

文章编号: 0258-7025(2008)07-1083-04

激光熔注法制备 WC 颗粒增强金属基复合材料层

刘德健 陈彦宾 李福泉 李俐群

(哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 15001)

摘要 采用激光熔注(LMI)技术在 Q235 钢表面制备 WC 颗粒增强的金属基复合材料(MMC)层。在激光熔注工艺特性和熔注层宏观特征分析的基础上,采用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对激光熔注层微观组织结构进行了分析。结果表明,WC 颗粒注入到熔池的整个深度和宽度范围内,并且在熔注层中的分布比较均匀。WC 颗粒的加入改变了熔池的化学成分,熔注层中出现了新相 Fe_3W_3C 。在熔注层上部存在较多 Fe_3W_3C 枝晶和少量枝晶间共晶,在熔注层下部枝晶数量减少,共晶数量明显增多。激光熔注层中不同 WC 颗粒周围反应层的尺寸和形貌存在很大差别。WC 颗粒注入位置是决定反应层尺寸的重要因素。

关键词 激光技术;金属基复合材料;激光熔注;微观组织结构

中图分类号 TN 249;TG 665 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083507.1083

WC Particulate Reinforced Metal Matrix Composites Layers Produced by Laser Melt Injection

Liu Dejian Chen Yanbin Li Fuquan Li Liqun

(State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,
Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract Laser melt injection (LMI) was used to produce WC particulate reinforced metal matrix composites (MMC) layers on Q235 steel. Based on the analysis of the LMI process characteristic and the macrostructure of the MMC layer, the MMC layer was studied by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that WC particles can be injected into the whole region of the melted pool and distribute uniformly in the MMC layer. New phase of Fe_3W_3C is observed in the MMC layer due to the injection of WC particles. The microstructure of the MMC layer is quite complicated and can roughly be divided into two regions: the top part and the bottom part. The microstructure in the top part is characterized by many Fe_3W_3C dendrites surrounded by few interdendrite eutectics. In the bottom, the amount of Fe_3W_3C dendrites decreases while eutectics increase obviously. The size and morphology of reaction layers around different WC particles inside the MMC layer exhibit obvious difference. Moreover, the particle injection position plays a critical role in the thickness of the reaction layer.

Key words laser technique; metal matrix composites; laser melt injection; microstructure

1 引言

目前,在金属表面制备颗粒增强金属基复合材料(MMC)的方法有很多,如激光熔覆、热喷涂、堆焊等。激光熔覆由于具有效率高、精度高、热输入低等优点被认为是一种理想的方法,引起了广泛的关注^[1~3]。但是,激光熔覆技术制备颗粒增强金属基复合材料层存在两个主要问题:熔覆层的开裂和增

强颗粒的烧损。研究者试图从优化工艺或减小熔覆层厚度等方面来解决这些问题,但这些尝试没有取得预期结果。

一种新的激光表面处理技术——激光熔注(LMI)技术,由 Ayers 等^[4~7]提出。激光熔注是指采用高功率密度的激光束在金属表面形成熔池,同时将增强颗粒直接注入到熔池中,在熔池快速冷却过程中,注入颗粒来不及熔化而被“冻结”在熔池中,

收稿日期:2007-08-30;收到修改稿日期:2007-11-25

作者简介:刘德健(1978—),男,黑龙江人,博士研究生,主要从事激光表面强化方面研究。E-mail:liudj@hit.edu.cn

导师简介:陈彦宾(1962—),男,教授,博士生导师,主要从事激光加工理论与应用方面的研究。

E-mail:chenyb@hit.edu.cn

从而形成颗粒增强金属基复合材料层的过程^[8]。

激光熔注技术发展初期是在真空条件下进行的,实验设备复杂,实验难度较大。近年来,由于激光表面处理技术和同步送粉技术的发展,激光熔注技术得到迅速发展。2000年,Vreeling等^[9]采用激光熔注技术在预热铝合金表面注入 SiC 颗粒,研究了预热温度和氧化膜对熔注过程的影响。2002年,Vreeling等^[10]采用激光熔注技术在 Ti-6Al-4V 表面注入 WC 颗粒制备金属基复合材料层,对 WC 颗粒与金属基体界面反应机制进行了研究。在此基础上,Pei等^[11]采用激光熔注技术在 Ti-6Al-4V 表面制备了 SiC 颗粒梯度分布的金属基复合材料层,通过对粉末注入位置的控制,实现了增强颗粒的梯度分布。目前,激光熔注基体材料的选择主要集中在钛、铝等高比强度材料,而关于碳钢作为基体材料的研究较少。本文采用激光熔注技术,在 Q235 钢表面注入 WC 颗粒制备金属基复合材料层。在分析 Q235 钢激光熔注工艺特性的基础上,对激光熔注层以及 WC/Q235 钢界面反应层的微观组织结构进行研究。

2 实验材料及方法

激光熔注实验采用铸造 WC 陶瓷粉末作为注入材料,平均尺寸为 $80\ \mu\text{m}$,呈不规则多边形,由 WC 和 W_2C 两相组成。基体材料为正火态 Q235 钢,试样尺寸为 $5\ \text{mm} \times 40\ \text{mm} \times 150\ \text{mm}$ 。

激光熔注实验系统包括 DL-HL-T5000 型 5kW 横流 CO_2 激光器、四轴 CNC 数控系统、平面工作台和 PEL-1A 型送粉器。激光熔注示意图如图 1 所示。WC 粉末由熔池中后部注入,注入方向与激光扫描方向相同,与基体表面的角度为 55° 。WC 粉末先被送入送粉喷嘴的气粉分离器,大部分载粉气由气粉分离器上部出口溢出,而粉末被送入熔池中,实验过程中采用同轴氩气保护。为了降低激光束对粉

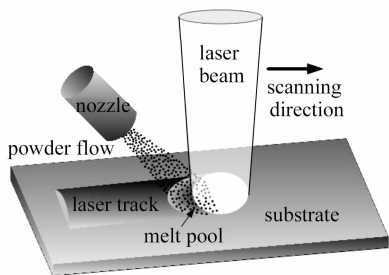


图 1 激光熔注过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LMI process

末的加热作用,实验采用负离焦,激光束加工斑点尺寸为 $3.5\ \text{mm}$ 。

将激光熔注试样沿着横截面和纵截面切开,做成金相试样,采用 D/max-rB 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射(XRD)仪和 S4700 型扫描电镜(SEM)对激光熔注层微观组织结构进行分析。

3 实验结果与分析

3.1 激光熔注工艺特性

激光熔注过程与同步送粉式激光熔覆过程极为相似。激光熔注工艺与激光熔覆工艺最大差别在于激光熔注过程中要严格控制粉末的熔化。工艺上的差异导致结果的不同。由于将增强颗粒注入到基体的熔池中,激光熔注层和基体之间的化学成分呈平缓过渡,从而避免了激光熔覆工艺出现的熔覆层与基体之间由于化学成分剧烈变化而导致熔覆层开裂倾向大的问题。另外,由于激光熔注控制粉末的熔化,能够降低激光熔注层中脆性相的数量和增强颗粒与金属基体反应层的尺寸。通过分析不同工艺参数下熔注层宏观成形以及横截面形貌来获得合适的工艺参数,较为理想的工艺参数范围是:激光功率密度 $P = 291 \sim 364\ \text{W}/\text{mm}^2$,扫描速度 $v = 0.3 \sim 0.6\ \text{m}/\text{min}$,送粉速度 $m = 85 \sim 135\ \text{mg}/\text{s}$ 。

3.2 激光熔注层宏观特征

图 2 为熔注层横截面背散射(BSE)形貌。WC 颗粒在熔注层表层数量较少而在熔注层底部数量较多,但整体上分布比较均匀,未出现明显团聚或沉底现象。

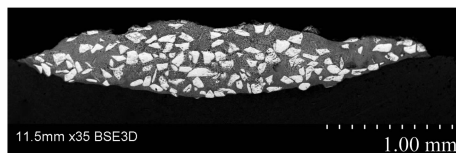


图 2 激光熔注层横截面背散射形貌

Fig. 2 BSE micrograph of the cross-section of the MMC layer produced by LMI

为了分析 WC 颗粒在熔注层整体分布情况,将熔注层沿着平行于基体表面磨平、抛光后进行扫描电镜观察。图 3 为熔注层水平面局部区域 WC 颗粒分布背散射形貌。可以看出,WC 颗粒在熔注层水平面均匀分布,说明激光熔注工艺具有较好的稳定性。

增强颗粒的含量是影响复合材料性能的重要因素,为了对熔注层内部 WC 颗粒分布进行定量分

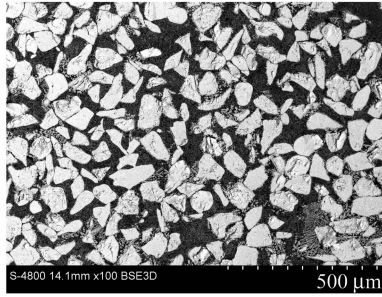


图 3 激光熔注层水平面扫描电镜形貌

Fig. 3 SEM micrograph of the plane view of the MMC layer produced by LMI

layer produced by LMI

析,采用计算机软件对复合材料层各个截面的背散射照片进行图像处理来计算复合材料层中 WC 的含量。结果表明,熔注层中 WC 的体积分数为 25%~36%。

3.3 激光熔注层微观组织结构

图 4 为激光熔注层 X 射线衍射图谱。可以看出,熔注层中除了原有的 WC, W_2C 和 $\alpha-Fe$ 等相外,出现了 $M_6C(Fe_3W_3C-Fe_4W_2C)$ 和 W 等新相。这是由于在激光熔注过程中,WC 颗粒的加入,改变了熔池的化学成分,进而使熔注层结构发生较大变化。

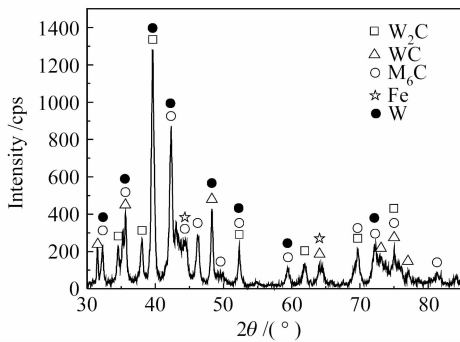


图 4 激光熔注层 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD spectrum of the MMC layer

根据组织特征的不同,激光熔注层大致可以分为上下两部分。在熔注层的上部,存在较多的枝晶和少量枝晶间共晶,属于过共晶组织,如图 5(a)所示。熔注层的下部枝晶数量减少,存在较多共晶,如图 5(b)所示。这些枝晶由 W, Fe 和 C 元素组成,而且 W 和 Fe 元素的含量接近(原子数分数分别为 24.7% 和 26.6%),说明枝晶为 Fe_3W_3C 而不是 Fe_4W_2C 。

出现上述现象的原因除了激光熔注过程中熔池温度场和凝固特点等因素外,主要由注入到熔池中 WC 颗粒的状态决定。由激光熔注过程可知,注入到熔池中的 WC 颗粒,一部分未受到激光束的加热

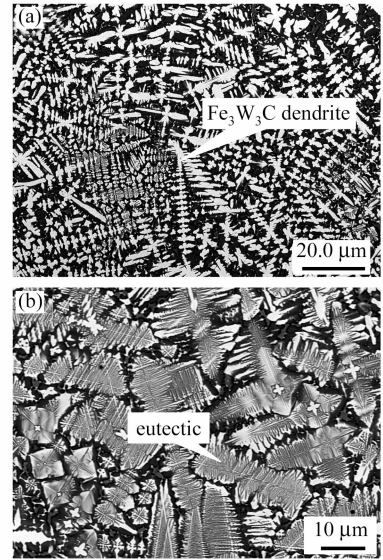


图 5 激光熔注层 WC 颗粒间基体背散射形貌

(a) 上部;(b) 下部

Fig. 5 BSE micrographs of the matrix between the injected particles in the MMC layer. (a) top part;

(b) bottom part

而直接被注入到熔池中,而有一部分 WC 颗粒则不可避免地受到激光束的加热作用。

受到激光束作用的 WC 颗粒,可能全部熔化,也可能只有表层发生熔化。对于表层熔化的 WC 颗粒,在穿越液态熔池表面时,由于受到熔池表面张力的作用,固态 WC 颗粒表层的液态 WC 与其分离,留在熔池的上部,而固态 WC 颗粒将穿越到熔池更深的位置。液态 WC 的熔入使熔池上部出现较多处于过共晶成分的区域。这些区域在熔池冷却过程中,先共晶相 Fe_3W_3C 首先从熔池中析出,由于熔池上部温度较高,所以先共晶相 Fe_3W_3C 可以在液相中自由长大成树枝晶,当熔池成分到达共晶成分时将发生共晶转变。过多的先共晶相会对随后的共晶反应起到抑制作用^[12]。这就是熔注层上部存在较多的 Fe_3W_3C 枝晶和少量枝晶间共晶的原因。

未受到激光束加热作用的 WC 颗粒,被注入到熔池中时仍然保持固态。由于 WC 的熔点很高(2875 °C),WC 颗粒在熔池中运动时不会发生大量熔化,但会发生部分分解,随后发生 Fe_3W_3C 的形核与长大。由于熔池上部温度较高,加上 WC 颗粒的运动,会在熔注层上部形成较多的反应产物 Fe_3W_3C 。当 WC 颗粒停止下来后,WC 颗粒的分解会导致反应层的形成。

反应层是 WC 颗粒与基体间的过渡区域,是决定复合材料层性能的关键。激光熔注层中不同 WC

颗粒周围反应层的尺寸和形貌存在很大差异。图 6 是被反应层包围的 WC 颗粒背散射形貌。

根据能谱分析(EDS)结果以及 X 射线衍射结果可知,WC 颗粒周围反应层为 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 。反应层是由固态 WC 颗粒与液态 Fe 反应生成的,反应层的尺寸是由反应时间和反应温度决定的^[11]。熔注层中不同 WC 颗粒反应层尺寸差异主要是由于 WC 颗粒在熔池中的温度和停留时间不同造成的。

当 WC 颗粒从激光束中心区域注入到熔池中时,此处熔池的温度最高,粘度最低,WC 颗粒可以注入到熔池较深的区域。由于这些颗粒经过激光束的加热,具有较高的温度,从而促进反应层的形成,因此这些 WC 颗粒将会形成较厚的反应层。此外,由于在熔池中穿越了较长距离,WC 颗粒与熔池的反应时间较长,也就导致较厚反应层的产生。

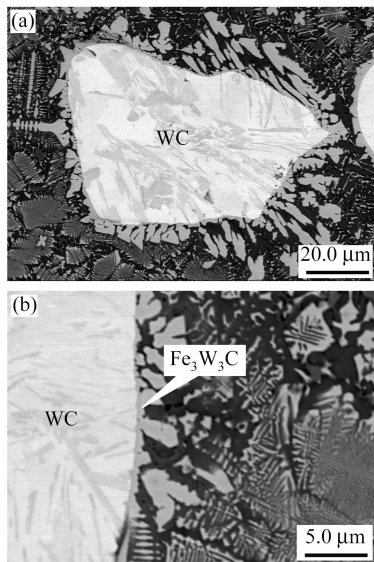


图 6 激光熔注层中 WC 颗粒的背散射形貌

(a) WC 颗粒;(b) WC/Fe 界面

Fig. 6 BSE micrographs of the WC particle in the MMC layer. (a) WC particle; (b) WC/Fe interface

当 WC 颗粒从激光束后部位置注入到熔池中时,由于很少或未受到激光束的加热,WC 颗粒具有较低的温度,加上熔池后部的温度较低,导致 WC 颗粒的反应层较薄。另外,由于这个区域熔池温度低,WC 颗粒所遇到的熔池凝固前沿位于熔池较高的位置,WC 颗粒在熔池中运动了较短距离就被“冻结”在熔注层的上部,WC 颗粒与熔池的反应时间较短,也就导致 WC 颗粒具有较薄的反应层。

4 结 论

1) 激光熔注技术可以在 Q235 钢表面制备 WC

颗粒增强金属基复合材料层,WC 颗粒在复合材料层中分布比较均匀。

2) 激光熔注层不同区域组织形貌存在很大差别,大致可分为上下两部分。熔注层上部是 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 枝晶和枝晶间共晶,熔注层下部枝晶数量减少,存在较多共晶。

3) 激光熔注层中不同 WC 颗粒周围反应层的尺寸和形貌存在很大差别。WC 颗粒的注入位置是决定反应层尺寸的重要因素。

参 考 文 献

- 1 Wang Wenli, Chao Mingju, Wang Dongsheng *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of TaC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2):277~282
王文丽,晁明举,王东升等. 原位生成 TaC 颗粒增强镍基激光熔覆层[J]. *中国激光*, 2007, **34**(2):277~282
- 2 Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Al_2O_3 nanocrystalline/Ni-based alloy composite coatings produced by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9):1149~1152
李明喜,何宜柱,孙国雄. 纳米 Al_2O_3 /Ni 基金属复合材料激光熔覆层组织[J]. *中国激光*, 2004, **31**(9):1149~1152
- 3 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- Al_2O_3 composite coating prepared by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):705~708
姚建华,张 伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5):705~708
- 4 J. D. Ayers, T. R. Tucker. Particulate-TiC-hardened steel surfaces by laser melt injection [J]. *Thin Solid Films*, 1980, **73**(1):201~207
- 5 J. D. Ayers. Modification of metal surfaces by the laser melt-particle injection process [J]. *Thin Solid Films*, 1981, **84**(4):323~331
- 6 J. D. Ayers, R. J. Schaefer, W. P. Robey. A laser processing technique for improving the wear resistance of metals [J]. *J. Met.*, 1981, **33**(8):19~23
- 7 R. J. Schaefer, J. D. Ayers, T. R. Tucker. Surface hardening by particle injection into laser melted surface [P]. United State Patent, 1981, 10. 4299860
- 8 J. H. Abboud, D. R. F. West. Microstructure of titanium injected with SiC particles by laser processing [J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1991, **10**(19):1149~1152
- 9 J. A. Vreeling, V. Ocelik, Y. T. Pei *et al.*. Laser melt injection in aluminum alloys; on the role of the oxide skin [J]. *Acta Mater.*, 2000, **48**(17):4225~4233
- 10 J. A. Vreeling, V. Ocelik, J. T. M. De Hosson. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WC_p particles [J]. *Acta Mater.*, 2002, **50**(19):4913~4924
- 11 Y. T. Pei, V. Ocelik, J. Th. M. De Hosson. SiC_p /Ti6Al4V functionally graded materials produced by laser melt injection [J]. *Acta Mater.*, 2002, **50**(8):2035~2051
- 12 M. Riabkina-Fishman, E. Rabkin, P. Levin *et al.*. Laser produced functionally graded tungsten carbide coatings on M^2 high-speed tool steel [J]. *Mat. Sci. Eng. A*, 2001, **302**(1):106~114