

激光重熔对 Fe-ZrO₂ 复合镀层形貌及性能的影响

宁智, 王元刚, 闫帅, 吴蒙华, 王邦国

(大连大学 机械工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 目的 进一步提高电沉积 Fe-ZrO₂ 纳米复合镀层的性能。方法 在 45[#] 钢基体表面电沉积 Fe-ZrO₂ 纳米复合镀层, 并进行激光重熔后处理。通过正交实验分析激光重熔参数对镀层显微硬度、结合力和表面形貌的影响, 并优化重熔工艺。结果 优化的工艺为: 电流 150 A, 脉宽 8 ms, 频率 15 Hz, 扫描速率 250 mm/min, 负离焦量 2 mm。镀层经激光重熔后, 硬度提高, 纳米颗粒得到了细化, 与基体形成了冶金结合。结论 激光重熔可以改善 Fe-ZrO₂ 纳米复合镀层的微观形貌, 提高其性能。

关键词: 激光重熔; 复合电沉积; Fe-ZrO₂ 复合镀层; 显微硬度; 表面形貌

中图分类号: TQ153.1; TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0101-05

Effects of Laser Remelting on Surface Morphology and Properties of Fe-ZrO₂ Composition Coating

NING Zhi, WANG Yuan-gang, YAN Shuai, WU Meng-hua, WANG Bang-guo

(School of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

ABSTRACT: **Objective** To further enhance the properties of Fe-ZrO₂ Nanocomposite ceramic coating. **Methods** The Fe-ZrO₂ nanocomposite ceramic coating was prepared on 45 steel surface by electrodeposition and then processed by laser remelting coating. A set of orthogonal experiments were used to analyze the effects of laser remelting parameters on the coating microstructure, hardness and binding force and optimize the remelting process. **Results** The optimized process was drawn as the followings: current 150 A, impulse width 8ms, frequency 15 Hz, scan rate 250 mm/min, negative defocus amount 2 mm. After the laser remelted, the coating hardness had been improved, nanoparticles had been refined, the metallurgical bond had been formed between the coating and substrate. **Conclusion** The results show that after the laser remelting, the morphology and properties of Fe-ZrO₂ nanocomposite ceramic coating have been improved.

KEY WORDS: laser remelting; composite electrodeposition; Fe-ZrO₂ composite coating; micro hardness; surface morphology

金属零件的失效大多从表面的磨损、腐蚀开始。 纳米陶瓷颗粒具有硬度高、耐高温、耐腐蚀及耐磨损

收稿日期: 2014-03-02; 修订日期: 2014-05-11

Received: 2014-03-02; Revised: 2014-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(51005027); 辽宁省高等学校杰出青年学者成长计划项目(LJQ2012106)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51005027) and the Liaoning Provincial Higher Growth Distinguished Young Scholars Program(LJQ2012106)

作者简介: 宁智(1988—), 男, 山东烟台人, 硕士生, 主要研究电化学加工技术。

Biography: NING Zhi(1988—), Male, from Yantai, Shandong, Master, Research focus: electrochemical machining technology.

通讯作者: 吴蒙华(1963—), 男, 广东潮阳人, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为电化学加工技术。

Corresponding author: WU Meng-hua(1963—), Male, from Chaoyang, Guangdong, Professor, Doctoral tutor, Research focus: electrochemical machining technology.

等优点,在金属零件表面制备含纳米陶瓷颗粒的表层能够提高其性能,从而延长零件寿命,满足一些特殊工况的要求^[1-3]。目前在 45#钢表面多采用 Ni,Cr 等贵金属制备表面强化层,若采用铁基镀层,不仅镀层与基体的主要成分相同,结合牢固,而且可以降低成本。纳米 ZrO₂ 的熔点为 2950 ℃,硬度高,热膨胀系数小,与金属的润湿性良好,作为纳米相掺入铁基镀层中可以提高表面硬度及耐磨性^[4]。

电沉积纳米复合镀层能够使零部件满足耐磨、耐腐蚀、耐高温及抗氧化等要求^[5-8],但是电沉积工艺的特点决定了镀层存在与基体的结合力低,孔隙率较高,表面易出现麻点等缺陷,这限制了其应用^[9]。对镀层进行激光重熔处理能够降低孔隙率,形成均匀致密的重熔层,从而保证镀层的性能,进一步提高工件的性能^[10-13]。

文中在 45#钢,表面电沉积纳米 Fe-ZrO₂ 复合镀层,并进行激光重熔处理,探索激光重熔参数对镀层显微硬度及表面形貌的影响。

1 实验

1.1 工艺条件

基体材料为 45#钢,试样尺寸为 20 mm×20 mm×2 mm,纳米 ZrO₂ 平均粒径为 30 nm。电沉积所用镀液成分为:FeCl₂·6H₂O 350 g/L,ZrO₂ 25~35 g/L,硼酸 40 g/L,抗坏血酸 2 g/L,CTAB 0.3 g/L。

基体经过除油、除锈、机械抛光、活化处理后,进行电沉积。沉积时,电极间距离为 30 mm,阳极与阴极面积比为 1.5:1,镀液温度控制在 35 ℃,pH 值为 1,机械搅拌速率 200 r/min,超声功率 300 W,电流密度 8~16 A/dm²,脉冲电源占空比 1:4,频率 1000 Hz,沉积时间 30 min。

用 JHM-1GXY-700B 型 YAG 脉冲激光加工器进行单道激光重熔。仪器参数为:激光波长 1064 nm,最大输出功率 700 W。重熔时,用纯度>99.9% 的氩气作为保护气,气流速度 5 L/min。

1.2 正交实验设计

激光重熔受多因子的影响,采用正交实验法能快速有效地优选出各因子的最佳参数,并评价各因子对激光重熔效果影响的大小。选取电流、脉宽、频率、扫描速率、负离焦的离焦量 5 个因素,各取 4 水平,见表

1。硬度是衡量试件质量的重要指标,因此选取试件洛氏硬度(HRC)作为判断指标。

表 1 因素水平表
Tab.1 Factor levels table

水平	电流 /A	脉宽 /ms	频率 /Hz	离焦量 /mm	扫描速率/ (mm·min ⁻¹)
1	120	2	10	1.0	150
2	130	4	13	1.5	200
3	140	6	16	2.0	250
4	150	8	19	2.5	300

表 2 正交实验设计
Tab.2 Orthogonal experimental design

序号	电流	脉宽	频率	扫描速率	离焦量
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	1	3	3	3	3
4	1	4	4	4	4
5	2	1	2	3	4
6	2	2	1	4	3
7	2	3	4	1	2
8	2	4	3	2	1
9	3	1	3	4	2
10	3	2	4	3	1
11	3	3	1	2	4
12	3	4	2	1	3
13	4	1	4	2	3
14	4	2	3	1	4
15	4	3	2	4	1
16	4	4	1	3	2

1.3 表征及测试

1) 采用 EVO-MA-17 扫描电镜观察试件激光重熔前后的表面及截面微观形貌。

2) 使用 TH763 显微硬度仪观察试件表面形貌并测试镀层激光重熔前后的硬度。测硬度时,加载 300 g,保载时间 5 s。

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果分析

正交实验的结果见表 3,极差分析数据见表 4。由数据可以看出,在选定的范围内,对试件洛氏硬度

的影响由大到小依次为:离焦量>脉宽>频率>扫描速率>电流。

表 3 实验结果分析

Tab.3 Experimental results analysis

序号	硬度 HRC	序号	硬度 HRC
1	56	9	53
2	53	10	56
3	60	11	53
4	47	12	53
5	50	13	50
6	54	14	48
7	55	15	63
8	61	16	56

表 4 极差分析

Tab.4 Range analysis

项目	电流	脉宽	频率	扫描速率	离焦量
K_1	54.0	52.3	54.8	53.0	59.0
K_2	55.0	52.7	54.8	54.3	54.3
K_3	53.8	57.6	55.5	55.5	54.3
K_4	54.3	54.3	52.0	54.3	49.5
R	1.2	5.3	3.5	2.5	9.5

激光作用在基体上,单位脉冲能量密度主要由电流及光斑大小决定,而在选定的范围内,电流对镀层硬度的影响不大。随着负离焦量的增大,镀层激光重熔后的硬度降低。这是由于负离焦量增大,光斑尺寸变大,激光的能量密度降低,镀层不能被充分熔化所致。在负离焦量为 1.5 mm 时,试件的硬度虽高,但是镀层表面出现裂纹,如图 1a 所示。裂纹产生的主要原因是热应力超过了重熔层的屈服极限^[14-15]。激光重熔层热应力 δ 可通过式(1)算得,其中 E 为重熔材料的杨氏模量, ν 是泊松比, $\Delta\alpha$ 为镀层与基体材料的热膨胀系数差, ΔT 为室温与重熔层凝固温度的差值。Fe-ZrO₂ 复合镀层与基体 45[#]钢的物理参数相差不大,因此裂纹产生的主要原因是重熔层的温度梯度过大。随着离焦量从 1.5 mm 减小至 1.0 mm,镀层吸收的能量增大,温度梯度增大,热应力提高,镀层表面裂纹数目与长度都增加,造成龟裂,如图 1b 所示。综合考虑,离焦量以 2 mm 最为合适。

$$\delta = E \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta T / (1 - \nu)$$

(1)

对于脉宽,其值为 8 ms 时,重熔试件的硬度最高。这是由于当输出能量一定时,增加脉宽延长了熔池的寿命,增加了未熔化纳米 ZrO₂ 的上浮时间,从而

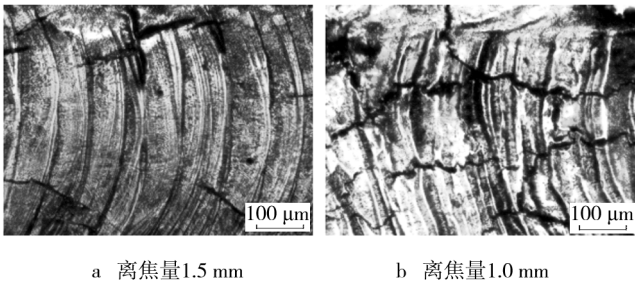


图 1 不同离焦量下所得重熔试件的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of specimens with different defocus amount

提高了镀层表面纳米颗粒的含量;同时,脉宽增加使基体受热更为均匀,降低了熔池边缘与中心的高度差,模糊了熔池之间的界限。但随着脉宽的进一步增加,激光的能量损失也增多,使镀层不能充分熔化。因此,硬度在脉宽为 8 ms 时出现峰值。

频率及扫描速率主要影响熔池的叠加率。在选定范围内,扫描速率对试件硬度的影响不大,因此通过改变频率来改变熔池叠加率。叠加率 OR(Overlap Rate)是指相邻熔池之间的重叠程度,可以通过公式(2)算得,其中 v 为扫描速率, D 为熔池直径, f 为频率。在电流 150 A,脉宽 8 ms,负离焦量 2 mm 的条件下可以获得直径 1 mm 的熔池,设定扫描速率为 250 mm/min,对频率进行单一变量实验。随着频率的降低,试件的硬度增大。这是由于相邻两个脉冲之间有足够的时间进行冷却,极快的冷却速度可获得晶粒极为细小的涂层。但是频率过低会导致熔池硬度分布不均匀,熔池内部比边缘硬度低 5HRC。实验证实,该条件下,频率降低到 15 Hz,熔池叠加率为 70% 左右时,重熔层的硬度均匀。

$$OR = \left(1 - \frac{v}{Df}\right) \times 100\%$$

(2)

通过以上实验分析,最终确定最佳激光重熔参数为:电流 150 A,脉宽 8 ms,频率 7 Hz,负离焦量 2 mm,扫描速率 250 mm/min。按照该优化工艺参数进行实验,在熔池边缘地带及中心地带取多点进行硬度测试,硬度值均在 65HRC 左右,优于正交实验各组的结果。

2.2 镀层形貌

图 2 为镀层重熔前后的表面宏观形貌。如图 2 所示,激光重熔后,镀层表面的麻点消失,没有气孔和裂纹等缺陷,表面均匀连续,熔池之间无明显界限。

图 3 是镀层激光重熔前后在扫描电镜下的表面

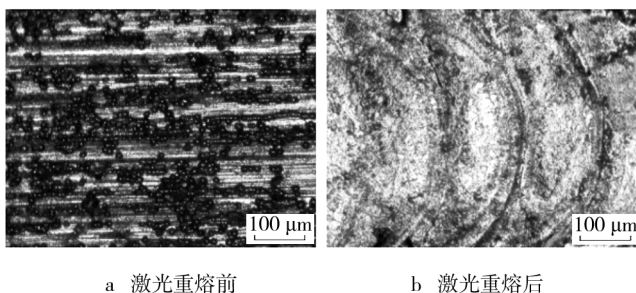


图2 试件表面形貌

Fig.2 Specimen Surface

形貌及镀层表面 Zr 元素面分布。从图 3a 中可以看出,激光重熔前,镀层中存在许多由纳米 ZrO_2 颗粒团聚形成的较大包状物。经过激光重熔后,由于激光快速加热及冷却的作用,纳米 ZrO_2 颗粒的团聚得到控制,镀层表面的包状物消失,形成了颗粒细小、表面平整的重熔层,如图 3c 所示。对比图 3b,d 可以看出,激光重熔后,Zr 元素的分布比重熔前更加均匀。这是由于纳米 ZrO_2 耐高温且密度比金属材料低,所以在激光重熔过程中,金属材料先于 ZrO_2 熔化,部分未熔化的 ZrO_2 在熔池对流运动的作用下上浮到表面^[16]。分析可见,激光重熔可以改善镀层表面质量,细化镀层中的 ZrO_2 晶粒,提高镀层表面纳米颗粒的含量。

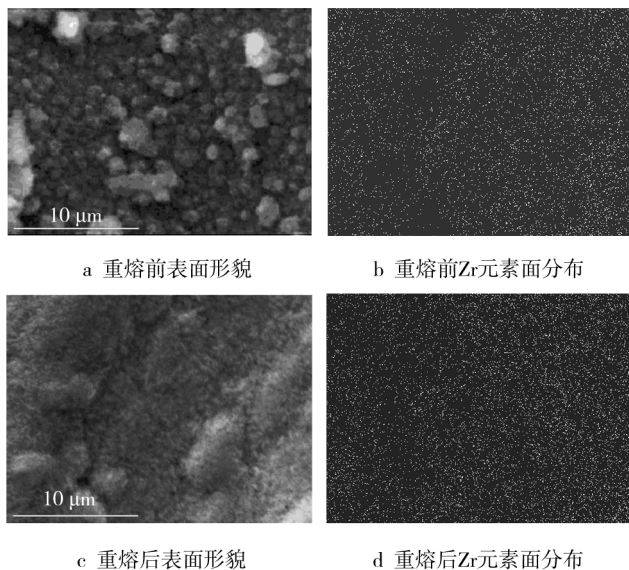


图3 试件表面 SEM 形貌及 Zr 元素面分布

Fig.3 SEM images of the specimen surface and Zr element distribution

实验中还通过扫描电镜对镀层激光重熔前后的截面进行了观察,如图 4 所示。制样时,为防止镀层在切割时被破坏,先用环氧树脂对基体进行了固化,

再依次进行了切割、打磨、抛光。可以看出,镀层重熔前厚度为 $75\ \mu\text{m}$,重熔后减薄至 $40\ \mu\text{m}$ 左右。这主要是由于激光重熔作用使镀层内部的气孔消除,镀层与基体熔化并快速冷凝的作用使镀层更加致密(重熔前后进行称量,试件的质量在重熔后没有损失)。通过图 5b 可以看出,整个重熔区域分为重熔层、结合层及热影响区三部分。在重熔层与热影响区之间有一条平滑的白亮带,这主要是由于熔池底部温度梯度大,使凝固带以平面晶形态生长,表明重熔层与基体形成了良好的冶金结合^[17]。

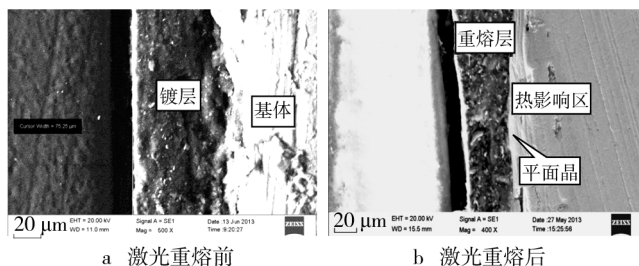


图4 试件截面 SEM 形貌

Fig.4 Specimen cross-sectional SEM image

3 结论

1) 当电流 150 A,脉宽 8 ms,频率 15 Hz,扫描速率 250 mm/min,负离焦量 2 mm 时,Fe- ZrO_2 复合镀层经激光重熔后的硬度最高,平均硬度达到 65HRC 左右。

2) Fe- ZrO_2 复合镀层经激光重熔后,表面均匀连续,无裂纹、气孔,表面的纳米颗粒得到细化且分散更加均匀,表面硬度有所提高。

3) Fe- ZrO_2 复合镀层经激光重熔后被压缩,内部孔隙率降低,变得更加致密。激光重熔使镀层与基体形成了良好的冶金结合,提高了镀层与基体的结合力。

参考文献

- [1] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料[M]. 北京:冶金工业出版社,2002.
LI Rong-jiu. The Ceramic Metal Composite Materials[M]. Beijing:Metallurgical Industry Press,2002.
- [2] ALIREZAEI, MONIRVAGHEFI S M, SALEHI M. Effect of Alumina Content on Surface Morphology and Hardness of Ni-P- Al_2O_3 (a) Electroless Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology,2004,184:170—175.
- [3] YANG X Y, PENG X, CHEN J. 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(9):

- 4420—4426.
- [4] 舒绪刚,何湘柱,黄慧民. 纳米 ZrO₂ 在复合镀中的应用[J]. 机械工程材料,2008,32(3):1—7.
- SHU Xu-gang, HE Xiang-zhu, HUANG Hui-min. Application of Nano-ZrO₂ Powders to Composite Plating[J]. Materials for Mechanical Engineering,2008,32(3):1—7.
- [5] 刘娜娜,吴蒙华,李智. 磁场作用下电沉积镀层技术的研究进展[J]. 稀有金属材料与工程,2013,42(3):649—654.
- LIU Na-na, WU Meng-hua, LI Zhi. Research Progress of the Electrodeposition Technology under Magnetic Field[J]. Rare Metal Materials and Engineering,2013,42(3):649—654.
- [6] 苗斌,贾卫平,吴蒙华. 磁场作用下电沉积镍层织构及表面形貌分析[J]. 表面技术,2012,41(5):30—33.
- MIAO Bin, JIA Wei-ping, WU Meng-hua. The Effect of Electrodeposition Process Parameters on the Property of Nickel-plated under Different Magnetic Field Direction[J]. Surface Technology,2012,41(5):30—33.
- [7] HSIEH Y C, CHANG L C, TSENG Y C. Structural Characterizations of PtRu Nano Particles by Galvanostatic Pulse Electrodeposition[J]. Journal of Alloys and Compounds,2014,583:170—175.
- [8] 陈维平,杨少锋,韩孟岩. 陶瓷/铁基合金复合材料的研究进展[J]. 中国有色金属学报,2010,20(2):257—266.
- CHEN Wei-ping, YANG Shao-feng, HAN Meng-yan. Research Development of Ceramic/Fe-based Alloy Composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2010,20(2):257—266.
- [9] 黄燕滨,邵新海,宋高伟. 陶瓷涂层性能影响因素及工艺优化研究[J]. 装备环境工程,2012,9(1):90—93.
- HUANG Yan-bin, SHAO Xin-hai, SONG Gao-wei. Research of Influencing Factors on Performance and Process Optimization of Ceramic Coating[J]. Equipment Environmental Engineering,2012,9(1):90—93.
- [10] 王东生,田宗军,沈理达. 激光表面熔覆制备纳米结构涂层的研究进展[J]. 中国激光,2008,35(11):1698—1709.
- WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, SHEN Li-da. Research Development of Nanostructured Coatings Prepared by Laser Cladding[J]. Chinese Journal of Lasers,2008,35(11):1698—1709.
- [11] 杨宁,杨帆. 激光功率对 WO₃-V₂O₅-C 镍基熔覆层硬度的影响[J]. 表面技术,2013,42(5):39—42.
- YANG Ning, YANG Fan. Effect of Laser Power on the Hardness of WO₃-V₂O₅-C Ni-based Cladding Layer[J]. Surface Technology,2013,42(5):39—42.
- [12] 李崇桂,于治水,张有凤. 激光重熔 Al₂O₃-TiO₂ 涂层的界面结合及划痕破坏失效行为[J]. 材料热处理学报,2013,34(增刊):156—162.
- LI Chong-gui, YU Zhi-shui, ZHANG You-feng. Bonding State and Scratch Failure Behavior of Laser Remelted Al₂O₃-TiO₂ Coatings[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2013,34(Supplement):156—162.
- [13] 赵冠琳. 激光熔覆原位反应生成 TiC-VC 增强铁基熔覆层的研究[D]. 济南:山东大学,2008.
- ZHAO Guan-lin. Study on in-situ Synthesis TiC-VC Particles Reinforced Fe-based Coating Produced by Laser Cladding[D]. Jinan:Shandong University,2008.
- [14] HU C, BAKER T N. A Semi-empirical Model to Predict the Melt Depth Developed in Overlapping Laser Tracks on a Ti-6Al-4V Alloy[J]. Journal of Materials Processing Technology,1999,94:116—122.
- [15] 毛怀东. 激光熔覆层裂纹控制方法与实践[D]. 天津:天津大学,2007.
- MAO Huai-dong. The Study of Controlling Cracks in Laser Clad Layer[D]. Tianjin:Tianjin University,2007.
- [16] 相琨,李刚,邱玲. ZrO₂ 增强镍基激光熔覆层的组织与性能[J]. 机械工程材料,2009,33(2):59—62.
- XIANG Jun, LI Gang, QIU Ling. Microstructure and Performance of Laser Cladded Ni-based Alloy Coatings Enhanced with ZrO₂ Ceramic Particles[J]. Materials for Mechanical Engineering,2009,33(2):59—62.
- [17] 齐勇田,生利英. 激光熔覆工艺参数对熔覆层组织的影响[J]. 应用激光,2011,31(4):322—327.
- QI Yong-tian, SHENG Li-ying. Influence of Technological Parameters on Microstructure of Alloy Composite Coatings by Laser Cladding[J]. Applied Laser,2011,31(4):322—327.