doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.02.011

镍含量对激光熔覆镍--铁基涂层结构与性能的影响*

李瑞峰^{1,2},黄 坚¹,李铸国¹,张培磊¹,朱彦彦¹,吴毅雄¹

(1. 上海交通大学 材料科学与工程学院 上海市激光制造与表面改性重点实验室,上海 200240; 2.江苏科技大学 材料科学与工程学院,江苏 镇江 212003)

摘 要:采用侧向同步送粉,激光熔覆+重熔的方式在低碳钢表面制备了两种 Ni-Fe-Si-B-Nb 合金涂层,化学成分分 别为(Ni_{0.5}Fe_{0.5})₆₂Si₁₈B₁₈Nb₂(原子数分数 x/%)和(Ni_{0.6}Fe_{0.4})₆₂Si₁₈B₁₈Nb₂(x /%)。探讨 Ni 含量变化对涂层物相组成、显微组 织及其性能的影响。试验结果表明,当 Ni 和 Fe 的比为 1:1 时,涂层重熔层物相分析表现为非晶特征的漫散射峰,微 观组织由等轴晶+非晶构成,而当 Ni 和 Fe 的比为 3:2 时,涂层重熔层物相分析无漫散射峰形成,微观组织为树枝晶。 同时树枝晶组织的显微硬度值较低,这和涂层内部形成的奥氏体较多,而且无 Fe₂B 相和非晶相生成有关。 关键词:激光熔覆;重熔;非晶;镍基;铁基

中图分类号: O532.25 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)02-0056-04

Effect of Ni Content on the Structure and Properties of Laser Surface Clad Ni-Fe Based Alloys

LI Rui-feng^{1, 2}, HUANG Jian¹, LI Zhu-guo¹, ZHANG Pei-lei¹, ZHU Yan-yan¹, WU Yi-xiong¹

(1.Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240;
2.School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang Jiangsu 212003)

Abstract: Two kinds of Ni–Fe–Si–B–Nb alloy coating were obtained using lateral synchronous feeding powder laser cladding process on mild carbon steel surface, the chemical compositions of two alloys are $(Ni_{0.5}Fe_{0.5})_{62}Si_{18}B_{18}Nb_2(x/\%)$ and $(Ni_{0.6}Fe_{0.4})_{62}Si_{18}B_{18}Nb_2(x/\%)$, respectively. The effect of Ni content on the phase composition, microstructure and micro–hardness is studied. For Ni: Fe in the ratio of 1:1, XRD pattern indicated the presence of an amorphous phase and SEM results showed equiaxial crystal and amorphous structure in the re–melted layer. But for Ni: Fe in the ratio of 3:2, no evidence of amorphous phase and only dendrite structure with low micro–hardnee is formed in the re–melted layer. The low micro–hardness is due to the large proportion of austenite phase and no Fe₂B, amorphous phase formed.

Key words: laser cladding; remelt; amorphous; nickel based; iron based

0 引 言

激光熔覆是一种新型的涂层制备技术,是涉及 到光、机、电、材料、检测与控制等多学科的高新 技术,是激光先进制造技术最重要的支撑技术,可 以解决传统制造方法不能完成的难题,是国家重点 支持和推动的一项高新技术。目前,激光熔覆技术 已成为新材料制备、金属零部件快速直接制造、失 效金属零部件绿色再制造的重要手段之一,已广泛

收稿日期:2009-12-15;修回日期:2010-03-04 基金项目:*国家自然科学基金项目(50971091),科技部国际科技合 作资助项目(2009DFB50350),上海市国际科技合作(08520704900) 和重大技术装备资助项目(ZX08089)

作者简介:李瑞峰(1979—),男(汉),河北吴桥人,博士生。

应用于航空、石油、汽车、机械制造、船舶制造、 模具制造等行业^[1]。使用激光熔覆在传统材料表面 制备非晶或纳米晶涂层的研究受到广泛的重视。李 刚等和T. M. Yue等使用激光熔覆方式分别在钛合 金表面和镁合金表面制备了Zr-Al-Ni-Cu非晶涂 层^[2,3], Cunshan Wang等在AZ91HP镁合金表面制备 了Ni-Zr-Al非晶涂层^[4], D. T. A. Matthews等在钛合 金表面制备了Cu-Ti-Zr-Ni-Sn-Si非晶涂层,并且 都发现非晶涂层的显微硬度、耐磨性能以及耐蚀性 能得到了很大提高^[5]。

近年来,采用激光熔覆的方法,以Fe、Ni元素 为基,加入类金属元素B、Si等在低碳钢表面制备非 晶--纳米晶涂层的研究已经见相关报道^[6-8]。而由于 这种涂层一般采用激光熔覆加重熔的方式制备,重 熔过程中冷却速度极快,且铁基涂层一般韧性较差, 因此获得非晶--纳米晶复合涂层表面会产生裂纹,限 制了这种合金的进一步应用。众所周知,镍基合金 或是镍--铁基合金的韧性明显优于铁基合金,因此提 高镍--铁基合金中镍的含量对提高激光熔覆层的抗 裂性能是有益的^[9]。

文中试图通过改变激光熔覆镍铁基合金中镍 元素的含量,了解镍含量变化对激光熔覆及重熔层 基本结构及性能的影响,并对产生这种现象的可能 原因进行分析和讨论。

1 试验材料及方法

试验所用的母材为CCS-B低碳钢,试样尺寸为 8 mm×100 mm×80 mm,其化学成分如表1所示。 两种Ni-Fe基熔覆合金的名义成分为(Ni_{0.5}Fe_{0.5})₆₂ Si₁₈B₁₈Nb₂(原子数分数x/%)和(Ni_{0.6}Fe_{0.4})₆₂Si₁₈B₁₈ Nb₂(x/%),分别简称为合金I和合金II。Ni和Fe元素 以纯镍粉和纯铁粉的形式加入,为防止元素Si、B 和Nb元素的过度烧损,皆以硅铁粉、硼铁粉和铌铁 粉为加入形式,形成的混合粉末的粒度为100目~ 200目。使用激光熔覆+重熔的方式制备Ni-Fe基合 金涂层,粉末的送入形式为侧向同步送粉。激光熔 覆时的基本参数为激光功率5.5 kW,激光斑点直径 5 mm,熔覆速度0.4 m/min,送粉速度20 g/min。重 熔时的基本参数为激光功率14 kW,激光斑点直径4 mm,熔覆速度8 m/min。送粉介质以及重熔时皆用 氯气进行保护,气流量为10 L/min。

表 1 CCS-B 的化学成分(质量分数/%) Table 1 Chemical composition of CCS-B(w/%)

	r i i i i i i i i i i i i i i i i i i i				(,		
元素	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Fe
含量	0.13	0.21	0.68	0.040	0.016	0.03	余量

试验过程中所用激光发生器是由德国 TRUMPF生产的TLF15000 turbo快速轴流型激光 器,最大输出功率为15 kW。采用X射线衍射仪 (D/max 2550 VL/PC)对所得激光熔覆+重熔涂层 进行物相分析,并采用扫描电子显微镜 (JSM-6460)观察熔覆层的微观组织,利用 HVS-(10)型数显维氏硬度计(SCTMC)测试熔覆 层不同位置的显微硬度。

2 试验结果及分析

2.1 XRD

图1为在CCS-B低碳钢表面使用两种金属粉末 经激光熔覆+重熔工艺所得涂层的X射线衍射 (XRD)图谱。由图1可以看出,合金I所得重熔层 的晶相峰较低,并且出现了非晶态结构特有的漫散 射峰,表明在激光重熔这种急速冷却条件下可以获 得含有非晶相的涂层。同时也可看出在合金I重熔 层中还存在Fe₂B,γ-(Fe,Ni)等晶化相,并且γ-(Fe,Ni) 奥氏体相的含量较低。而合金II所得重熔层未呈现 非晶漫散射峰的特征,主要是尖锐的晶体峰,生成 了γ-(Fe,Ni)、Ni₂Si、Fe₂Si、(Fe,Ni)₃B和Ni₄B₃等晶 体相,其中主要为γ-(Fe,Ni)奥氏体相。



图 1 两种 Ni-Fe 基合金涂层的 XRD 分析结果 Fig.1 XRD results of two Ni-Fe based alloy coating

2.2 微观组织

图 2 为两种合金在 CCS-B 低碳钢表面经激光 熔覆+重熔工艺所获得的重熔层/熔覆层界面处以 及重熔层的微观组织形貌。由图2可看出,两种合 金的熔覆层内都是由晶粒度相对较大的枝晶组成。 而两种合金的重熔层内部则获得了明显不同的组 织形貌,合金 I 重熔层中主要是等轴晶组织,且等 轴晶间隙形成了非晶组织(深灰色基底,无晶体特 征),而合金 Ⅱ 重熔层中则全部由晶粒度相对较小 的树枝晶组织构成(无深灰色色基底)。同时根据 XRD 分析结果和微观组织结果可看出合金 II 重熔 层中形成了大量的奥氏体 γ-(Fe, Ni)相, 这也是和 Ni 含量的增加有直接关系。文献[9]的研究表明, 在 Fe 基合金中, Ni 元素的含量只增加了2%, 而 组织中的奥氏体相的重量比含量约增加了9%。因 此在研究中当 Ni 含量值增加了 6.2 %时, 其奥氏体 相的含量,也有了较大增加,导致重熔层中主要由





奥氏体相枝晶组成。

由重熔层的微观组织分析可以发现,当Ni和Fe 元素的含量比例为1:1时,合金系具有相对较好的 非晶形成能力,而当Ni和Fe元素的含量比为3:2时, 合金系的非晶形成能力下降,合金重熔层微观组织 无非晶的特征。

2.3 显微硬度

图3为两种合金在CCS-B低碳钢表面经激光熔 覆-重熔所得涂层横截面显微硬度由表面至母材的 测试结果。由图3可看出,2种粉末形成的涂层的显 微硬度值分布呈现相同的趋势,都在表面附近达到 硬度的最大值,然后由表及里硬度逐渐降低。同时 也可发现,I号试样重熔层所得显微硬度平均值约为 1350 HV,而II号试样形成的显微硬度平均值只有 960 HV。在两试样所用激光熔覆+重熔参数相同的 情况下,II号样硬度的降低主要原因是和奥氏体相 的生成有关,因为奥氏体相一般具有较低的硬度 值,而I号样硬度值的增加是和重熔层内非晶相、纳 米晶相的增多以及Fe₂B相的强化作用分不开的。



图 3 两种 Ni-Fe 基合金涂层的显微硬度分析结果 Fig.3 Micro-hardness testing results of two Ni-Fe based alloy coatings

3 讨 论

3.1 合金系熔点及共晶温度的影响

由Fe-Ni二元相图可以发现,对于Fe-Ni二元合 金来说,Fe的原子百分比为50%时,更靠近合金的 共晶点。同时文献[10]针对类似Ni-Fe-Si-B-Nb系 合金熔点和相变点的DTA分析也表明,随Ni-Fe基 合金中Fe元素的含量的增加,逐渐接近Ni和Fe元素 含量比例1:1时,合金的熔点和共晶点温度逐渐降 低。文献[11]的研究也表明,Ni和Fe元素含量具有 相同的原子百分比是Ni-Fe-Si-B-Nb合金系的关键 成分点,在此成分左右变化会使得合金系发生明显 的组织变化。而根据对合金非晶形成能力的研究已 经表明,降低合金系熔点及共晶温度,可以显著提 高其非晶形成能力^[12]。

3.2 合金系原子外层电子排布规律的影响

研究中,Nb有1个5s层电子,而B和Si分 别含有2个2s层和3s层电子。并且1个5s层的电 子比2个2s层和3s层电子更加活泼,这是由于一 对具有逆向旋转方向的s层电子比单个s层电子具 有更低的能量水平。因此Nb原子的5s层电子相对 B和Si原子的2s层和3s层电子更容易移动。另外, 铁原子和镍原子的3d壳层的电子数分别为6个和8 个。因此随着镍含量的减少,铁含量的增加,空的 3d壳层的比例也随之增加。最终随着Nb的添加以 及加入部分Fe代替Ni,一方面增加了s层电子的 数量,而Fe又提供了更多空的d壳层,从而增加 了s-d杂化连接的数量,导致合金的非晶形成能力 提高^[10]。因此研究中当Ni-Fe合金中Fe的相对含 量较多即Ni的相对含量较少时,形成了含有非晶 的涂层。

4 结 论

 (1) 采用侧向同步送粉,激光熔覆+重熔的方 式在低碳钢表面制备了两种 Ni-Fe 基合金涂层,分 别为(Ni_{0.5}Fe_{0.5})₆₂Si₁₈B₁₈Nb₂(x /%)和(Ni_{0.6}Fe_{0.4})₆₂Si₁₈ B₁₈Nb₂(x /%)。

(2)当 Ni 和 Fe 的比为 1:1 时,涂层重熔层 物相分析表现为非晶特征的漫散射峰,微观组织由 等轴晶+非晶构成,而当 Ni 和 Fe 的比为 3:2 时, 涂层重熔层物相分析无漫散射峰形成,微观组织为 树枝晶,同时其显微硬度也较低,这和涂层内部形 成的奥氏体 γ-(Fe, Ni)相较多,而且无 Fe₂B 相和非 晶相生成有关。

参考文献:

[1] 王一博,应丽霞,董国君,等,激光熔覆技术研究进展及其工业应用[J].中国材料进展,2009,28(3):

17-21.

- [2] 李刚,王彦芳,王存山,等. Zr-Al-Ni-Cu激光熔覆 非晶复合涂层组织结构 [J].应用激光,2002,22(3): 287-290.
- [3] Yue T M, Su Y P, Yang H O. Laser cladding of Zr65Al7.5Ni10Cu17.5 amorphous alloy on magnesium[J]. Materials Letters, 2007, 61: 209-212.
- [4] Wang Cunshan, Chen Yongzhe, Li Ting, et al. Composition design and laser cladding of Ni–Zr–Al alloy coating on the magnesium surface [J]. Applied Surface Science, In Press.
- [5] Matthews D T A, Ocelik V, de Hosson J Th M. Tribological and mechanical properties of high power laser surface-treated metallic glasses [J]. Materials Science and Engineering, 2007, A471: 155-164.
- [6] 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 (工学版), 2008, 38(2): 1-5.
- [7] Zhu Qingjun, Qu Shiyao, Wang Xinhong, et al. Synthesis of Fe–based amorphous composite coatings with low purity materials by laser cladding [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 7060-7064.
- [8] Wu Xiaolei, Hong Youshi. Fe-based thick amorphous-alloy coating by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141: 141-144.
- [9] Shen Baolong. Ni–based bulk glassy alloys with superhigh strength of 3800 MPa in Ni–Fe–B–Si–Nb system [J]. Applied Physics letters, 2006, 88(201903): 1-4.
- [10] Sui M L, Qian L H, He K Y. Nanocrystallization of Ni–Fe–Nb–Si–B amorphous alloys [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A286: 2011-204.
- [11] Yang Xiuying, Peng Xiao, Chen Jiang, et al. Effect of a small increase in the Ni content on the properties of a laser surface clad Fe–based alloy [J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 4420-4426.
- [12] Lu Z P, Liu C T. Glass formation criterion for various glass–forming systems [J]. Physical Review Letters, 2003, 91: 115505.

作者地址:上海市闵行区东川路 800 号 200240 上海交通大学 材料学院 激光制造与材料改性实验室 Tel: (021)54748940 转 8026 E-mail: li_ruifeng@sjtu.edu.cn