

激光合金化 Ni-W-Si 涂层的组织与性能研究

卢云龙^{1,2}, 张培磊^{1,2}, 马凯^{1,2}, 于治水^{1,2}, 闫华^{1,2}, 李崇桂^{1,2}

(1. 上海工程技术大学, 上海 201620)

(2. 高强激光智能加工装备关键技术产学研开发中心, 上海 201620)

摘要: 以 Ni-W-Si 合金为原料, 利用激光合金化技术在 AISI 304 不锈钢表面上制备了以 W_5Si_3 的复合相为增强相的 Ni-W-Si 涂层, 用 SEM、XRD 与 EDS 等方法分析了合金的显微组织、相组成及成分, 讨论了不同 W、Si 含量对涂层组织和耐磨性能的影响。结果表明, 涂层中析出了大量花瓣状或胞状 W_5Si_3 、 $CrSi_2$ 及 (Fe, Ni) 复合相, 对提高涂层抗磨损能力有良好的增强作用; 含 W 量较高的粉末经激光合金化后残余大量未熔 W 颗粒, 新相以其为形核中心析出并长大形成夹心结构; 涂层磨损机制主要为磨粒磨损, 高强韧的 W_5Si_3 相使涂层的显微硬度显著提高 (最高达 10 400 MPa), 并使室温干滑动摩擦磨损抗性提高了 3~8 倍。

关键词: 涂层; 激光合金化; 微观硬度; 微观结构

中图分类号: TG115

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0375-06

激光表面合金化是金属材料表面改性的一种新方法, 它是利用高能激光束将基体金属表面熔化, 同时加入合金化元素, 在以基体为溶剂, 合金化元素为溶质基础上形成一层浓度相当高的合金层, 从而使基体金属表面具有所要求的耐磨损、耐腐蚀、耐高温抗氧化等特殊性能^[1,2]。与常规热处理相比, 激光表面合金化能够进行局部处理, 而且具有工件变形小、冷却速度快、工作效率高、合金元素消耗少、不需要淬火介质、清洁无污染、易于实现自动化等优点, 具有很好的发展前景^[3,4]。

Ni 基合金粉末具有良好的韧性、耐蚀性、抗氧化性, 在激光表面加工中有着广泛的应用^[5,6]。W、Mo 等过渡金属的硅化物往往具有较强的共价键结合较好的耐磨性, 而 W_5Si_3 由于其高熔点、低密度及高强韧性, 可作为理想的耐磨涂层材料^[7,8]。L. X. Cai, H. M. Wang 等^[7-9]通过激光熔覆技术制得了以 W_2Ni_3Si Laves 相为强化相的 W_5Si_3/W_2Ni_3Si 涂层, 大大提高了涂层硬度及耐磨性。

本实验选用 Ni、W、Si 的三元合金在 304 不锈钢表面制备以 W_5Si_3 为主要强化相的激光合金化涂层, 对其组织结构、硬度分布和耐磨性进行研究, 并探究不同元素比例下合金化涂层组织与性能的变化, 为 Ni 基激光合金化涂层的应用提供理论基础。

1 实验

实验中使用工业纯 Ni、W、Si 粉 (纯度 \geq 99%, 粒

度小于 74 μ m) 作为合金化涂层的原材料, 304 不锈钢板打磨、清洗后作为基体。使用 Fritsch pulverisette 4 型行星式球磨机将粉末混合均匀后在钢板表面预置厚度为 1.5 mm 的粉末层并烘干。为了研究不同元素含量对合金化涂层组织与性能的影响, 实验采用多种不同成分的粉末进行对比实验, 粉末成分如表 1。在氩气保护环境下使用 IPG YLS-5000 型光纤激光器进行激光合金化处理, 激光光源波长为 1025~1080 nm, 焦点处光斑直径为 0.42 mm, 光斑内部能量满足高斯分布。经过前期实验优化激光工艺参数为: 功率 2500 W, 扫描速度 15 mm/min, 离焦量 45 mm, 多道涂层搭接率为 30%。

将合金化涂层沿垂直于激光扫描的方向切割并制备金相试样, 使用 HCl、HF、 HNO_3 比例为 3:2:1 的溶液进行腐蚀, 使用 S-3400N 型扫描电镜和 BRUKER X 射线衍射仪分析涂层的微观组织成分及物相。采用 HX-1000 型显微硬度计, 由涂层表面至基体以 100 μ m

表 1 不同合金化粉末成分

Table 1 Chemical compositions of alloy powders (at%)

Sample No.	Ni	W	Si
1	30	35	35
2	40	30	30
3	50	25	25
4	60	20	20

收稿日期: 2015-01-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51375294); 上海市自然科学基金 (12ZR1444500); 上海市科委地方高校能力建设项目 (13160501200); 上海市教委创新项目 (12ZZ186,14YZ139); 上海工程技术大学校基金 (2012gp21)

作者简介: 卢云龙, 男, 1988 年生, 硕士生, 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620, E-mail: ludoulyl@foxmail.com

为间隔依次打点测量涂层的显微硬度,加载负荷为 0.98 N, 保荷时间为 15 s。在 CETR-UMT 多功能摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验以获得各试样的摩擦系数曲线, 试验条件和参数为: 对偶球材质为氮化硅陶瓷, 其硬度约为 17 000 MPa, 直径为 4 mm, 电机频率为 10 Hz, 载荷为 29.4 N, 摩擦半径 2 mm, 摩擦时间为 60 min。实验完成后使用感量为 0.0001 g 的电子天平称量试样, 计算各试样的失重情况。

2 结果与分析

2.1 合金化涂层典型组织

Ni-W-Si 粉末经过激光熔化后, 在不锈钢基体的稀释作用下获得了组织组成较为复杂的复合涂层, 其 XRD 分析结果如图 1 所示。其中曲线 1 中可以看出, 1 号涂层组成相主要包含 W、W₅Si₃、Cr₅Si₃、CrSi₂ 及(Fe, Ni), 其涂层的组织如图 2 所示。从图 2a 中可以看出, 涂层截面呈现凸起的形貌, 其组织细小均匀, 无明显的气孔和裂纹。图 2b 所示为合金化涂层下部与不锈钢基体结合区域。在激光束的作用下, 涂层合金与基体发生扩散形成良好的冶金结合。熔池底部位置由于温度梯度最大而凝固速度较小, 结合区组织以从界面向熔池内部生长的胞状晶为主^[10]。而涂层中部由于凝固速度较慢, 析出相的生长时间比较充足, 因此析出的颗粒相尺寸较大甚至出现发达的树枝晶、花瓣状晶及胞状晶形态, 如图 2c, 2e。从涂层 1 中部也可以发现在初生树枝晶及胞状晶间还存在大量的杆状或层片状共晶组织, 如图 2e。

图 3 所示为涂层 2~4 的组织形貌, 点 B~D 及图 2d

中 A 点的成分如表 2 所示。结合图 1 可知各个涂层组织组成相基本保持一致, 主要为 W、W₅Si₃、Cr₅Si₃、CrSi₂ 及 (Fe, Ni)。组织形态比较接近, 花瓣状、胞状晶的 W₅Si₃、CrSi₂、(Fe, Ni) 的复合相作为涂层主要的强化相均匀分布于涂层中, 对提高涂层的硬度及抗磨损能力有良好的增强作用, 基体组织主要为 Cr₅Si₃ 及 Ni 基固溶体。对比图 2c、图 3a~3c 可以看出涂层 1 中部灰色的 W₅Si₃、CrSi₂ 及 (Fe, Ni) 花瓣状、胞状复合相在基体相上的分布均匀而致密, 试样 2~4 中其析出量随着粉末中 W、Si 含量的减少而逐渐减少。图 3c、3d 中 4 号涂层下部接近界面处组织与其它涂层组织接近, 但中上部花瓣状组织明显减少。粉末在激光的作用下熔化后, W 元素由于比重较大, 故在熔池中趋向于向中下部偏聚, 因此新析出的花瓣状及胞状 W₅Si₃ 晶粒在接近界面处富集, 而中部多为粗大的柱状 (Fe, Ni) 固溶体。

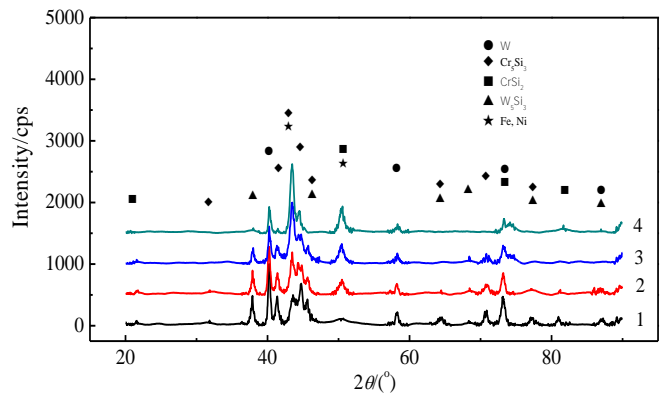


图 1 不同涂层 XRD 测试分析结果

Fig.1 XRD patterns of the laser alloyed Ni-W-Si coatings

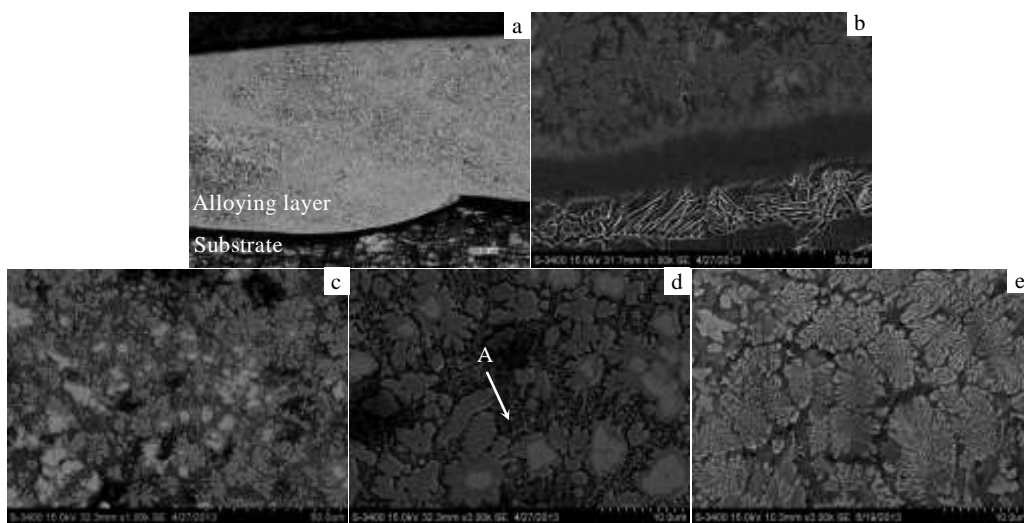


图 2 1 号涂层各部位显微组织

Fig.2 Microstructure of different areas of the cross section of coating 1: (a) cross section, (b) bonding area, (c, d) middle area, and (e) eutectic structure

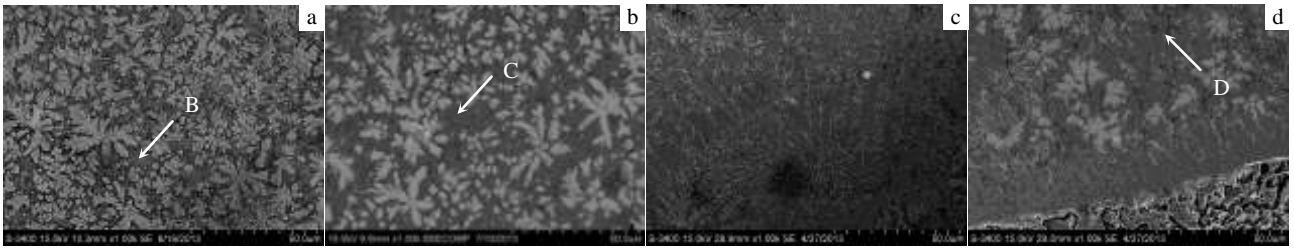


图 3 涂层典型组织的扫描电镜照片

Fig.3 SEM micrographs of the typical cross section of coating 2 (a), 3 (b), 4 (c), and bottom area of coating 4 (d)

表 2 图 2 及图 3 的各涂层组织中基体成分

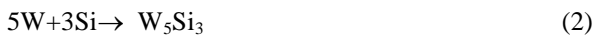
Table 2 EDS results of the matrix in Fig.2d and Fig.3 (at%)

Position	Ni	W	Si	Fe	Cr
A	21.09	3.27	16.97	46.66	12.01
B	18.19	2.83	9.53	45.05	24.4
C	25.79	6.55	7.23	49.28	11.16
D	25.34	7.29	8.81	47.51	11.04

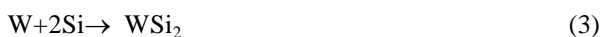
从涂层体系的热力学方面研究出发，使用标准反应 Gibbs 自由能 ΔG^0 作为判据^[11]：

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

根据相关热力学数据，可能生成硅化物的反应如下：



$$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1}) = -134.557 - 0.028 T \quad (298 < T < 2200 \text{ K})$$



$$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1}) = -92.751 - 0.088 T \quad (298 < T < 2200 \text{ K})$$



$$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1}) = -80.082 + 0.003 T \quad (298 < T < 1700 \text{ K})$$



$$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1}) = -54.81 - 0.001 T \quad (298 < T < 1700 \text{ K})$$



$$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1}) = -105.437 + 0.002 T \quad (298 < T < 1700 \text{ K})$$



$$\Delta G^0 (\text{kJ mol}^{-1}) = -223.007 - 0.007 T \quad (298 < T < 1700 \text{ K})$$

图 4 为 Gibbs 生成自由能-温度曲线，可以看出，在 298~2000 K 温度区间内， W_5Si_3 、 Cr_5Si_3 等硅化物的 ΔG^0 小于 0，因此反应均可以正向进行。根据热力学理论，在平衡凝固时本体系中应该优先生成 Cr_5Si_3 ， WSi_2 ， W_5Si_3 ， Cr_3Si ，但涂层中并未检测到 WSi_2 和 Cr_3Si 。这种情况的原因可能是由于 W_5Si_3 低温时较 WSi_2 更加稳定，而 Cr_3Si 的生成自由能受温度的影响并不显著，且激光合金化是快热快冷的过程，导致涂层发生了典型的不平衡凝固。

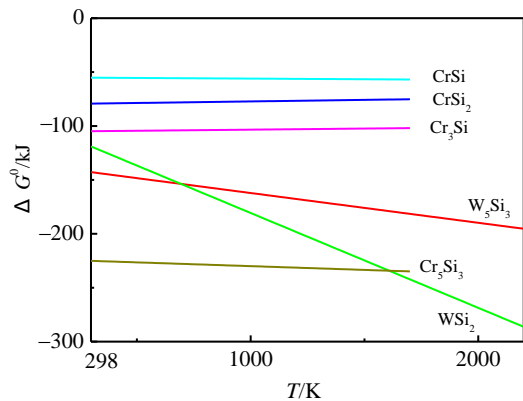


图 4 涂层反应 Gibbs 生成自由能-温度曲线

Fig.4 Gibbs free energy of the synthesis reactions verse temperature

2.2 夹心结构组织分析

涂层 1 中部分花瓣状晶粒呈较特殊的夹心结构，中间出现了灰白色不规则形状颗粒，其高倍组织如图 5 所示，各部位 EDS 测试结果如表 3 所示，中部灰白色颗粒的成分接近纯 W。其形成过程为：(1) 1 号粉末中的 W 含量是最高的，整个激光合金化过程时间短、速度快而导致热量输入不足，故粉末中高熔点的 W 颗粒并没有完全熔化；(2) 涂层凝固过程为非平衡凝固，这些 W 颗粒为新相的析出提供了非均匀形核中心，故新相析出时趋向于附着在 W 颗粒的表面形核并消耗液相而生长以降低形核功；(3) 随着 W 颗粒表面多处新生相晶粒的逐渐增多及长大，会将 W 颗粒完全包裹在中间，使其不能与液相接触，最终在 W 颗粒外部形成花瓣状或胞状晶粒，如图 5 中 F 区域所示，其组成为 W_5Si_3 、 $CrSi_2$ 及 (Fe, Ni) 的复合相。同时涂层中其他部位如 G 点处也析出了 (Fe, Ni)、 Cr_5Si_3 等相，直至最终凝固过程结束。W 颗粒会有部分残留在涂层中形成图中所示的夹心结构组织，以未熔 W 颗粒为形核核心的固相析出过程示意图如图 6 所示。而涂层 2、3、4 中 W 含量相对较低，最终在激光的高热量输入

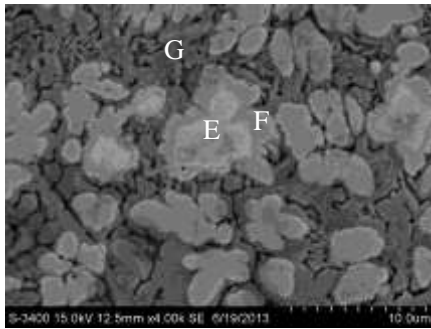


图 5 1 号涂层中以未熔 W 颗粒为中心形成的花瓣状组织
Fig.5 Petaloid structures with unmelted tungsten as a center in coating 1

表 3 图 5 中花瓣状组织不同位置的成分

Table 3 EDS results of the petaloid structure in Fig.5 (at%)

Position	Ni	W	Si	Fe	Cr
E	0	88.64	11.36	0	0
F	7.02	27.66	19.84	36.43	9.06
G	21.09	3.27	16.97	46.66	12.01

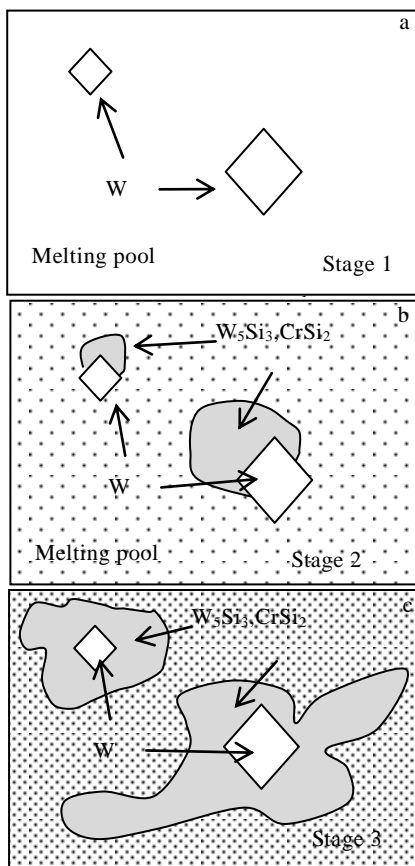


图 6 以未熔 W 颗粒为形核核心的固相析出过程示意图
Fig.6 Sketch of the precipitation process of the petaloid structure: (a) unmelted W particles in melting pool, (b) nucleation process around W particles, and (c) grain growth

作用下大部分或全部熔化，只有少量或没有残留的未熔 W 颗粒。

2.3 硬度分析

图 7 所示为不同涂层显微硬度沿涂层深度方向的分布曲线。可以看出，自涂层表面至基体不锈钢，各个涂层的硬度均呈现逐渐减小的趋势且呈现阶梯状分布特征，分别对应合金化区和基体。合金化区的硬度远远高于不锈钢基体，但存在一定的不均匀性。其中 W 含量最高的试样 1 中平均硬度最高可达约 10 400 MPa，约为基体不锈钢硬度的 4 倍，2~4 号涂层的平均显微硬度依次降低。经分析，涂层硬度的提高得益于激光合金化的快速冷却而获得较细密的显微组织，形成大量过饱和 Ni 基固溶体，并且析出了大量的硬质合金相 W_5Si_3 。这些硬质相也导致了涂层的硬度并不均匀，在部分位置硬度值发生突变。随着涂层粉末中 W、Si 含量的降低，涂层中 W_5Si_3 复合相也逐渐减少，所以各个涂层的平均硬度呈现出逐渐降低的趋势。

2.4 摩擦学性能分析

不同成分涂层的相对磨损失重及摩擦系数如图 8a, 8b 所示。经过激光合金化处理之后，各涂层的耐磨性相对于原 304 不锈钢有显著的提高，磨损失重量都小于基体。随着涂层粉末中 W、Si 含量的减少，1~4 号涂层的磨损失重逐渐增加。各试样初始摩擦系数较低且极不稳定，这是由于涂层多道搭接区域的表面有一定的粗糙度。随着摩擦磨损的继续进行，摩擦系数迅速升高至某一个值附近之后总体趋势逐渐达到平稳。但由于涂层中组织不均匀且有大量硬质相的存在，摩擦系数会略有起伏。合金化涂层的摩擦系数明显低于原不锈钢基体，且随着 W、Si 含量的减少，各个涂层的平均摩擦系数

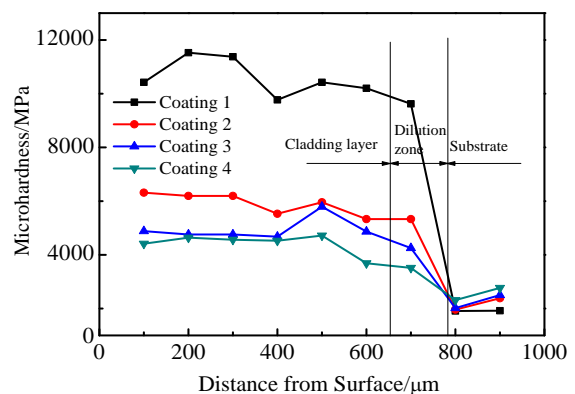


图 7 各成分涂层的显微硬度沿层深方向分布曲线
Fig.7 Microhardness profile of the laser alloyed Ni-W-Si coatings

值由约 0.3 逐渐增大至约 0.6。这个规律与各个涂层的表面硬度及磨损失重相吻合。涂层中组织细小均匀，增强了涂层的强、韧性，防止涂层在磨损过程中产生开裂和剥落。涂层的高硬度，既减轻了后续摩擦过程中磨屑对摩擦表面的犁削作用，也防止了粘着磨损。

各涂层经过摩擦磨损试验后的表面形貌如图 9 所示。相比 304 不锈钢基体的磨损形貌^[12]，各个涂层都呈现出典型的磨粒磨损特征。1 号试样中磨损表面只出现少量细而浅的磨痕，而 2~4 号试样中的磨损越来越深，磨痕数量也逐渐增多，部分区域出现明显的粘着磨损磨屑。因为在摩擦磨损过程中，1 号试样中大量的 W_5Si_3 硬质复合相均匀弥散分布于涂层上部，使得涂层的机械强度显著提高，起到支撑作用同时也对基体起到了保护作用，有效地降低了粘着磨损的产生。2~4 号试样中由于硬质增强颗粒的逐渐减少，对摩擦磨损抗性也逐渐降低，磨粒磨损产生的切削沟和犁沟逐渐变深，甚至出现了部分涂层剥落和塑性变形，同时表现出了粘着磨损特征。

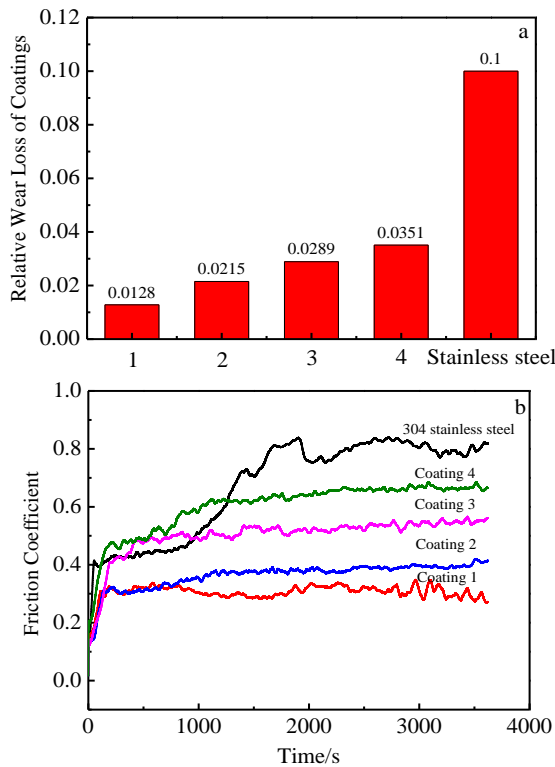


图 8 各成分涂层及 304 不锈钢基体摩擦磨损后的相对失重及摩擦系数曲线

Fig.8 Relative wear loss (a) and friction coefficient curves (b) of the coatings and 304 stainless steel

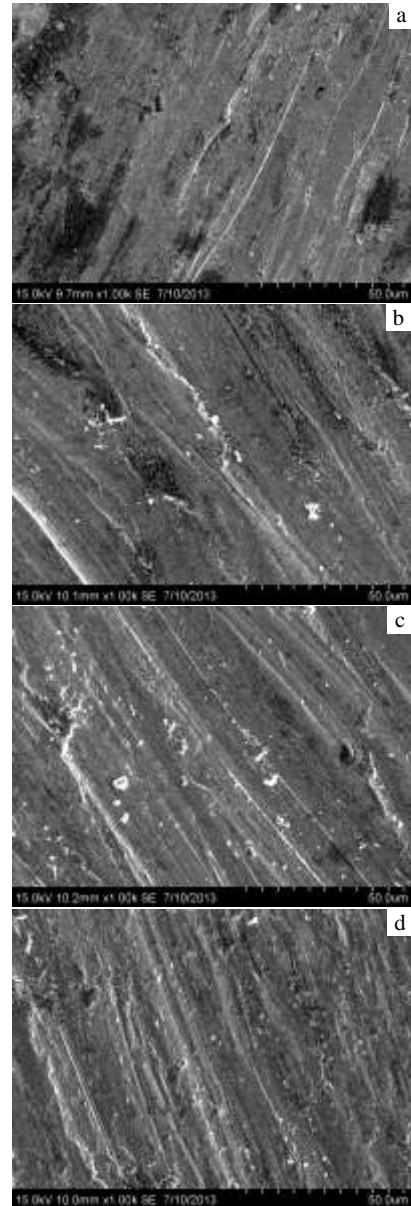


图 9 不同成分涂层及 304 不锈钢摩擦磨损形貌

Fig.9 SEM micrographs showing the worn surface morphologies of coatings 1 (a), 2 (b), 3 (c), and 4 (d)

3 结 论

1) 不同成分的 Ni-W-Si 激光合金化涂层微观组织比较接近，均析出了大量的花瓣状或胞状的 W_5Si_3 、 $CrSi_2$ 及 (Fe, Ni) 复合相，且其含量随粉末中 W、Si 元素含量的升高而增加，对提高涂层的硬度及抗磨损能力有良好的增强作用。

2) W 含量较高的粉末经激光合金化后会残余大量未熔 W 颗粒，涂层凝固过程中产生的新相会以 W 颗粒为形核中心析出并逐渐将 W 颗粒完全包裹，最终呈现

具有夹心结构的花瓣状或胞状组织。

3) Ni-W-Si 激光合金化涂层有良好的摩擦磨损抗性, 其磨损机制主要为磨粒磨损; 高强韧的 W_5Si_3 及过饱和 Ni 基固溶体分布于涂层中, 能够使涂层的显微硬度显著提高, 最高达 10 400 MPa, 使室温干滑动摩擦磨损抗性提高了 3~8 倍。

参考文献 References

- [1] Zhang Guoshun(张国顺). *Modern Laser Manufacturing Technology*(现代激光制造技术)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 56
- [2] Li Guijiang(李贵江), Xu Changqing(许长庆), Meng Dan(孟丹) *et al.* *Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2008, 29(8): 1136
- [3] Ding Jianchun(丁建春), Shan Guoji(单国际), Ren Jialie(任家烈). *China Surface Engineering*(中国表面工程) [J], 2002, 15(2): 4
- [4] Riabkina-Fishman M, Zahavi J. *Applied Surface Science*[J], 1996, 106: 263
- [5] Chen Jianmin(陈建敏), Wang Lingqian(王凌倩), Zhou Jiansong(周健松) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2011, 24(2): 13
- [6] Wang Chunmin(王春敏), Cai Liangxu(蔡良续), Wang Huaming(王华明). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2003, 32(3): 197
- [7] Cai L X, Wang H M. *Applied Surface Science*[J], 2004, 235: 501
- [8] Wang H M, Luan D Y, Zhang L Y. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(8): 1179
- [9] Zeng Dawen(曾大文), Xia Hui(夏辉), Xie Changsheng(谢长生). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(2): 109
- [10] Sharif A A, Misra A, Petrovic J J *et al.* *Inter Metallica*[J], 2001 (9): 869
- [11] Ye Dalun(叶大伦), Hu Jianhua(胡建华). *Practical Inorganic Thermodynamic Data Handbook*(实用无机物热力学数据手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 12
- [12] He X M, Liu X B, Wang M D *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2011, 258: 535

Microstructure and Properties of Laser Alloying Ni-W-Si Composite Coating

Lu Yunlong^{1,2}, Zhang Peilei^{1,2}, Ma Kai^{1,2}, Yu Zhishui^{1,2}, Yan Hua^{1,2}, Li Chonggui^{1,2}

(1. Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

(2. Research & Development Center for Key Technologies of Intelligent Ultra-Intense Laser Processing Equipments, Shanghai 201620, China)

Abstract: Ni-W-Si intermetallic composite coatings with W_5Si_3 compound phase as the reinforcing phase were fabricated on AISI 304 stainless steel by laser alloying process using Ni-W-Si powers as starting material. The microstructure and composition of the coatings was characterized by SEM, XRD and EDS. The effect of the W and Si content on the microstructure and wear resistance of the coatings was investigated. Results indicate that a great deal of petaloid or cellular compound phase of W_5Si_3 , $CrSi_2$ and (Fe, Ni) solid solution appear in the coatings after laser alloying process. Unmelted W particles are found particularly in the coatings with high proportion of tungsten. New alloy phases nucleate and grow into petaloid structure around W. The wear mechanism is mainly abrasive wear. Attributed to the high hardness and toughness of W_5Si_3 , the coatings have high hardness (the highest up to 10400 MPa) and the wear resistance is elevated to be 3~8 times higher.

Key words: coating; laser alloying; microhardness; microstructure

Corresponding author: Zhang Peilei, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, P. R. China, Tel: 0086-21-67761412, Fax: 0086-21-67791377, Email: oxidpl@gmail.com