

宽带激光熔覆非晶合金涂层界面组织结构

王彦芳, 孙旭, 宋增金, 李娟, 石志强

(中国石油大学(华东) 材料科学与工程系, 山东 青岛 266580)

摘要: **目的** 提高材料的表面性能和开拓非晶涂层的应用。**方法** 将 Fe-Cr-Si-P 非晶态合金粉末预涂覆于 304L 不锈钢基材表面, 采用宽带激光熔覆技术制备非晶涂层。通过光学显微镜和扫描电镜分析涂层的微观组织结构和界面组织特征。采用 FLUENT 软件建立宽带激光熔覆的流场模型, 并模拟激光熔池内的流场分布。**结果** 涂层组织具有明显的分层结构, 涂层界面区为平面晶和外延树枝晶, 涂层中部区域为大面积非晶区, 涂层表面为等轴树枝晶, 且界面外延生长层的高度随激光扫描速度的增大而减小。激光熔池的流动为对流机制, 熔体流动速度在熔池中部出现了低谷, 最大速度出现在熔池表面, 在熔池下部流体也会出现一个速度峰值。峰值距熔池底端的距离随着扫描速度的增加而减小。**结论** 宽带激光熔覆的 Fe-Cr-Si-P 涂层由非晶和树枝晶结晶相组成, 涂层组织为分层结构。熔池底部峰值距熔池底端的距离随着扫描速度的增加而减小, 且与外延生长层厚度的实测距离基本吻合。建立了激光工艺参数与外延生长层厚度的关系模型, 为宽带激光熔覆大面积非晶涂层的可控制备提供了理论依据。

关键词: 不锈钢; 宽带激光熔覆; 非晶涂层; 组织结构; 界面组织; 流场模拟

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)03-0061-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.03.010

Interface Microstructures of Broad-band Laser Cladding Amorphous Alloy Coating

WANG Yan-fang, SUN Xu, SONG Zeng-jin, LI Juan, SHI Zhi-qiang

(Department of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: The work aims to improve surface properties of materials and exploit application of amorphous coating. 304L stainless substrate surface was pre-coated with Fe-Cr-Si-P amorphous alloy powder, and then amorphous coating was prepared by broad-band laser cladding technology. Microstructure and interface characteristics of the coating were analyzed with optical microscope (OM) and scanning electron microscopy (SEM). Flow field model of broad-band laser cladding was established using FLUENT software, and flow field distribution in laser molten pool was simulated. The coating had a typical layered structure. There were planar crystalline and dendrites in the interface zone, large area amorphous zones in the middle and fine equiaxial dendrites on the surface of the coating. Thickness of epitaxial growth dendrites decreased with the increase of laser scanning speed. Flow in the molten pool was mainly convective mechanism. Melt flow velocity was the minimum in the middle of the molten pool, and the maximum on the surface, and reached the peak on the bottom. Distance between the peak value positions and the bottom of molten pool decreased with the increase of scanning speed. The broad-band laser clad Fe-Cr-Si-P

收稿日期: 2017-09-29; 修订日期: 2017-11-15

Received: 2017-09-29; Revised: 2017-11-15

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2014EMM006)

Fund: Supported by Shandong Provincial Natural Science Foundation (ZR2014EMM006)

作者简介: 王彦芳 (1976—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为激光材料表面改性及非晶态合金。

Biography: WANG Yan-fang (1976—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification by laser and metallic glasses.

coating is composted of amorphous phase and dendrite crystalline phases, and the coating has a layered structure. The distance between peak value positions in lower part and the bottom of molten pool is decreases with the increase of scanning speed, which approximately coincides with measured distance of the epitaxial growth layer thickness. A model is built for relationship between laser process parameters and thickness of epitaxial growth layer, which provides theoretical basis for controllable preparation of large area amorphous coating by broad-band laser cladding technology.

KEY WORDS: stainless steel; broad-band laser cladding; amorphous coating; structure; interface microstructure; flow field simulation

激光熔覆是利用高能激光束辐照加热基体材料的表面,使表面涂覆材料和基材表面薄层同时熔化,快速凝固成形后,在基材表面形成具有特殊性能涂层的一种新型表面改性技术^[1-3]。该技术是一个融传热、传质、熔化和凝固为一体的综合物理冶金过程,极大的温度梯度使涂层材料的熔化与凝固偏离平衡状态,熔覆层极易形成非晶组织,是制备非晶涂层的理想方法^[4-5]。1987年,Yoshioka^[6]首次报道了激光熔覆制备非晶涂层。随后,国内外学者对激光熔覆非晶涂层进行了大量的探索研究,涉及涂层的成分设计、制备工艺与参数优化、涂层组织与性能等方面^[7-17]。

激光熔覆时,由于熔池深度方向温度梯度和冷却速度差异较大,熔覆层组织会出现明显的分层特征。在界面区,熔体与基材紧密接触,冷却条件良好,促使底部晶体快速外延生长,使得涂层与基体间形成冶金结合,提高结合力。但外延生长层的快速生长造成涂层成分的局部不均匀,影响涂层中非晶结构的形成,同时熔池流场也会影响外延层的生长。因此,激光熔覆涂层的界面行为研究对非晶涂层的制备极其关键。本文在 304L 不锈钢基材表面熔覆了 Fe-Cr-Si-P 非晶涂层,研究涂层的组织结构,并采用 FLUENT 建立激光熔覆物理和数学模型,模拟熔池流场,分析熔池流动速度的分布,并结合界面显微组织分析涂层的界面生长行为。

1 实验材料与方法

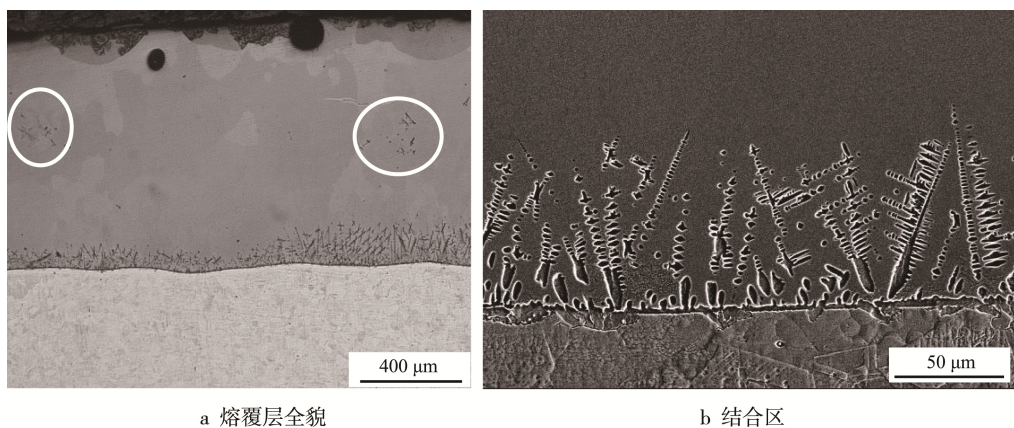
实验基体材料为 304L (00Cr19Ni10) 不锈钢,试样尺寸为 25 mm×20 mm×5 mm,熔覆前基材表面用 320#砂纸磨光,并用酒精和丙酮清洗干净。熔覆材料选用名义成分为 $\text{Fe}_{64.7}\text{Cr}_{19.2}\text{Si}_{2.0}\text{P}_{4.1}$ 的非晶合金粉末,使用 DL-HL-1500 横流 CO_2 激光器进行熔覆。采用预置粉法,将熔覆粉末用无水乙醇调和后预置在基材表面,预置厚度约 1 mm。熔覆工艺参数为:激光功率 3.5 kW,扫描速度分别是 200、300、400、500 mm/min,矩形光斑尺寸是 10 mm×1 mm。熔覆过程中采用 Ar 气保护,气体流量为 10 L/min。

使用王水腐蚀试样,采用光学显微镜(OM)和扫描电子显微镜(SEM)观察熔覆层的组织形貌和界面特征。用 FLUENT 软件建立激光熔覆物理模型和数学模型,采用椭圆平面热源模型^[18],模拟激光熔覆非晶涂层的熔池流场。详细的模型建立、控制方程及边界条件等参数见参考文献[18]。

2 结果及分析

2.1 激光熔覆非晶涂层的组织结构

图 1 是激光熔覆功率 3500 W、扫描速度 500 mm/min



a 熔覆层全貌

b 结合区

图 1 激光熔覆非晶复合涂层的组织形貌

Fig.1 Structure of laser cladded amorphous coating: a) overview of cladding layer, b) binding zone

时, 熔覆层截面的宏观形貌 (图 1a) 及结合区的显微组织形貌 (图 1b)。从图 1a 中可以清晰地看出, 熔覆层组织分为 3 个不同的区域——界面结合区、中间无组织特征区和表面区。从图 1b 中可以看出, 涂层与基材之间形成了良好的冶金结合, 并且在熔覆层内部形成了一层厚度约 3~5 μm 的平面晶和垂直界面生长的外延树枝晶。图 1a 中部区域形成了大面积的无明显组织特征的区域, EDS 面成分分析发现, 中部区域的成分为 $\text{Fe}_{55.02}\text{Cr}_{24.91}\text{Si}_{1.15}\text{P}_{18.92}$, 与熔覆粉末的名义成分 $\text{Fe}_{64.7}\text{Cr}_{19.2}\text{Si}_{2.0}\text{P}_{14.1}$ 接近, 可判断此区域为非晶区。此区域也分布着少量散落的枝晶, 如图 1a 中白色标示所示。

激光熔覆非晶涂层的组织结构和形态, 与熔池凝固时的形状控制因子 (温度梯度 G 与凝固速度 R 的比值, G/R) 及冷却速率 ε_c 密切相关。在熔覆层与基材界面区, 温度梯度最大, 凝固速率最小, G/R 最大,

形成了缓慢生长的平面晶。随着平面晶的生长, 平面晶前沿的 G/R 逐渐减小, 冷却速率 ε_c 急剧增大, 平直界面失稳, 形成了沿最大热流方向生长的外延树枝晶。随着外延树枝晶的生长, G/R 不断减小, ε_c 不断增大, 当 ε_c 大于非晶合金的临界形成速度时, 涂层组织就形成大面积的无组织特征的非晶区。

2.2 激光熔覆非晶涂层的界面组织

图 2 是激光功率为 3500 W, 扫描速度分别为 200、300、400、500 mm/min 时, 激光熔覆涂层与基材结合区的显微组织。从图中可以看出, 结合区均形成了一层平面晶和外延生长的树枝晶。树枝晶在熔池底部较为粗大, 沿着熔池内部方向逐渐变得细小。扫描速度较小时 (200 mm/min), 枝晶可贯穿整个熔覆层。随着扫描速度的增大, 外延生长层出现中断, 且外延生长层的厚度随扫描速度的增大而变小。

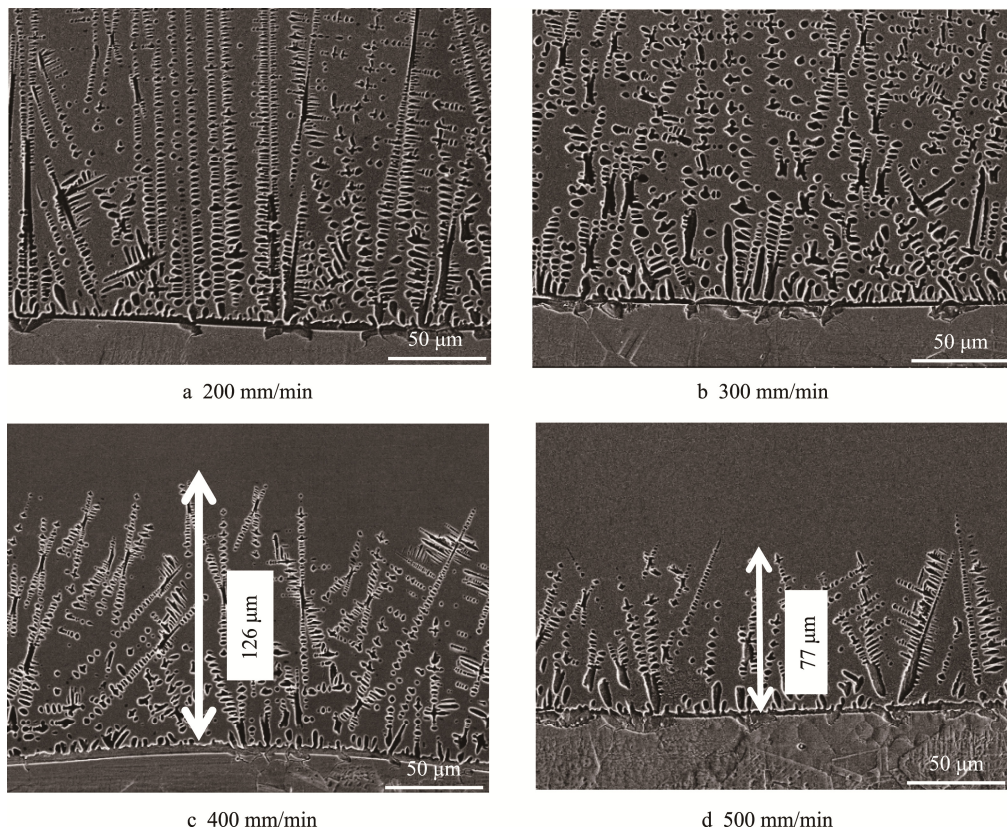


图 2 不同扫描速度下激光熔覆非晶涂层结合区的组织形貌

Fig.2 Structure of laser cladded amorphous coating in binding zone at different scanning speed

2.3 激光熔覆非晶复合涂层的流场数值模拟

为了研究激光熔池内的流场分布对外延生长层的影响, 通过 FLUENT 软件建立激光熔覆物理模型和数学模型, 模拟激光熔覆非晶涂层熔池内的流场分布。

图 3 为激光功率 3500 W、扫描速度 400 mm/s, 熔池达到准稳态时, 熔池内沿深度方向流体速度矢量

随位置的变化曲线。由图可知, 熔体流动速度在熔池中出现了低谷, 而最大速度出现在熔池表面。受正表面张力温度系数的影响, 流体从熔池边缘流向熔池中心, 形成前后两个大小不一的涡流。熔池表面由于吸收激光能量最多而流体速度最高, 熔池底部由于基材固壁的摩擦而流体速度最小。熔池中下部也会出现一个流体速度的峰值, 此峰值可能会与外延生长层的中断相关。

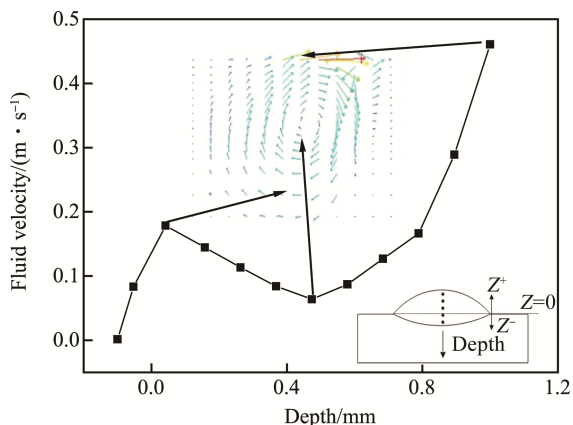


图3 熔池内沿深度方向流体速度矢量-位置变化曲线
Fig.3 Variation curve of fluid velocity vector-position along depth direction in molten pool

图4为熔池下部流体最大流速处距底端的距离、外延生长层实测距离及其前端冷却速率随扫描速度变化的曲线。从图中可以看出,熔池下部流体最大流速处距底端的距离随着扫描速度的增加而减小,与外延生长层厚度的实测距离基本吻合。同时,外延生长层前端冷却速率随着厚度的减小而增大。当扫描速度为200 mm/min时,熔池下部熔体流速在距离底端273 μm 处出现了峰值,但是冷却速率仅达到了 10^3 K/s数量级,外延生长层并未发生中断现象。当扫描速度 ≥ 300 mm/min时,冷却速率达到了 10^4 K/s数量级,可以抑制熔覆过程中过冷液体凝固时的形核和长大行为,有利于形成非晶组织,导致外延生长层发生中断。因此,可以推断,当熔覆层合金成分一定时,熔池底部外延生长层的突然中断是熔体流动和冷却速率综合作用的结果。

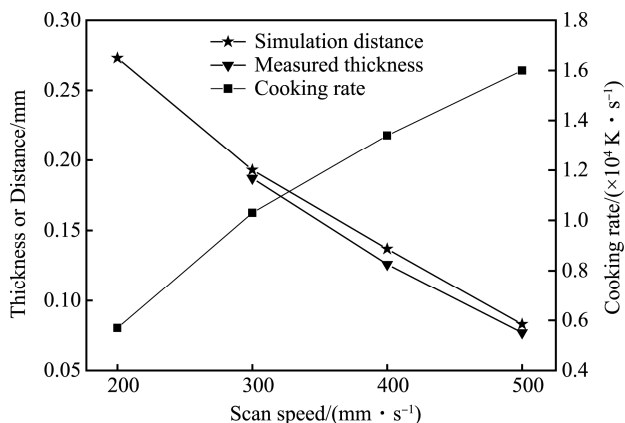


图4 熔池下部熔体最大流速处距底端的距离、外延生长层厚度实测距离及其前端的冷却速率(扫描速度不同时)
Fig.4 Distance between the maximum flow velocity position in lower part and the bottom of molten pool, measured distance of epitaxial growth layer thickness and front-end cooling rate at different scanning speed

3 结论

1)采用激光熔覆技术在304L不锈钢基材表面制

备了Fe-Cr-Si-P非晶涂层,涂层界面区为平面晶和外延树枝晶,涂层中部区域为大面积非晶区。外延生长层厚度随扫描速度的增大而变小,出现中断。

2)熔体最大流动速度出现在熔池表面,熔池中部出现了流速低谷。在熔池中下部也会出现一个流体速度的峰值,此峰值距熔池底部的距离与外延生长层厚度基本吻合。

3)当熔覆层合金成分一定时,熔池底部外延生长层的突然中断是熔体流动和冷却速率综合作用的结果。

参考文献:

- [1] 王彦芳,肖丽君,刘明星,等.激光熔覆制备非晶复合涂层的研究进展[J].激光与光电子学进展,2014,51(7): 8-14.
WANG Y F, XIAO L J, LIU M X, et al. Research Progress of Laser Cladding Amorphous Coatings[J]. Laser & Optoelectronic Progress, 2014, 51(7): 8-14.
- [2] 马永,朱红梅,孙楚光,等.TC4钛合金表面激光熔覆 Y_2O_3 复合涂层的显微组织和性能[J].表面技术,2017,46(6): 238-243.
MA Yong, ZHU Hong-mei, SUN Chu-guang, et al. Microstructure and Properties of Y_2O_3 -doped Laser Cladded Composite Coating on TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2017, 46(6): 238-243.
- [3] 李涵,马玲玲,位超群,等.钛合金表面激光熔覆 $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ 高熵合金涂层的组织与性能[J].表面技术,2017,46(6): 226-231.
LI Han, MA Ling-ling, WEI Chao-qun, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ High-entropy Alloy Coating on Titanium[J]. Surface Technology, 2017, 46(6): 226-231.
- [4] WANG Y F, LI G, WANG C S, et al. Microstructure and Properties of Laser Clad Zr-based Alloy Coatings on Ti Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 176(3): 284-289.
- [5] 朱胜,张垚,王晓明,等.扫描速度对激光熔覆Al基非晶复合层组织与性能的影响[J].表面技术,2016,45(7): 136-142.
ZHU Sheng, ZHANG Yao, WANG Xiao-ming, et al. The Effect of Scanning Speed on Structure and Performance of Al-based Amorphous Composite by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2016, 45(7): 136-142.
- [6] YOSHIOKA H, ASAMI K, KAWASHIMA A, et al. Laser-processed Corrosion-resistant Amorphous Ni-Cr-P-B Surface Alloys on a Mild Steel[J]. Corrosion Science, 1987, 27(9): 981-995.
- [7] WANG Y F, LI G, SHI Z Q, et al. Effects of Graphite Addition on the Microstructure and Properties of Laser Cladding Zr-Al-Ni-Cu Amorphous Coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 610: 713-717.

- [8] ZHANG P L, YAN H, YAO C W, et al. Synthesis of Fe-Ni-B-Si-Nb Amorphous and Crystalline Composite Coatings by Laser Cladding and Remelting[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206: 1229-1236.
- [9] ZHU Y Y, LI Z G, LI R F, et al. Microstructure and Property of Fe-Co-B-Si-C-Nb Amorphous Composite Coating Fabricated by Laser Cladding Process[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 280: 50-54.
- [10] WANG Y F, LU Q L, XIAO L J, et al. Laser Cladding Fe-Cr-Si-P Amorphous Coatings on 304L Stainless[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2014, 43(2): 274-277.
- [11] LI R F, LI Z G, ZHU Y Y, et al. Structure and Corrosion Resistance Properties of Ni-Fe-B-Si-Nb Amorphous Composite Coatings Fabricated by Laser Processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 580: 327-331.
- [12] TAN C L, ZHU H M, KUANG T C, et al. Laser Cladding Al-based Amorphous-nanocrystalline Composite Coatings on AZ80 Magnesium Alloy under Water Cooling Condition[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 690: 108-115.
- [13] SHU F Y, TIAN Z, ZHAO H Y, et al. Synthesis of Amorphous Coating by Laser Cladding Multi-layer Co-based Self-fluxed Alloy Powder[J]. *Materials Letters*, 2016, 176: 306-309.
- [14] ZHANG L, WANG C S, HAN L Y, et al. Influence of Laser Power on Microstructure and Properties of Laser Clad Co-based Amorphous Composite Coatings[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2017, 6: 18-23.
- [15] 李娟, 王善林, 龚玉兵. 激光熔覆 FeSiB 非晶涂层工艺及组织[J]. *中国激光*, 2016, 43(1): 77-83.
- LI J, WANG S L, GONG Y B, et al. Processing Optimization and Microstructure of FeSiB Amorphous Coating by Laser Cladding[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(1): 77-83.
- [16] 王彦芳, 栗荔, 鲁青龙, 等. 不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J]. *中国激光*, 2011, 38(6): 177-180.
- WANG Y F, LI L, LU Q L, et al. Laser Cladding Fe-based Amorphous Coatings on Stainless Substrate[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(6): 177-180.
- [17] 鲁青龙, 王彦芳, 栗荔, 等. 扫描速度对激光熔覆铁基非晶复合涂层组织性能的影响[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 111-116.
- LU Q L, WANG Y F, LI L, et al. Effects of Scanning Speed on Microstructure and Properties of Laser Cladding Fe-based Amorphous Composite Coatings[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(2): 111-116.
- [18] 李豪, 王彦芳, 石志强, 等. 基于椭圆热原模型的激光熔覆温度场与流场数值模拟[J]. *应用激光*, 2017, 37(2): 218-222.
- LI H, WANG Y F, SHI Z Q, et al. Simulation of Laser Cladding Temperature Field and Flow Field Based on Ellipse Heat Source Model[J]. *Applied Lasers*, 2017, 37(2): 218-222.