

Q235 钢表面 TIG 焊堆焊铁基非晶涂层的组织与性能

李越¹, 李玉龙¹, 李学文^{1,2,✉}

1 南昌大学机电工程学院, 机器人及焊接自动化重点实验室, 南昌 330031

2 南昌大学机电工程学院, 工程训练中心, 南昌 330031

为了研究不同堆焊热输入对非晶涂层的组织与性能的影响, 采用 TIG 焊堆焊方法在 Q235 基板上制备了铁基非晶合金涂层。通过 X 射线衍射、光学显微镜、扫描电镜、纳米压痕仪和差热分析仪等设备对堆焊层的物相组成、组织形貌、力学性能以及热稳定性进行了分析。结果表明: 涂层均匀致密, 与基体呈冶金结合; 涂层的晶化现象随焊接热输入增大而加剧, 其晶化相为 α -Fe、 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 和 CrFe_4 ; 涂层的平均硬度随焊接热输入的增大而减少, 最高可达 7.55 GPa, 为基体的 3 倍; 涂层的起始晶化温度随焊接热输入的增大而降低, 最高为 506.8 °C。

关键词 堆焊 铁基非晶合金 组织性能 堆焊电流 纳米压痕

中图分类号: TG455 文献标识码: A

Microstructure and Properties of Fe-based Amorphous Coating on Q235 Steel Substrate by TIG Welding

LI Yue¹, LI Yulong¹, LI Xuewen^{1,2,✉}

1 Key Laboratory for Robot & Welding Automation of Jiangxi Province, Mechanical & Electrical Engineering School, Nanchang University, Nanchang 330031, China

2 Engineering Training Center, Mechanical & Electrical Engineering School, Nanchang University, Nanchang 330031, China

In order to study the effects of different heat input on the microstructure and properties of Fe-based amorphous coatings, Fe-based amorphous alloy coatings were prepared on Q235 substrate by TIG deposition. The microstructures, phase composition, mechanical properties and thermal stability of the coatings were analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), nanoindentation and differential scanning calorimetric (DSC). The results show that the coating is uniform and compact, and metallurgical combined with the substrate. The degree of crystallization of the coating increases with the increase of the heat input of the weld, and the Crystallized phases are α -Fe, $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ and CrFe_4 . The average nanohardness of the coating decreases with the increase of the heat input, the maximum nanohardness reaches 7.55 GPa, which is three times that than of the substrate. The crystallization temperature of the coating decreases with the increase of the welding heat input, and the maximum crystallization temperature is 506.8 °C.

Key words surfacing, Fe-based amorphous alloy, microstructure and properties, surfacing current, nanoindentation

0 引言

铁基非晶合金因优异的力学性能、软磁学性能、耐腐蚀性能而受到广泛关注, 而且制备铁基非晶合金体系相对于其他体系的非晶合金成本较低, 因此, 铁基非合金有着广阔的应用前景。然而非晶合金的临界尺寸较小, 难以应用于结构零件^[1-2]。由于非晶涂层的制备相对容易, 非晶合金应用于涂层成为研究热点之一。随着研究的深入, 人们相继开发了热喷涂^[3]、激光熔覆^[4]、电镀层^[5]等一系列制备非晶合金涂层的方法。然而这些方法制备的涂层存在厚度较薄、与基体结合力较弱、熔敷效率低等问题, 在应用范围上受到限制。

利用电弧堆焊工艺可以相对容易地得到厚度较厚、与基体结合良好的涂层, 且堆焊方法操作简单、成本较低^[6-7]。然而, 堆焊的焊接速率不高、热输入量大、焊后冷却速度较慢, 导致难以制备性能优异的非晶涂层^[8]。如何利用堆焊的方法制备综合性能优异的涂层受到研究人员的关注。邹因素等^[9]利用 TIG 焊在 13Mn 钢基体上堆焊非晶涂层, 得到了非晶含量为 31.06% (体积分数) 的堆焊层, 该涂层具有较高的硬度和耐磨性能。李峰伟等^[10]采用等离子堆焊在 35CrMo 钢基体上制备了非晶含量超过 80% 的非晶涂层, 涂层硬度为

基体的 3 倍, 耐磨性为基体的 12 倍。陈姗姗等^[11]采用气体保护焊的方法在 A3 钢基体上制备了铁基非晶涂层, 结果表明涂层与基体结合良好, 堆焊层均匀致密, 硬度和耐磨性都较好。王斌等^[12]利用手工电弧焊在 Q235 钢基体上堆焊制备铁基非晶合金涂层, 堆焊层硬度和耐磨性均可达到基体的 8 倍左右。晏涛等^[13]采用自保护堆焊工艺在 45 号钢基体上制备了非晶含量为 21.48% (体积分数) 的铁基非晶合金涂层, 涂层具有较高的硬度和耐磨性, 而且热稳定性良好。

TIG 堆焊技术具有成本低、保护效果好、电弧稳定、可靠性高且易于实现自动化等一系列优点^[14-15]。本工作采用 TIG 焊堆焊制备了铁基非晶合金涂层, 研究了焊接热输入对堆焊层的组织形貌、力学性能的影响, 以期开拓一条廉价、简易的方法制备与修复非晶涂层, 这对拓宽非晶合金的应用范围有着积极的意义。

1 实验

基板材料为 Q235 钢板 (200 mm×120 mm×25 mm), 焊前分别用 400#、600#、1000# 的砂纸打磨基板, 以去除基板表面的铁锈、氧化皮, 然后用丙酮清洗擦拭基板。选用的堆焊焊丝为自主制备的铁基非晶合金 $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ (质量



请扫描二维码访问本文网络展示页面以获取补充信息 (Supplementary Information)

基金项目: 江西省主要学科学术和技术带头人项目 (20182BCB22001)

This work was financially supported by the Academic and Technical Leaders Founding Project of Major Disciplines of Jiangxi Province (20182BCB22001).

分数,%)焊丝,直径为1.6 mm。Q235钢和焊丝的化学成分如表1所示。采用氩弧焊机(福尼斯TT2200)进行单层单道堆焊实验,焊前不预热,保护气为99.99%工业纯氩,气体流量为12 L/min,焊接电流为120~140 A,焊接速度约130 mm/min,送丝速度约400 mm/min,焊后空冷至室温。

堆焊所制得的试件经切割、镶嵌、粗磨、细磨、抛光进行标准金相制样。将盐酸与硝酸以体积比为1:3配制成王水,并作为腐蚀剂对涂层区域腐蚀90 s;采用4%的硝酸酒精溶液对基体与热影响区腐蚀5 s。采用D8 ADVANCE型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)分析堆焊层的物相;采用OLYMPUS GX71型光学显微镜(Optical microscope, OM)观察基体与热影响区的组织;采用FEI Quanta 200F型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察堆焊层的显微组织;采用Nanomechanics iMicro型纳米压痕仪对堆焊层进行力学性能测试与表征;采用NETZSCH STA449F5型差热分析仪(Differential scanning calorimeter, DSC)对堆焊层进行非晶热力学分析。

表1 Q235钢和焊丝的化学成分(质量分数,%)

Table 1 The chemical compositions (mass fraction, %) of Q235 steel and welding wire

Materials	Fe	Co	Cr	Mo	C	B	Y	Mn	Si	S	P
Q235	Bal.	—	—	—	0.14	—	—	0.41	0.1	0.017	0.038
Welding wire	41	7	15	14	15	6	2	—	—	—	—

2 结果与分析

2.1 焊接接头热影响区的组织形貌

堆焊热影响区(HAZ)各区域的组织形貌如图1所示,图1a为远离焊缝的母材组织,堆焊过程中该区域温度低于相变温度,组织未发生变化,为铁素体和珠光体;图1b下侧为部分相变区,只有部分铁素体和珠光体变得均匀细小,图1b上侧为正火区,组织为细小等轴的铁素体和珠光体;图1c为过热区,由于此区域温度过高,晶粒显著长大,组织为粗大的铁素体和珠光体;图1d上侧为非晶涂层,熔合线下方是过热区,形成了贝氏体和魏氏体;图1e为接头的整体形貌。

2.2 堆焊层的物相组成

为了研究涂层的相组成,对涂层进行X射线衍射分析。图2为不同焊接电流下堆焊层的X射线衍射图,可以观察到涂层发生了明显的晶化,其晶化相为 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 、 $\alpha\text{-Fe}$ 和 CrFe_4 。在堆焊过程中,随着电流的增大,热输入增大,涂层的晶化峰增强。同时,先前在基板上的熔滴尚未冷却又被后续的熔滴加热,产生了热处理作用,从而导致堆焊层的非晶相转变为细小的晶粒或纳米晶^[16]。采用谢乐公式^[17]计算涂层的纳米晶晶粒尺寸,其计算公式为:

$$D = \frac{K\gamma}{B\cos\theta} \quad (1)$$

式中: D 为晶粒尺寸(nm), K 为谢乐常数, γ 为X射线波长(nm), B 是实测样品衍射峰半宽高度(rad), θ 为衍射角(rad)。

通过计算得到,当电流为120 A时,堆焊层的晶粒尺寸为22~38 nm;当电流为130 A时,堆焊层的晶粒尺寸为26~

45 nm,当电流为140 A时,堆焊层的晶粒尺寸为21~47 nm。

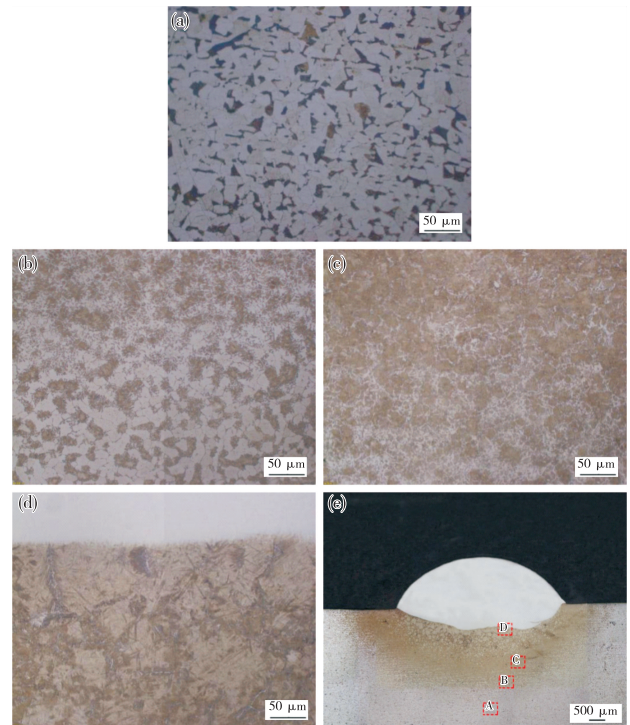


图1 堆焊热影响区的组织形貌:(a)图e中的A区域(母材区);(b)图e中的B区域(细晶区);(c)图e中的C区域(粗晶区);(d)图e中的D区域(熔合区);(e)接头整体形貌

Fig. 1 Morphologies of HAZ: (a) base metal, an enlarged view of region A in Fig. e; (b) fine-grain HAZ, an enlarged view of region B in Fig. e; (c) coarse-grain HAZ, an enlarged view of region C in Fig. e; (d) fusion zone, an enlarged view of region D in Fig. e; (e) overall morphology of welded joint

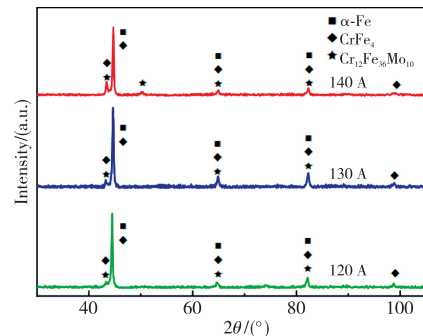


图2 不同参数下堆焊层的XRD谱

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of coating with different parameters

2.3 堆焊层的组织形貌

图3a—c分别为120~140 A电流堆焊接头的组织形貌,可以看出,界面主要由堆焊层、过渡层和基体组成。堆焊层组织均匀致密,无明显的孔隙和裂纹,堆焊层与基体结合良好,呈冶金结合状态。这是因为在堆焊过程中,基体熔化形成熔池且基体的合金元素与非晶焊丝的合金元素存在浓度梯度,导致原子扩散和迁移,从而形成了过渡层。

不同电流下的堆焊层主要由柱状晶和等轴晶组成,并且堆焊层中弥散分布着细小的白色相。图3d为涂层区域的放大图,为了确定堆焊层各相的化学成分,对涂层的不同位置进行EDS能谱点扫描,分析结果见表2。根据EDS结果和图2的XRD结果可知,白色弥散分散的Mo元素富集相为 Cr_{12} -

$\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 。涂层中的深色相为 CrFe_4 , 过渡层的相为 $\alpha\text{-Fe}$ 。

表 2 图 3 中标定位置的化学成分(原子分数,%)

Table 2 Chemical composition (at%) at different regions of Fig. 3

Sites	Fe	Cr	Mo	C	Possible phase
A	90.43	7.17	1.04	1.37	$\alpha\text{-Fe}$
B	74.20	19.68	4.33	1.79	CrFe_4
C	58.08	17.16	21.06	3.70	$\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{M}_{10}$
D	55.83	32.72	8.41	3.04	—

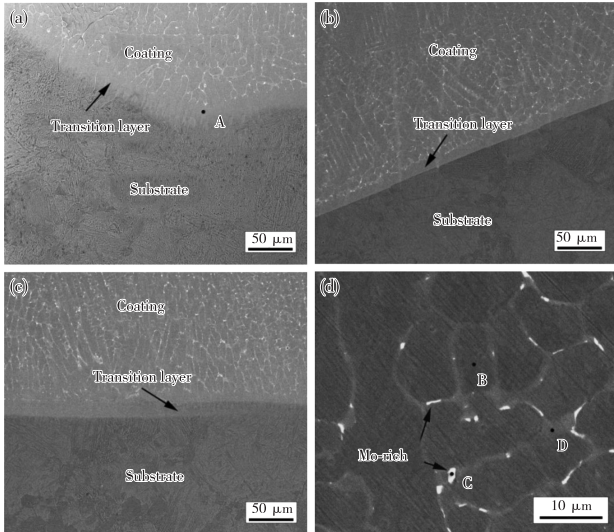


图 3 不同堆焊电流下的堆焊层横截面形貌:(a) 120 A, (b) 130 A, (c) 140 A, (d) 涂层局部放大图

Fig. 3 Microstructure of the coating in cross-section with different parameters: (a) 120 A, (b) 130 A, (c) 140 A, (d) high magnification image of the coating

2.4 堆焊层的力学性能

由于堆焊层的组织大小为 $10\ \mu\text{m}$ 左右(见图 3),普通显微硬度测试很难对其微小组织的性质差异进行表征,因此,采用纳米压痕测定涂层的力学性能。测试过程中载荷力为 $50\ \text{mN}$,测试横向间距和纵向间距均为 $15\ \mu\text{m}$ 的 3×3 阵列的硬度,其压痕位置结果如图 4a 所示。图 4b 为压痕在高放大倍数下的 SEM 照片,可以看到,位于晶界处的点 2、点 7 和点 8 压痕大小相对于其他点明显较小,由于纳米压痕测试采用的模式为固定力模式,压痕小说明该点的硬度越大。这三点的平均硬度约为 $9\ \text{GPa}$,其他六点的平均硬度为 $7\ \text{GPa}$ 左右。根据图 3 的 EDS 能谱点扫描结果可知,晶界处硬度明显升高是由于 Cr 元素偏析,固溶作用加强,点阵畸变程度加剧。图 5 为不同堆焊电流下堆焊层截面的硬度分布情况,堆焊层的硬度最高,从堆焊层到基体硬度逐渐降低,热影响区因发生了相变,硬度比基体高。

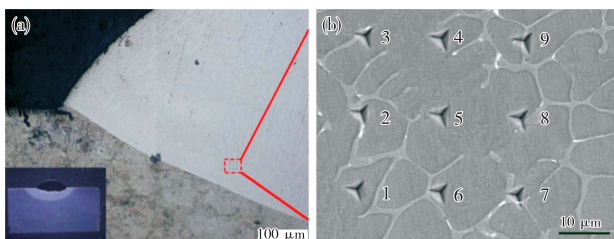


图 4 涂层的压痕分布:(a) 压痕位置;(b) 压痕形貌

Fig. 4 Distribution of indentation in coating: (a) location of nanoindentation; (b) morphologies of nanoindentation

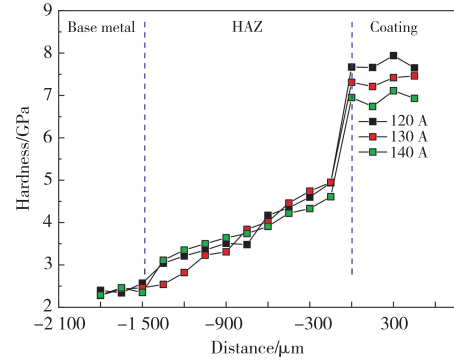


图 5 不同堆焊电流条件下焊接接头的硬度分布曲线(电子版为彩图)

Fig. 5 Weld joint hardness distribution curves with different parameters

涂层及基体的硬度和模量测试结果如表 3 所示。120—140 A 堆焊层的平均硬度分别为 $7.55\ \text{GPa}$ 、 $7.46\ \text{GPa}$ 、 $6.75\ \text{GPa}$ 。堆焊层含有非晶相和纳米晶相,能起到一定的强化作用,这使得堆焊层的硬度较高;随着电流的增大,热输入增大导致堆焊层的非晶含量下降以及晶粒长大,强化作用减弱,因而硬度降低。120—140 A 涂层的杨氏模量分为 $231.94\ \text{GPa}$ 、 $234.34\ \text{GPa}$ 、 $241.39\ \text{GPa}$,随着焊接热输入的增大,涂层的杨氏模量增大^[18-19]。

表 3 各堆焊层的硬度及弹性模量

Table 3 Hardness and Modulus of coating with different parameters

Samples	Hardness GPa	Young's modulus GPa	Wear property parameter H/E_r
120A	7.55	231.94	0.032 5
130A	7.46	234.34	0.031 8
140A	6.75	241.39	0.028 0
Substrate	2.57	232.49	0.011 0

除了硬度和杨氏模量,纳米压痕还可以根据涂层的硬度(H)与杨氏模量(E_r)的比值预测其耐磨性^[20-22]。许多研究者提出,一般 H/E_r 比值越高,表明材料的耐磨性越好^[23-24]。由纳米压痕测定的涂层的 H/E_r 结果如表 3 所示。结果表明,涂层具有比基体更高的 H/E_r 比值,反映了涂层的耐磨性比基体好。同时随着焊接热输入的增大,涂层的晶化现象加剧,涂层的耐磨性下降。

2.5 堆焊层的热稳定性

热稳定性是非晶材料的重要性能之一。为了研究堆焊层的热稳定性,将堆焊层切成 $3\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}\times 1\ \text{mm}$ 的薄条,采用差热分析仪对三种不同电流下制得的堆焊层进行热分析,升温速率为 $25\ \text{K}/\text{min}$,加热温度区间为 $20\sim 1\ 300\ ^\circ\text{C}$ 。图 6 分别为不同电流下堆焊层的 DSC 曲线,可以看出,120 A 时所得的堆焊层的起始晶化温度 T_x 为 $506.8\ ^\circ\text{C}$,130 A 下所得的堆焊层的起始晶化温度 T_x 为 $493.7\ ^\circ\text{C}$,140 A 下所得的堆焊层的起始晶化温度 T_x 为 $481.1\ ^\circ\text{C}$,在低于起始晶化温度的环境,堆焊层不会发生晶化。这表明三组焊接电流参数下制得的堆焊层均具有良好的热稳定性。堆焊层的晶化是一个典型的动力学现象,随着堆焊电流的增大,堆焊层的起始晶化温度降低,表明堆焊层的热稳定性随着热输入的增大而减弱。

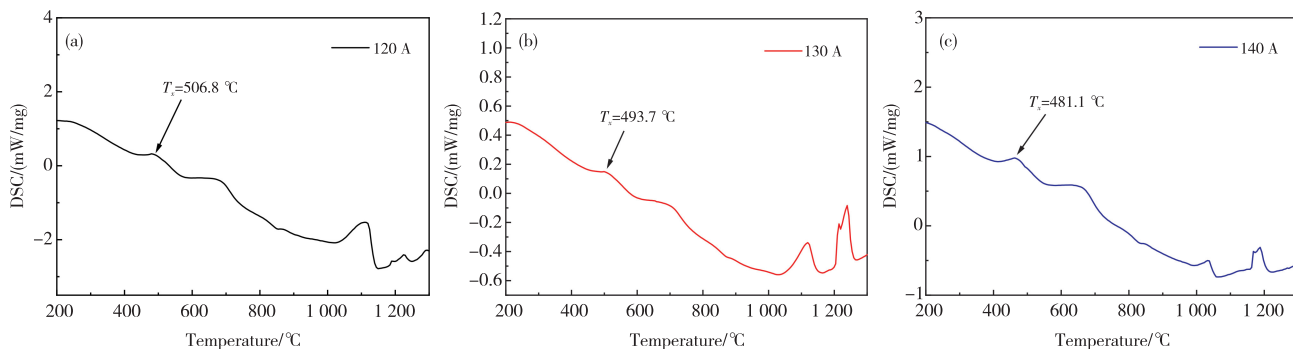


图6 不同焊接电流下涂层的DSC曲线:(a)120 A、(b)130 A、(c)140 A

Fig.6 DSC curves of coating with different parameters: (a) 120 A, (b) 130 A, (c) 140 A

3 结论

(1) 通过 TIG 堆焊法成功地在 Q235 钢基板上制备了铁基非晶纳米晶复合涂层;堆焊层均匀致密、无裂纹、与基体呈冶金结合。

(2) 随着焊接热输入的增大,堆焊层的晶化现象加剧,堆焊层的纳米晶长大,晶化相为 α -Fe、 $\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{36}\text{Mo}_{10}$ 和 CrFe_4 。

(3) 堆焊层具有较高的硬度和耐磨性,随着焊接热输入的增大,堆焊层的硬度由 7.55 GPa 降至 6.75 GPa。

(4) 堆焊层具有良好的热稳定性,随着焊接热输入的增大,堆焊层的热稳定性下降,起始晶化温度由 506.8 °C 降至 481.1 °C。

参考文献

- Lashgari H R, Chen Z, Liao X Z, et al. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, 626, 480.
- Wang F, Inoue A, Kong F L, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 732, 637.
- Guo Y, Koga G Y, Jorge Jr A M, et al. *Materials & Design*, 2016, 111, 608.
- Shu F Y, Liu S, Zhao H Y, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731, 662.
- Cao J W, Han J G, Guo Z H, et al. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 673, 141.
- Zhou Z, Wang L, Wang F C, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204(5), 563.
- Deng Dewei, Chen Rui, Zhang Hongchao. *Journal of Mechanical Engineering*, 2013, 49(7), 106(in Chinese).
邓德伟, 陈蕊, 张洪潮. *机械工程学报*, 2013, 49(7), 106.
- Deuis R L, Yellup J M, Subramanian C. *Composites Science and Technology*, 1998, 58(2), 299.
- Zou Yinsu, Liu Junyou, Liu Jie, et al. *Hot Working Technology*, 2013, 2013(1), 160(in Chinese).
邹因素, 刘俊友, 刘杰, 等. *热加工工艺*, 2013(1), 160.
- Li Fengwei, Du Ping, Wei Gang, et al. *Well Testing*, 2016(5), 1(in

Chinese).

李峰伟, 杜平, 魏刚, 等. *油气井测试*, 2016(5), 1.

- Chen Shanshana, Fan Zishuana, Sun Dongbai, et al. *China Surface Engineering*. 2011(3), 78(in Chinese).
陈珊珊, 樊自拴, 孙冬柏, 等. *中国表面工程*, 2011(3), 78.
- Wang Bin, Zhou Cui, Zhu Jiayang, et al. *Journal of Functional Materials*, 2014(19), 19070(in Chinese).
王斌, 周翠, 朱加祥, 等. *功能材料*, 2014(19), 19070.
- Yan Tao, Fan Zishuan, Zhang Zhengdong. *Surface Technology*, 2013(4), 87(in Chinese).
晏涛, 樊自拴, 张正东. *表面技术*, 2013(4), 87.
- Li Yulong, Yu Yexiao. *Electric Welding Machine*, 2012(12), 70(in Chinese).
李玉龙, 禹业晓. *电焊机*, 2012(12), 70.
- Gong Miao, Dai Shijie, Wang Liwen, et al. *Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science)*, 2019, 33(12), 101(in Chinese).
龚淼, 戴士杰, 王立文, 等. *重庆理工大学学报(自然科学)*, 2019, 33(12), 101.
- An Yulong, Zhao Xiaoqin, Zhou Huidi, et al. *China Surface Engineering*, 2013, 26(5), 64(in Chinese).
安宇龙, 赵晓琴, 周惠娣, 等. *中国表面工程*, 2013, 26(5), 64.
- Bykkam S, Ahmadipour M, Narisngam S, et al. *Advances in Nanoparticles*, 2015, 4(1), 1.
- Lashgari H R, Cadogan J M, Chu D, et al. *Materials & Design*, 2016, 92, 919.
- Sun Y Y, Song M, Liao X Z, et al. *Materials Science and Engineering: A*, 2012, 543, 145.
- Fornell J, González S, Rossinyol E, et al. *Acta Materialia*, 2010, 58(19), 6256.
- Kumar A, Kumar R, Bijalwan P, et al. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 771, 827.
- Leyland A, Matthews A. *Surface and Coatings Technology*, 2004, 177, 317.
- Schuh C A, Hufnagel T C, Ramamurty U. *Acta Materialia*, 2007, 55(12), 4067.
- Zhang H, Xie Y, Huang L, et al. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 258, 495.

(责任编辑 谢欢)



Yue Li is a postgraduate student of material processing engineering of Nanchang University. His main research direction is the preparation of amorphous coatings.

李越, 南昌大学机电工程学院, 材料加工工程专业硕士研究生, 主要研究方向为非晶涂层的制备。



Xuewen Li is a master of engineering and an engineer of the Nanchang University Engineering Training Center. He is engaged in scientific research and teaching in brazing and precision processing.

李学文, 工学硕士, 南昌大学工程训练中心工程师, 从事钎焊、精密加工等方向的科研与教学工作。