

激光制备 Fe-N基非晶复合涂层及退火性能分析

张培磊¹, 李铸国², 姚成武², 于治水¹, 闫 华¹

(1 上海工程技术大学 材料工程学院, 上海 201620)

(2 上海交通大学 上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 采用 15 kW 快速轴流型 CO₂ 激光器在低碳钢基体上制备了非晶复合涂层 Fe₃₁N₃₁Si₈B₈Nb₂。利用 X射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分析了涂层的物相、组织结构与加入元素形态对涂层非晶形成能力的影响。结果表明, Nb 元素以铌铁的形式加入更加有利于非晶层的形成, 铌铁加入后抑制了 Ni₂S 和 Ni₂B 相的产生。涂层中只出现了 γ -(Fe-Ni) 和 Fe₂B 两种晶相。在 500 °C 低温退火时, 其硬度上升; 在 600 °C 退火时, 硬度下降; 在 700 和 800 °C 退火时, 硬度又升高; 在 900 °C 退火时, 硬度较 800 °C 有了较大的下降。

关键词: 激光熔覆; 铁镍基非晶; 涂层

中图分类号: TG156.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2011)04-0013-04



张培磊

0 序 言

Fe-N 基非晶合金具有优异的力学和物理性能^[1], 其抗拉强度在室温下高达 1 433 MPa, 约是传统铁晶体抗拉强度的 2.27 倍^[2], 抗压强度和维氏硬度则分别达 3 800 MPa 和 1 360 HV^[3]。

激光熔覆的功率密度一般为 $10^4 \sim 10^6$ W/cm², 冷却速度为 $10^4 \sim 10^6$ K/s, 作用区深度为 0.2 ~ 2 mm^[4,5]。如此高的功率密度和冷却速度, 只使覆层材料完全熔化, 而基材熔化层极薄, 这就极大地避免了基体对熔覆层合金的稀释。再利用激光快速重熔产生的极高温度梯度, 使玻璃形成能力强的合金形成非晶相。文中采用激光熔覆+重熔的方法在低碳钢基体上制备 Fe-N 基非晶涂层, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜对 Fe-N 基非晶/纳米晶复合涂层的组织和退火性能进行了研究。

1 试验方法

试验的基体材料为 CCS-B 低碳低合金钢, 试板尺寸为 100 mm × 50 mm × 8 mm。熔覆合金的名义成分为 Fe₃₁N₃₁Si₈B₈Nb₂ (原子分数, %)。采用 N 粉的粒度范围为 100 ~ 200 目 (纯度 99.9%), Fe

粉 (纯度 99.5%)、硼铁 (B 元素含量为 18%, 质量分数)、铌铁 (Nb 元素含量为 50.2%, 质量分数)、Nb 粉 (纯度 99%) 和硅铁 (Si 元素含量为 44.3%)。利用德国 TRUMPF 生产的 TLF15000 turbo 快速轴流型、最大输出功率为 15 kW 的 CO₂ 激光器与北京航空制造工程研究所生产的 DPSE-2B 型双筒送粉器进行同步送粉激光熔覆非晶涂层的制备。

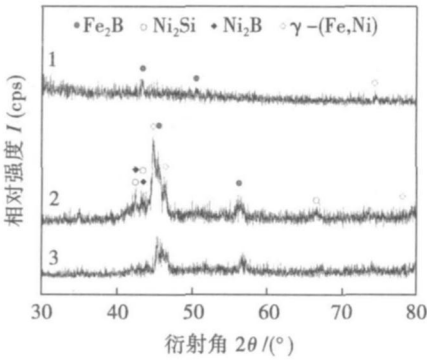
制备工艺共分为 2 步: 第 1 步为激光熔覆, 激光功率 5.5 kW, 光斑直径为 5 mm, 激光扫描速度 0.4 m/min, 送粉量为 20 g/min, 冷却方式为空冷; 第 2 步为激光快速重熔, 激光功率 14 kW, 光斑直径为 4 mm, 激光扫描速度 8 m/min。为了减少激光非晶化过程中合金的氧化, 采用 Ar 气作为送粉气, 气流量为 5 L/min。采用 Rigaku D/max- Φ 型 X 射线衍射仪对涂层表面进行物相分析, 涂层在真空炉中进行退火试验。采用 JSM 6460 型扫描电镜观察熔覆层的微观组织, 测量涂层显微硬度时的加载载荷为 4.9 N, 加载时间为 15 s。

2 结果与分析

2.1 涂层的物相构成和 Nb 元素的不同加入形式对涂层中晶相形成的影响

图 1 中 1 号曲线是 Nb 元素以铌铁的形式加入而获得的涂层 XRD 衍射的结果。由结果可以知道, 在此涂层的衍射图谱中, 在 43° ~ 45° 处出现了表征

非晶的漫散射包, 另外叠加了少量的 Fe_2B 和 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 晶相, 此涂层已经有大量的非晶相存在. 图 1 中 2 号和 3 号曲线是 Nb 元素以纯 Nb 粉的形式加入时获得的涂层 XRD 衍射结果, 其中 2 号曲线是搭接涂层搭接区的 XRD 结果, 3 号曲线是单道的. 可见, 对于 Nb 元素, 以铌铁加入的涂层与纯 Nb 粉加入的涂层相比, 合金晶相种类和晶化峰数量显著减少, 这表明在相同的工艺条件下, Nb 元素以铌铁加入合金比纯铌更有利于抑制合金在冷却过程中晶相的产生. 这主要是因为铌铁中含有的 C、Ta 和 W 等微量元素对提高合金的非晶形成能力有利.



1 - Nb 元素加入形式为铌铁; 2 - 纯 Nb 粉时涂层搭接区表面;

3 - 纯 Nb 粉时单道时涂层表面

图 1 涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD results of coatings

根据 Inoue 的经验三原则^[6], 多元素合金体系有利于获得大的非晶形成能力: 在铌铁中带入的 C、Ta 和 W 等元素是原始合金中所没有的, 增加了合金的元素数量, 从而提高了合金的非晶形成能力. 又根据 Inoue 的原子半径差的原则, 增加体系中各原子的半径差有利于提高合金的非晶形成能力. Ta 和 W 原子都是大原子半径元素, 而 C 元素是小原子半径元素, 也符合此原则. 所以从大块非晶的普遍规律上可以知道铌元素以铌铁的形式加入比纯铌更有利于提高合金的非晶形成能力.

另外, 由于 Nb 元素的密度在原始合金中最大, 所以 Nb 元素在进入熔池后, 容易在熔池中沉淀, 从而导致表层的熔覆层合金偏离设计成分, 降低其非晶形成能力. 而且激光熔覆制备非晶涂层与传统的吸铸制备大块非晶不同, 其制备环境是暴露在大气中, 即使有氩气保护, 但是也难以避免有保护不完全的现象, 故以纯 Nb 粉的形式加入使得 Nb 元素在熔覆过程中更容易烧损.

在出现的晶相中, 其熔点的高低关系为 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni}) > \text{Fe}_2\text{B} > \text{Ni}_3\text{Si} > \text{Ni}_3\text{B}$. 在合金凝固过程中, 高熔

点的相先析出即 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 和 Fe_2B 最先析出, 其在复合涂层中出现的机率也是最大. 而熔点较低的 Ni_3Si 和 Ni_3B 相的形核有可能被快速凝固所抑制. 由图 1 可以看到, 铌铁加入后抑制了 Ni_3Si 和 Ni_3B 相的产生, 涂层中只出现了 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 和 Fe_2B 晶相, 而晶相种类的减少又增加了非晶相在与晶相的竞争生长中的优势, 有利于产生非晶相.

对于以纯 Nb 粉加入的涂层, 其搭接时由于激光再次加热的缘故, 原先已经生成部分非晶的涂层表面发生了晶化. 从 XRD 结果可以知道, 其晶化峰明显增强, 显示晶相增多. 在搭接区, 表征 Ni_3Si 、 Ni_3B 和 Fe_2B 相的衍射峰比单道时的更加尖锐, 而对接对 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 相的影响则不大.

2.2 涂层组织和显微硬度

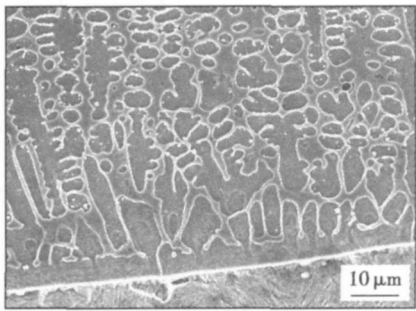
图 2 是加入铌铁时涂层纵截面组织的 SEM 形貌. 在图 2a 中可以看出, 熔覆层与基体在结合界面呈现出良好的冶金结合. 基体上方的熔覆层发生了外延生长, 形成了很薄的一层平面晶, 厚度在 $10\ \mu\text{m}$ 以内. 基体被少量熔化导致其中的 C 元素进入熔覆层, 在熔覆层中形成了一层厚度在 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 的扩散层, 形成了板条状马氏体组织. 随后由于冷却速度的降低、结晶速度的加快及界面扰动的出现, 熔覆层的晶粒生长转为胞状晶.

胞状晶区的生长方向主要受热流的控制, 因熔池底部热流方向垂直于固液界面, 故其生长方向亦垂直于界面, 为热流的反方向. 再向上, 熔覆层组织转变为树枝晶, 其主要是由于平面晶或胞状晶的前沿, 由于溶质的富集而出现成分过冷, 导致了树枝晶的生长, 如图 2b 所示.

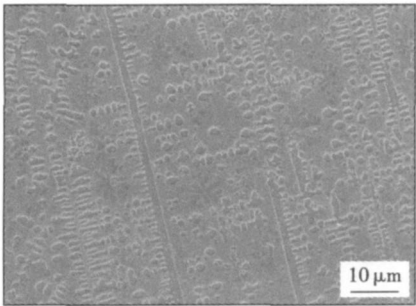
由图 2c、d 可以看出, 在熔覆层与重熔区域的界面处, 原本是树枝晶的熔覆层被二次快速重熔之后, 树枝晶被打断, 凝固时生成了黑色相和灰色基体. 对黑色相和灰色基体进行能谱分析, 结果如表 1 所示. 可以看出, 黑色相中 Fe 和 B 元素含量比灰色基体高, 而 Ni、Si 和 Nb 元素含量较低. 根据 XRD 分析结果, 大致可以判定黑色相为 Fe_2B 而灰色相为非晶基体及 $\gamma-(\text{Fe}, \text{Ni})$ 相.

以铌铁加入的涂层的显微硬度如图 3 所示. 可见涂层表面由于非晶含量较高, 其硬度也很高, 达到 $1\ 369\ \text{HV}$, 最低硬度也维持在 $1\ 200\ \text{HV}$ 左右. 熔覆层的硬度比表面要低很多, 在 $800\sim 1\ 000\ \text{HV}$ 之间. 再往下就是熔覆层的稀释区, 由于基体中元素的熔入, 这个区域的硬度比熔覆层有很大的降低, 只有 $400\ \text{HV}$ 左右.

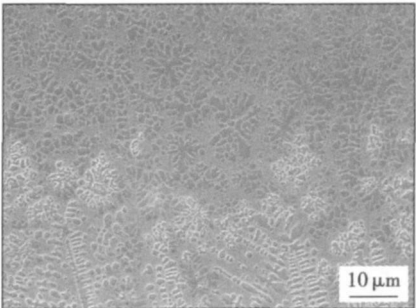
涂层在不同温度下退火后其表面显微硬度如图 3 所示. 在 $500\ ^\circ\text{C}$ 低温退火时, 其硬度上升; 在



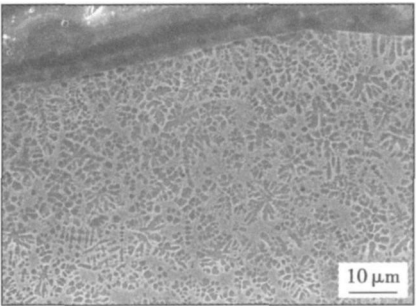
(a) 熔覆层与基体结合界面



(b) 熔覆层组织



(c) 表面非晶复合层组织与熔覆层交界面



(d) 涂层表面

图 2 熔覆层纵截面微观组织

Fig. 2 Microstructure of coating in depth direction

表 1 涂层表面黑灰色相分析结果 (原子分数, %)

Table 1 Composition of black and grey phases in amorphous composite coating

区域	Ni	B	Si	Nb	Fe
黑色相	19.45	24.59	6.77	1.02	余量
灰色相	39.02	12.77	7.25	2.77	余量

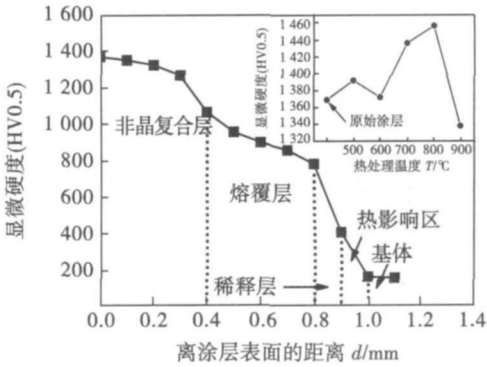


图 3 涂层热处理前后的显微硬度

Fig. 3 Microhardness of coating after annealing with different temperatures

600 ℃退火时硬度下降;在 700和 800 ℃退火时,硬度又升高;在 900 ℃退火时,硬度较 800 ℃有了较大的下降. 有研究认为非晶态合金在弛豫期间,主要发生了原子的近程重排和应力松弛^[7];但是一般说来,结构弛豫将导致硬度下降,而试验结果却表明硬度值是升高的,并有峰值出现,所以弛豫过程中应力松弛应该不是主要因素.

原子间的键合和原子团的聚集与消失等因素都会严重影响硬度变化,需要综合考虑这些因素,不同的退火阶段必有不同的因素起主要作用,从而导致硬度随温度的变化呈上下起伏的曲线形状. 在低温弛豫时(500 ℃),溶质的偏聚起着主要作用:非晶态合金是由液态合金急冷所得,因此,非晶态结构与液态结构之间有着密切的联系. 由于在熔体中,某些电负性相差较大的元素会因极化作用而形成各种原子集团,它们在急冷时没有足够的驱动力也来不及作较长程的迁移或作集体重排,从而保留在非晶态中.

对于合金体系中,按照元素间混合热的负数值从大到小的顺序为 Nb-Si Nb-B Ni-Si Fe-Si Nb-Ni Fe-B Ni-B Nb-Fe Si-B Fe-Ni^[8]. 在激光重熔急冷时,熔体中会保留很多未来得及形核和长大的原子团. 另外,熔体中无疑会有成分起伏存在,这更增加了原子团结构的存在数量. 由于温度较低,这些原子团内的原子还不能进行长距离的扩散,只能在局域结构内进行内部调整,因此原子偏聚分布依然很弥散的,而由于这些偏聚团都较硬,从而提高了硬度. 随着温度的升高(600 ℃),原子的扩散能力增强,原先的偏聚团将逐渐消失,各合金元素的原子借助扩散力图寻求达到最稳定结合. 如当二组元电负性相差较大因而显示出强的相互作用时,通常就会形成 A₃B A₂B或 AB型中间相,同时应力也已大大松弛,应力集中程度下降,从而使硬度值下降. 退火

温度继续升高(700℃),硬度再次回升,进入了晶化阶段,出现新的原子偏聚,这种偏聚可能是在第一次偏聚的基础上进行浓度不变的结构变化,也可能是以一种原子浓度及结构均改变了的新形式出现,从而使硬度再次增大。

再升高退火温度(800℃),由于晶化的进一步发生,应该是形成了亚稳相,且晶相与非晶相相混杂。按照合金的成分,这些亚稳相可能很复杂,根据本合金成分及相同体系非晶合金的退火研究,其可能出现的相有 Fe_3B , Fe_2B ($FeNi_3$) $_3B$ FeB 和 $FeSi$ 。由于这些相的结构不同,有的属于立方晶系,有的属于四方晶等^[9]。而且,此时非晶相是连续、易变形的,而析出相则为微晶,是硬的、不易变形的粒子分布。这些析出的纳 亚微米晶态相的弥散强化效果,就如同硬的颗粒相对一般的晶相合金的弥散强化一样。正是这种杂乱无章的结构,使得内应力极大,从而大大提高了硬度。

当温度再次升高(900℃),由于高出开始晶化温度 T_k 太多,析出的微晶开始聚集长大,很多的之前析出的亚稳相可能通过原子扩散聚集而生成了稳定相,在试验中就形成了类似层片状共晶的晶相组织,导致纳 亚微米晶态相的弥散强化效果消失。原始涂层中的晶相也在此高温下开始聚集长大,这又进一步导致了涂层硬度的下降。

3 结 论

(1)用同步送粉激光熔覆+激光快速重熔制备了 Fe-Ni基非晶复合涂层。Nb元素以铌铁的形式加入抑制了 Ni_3S 和 Ni_3B 相的产生,涂层中只出现了 $\gamma-(Fe-Ni)$ 和 Fe_2B 晶相,其有利于提高涂层的非晶形成能力。在搭接区, Ni_3Si Ni_3B 和 Fe_2B 相的衍射峰比单道时的更加尖锐,说明其含量增加,而搭接对 $\gamma-(Fe-Ni)$ 相的影响不大。

(2)熔覆层的组织由表面至基体分为非晶复合区、熔覆层、熔覆层与基体结合区和基体。

(3)涂层由表面向基体方向上其硬度是逐步降低的:涂层表面硬度最高;熔覆层的硬度比表面要低

很多,在 800~1 000 HV之间;熔覆层的稀释区由于基体的稀释,硬度只有 400 HV左右。

(4)涂层在不同温度下退火后其表面显微硬度为:在 500℃低温退火时,其硬度上升;在 600℃退火时,硬度下降;在 700℃和 800℃退火时,硬度又升高;在 900℃退火时,硬度较 800℃有了较大的下降。

参考文献:

[1] 惠希东, 陈国良. 块体非晶合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007

[2] Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloy[J]. Acta Mater. 2000, 48(1): 279—282

[3] Inoue A, Zhang T, Takeuchi A. Bulk amorphous alloys with high mechanical strength and good soft magnetic properties in Fe-TM-B (TM: IV-VIII group transition metal) system[J]. Applied Physics Letters, 1997, 71(4): 464—466

[4] 王家金. 激光加工技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1992

[5] 朱庆军, 邹增大, 王新洪, 等. 激光熔覆 Fe-Ni-Si-B非晶层的形成条件[J]. 焊接学报, 2007, 28(9): 91—94
Zhu Qingjun, Zhou Zengda, Wang Xinhong. Forming conditions of Fe-Ni-Si-B amorphous coating by laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(9): 91—94

[6] Inoue A, Shen B L, Chang C T. Super high strength of over 4 000 MPa for Fe-based bulk glassy alloys in $(Fe_{1-x}Co_x)_{0.75}B_{0.2}Si_{0.05}Nb_{0.96}N_3$ system[J]. Acta Mater. 2004, 52(14): 4093—4099

[7] 张 萌. 几种 Fe-Ni基非晶态合金退火期间显微硬度与结构变化关系[J]. 江西大学学报, 1989, 13(4): 74—79
Zhang Meng. Relation of microhardness and structure of several Fe-Ni based amorphous alloys during annealing[J]. Journal of Jiangxi University, 1989, 13(4): 74—79

[8] Akira Takeuchi, Akihisa Inoue. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference[J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817—2829

[9] Chang Chuntao, Shen Baojing, Akihisa Inoue. Fe-Ni based bulk glassy alloys with super high mechanical strength and excellent soft magnetic properties[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(5): 0519121—0519123

作者简介: 张培磊 男, 1981 年出生, 博士, 讲师。主要从事激光、电子束表面改性研究。发表论文 10 余篇。Email: oxidp@smail.com

MAIN TOPICS ABSTRACTS & KEY WORDS

Volume effect on shear strength of SnAgCu lead-free solder joints WANG Chunqing, WANG Xuelin, TIAN Yanhong (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China).

P 1—4

Abstract Sn 0Ag 5Cu lead-free solder joints of different sizes in the range of $200\mu\text{m}$ to $600\mu\text{m}$ were multi-reflowed and aged, and then the shear strength of those solder joints were tested by the micro force tester DAGE4000. The effect of solder volume differences on the shear strength of solder joints was investigated. The results indicated that the shear strength of SnAgCu lead-free solder joints decreased with the increasing of the solder joint volume, showing an apparent volume effect. The effect of aging time and reflow times on the shear strength of solder joints with different sizes were also discussed, and scanning electron microscopy (SEM) was used to analyze the morphology of shear fracture, and the failure mechanism of solder joints were discussed.

Key words lead-free solder joints; shear strength; volume effect; aging; multi-reflow

A diagnosis model for appearance defects of joints in RSW

ZHANG Pengxian², ZHANG Zhifeng², CHEN Jianhong², WANG Xiaoe (1. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys, The Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China). P 5—8

Abstract The weld metal expulsion and sticking electrode are the main factors which cause the occurrence of sub-standard appearance quality of joints in resistance spot welding. The digital images obtained from the appearance of welding joints were used as sources of information. First, through the analysis of images in which expulsion and sticking occurred during the welding process, the perimeter L , area S_0 , elongation A and density C were selected as the parameters to reflect the characteristic of the binary image of the joints. Second, the law between the four parameters and welding parameters was revealed based on a lot of experiments. The three parameters of L , S_0 and A were extracted as the characteristic parameters to identify appearance defects of the joints. On the basis, an evaluation model was established for the appearance defects of the joints based on support vector machine. At last, the actual verification results showed that the evaluation model can diagnose the appearance defects caused by expulsion and sticking electrode, and its accuracy can reach up to 96.67%.

Key words resistance spot welding; image information; characteristic parameters; pattern recognition

Effect of ultrasonic frequency arc on microstructures of joint

in plasma arc welding of SiC_p/Al MMCs LEI Yucheng², XUE Houli, HU Wenxiang, LIU Zhenzhen, YAN Jiuchun² (1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). P 9—12

Abstract The isolated coupling device designed according to the principles of high-pass filter is used to link the AC arc welding power and high-frequency excitation source in order to excite arc ultrasonic by modulating the alternating plasma arc. By adding Al₅Ti₅Si as filling material, the effect of alternating current arc ultrasonic frequency on the microstructures of joint of $\text{SiC}_p/6061\text{Al}$ MMCs in plasma arc in-situ weld-alloying welding is investigated. By comparing the different weld microstructures under different frequencies (0, 30, 40, 50 and 60 kHz), metallographic analyses show that the morphology of Al₃Ti can be improved from a long strip into intermittent short rod-like new particle reinforced phase (AN-TN). It is increased and more evenly distributed. Intragranular segregation of Si-rich phase also is significantly reduced with the frequency increase.

Key words alternating current arc ultrasonic; $\text{SiC}_p/6061\text{Al}$ MMCs; new reinforced composites; in-situ welding

Fe-Ni-based amorphous coatings fabricated by laser and annealing performance ZHANG Peifei, LI Zhuoguo, YAO Chengwu, YU Zhishui, YAN Hua (1. School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Material Laser Processing and Modification, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China). P 13—16

Abstract Fe-Ni-based amorphous coating was prepared by laser cladding on mild steel with a 15 kW continuous CO_2 laser. The phases, microstructure and the effect of addition elements on forming ability of the amorphous coatings were studied by using X-ray diffractometer and scanning electron microscope. The results show that the addition form of the ferroniobium is better than that of the pure niobium powder during the synthesis of the amorphous coating. The addition of ferroniobium can restrain the generation of the crystalline grains such as Ni_2Si and Ni_3B . The microhardness of the coating increases after annealing at 500°C , declines at 600°C , increases at 700°C and 800°C and declines at 900°C .

Key words laser cladding; Fe-Ni-based amorphous coating

A weld robot off-line programming system integrated with virtual structured-light sensor GONG Yefei, LI Xinde, DAI Xianzhong, CHENG Xianggen (Key Laboratory of Measurement and Control of Complex Systems of Engineering, Ministry of Education, Southeast University, Nanjing 210096, China).