文章编号: 1004-0609(2011)11-2846-06

激光熔覆和重熔制备 Fe-Ni-B-Si-Nb 系非晶纳米晶复合涂层

张培磊1、闫华1、徐培全1、于治水1、李铸国2、姚成武2

(1. 上海工程技术大学 材料工程学院,上海 201620;2. 上海交通大学 上海市激光制造与材料改性重点实验室,上海 200240)

摘 要:采用激光熔覆和重熔的方法在低碳钢 CCS-B 上制备 Fe-Ni-Si-B-Nb 系非晶纳米晶复合涂层。利用 X 射线 衍射、扫描电镜、EDAX 能谱及透射电镜分析涂层的物相、组织结构,运用显微硬度计、纳米压痕仪及摩擦磨损 试验机研究涂层的显微硬度分布、微观力学性能及摩擦磨损性能。结果表明:熔覆层的组织由表面至基体分为非 晶纳米晶复合区、熔覆层与基体,其中,复合区为 Fe₂B、γ-(Fe, Ni)多晶和非晶相的混合组织;涂层的最高显微硬 度达到了 1 369 HV;涂层的平均摩擦因数为 0.275;涂层的主要磨损形式是磨粒磨损和粘着磨损,具有良好的摩 擦磨损性能。

关键词: 激光熔覆; Fe-Ni-B-Si-Nb; 树枝晶; 摩擦磨损 中图分类号: TG156.99 文献标志码: A

Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous and nanocrystalline composite coating prepared by laser cladding and remelting

ZHANG Pei-lei¹, YAN Hua¹, XU Pei-quan¹, YU Zhi-shui¹, LI Zhu-guo², YAO Cheng-wu²

 School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;
 Shanghai Key Laboratory of Material Laser Processing and Modification, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The Fe-Ni-B-Si-Nb amorphous composite coating was fabricated on the CCS-B mild steel by laser cladding and laser remelting. The phases, microstructure and impacts on glasses forming ability of the amorphous coatings were studied using X-ray diffractometer, scan electron microscope, EDAX energy spectrometer and transmission electron microscope. The microhardness, micro mechanical properties and wear resistance were studied by microhardness tester, nanoindentor and friction wear testing machine. The results show that the microstructure of coating consists of amorphous composite zone, original cladding zone and base metal. The amorphous composite zone consists of Fe₂B, γ -(Fe, Ni) and amorphous phase. The highest hardness of coating is 1 369 HV and the average fraction coefficient is 0.275. Suppressing the crystalline phases with simple structure and promoting the crystalline phases with complex structure are good for fabricating the amorphous phase.

Key words: laser cladding; Fe-Ni- B- Si-Nb; dendrite; wear

非晶态合金是当前新材料领域的研究热点之一。 非晶态合金具有高屈服强度、大弹性应变极限、无加 工硬化现象、高耐磨性、优良的耐腐蚀性等特点,已 成为表面工程的理想材料^[1]。Fe 基非晶合金由于其优 异的力学和物理性能及廉价性越来越受到人们的重视^[2-7]。

激光熔覆的功率密度一般为 10⁴~10⁶ W/cm², 冷却 速度为 10⁴~10⁶ K/s, 作用区深度为 0.2~2 mm^[8]。如此

收稿日期: 2010-11-11; 修订日期: 2011-02-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50875160, 51105240); 上海市自然科学基金资助项目(10ZR1412900); 上海市重点学科建设项目(J51402); 上海工程技术大学校基金资助项目(A-0501-11-009, A-0501-11-008); 上海高校青年教师培养资助计划(gjd11015, gjd11021)

通信作者:张培磊,讲师,博士;电话: 021-67791474; E-mail: oxidpl@gmail.com

高的功率密度和冷却速度,致使覆层材料完全熔化, 而基材熔化层极薄,这就极大地避免了基体对熔覆层 合金的稀释,可以获得高纯度的熔覆涂层。在激光熔 覆的基础上,再利用大功率、超高速激光重熔产生的 更大温度梯度,可以在熔覆层中形成非晶相^[9]。同时, WONG 和 LIANG^[10]的研究也发现,非晶和超晶格结 构的存在有助于提高熔覆区的硬度和耐磨性; WU 和 HONG^[11] 在 45 钢基体上激光熔履大厚度 Fe₅₇Co₈Ni₈Zr₁₀Si₄B₁₃ 非晶复合涂层研究发现非晶表层 的硬度呈梯度变化,最大硬度值达 1 120 HV:朱庆 军^[9]采用预置法激光熔覆在低碳钢表面制备了 Fe-Ni-B-Si-V 系非晶纳米晶复合涂层,认为 Fe 基非晶 层对提高材料表面的耐磨性有着重要的作用。鉴于 Fe 基非晶纳米晶涂层优良的耐磨性能及材料的廉价性, 有必要对其形成机制和过程进行深入的研究,但其较 弱的抗氧化能力和非晶形成能力制约了大厚度涂层的 制备。为了增加激光制备 Fe 基非晶纳米晶复合涂层的 厚度,使其尽早达到工业化应用标准,本文作者利用 激光熔覆和重熔的方法在低碳钢基体上制备厚度达 0.5 mm 的 Fe-Ni-B-Si-Nb 非晶纳米晶复合涂层,对 Fe 基非晶复合涂层的相组成、组织结构、元素分布规律 及形成机制进行分析和讨论,并研究涂层的微观力学 性能和摩擦磨损性能。

1 试验材料与方法

基体材料为船用低碳钢 CCS-B(碳的质量分数为 0.1 3%),试板的尺寸为 100 mm×50 mm×8 mm。涂 层制备工艺分为两步:首先在基体上进行同步送粉激 光熔覆,再在第一步获得的熔覆层表面进行激光快速 重熔,冷却方式都为自然空冷,工艺参数如表 1 所示。 为了减少激光熔覆和非晶化过程中的氧化,两种工艺 都采用 Ar 气作为保护气。激光熔覆合金的名义成分 为 Fe₃₁Ni₃₁Si₁₈B₁₈Nb₂(摩尔分数),所用金属粉末分别 为纯镍粉(99.98%,质量分数),研用金属粉末分别 为纯镍粉(99.98%,质量分数),研用金属粉末分别 为纯镍粉(99.98%,质量分数),研足的 Fe 元素以纯 铁粉(45% Si)、铌铁粉(50% Nb),不足的 Fe 元素以纯 铁粉(99.95% Fe)加入;试验用激光器为德国 TRUMPF 生产的 TLF15000 turbo 快速轴流型、最大输出功率为 15 kW 的 CO₂激光器,同步送粉器为北京航空制造工 程研究所生产的 DPSF-2B 型双筒送粉器。

将制备好的涂层采用线切割沿纵向成金相试样。 采用 Rigaku D/max-rB 型 X 射线衍射仪对涂层表面进 行物相分析,电压为 40 kV,Cu 靶(λ=0.154 060 nm), 扫描速度为4(°)/min;采用 JSM 6460型扫描电镜和 Philips CM200透射电镜(加速电压为200kV)观察熔覆 层的微观组织,透镜取样时先用电火花沿熔覆层表面 将涂层切下,厚度约为1mm,接着用金相砂纸进行 机械减薄,减薄至0.1mm左右时再用离子减薄仪直 至穿孔。采用 HVS-10型数显韦氏硬度计进行涂层的 显微硬度测试,载荷为5N。摩擦磨损试验在 MMW-1A万能摩擦磨损试验机上进行,对磨偶件为 GCr15,硬度(62±2)HRC,滑动速度1.93m/s,采用载 荷为50N。采用 CSM S/N6-140型纳米压痕仪,压头 为三棱锥形金刚石压针,测试载荷为100mN,加载速 率为200mN/min。

表1 激光熔覆和重熔的工艺参数

Table 1	Parameters	of laser	cladding	and reme	elting
---------	------------	----------	----------	----------	--------

	Laser	Laser	Scanning	Powder	Gas
Technology	power	radius/	speed/	feed rate/	flow/
	/kW	mm	$(m \cdot min^{-1})$	$(g \cdot min^{-1})$	$(L \cdot min^{-1})$
Laser caldding	5.5	5	0.5	20-30	20
Laser remelting	14	4	8	_	30

2 结果与分析

2.1 涂层的宏观形貌

图 1 所示为 Fe₃₁Ni₃₁Si₁₈B₁₈Nb₂ 合金分别经激光熔 覆和非晶化后的涂层宏观形貌和纵向截面图。在图 1(a)中,激光熔覆后获得的单道和搭接的熔覆层表面 均无缺陷,呈灰色的金属光泽且表面无明显的氧化现 象,说明熔覆合金有着良好的抗氧化能力。图 1(b)中 是熔覆层非晶化即激光重熔后获得的涂层,涂层表面 光滑无明显氧化痕迹,与熔覆层相比光泽度明显增加, 与块体非晶合金的金属光泽类似。熔覆层与基体的润 湿角经标定为 36°(见图 1(c)),说明了熔覆层与基体良 好的润湿性。

2.2 激光熔覆层重熔前后的物相构成

熔覆层的 XRD 谱如图 2(a)所示, 熔覆层中主要存 在 Fe₂₃B₆、(Fe, Ni)₃B₂、Ni₄B₃和 γ-(Fe,Ni)相, 说明熔 覆层由晶相组成。熔覆层经激光重熔后的 XRD 谱如 图 2(b)所示, 衍射曲线在衍射角为 43°左右处出现了 明显的非晶漫散射峰, 另外, 在漫散射峰上叠加了很 弱的 Fe₂B 晶相峰, 重熔层中晶相主要为 Fe₂B 和 γ-(Fe, Ni)相。晶相峰很弱, 说明重熔层中的晶相数量减



图1 涂层的宏观形貌和截面图

Fig.1 Morphologies of appearance and cross section of coating: (a) Appearance of cladded layer; (b) Appearance of remelted layer; (c) Cross section of coating

少,而非晶数量增多。对比熔覆层在重熔前后的 XRD 谱结果可见,原先在熔覆层中出现的相,如 Fe₂₃B₆、 (Fe, Ni)₃B₂和 Ni₄B₃相,在重熔层中都未再次发现,说 明激光快速重熔抑制了大部分晶相的生成,尤其对于 相结构比较复杂及单个晶胞所需原子数量较多的相, 在快速凝固中由于原子的扩散被极大地抑制,原子重 排难以完成。如 Fe₂₃B₆相,由于其单个晶胞需要 108 个原子,其原子重排需要更长时间和更强的驱动力, 激光重熔的快速冷却使得熔体的黏度急速增加,此时 原子扩散变得更加困难,复杂结构晶相的难以生成, 剩余熔体结构就有可能被保留下来而成为非晶 相^[12-14]。综上所述,合金的成分和冷却速度对于涂层



图 2 熔覆层和重熔层的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of cladded (a) and remelted (b) layers

中的相组成有着极大的影响: 在激光熔覆过程中, 容易出现较多具有复杂结构的相; 而在激光重熔的快速 凝固条件下, 结构简单的亚稳相更容易生成。

2.3 涂层的显微组织分析

图 3 所示为涂层纵截面的组织形貌。从图 3(a)中 可以看出,熔覆层与基体在结合界面呈现出良好的冶 金结合,由于激光熔覆本身就具有较快的冷却速度和 良好的基体导热能力,故界面的温度梯度(G)很高,同 时凝固的瞬间结晶速度(ν)非常小,即 G/ν 很高,界面 呈现平面状结晶。即在基体表面上熔覆层发生了外延 生长,形成了很薄的一层平面晶,厚度范围在10 μm 以内^[15]。由于基体被少量熔化,基体中碳元素进入熔 覆层,在靠近母材处的熔覆层中形成了厚度为 10~20 μm 的扩散层,由于其中碳含量较高,这一层在扫描 电镜下也呈板条状形貌,这也是形成了马氏体组织。 随后,由于冷却速度的降低、结晶速度的加快及界面 扰动的出现,扩散层上方熔覆层晶粒的生长转为胞状 晶。胞状晶区的生长方向主要受热流的控制,为热流



图 3 涂层的纵向显微组织

Fig.3 Microstructures of longitudinal section of coating: (a) Interface between base and cladded layer; (b) Microstructure of cladded layer; (c) Interface between cladded and remelted layer; (d) Microstructure on surface of coating

的反方向,因熔池底部热流方向垂直于固液界面,故 其生长方向亦垂直于界面,为热流的反方向。再向上, 熔覆层组织转变为树枝晶,尤其是在平面晶或胞状晶 的前沿,由于溶质的富集而出现成分过冷,导致了树 枝晶的生长所致,如图 3(b)所示。由图 3(c)和(d)可以 看出,在熔覆层与重熔区域的界面处,原本是树枝晶 的熔覆层被二次快速重熔之后,树枝晶被打断,凝固 时生成了"花瓣状"黑色相和灰色基体,而黑色相是弥 散分布在基体中。

为进一步确认涂层的相结构,对涂层进行 TEM 形貌观察和选区电子衍射分析,如图 4 所示。由图 4 可知,白色的基体上弥散分布着黑色的纳米晶(10~20 nm)。分别对基体和纳米相进行选区电子衍射,可知 白色基体为非晶相,而黑色纳米晶相为 *y*-(Fe, Ni)多晶 相。 再结合 XRD 分析,可知图 3(d)中的黑色相为 Fe₂B,灰色相是非晶和 *y*-(Fe, Ni)多晶的混合组织。综 上所述,以 Fe₃₁Ni₃₁Si₁₈B₁₈Nb₂合金为熔覆层合金,并 利用激光熔覆和重熔工艺可在低碳钢基体上获得非晶 纳米晶复合组织的涂层。

2.4 涂层的摩擦磨损性能

涂层的显微硬度如图 5 所示。由图 5 可见,涂层





表面由于非晶含量较高,其硬度也较高,最高达到了 1369 HV,最低硬度也维持在1200 HV 左右;熔覆层 的硬度比表面要低很多,在800~1000 HV 之间;再往 下就是熔覆层的稀释区,由于基体中元素的熔入,这 个区域的硬度比熔覆层的有很大的降低,只有400 HV 左右。对涂层表面进行纳米压痕的测试,加载一卸载 曲线如图 6 所示,其结果如表 2 所列。图 6 中照片为 涂层中压痕在扫描电镜下的形貌图,在压头的周围没 2850

表2 涂层纳米压痕试验结果

Table 2 Nano-indentation results for coating

Maximum press depth/nm	Contact depth/nm	Elastic modulus/GPa	Microhardness, HV	Displacement after upload/nm
570.97	469.01	288.60	1 342.2	377.81



图5 涂层厚度方向上的显微硬度分布

Fig.5 Microhardness distribution of coating along cross section



Fig.6 Nanoindentor load—unload curves of coating

有出现裂纹,说明涂层具有良好的韧性。这是因为在 Fe₃₁Ni₃₁Si₁₈B₁₈Nb₂ 重熔层中,存在着两种组织:一种 为 Fe₂B 相,此相为脆性相,具有较高的硬度,但其韧 性较差;另一种为基体组织,包括非晶相和 Fe-Ni 组 成的面心立方固溶体,虽然非晶相塑性较差,但是与 钢中的奥氏体类似,Fe-Ni 多晶相具有很好的塑性变 形能力,在涂层变形过程中可以有效地吸收涂层的变 形功,减少涂层裂纹的产生,所以,Fe₃₁Ni₃₁Si₁₈B₁₈Nb₂ 涂层中的这种复合组织既具备较高的硬度又具备良好 的韧性^[16]。

涂层的摩擦因数一时间变化曲线及摩擦形貌分别 如图 7 和 8 所示。涂层的摩擦因数在刚开始摩擦时快 速上升,但很快就趋于平稳,但在平稳阶段之初波动 较大,15 min 后波动幅度减小,摩擦过程稳定,如图 7 所示。摩擦因数变化较为激烈的这一阶段称为磨合 阶段(此处约为 15 min),较为平稳的阶段称为稳定摩 擦阶段。开始磨合时对磨材料都有一定的粗糙度,由 于涂层表面的硬度(>1 300 HV)远远高于钢球 (GCr15,800 HV)的硬度,随着摩擦过程的进行,实 际接触面积不断增加,导致摩擦因数的急剧增加。但 钢球表面的微凸粗糙峰会被迁移、剪断而出现微抛光 的效果,摩擦因数开始下降。当对磨表面的微区抛光 达到最大限度且实际接触面积达到动态平衡时,摩擦 因数趋于稳定。涂层的平均摩擦因数为 0.275。

涂层的摩擦形貌如图 8 所示,表面有轻微的犁沟 和粘着,说明涂层的主要磨损形式是磨粒磨损和粘着 磨损。本研究中制备的非晶纳米晶复合涂层中以硬质



图 7 涂层的摩擦因数—时间曲线 Fig.7 Friction coefficient—time curve of coating



图 8 涂层的磨擦形貌

Fig.8 Friction morphology of coating

第21卷第11期

相和非晶相为主,其具备较高的硬度和弹性模量,接触时会产生很高的弹性应力,当应力去除后,这些弹性应力能使粘着结合分开,所以涂层在磨合阶段的粘着磨损较小。涂层的硬度和强度越高,塑性变形的抵抗能力越强,越不容易发生粘着磨损,摩擦因数也就越低,因此,制备的高硬度和高强度 Fe 基非晶纳米晶复合涂层具有良好的摩擦磨损性能。

3 结论

1) 用同步送粉激光熔覆+激光快速重熔制备了Fe 基非晶纳米晶复合涂层,获得的涂层表面无缺陷,与 基体润湿良好。

2) 涂层的组织由表面至低碳钢基体分为非晶纳 米晶复合区、熔覆层和基体。复合区中为黑色相在灰 白色基体上弥散分布,结合 XRD、SEM 和 TEM 分析 可知,黑色相为 Fe₂B,而灰色相是非晶相和 γ-(Fe, Ni)纳米多晶相的混合相。

3)涂层表面由于非晶含量较高,硬度也最高,达 到了1369 HV;涂层的摩擦因数在开始摩擦时快速上 升,但很快就趋于平稳;在平稳阶段之初波动较大, 15 min 后,波动幅度减小,摩擦过程稳定,涂层的平 均摩擦因数为0.275;涂层的主要磨损形式是磨粒磨 损和粘着磨损。

REFERENCES

- FORNELL J, GONZÁLEZ S, ROSSINYOL E. Enhanced mechanical properties due to structural changes induced by devitrification in Fe-Co-B-Si-Nb bulk metallic glass[J]. Acta Materialia, 2010, 58(19): 6256–6266.
- [2] JUNG H Y, YI S. Enhanced glass forming ability and soft magnetic properties through an optimum Nb addition to a Fe-C-Si-B-P bulk metallic glass[J]. Intermetallics, 2010, 18(10): 1936–1940.
- [3] GUO S F, LI N, ZHANG C, LIU L. Enhancement of plasticity of Fe-based bulk metallic glass by Ni substitution for Fe[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(S1): S78–S81.
- [4] TERAJIMA T, TAKEUCHI F, NAKATA K. Composite coating containing WC/12Co cermet and Fe-based metallic glass deposited by high-velocity oxygen fuel spraying[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 504(S1): S288–S291.
- [5] TORRENS-SERRA J, BRUNA P, RODRIGUEZVIEJO J. Effect of minor additions on the glass forming ability and magnetic properties of Fe-Nb-B based metallic glasses[J]. Intermetallics, 2010, 18(5): 773–780.

- [6] SALAHINEJAD E, AMINI R, MARASI M. The effect of nitrogen on the glass-forming ability and micro-hardness of Fe-Cr-Mn-N amorphous alloys prepared by mechanical alloying[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 118(1): 71-75.
- [7] JANG J C, JIAN S R, LI T H. Structural and mechanical characterizations of ductile Fe particles-reinforced Mg-based bulk metallic glass composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485(1/2): 290–294.
- [8] 钟敏霖,刘文今,任家烈,姚可夫,刘志刚,张红军.FeCSiB
 合金连续激光非晶化的研究[J].金属热处理学报,1998,19(1):
 42-47.

ZHONG Min-lin, LIU Wen-jin, REN Jia-lie, YAO Ke-fu, LIU Zhi-gang, ZHANG Hong-jun. Laser glazing of Fe-C-Si-B alloy and forming condition of metallic glasses[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 1998, 19(1): 42–47.

- [9] 朱庆军. Fe 基非晶-纳米晶激光熔覆涂层研究[D]. 济南:山东 大学, 2008. ZHU Qin-jun. The composite coating with amorphous and nanocrystalline fabricated by laser cladding[D]. Jinan: Shandong University, 2008.
- [10] WONG T T, LIANG G Y. Formation and crystallization of amorphous structure in the laser-cladding plasma-sprayed coating of Al-Si alloy [J]. Materials Characterization, 1997, 38(1): 85–89.
- [11] WU X L, HONG Y S. Fe-based thick amorphous-alloy coating by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 141: 141–144.
- [12] LU Z P, LIU C T. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 3965–3974.
- [13] LI F S, SHEN B L, MAKINO A, INOUE A. Excellent softmagnetic properties of (Fe, Co)-Mo-(P, C, B, Si) bulk glassy alloys with ductile deformation behavior[J]. Appl Phys Lett, 2007, 91: 234101.
- [14] INOUE A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference [J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817–2829.
- [15] 斯松华,何宜柱,袁晓敏.激光熔覆含 B₄C_p,SiC_p钻基合金涂 层的组织与耐磨性能[J].中国有色金属学报,2003,13(2): 454-459.

SI Song-hua, HE Yi-zhu, YUAN Xiao-min. Microstructure and wear-resistance of laser clad Co-based alloy coatings with B_4C_p and $SiC_p[J]$. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 454–459.

[16] 程江波.面向再制造的高速电弧喷涂铁基非晶纳米晶涂层制 备与表征[D]. 上海:上海交通大学,2010.

CHENG Jiang-bo. Synthesis and characterization of wire arc sprayed Fe-Based amorphous/nanocrystalline coatings for remanufacturing [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2010.