

激光熔覆 9%Ni-Fe 合金涂层的组织及性能

刘喜艳, 姜 伟, 王树奇, 崔向红

(江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘 要: 为提高 H13 钢表面的硬度和耐热稳定性, 采用激光熔覆技术在 H13 钢表面制备了 9%Ni 的 Fe 基涂层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、金相显微镜、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、显微硬度仪等研究了合金涂层微观组织结构、物相组成、显微硬度及热稳定性。结果表明, 熔覆层与基体结合良好, 从熔覆层到基体凝固组织呈等轴晶、树枝晶、柱状晶、胞晶等组织形态分布; 涂层物相主要是 α -Fe、 γ -(Fe, Ni) 和金属间化合物 Ni₃Fe 增强相, 此外, 还应弥散分布 Fe-Ti、Fe-Cr、Ti-Al 等化合物, 因为含量少, XRD 检测不到; 熔覆后的涂层显微硬度达到基体组织的 1.5~2 倍, 硬度的提升显著强化了基体; 涂层热稳定性良好, 400 °C 下时效时最稳定。采用该 Fe 基合金涂层可以显著提高 H13 钢钢材硬度和热稳定性, 延长其使用寿命。

关键词: H13 钢; Fe-Ni 合金涂层; 激光熔覆; 显微组织; 硬度; 热稳定性

中图分类号: TF76, TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)06-0164-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.028

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Experimental Research on Microstructure and Properties of a 9%Ni-Fe Alloy Laser Cladding Coating

Liu Xiyan, Jiang Wei, Wang Shuqi, Cui Xianghong

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the hardness and heat resistance stability of H13 steel surface, a 9% Ni-Fe alloy coating was prepared on the surface of H13 steel by laser cladding technology. Microstructure, phase composition and micro-hardness of the alloy coating and thermal stability was investigated by X-ray diffraction (XRD), metallographic microscope, scanning electron microscope (SEM), energy spectrometer (EDS), micro-hardness tester and other experimental instruments. The results show that the cladding layer is well bonded to the substrate without presence of defects such as cracks and pores. From the cladding layer to the matrix, the solidified structures are changing from equiaxed, dendritic, columnar to cellular. The coating phase is mainly composed of α -Fe and some intermetallic compound reinforcing phases, and its content is beyond XRD detection. The micro-hardness of the coating after cladding has reached 1.5 to 2 times of the matrix structure, and the increase in hardness has significantly strengthened the matrix. The coating has good thermal stability and is the most stable at 400 °C. The Fe-based alloy coating can significantly improve the hardness and thermal stability of H13 steel and extend its service life.

Key words: H13, Ni-Fe alloy coating, laser cladding, microstructure, hardness, thermal stability

0 引言

H13 钢是国际上广泛使用的热作模具钢。在模

具制造业中, 它因较高的热强度、耐磨性、耐疲劳等特点, 被广泛应用于受冲击载荷大的锻模、热挤压模、精锻模和压铸模中^[1]。在现代工业中, 热加工模

收稿日期: 2020-03-27

作者简介: 刘喜艳(1993—), 女, 汉, 河南商丘人, 研究生, 主要从事材料表面涂层及耐磨性研究。E-mail: 708819962@qq.com; 通讯作者: 崔向红, 女, 汉, 副教授, 主要从事材料表面涂层及耐磨性研究。E-mail: miracle8980@126.com。

具为了满足更高效率和更高精度的要求,通常要承受苛刻的使用环境,如更高的使用频率、温度以及更大的载荷接触。长期处于冷热介质中的 H13 钢,在工作过程中受到快速的加热和冷却,易使表面性能降低,产生热磨损或疲劳等失效。

激光熔覆是一种先进的制造技术。它利用激光束将所需材料进行快速熔融和冷却,得到组织平整细密、晶粒细化的熔覆层^[2]。跟传统技术相比,它具有热影响区小、表面质量好、结合强度高等优点,能有效地提高基体的表面耐磨性,延长母材金属的使用寿命^[3-5]。因此,为了提高 H13 钢的使用性能,激光熔覆技术成为改变基材表面组织成分微观结构及性能的有效途径。在众多激光熔覆粉末中,铁基粉末因其成本低、与铁基合金具有良好的冶金结合性能而得到广泛的研究和应用^[6-8]。大多数铁基粉末通过析出碳化物强化相来增强涂层,然而这些强化相在高温下易粗化、产生塑性变形,即具有与 H13 钢相同的问题,从而严重影响了合金性能。为了解决这个问题,用金属间化合物代替碳化物作为强化相,如马氏体时效钢^[9]。因此,无碳、金属间强化合金涂层有望有效地提高 H13 钢性能。

基于 H13 钢的合金化特点及不足,笔者拟采用创新理念的合金成分在 H13 钢表面进行激光熔覆试验,获得高强度、高硬度的 9%Ni-Fe 合金涂层,并给出合金成分、激光熔覆参数、热处理工艺参数,初步研究了激光熔覆后涂层的物相组成、微观组织形貌、显微硬度及热稳定性。

1 试验材料及方法

基体材料采用 H13 钢(主要化学成分见表 1),试验前需要对 H13 钢进行预处理。H13 钢试样板尺寸为 70 mm×48 mm×16 mm,将其在 1 020 ℃、30 min 下淬火、油冷,600 ℃、2 h 空冷,硬度(HRC)为 42~45。热处理后的 H13 钢试样表面需要平磨,并在丙酮浴中用超声波清洗并吹干,便于后续试验对激光能量的吸收。熔覆材料选用的是 9%Ni-Fe 系合金粉末,激光熔覆后涂层的化学成分见表 2,试验前要尽量保证粉末的干燥。粉末的预准备工作主要体现在根据比例要求进行粉末配置,用电子分析天平 E180(精度为 10⁻⁵ mg)进行称量,然后放入球磨机内混合 24 h,混合均匀后放入烘干箱中进行烘干,时间为 2 h。将烘干后的粉末放入试样袋内,做好相应标记后放入干燥皿中,防止受潮。

表 1 H13 钢的主要化学成分
Table 1 Chemical compositions of H13 steel

	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	P	S
%	0.463	0.874	0.320	5.308	0.144	1.379	0.851	0.015	0.002

表 2 9%Ni-Fe 系合金粉末及涂层的化学成分
Table 2 Compositions of coating powders and 9%Ni-Fe

	Ni	Mo	Cr	Al	Ti	B	Si	Fe
%								
9%Ni-Fe 粉末	25	8	2.5	1	6	4	3	Bal
涂层	8.21	3.01	4.29	0.12	1.47	>0.11	0.856	Bal

试验采用 TruDisk6002 型激光熔覆仪器(图 1)同步送粉,试验过程通氩气保护。结合工艺参数施行多道搭接大面积熔覆层,熔覆后的涂层表面需用磨床去除 0.5 mm 深度,利用电火花切割机线切割成规定试样尺寸,将横截面进行有顺序地打磨、抛光、腐蚀,腐蚀液采用的是王水(盐酸:硝酸=3:1)。

采用 FEI NovaNano450 型扫描电镜及 Octane Plus 型能谱仪分析涂层微观组织形貌及元素分布;采用 D/Max2500pc 型 X 射线衍射仪分析涂层物相组成,衍射角范围为 10°~90°,衍射速度为 5°/min;采用

KB30S-FA 型显微硬度计测量涂层至基体显微硬度,相邻点间隔 0.5 mm;采用 GSL-1300X 型高温管式电炉对涂层进行热处理及热稳定试验,试验参数见表 3。此次激光熔覆试验的工艺参数组合为:激光功率 2 200 W,扫描速度 4 mm/s,送粉量 5.06 g/min,气流量 3 L/min,光斑直径 4 mm,搭接率 50%。

2 试验结果及讨论

2.1 熔覆层微观组织

激光熔覆涂层一般由熔覆层、结合区、热影响区组

成。根据凝固组织理论^[10],熔覆层组织形态主要取决于温度梯度 G 和凝固速度 R 。在熔覆层底部,温度梯度最大,凝固速度几乎为零,较高的 G/R 通常使该区域表现为平面晶组织形态;进一步往熔覆层内部过渡,温度

梯度较小,凝固速率进一步增大,易呈现典型的胞状晶、柱状晶形态;接近熔覆层顶部时,温度梯度最小,且存在多个方向的传热管道,此时凝固速率 R 较大, G/R 几乎为零,易形成细小致密的树枝晶、等轴晶^[11-17]。

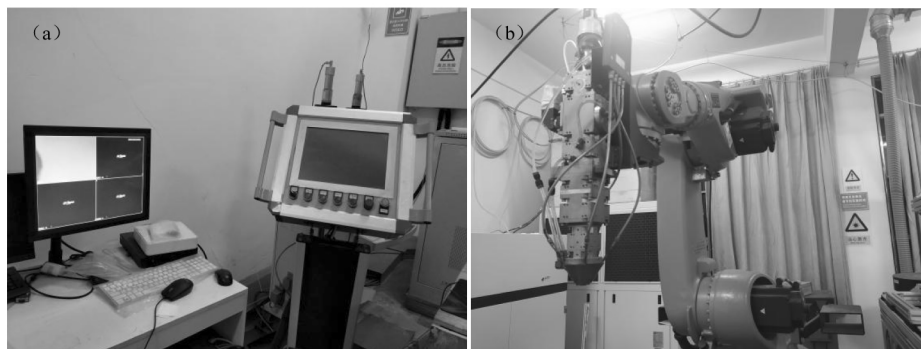


图 1 激光熔覆仪器设备
Fig.1 Laser cladding instrument

表 3 9%Ni-Fe 涂层热处理条件和热稳定性试验参数

Table 3 Heat treatment conditions and experimental parameters of thermal stability for 9%Ni-Fe coating

试样	时效处理		热稳定性试验	
	温度/℃	时间/h	温度/℃	时间/h
Fe-Ni 基涂层	400、500、600	2、4、6、8、10	400、500、600	2、4、6、8、10

图 2 为 Fe-Ni 合金熔覆层显微组织形貌,图中揭示了熔覆层顶部到底部凝固组织生长形态。不难看出,接近熔覆层顶部区域组织形态为等轴晶(图 2a)和搭接区的柱状晶(图 2b);在往下(图 2c)涂层组织以树枝晶形态存在;图 2d 为熔覆层底部,可以看出,该区域表现为典型的胞晶向柱状晶转变,平面

晶形态表现不明显。整个熔覆层组织形态分布符合凝固组织理论。此外,熔覆后涂层枝晶内已有部分金属间化合物析出(如图 2e),经 EDS 检测,相应成分点物相为 Fe-Mo、Fe-Ti、Fe-Cr、Ti-Al 等。后期对涂层时效处理后,可加大这些硬质相的弥散析出,有助于强化基体,提升熔覆层硬度。

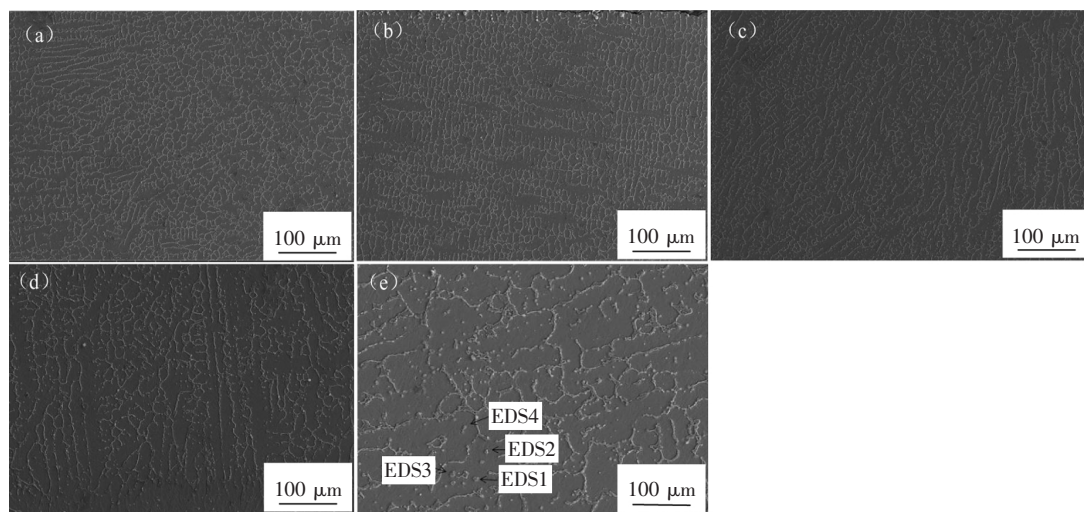


图 2 激光熔覆层显微组织形貌及 EDS 能谱
Fig.2 Microstructure and EDS energy spectrum of laser cladding layer

2.2 熔覆层物相组成

图3为400℃时效4h后涂层表面的XRD衍射图谱。可以发现,该涂层的物相主要是由体心立方结构 α -Fe、面心立方结构 γ -(Fe,Ni)以及金属间化合物 Ni_3Fe 组成。此外,涂层还应含有Fe-Ti、Fe-Cr、Ti-Al等化合物,由于含量太低,XRD检测不到。结合涂层组织形貌以及无碳马氏体时效后涂层表现的较高硬度,都证实了它们的存在。

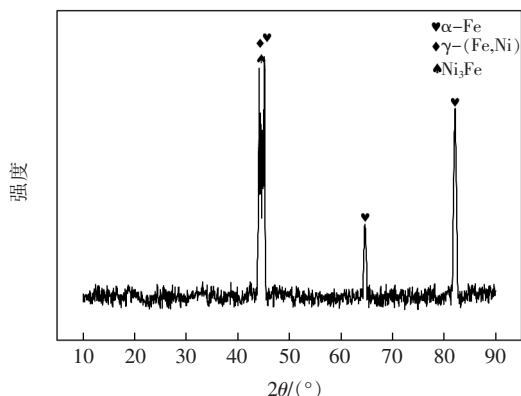


图3 熔覆层X射线衍射图谱

Fig.3 X-ray diffraction pattern of cladding layer

2.3 熔覆层显微硬度

图4为激光熔覆涂层从涂层表面至基体的显微硬度曲线。由图4可知,硬度曲线主要包括涂层、热影响区和基体三个区域,涂层厚度大约3mm。激光熔覆后涂层硬度分布较均匀,平均显微硬度(HV)值为600.469,热影响区的平均显微硬度(HV)达到了621.44,二者明显高于基体硬度(HV)值(351.928),约为基体的1.5~2倍。

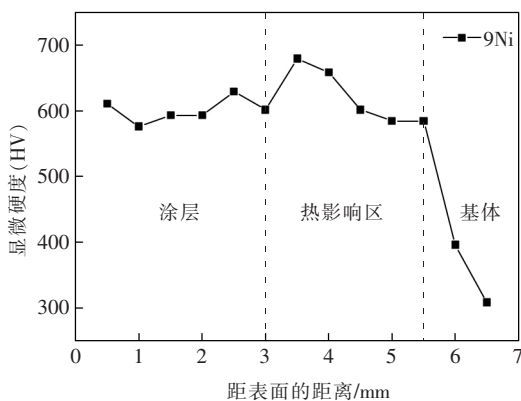


图4 涂层到基体的显微硬度

Fig.4 Micro-hardness of cladding layer

经分析知,涂层显微硬度提高原因在于激光熔覆实现的是短时间内的非平衡凝固过程,过冷度大,形成的组织均匀、细小,起到细晶强化效果;此外,该过程可加大Ni等元素物相固溶度,细小饱和固溶体 γ -(Fe,Ni)等的存在起到了固溶强化和细晶强化效果^[18];另外,在熔覆层枝晶间弥散分布着高熔点、高硬度的金属间化合物如Fe-Cr、Ti-Al、Fe-Ti、Fe-Mo等,这种硬质相颗粒分散到涂层各个部分,组成的硬质构架保护基体,起到了弥散强化效果^[19-20]。该硬度曲线的热影响区硬度最高,主要原因在于基体在激光下发生了自淬火现象。

2.4 涂层热处理工艺及热稳定性

对涂层进行高温处理常作为激光熔覆涂层高温稳定性的一种评定手段^[21-22]。图5为Fe-Ni合金熔覆层在不同热处理条件下的硬度曲线。可以看出,400、500℃时熔覆层的硬度整体硬度分布保持着相同的变化趋势,而随着温度升高到600℃,涂层硬度呈现明显的下降趋势。

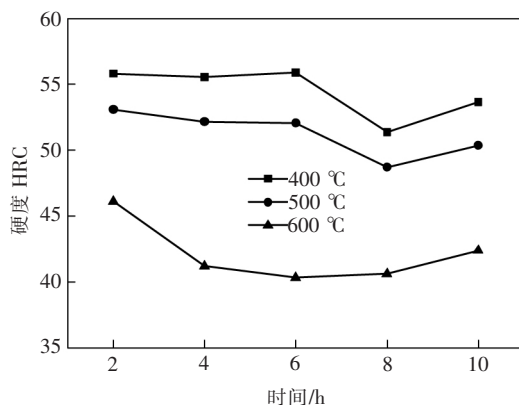


图5 涂层的热处理工艺曲线

Fig.5 Heat treatment process curve of coating

分析认为,影响熔覆层硬度主要因素在于金属间化合物的弥散析出和第二相的生成。从曲线不难发现,400、500℃,2~6h时效时,涂层硬度呈缓慢上升趋势,主要原因在于随着时间的增加,溶质原子扩散加快,晶粒形核和驱动力增加^[23],金属间硬质相Ni-Fe、Fe-Cr、Fe-Mo、Ti-Al等的弥散析出,使得涂层硬度提高;而在达到一定量之后(6~8h),合金元素近乎完全析出,硬度会随之下降;在8~10h,硬度曲线又上升,可能伴随有第二相的生成,这与600℃时硬度上升原因相同。不难看出,在400℃时效时,涂层硬度值最高,且硬度分布较稳定,表明在该温度

下时效的涂层,具有更好的高温热稳定性。

3 结 论

1) H13 钢激光熔覆后涂层组织均匀致密,无气孔等缺陷,热影响区较宽,涂层表层为细小的等轴晶,结合区表现为胞晶,熔覆层与基体结合良好。

2) 涂层物相主要物相是由 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-(Fe,Ni)}$ 以及金属间化合物 Ni_3Fe 等组成。

3) 熔覆层的显微硬度达到基体的 1.5~2 倍左

右,这主要是由于固溶强化、细晶强化、弥散强化效应,提升了熔覆层的硬度。热影响区硬度值较高是由于基体在高能量激光试验下发生马氏体相变。涂层强度和硬度的提升显著提高了钢材使用寿命。

4) 热处理对于消除激光熔覆涂层的残余应力是有益的,不同热处理条件下的熔覆层随着时间的增加弥散析出金属间强化相甚至生成第二相强化熔覆层,使熔覆层表现出较好的热稳定性能,400℃时效热稳定最好。

参考文献

- [1] Wang Meng, Liu Zongde, Bao Zhijian. Failure mechanism analysis of hot forging die for H13 steel automobile [J]. Forging and Pressing Technology, 2008, 33(4): 83-86.
(王孟, 刘宗德, 宝志坚. H13 钢汽车热锻模具失效机理分析 [J]. 锻压技术, 2008, 33(4): 83-86.)
- [2] Yang Qizheng. Application of laser cladding technology in mold surface treatment [J]. Rubber and Plastic Technology and Equipment, 2015, 24: 142-143.
(杨启正. 模具表面处理中激光熔覆技术的应用 [J]. 橡塑技术与装备, 2015, 24: 142-143.)
- [3] Poprawe R, Zhang Dongyun. Laser fabrication procedure [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008: 149-155.
(Poprawe R, 张冬云. 激光制造工艺 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 149-155.)
- [4] Navas C, Conde A, Fernandez B J *et al.* Laser coatings to improve wear resistance of mould steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194: 136-142.
- [5] Zhang Qingmao, Liu Wenjin. Wear performance of cast iron piston rings strengthened by laser [J]. The Chinese Journal of Non-ferrous Metals, 2006, 16(3): 447-452.
(张庆茂, 刘文今. 激光强化铸铁活塞环的磨损性能 [J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(3): 447-452.)
- [6] Cheng H, Fang Z G, Dai S *et al.* Microstructure and properties of laser cladding Co-based alloy coatings [J]. Advanced Materials Research, 2011, 295-297: 1665-1668.
- [7] Fu Z K, Ding H H, Wang W J *et al.* Investigation on microstructure and wear characteristic of laser cladding Fe-based alloy on wheel/rail materials [J]. Wear, 2015, 330: 592-599.
- [8] Luo K Y, Xu X, Zhao Z *et al.* Microstructural evolution and characteristics of bonding zone in multilayer laser cladding of Fe-based coating [J]. J. Mater. Process. Technol., 2019, 263: 50-58.
- [9] Yang X Y, Peng X, Chen J *et al.* Effect of a small increase in the Ni content on the properties of a laser surface clad Fe-based alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(9): 4420-4426.
- [10] Wang Xinhong, Zou Zengda, Qu Shiyao. Surface melting solidification strengthening technology: Thermal spraying and surfacing technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
(王新洪, 邹增大, 曲仕尧. 表面熔融凝固强化技术: 热喷涂与堆焊技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.)
- [11] Yi Xinpeng. Preparation of Fe-Mn-Si memory alloy coating by laser cladding and its wear resistance [D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2014: 33-34.
(易鑫鹏. 激光熔覆制备 Fe-Mn-Si 记忆合金涂层工艺及耐磨性研究 [D]. 大连: 大连海事大学, 2014: 33-34.)
- [12] Li X Z, Liu Z D, Li H C *et al.* Investigations on the behavior of laser cladding Ni-Cr-Mo alloy coating on TP347H stainless steel tube in HCl rich environment [J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 232(10): 627-639.
- [13] Yue T M, Li T, Lin X. Microstructure and phase evolution in laser cladding of Ni/Cu/Al multilayer on magnesium substrates [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2010, 41(1): 212-223.
- [14] Xu A Q, Fu G Y, Wang C *et al.* Study on behavior of Ni-based and Fe-based hardfacing alloys in plant valves with laser cladding [J]. Advanced Materials Research, 2011, 287-290: 2267-2270.
- [15] Zhang Jian, Wang Zhen, Zhao Longzhi *et al.* Study on microstructure and wear resistance of laser cladding Fe-36Ni invar alloy

- coating[J]. Hot Working Technology 2017(14) : 173-176.
(张坚 王震 赵龙志 等. 激光熔覆 Fe-36Ni 因瓦合金涂层的组织与耐磨性研究[J]. 热加工工艺 2017(14) : 173-176.)
- [16] Wang Chenglei ,Gao Yuan ,Zhang Guangyao. Microstructure and wear resistance of deposited rare earth CeO_2 +Ni60 alloys coatings on 6061Al alloys by laser cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution 2015 36(7) : 13-16.
(王成磊 高原 张光耀. 6061 铝合金表面激光熔覆稀土 CeO_2 +Ni60 组织及摩擦磨损性能[J]. 焊接学报 2015 36(7) : 13-16.)
- [17] Yan Hua ,Wang Aihua ,Xu Kaidong ,*et al.* Microstructure and interfacial evaluation of Co-based alloy coating on copper by pulsed Nd: YAG multilayer laser cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds 2010 505(2) : 645-653.
- [18] Pan Xiaohua ,Zhu Zuchang. Study on chemical composition and improvement and development of H13 hot working die steel[C]// Heat Treatment Annual Conference of Jiangsu Province 2006.
(潘晓华 朱祖昌. H13 热作模具钢的化学成分及其改进和发展的研究[C]// 江苏省热处理年会 2006.)
- [19] Chen Shuping ,Ji Guoliang. Failure analysis and solution measures of H13 steel die[J]. Metal Processing(Thermal Processing) , 2011(19) : 33-35.
(陈淑平 冀国良. H13 钢模具失效分析及解决措施[J]. 金属加工(热加工) 2011(19) : 33-35.)
- [20] Liu Lulu. Laser cladding modification of H13 steel[D]. Tianjin: Tianjin University of Technology 2008.
(刘录录. H13 钢表面激光熔覆改性研究[D]. 天津: 天津工业大学 2008.)
- [21] Cheng Hao ,Pan Chunxu ,Pan Lin ,*et al.* Development of wearresistant laser cladding[J]. Heat Treatment of Metals 2002 27(9) : 5-10.
(陈浩 潘春旭 潘邻 等. 激光熔覆耐磨涂层的研究进展[J]. 金属热处理 2002 27(9) : 5-10.)
- [22] Liu X B ,Liu H Q ,Meng X J ,*et al.* Effects of aging treatment on microstructure and tribological properties of nickel-based high-temperature self-lubrication wear resistant composite coatings by laser cladding[J]. Materials Chemistry and Physics 2014 143(2) : 616-621.
- [23] Ding L ,Hu S ,Quan X ,*et al.* Effect of heat treatment on the microstructure and properties of VN alloy/Co-based composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology 2017 313: 355-360.

编辑 杨冬梅

攀钢《一种道岔轨的热处理方法和道岔轨》喜获四川省专利奖一等奖

(11 月 6 日消息) 近日,由攀钢研究院牵头申请的《一种道岔轨的热处理方法和道岔轨》(ZL201210590752.9) 荣获 2019 年度四川省专利奖一等奖。

该专利技术解决了道岔轨轨头硬化层浅、硬度分布不均匀、磨损速度快等多项技术难题,实现了高速、重载在线热处理道岔轨的稳定生产,打破了国外对高性能道岔轨的产品与技术垄断,产品填补国内空白,获得了评审专家的一致好评。

近年来,攀钢研究院围绕高价值专利培育、专利集群策划与布局等方面持续发力,专利质量持续提高。聚焦高速重载钢轨、道岔轨、钢轨热处理技术等领域培育打造高价值专利集群,在美国、澳大利亚、德国、巴西、印度尼西亚、马来西亚等国家布局钢轨相关专利,积极参与国际标准制修订工作,有效保护了钢轨核心技术,对于钢轨的技术进步和市场竞争提升具有重要的支撑和推动作用。

(陈燕冬 供稿)