

## 激光熔覆 Ni 基非晶复合涂层组织结构及性能研究

李刚, 侯俊英, 刘丽, 水东莉, 唐海鹏, 陈永君  
(辽宁工程技术大学, 阜新 123000)

**[摘要]** 在 45 钢基体表面预涂覆  $\text{Ni}_{12}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$  合金粉末, 采用 DL-HL-T5000B 型无氦横流  $\text{CO}_2$  激光器进行激光熔覆制备非晶复合涂层。利用 X 射线衍射仪、金相显微镜对熔覆层进行微观组织分析, 同时进行了硬度及摩擦性能测试。结果表明: 熔覆层组织主要由金属间化合物 ( $\text{Fe}_7\text{Ta}_3$ ,  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ ,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ta}$  等)、非晶相及纳米晶组成。当功率为 3.3 kW 时, 熔覆层硬度达到最高, 为 2 954.3HK; 磨损率最小, 为  $0.571 \text{ mg/mm}^2$ 。

**[关键词]** 激光熔覆; 45 钢; 组织; 性能

**[中图分类号]** TG174.44

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)04-0015-03

### Study on Microstructure and Properties of the Ni-based Amorphous Composite Coating Prepared by Laser Cladding

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

(Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

**[Abstract]**  $\text{Ni}_{12}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$  alloy powder was pre-coated on 45 steel surface. Amorphous composite coating was prepared with DL-HL-T5000B-type cross-flow  $\text{CO}_2$  laser helium-free. The microstructure was analyzed with XRD and metallographic microscope analysis, meanwhile the hardness and friction properties of the layers were tested. The result shows that the coating is composed of intermetallic compounds, amorphous and nanocrystals, for example,  $\text{Fe}_7\text{Ta}_3$ ,  $\text{Ni}_7\text{Zr}_2$ ,  $\text{FeNi}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Ta}$  etc. The hardness of cladding layer reaches the maximum at the power of 3.3 kW, which is 2 954.3HK, and the wear rate is the lowest, which is  $0.571 \text{ mg/mm}^2$ .

**[Key words]** laser cladding; 45 steel; microstructure; properties

激光熔覆具有对基体的热影响小、热变形量小、结合强度高等特点<sup>[1-3]</sup>, 可明显改善材料的表面性能, 激光熔覆制备非晶合金涂层具有很高的理论及实际应用价值。Yoshioka 等人在低碳钢表面激光熔覆 Ni-Cr-P-B 非晶合金<sup>[4]</sup>, 获得了非晶合金涂层; 王茂才等人在 Cu 基材表面激光熔覆 PdCuSi 合金, 发现熔覆区分为 5 层结构状态, 其中表层是厚度约为  $5 \mu\text{m}$  的非晶层<sup>[5]</sup>; 武晓雷等人在 45 钢上采用大功率激光器熔覆 Fe-Zr-Ni-Al-Si-B 合金, 获得了单相非晶涂层<sup>[6]</sup>。

镍基非晶合金体系是最早获得工业应用的非晶态合金材料<sup>[7-10]</sup>。该合金体系既不含贵金属, 也不含有毒元素, 且物理和化学性能优良。笔者在基于团簇线判据<sup>[11]</sup>基础上, 优化设计 Ni 基非晶合金成分, 获得具有较大的非晶形成能力的  $\text{Ni}_{12}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$ , 在 45 钢表面预涂覆该合金粉末, 制备非晶涂层, 以期获得优良的高

性能非晶涂层。

### 1 熔覆合金

三元非晶的结构与相关的原子团簇紧密相关, 它们在相图上形成变电子浓度线特征。变电子浓度线定义为第三组元和具有大的非晶形成能力的二元团簇成分点的连线, 该成分点通常被认为是与该二元系的共晶点相关联的成分。

Ni-Zr-Ta 是典型的大块非晶合金形成体系, 采用最新的设计, 及多组元块体非晶合金的成分判据(团簇线判据), 以 Ni-Zr 相图中深共晶点  $\text{Ni}_2\text{Zr}_3$  作为变电子浓度的起点, 在  $\text{Ni}_2\text{Zr}_3$ -Ta 变电子浓度线与等电子浓度线( $e/a=1.5$ )的交点设计出具有较大非晶形成能力的  $\text{Ni}_{12}\text{Zr}_{30}\text{Ta}_{28}$  成分点, 即图 1 上的 A 点。

**[收稿日期]** 2010-05-30; **[修回日期]** 2010-07-05

**[基金项目]** 辽宁省教育厅科技研究资助项目(2008297)

**[作者简介]** 李刚(1969-), 男, 辽宁人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要研究方向为高能量束材料表面改性。

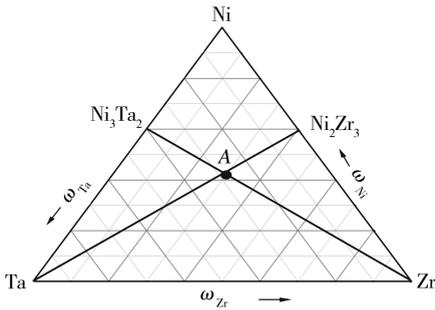


图1 Ni-Zr-Ta三元体系中的团簇线

Fig. 1 Cluster lines in Ni-Zr-Ta ternary system

## 2 试验

### 2.1 材料

试样基体选用工程机械中常用的45钢,尺寸为15 mm×15 mm×10 mm。涂覆合金粉末材料的成分、纯度、粒度见表1。将混合均匀的粉末预涂在基体表面,厚度1.8 mm。

表1 熔覆层粉末成分配比

Tab. 1 Power component ratio of laser cladding layer

合金粉末成分	Ni	Zr	Ta
质量分数/%	24.0	26.6	49.4
粒度/ $\mu\text{m}$	74	74	74
纯度/%	99.5	92.0	99.9

### 2.2 设备及方法

激光熔覆采用DL-HL-T5000B无氦横流CO<sub>2</sub>激光器,试样置于自制的充氩气保护装置中,防止在激光加工中被氧化。激光光斑直径 $\phi 5$  mm,扫描速度2 mm/s,激光功率为2.7~3.9 kW。

用XRD-6 000型X射线衍射仪对涂层进行物相分析。用LEICA MEF4A金相显微镜观察涂层的组织形貌。

采用DMH-2LS型显微硬度计测量涂层横截面硬度分布。载荷质量为10 g,加载时间为15 s,沿试样横截面每隔0.1 mm打点1次,平行测3点取平均值作为该点的显微硬度值。

采用ML-10型滑动摩擦磨损试验机测量涂层失重,计算单位面积磨损量作为该试样的磨损率。

## 3 结果与分析

### 3.1 物相分析

图2为不同激光功率所得涂层的XRD图。由图2可见,随着激光功率的变化,2 $\theta$ 在40°~50°范围内出现了表征非晶相的漫散包,同时其上叠加着较强的晶

化衍射峰,表明涂层中出现了部分非晶成分。此外,涂层中还出现了Fe<sub>7</sub>Ta<sub>3</sub>, Ni<sub>7</sub>Zr<sub>2</sub>, FeNi<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Ta等金属间化合物,并含有氧化物ZrO<sub>2</sub>,说明在熔覆过程中有氧等杂质进入,引发原始设计成分改变,导致其偏离共晶点,降低了合金非晶形成能力。

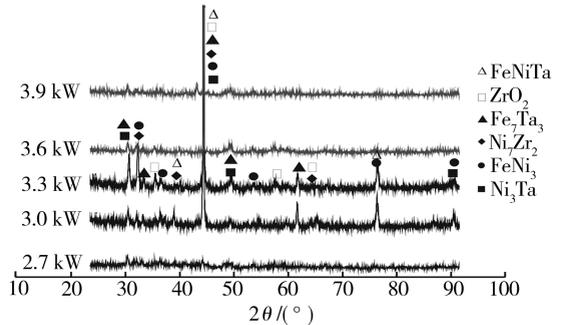


图2 不同功率所得激光熔覆层XRD分析

Fig. 2 XRD analysis of the layers under different laser power

采用3.3 kW的功率熔覆时,样品的衍射峰最小,说明在此功率下,晶化相最少,非晶相最多。功率过小,会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熔化,使涂层中非晶含量较少;而功率过高,将导致熔池过热,基体熔化多,稀释率加大,使合金体系偏离所设计的非晶成分,从而不利于非晶相的形成。同时,衍射峰宽度随功率增加而增加,根据谢乐公式:

$$\beta = \lambda / (N \cdot \cos \theta) = \lambda / (L \cdot \cos \theta) \quad (1)$$

式中: $\beta$ 为半高宽; $\lambda$ 为X射线波长; $N$ 为晶面的个数; $\theta$ 为X射线入射角; $L$ 为晶面在法线方向上的晶粒尺寸。将上式进行变形可得:

$$L = \lambda / (\beta \cdot \cos \theta) \quad (2)$$

可知随着激光功率的增加, $\beta$ 值变大, $L$ 值减小,即晶化相的晶粒尺寸逐渐减小。

### 3.2 显微组织

图3为激光功率3.3 kW所得涂层的微观组织。由图3a和图3b可见,涂层表层及次表层因熔池快速凝固,组织由初生枝晶及枝晶间的多元共晶相组成。从表层到次表层依次呈现出胞状晶、树枝晶组织,在近界面区,温度梯度与冷却速度之比无限大,凝固组织为典型的柱状晶;在中部区域,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;在熔池的顶部,则是典型的树枝晶。由图3还可看到,枝晶有定向生长的特征,并有组织分层现象。图3c的结合区表现为一条平直白亮层,白亮层的存在,标志着涂覆层与基体达到了良好的冶金结合。图3d的热影响区主要为细小的混合马氏体组织和残余奥氏体,其间还夹杂着一些未熔的碳化物。激光照射时,高密度的能量使涂层及表面薄层基体熔

化,激光移出后,这些能量迅速传入基体,使表层急冷凝固,而传入基体的热量使靠近涂层的一部分基体快速达到奥氏体化温度,经快冷,基体发生自淬火而产生相变。由于加热和冷却速度极快,一方面使溶入奥氏体中的碳量不能达到 45 钢奥氏体化时的平衡碳含量;另一方面,奥氏体晶粒来不及长大,因而形成了细小的马氏体组织。图 3e 为基体组织,由铁素体和珠光体组成。

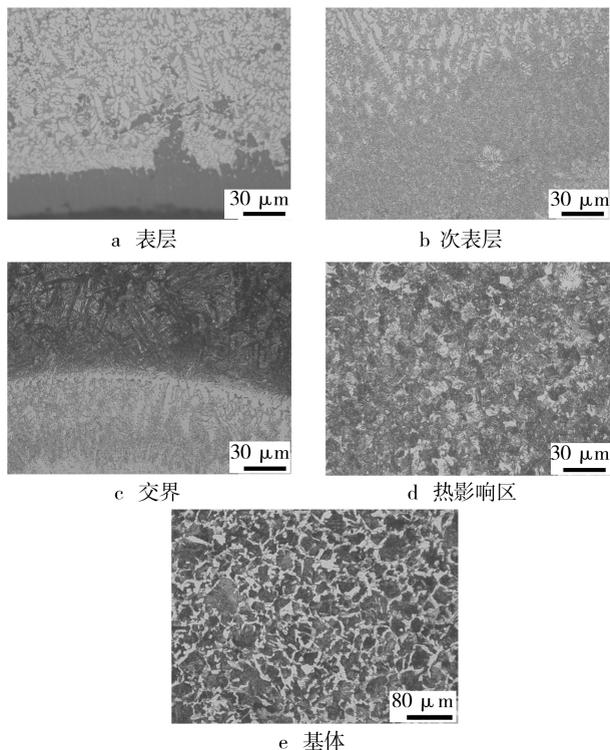


图 3 熔覆层逐层微观结构金相

Fig. 3 The microstructure distributing of laser cladding layers

### 3.3 涂层硬度

图 4 为 3.3 kW 工艺下试样横截面硬度分布。从图 4 中可知,显微硬度的最大值出现在距表面 0.05 mm 处,为 2 954.3HK。由图 2 的 XRD 分析可知,在熔覆涂层中均出现了  $Fe_7Ta_3$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,  $FeNi_3$ ,  $Ni_3Ta$  等金属间化合物,它们具有高硬度、高比强度,同时又有陶瓷相  $ZrO_2$  生成,诸多因素使得涂层具有较高的硬度。不同功率下所得涂层最高硬度的对比见表 2。

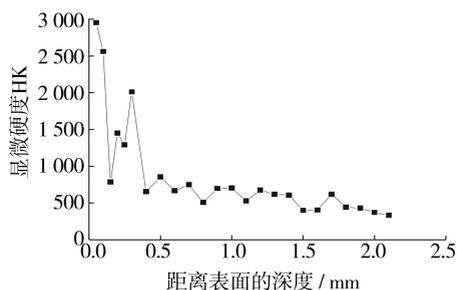


图 4  $Ni_{42}Zr_{30}Ta_{28}$  合金熔覆层显微硬度

Fig. 4 Microhardness of the  $Ni_{42}Zr_{30}Ta_{28}$  alloy coating

表 2  $Ni_{42}Zr_{30}Ta_{28}$  合金涂层的显微硬度  
Tab. 2 Microhardness of the  $Ni_{42}Zr_{30}Ta_{28}$  layers

功率/kW	最大显微硬度(HK)
2.7	1 079.7
3.0	1 437.2
3.3	2 954.3
3.6	885.0
3.9	857.7

由表 2 可见,硬度首先随激光功率的增大而增大,当功率到达 3.3 kW 时,硬度到达最大值 2 954.3HK;但当功率超过 3.6 kW 后硬度值急剧下降,这是因为激光束预热对基体的二次淬火作用所致。由图 2 可知,功率为 3.3 kW 时,熔覆层中非晶相最多,同时有高强度、高硬度的金属间化合物  $Fe_7Ta_3$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,  $FeNi_3$  以及陶瓷相  $ZrO_2$  等生成,使涂层硬度最高。

### 3.4 耐磨性能

图 5 为不同功率所得涂层的磨损失重。由图 5 可见,熔覆涂层磨损失重较基体有所降低。这是由于在涂层中出现了  $Fe_7Ta_3$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,  $FeNi_3$ ,  $Ni_3Ta$  等金属间化合物和非晶相,使熔覆层的耐磨性得到显著提高。功率为 3.3 kW 所得涂层的耐磨性最好,磨损率最小,为  $0.571 \text{ mg/mm}^2$ ,这是因为在此功率下涂层中非晶相含量最多,表现出极高的耐磨性。

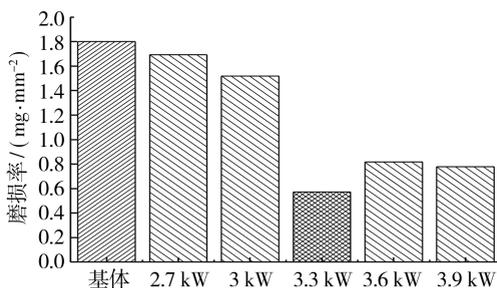


图 5 不同功率所得涂层的磨损失重

Fig. 5 Weight loss of layers under different laser power

## 4 结论

在 45 钢基体上涂覆  $Ni_{42}Zr_{30}Ta_{28}$  合金粉末进行激光熔覆,对涂层进行了微观组织及结构性能表征,得出如下结论:

1) 涂层中除含非晶相外,还出现了  $Fe_7Ta_3$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,  $FeNi_3$ ,  $Ni_3Ta$  等金属间化合物,随着功率的增加,晶化相的晶粒尺寸逐渐减小。激光功率 3.3 kW 所得涂层中的非晶相相对含量最高,熔覆区由胞状晶和树枝晶组成。

2) 涂层组织中含有非晶相、纳米晶、陶瓷相  $ZrO_2$  及高强度、高硬度的金属间化合物  $Fe_7Ta_3$ ,  $Ni_7Zr_2$ ,

磨损量进一步降低,耐磨性最好<sup>[8]</sup>。

镀液中纳米 ZrO<sub>2</sub> 的悬浮量决定复合电铸层中纳米颗粒的复合量,因此对复合电铸层耐磨性的影响较大,实验结果表明,其值存在一个最佳范围,文中涉及的实验条件下以 18 g/L 左右为宜。分析原因如下:当纳米颗粒复合量较少时,其细化晶粒和阻碍塑性变形的作用未能发挥出来,使得复合电铸层的硬度提高不明显,磨损机理以粘着磨损为主;而当纳米颗粒复合量过高时,由于基质金属对纳米颗粒的包裹能力有一定的限度,颗粒过多必然导致其与基质金属的结合强度下降,从而使复合电铸层的脆性增大。

### 3 结论

1) Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层表面均匀、平整,晶粒细小,显微组织均匀、致密,纳米颗粒较为均匀地分散在复合电铸层中。

2) Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合电铸层由微 Ni 单晶和多晶以及 ZrO<sub>2</sub> 颗粒所组成。

3) 复合电铸层磨损表面形貌随影响纳米颗粒复合量的主要因素——镀液中纳米颗粒悬浮量的变化而不同。随着纳米颗粒复合量的增加,纳米颗粒的强化作用使得复合电铸层的磨损机理由复合量极低时的粘着磨损转变为磨粒磨损,复合量适中的复合电铸层耐磨性最好。

### [参 考 文 献]

- [1] 王为,郭鹤桐. 纳米复合镀技术[J]. 化学通报, 2003, 66(3): 178-183.
- [2] Kim S K, Yoo H J. Formation of Bilayer Ni-SiC Composite Coatings by Electrodeposition [J]. Surface and Coating Technology, 1998, 108/109: 564-569.
- [3] Chen X H, Peng J C, Li X Q, et al. Tribological Behavior of Carbon Nanotubes-reinforced Nickel Matrix Composite Coatings[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(22): 2057-2061.
- [4] Moller A, Hahn H. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Ni-ZrO<sub>2</sub> Composite Coatings [J]. Nanostructured Materials, 1999, 12: 259-262.
- [5] 张刚,李绍禄,陈小华,等. 碳纳米管镍基复合镀层的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 3(4): 996-1000.
- [6] 全成军,向兴华,朱景川,等. 电沉积 ZrO<sub>2</sub>-Ni 功能梯度材料的组织结构分析[J]. 电化学, 1997, 3(2): 219-222.
- [7] 董允,林晓娉,邵荷生,等. Ni-W-Co/SiC 复合材料磨损特性与磨损机制[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 12-17.
- [8] 丁雨田,戴雷,尹建军,等. 铝合金表面 Ni-SiC 复合镀层的摩擦磨损性能[J]. 机械工程学报, 2004, 40(3): 173-177.

(上接第 17 页)

FeNi<sub>3</sub> 等,使涂层具有较高的硬度和强度。功率 3.3 kW 所得涂层的硬度最高,可达 2 954.3HK,当功率达到 3.6 kW 后,所得涂层硬度值下降。

3) 功率 3.3 kW 所得 Ni 基熔覆层的磨损率最低,为 0.571 mg/mm<sup>2</sup>。

### [参 考 文 献]

- [1] 郑采星,刘让苏,彭平. 液态金属 Ag<sub>6</sub>Cu<sub>1</sub> 凝固过程中非晶转变的分子动力学模拟[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(6): 1333-1337.
- [2] 孙宜华,李晨辉,熊惟皓,等. 铁基高铬合金激光熔覆层和堆焊层的组织性能对比[J]. 机械工程材料, 2008, 32(1): 59-62.
- [3] Yao K E, Ruan E, Yang Y Q, et al. Superductile Bulk Metallic Glass [J]. Applied Physics Letters, 2006, 88(12): 106-122.
- [4] Yoshioka H, Asami K, Kawashima A, et al. Laser-processed Corrosion-resistant Amorphous Ni-Cr-P-B Surface Alloys on Mild Steel [J]. Corros Sci, 1987, 27(9): 981-995.
- [5] 王茂才. 激光熔敷 PdCuSi 合金非晶涂层的研究[J]. 中国激光, 1995(3): 225.
- [6] 武晓雷,洪友士. 激光熔覆铁基大厚度非晶合金表层的研究[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(1): 51-54.
- [7] 邱星武,李刚,邱玲. 激光熔覆技术发展现状及展望[J]. 稀有金属与硬质合金, 2008(3): 54.
- [8] 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): 287-289.
- [9] 田浩亮,郑少梅,赵程. 高温涂料保护熔覆与感应熔覆 Ni60 涂层的组织与性能比较[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 23-25.
- [10] 徐成伟,姜伟,胡芳友. 稀土元素和工艺参数对激光熔覆层微观形貌的影响[J]. 表面技术, 2009, 38(3): 58-60.
- [11] 张小彬,臧晨峰,刘常升. 20 钢激光熔覆-重熔 Ni 基涂层及其高温磨损行为[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 1-4.
- [12] 董闯,王英敏,羌建兵,等. 大块非晶合金成分设计方法: 中国, ZL01128027. 1[P]. 2002.