

文章编号: 0258-7025(2009)12-3262-05

高功率半导体激光熔覆絮状 WC-Ni 基超硬复合材料

杨胶溪 王智勇 左铁钊

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 高功率半导体激光器(HPDL)是新型先进装备,且体积小、电光转换效率高,在材料制备和加工方面具有良好的发展前景。使用3 kW高功率半导体激光设备,采用同步送粉的方式,在304不锈钢基体上制备絮状 WC-Ni 基超硬复合材料,获得了与基体冶金结合且无气孔和裂纹等缺陷的熔覆层。使用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射(XRD)对激光熔覆层进行组织、成分及物相表征。研究表明,采用半导体激光进行熔覆可获得 WC 较高质量分数(60%)且稀释率很低的 WC-Ni 超硬复合材料。激光熔覆 WC-Ni 基超硬复合材料的组织主要是 γ -Ni, WC, W_2C , Ni_3B , CrB_2 等物相组成。激光熔覆层的硬度不均匀,其平均值为 HV 1100,远高于基体硬度 HV 350,过渡区处硬度呈很窄的梯度分布。

关键词 激光技术;半导体激光熔覆;超硬复合材料;显微组织

中图分类号 TG665 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093612.3262

High Power Diode Laser Cladding Aggregate Tungsten Carbide-Ni Based Superhard Composites

Yang Jiaoxi Wang Zhiyong Zuo Tiechuan

(Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract High power diode laser (HPDL) is advanced portable equipment with the high value electrical to optical conversion efficiency. Diode lasers have seen wide applications in material fabrication and processing. Aggregate WC-Ni based superhard composites were fabricated on 304 stainless steel substrate. Wear-resistant coatings were fabricated by a 3 kW diode laser with direct injection powders into the molten pool. The coating had excellent bonding with the substrate and was free of pores and cracks. The morphology of laser cladding layer was observed by scanning electronics microscope (SEM), composition analysis was applied by energy dispersive spectroscopy (EDS), and the phase transformation was characterized by X-ray diffraction (XRD). The results showed that WC-Ni based superhard composites was fabricated by high power diode laser with high content tungsten carbide (60%) and low dilution. The main structure of diode laser cladding WC-Ni based alloy was γ -Ni, WC, W_2C , Ni_3B , CrB_2 etc. The hardness of the laser clad layer is inhomogeneously distributed with the average value of HV 1100, higher than the substrate of HV 350. The hardness in the transition region is gradient distributed with steep reduction.

Key words laser technique; diode laser cladding; superhard composites; microstructure

1 引 言

在工业激光加工领域,如激光切割、激光焊接、激光熔覆等技术,CO₂激光和 YAG 激光的应用仍然占有较大比重,但却受到高功率、小型、便携式激光器的挑战。如高功率半导体激光器(HPDL)和光

纤激光器,此类激光器应用前景广阔,目前发展迅速^[1~3]。由于高功率半导体激光器在国防、军事领域内的重要性,该类装备及相关技术的引进一直是国外对我国进行严密封锁的。目前,我国关于高功率半导体激光器的研制以及在材料加工方面的应用

收稿日期:2008-12-10;收到修改稿日期:2009-01-09

基金项目:国家 973 计划(2006CB605206-3)和北京市科技创新平台——短流程激光制造平台(1010005366901)资助项目。

作者简介:杨胶溪(1971—),男,副研究员,博士,主要从事激光表面改性技术及应用方面的研究。

E-mail: yangjiaoxi@bjut.edu.cn

正逐步获得重视^[4~6], 这些应用不但使工业生产效率得到了极大的提高, 而且节能亦相当明显。

由于 CO₂ 激光器体积庞大而不能到工作现场, 这就限制了激光熔覆技术在电力、石油、钢铁等行业的应用。由于半导体激光器体积小, 在完成现场的修复和再制造方面具有明显的优势, 目前, 随着激光技术的发展, 国内高功率半导体激光器的研制技术已趋向成熟。由于材料对半导体激光吸收率高(波长 800~980 nm), 同时, 半导体激光的电光转换效率(30%~50%)明显高于 CO₂ 激光(10%~15%)和 YAG 激光(1%~5%)^[7], 因此在获得同等激光加工质量的前提下, 半导体激光可在较低的功率水平下工作, 实现能耗的大量降低。由于受其光束质量限制, 目前半导体激光多用于激光表面改性和激光熔覆技术^[8~11]。激光熔覆技术是被广泛认可的一种获得耐磨和抗腐蚀涂层的表面技术, 也是一种实现工件再制造的成型技术。随着半导体激光功率水平的不断提高, 激光熔覆技术将得到更广泛的应用^[12~17]。本文研究的目的是应用 3 kW 半导体激光器制备碳化钨含量高且低稀释率的 WC-Ni 基超硬材料。

2 试验材料及方法

激光熔覆试验用基体材料为 304 不锈钢, 不锈钢板试件尺寸为 120 mm × 120 mm × 10 mm。激光熔覆材料为质量分数 60% 的絮状 WC 颗粒和质量分数 40% 的 Ni 基合金粉末, 其中 Ni 基合金粉末粒度为 -140~+320 目, 其成分如表 1 所示。

表 1 Ni 基合金粉末成分

Table 1 Composition of the Ni-base alloy powder

Element	C	Cr	Fe	B	Si	Ni
Mass fraction $w / \%$	0.6	7.52	3.62	2.20	3.50	Bal.

使用本单位自行研制的 3 kW 半导体激光器(外形尺寸 350 mm × 250 mm × 150 mm, 激光波长 808 nm)进行激光熔覆, 该激光器安装于四轴数控机床上, 如图 1 所示, 其光束经过光学变换得到 8 mm × 1 mm 的矩形光斑。合金粉末以同步送粉的方式送入到激光熔池中, 在氩气保护下获得一定厚度的涂层。在激光熔覆样件上截取金相试样, 经抛光后用试剂(50 mL H₂O, 40 mL HCl, 10 g FeCl₃)腐蚀, 腐蚀时间为 30 s。用扫描电子显微镜(SEM)分析熔覆层的微观组织及其附件 X 射线能谱仪(EDS)分析涂层横截面和表面的化学成分。使用德国布卢克 D8 型 X 射线衍射(XRD)仪进行物相分

析。用 HXD-1000 型显微硬度计进行硬度测试, 沿垂直于熔覆层方向间隔 50 μm 进行多点测试, 载荷砝码为 100 g, 加载时间为 15 s。

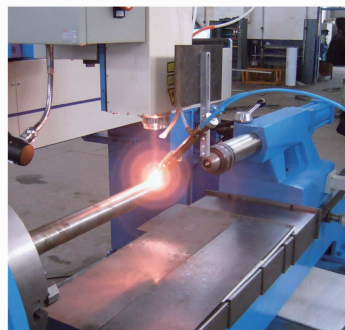


图 1 半导体激光熔覆设备

Fig. 1 Equipment of diode laser cladding

3 试验结果与讨论

3.1 不同工艺参数对涂层组织结构的影响

高性能、优质碳化钨复合涂层的熔覆是一项难度很大的工作, 由于碳化钨是超硬材料, 在熔覆过程中涂层极易出现裂纹, 同时由于碳化钨的分解也会造成气孔出现在熔覆层中, 另外在熔池中会有部分碳化钨发生熔解, 碳化钨与 Ni, Fe 等元素易形成共晶碳化钨(如 Ni₂W₄C, Fe₃W₃C 等), 会影响涂层的力学性能及使用性能。另外, 由于碳化钨相与液态金属存在较大的密度差异, 在激光熔覆时易出现碳化钨相沉淀的现象。因此, 在激光熔覆过程中, 采取合适的激光熔覆参数来控制超硬涂层中碳化钨的组织形态、控制稀释率、降低气孔率和裂纹是相当关键的。工艺参数一般采用比常规合金材料熔覆较低的激光功率、较快的扫描速度和较大的送粉量。本研究采用的是团絮状碳化钨粉末与镍基合金粉末的混合物进行超硬材料制备。絮状碳化钨的微观形貌如图 2 所示。絮状碳化钨的尺度为 10~50 μm, 其中

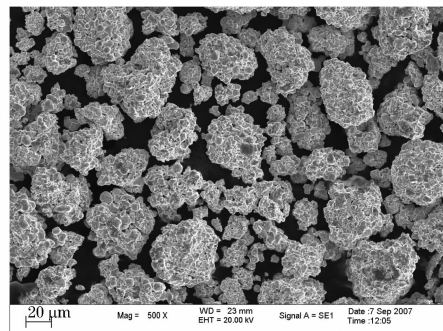


图 2 絮状 WC 颗粒 SEM 二次电子像

Fig. 2 Secondary electron image of aggregated tungsten carbide particle

是粒度更小的碳化钨颗粒。采用较小粒度的絮状碳化钨主要是为了降低粒子激光熔覆过程中的沉降速度,获得均匀弥散分布的碳化钨硬质相。

激光熔覆材料为质量分数 60% 的絮状 WC 颗粒和质量分数 40% 的 Ni 基合金粉末的混合粉体,两种材料经过充分球磨混合。激光熔覆基材为 304 不锈钢,激光熔覆 WC-Ni 基复合材料采用两种不同的工艺参数:1) 激光功率 1.5 kW,扫描速度 6 mm/s,送粉速率 20 g/min;2) 激光功率 2.3 kW,扫描速度 5 mm/s,送粉速率 13 g/min。图 3 是半导体激光器在工艺参数 1) 下熔覆的涂层形貌。由

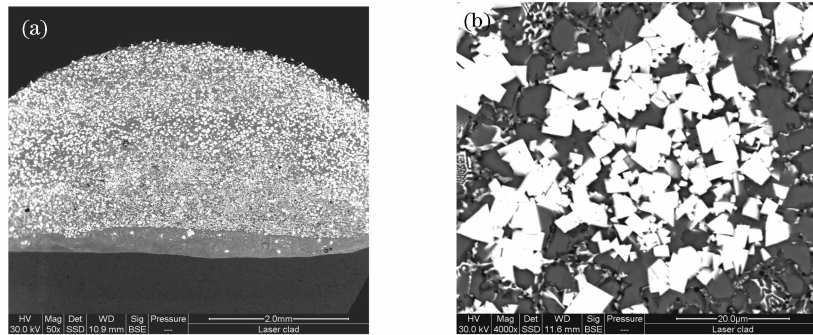


图 3 激光熔覆层截面(a)及碳化钨颗粒细微形貌(b)

激光熔覆参数:激光功率 1.5 kW,扫描速度 6 mm/s,送粉速率 20 g/min

Fig. 3 Cross section image (a) and tungsten carbide particle (b) SEM image of the laser cladding coating with the power of 1.5 kW, scanning speed of 6 mm/s, feed rate of 20 g/min

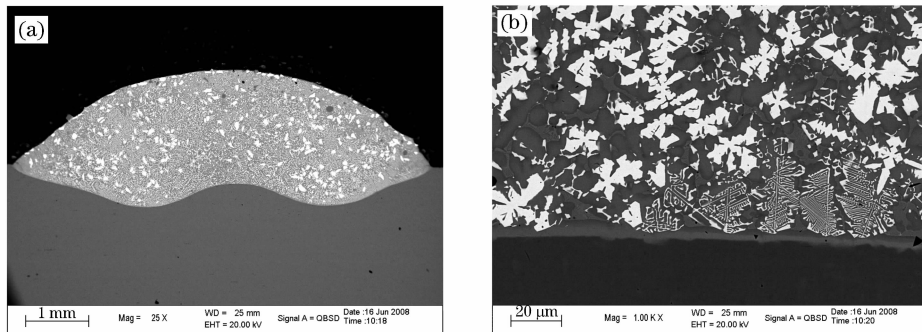


图 4 激光熔覆层截面(a)及碳化钨颗粒细微形貌(b)

激光熔覆参数:激光功率 2.3 kW,扫描速度 5 mm/s,送粉速率 13 g/min

Fig. 4 Cross section image (a) and tungsten carbide particle (b) SEM image of the laser cladding coating with the power of 2.3 kW, scanning speed of 5 mm/s, feed rate of 13 g/min

覆的涂层形貌。由图 4(a)可以看到单道熔覆层截面有两个下凹的界面特征,这是由激光器本身光束模式表现出的光束能量分布特点决定的,同时也说明复合涂层与基体之间具有较高的稀释率,碳化钨颗粒本身熔解程度较大,碳化钨相也具有较高的稀释率,且与镍基合金基体形成较多的共晶碳化钨组织,其形貌如图 4(b)所示。

由以上不同工艺条件下获得不同的碳化物组织

图 3(a)可以看出,弥散分布的碳化钨在整个涂层截面上均匀分布,无气孔等缺陷,碳化钨颗粒弥散分布且无沉降现象。碳化钨基本保持了原有的絮状颗粒形貌,说明碳化钨相的稀释率很低。由图 3(b)可以看出,絮状碳化钨颗粒是由更加细小的块状碳化钨硬质相组成的,尺度在 5 μm 左右,絮状碳化钨颗粒有被“散开的”迹象。在涂层的抗压强度以及碳化钨颗粒与合金基体的结合力方面,细小的微米量级碳化钨颗粒应该具有比大尺度碳化钨颗粒更加优良的力学性能。

图 4 是半导体激光器在工艺参数 2) 条件下熔

形态可以说明,在较低的激光功率、较快的扫描速度和较大的送粉量条件下可获得低稀释率、高质量的 WC-Ni 基复合涂层。与文献[18]中采用 CO_2 激光进行熔覆的参数进行比较,在获得基本相同涂层质量前提下,半导体激光可在较低的功率水平下完成激光熔覆,半导体激光节能的效果也是相当明显的。

3.2 激光熔覆层成分及物相分析

对图 3(a) 熔覆层进行平均成分的能谱分析,其

能谱图及分析结果如图 5 所示。由分析结果可知, 熔覆层中的主要元素是 W, Ni, Cr, Fe 等, 如表 2 所示。W 元素在熔覆层中的质量分数为 56.63%。

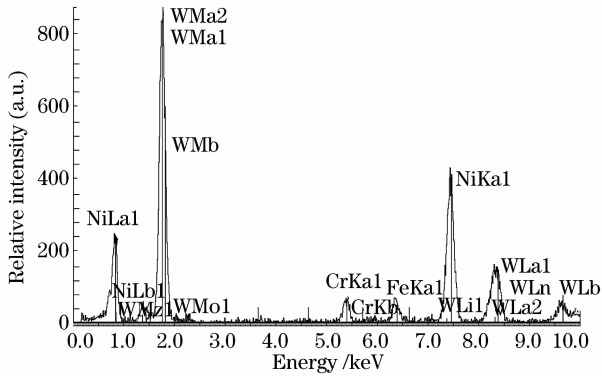


图 5 熔覆层的能谱曲线

Fig. 5 EDS diagram of the laser cladding layer

表 2 熔覆层中主要元素含量

Table 2 Main elements in the clad layer

Element	Mass fraction $w / \%$	Atomic number fraction $x / \%$
Cr Ka	3.22	5.87
Fe Ka	4.04	6.84
Ni Ka	36.10	58.16
W La	56.63	29.13

用 D8 型 X 射线衍射仪进行激光熔覆层的物相分析, X 射线衍射图谱如图 6 所示。由测试结果可知, 该涂层组织主要是固溶体 γ -Ni, 硬质相 WC, W_2C 和金属间化合物 Ni_3B , CrB_2 等物相组成。硬质相 WC, W_2C 和金属间化合物 Ni_3B , CrB_2 等物相的存在将大大提高材料的耐磨性能。

3.3 激光熔覆层硬度分布

对图 3 中样品用 HXD-1000 型显微硬度计进行硬度测试, 沿垂直于熔覆层方向间隔 $50 \mu m$ 进行多点测试, 测试区域为过渡区两侧的部分熔覆层以及基体, 载荷为 100 g, 加载时间为 15 s。其硬度分布曲

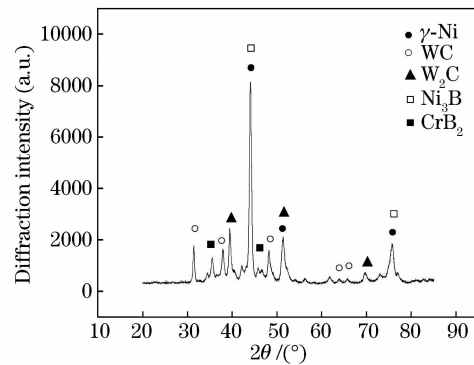


图 6 激光熔覆 WC-Ni 基超硬材料的 XRD 图谱
Fig. 6 XRD spectrum of the laser clad WC-Ni based superhard material

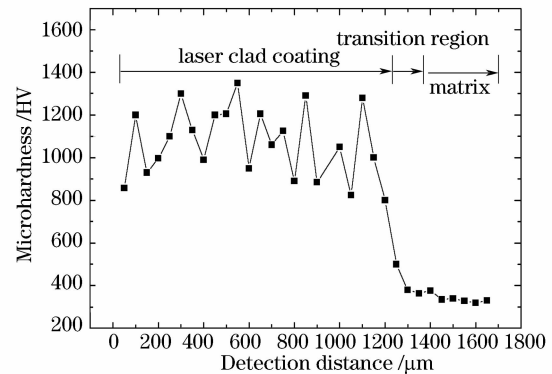


图 7 激光熔覆层硬度分布曲线
Fig. 7 Hardness distribution curve of laser cladding coating

线如图 7 所示。由图 7 可以看出激光熔覆 WC-Ni 基超硬复合材料具有较高的硬度, 其平均值在 HV 1100 以上。硬度值的分布特征很明显, 但是由于碳化钨硬质相的存在使得熔覆层的硬度值出现较大的波动, 硬质相弥散分布于强韧性基体的组织特征导致硬度分布不均匀。在熔覆层和基体之间属于梯度过渡, 过渡区的平均硬度为 HV 600, 304 不锈钢基体的硬度均值为 HV 350。过渡区的尺度很窄, 大约 $200 \mu m$, 说明熔覆层与基体之间的稀释率极低。

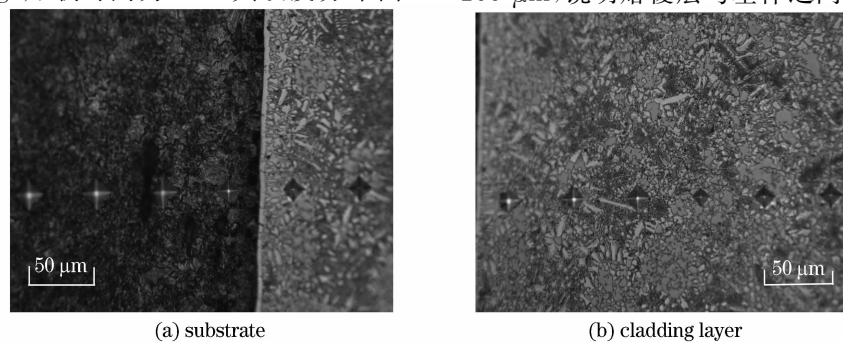


图 8 激光熔覆层和基体的硬度压痕形貌

Fig. 8 Hardness indentation image on laser cladding layer and substrate

图 8 是激光熔覆层和基体的硬度压痕形貌。由图 8(a)可以看出熔覆层中硬度压痕明显小于基体的硬度压痕,两者硬度差别明显不同。而由图 8(b)可以看出,熔覆层内部的硬度也是有差别的,在软相区的压痕明显大于碳化钨硬质相上的压痕。应该说,对于硬质合金材料这种硬度分布不均匀的现象是常见的,即使在传统工艺方法(粉末冶金)制备的硬质合金材料中也存在这种现象。

4 结 论

1) 采用 3 kW 半导体激光器进行激光熔覆,在激光功率 1.5 kW,扫描速度 6 mm/s,送粉速率 20 g/min 的条件下,可以获得碳化钨质量分数很高(60%)且稀释率很低的 WC-Ni 超硬复合材料,碳化钨均匀分布且无沉淀现象。

2) 激光熔覆质量分数为 60% 絮状 WC 颗粒和质量分数为 40% 的 Ni 基合金粉末材料,能获得碳化钨硬质相弥散分布的组织结构,涂层组织主要是固溶体 γ -Ni, 硬质相 WC, W_2C 和金属间化合物 Ni_3B , CrB_2 等物相组成。

3) 激光熔覆 WC-Ni 基超硬复合材料具有较高的硬度,其平均值在 HV 1100 以上。硬度值的分布特征很明显,但是由于碳化钨硬质相的存在使得熔覆层的硬度值出现较大的波动,硬质相弥散分布于强韧性基体的组织特征导致硬度分布不均匀。在熔覆层和基体之间属于很窄的梯度过渡,过渡区的平均硬度为 HV 600, 304 不锈钢基体的硬度为 HV 350 左右。

参 考 文 献

- S. Barnes, N. Timms, B. Bryden *et al.*. High power diode laser cladding [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, **138**(1-3):411~416
- L. A. Dobrzański, M. Piec, A. Klimpel *et al.*. Surface modification of hot work tool steel by high power diode laser [J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2007, **47**(5):773~778
- R. M. Miranda, G. Lopes, L. Quintino *et al.*. Rapid prototyping with high power fiber lasers [J]. *Materials and Design*, 2008, **29**(10):2072~2075
- Yang Yongqiang. Cladding of high speed steel by high power diode laser [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2003, **32**(3):251~254
杨永强. 大功率半导体激光熔覆高速钢研究[J]. 红外与激光工程, 2003, **32**(3):251~254
- Su Guoqiang, Wang Zhiyong, Cao Yinhua *et al.*. High power diode laser transformation hardening on U74 rail steel [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2008, **33**(2):44~47
- 苏国强,王智勇,曹银花等. 大功率半导体激光相变硬化 U74 轨钢的试验[J]. 金属热处理, 2008, **33**(2):44~47
- Li Na, Wang Zhiyong, Su Guoqiang *et al.*. High powder diode laser welding aluminum 2024 and 7075 [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, **36**(Suppl.):58~60
李娜,王智勇,苏国强等. 大功率半导体激光焊接 2024 和 7075 铝合金的试验研究[J]. 红外与激光工程, 2007, **36**(增刊):58~60
- Lin Li. The advances and characteristics of high-power diode laser materials processing [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2000, **34**(4-6):231~253
- Friedrich Bachmann. Industrial applications of high power diode lasers in materials processing [J]. *Applied Surface Science*, 2003, **208-209**:125~136
- A. Conde, F. Zubiri, Y. J. de Damborenea. Cladding of Ni-Cr-B-Si coatings with a high power diode laser [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, **A334**(1-2):233~238
- Waheed Ul Haq Syed, Andrew J. Pinkerton, Zhu Liu *et al.*. Coincident wire and powder deposition by laser to form compositionally graded material [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**(16-17):7083~7091
- L. A. Dobrzański, M. Boneka, E. Hajduczek *et al.*. Application of high power diode laser (HPDL) for alloying of X40CrMoV5-1 steel surface layer by tungsten carbides [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, **155-156**:1956~1963
- Guojian Xu, Muneharu Kutsuna, Zhongjie Liu *et al.*. Comparison between diode laser and TIG cladding of Co-based alloys on the SUS403 stainless steel [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **201**(3-4):1138~1144
- J. Dutta Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu *et al.*. Mechanical and electrochemical properties of multiple-layer diode laser cladding of 316L stainless steel [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**(1-4):373~377
- Waheed Ul Haq Syed, Andrew J. Pinkerton, Lin Li. Combining wire and coaxial powder feeding in laser direct metal deposition for rapid prototyping [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(13):4803~4808
- F. Viejo, A. Pardo, J. Rams *et al.*. High power diode laser treatments for improving corrosion resistance of A380/SiCp aluminum composites [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202**(17):4291~4301
- Yang Jiaoxi, Zuo Tiechuan, Wang Xibing *et al.*. Microstructure of laser cladding Ni-base alloy on manganese bronze [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1766~1769
杨胶溪,左铁钊,王喜兵等. 锰青铜表面激光熔覆镍基合金的微观组织[J]. 中国激光, 2008, **35**(11):1766~1769
- Qian Zhaoyong, Zhong Minlin, Liu Wenjin *et al.*. High wear-resistant particulate reinforced composite coatings for corrugated rollers by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8):1271~1276
钱兆勇,钟敏霖,刘文今等. 瓦楞辊高耐磨激光熔覆颗粒增强铁基复合涂层[J]. 中国激光, 2008, **35**(8):1271~1276
- Yang Jiaoxi, Zuo Tiechuan, Xu Wenqing *et al.*. The fabrication of high-speed wire rolls by wide-strip laser cladding cemented carbide [J]. *Applied Laser*, 2006, **26**(6):369~371
杨胶溪,左铁钊,徐文清等. 宽带激光熔覆制造高速线材硬质合金辊环[J]. 应用激光, 2006, **26**(6):369~371