制备 Fe-C-Si-B-P 非晶复合涂层, 研究结果表明, 涂层由非晶相和金属间化合物组成, 显微硬度约为基体的三倍, 且具有较高的热稳定性。

**收稿日期:** 2017-01-09; **收到修改稿日期:** 2017-01-20

**基金项目:** 国家自然科学基金(51201088)、南华大学青年英才支持计划(2014-002)、湖南省重点学科建设项目(湘教发[2011]76号)

**作者简介:** 朱红梅(1982—), 女, 博士, 副教授, 主要从事金属材料激光表面改性方面的研究。

E-mail: meizihong999@126.com

添加微量合金元素形成多组元材料体系是改善非晶涂层微观组织及提高非晶形成能力的有效途径之一<sup>[5]</sup>。Zhang 等<sup>[6]</sup>研究了 Si 元素含量对激光熔覆制备 Fe-Ni-B-Nb 涂层的影响,结果表明,当 Si 的原子数分数为 18%时,Fe-Ni-B-Si-Nb 涂层中非晶比例最大(51%,除特殊说明外,全文都指体积分数),耐磨性最佳。Zhu 等<sup>[7-9]</sup>利用激光熔覆技术在低碳钢上制备了 $[(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_{0.75}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.05}]_{95.7}\text{Nb}_{4.3}$ 非晶复合涂层,添加微合金元素 C 后新形成的  $\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{B}_{20}\text{Si}_5\text{C}_3\text{Nb}_4$  非晶涂层的性能得到进一步的提高,硬度峰值可达 1245 HV,其为基体的 6 倍。王彦芳等<sup>[10]</sup>在钛基体上激光熔覆非晶复合涂层,研究发现石墨的添加使涂层非晶形成能力明显提高。

本文在 304L 不锈钢表面分别预置 Fe-Cr-B-Si-Ni 非晶合金粉末,及添加石墨的 Fe 基非晶合金粉末(石墨的质量分数为 1.5%),进行激光熔覆实验,研究添加石墨对涂层显微组织、物相组成及显微硬度的影响。该研究为激光熔覆制备 Fe 基非晶涂层提供了实验依据和理论参考。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 实验材料与涂层制备

采用 304L 不锈钢作为基体材料,使用金相切割机截取尺寸为 50 mm×30 mm×5 mm 的试样,用 600 目(23 μm)金相砂纸打磨,并用无水乙醇和丙酮清洗。熔覆材料为铁基非晶合金粉末与石墨粉末(均为 200 目,约 75 μm),铁基非晶合金粉末的成分见表 1,混合粉末采用松香酒精溶液作为粘接剂,松香与酒精的质量比为 1:12。

表 1 铁基非晶合金粉末的成分(质量分数,%)

Table 1 Compositions of Fe-based amorphous alloy powder (mass fraction, %)

Element	Cr	B	Si	Ni	Fe
Content	15.5	3	2.5	1	Bal.

将切割好的基材试样磨平并进行喷砂处理,把 Fe 基石墨合金粉末和粘接剂均匀混合,均匀涂覆在基材表面上,涂覆厚度为 0.8 mm。将预涂覆好的试样放置于干燥箱中烘干,恒温 60 °C,8 h 后进行激光实验。

### 2.2 激光处理

采用 CO<sub>2</sub> 连续激光器(U-HL-T5000,武汉团结公司,中国)进行激光熔覆实验。工艺参数如下:激光功率为 2.2 kW,扫描速度为 10 mm/s。氩气作为保护气体,流量为 10 L/min。

### 2.3 涂层组织性能分析

采用带有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM,Merlin Compact 型,德国蔡司公司,德国)对激光熔覆试样进行表面组织观察及微区成分分析;采用 X 射线衍射仪(XRD,X-D6 型,北京普析公司,中国)对涂层进行了物相组成分析;采用维氏显微硬度计(HXD-1000B,上海光学仪器厂,中国)测量试样横截面硬度值,载荷为 200 g,加载时间为 20 s。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 熔覆试样显微组织分析

#### 3.1.1 熔覆试样的 XRD 物相分析

图 1 所示为两种激光熔覆试样的 XRD 图谱。由图可见,两者在衍射角(2θ)为 42°~48°范围内均出现表征非晶相的漫散峰<sup>[11]</sup>;此外,漫散射峰上也存在较明显的衍射峰,这表明涂层中非晶相与晶体相同时存在。Fe 基非晶粉末涂层主要由非晶相、α-Fe、含 B 硬质相(CrB、Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>)以及 γ-(Ni,Cr,Fe)固溶相组成;添加石墨的涂层,含 B 硬质相(CrB、Fe<sub>23</sub>B<sub>6</sub>)对应的衍射峰强度明显降低,新生成了含 C 硬质相(Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>C)。

值得一提的是,添加石墨后的熔覆试样衍射曲线宽化更为明显。利用 Jade 软件进行拟合计算可得,Fe 基非晶粉末涂层的非晶体积分数约为 35.9%,加入石墨后的涂层非晶体积分数提高至 41.6%<sup>[12]</sup>。原因主要有两方面:1) 碳元素的密度小,当激光熔覆时,石墨易浮在熔池表面消耗部分氧气,减少氧气对非晶形成的不良影响<sup>[10]</sup>;2) 加入小原子半径的石墨可以提高合金中非晶相的形成能力<sup>[13]</sup>。

熔覆层中出现大量晶体相,主要是由于在激光熔覆过程中,熔融粉末形成了微熔池,在凝固过程中出现

热流相对流动及相互扩散的现象,以基体的熔融边界作为形核质点,发生结晶现象。熔覆层在凝固过程中,枝晶及枝晶间元素的聚集、形核、长大过程不同,这也正说明,在激光熔覆过程中,在对流传质和扩散的作用下,合金元素之间存在着交互作用,并且贯穿于凝固的整个过程<sup>[14]</sup>。

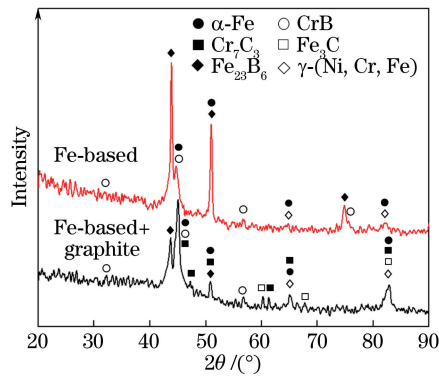


图1 添加石墨前后激光熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectra of laser cladding layer before and after graphite addition

### 3.1.2 Fe 基非晶粉末熔覆涂层的 SEM 形貌

图 2(a)、(b)为 Fe 基非晶粉末熔覆试样横截面显微形貌,可以看出,试样截面由基体、结合区和熔覆层三部分组成,各个区域的组织形貌各异;涂层与基体紧密结合且有明显的分界线,未见气孔、夹杂及裂纹等缺陷。图 2(c)中结合区的显微组织为呈弥散分布的不规则颗粒相,对点“1”亮灰色颗粒相进行能谱分析,其主要由 B、Fe 和 Cr 元素组成,原子数分数分别为 60.24%、25.29%、12.98%;结合 XRD 结果,可以初步确定结合区主要由  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$  和 CrB 组成。由图 2(d)可清晰观察到熔覆层组织呈稻穗状,对点“2”的黑色颗粒进行能谱分析,其主要由 Fe、Cr 和少量 Si、Ni 元素组成,原子数分数分别为 63.64%、33.67%、1.18%、1.50%;结合 XRD 结果可知,熔覆层主要由  $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-(Ni, Cr, Fe)}$  固溶相组成,其中 Fe、Ni 和 Cr 的原子直径大小相近,故容易形成  $\gamma\text{-(Ni, Cr, Fe)}$  固溶相<sup>[15]</sup>。

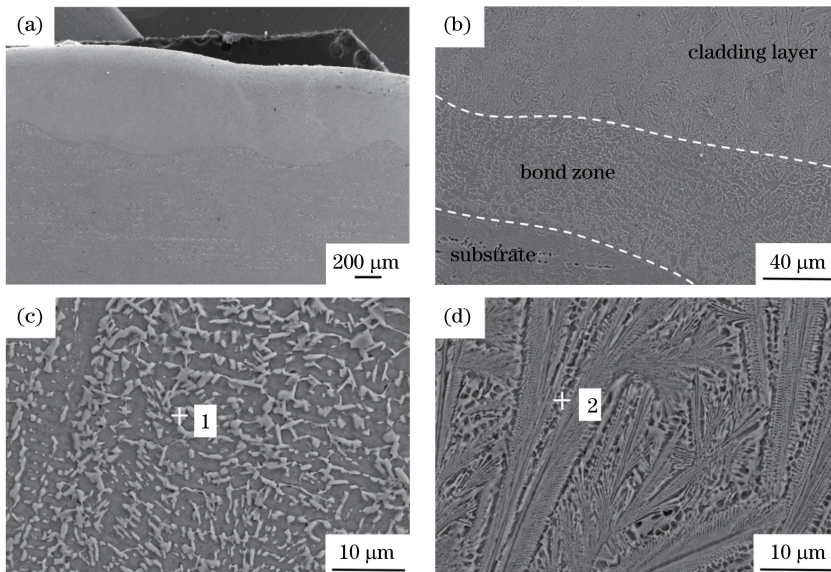


图 2 未添加石墨的激光熔覆试样横截面的 SEM 形貌。

(a)低倍放大照片;(b)高倍放大照片;(c)结合区放大形貌;(d)熔覆层放大形貌

Fig. 2 SEM morphology of cross-section of laser clad samples without graphite addition. (a) Image at low magnification; (b) image at high magnification; (c) magnified image of bond zone; (d) magnified image of cladding layer

### 3.1.3 添加石墨后 Fe 基非晶熔覆涂层的 SEM 形貌

图 3(a)、(b)为添加石墨的 Fe 基非晶熔覆试样横截面显微形貌,可以看出,试样截面仍可清晰分为基



体、结合区和熔覆层三部分,涂层与基体结合良好,无裂纹和气孔出现。其中,结合区的组织为胞状树枝晶,其沿结合面向熔覆层生长,如图 3(c)所示,此区域组织有明显的生长规律,分布较均匀,越靠近交界处晶粒越粗大,这可能与冷却凝固的相对顺序有关<sup>[16]</sup>。图 3 中指定组织的 EDS 分析结果见表 2。结合图 1 和表 2,可推测图 3(c)中胞状树枝晶间点“1”的物相为  $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -(Ni,Cr,Fe)固溶相和部分含硼相;枝晶处点“2”的 B 的原子数分数为 50.28%,含量明显升高,主要由  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、CrB 等含硼相组成。由于失去明显的散热方向,图 3(d)的组织为针状晶(长度 15~30  $\mu\text{m}$ ),且在针状组织中镶嵌有直径约为 1  $\mu\text{m}$  的深灰色近球状颗粒,由表 2 可知,图 3(d)中的细小颗粒“3”处含碳量相对其他区域较高(原子数分数为 4.79%),生成了  $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  等含碳相;针状组织“4”的 B 含量较高(原子数分数为 59.36%),主要由  $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、CrB 等含硼相组成。这一熔覆层形貌与张辉等<sup>[17]</sup>在低碳钢表面激光熔覆 Fe-Ti-V-C 涂层得到的显微组织形貌类似。此外,点“2”和点“4”中 B 含量较高是由于高温下液相首先析出树枝状晶和胞状晶,溶解度很低的 B 元素向周围液相聚集,致使剩余液相中的 B 含量逐渐升高,形成含 B 的共晶组织。

从图 2、3 可以发现,添加石墨后的 Fe 基非晶熔覆涂层中的结合区组织分布均匀且有固定的生长方向,熔覆层组织则杂乱无序。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<sup>[18]</sup>。凝固开始时,熔池底部  $G/R$  趋于无穷大,凝固组织沿着熔池的散热最快方向低速生长,而靠近熔覆层表层  $G/R$  变小,且熔池表面存在大量的熔渣、杂质,使得非均匀形核部位增多,致使组织无序生长。

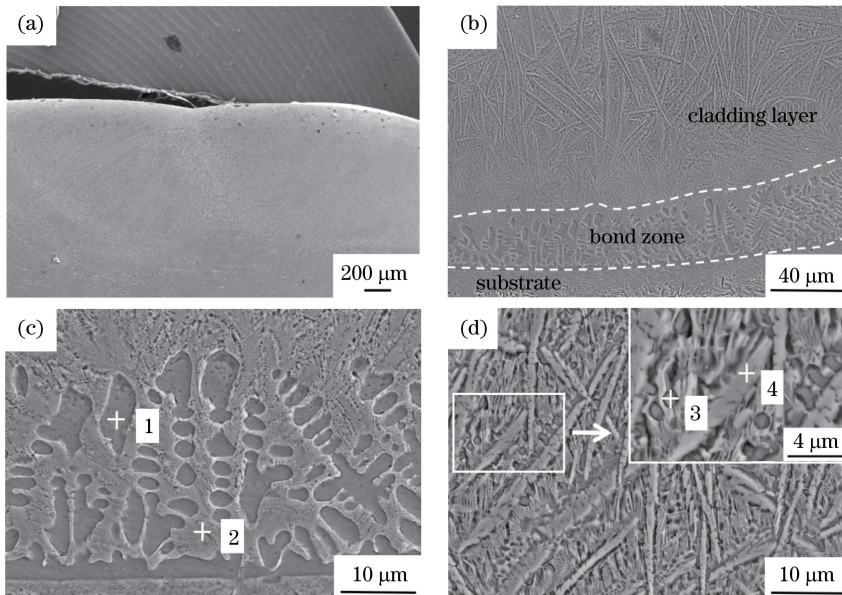


图 3 添加石墨后的激光熔覆试样横截面的 SEM 形貌。

(a)低倍放大照片;(b)高倍放大照片;(c)结合区放大形貌;(d)熔覆层放大形貌

Fig. 3 SEM morphology of cross-section of laser cladded samples with graphite addition. (a) Image at low magnification; (b) image at high magnification; (c) magnified image of bond zone; (d) magnified image of cladding layer

表 2 图 3 中指定组织的 EDS 结果

Table 2 EDS results of designated microstructures in Fig. 3

Element	Atomic fraction /%			
	Point "1"	Point "2"	Point "3"	Point "4"
B	24.43	50.28	38.54	59.36
C	0.46	0.12	4.79	0.68
O	—	—	6.53	—
Si	3.05	0.42	2.52	0.68
Cr	13.76	17.46	6.89	13.09
Fe	53.98	30.62	40.04	25.74
Ni	4.32	1.10	0.69	0.45



### 3.2 激光熔覆试样的显微硬度

两种激光熔覆试样的显微硬度分布曲线如图 4 所示。添加石墨前后的试样熔覆层平均显微硬度值分别为 792.2 HV 和 968.7 HV, 添加石墨后的涂层硬度峰值为 1139.5 HV, 约为基体的 3.5 倍。

两种试样熔覆层的硬度沿表层到基体总体上呈下降趋势, 但在熔覆层表层至熔覆层中部存在硬度缓慢上升的区域, 故熔覆区的次表层硬度最高。造成这一现象的主要原因是激光束的作用下, 表面涂层会发生一定程度的烧损和挥发, 形成的硬质相较少; 而在次表层中, 由于没有烧损和挥发等情况, 含硼等硬质相增加, 且组织成分相对均匀, 因此硬度值较高。过渡区的硬度略低于熔覆层的, 这是因为在激光熔覆的过程中, 熔覆层底部受到基材熔化稀释的影响, 越接近熔合线, 稀释率越大, 硬度值越低。在基体附近硬度是缓慢下降的, 而不是突变的, 这一现象说明熔覆层与基体结合良好。

加入质量分数为 1.5% 的石墨后熔覆层硬度进一步提高, 可能是由于: 1) 含碳硬质相 ( $\text{Fe}_3\text{C}$  和  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) 的生成使硬度进一步提高; 2) 石墨的添加促进了非晶形成能力的提高, 从而强化了硬度; 3) 间隙中碳原子的填充起到了固溶强化作用<sup>[10]</sup>。

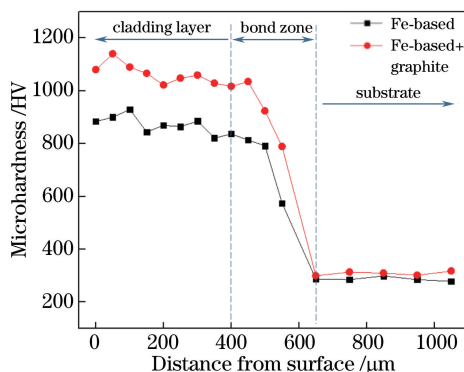


图 4 激光熔覆试样硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution of laser cladded samples

## 4 结 论

石墨的加入改变了激光熔覆试样的显微组织形貌和物相组成, 未添加石墨的涂层结合区和熔覆层分别呈弥散分布的不规则颗粒状和稻穗状形貌; 加入石墨的涂层结合区和熔覆层主要形貌分别为胞状树枝晶和针状晶, 针状晶上分布有深灰色的近球状颗粒。Fe 基非晶粉末涂层主要由非晶相、 $\alpha$ -Fe、含硼相 ( $\text{Fe}_{23}\text{B}_6$ 、CrB)、 $\gamma$ -(Ni, Cr, Fe) 固溶相组成; 加入石墨后, 涂层中新生成了含碳相 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ), 含硼相减少, 非晶含量增加。由于熔覆层中含有非晶相和硬质相, 熔覆层的显微硬度大大提高, 添加石墨前后的 Fe 基非晶试样的熔覆层平均显微硬度值分别为 792.2 HV 和 968.7 HV, 加入石墨的涂层硬度峰值 (1139.5 HV) 约为基体的 3.5 倍, 这主要是由于非晶相的形成以及含碳硬质相  $\text{Fe}_3\text{C}$  和  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  的形成。

## 参 考 文 献

- [1] Chen Minghui, Zhu Hongmei, Wang Xinlin. Research progress on laser cladding amorphous coatings on metallic substrates[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(1): 120-128.  
陈明慧, 朱红梅, 王新林. 激光熔覆制备金属表面非晶涂层研究进展[J]. 材料工程, 2017, 45(1): 120-128.
- [2] 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.
- [3] Zhang Luan, Dong Chuang, Wang Cunshan, 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 雯, 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.
- [4] 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涂层研究[J]. 中国激光, 2011, 38(6): 0603017.
- [5] Zhang Peilei, Yao Chengwu, Ding Min, *et al.* Advances on fabrication of Fe-based amorphous coatings with laser cladding[J]. Welding & Joining, 2009(5): 19-23.  
张培磊, 姚成武, 丁敏, 等. 激光熔覆制备 Fe 基非晶化涂层的研究进展[J]. 焊接, 2009(5): 19-23.
- [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] Zhu Y Y, Li Z G, Huang J, *et al.* Amorphous structure evolution of high power diode laser clad Fe-Co-B-Si-Nb coatings[J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 896-901.
- [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 & 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] 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.
- [11] Zhu Q J, Qu S Y, Wang X H, *et al.* Synthesis of Fe-based amorphous composite coatings with low purity materials by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(17): 7060-7064.
- [12] Tan C L, Zhu H M, Kuang T C, *et al.* Laser cladding Al-based amorphous-nanocrystalline composite coatings on AZ80 magnesium alloy under water cooling condition[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2016, 690: 108-115.
- [13] Inoue A, Shen B L, Chang C T. Fe- and Co-based bulk glassy alloys with ultrahigh strength of over 4000 MPa[J]. Intermetallics, 2006, 14(8-9): 936-944.
- [14] Tang Cuiyong, Wang Mingwen, Zhuang Zhefeng, *et al.* Research progress of laser cladding technology to prepare amorphous alloy coating[J]. Laser Journal, 2015, 36(12): 22-25.  
唐翠勇, 汪明文, 庄哲峰, 等. 激光熔覆技术制备非晶合金涂层的研究进展[J]. 激光杂志, 2015, 36(12): 22-25.
- [15] Feng Aixin, Chen Fengguo, Pei Shaohu, *et al.* Effects of laser cladding on friction and wear properties of 304 stainless steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(8): 223-228.  
冯爱新, 陈风国, 裴绍虎, 等. 激光熔覆对 304 不锈钢表面摩擦磨损性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(8): 223-228.
- [16] He Xiangming, Liu Xiubo, Yang Maosheng, *et al.* Elevated temperature tribological behaviors of laser cladding nickel-based composite coating on austenitic stainless steel[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(9): 0903007.  
何祥明, 刘秀波, 杨茂盛, 等. 奥氏体不锈钢激光熔覆镍基复合涂层高温磨损行为[J]. 中国激光, 2011, 38(9): 0903007.
- [17] Zhang Hui, Zou Yong, Zou Zengda, *et al.* Effect of graphite addition on microstructure and wear resistance of Fe-Ti-V-C cladding layers[J]. Tribology, 2014, 34(3): 319-324.  
张辉, 邹勇, 邹增大, 等. 石墨添加量对 Fe-Ti-V-C 熔覆层组织及耐磨性的影响[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(3): 319-324.
- [18] Liu Xu, Wang Wenxian, Cui Zeqin, *et al.* Influence of B<sub>4</sub>C content on microstructure and properties of laser cladding Fe-based ceramic composite coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32(s1): 102-106.  
刘旭, 王文先, 崔泽琴, 等. B<sub>4</sub>C 含量对激光熔覆 Fe 基陶瓷复合涂层组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2011, 32(s1): 102-106.