

H13 钢表面激光选区熔覆 Ni-Al 金属间化合物涂层的组织与性能

唐淑君, 刘洪喜, 张晓伟, 王传琦, 蔡川雄, 蒋业华

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 通过控制 Ni 基自熔性合金粉末中 Al 的含量, 在 H13 热作模具钢表面分别原位制备了 Ni₃Al 和 NiAl 金属间化合物复合熔覆涂层。借助光学显微镜和 X 射线衍射仪对不同熔覆涂层的化学组成和物相结构进行了分析。结果表明, 四种不同 Al 含量的熔覆层均显现出平整致密、无明显缺陷的宏观特征。随着 Al 含量的增加, 熔覆层显微形貌呈现出底部枝晶区域增加及枝晶逐渐粗化, 甚至出现胞状晶的现象。熔覆层在未加入 Al 时, 其主要物相为 Ni₃Fe 及 (Ni, Cr) 固溶体。随着 Al 含量的增加, 主要物相则由最初的 Ni₃Al 金属间化合物、(Ni, Cr) 固溶体到 Ni₃Al、NiAl 金属间化合物和 (Fe, Cr) 固溶体, 再到最终 Al 含量达到 13.9% 时的 NiAl 金属间化合物和 (Fe, Cr) 固溶体。同时, Al 含量的提高使得涂层中杂质相减少。熔覆层摩擦系数均低于基体, 最高显微硬度为基体的 3.5 倍, 耐磨性较基体提高了 5.8 倍。

关键词: 激光熔覆; H13 钢; 复合涂层; 金属间化合物; 显微组织

中图分类号: O436

文献标志码: A

文章编号: 1007-2276(2014)05-1621-06

Microstructure and property of selective laser cladding Ni-Al intermetallic compound coating on H13 steel surface

Tang Shujun, Liu Hongxi, Zhang Xiaowei, Wang Chuanqi, Cai Chuanxiong, Jiang Yehua

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: In situ Ni₃Al and NiAl intermetallic compound composite laser cladding coatings were prepared on H13 hot die steel surface by controlling Al content in the Ni-based self-fluxing alloy powder. The chemical composition and phase structure of the different laser cladding composite coatings were characterized by optical microscopy (OM) and X-ray diffraction (XRD). The results indicate that the four kinds of composite laser cladding coatings all show a smooth, dense and without obvious defects macroscopic morphology. The dendrite region becomes wider and the dendrite size gradually becomes thicker in the laser cladding coatings bottom with the increase of Al content, even a columnar crystal phenomenon can be found. Without Al, the main phase of the composite coating is Ni₃Fe and Ni-Cr solid solution. While with the increase of Al content, the main phase changes from Ni₃Al intermetallic compound and Ni-Cr solid solution to Ni₃Al+NiAl intermetallic compound and Fe-Cr solid solution, and

收稿日期: 2013-09-15; 修订日期: 2013-10-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(61368003)

作者简介: 唐淑君(1989-), 女, 硕士生, 主要从事激光束表面改性方面的研究。

导师简介: 刘洪喜(1972-), 男, 教授, 博士, 主要从事离子束与激光束表面改性方面的研究工作。Email: piiiluhx@sina.com

then to NiAl intermetallic compound and Fe-Cr solid, when the Al content increases to 13.9%. At the same time, the impurity phase in laser cladding coating decreases with the increase of the Al content. The cladding coatings friction coefficients are lower than those of the H13 steel substrate. The highest microhardness of the coating increases by 250% and the abrasion resistance increases by 480% respectively.

Key words: laser cladding; H13 steel; composite coating; intermetallic compound; microstructure

0 引言

H13 钢(4Cr5MoSiV1)作为模具工业中使用最为频繁的钢种之一,被广泛用着冲击载荷大的锻模,热挤压模,精锻模,压铸模等的候选材料^[1-2]。实际工况中,这些模具由于受到高低温的循环作用,致使其常因高温磨损和热疲劳而失效,严重降低了产品使用寿命。实践表明,模具失效大多集中于其表面或表面层。因此,优化模具结构,精选模具制造材料,改善模具表面性能便成为模具和材料工作者普遍重视和致力于解决的关键问题^[3-9]。

近些年来,通过表面改性手段,尤其是激光熔覆技术来提高模具使用寿命已取得了比较理想的效果^[10-14]。但从已有报道来看,有关 H13 钢表面激光选区熔覆复合涂层,尤其是金属间化合物复合涂层的研究还鲜见涉及。鉴于此,文中采用激光选区熔覆技术在 H13 钢表面制备了单道 Ni-Al 金属间化合物熔覆涂层,分析了混合粉末中 Al 含量对涂层熔合质量、涂层与基材界面结合特征、涂层显微组织形貌、物相组成以及涂层力学性能的影响,以期为提高 H13 热作模具钢表面综合性能,延长其使用寿命提供理论基础和一条有效的工艺途径。

1 实验

1.1 实验材料

实验选用基材为 H13 热作模具钢,其化学成分(质量分数)为:Cr 4.75%~5.00%,Si 0.80%~1.20%,Mo 1.10%~1.72%,V 0.80%~1.20%,C 0.32%~0.45%,Fe 余量。激光熔覆试样尺寸 100mm×10mm×10mm。熔覆材料为 Ni 基自熔性合金粉末和 Al 粉的均匀混

合物,粉末粒度均为 100 μm。实验前先将基材用不同型号的金相砂纸打磨去除氧化皮及油污后,再用无水乙醇和丙酮清洗干净。将混合均匀的粉末用自制的有机粘合剂预置在 H13 钢基材表面,预置层厚度约 1 mm,置于干燥箱中烘干 24 h 备用。

1.2 实验方法

激光选区熔覆在 GS-TFL-6000 型横流多模 CO₂ 激光器及其配套的五轴联动西门子数控机床上完成。激光功率 3.2~4.1 kW,扫描速度 500 mm/min,激光束斑直径 6 mm,离焦量 50 mm,高纯 Ar 作保护气体。具体工艺参数及试样编号如表 1 所示。熔覆后用线切割沿垂直于激光扫描方向制备金相试样,经不同粒度金相砂纸打磨抛光后用王水[V(HNO₃):V(HCl)=1:3]进行深度腐蚀。采用 LEICA DFC280 型光学显微镜(OM)观察熔覆涂层宏观形貌。通过分辨率为 3.5 nm 的 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜观察熔覆层微观组织。借助 D/Max2200 型 X 射线衍射仪(Cu 靶 K α 线波长 1.540 56 nm,管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描范围 10°~100°,扫描速度 10 (°)/min)对不同 Al 含量的涂层进行物相分析。运用 HV-5 型小负荷维氏硬度计测量涂层沿层深方向的显微硬度分布值,载荷 10 N,加载持续时间 30 s。通过 MMU-5G 屏显式高温摩擦磨损试验机测试涂层磨损性能,磨损速度 200 r/min,载荷 100 N,磨损时间 60 min。

表 1 实验工艺参数

Tab.1 Experiment parameters of laser cladding

Sample No.	P/kW	Al content (wt.%)
S1	3.2	0
S2	3.5	7.2
S3	3.8	9.4
S4	4.1	13.9

2 结果与讨论

2.1 涂层表面宏观形貌

图1是不同Al含量所制备出的熔覆层宏观形貌(图(a)~(d)分别对应表1中的S1~S4四种试样)。从图中可以看出,四种成分涂层均呈现出均匀连续、平整的宏观特征,且与基材呈良好的冶金结合,这表明此工艺下制备出的熔覆涂层比较理想。但随着Al的加入以及Al含量的增加,复合涂层中裂纹和微小气孔数量逐渐增多。说明Al含量增加到一定程度后,熔覆涂层会表现出较大的脆性,脆性的增加将导致涂层中残余热应力增大。

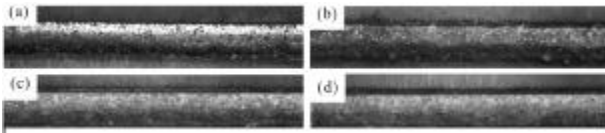


图1 不同Al含量下的熔覆层宏观形貌

Fig.1 Macroscopic morphologies of laser cladding composite coating with different Al content

2.2 涂层的热力学分析

结合实验成分设计(Ni粉和Al粉的不同配比)和激光熔覆涂层制备特点,文中认为混合粉末在激光高能束作用下,体系中主要存在着如下Ni-Al间化学反应^[15]:



根据热力学条件和Gibbs自由能判据^[16]:

$$\Delta G = \sum G_p - \sum G_R \quad (4)$$

式中: G_p 为生成物自由能; G_R 为反应物自由能。上述三个反应的Gibbs自由能在1200℃时分别为-127.36 kJ/mol, -96.51 kJ/mol和-30.85 kJ/mol^[17-18]。Gibbs自由能为负值表明从热力学的角度上看,这三个反应都是完全可顺利进行的。

2.3 涂层结构与物相组成

图2为不同Al含量下涂层的截面显微组织形貌。其中,图2(a1)~(d1)分别是图2(a)~(d)的高倍放大情况,分别对应S1~S4四种试样。可以看出,四种熔覆层均与基体形成了良好的冶金结合。熔覆层组织致密,从底部到顶部晶粒越来越细小。这是激光

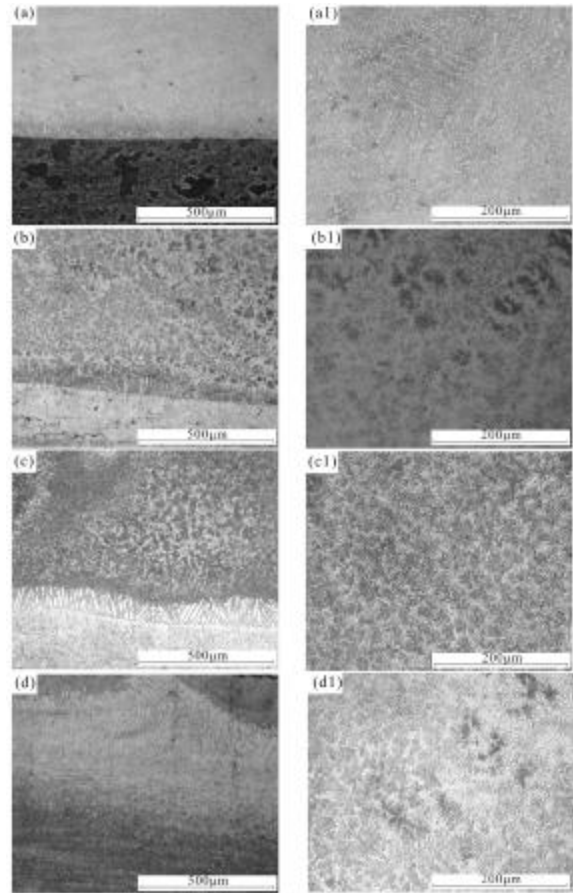


图2 不同Al含量的激光熔覆层截面在不同放大倍数下的显微组织

Fig.2 Cross section microstructures of cladding coating with different Al content

熔覆快速凝固过程具有较大的过冷度及较高的冷却速度,导致凝固组织中出现大多数非平衡相的特点所致。由于在远离界面处温度梯度增加,当过冷度超过异质形核所需过冷度时,即可在远离结合界面处出现“内生生长”。从显微形貌可直观看,Al的加入以及Al含量的增加导致了熔覆层底部枝晶区域变宽,同时熔池底部枝晶也更为粗化。这主要是由于Ni和Al之间的自蔓延反应放出较大热量,使熔覆层底部的过冷度较未加Al的涂层过冷度小,从而使得加入Al后涂层底部枝晶区域增加,同时二次枝晶发展也相对更为完整。熔覆层基体组织为较稳定的 γ 奥氏体,在加入Al后形成 $(\gamma+\gamma')$ 双相共晶相,大部分Al与Ni反应形成Ni-Al金属间化合物,少量Al与Ni结合成 γ' -Ni₃Al,起沉淀强化作用以阻碍位错运动而最终提高了涂层强度,在显微组织中表现为黑色弥散点状,且随Al含量的增加而增

多。另外,试样 S3 和 S4 的结合界面处出现胞状晶,而 S1 和 S2 则不存在这种现象。这是由于 Al 含量的增加使得 Ni 与 Al 之间反应放出比 S1 和 S2 涂层更多的热量,同时由于激光功率密度增大导致了温度梯度降低、过冷度下降,从而出现胞状生长,且随着 Al 含量的增加,涂层底部出现胞状晶的趋势增大^[19]。

不同 Al 含量下熔敷层的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看出,粉末中 Al 含量低于 10% 的涂层,主要形成的是 Ni_3Al 金属间化合物;Al 含量达到 13.5% 时,涂层主要由 NiAl 组成。未加 Al 时,涂层中杂质相较多,是因为 Ni 的第三层电子基本排满,很容易被其他元素置换而生成多种杂质相,导致试样 S1 图谱中主峰旁边有较多强度较弱的杂质峰。Al 加入后,大部分 Ni 与 Al 发生了上面所示反应,致使杂质相减少。当混合粉末中不含 Al 时,Ni 基涂层的主相为 (Ni, Cr) 固溶体和 Ni_3Fe 。生成这些相的主要机理是 Cr 置换出 Ni 原子形成 (Ni, Cr) 固溶体,同时由于 Cr 含量远低于 Ni, 导致多余 Ni 与 Fe 形成 Ni_3Fe 化合物。再者, (Ni, Cr) 固溶体也能与 Fe 或 Si 结合形成诸如 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ 和 $\text{Ni}_{2.9}\text{Cr}_{0.7}\text{Fe}_{0.36}$ 等三元相,这样的综合作用导致试样 S1 表面形成了一个杂质相较多的涂层体系。当 Al 含量为 7.2% 时,熔覆层主相由 Ni_3Al 、 Ni_3Fe 及极少量 (Ni, Cr) 组成,同时含有由 Al、Cr、Fe、Si 等元素形成的三元相,如 $\text{Al}_4\text{CrNi}_{15}$ 和 $\text{Al}_{0.3}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.7}$ 等。这是由于加入的 Al 大部分与 Ni 反应形成 Ni_3Al , 而少部分与 (Ni, Cr) 固溶体结合成 Al-Cr-Ni 三元相。这样导致原来可与 Ni 结合的 Cr、Fe 原子相对独立出来而相互结合形成 (Fe, Cr) 固溶体。当 Al 含量为 9.4% 时,更多的 Al 与 Ni 发生上面所示的反应而生成更多的 NiAl, 涂层 Ni_3Al , Cr 几乎全

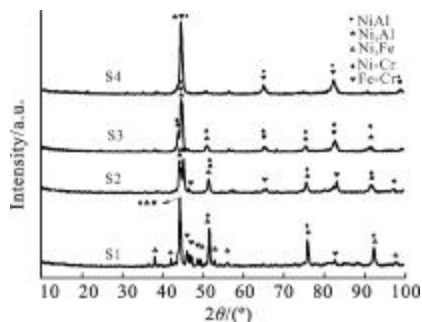


图 3 不同 Al 含量下复合涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the composite coating with different Al content

部与 Fe 结合形成 (Fe, Cr) 固溶体,富余的 Fe 与 Al 和 Si 结合形成 $\text{Al}_{0.7}\text{Fe}_3\text{Si}_{0.3}$ 等含量极少的三元相。试样 S4 涂层中基本没有杂质相。

由此可见,随着 Al 含量的增加,Ni 与 Al 发生如公式(1)~(3)所示的自蔓延反应,复合涂层主相逐渐变为 Ni_3Al 和 NiAl 等金属间化合物。与此同时,由于 Ni-Al 金属间化合物的增加,相对独立出来的 Fe 便与 Cr 及 Si 等形成 (Fe, Cr) 固溶体和少量的三元相。

2.4 涂层显微硬度

不同 Al 含量下激光熔覆涂层沿层深方向的显微硬度值分布曲线如图 4 所示。由图 4 可明显看出,试样 S1 表面熔覆复合涂层显微硬度明显高于 H13 钢基体(约 270 HV),平均值达到 944 HV,约为基体的 3.5 倍,且随着离涂层表面距离的增加而逐渐降低。而试样 S2~S4 与 S1 在距离涂层表面 0.9 mm (即界面)处有着明显差别,即加入 Al 后的熔覆涂层,在界面处显微硬度出现陡降,但在热影响区处却有回升,之后又开始降低,直到接近于 H13 钢基体的硬度。结合前面图 2 的显微组织分布特征可发现,复合涂层硬度出现陡降的部分均为枝晶区域,这是此处显微硬度下降的主要原因。因为随着 Al 含量及激光能量密度的增加,基底稀释作用增加的同时晶粒亦过快长大,从而导致涂层致密度下降,因而显微硬度值减小^[20]。

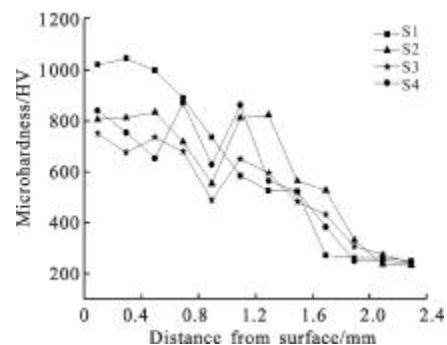


图 4 复合涂层横截面的显微硬度分布曲线

Fig.4 Microhardness distribution curves of the coating with different Al content

2.5 涂层摩擦磨损性能

图 5、图 6 分别为基材和不同 Al 含量下激光选区熔覆涂层试样的磨损失重和摩擦系数变化关系。由图 5 可看出,四种不同 Al 含量的熔覆层均比 H13 钢基材的摩擦系数低且波动相对较小。其中,Al 含

量为 7.2% 试样 S2 的摩擦系数最低, 试样 S3 的摩擦系数最大且波动也最明显。另外, 从图 6 可以看出, 熔覆涂层的磨损失重均小于 H13 钢(32.8 mg)基体, 且与其摩擦系数变化趋势几乎一致, 最低磨损失重(对应于 S1)4.8 mg, 其耐磨性较基体提高了 5.8 倍。结合上述物相分析和显微组织, 表明具有单一、致密组织的 Ni-Al 金属间化合物涂层具有更优异的抗摩擦磨损性能。而试样 S2 复合涂层的主要物相是 Ni_3Al , 这种致密的 Ni_3Al 以及一定量固溶在 Ni 中的 Cr 所起的固溶强化作用, 可使摩擦磨损性能有较大提升。

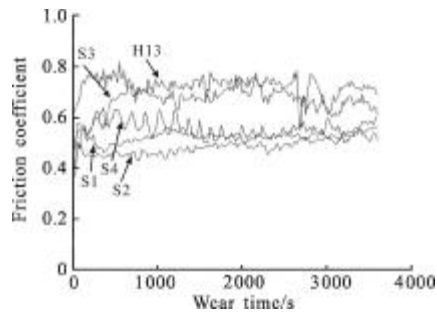


图 5 熔覆涂层摩擦系数随时间的变化曲线

Fig.5 Curves of cladding composite coating friction coefficient vs wear time

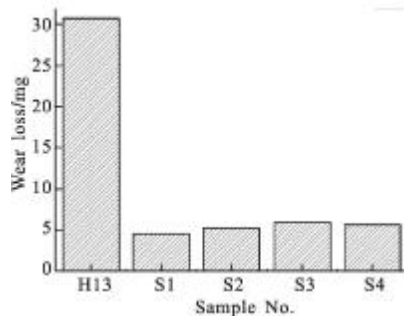


图 6 熔覆涂层的磨损失重

Fig.6 Wear weight loss of cladding composite coating with different Al content

3 结论

(1) 通过控制 Ni 基自熔性合金粉末中 Al 的含量, 运用激光选区熔覆技术在 H13 热作模具钢表面原位制备了平整致密、无明显缺陷且与基体呈良好冶金结合的 Ni-Al 金属间化合物熔覆涂层。涂层主要由 Ni_3Al 和 NiAl 组成, 同时含有少量(Ni, Cr)、(Fe, Cr)固溶体, 且随着 Al 含量的提高, 涂层中杂质相减

少。

(2) Ni-Al 间发生着一系列自蔓延放热反应, 随着 Al 含量和激光能量密度的增加, 熔覆涂层显微形貌呈现出底部枝晶区域变宽以及枝晶逐渐粗化的现象, 在 Al 含量达到 13.9% 时还会出现胞状晶。

(3) 激光熔覆涂层的显微硬度明显高于 H13 钢基体, 最高为基体的 3.5 倍。但添加 Al 的涂层于界面(枝晶区域)处呈现显微硬度陡降, 在热影响区处回升的现象。涂层的摩擦系数均低于 H13 钢且波动小, 最低磨损失重达 4.8 mg, 耐磨性较基体提高了 5.8 倍。

参考文献:

- [1] Chen Jie. The study of H13 steel and its heat treatment [J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2008, 29(4): 44-46. (in Chinese)
陈杰. H13 钢及其热处理 [J]. 热处理技术与装备, 2008, 29(4): 44-46.
- [2] Li Zhigang. Investigation on surface modification of die-casting mould steel H13 [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2008: 1-15. (in Chinese)
李志刚. 热作模具钢 H13 表面改性的研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2008: 1-15.
- [3] Ding Qingming, Yao Jianhua, Kong Fanzhi. Microstructure and microhardness of NiAl/nano Al_2O_3 electroless composite plated coating by laser hadening [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(4): 655-658. (in Chinese)
丁庆明, 姚建华, 孔凡志. 激光强化 NiAl/纳米 Al_2O_3 复合镀层的显微组织与显微硬度 [J]. 红外与激光工程, 2011, 40(4): 655-658.
- [4] Yan Shixing, Dong Shiyun, Xu Binshi, et al. Characterization and optimization of process in laser cladding Fe314 alloy [J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(2): 235-240. (in Chinese)
闫世兴, 董世运, 徐滨世, 等. Fe314 合金激光熔覆工艺优化与表征研究 [J]. 红外与激光工程, 2011, 40(2): 235-240.
- [5] Zhang Milan, Xing Shuming, Xin Qiao, et al. Abnormoa failure analysis of H13 punches in steel squeeze casting process [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2008, 15(3): 47-51.
- [6] Liu Hongxi, Zeng Weihua, Zhang Xiaowei, et al. Microstructures and properties of multiple-pass laser cladding coatings on stainless steel surface [J]. Optics and Precision Engineering, 2011, 19(7): 1515-1523. (in Chinese)

- 刘洪喜, 曾维华, 张晓伟, 等. 不锈钢表面多道激光熔覆 Ni 基涂层的组织与性能 [J]. 光学精密工程, 2011, 19 (7): 1515-1523.
- [7] Xiong Zheng, Chen Guangxia, Zeng Xiaoyan. Effects of process variables on interfacial quality of laser cladding on blade material GH4133 [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209 (2): 930-936.
- [8] Wang Chuanqi, Liu Hongxi, Zhou Rong, et al. Influence of tempering on microstructure and corrosion resistance of multi-pass Ni-based coatings on 45 steel prepared by laser cladding [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011, 32 (7): 145-150. (in Chinese)
王传琦, 刘洪喜, 周荣, 等. 回火处理对多道 Ni 基熔覆涂层组织和耐腐蚀性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2011, 32(7): 145-150.
- [9] Knut Partes. Analytical model of the catchment efficiency in high speed laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(3): 366-371.
- [10] Zhang Xiaowei, Liu Hongxi, Jiang Yehua, et al. Research progress of functional composite coatings on Ti_6Al_4V alloy surface prepared by laser cladding technique [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41 (1): 178-183. (in Chinese)
张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. Ti_6Al_4V 合金表面激光熔覆功能复合涂层研究进展 [J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41 (1): 178-183.
- [11] Fidel Zapirain, Fidel Zubin, Fermin Garcandia, et al. Development of laser welding of Ni based superalloys for aeronautic engine applications (experimental process and obtained properties) [J]. Physics Procedia, 2011, 12: 105-112.
- [12] Gu Shengting, Chai Guozhong, Wu Huaping, et al. Characterization of local mechanical properties of laser-cladding H13-TiC composite coatings using nanoindentation [J]. Materials & Design, 2012, 39: 72-80.
- [13] Shaharam Kheirandish, Ahmad Noorian. Effect of niobium on microstructure of cast AISI H13 hot work tool steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2008, 15(4): 61-66.
- [14] Yang Jiaoxi, Liu Falan, Miao Xuanhe. Influence of laser cladding process on the magnetic properties of WC/FeNiCr matrix coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(9): 1862-1868.
- [15] Kim H Y, Chung D S, Hong S H. Reaction synthesis and microstructures of NiAl/Ni micro-laminated composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 396: 376-384.
- [16] Wu Cuilan, Luo Chengping. Microstructure and formation mechanism of composite chromized layer of H13 tool steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28 (3): 93-97. (in Chinese)
伍翠兰, 罗承萍. H13 钢低温渗铬层组织及其形成机理 [J]. 材料热处理学报, 2007, 28(3): 93-97.
- [17] Lu Bizhi, Long Jianzhan. Study on the synthesis mechanism of Ni-Al intermetallic compound [J]. Cemented Carbide, 2011, 28 (5): 276-282. (in Chinese)
陆必志, 龙坚战. Ni-Al 金属间化合物合成机理的研究 [J]. 硬质合金, 2011, 28(5): 276-282.
- [18] Alexander C A, Ogden J S, Risser S M, et al. Thermodynamic characterization of NiAl [J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2009, 41: 610-616
- [19] Zhang Xiaowei, Liu Hongxi, Jiang Yehua, et al. Laser in situ synthesized TiN/Ti₃Al composite coatings [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(8): 1086-1093. (in Chinese)
张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. 激光原位合成 TiN/Ti₃Al 基复合涂层 [J]. 金属学报, 2011, 47(8): 1086-1093.
- [20] Yang Lianbin, Yu Youjun. The properties of NiAl intermetallic compound coating synthesized by laser cladding [J]. Chinese Surface Engineering, 2010, 23(5): 36-40. (in Chinese)
杨连斌, 俞友军. 激光原位合成 NiAl 金属间化合物覆层的性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(5): 36-40.