

文章编号: 1001-3806(2010)03-0306-03

激光熔覆 $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ 非晶合金涂层组织与性能研究

李刚, 贾孟东, 刘丽, 侯俊英

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要: 为了研究预置激光熔覆在 45# 钢制备 Ni 基非晶合金涂层, 采用非晶形成能力三判据原则及非晶成分团簇线定律法则, 选取常规非晶合金制备方法中具有较强非晶形成能力的 $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ 合金成分, 并对不同输出功率下得到的熔覆层微观组织和力学及腐蚀性能进行了理论分析和结果验证, 取得了涂层的显微硬度、耐磨性、耐盐性的数据。结果表明, 激光熔覆 $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ 涂层中除含有非晶相外还含有 Ni_3Zr , Ni_3Ta , Ni_7Zr_2 等晶化相。相比 45# 钢, 非晶合金涂层在力学和腐蚀性能上都有较大提高。当激光功率为 3300W 时, 熔覆层表层显微硬度值最大为 1496.4HK, 表面磨损率为 $0.778\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}$; 涂层由于非晶相的存在耐蚀性有明显提高, 在功率为 3000W 时, 试样单位面积增重量为 $0.0026\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}$, 耐盐性最好。这为高能激光制备大面积非晶涂层提供了理论依据。

关键词: 激光技术; 非晶复合涂层; 微观组织; 力学性能; 腐蚀性能

中图分类号: TG156.99 **文献标识码:** A **doi:**10.3969/j.issn.1001-3806.2010.03.006

Study on microstructure and performance of laser cladding $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ amorphous alloy coating

LI Gang, JIA Meng-dong, LIU li, HOU Jun-ying

(Department of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: In order to prepare Ni-based amorphous alloy coating on the surface of 45# steel substrate by means of pre-laser cladding method, using the principle of the three clusters and the amorphous line of the law of composition rules, choosing $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ alloying powder which has a great glass-forming ability in conventional preparation methods of amorphous alloys, the microstructure, mechanical and corrosion performance of the laser cladding coating were analyzed and tested in experiments under the conditions of different laser power. The micro-hardness, wear resistance, salt spray data were obtained. The results showed that: the laser cladding $\text{Ni}_{42}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ amorphous composite coating included amorphous and Ni_3Zr , Ni_3Ta , Ni_7Zr_2 phase crystallization. Compared with 45# steel, the mechanical and corrosion performance of the amorphous alloy coating were improved greatly. When the laser power was 3300W, the micro-hardness of coating surface reached up to 1496.4HK; The superficial rate of wear was $0.778\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}$; The corrosion resistance of the coating was improved due to the existence of amorphous. When the laser power was 3000W, the increased unit area weight of the test specimen was $0.0026\text{g}\cdot\text{mm}^{-2}$, and the salt endurance was best. The results provide the theoretical base for large area amorphous composite coating used in high energy lasers.

Key words: laser technique; amorphous composite coating; microstructure; mechanical properties; corrosion

引言

随着现代工业的发展,对机械产品零件表面性能的要求越来越高,复合材料与单相材料相比由于具有更高的硬度、强度以及良好的耐腐蚀性^[1-3],在航空航天、机械、电子、化工等领域得到广泛应用。非晶态材料是指原子排列长程无序、短程有序的结构,仅在几个

晶格常数范围内短程有序、结构上没有晶界与堆垛层错等缺陷的物质。非晶态材料因其内在性质而具有强韧兼备的力学性能、高电阻、低温度系数的电学性能、高导磁、低铁损的软磁性能和耐强酸、耐强碱腐蚀的化学性能^[4]。因此,在普通金属材料表面制备非晶合金涂层,可以明显改善材料的表面性能,延长产品的使用寿命^[5-6]。激光熔覆技术是目前研究制备非晶涂层的主要方法之一,由于激光熔覆是局部表层的快速熔凝,对基体的热影响小,热变形量小,结合强度高,能够在很短的时间内将覆层材料熔化或者半熔化^[7]。激光辐射的能量来不及扩散到远距离,基体材料熔化很少,从而保证了覆层材料低稀释率。

作者选择了采用常规非晶合金制备方法中具有极

基金项目:辽宁省教育厅基金资助项目(2008297)

作者简介:李刚(1969-),男,教授,主要研究方向为载能束材料表面强化。

E-mail:839278630@qq.com

收稿日期:2009-08-03;收到修改稿日期:2009-09-18

大玻璃形成能力^[8]的 Ni₄₂Zr₃₀Ta₂₈ 体系作为涂层合金系。通过粉末预置法^[9],研究了在 45# 钢基体上激光熔覆 Ni-Zr-Ta 非晶涂层,并对该涂层进行微观组织及显微硬度、腐蚀性能表征,为高能激光制备大面积非晶涂层提供理论依据。

1 实验设备及方法

1.1 实验材料

基体试样采用 45# 钢,合金粉末根据非晶形成能力三判据原则及非晶成分团簇定律法则^[6],选用常规非晶合金制备方法中具有极大玻璃形成能力的 Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅Al₅ 混合合金粉末,各粉末的纯度均为 99.999%,粒度 320 目。

1.2 实验方法

(1)激光熔覆:按质量分数计算称量合金粉末并用有机溶剂充分混合均匀,采用预置法置于基材表面,铺粉厚度为 1.0mm,选用 DL-HL-T5000B 型 5kW 横流 CO₂ 激光器进行激光熔覆,设定激光束扫描速率为 2mm/s,激光输出功率为 2700W, 3000W, 3300W, 3600W, 3900W。

(2)X 射线衍射图(X-ray diffraction, XRD)物相分析:利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪测出熔覆层 XRD 曲线,对熔覆层进行物相分析(参量:Cu 靶 K 线,加速电压 40kV,电流 30mA,扫描速率 0.02°/s,扫描范围 20°~100°)。

(3)显微组织分析:采用 SSX-550 型扫描电子显微镜对试样横截面进行微观组织观察,分析熔覆层组织形貌。

(4)涂层显微硬度测试:采用 DMH-2LS 型显微硬度计测量熔覆层的努氏硬度,载荷为 10g,加载时间 15s,平行测试 3 点,取平均值作为该点硬度值。

(5)磨粒磨损测试:采用 ML-10 型滑动摩擦磨损机对涂层表面进行磨粒磨损测试(载荷为 1.5kg。),实验前称量试样的重量 m_1 ,实验后再次称量试样重量

m_2 。用单位面积磨损失重量计算磨损率 ε : $\varepsilon = \frac{\Delta m}{S}$ ($\Delta m = m_1 - m_2$ 为试样磨损质量; S 为试样涂层的表面积)。

(6)腐蚀性能测试:将试样除涂层部分外用环氧树脂密封,将涂层表面暴露在含有质量分数为 0.035 的食盐雾的 FDY/E-O3E 型盐雾试验机中,间歇 16h 为一个周期,3 个周期后,取出试样,计算涂层表面单位面积的增重量。

2 实验结果分析

2.1 物像分析

图 1 为激光输出功率 3000W、扫描速率 2mm/s 工

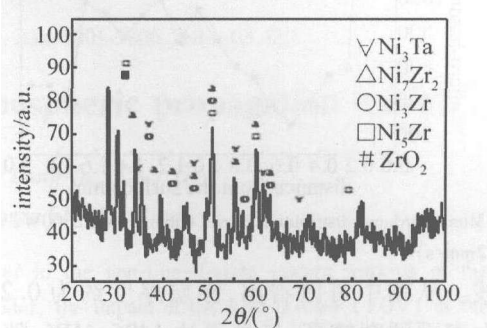


Fig. 1 XRD spectrum of laser cladding Ni-Zr-Ta coating

艺条件下熔覆层的 X 射线衍射谱线。图谱中的尖峰很多表明晶体相的存在, 2θ 在 40°~50° 范围内出现了非晶的漫散包,表明其中可能有非晶相生成,漫散射峰上也存在有尖峰,说明非晶相与晶体相是混合存在的。主要晶体相包括 Ni₃Zr, Ni₅Ta, Ni₇Zr₂ 等金属间化合物。根据分析 XRD 可知,衍射峰的宽化也可能由于晶体相晶粒过于细小有关,这是由于高能激光束的快速加热冷却所致。熔覆层中并没有出现大量的非晶相,而是生成了金属间化合物以及氧化物和 Ni 单相,主要有以下原因:(1)基体晶粒的外延生长;(2)涂层成分分数区的不均匀性;(3)虽然有氩气气氛保护,涂层合金熔池表面被少量氧化-非晶合金形成最为敏感。

2.2 微观组织分析

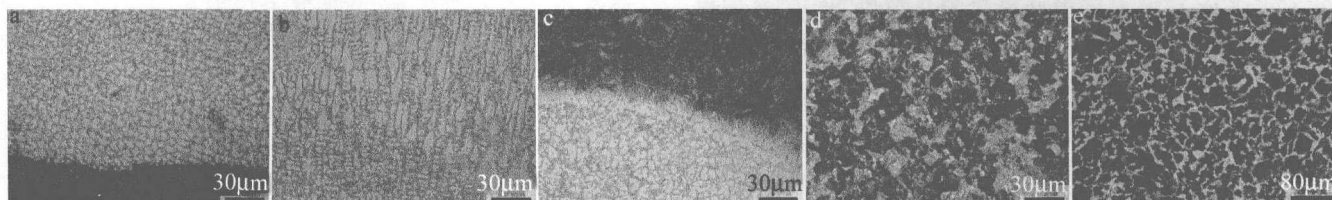


Fig. 2 Coating cross-section morphology (output power 3600W, scan speed 2mm/s)

图 2 是熔覆试样横截面的微观组织形貌。从图 2a 到图 2e 依次为表层、次表层、熔覆区与热影响区交界处、热影响区和基体。由图 2a 到图 2b 可以看出,熔化区快速凝固后由初生枝晶及枝晶间的多元共晶组织

组成。从表层到次表层依次呈现出胞状晶、树枝晶组织,在表层时,温度梯度很大而成分过冷较小,以平面晶推移方式结晶。随着凝固的继续进行,液-固界面前的温度梯度越来越小,基材温度不断升高,剩余液体的

冷却速度逐渐减慢,形核困难,胞状晶伸入液体,形成枝晶。图2c中的结合区表现为一条平直的黑亮层,黑亮层的存在,标志着涂覆层与基体达到了良好的冶金结合。图2d中的热影响区由于激光快速淬火,组织主要为细小的马氏体,残余奥氏体,其间夹杂着一些未熔的碳化物,图2e为基体组织,由铁素体和珠光体和一些未熔的碳化物所组成组成。

2.3 熔覆层的显微硬度分析

图3所示为熔覆层横截面由表及里的显微硬度分

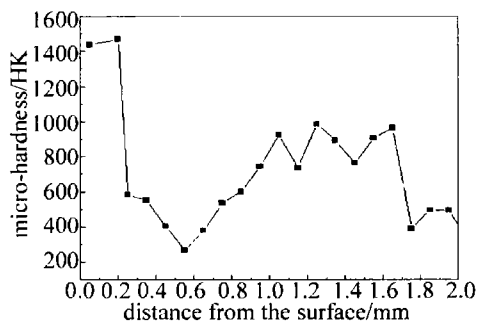


Fig. 3 Micro-hardness distribution curve (output power 3300W, scan speed 2mm/s)

布曲线。从图中可以看出,涂层厚度约为0.2mm,熔覆层上表面硬度较高,最高可达1496.4HK,随着熔覆层深度的增大,硬度值骤降,到熔覆层与热影响区的结合区硬度又有所增加,在热影响区达到800HK~1000HK,然后继续缓慢下降,基体的硬度一般在330HK左右。结合熔覆层的显微组织分析可知,在熔覆层的表面枝晶细小均匀,且枝晶间的硬质相成规则的几何形状致密的分布在表层,又因为存在白色非晶相,从而大大地提高了熔覆层表层的强度和显微硬度;而靠近结合区部分,出现了胞状晶,为胞状晶和树枝晶共存区,且较为粗大,所以显微硬度大幅度下降;在热影响区由于基体吸收熔池热量后完成快速淬火,形成细小针状马氏体,从而硬度有个提高过程。

2.4 耐磨性能分析

图4所示为基体和不同功率下涂层相对耐磨性的柱状图。图中可见,激光熔覆非晶复合涂层其磨损率相比基体都有较大幅度降低。其中当功率为3300W

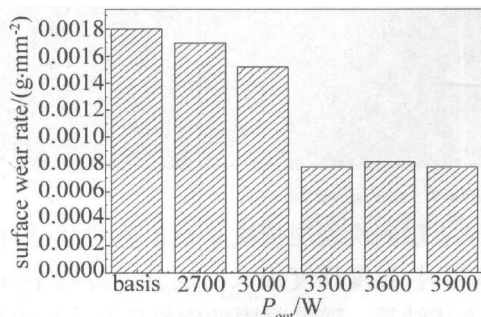


Fig. 4 The wear resistance of different laser cladding coatings

时,表面磨损率达到最低,为 $0.778 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$,只为基体的 $2/5$,耐磨性最好。这是因为在该功率下,熔覆层中的晶粒主要为枝状晶和胞晶,并且含有非晶相以及纳米晶相,主要的晶体相金属间化合物包括 Ni_7Zr_2 , Ni_3Zr , Ni_5Zr , Ni_3Ta 。其中晶体相在磨粒磨损的过程中,会有颗粒脱落,但非晶相因其具有良好的粘滞性,在磨粒磨损的过程中,阻碍磨粒的运动,从而使得熔覆层的耐磨性大大增加。

2.5 耐盐性实验分析

图5为不同输出功率、扫描速率2mm/s工艺下,

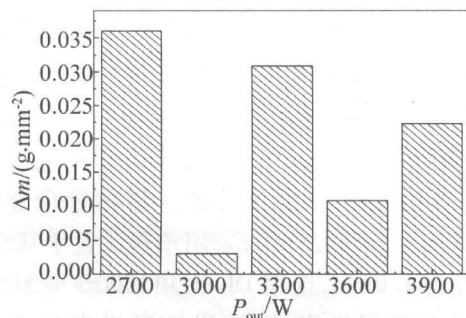


Fig. 5 Salt spray test case weight per unit area column

熔覆层表面耐盐性能测试柱形图。从图中可知,当激光功率为3000W时,试样单位面积增重量为 $0.0026 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$,说明其耐盐性很好,不易被 Cl^- 侵蚀,随着激光功率的增加,熔覆层的增重也升高,在激光功率为2700W时熔覆层增重最多,说明此时熔覆层的耐蚀性最差。由上述物相分析可知在3000W时有较多的金属间化合物 Ni_3Zr 和 Ni_7Zr_2 ,增强了合金的耐盐性。

3 结论

采用预置激光熔覆法在45#钢基体表面制备Ni基非晶合金涂层。对涂层进行组织结构及硬度、腐蚀性测试。

(1)涂层与基体结合方式为冶金结合,涂层物相包含非晶相和 Ni_3Zr , Ni_5Ta , Ni_7Zr_2 等晶化相。说明在粉末熔化与凝固的过程中,出现了成分的偏析。显微组织是胞状晶与树枝晶共存。

(2)由于涂层中非晶相及高硬质晶体相得存在,使涂层硬度达到1496.4HK,热影响区由于激光快速淬火,显微硬度值也有所提高,硬度大约为800HK。

(3)熔覆层耐磨性都优于基体,激光输出功率为3300W时,表面磨损率最小为 $0.778 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$;制备的复合涂层耐磨性最好。

(4)由于非晶相的存在,大大提高了涂层耐腐蚀性能,激光功率为3000W时,试样单位面积增重量为 $0.0026 \text{ g} \cdot \text{mm}^{-2}$,说明其耐盐性最好,不易被 Cl^- 侵蚀。

(下转第338页)

比随累积脉冲数 N 的关系,从图中曲线可见,850m 目标回波经视频累积后,信噪比随累积次数的变化关系与 540m 远目标激光回波经视频累积后的信噪比变化规律相一致。

4 结论

以噪声的统计特性为基础,讨论了多脉冲视频累积提高激光回波探测信噪比的基本原理,并通过数值仿真和实验两种途径,验证了多脉冲视频累积处理可提高探测信噪比 \sqrt{N} 倍(N 为视频累积次数)这一结论。结果表明:当脉冲累积数 N 较小时,通过多脉冲视频累积可以提高激光回波探测的信噪比 \sqrt{N} 倍,与理论结论一致;但是当脉冲累积数 N 大于一定值之后,由于系统带宽、A/D 转换精度和采样率等因素的影响,使得信噪比随累积脉冲数的变化明显偏离了 \sqrt{N} 的指数规律。该研究为进一步通过多脉冲视频累积探测改善激光回波探测的信噪比,实现强噪声背景下的弱信号检测提供了理论和实验基础,为提高半导体激光测距系统的探测能力有着直接的指导意义。

参考文献

[1] LIU F. Development and application of the pulsed LD rangefinder

[J]. Infrared and Laser Engineering, 2003, 32(2): 118-122 (in Chinese).

- [2] ZHANG L, QIN Sh Q, WANG Sh Sh, *et al.* Mini LD laser rangefinder used in intelligent vehicles[J]. Laser Technology, 2005, 29(2): 130-131 (in Chinese).
- [3] LÜ Ch F, DU Zh Ch. Chassis positioning system based on the laser radar survey technology [J]. Laser Technology, 2007, 31(6): 596-599 (in Chinese).
- [4] MARCUM J. A statistical theory of target detection by pulsed radar [J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1960, 6(2): 59-267.
- [5] WANG Ch Y, XIE J, BIAN B M, *et al.* Optimum signal threshold ratio for improving the ranging accuracy of lidar [J]. Laser Technology, 2007, 31(4): 401-411 (in Chinese).
- [6] ZHANG H W, LI S S, GENG L. Digital signal detection and simulating of laser weak echo based on low SNR [J]. Laser & Infrared, 2007, 37(3): 211-213 (in Chinese).
- [7] HARRINGTON J V, ROGERS T F. Signal-to-noise improvement through integration in a storage tube [J]. Proceedings of The Institute of Radio Engineers (IRE), 1950, 38(10): 1197-1203.
- [8] SCHELL J A, LACHS G. Detection statistics for a pulsed laser radar [J]. IEEE Transactions on Aerospace and Electronic Systems, 1971, AES7(6): 1207-1211.
- [9] ROBERT N M, ANTHONY D W. Detection of signals in noise [M]. 2nd ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2006: 78-127 (in Chinese).
- [10] TAN X Y. Research on ranging equation for laser radar [J]. Electronics Optics & Control, 2001, 81(1): 12-18 (in Chinese).

(上接第 308 页)

参考文献

- [1] TOYSERKANI E, KHAJEPOUR A, CORBIN S. Laser cladding [M]. Boca Raton, USA: CRC Press, 2005: 1-22.
- [2] YANG S Q, MENG Q W, GENG L, *et al.* Wear resistance of laser cladding coating onto titanium alloy substrate [J]. Laser Technology, 2007, 31(5): 17-26 (in Chinese).
- [3] INOUE A, TAKEUCHI A. Special issue on materials science of bulk metallic glasses [J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 27-45.
- [4] YU P, KIKIN A A, MEDVEDEV A, *et al.* Effect of pulsed laser quenching on the mechanical properties of structural steels in high-rate deformation [J]. Physics and Chemistry of Materials Treatment, 1990, 24(6): 582-583 (in Chinese).
- [5] INOUE A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys [J]. Acta Material, 2000, 48(1): 279-280.
- [6] ZHU B L, HU M L, CHEN L, *et al.* Research status of cracking in laser cladding layer [J]. Heat Treatment of Metals, 2000, 7(1): 1-4 (in Chinese).
- [7] TIAN Y S, CHEN C Z, WANG D Y, *et al.* Analysis of the growth mechanism of TiC crystal and the mechanical properties of the laser alloyed layer on the surface of pure titanium [J]. Laser Technology, 2005, 29(4): 12-13 (in Chinese).
- [8] FU Y H, YE Y X, ZHANG Y K, *et al.* Study on the technology of laser honing applied in machining the cylinder bore of engine [J]. Laser Technology, 2002, 26(5): 379-381 (in Chinese).
- [9] FENG Zh G, HAN Zh F, ZOU Zh R. Study on crack in laser cladding layer of nodulated cast iron [J]. Transactions of Metal Heat Treatment, 1995, 16(1): 32-34 (in Chinese).