

引用格式:唐翠勇,谢文彬,邹泽昌,等.激光熔覆 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金涂层的组织及性能研究[J].热加工工艺,2025,54(10):74-77+83.

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.20222578

<http://www.rjggy.net> rjggy@vip.163.com

激光熔覆 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金涂层的组织及性能研究

唐翠勇¹, 谢文彬¹, 邹泽昌², 刘娟¹, 陈学永¹

(1. 福建农林大学 机电工程学院, 福建 福州 350002; 2. 福建船政交通职业学院 机械与智能制造学院, 福建 福州 350007)

摘要:采用激光熔覆工艺在 45 钢基材表面对 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金粉末进行不同激光功率的熔覆试验。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)、维氏硬度计、电化学工作站对涂层的物相组成、微观组织形貌、显微硬度和耐腐蚀性能进行研究。结果表明,涂层与基材呈良好的冶金结合,无明显的裂纹和孔洞等缺陷。随着激光功率的增加,涂层的稀释率增加,涂层的显微组织由非晶+等轴晶转变为非晶+网状晶和颗粒状晶,直至完全胞状晶。当激光功率为 1000 W 时,涂层具有最高的显微硬度为 873 HV,约为基体材料的 3.8 倍,涂层耐腐蚀性能也明显优于基材。

关键词:激光熔覆;非晶合金;涂层;显微硬度;耐腐蚀性能

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3814(2025)10-0074-04

Study on Microstructure and Properties of $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ Amorphous Alloy Coating Prepared by Laser Cladding

TANG Cuiyong¹, XIE Wenbin¹, ZOU Zechang², LIU Juan¹, CHEN Xueyong¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350002, China; 2. School of Machinery and Intelligent Manufacturing, Fujian Chuanzheng Communications College, Fuzhou 350007, China)

Abstract: $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ amorphous alloy powder was coated on the surface of 45 steel by laser cladding process with different laser power. The phase composition, microstructure, microhardness and corrosion resistance of the coatings were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Vickers hardness tester and electrochemical workstation. The results show that the coating has good metallurgical bonding with the substrate, without obvious defects such as cracks and holes. With the increase of laser power, the dilution ratio of the coating increases, and the microstructure of the coating changes from amorphous+equiaxed crystal to amorphous, reticular and granular crystal, finally to the complete cellular crystal. When the laser power is 1000 W, the average hardness of the coating is 873 HV, which is about 3.8 times than that of the base material. The corrosion resistance of the coating is also significantly better than that of the base material.

Key words: laser cladding; amorphous alloy; coating; microhardness; corrosion resistance

激光熔覆作为一种新兴且蓬勃发展的快速成型和表面改性技术,它具有能量密度高、加热/冷却速度快等特点,能够在熔覆层与基材间的熔池内产生极大的温度梯度,赋予涂层具有不同于正常凝固的微观组织和性能,被广泛应用于复杂形状零件的直接制造和高附加值产品的再制造^[1-3]。激光熔覆组织

是一种快速凝固组织,它的形成与熔覆层材料、工艺参数密切相关。前期的研究表明,若熔覆层材料和工艺参数选择不当,会导致涂层出现气孔、夹杂、裂纹、偏析、剥落和表面质量差等问题,限制激光熔覆技术的应用与推广^[4-5]。前期的铁基基材熔覆层材料选择主要集中于自熔性合金粉末、陶瓷粉末或复合粉末,对非晶合金粉末选择相对较少^[6-8]。铁基非晶合金具有优异的力学性能和耐腐蚀性能,良好的润湿性以及与基材热膨胀系数相匹配等优点,因此可作为铁基基材理想的熔覆层材料。激光熔覆工艺参数选择,前期的研究比较集中于激光功率、扫描速度、光斑直径、离焦量、搭接率等,激光功率对涂层组织非晶相含量和性能有显著的影响。Ibrahim 在无镍不锈钢的基材

收稿日期:2022-09-20 修回日期:2023-06-29

基金项目:福建省自然科学基金项目(2019J01404);福建省中青年骨干教师教育科研项目(科技类 JT180152);福建农林大学科技创新专项基金项目(KFA17248A)

作者简介:唐翠勇(1981-),男,湖南邵阳人,副教授,博士,主要研究方向:非晶态材料的制备与性能研究和表面工程技术;

E-mail:hnrty@163.com

熔覆 FeCrMoBC 非晶合金,研究发现激光功率是影响涂层微观组织的最强参数。当激光功率增加 33% 时,需要将激光扫描速度提高 150% 才能获得相似的微观组织和非晶相含量,并且发现涂层硬度值与非晶相含量成正比^[9]。Shu 在 H13 钢基材上熔覆制备 CoCrBFeNiSi 非晶合金涂层,研究发现随着激光功率的增加,熔池的温度上升,热影响区扩大,涂层的稀释率增大和化学成分发生明显变化,从而导致实际冷却速率变小,涂层中的非晶含量减少,晶化组织明显粗化。同时,大量耐蚀组元 Cr、Ni 和 Co 等元素涌入基体,致使涂层耐腐蚀能力下降^[10]。基于此,本文在 45 钢基体表面熔覆自制的 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金粉末,研究不同激光功率工艺参数对涂层组织和性能的影响,并对涂层的力学性能、耐腐蚀性能与微观组织的相互关系进行探讨。

1 试验材料与方法

1.1 基体材料

试验采用的基材为 45 钢,其化学成分见表 1。首先采用电火花线切割将基材加工成 60 mm×30 mm×6 mm 的方形试样,随后在试样表面铣削加工两道 60 mm×3 mm×1.5 mm 的凹槽,以便于预置熔覆层粉末。熔覆前用不同型号的水磨砂纸对所有试样的凹槽表面进行反复打磨,最后细磨至 1200 目砂纸,并在超声波震荡器中用无水乙醇进行表面清洗。

表 1 45 钢的化学成分(质量分数,%)
Tab.1 Chemical composition of 45 steel (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr
0.45	0.07	0.47	<0.04	<0.045	≤0.25

1.2 熔覆层材料

试验采用的熔覆层材料为自制的 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金粉末,该粉末通过机械合金化球磨制备。图 1 为球磨不同时间后 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 合金粉末的 X 射线衍射图(XRD)。可见,当球磨时间 45 h 后,XRD 图谱无明显尖锐的晶体相衍射峰,在衍射角 $2\theta=40^\circ\sim 50^\circ$ 位置存在非晶相特有的漫散射馒头峰,表明合金粉末通过机械合金化已转变为完全非晶态结构。图 1 插图为非晶合金粉末的形貌图,可见,球磨制备非晶合金粉末颗粒的形状接近于球形,粒度分布区域较集中,平均粒径约为 12 μm ,颗粒表面光滑表明合金粉末具有良好的流动性,能保证在激光熔覆过程中涂层性能的均匀性。另外,非晶合金粉末

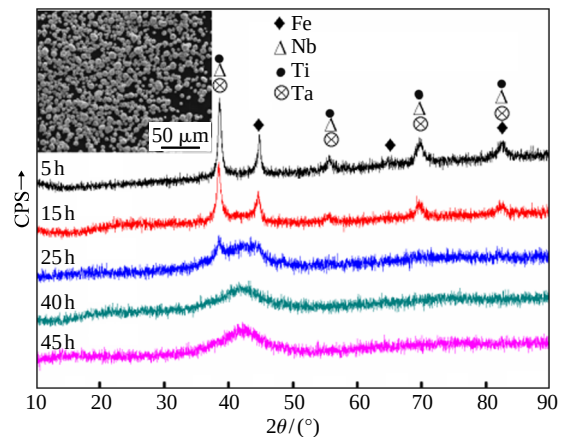


图 1 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金粉末的 XRD 谱
Fig.1 XRD patterns of $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ amorphous alloy powders

成分为全金属组元,能保证良好的润湿性和与基体材料热膨胀系数相匹配,是理想的铁基基材激光熔覆层材料。

1.3 试验过程及检测方法

单道单层激光熔覆试验采用 IPG 公司生产的 YLS-3000 型高功率光纤激光器,光斑直径为 $\phi 3\text{mm}$ 。熔覆材料的添加方式为预置粉末法,即将自制的 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金粉末均匀布置于 45 钢基材凹槽里并压实,布粉厚度为 1.2 mm。为避免粉末在熔覆过程中氧化,采用流量为 15 L/min 的氩气进行保护。单道激光熔覆工艺为:离焦量 12 mm,扫描速度 6 mm/s,激光功率分别为 800、1000、1400、1600 W。采用 Rigaku Ultima IV 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,其波长 $\lambda=1.54056\text{Å}$) 对涂层的物相进行检测,采用 Hitachi SU8010 型扫描电镜观察涂层及截面的微观组织,选用的腐蚀液为王水溶液。采用华银 HMV-10 显微硬度仪(载荷 200 g,加载 10 s)测试基体和涂层表面的显微硬度,每个试样表面间隔 0.1 mm 打点 1 次,平行测 3 点取平均值。采用 CHI630 电化学分析仪测试基体和涂层的耐腐蚀性能;采用三电极体系,腐蚀液为 3.5% 的 NaCl 溶液,试样暴露面积为 1cm^2 ,极化曲线测试选取电位扫描速度为 0.01 V/s。

2 试验结果及讨论

2.1 不同激光功率熔覆涂层的宏观形貌与缺陷分析

图 2 为不同激光功率下时熔覆获得涂层的宏观形貌图。可以发现,当激光功率为 800 W 时,如图 2 (a)所示,由于激光功率相对较小,输入熔池的能量不足使得熔深较小,从而部分熔覆层处于不完全熔化状态,润湿性变差,在过高的表面张力作用下,使

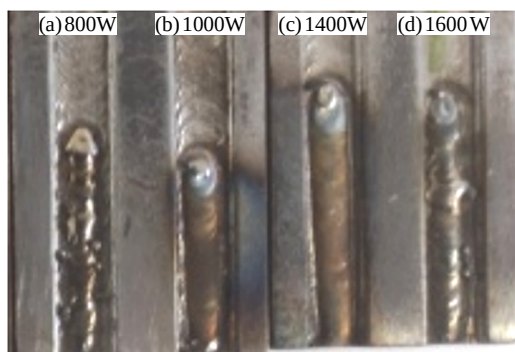


图2 不同激光功率熔覆的涂层宏观形貌
Fig.2 Macroscopic morphologies of cladding layers with different laser powers

熔体凝聚,严重时形成间断的泪滴状表面。同时激光功率较小,也使得熔融的非晶合金粉末量减小,涂层内部相对容易产生气孔等缺陷。随着激光功率增加到 1000、1400 W,熔深增大,熔池内部金属液体强烈的对流,使得气孔数量逐渐减少甚至消失^[11],如图 2 (b)、(c)所示,涂层表面光滑,与基体具有较好的润湿形成致密的冶金结合。但当激光功率进一步增大到 1600 W,如图 2(d)所示,涂层吸收热量增多,熔覆层的稀释率加大,由于涂层是多组元合金系,每种元素性质各异,元素间受热膨胀收缩程度不同导致产生很强的热应力,使得涂层表面质量平整光洁度变差,涂层内部由于应力过大可能出现气孔和开裂现象^[12]。为验证涂层内部的质量,为此,对不同激光功率下试样涂层横截面微观 SEM 形貌进行观察,如图 3 所示。可见,随着激光功率的增大,涂层的稀释率有所增大,4 个试样涂层内部均无明显缺陷,均形成良好的冶金结合,原因是熔覆材料为非晶态组织,其微观结构与液态结构相近,界面能低,对基体材料具有很好的湿润性;同时熔覆材料近乎均匀熔

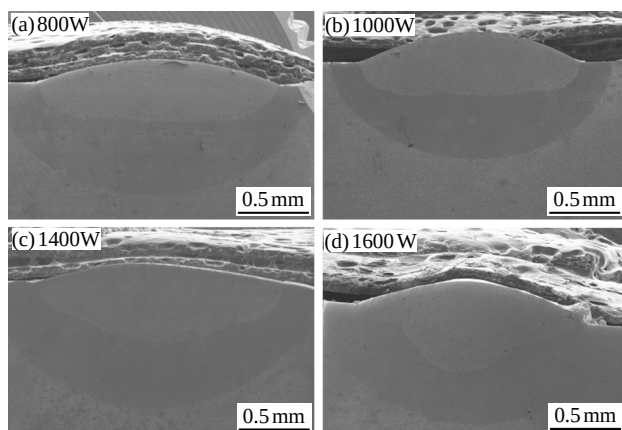


图3 不同激光功率下熔覆的涂层横截面微观 SEM 形貌
Fig.3 Cross section SEM micrographs of cladding layers with different laser powers

化,润湿面积大,从而形成高质量的涂层。

2.2 不同激光功率下熔覆涂层的微观组织形貌与分析

图 4 为不同激光功率下熔覆获得涂层的微观组织 SEM 图。图 4(a)为激光功率为 800 W 时涂层微观组织。可见组织主要由花瓣状的等轴晶和无明显衬度的非晶基体相组成,非晶相的形成是由于激光熔覆过程中,熔深较小造成熔池极快的冷却速度,形成温度梯度极大的过冷熔体,过冷熔体在极短时间内凝固形成非晶相。另外由于激光功率较小,熔池存在时间较短,熔池内合金成分来不及均匀化,提高了过冷熔体形核率,但是晶核生长时间较短,所以形成了细小的等轴晶。图 4(b)为激光功率为 1000 W 时涂层微观组织,该组织形貌与图 4(a)明显不同,为非晶基体相分布细小的网状和颗粒状的晶化相,这是由于激光功率的增加,使得熔池吸收能量增多,熔池内合金成分充分均匀化,极快的冷却速度抑制形核从而形成非晶相,但是熔池冷却速度尚未达到形成非晶相的临界冷却速度,所以还形成了细小的网状和颗粒状的晶化相。图 4(c)为激光功率为 1400 W 时涂层微观组织,由于激光功率增大导致熔池温度过高,冷却缓慢,形核速度低于长大速度,有利于晶体生长,使得非晶含量降低。图 4(d)为激光功率为 1600 W 涂层微观组织,涂层组织几乎不含非晶相,基本上由较为粗大的胞状晶构成。这可能是由于激光功率的增加,导致熔池深度和稀释率增大,熔池内部合金成分偏离熔覆层材料的名义成分,降低非晶形成能力^[13]。

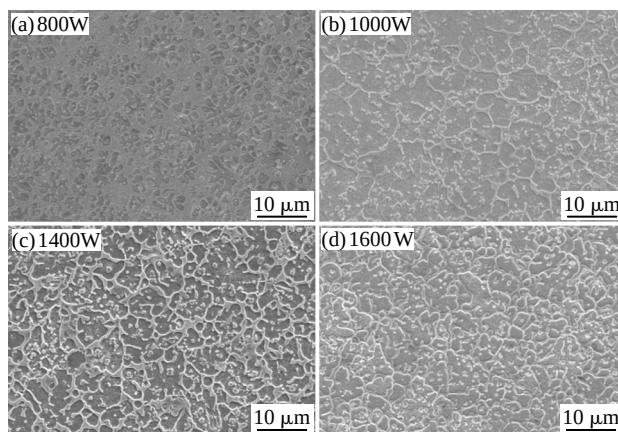


图4 不同激光功率熔覆的涂层 SEM 微观组织形貌
Fig.4 SEM microstructure of the coatings with different laser powers

2.3 不同激光功率熔覆涂层的显微硬度及耐腐蚀性能与分析

图 5 为不同激光功率下试样涂层的显微硬度。可见,涂层的硬度均明显高于基材的硬度,且随着激

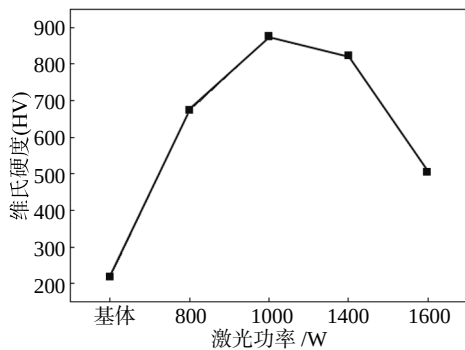


图5 不同激光功率熔覆的涂层和基体的显微硬度
Fig.5 Microhardness of coatings with different laser powers and substrate

光功率的增大,涂层的硬度呈现出先增大后减小的变化趋势。当激光功率为1000W时,具有最高的硬度,为821HV,约为基材硬度218HV的3.8倍。这是由于该组织相对于其他组织含有较多的非晶基体相和更细小的网状和颗粒状的晶化相决定的,非晶相本身具有较高的硬度;且该组织的晶化相晶粒细小,晶界面积大,细晶强化效果明显,细小的网状晶化相组织不利于裂纹的扩展,所以涂层表现出最高的硬度。随着激光功率的增加,涂层显微组织的非晶相含量越来越低,而晶化相的含量和尺寸随之增大,从而造成硬度的降低。

图6为不同激光功率下试样涂层和基体的电位极化曲线。可见,涂层的极化曲线变化趋势基本一致。根据电化学腐蚀理论可知,合金的腐蚀倾向可由合金的腐蚀电位 E_{corr} 表示,腐蚀电位越高,说明合金腐蚀的可能性越小。合金腐蚀速率标准可由合金腐蚀电流密度 I_{corr} 衡量,腐蚀电流密度越大,表明合金腐蚀速率的越高,其耐蚀性能也就越差。图6电位极化曲线所对应的具体电化学腐蚀参数数值见表2。可见,涂层的耐腐蚀性与基材比较,都有了较大的提升,涂层对基体可以起到有效的腐蚀防护作用。材

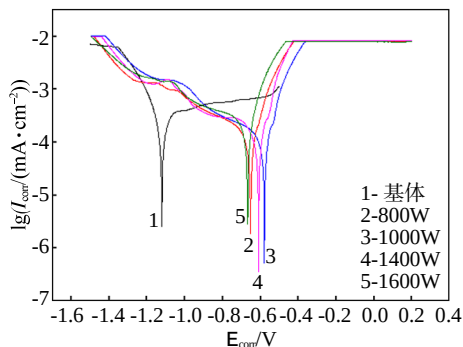


图6 不同激光功率熔覆的涂层和基体的电位极化曲线
Fig.6 Potential polarization curves of coating with different laser powers and substrate

表2 不同激光功率熔覆的涂层和基体的
电化学腐蚀参数

Tab.2 Electrochemical corrosion parameters of coatings and substrates coated with different laser powers

基体与涂层	基体	800 W	1000 W	1400 W	1600 W
腐蚀电位 E_{corr}/V	-1.122	-0.663	-0.576	-0.609	-0.665
腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	1.573E-5	3.532E-6	2.315E-6	3.375E-6	3.852E-6

料的耐腐蚀性主要取决于材料表面膜的成分、稳定性和均匀性。当激光功率为1000W时,涂层具有最佳的耐腐蚀性能。这是由于该涂层组织致密,非晶相含量最多,非晶相具有成分均匀且不存在位错、晶界和成分偏析等晶体缺陷;非晶相自身具有很高的活性,能够在表面迅速形成均匀的钝化膜,一旦钝化膜局部破裂也能迅速修复,所以其耐腐蚀性明显优于晶化相^[14]。

3 结论

(1) 在45钢基体表面采用不同激光功率熔覆自制的 $\text{Fe}_{60}\text{Nb}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}$ 非晶合金粉末,随着激光功率的增大,涂层的稀释率逐步增大,涂层的表面质量平整光洁度变好,4个试样涂层内部均无明显缺陷,与基材均形成良好的冶金结合。

(2) 随着激光功率的增大,涂层中非晶相的含量逐渐减少,涂层显微组织由非晶+等轴晶逐步转变为非晶+网状和颗粒状晶,直至转变成全部胞状晶。

(3) 涂层的硬度均明显高于基材的硬度,且随着激光功率的增大,涂层的硬度呈现出先增大后减小的变化趋势。当激光功率为1000W时,具有最高的硬度,为821HV,约为基材硬度的3.8倍,涂层耐腐蚀性能也明显优于基材。

参考文献:

- [1] Liu Y, Ye D, Yang L, et al. Research and progress of laser cladding on engineering alloys;a review [J]. Journal of Manufacturing Processes,2021,66:341-363.
- [2] Siddiqui A A, Dubey A K. Recent trends in laser cladding and surface alloying [J]. Optics & Laser Technology,2021,134: 1-20.
- [3] Wang H, Cheng Y, Yang J, et al. Microstructure and properties of laser clad Fe-based amorphous alloy coatings containing Nb powder [J]. Journal of Non-Crystalline Solids,2020,550: 1-8.

(下转第83页)

参考文献:

- [1] 郭翔宇. 激光熔覆宽带送粉系统设计与实验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [2] 史建军. 激光宽带熔覆装置及工艺研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2006.
- [3] Marzban J, Ghaseminejad P, Ahmadzadeh M H, et al. Experimental investigation and statistical optimization of laser surface cladding parameters [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015. DOI:10.1007/s00170-014-6338.
- [4] Zhao Yu, Guan Chuang, Chen Liaoyuan, et al. Effect of process parameters on the cladding track geometry fabricated by laser cladding [J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2020. DOI:10.1016/j.ijleo.2020.165447.
- [5] Davim J P, Oliveira Carlos, Cardoso A. Predicting the geometric form of clad in laser cladding by powder using multiple regression analysis (MRA) [J]. Materials & Design, 2008, 29: 554-557.
- [6] Davim J P, Oliveira C, Cardoso A. Laser cladding: An experimental study of geometric form and hardness of coating using statistical analysis [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2006. DOI:10.1243/09544054JEM641.
- [7] Cheikh H E, Courant B, Hascoët J, et al. Prediction and analytical description of the single laser track geometry in direct laser fabrication from process parameters and energy balance reasoning [J]. Journal of Materials Processing Tech., 2012. DOI: 2012, 10.1016/j.jmatprotec.2012.03.016.
- [8] 刘越, 叶宏, 李礼, 等. 激光熔覆 Ni 基熔覆层形貌尺寸的预测 [J]. 材料热处理学报, 2021, 42(11): 140-146.
- [9] 倪立斌, 刘继常, 伍耀庭, 等. 基于神经网络和粒子群算法的激光熔覆工艺优化 [J]. 中国激光, 2011, 38(2): 99-104.
- [10] 杜亮. 基于神经网络和遗传算法的选区激光熔化工艺优化研究 [D]. 厦门: 厦门理工学院, 2021.
- [11] 付敏娟. 基于指数平滑与神经网络模型的太阳能热水器销售预测 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2017.
- [12] 周飞燕, 金林鹏, 董军. 卷积神经网络研究综述 [J]. 计算机学报, 2017, 40(6): 1229-1251.
- [13] 邵建军. 基于神经网络和遗传算法的激光选区熔化成形工艺优化研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- [14] 周开利. 神经网络模型及其 MATLAB 仿真程序设计 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005.
- [15] 孟庆栋. 基于机器学习的激光熔覆形貌预测与监测研究 [D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
- [16] 刘干成, 黄博. 基于 GA-BP 神经网络的镍基合金熔覆涂层形貌预测 [J]. 应用激光, 2018, 38(4): 527-535.
- [17] 张斌, 常森, 王桔, 等. 基于遗传算法的激光视觉焊缝特征点提取 [J]. 中国激光, 2019, 46(1): 80-90.
- [18] 陈春燕, 彭阳, 许环梓, 等. 蚁群和遗传算法在旅行路线规划中的研究 [J]. 高师理科学刊, 2020, 40(7): 33-36.
- [19] 李兰英, 韩素娟, 刁双君. 遗传和模拟退火融合的软硬件划分 [J]. 计算机工程与应用, 2010, 46(28): 73-76. [14]
- [4] Shrivastava A, Mukherjee S, Chakraborty S S. Addressing the challenges in remanufacturing by laser-based material deposition techniques [J]. Optics and Laser Technology, 2021, 144: 107404.
- [5] Lian G, Yao M, Chen C, et al. Quality and efficiency control method for laser Cladding multi-lap forming [J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 229-239.
- [6] Chen H, Xu C, Qu J, et al. Sliding wear behaviour of laser clad coatings based upon a nickel-based self-fluxing alloy co-deposited with conventional and nanostructured tungsten carbide-cobalt hardmetals [J]. Wear, 2005, 259(7/12): 801-806.
- [7] Chen L, Zhang X, Wu Y, et al. Effect of surface morphology and microstructure on the hot corrosion behavior of TiC/IN625 coatings prepared by extreme high-speed laser cladding [J]. Corrosion Science, 2022, 201: 110271.
- [8] Raghuram H, Katsich C, Pichelbauer K, et al. Design of wear and corrosion resistant FeNi-graphite composites by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 377: 124897.
- [9] Ibrahim M Z, Sarhan A A D, Kuo T Y, et al. Advancement of the artificial amorphous-crystalline structure of laser cladded FeCrMoCB on nickel-free stainless-steel for bone-implants [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 227: 358-367.
- [10] Shu F, Zhang B, Liu T, et al. Effects of laser power on microstructure and properties of laser clad CoCrBFeNiSi high-entropy alloy amorphous coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 358: 667-675.
- [11] Williams E, Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2017, 247: 73-91.
- [12] Zhu Q, Wang X, Qu S, et al. Amorphization of $\text{Fe}_{38}\text{Ni}_{30}\text{Si}_{16}\text{B}_{14}\text{V}_2$ surface layers by laser cladding [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 18(2): 270-273.
- [13] Wang H, Cheng Y, Zhang X, et al. Effect of laser scanning speed on microstructure and properties of Fe based amorphous/nanocrystalline cladding coatings [J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 250: 123091.
- [14] Wang Y, Lu Q, Xiao L, et al. Laser cladding Fe-Cr-Si-P amorphous coatings on 304L stainless [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(2): 274-277. [14]

(上接第 77 页)