

文章编号: 1001-3806(2011)02-0185-04

激光熔覆 Ni-Zr-Nb-Al 非晶复合涂层组织结构及性能研究

李刚, 刘丽, 侯俊英, 水东莉, 陈永君, 唐海鹏

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘要: 为了制备 Ni 基非晶涂层, 采用激光熔覆方法在 45[#] 钢基体上制备 Ni_{60.5}Zr_{19.63}Nb_{18.07}Al_{1.8} 非晶复合涂层, 分析了涂层显微组织及物相, 测得了表征力学及耐蚀性能的实验数据。结果表明, 涂层中存在大量呈树枝状和胞状的晶体相, 由 X 射线衍射分析可知, 涂层中出现了非晶及 NiZr₂, Ni₈Nb, Al₂O₃ 和 Fe-Ni 金属间化合物等物相; 当功率为 3600W 时, 涂层中白色非晶相含量最多, 且组织最为细小; 功率为 3000W 时, 涂层最高硬度在最表面, 达到 2399.9HK, 表面耐磨失重为 0.5921mg·mm⁻²; 涂层耐蚀性能在功率为 3600W 时最佳, 致钝电流密度最小为 3.05mA/m², 钝化区间最宽为 1170mV。由新判据设计的 Ni_{60.5}Zr_{19.63}Nb_{18.07}Al_{1.8} 成分具有较强非晶形成能力。

关键词: 激光技术; 激光熔覆; 非晶; 显微组织; 性能

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.02.012

Study on microstructure and performance of laser cladding Ni-Zr-Nb-Al amorphous composite coating

LI Gang, LIU Li, HOU Jun-ying, SHUI Dong-li, CHEN Yong-jun, TANG Hai-peng

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

Abstract: In order to prepare Ni-based amorphous coatings, Ni_{60.5}Zr_{19.63}Nb_{18.07}Al_{1.8} amorphous composite coating was prepared on 45[#] steel substrate by means of laser cladding. Then the microstructure and phase of the coating were analyzed and the parameters characterizing the mechanical and corrosion resistance were measured. The results show that a great deal of dendritic and cystiform crystal phases exist in the coating. X-ray diffraction analysis reveals that amorphous, intermetallic compound such as NiZr₂, Ni₈Nb, Al₂O₃ and Fe-Ni, and some other phases present in the coating. Content of white amorphous phase is up to maximum at the power of 3600W, and microstructure is most fine; hardness reaches maximum at the power of 3000W and can be up to 2399.9HK at topmost surface, while surface wear weight loss is 0.5921mg·mm⁻²; coating corrosion resistance is the best at the power of 3600W. The minimum obtuse current density is 3.05mA/m², and passive potential widest range is 1170mV; Ni_{60.5}Zr_{19.63}Nb_{18.07}Al_{1.8} designed according to the new criterion has strong glass forming ability.

Key words: laser technique; laser cladding; amorphous; microstructure; performance

引言

激光熔覆具有快速加热、快速冷却的工艺特点^[1-4], 如果能利用激光熔覆得到非晶合金涂层, 将会带来很高的理论及实际应用价值。Ni 基非晶合金因热稳定性高、成本低廉, 而在耐腐蚀、耐磨损涂层领域得到越来越多的应用^[5]。关于非晶成分设计, CHEN^[6-7] 等人建立了确定具有大的玻璃形成能力和热稳定性的非晶合金成分的新判据: 具有相对大的玻璃形成能力和热稳定性

的合金成分点应位于等电子浓度面和等原子尺寸面的交线附近。作者利用该设计原则, 将晶化温度 $\Delta T_x = 54K$, 玻璃转变温度 $T_g/T_1 = 0.615$ (其中, T_1 为液相线温度, 表征玻璃形成能力的新指标), $\gamma = 0.405^{[8]}$ ($\Delta T_x, T_g/T_1, \gamma$ 为表征合金玻璃形成能力的判据) 的 Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅Al₅^[9] 作为已知非晶成分, 于是得到 Ni₆₀Zr₂₀Nb₁₅Al₅ 合金的电子浓度 $e/a = 1.3$, 平均原子尺寸 $R_a = 0.13635nm$, 将 Nb 元素来替代 Al 元素, 利用等原子浓度面和等原子尺寸面判据获得 Ni_{60.5}Zr_{19.63}Nb_{18.07}Al_{1.8} 合金成分。所以, 作者将 Ni_{60.5}Zr_{19.63}Nb_{18.07}Al_{1.8} 合金成分在 45[#] 钢表面预置, 然后用高能激光束进行熔覆扫描, 以期获得在基体表面制备高性能非晶涂层。

1 实验设备及方法

激光加工机选用 DL-HL-T5000B 型横流 CO₂ 激光

基金项目: 辽宁省教育厅高等学校科研计划资助项目 (2008297)

作者简介: 李刚 (1969-), 男, 教授, 博士, 主要从事高能束表面改性的研究。

E-mail: stars2387@vip.sina.com

收稿日期: 2010-05-31; 收到修改稿日期: 2010-06-07

器,光斑直径 $D = 5\text{mm}$,扫描速率 $v = 2\text{mm/s}$,输出功率 P 为 $3300\text{W} \sim 4200\text{W}$ 。

基体为 45# 钢,正火态;熔覆合金粉末其成分、粒度、纯度如表 1 所示。预涂覆 1.8mm 。

Table 1 $\text{Ni}_{60.5}\text{Zr}_{19.63}\text{Nb}_{18.07}\text{Al}_{1.8}$ powder composition

composition	particle size/mesh	purity/%	atomic ratio
Ni	200	99.5	60.5
Zr	300	92	19.63
Nb	-100	99.9	18.07
Al	100 ~ 200	99	1.8

利用 XRD-6000 衍射仪对涂层进行物相结构分析;SSX-550 型扫描电子显微镜观察涂层组织形貌;用 LEICA MEF4A 型金相显微镜观察涂层的显微组织;用 DMH-2LS 型显微硬度计对涂层进行显微硬度测试,载荷重量为 10g ,加载时间为 15s ;采用 ZF-3 恒电位仪在 H_2SO_4 浓度为 0.5mol/L 的溶液中测试涂层阳极极化曲线;采用 ML-10 型滑动摩擦磨损机进行涂层磨损试验,并利用下式磨损失重计算磨损率 ε :

$$\varepsilon = \frac{\Delta m}{S} \quad (1)$$

式中, Δm 为磨损实验前后试样失去的重量 (mg); S 为试样的接触面积 (mm^2)。

2 实验结果及分析

2.1 X 射线衍射分析

图 1 是功率为 3900W 时涂层的 X 射线衍射

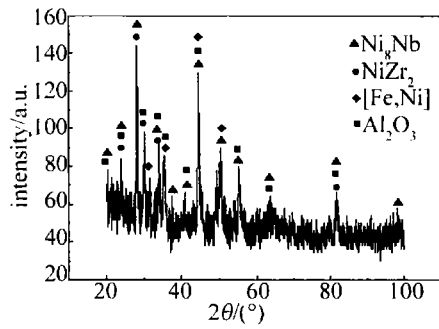


Fig. 1 Laser cladding layer by means of X-ray diffraction analysis

(X-ray diffraction, XRD) 谱线。可知, $58^\circ \sim 70^\circ$ 出现了表征非晶相的漫散射包,也出现了大量表征晶体相的尖锐衍射峰,物相标定可知为 NiZr_2 , Ni_8Nb , Al_2O_3 和 Fe-Ni 金属间化合物。可见涂层中除了非晶相外,存在有大量晶体相。出现晶体相的原因是:(1) 由于合金粉末成分的局部不均匀,偏离了非晶设计成分,导致非晶形成能力降低,形成大量晶体相;(2) 熔池凝固是从底部开始,凝固是以 45# 钢为界面,从而把该界面作为非均匀形核的质点,然后进行外延生长,促进了纳米晶的形成,此过程一旦在微区形成晶化相,又将为相邻区域熔体提供非均匀形核条件,这就降低了相邻区域的玻璃形成能力;(3) 由于不可避免的氧化现象,大大降低了涂层非晶形成能力。

2.2 熔覆试样横截面显微组织

2.2.1 典型试样组织形貌 图 2 是功率为 3300W 时

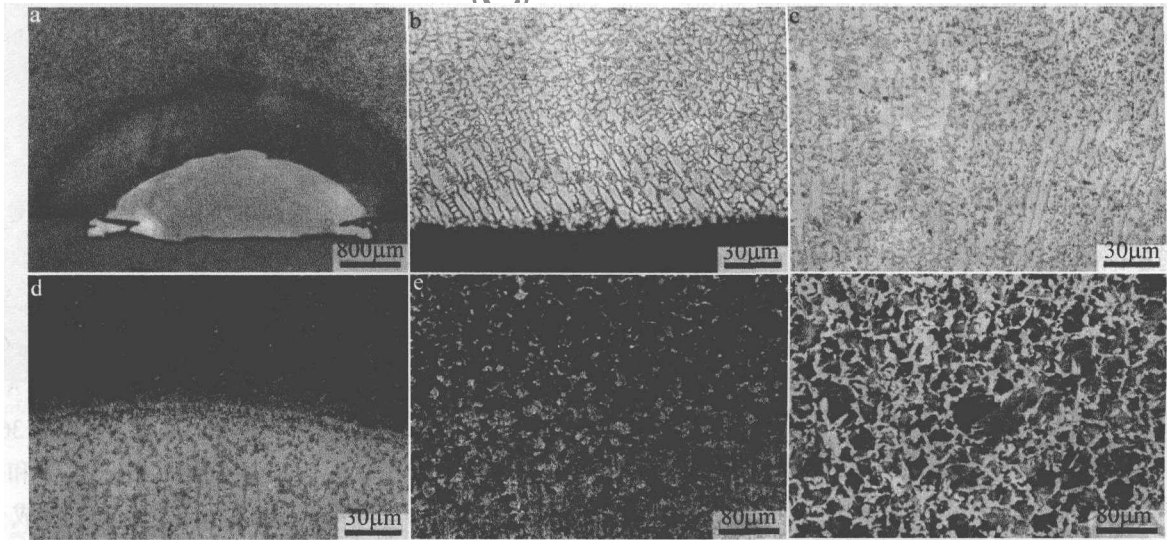


Fig. 2 Laser cladding microstructure under the SEM specimen

a—macroscopic patter b—surface of the coating c—subsurface of the coating d—coating and heat affected zone e—heat affected zone(lower) and substrate(upper) f—substrate

金相显微镜下涂层横截面显微组织。由图 2a 可见,改性层由涂层、结合区、热影响区和基体 4 部分组成,涂层厚度为 1.6mm 。由图 2b 可见,涂层表层为细小枝晶,枝晶生长沿最大热流方向。由图 2c 可见,涂层中

部由于合金熔体对流作用的干扰,晶体生长失去了明显的方向性,出现了胞状晶与树枝晶的共存区,存在白色非晶相。由图 2d 可见,激光束辐照在合金粉末上时,会在基体表面形成熔池,当激光束扫过后,凝固会

从熔池底部开始,当激光束移开的一瞬间,熔池底部于基体间存在很大的温度梯度 G ,凝固速率 $R \rightarrow 0$, G/R 趋于无穷大,晶体以平面状界面的方式外延生长,形成平面晶。在液体凝固一部分后与基体形成良好的冶金结合,呈现出交错晶粒,这种结构能起到缓解应力和提高界面结合强度的作用;这种复杂的组织具有较强的耐磨性能和抗腐蚀性能,而白色相明显减少,这与基体成分的稀释,而使该区成分偏离非晶成分有关;而热影响区一侧则出现了平行板条组织和取向规则、交叉均匀分布的针状组织,由于激光束在辐照时,热影响区的温度升高,发生相变,靠近熔池的区域加热到奥氏体组

织,快速冷却后转变为马氏体加残余奥氏体。由图 2e 可见,靠近基体的区域温度达到了铁素体加奥氏体的两相区,而后的快速冷却过程中,奥氏体转变为马氏体,达到室温的组织为铁素体、马氏体加未熔碳化物。由图 2f 可见,这一过程的温度还未达到基体的相变点,基体的组织仍为 45# 钢的原始组织铁素体加珠光体。

2.2.2 不同功率下涂层组织形貌 在功率为 2700W, 3600W, 4200W 时进行涂层横断面扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 分析,得到显微组织形貌如图 3 所示。

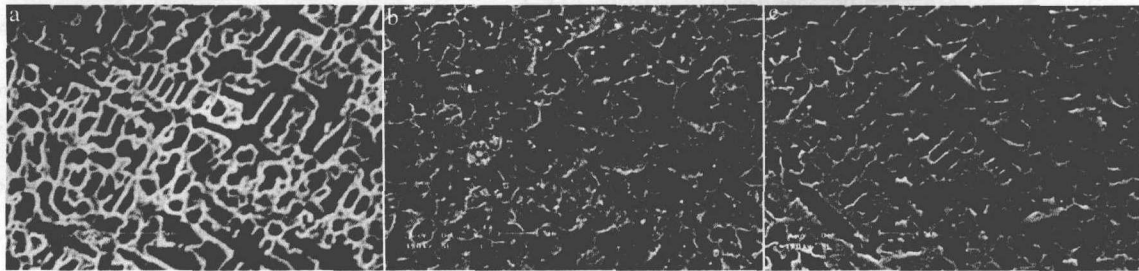


Fig. 3 Laser output power under different preparation of SEM images of the coating
a—2700W b—3600W c—4200W

由图 3 可知,涂层中均出现低衬度相,经硝酸酒精腐蚀无明显组织形貌特征,由图 1 的 XRD 分析可知,涂层中存在非晶相,判断该区存在有非晶。在输出功率为 3600W 时得到的非晶相最多,而 2700W 时只有少许低衬度非晶相,且组织较为粗大。可见,非晶相的生成与激光输出功率的大小有关。因为功率过小,导致合金层成分来不及均匀化甚至于部分高熔点粉末没有完全融化就开始凝固,不利于非晶相的形成;功率过高,导致熔池过热、基体熔化多、稀释率加大时合金系偏离共晶成分,同样不利于非晶相的形成。

2.3 涂层摩擦性能

对不同功率参量涂层进行磨粒磨损试验,计算得到的磨损率 ϵ 如图 4 所示。

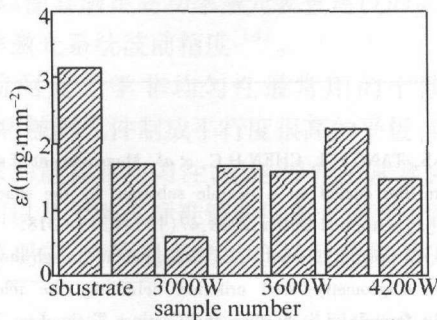


Fig. 4 The wear resistance of different coatings

由图 4 可以看出,不同扫描功率下涂层磨损率 ϵ 都小于基体,可见,涂层的耐磨性都优于基体。涂层的磨损率 ϵ 随功率增加,在 3000W 时具有极小值,为 $0.5921 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。可见,涂层耐磨性能并不是与功率

的大小成正比,在 2700W ~ 4200W 范围内大致是呈现先增大后减小的趋势,功率过小会使高熔点粉末没有完全融化即开始凝固,功率过大会增大基体对涂层的稀释率,损害涂层的固有性能。由此可见,功率过大过小都会降低涂层的耐磨性能。

2.4 激光熔覆试样的硬度分布

图 5 所示为不同功率涂层横截面显微硬度分布。

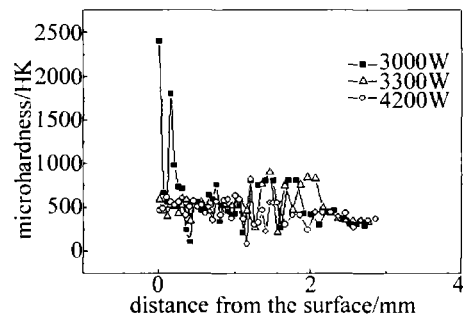


Fig. 5 Microhardness distribution of cladding specimen

结合涂层的显微组织分析可知,在涂层的表面枝晶细小均匀,且枝晶间存在的 Al_2O_3 陶瓷相分布在表层,从而大大地提高了涂层表层的强度和显微硬度;而靠近结合区部分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;在热影响区出现了大量规则取向、交叉均匀分布的马氏体组织,且越靠近熔覆区组织形态越细小,从而使得热影响区的显微硬度得到了提高。

由图可见,输出功率为 3000W 时的涂层表面硬度最高,为 2399.9HK,在距表面 1.6mm(结合区)处硬度

值光束预热对基体的2次淬火作用硬度值达到800.8HK。

2.5 极化曲线的测定

采用测定不同涂层的阳极极化曲线的方法分析涂层腐蚀性能。不同功率涂层阳极极化曲线如图6所示。

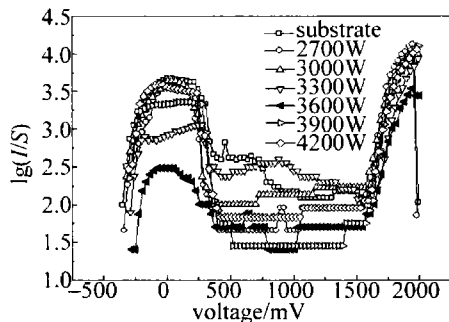


Fig. 6 The polarization curves of different coatings

由图可知:涂层都出现了较为明显的钝化现象,致钝电流密度都很小,钝化区间都很大,变化趋势基本一致,基体与其比较,基体的极化曲线与激光熔覆改性层极化曲线无明确钝化区,耐腐蚀性能都有了较大的提高。可知,输出功率为3600W的涂层致钝电流密度最小为 $3.05\text{mA}/\text{m}^2$,自腐蚀电位较高374mV,钝化区间最宽1170mV,该工艺下涂层钝化能力为最佳。

3 结论

在45#钢表面利用等原子浓度和等原子尺寸的新判据设计的 $\text{Ni}_{60.5}\text{Zr}_{19.63}\text{Nb}_{18.07}\text{Al}_{1.8}$ 成分,采用激光熔覆方法获得了非晶复合涂层,对涂层进行了微观组织及结构性能表征,得出如下结论:

(1) 涂层中除了白色非晶相外,存在有大量 NiZr_2 , Ni_8Nb , Al_2O_3 和Fe-Ni金属间化合物。激光输出功率为3600W时涂层中存在的白色非晶相较多,组织最细小。

(2) 涂层在输出功率为3000W时最表层硬度高,达到2399.9HK,其耐磨性最佳,为 $0.5921\text{mg}\cdot\text{mm}^{-2}$,

功率为3600W时制备的复合涂层耐蚀性能最佳,致钝电流密度最小为 $3.05\text{mA}/\text{m}^2$,钝化区间最宽为1170mV。

(3) 由新判据设计的 $\text{Ni}_{60.5}\text{Zr}_{19.63}\text{Nb}_{18.07}\text{Al}_{1.8}$ 成分具有较强非晶形成能力,表现在X射线图谱中是很大范围内出现了漫散射包。

参考文献

- [1] WANG W F, SUN F J, WANG M C. Study of Cu-base coating on aluminum alloy by laser cladding[J]. Laser Technology, 2008, 32(3): 240-243 (in Chinese).
- [2] SUN R L, YANG X J. Microstructure of TiC and C-NiCrBSi laser clad layers on Ti-6Al-4V alloy substrate[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 25(2): 93-96 (in Chinese).
- [3] GONG Y P, LU W Y, YUAN X M. Microstructure and properties of TiB_2 reinforced Co-based alloy coating by laser cladding[J]. Laser Technology, 2008, 32(2): 122-124 (in Chinese).
- [4] WANG C Sh, GAO Y L, PANG H J, et al. Composition design and laser cladding of Cu-Zr-Al amorphous alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(s1): 16-18 (in Chinese).
- [5] DAI J B, LI J Sh, KOU H Ch. Crystallization kinetics of $\text{Ni}_{59}\text{Zr}_{16}\text{Ti}_{13}\text{Si}_3\text{Sn}_2\text{Nb}$ amorphous alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 626-629 (in Chinese).
- [6] CHEN W R, WANG Y M, QIANG J B. The electron concentration-constant and atomic size-constant criterion in Zr-based bulk metallic glasses[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2002, 16(2): 219-224 (in Chinese).
- [7] CHEN W R, WANG Y M, QIANG J B, et al. Composition design and microstructure characterization of Zr-Al-Ni-Cu bulk amorphous alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 421-426 (in Chinese).
- [8] HE Z Q, WANG X L, QUAN B Y. Development in composition design criteria and characterizing of glass forming ability for bulk amorphous alloys[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(1): 28-32 (in Chinese).
- [9] QIANG J B, ZHANG W, INOUE A. Effects of Al and Ti additions on the thermal stability, glass-forming ability and mechanical properties of $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ glassy alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2008, B148(1/3): 114-118.
- [11] LING X L, LI Sh H, ZHOU M, et al. Annealing effect on the laser-induced damage resistance of ZrO_2 films in vacuum[J]. Applied Optics, 2009, 48(29): 5459-5463.
- [12] YOON S G, KIM Y T, KIM H K. Comparison of residual stress and optical properties in Ta_2O_5 thin films deposited by single and dual ion beam sputtering[J]. Materials Science and Engineering, 2005, B118(1/3): 234-237.
- [13] LEE K S, TANG C J, CHEN H C, et al. Measurement of stress in aluminum film coated on a flexible substrate by the shadow moire method[J]. Applied Optics, 2008, 47(13): C315-C318.
- [14] MÉZIN A. Coating internal stress measurement through the curvature method; a geometry-based criterion delimiting the relevance of Stoney's formula[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(18/19): 5259-5267.

(上接第184页)