

成分及性能连续变化梯度涂层的半导体激光制备

武强 王旭葆 牛健强 杨武雄 肖荣诗 左铁钊

(北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124)

摘要 为了获得成分及性能连续变化的梯度涂层,采用 2.5 kW 半导体激光器和四路联动送粉系统,利用旁轴送粉方式,通过成形过程中实时改变 Ni25/Ni60 双组分自熔合金粉末及 AlSi12/Fe62 双金属自熔合金粉末的组分配比,在 45 # 钢棒状基体上分别制备了宽度为 9 mm 的粉末组分连续变化的螺旋状梯度涂层。对涂层试样进行能量色散谱(EDS)、显微组织及显微硬度测试。结果表明,沿涂层制备方向,Ni25/Ni60 梯度涂层中 Cr 元素含量和显微硬度连续降低;AlSi12/Fe62 梯度涂层中 Fe、Cr 和 Al 等元素含量分别沿制备方向连续变化;两种涂层各自的显微组织呈明显变化。

关键词 激光技术;半导体激光器;梯度涂层;连续变化的成分及性能

中图分类号 TG456.7 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.1203005

Composition and Properties Continuously Changed Gradient Coating Fabricated by High Power Diode Laser

Wu Qiang Wang Xubao Niu Jianqiang Yang Wuxiong

Xiao Rongshi Zuo Tiechuan

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

Abstract To obtain gradient coating with changed components and properties, the gradient coating comprised of two-kind metal powders (Ni25/Ni60 and AlSi12/Fe62) is fabricated with paraxonic synchronism powder feeding mode, 2.5 kW high power diode laser and 4 channels powder system. The 9-mm width spiral gradient coatings on 45 # steel stick are achieved. Meanwhile, energy dispersive spectroscopy (EDS), microstructure and micro-hardness of coating are studied. The experimental results show that along the forming direction, the content of element Cr and the micro-hardness decrease continuously in Ni25/Ni60 gradient coating; the contents of elements Fe, Cr and Al change continuously in AlSi12/Fe62 gradient coating; the microstructures in both coatings change obviously.

Key words laser technique; high power diode laser; gradient coating; components and properties changed continuously

OCIS codes 140.200; 140.3390; 130.1750

1 引言

大功率激光制造技术是先进制造的发展方向,必将引领制造技术进入激光制造的时代,带来产品设计、制造工艺和生产观念的巨大变革^[1]。利用激光成形技术,采用增材制造的思路,通过同步送粉方式,已经实现了钛合金^[2]、高温合金 inconel 718^[3]等材料的成形制造。采用激光成形制造技术制造功能梯度材料(FGM)已成为近些年的研究热点。目前国内外相关研究机构制备的梯度材料已经实现成分及组织性能沿堆积方向的逐层梯度变化。相关学者

也对多粉末混合状态下激光成形熔池的冶金行为进行了研究,并且指出在优化工艺参数条件下,可以获得成分均匀的多合金组分熔覆层^[4-8]。

根据目前的研究情况,如果在成形过程中实时控制填充材料的组分配比及零件生长路径,则可制备成分和组织性能在多方向呈连续变化的梯度材料。另外,半导体激光器具有高的光电转换效率(大于 30%)、高的使用寿命(大于 30000 h)以及高的金属材料吸收率(尤其是高反射率金属材料),与传统激光器(CO₂, YAG 激光器)相比,大功率半导体激

收稿日期: 2013-05-24; 收到修改稿日期: 2013-07-17

基金项目: 国家 973 计划(2A101012201101)

作者简介: 武强(1975—),男,博士研究生,主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: jlwuqiang@bjut.edu.cn

导师简介: 左铁钊(1941—),女,教授,博士生导师,主要从事大功率激光焊接、激光光束质量及激光加工等方面的研究。

E-mail: ncltuo@bjut.edu.cn

光器在工业批量生产过程中单位时间的制造成本更低^[10]。Li Lin 等^[9-10]的研究表明采用半导体激光器进行材料加工,金属材料对其吸收率及能量利用率比传统 CO₂ 激光器有更大优势。

梯度材料激光成形制备过程中,多组分粉末按照设定配比参数混合后,通过同步送粉方式输送到基体表面,在成形过程中,粉末组分固定不变。为了研究气力同步送粉方式下通过实时改变多组分粉末配比,实现成分及性能连续变化梯度材料的制备,本文分别选用物理性能及流动性基本一致的 Ni25 和 Ni60 两种镍基合金粉末进行同粉末系双组分自熔合金,以及物理性能差别较大(体积、密度及成分)的 AlSi12 和 Fe62 两种合金粉末进行双金属自熔合金粉末成分配比实时控制和输送,结合相关装备,进行 Ni25/Ni60 双组分及 AlSi12/Fe62 双金属自熔合金

粉末梯度涂层制备试验,并对涂层进行了能量色散谱(EDS)、显微组织及显微硬度研究。

2 样品的制备及试验方法

试验装置如图 1 所示。激光器采用自主研发的 2.5 kW 高功率半导体激光器,输出波长为 932 nm,电光转换效率在 60%左右,额定输出功率为 2500 W,通过控制电源电流来控制输出功率^[11]。送粉装置采用自主研发的送粉量连续可变的四路联动送粉系统,通过多路联动及配比参数设定,可实现多粉末组分的实时配比。半导体激光器和送粉喷嘴安装在机床 Z 轴上,机床计算机数字控制(CNC)系统控制 Z 轴沿水平方向以 11 m/min 速度移动,同时 Z 轴以 382°/min 旋转。

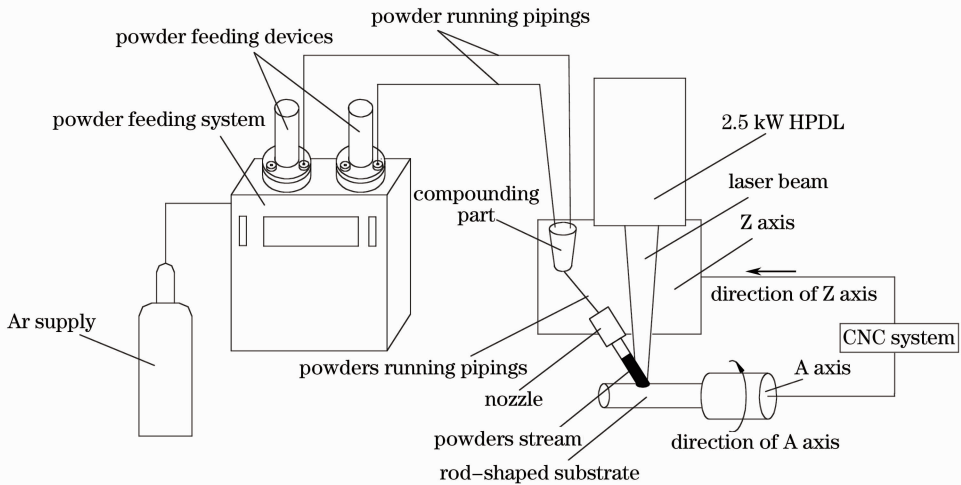


图 1 成分及性能连续变化梯度涂层半导体激光制备试验装置示意图

Fig. 1 Schematic of arrangement of HPDL fabricating composition and property continuously changed gradient coating

粉末材料采用双组分(Ni25/Ni60)和双金属(AlSi12/Fe62)自熔合金粉末(成分如表 1 和表 2 所示),分别由 4 路送粉系统(该送粉系统具有 A、B、C、D 四个送粉装置)的 B 和 D 两个送粉装置输出(送粉参数如表 3 所示)。其中 T 为粉末输送时间, C_w 为送

粉装置中粉末承载盘的初始转动速度, D 为终止转动速度。以粒度 150~260 目(57~99 μm)的 Fe313 自熔合金粉末进行送粉量标定,B 送粉装置送粉量为 3.63 g/r,D 送粉装置送粉量为 3.47 g/r。

表 1 Ni25 和 Ni60 粉末成分(质量分数)及硬度(HRC)

Table 1 Composition (mass fraction) and hardness of Ni25/Ni60

	Cr / %	B / %	Si / %	C / %	Fe / %	Ni / %	Hardness/HRC
Ni25	8.0	2.0	2.5	0.2	5.0	80.0±2.0	25±2
Ni60	17.0	3.5	4.0	1.0	5.0	70.0±4.0	60±2

表 2 AlSi12 和 Fe62 粉末成分(质量分数,%)

Table 2 Composition of AlSi12/Fe62 (mass fraction, %)

	Cr / %	B / %	Si / %	C / %	Fe / %	Al / %
AlSi12	/	0.8	5.0	/	/	Bal
Fe62	43.0	1.8	1.0	5.0	Bal	/

表 3 Ni25/Ni60(AlSi12/Fe62)粉末配比参数

Table 3 Matching parameters of Ni25/Ni60 (AlSi12/Fe62) powders

	$C_w/(r/min)$	$D/(r/min)$	T/s
Ni25(AlSi12)	0.2	6.0	150
Ni60(Fe62)	6.0	0.2	150

采用旁轴送粉喷嘴,粉末输出喷嘴尺寸为 $1\text{ mm} \times 6\text{ mm}$,粉末束呈矩形输出。两路粉末输送管路在距离送粉喷嘴入口 150 mm 处由快插三通混合为一路线束流,输送管路为内径为 4 mm 尼龙管。

基体材料为棒材 45#,直径为 60 mm 。表面经过酒精处理,去除油污。

送粉气体为 Ar 气(纯度大于 99.95%),流量为 200 L/h 。激光功率为 1800 W ,基体上光斑尺寸为 $1\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 。A 轴在粉末输送时间(120 s)内转动圈数为 1.6 圈(转动角度为 576°),基体表面运转线速度为 150 mm/min 。

为便于进行 EDS、显微组织及显微硬度分析,在 Ni25/Ni60(AlSi12/Fe62)梯度涂层上分别截取 4 个试样,试样在涂层中的角度位置 α 和长度位置如表 4 所示。

表 4 试样在梯度涂层中的位置

Table 4 Specimen position in the gradient coating

	1H	2H	3H	4H
$\alpha /(^{\circ})$	0	216	360	576
Length /mm	2	113.4	188.3	298.5

3 结果与分析

3.1 双组分(Ni25/Ni60)试样分析

试样涂层横截面如图 2 所示。

为了分析梯度涂层中成分的变化情况,对试样进行了 EDS 分析,其分析位置为靠近梯度涂层上表面位置,如图 3 所示,图 3 中 $h > \frac{2}{3}H$, H 为涂层厚度。

各试样测试结果如图 4 所示。

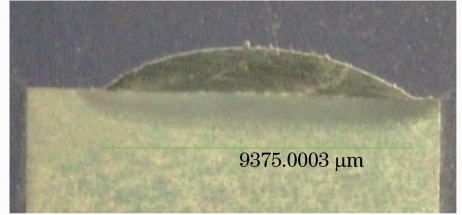


图 2 涂层横截面图

Fig. 2 Photo of cross section of coating

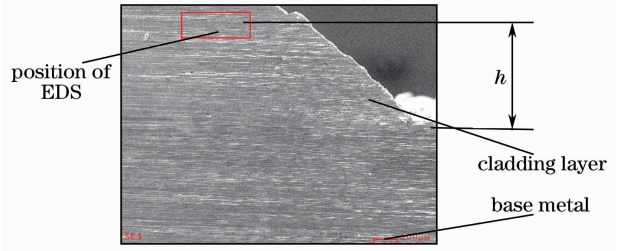


图 3 Ni25/Ni60 双组分梯度涂层 EDS 分析位置

Fig. 3 Analysis position of EDS in Ni25/Ni60 gradient coating

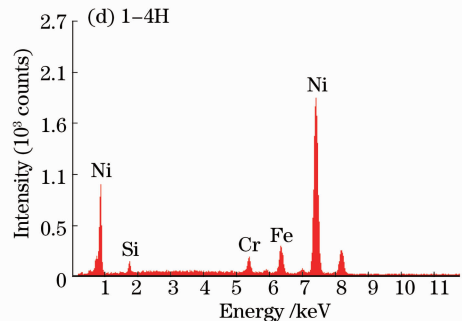
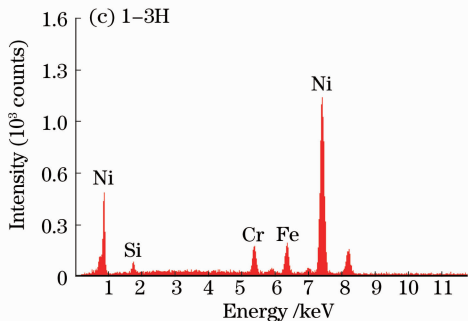
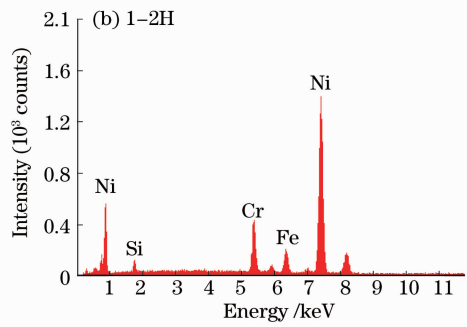
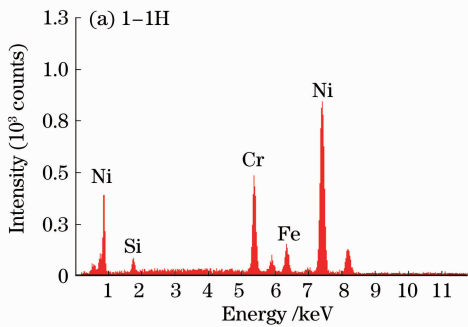


图 4 Ni25/Ni60 双组分梯度涂层 EDS 测试结果

Fig. 4 EDS results of Ni25/Ni60 gradient coating

图 4 中 Cr 元素的测量数值如表 5 所示。

表 5 Ni25/Ni60 梯度涂层 Cr 含量(质量分数,%)
Table 5 Content of Cr in gradient coating Ni25/Ni60
(mass fraction, %)

	1-1H	1-2H	1-3H	1-4H
Cr	16.59	12.07	6.22	3.60

从表 5 中可以看出,随着涂层长度的增加,涂层

中 Cr 含量在逐渐减少,符合梯度涂层中 Ni60 粉末逐渐减少 Ni25 粉末逐渐增加的趋势。1-4H 试样的 Cr 含量比 Ni25 中其他试样的 Cr 含量低,通过 EDS 测试涂层和基体结合面处的元素,测试位置和结果如图 5 和表 6 所示。

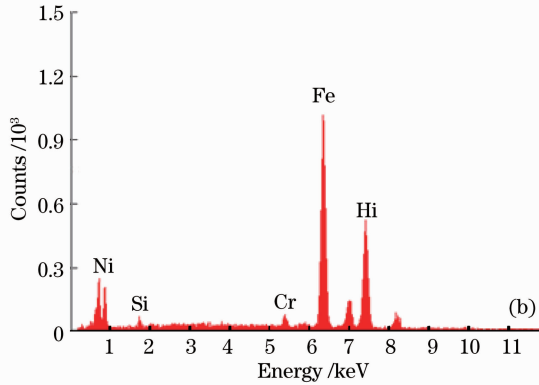
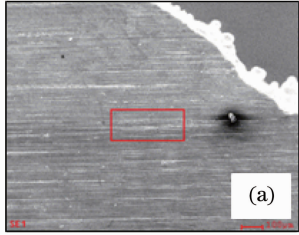


图 5 1-4H 试样梯度涂层和结合面处 EDS 测量结果。(a)测量位置;(b)能谱结果

Fig. 5 EDS results for 1-4H cladding layer and interface of sample. (a) Photo of position of EDS; (b) results of EDS test

表 6 试样 1-4H 中涂层和基体结合面处元素含量
EDS 测量结果

Table 6 Elements contents tested by EDS at the interface of cladding layer and substrate

Element	Mass fraction /%	Atomic fraction /%
SiK	02.45	04.85
CrK	02.01	0.215
FeK	52.84	52.58
NiK	42.70	40.42

测试结果表明结合面处有少量的 Cr 元素及大量的 Fe 元素分布,说明涂层制备过程中,涂层和基

体进行了充分的冶金反应,涂层内的合金元素扩散到基体内,造成了涂层中 Cr 元素含量较粉末设计成分中 Cr 元素含量有所降低。

在此基础上,对试样进行了金相分析,获得的金相显微组织如图 6 所示。

由图 6(b)可见,随着涂层长度的增加,试样晶粒组织中柱状晶尺寸明显增加。在此基础上,对试样进行了显微硬度测试,压痕尺寸(d_1 和 d_2 分别为压痕菱形水平和垂直方向尺寸)及测试结果如表 7 和表 8 所示。

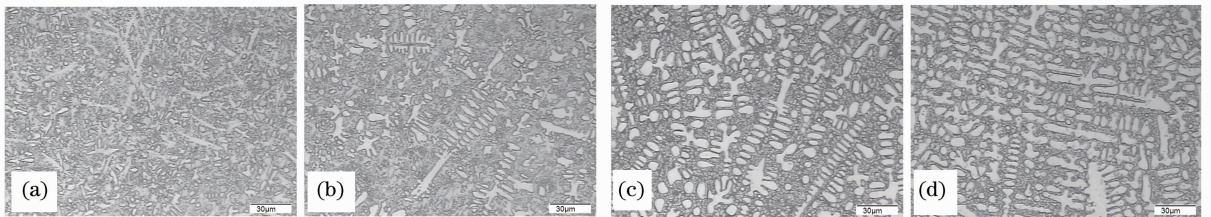


图 6 Ni25/Ni60 梯度涂层试样显微组织。(a)试样 1-1H;(b)试样 1-2H;(c)试样 1-3H;(d)试样 1-4H

Fig. 6 Microstructure of Ni25/Ni60 gradient coating sample. (a) 1-1H sample; (b) 1-2H sample; (c) 1-3H sample; (d) 1-4H sample

综合表 4、表 5 和表 8,试样的显微硬度和特征元素 Cr 含量的变化趋势如图 7 所示。

由图 7 可以看出,随着涂层长度的增加,涂层显微硬度连续变小,特征元素 Cr 的含量逐渐减少,基

本符合表 3 所示的粉末成分分配比输送规律。特征元素 Cr 质量分数同根据表 4 推算的质量分数理论值相比有偏差,分析其原因如下:1)因为激光成形凝固过程为快速熔化快速凝固的非平衡冶金过程,在

涂层中某一位置的成分存在一定的差异性;2)双路粉末合成过程中由于管路路径及合成器件的影响,也会引起双路粉末束流合成过程引起混合粉末成分

的波动,造成涂层中相应位置成分含量偏离设计数值;3)熔池凝固过程中,涂层中特征元素扩散到基体中引起成分偏差。

表 7 试样显微硬度(HV1)测试结果

Table 7 HV1 results of Ni25/Ni60 gradient coating

		$d_1/\mu\text{m}$	$d_2/\mu\text{m}$	HV1			$d_1/\mu\text{m}$	$d_2/\mu\text{m}$	HV1
1-1H	Layer	51.9	54.0	661	1-2H	Layer	57.4	58.5	552
		52.2	51.2	694			57.3	55.3	585
	53.2	53.5	652	57.4		57.9	558		
	Base	102.1	97.0	187		Base	100.0	96.1	193
1-3H	Layer	60.5	60.2	509	1-4H	Layer	64.4	65.5	440
		61.6	60.4	498			66.5	66.3	421
	61.3	61.2	494	66.4		65.9	424		
	Base	97.0	95.9	199		Base	99.1	96.9	193
Standard		GB/T 4340.1-2009							

表 8 Ni25/Ni60 梯度涂层显微硬度平均值

Table 8 Average values of micro-hardness in Ni25/Ni60 gradient coating

	1-1H	2-2H	3-3H	4-4H
Micro-hardness /HV1	669.3	565.2	498.5	428.3

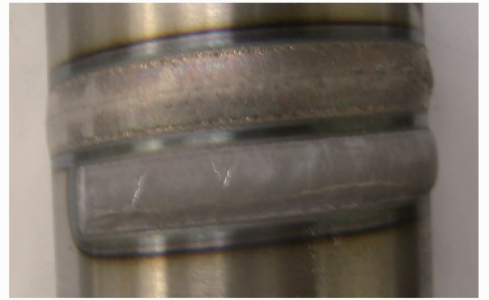


图 8 AlSi12/Fe62 梯度涂层形貌

Fig. 8 Photo of gradient coating AlSi12/Fe62

粉末配比基本吻合。2-2H 和 2-3H 试样中 Fe 元素含量较 2-1H 试样中 Fe 元素含量变化不明显。分析其原因,由于粉末输送量的变化是通过调节送粉系统粉末承载盘的转动速度实现输出粉末体积数量的变化。在两路送粉装置中输送体积数连续变化的 AlSi12 和 Fe62 金属粉末,实现混合粉末中配比实时变化。而金属粉末 AlSi12 和 Fe62 的体积密度差别很大,所以双金属梯度涂层的重量会随双金属的配比变化而发生变化,即随着涂层长度的增加,涂层重量是逐渐变小的,导致以质量分数为测量单位的 Fe 元素测量数值在梯度涂层中变化不大。

表 9 AlSi12/Fe62 梯度涂层元素含量(质量分数,%)

Table 9 Element content of AlSi12/Fe62 gradient coating (mass fraction, %)

	2-1H	2-2H	2-3H	2-4H
Fe	69.67	67.90	58.42	2.74
Cr	25.07	16.49	6.48	0
Al	2.50	10.74	30.55	87.17

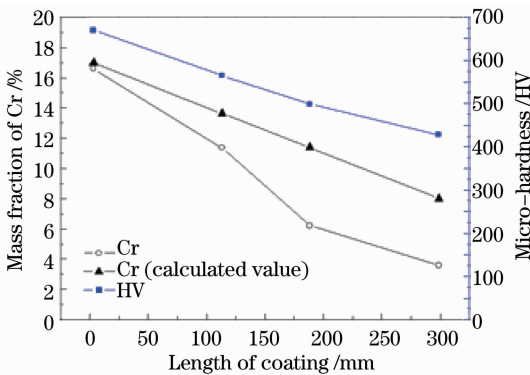


图 7 梯度涂层中显微硬度与 Cr 元素质量分数的变化趋势

Fig. 7 Change of micro-hardness versus mass fraction of Cr in the gradient coating

3.2 双金属(AlSi12/Fe62)试样分析

获得梯度涂层形貌如图 8 所示。

观察梯度涂层外观可见,随着涂层长度的增加,涂层表面铝元素含量呈上升趋势。以 Fe、Cr 和 Al 元素为测量对象进行 EDS 测试,测试结果如图 9 和表 9 所示。

其变化趋势如图 10 所示。

在图 10 中,随涂层长度的增加,2-1H 和 2-4H 试样中 Fe、Cr 和 Al 特征元素的含量同表 3 所示的

在此基础上,对试样进行了金相分析,获得的涂层显微组织如图 11 所示。

从图 11 可以看出,随着涂层中成分的不断变化,金相组织发生了显著的变化。

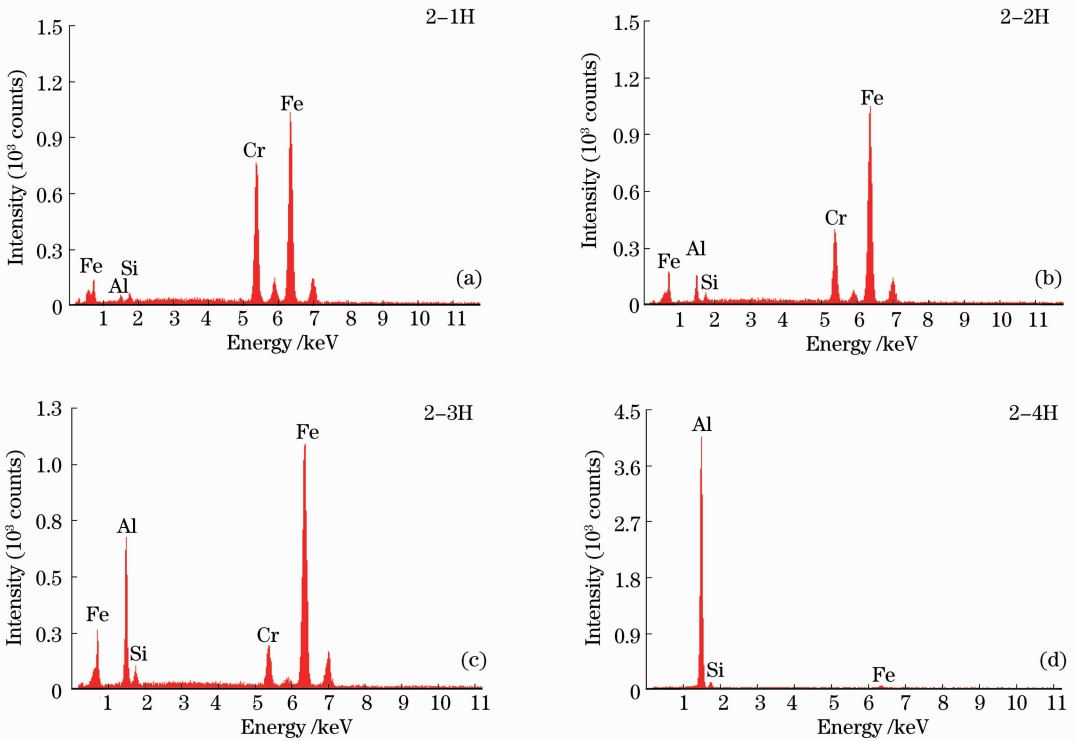


图 9 AlSi12/Fe62 双金属梯度涂层成分 EDS 测量。(a) 试样 2-1H; (b) 试样 2-2H; (c) 试样 2-3H; (d) 试样 2-4H
Fig. 9 EDS values of elements in AlSi12/Fe62 gradient coating. (a) Sample 2-1H; (b) sample 2-2H; (c) sample 2-3H; (d) sample 2-4H

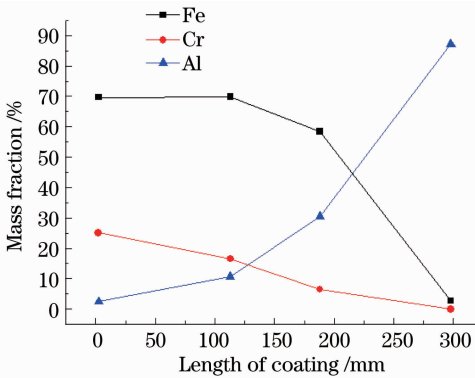


图 10 梯度涂层中 Fe、Cr 和 Al 元素的变化趋势
Fig. 10 Change of Fe, Cr and Al in the gradient coating

4 结 论

采用送粉量连续可变的四路联动送粉系统,通过实时控制 Ni25/Ni60 双组分及 AlSi12/Fe62 双金属自熔合金粉末中粉末组分配比参数,采用同步气力送粉及实时混粉方式,利用半导体激光器分别制备了螺旋状梯度涂层。通过试样分析表明,各试样横截面处显微组织均匀,说明采用半导体激光器,在合适的激光功率及成形速度等参数下,在多粉末组

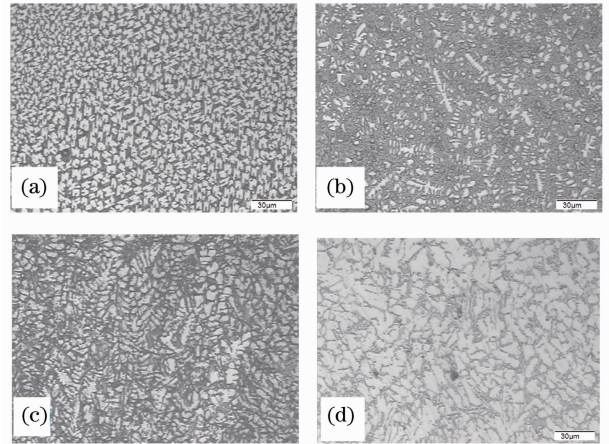


图 11 AlSi12/Fe62 双金属梯度涂层金相图片。(a) 试样 2-1H; (b) 试样 2-2H; (c) 试样 2-3H; (d) 试样 2-4H
Fig. 11 Microstructure of AlSi12/Fe62 gradient coating. (a) Sample 2-1H; (b) sample 2-2H; (c) sample 2-3H; (d) sample 2-4H

分连续变化时,可以获得组织性能均匀良好的成分及性能连续变化的梯度涂层。相关测试结果表明,双组分 Ni25/Ni60 梯度涂层中成分、显微组织及显

微硬度呈连续变化,同成分配比方案基本吻合。双金属 AlSi12/Fe62 梯度涂层中显微组织呈连续变化,而梯度涂层中间位置的 Fe 元素在涂层中间位置质量分数变化不明显,分析其原因,是由于 AlSi12 和 Fe62 自熔合金粉末体密度的不同而造成元素质量分数测量数值变化不明显,但 Cr 和 Al 元素在涂层长度方向上质量分数的连续变化趋势是显而易见的。

参 考 文 献

- 1 Zuo Tiechuan, Chen Hong. Green manufacture in 21 century—laser manufacturing technology and application [J]. J Mechanical engineering, 2009, 45(10): 104—108.
左铁钊,陈 虹. 21 世纪的绿色制造—激光制造技术及应用 [J]. 机械工程学报, 2009, 45(10): 104—108.
- 2 Wang Junwei, Chen Jing, Liu Yanhong, *et al.*. Research on microstructure of TC17 titanium alloy fabricated by laser forming [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(3): 847—851.
王俊伟,陈 静,刘彦红,等. 激光立体成形 TC17 钛合金组织研究[J]. 中国激光, 2010, 37(3): 847—851.
- 3 Xi Mingzhe, Gao Shiyou. Research on tensile properties of Inconel 718 superalloy fabricated by laser rapid forming process [J]. Chinese J Laser, 2012, 39(3): 0303004.
席明哲,高士友. 激光快速成形 Inconel 718 超合金拉伸力学性能研究[J]. 中国激光, 2012, 39(3): 0303004.
- 4 Zhang Yongzhong, Wei Zengmin. Characterization of laser powder deposited Ti-TiC composites and functional gradient materials [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 20(6): 438—444.
- 5 T Traini, C Mangano. Direct laser metal sintering as a new approach to fabrication of an isoelastic functionally graded material for manufacture of porous titanium dental implants [J]. Mental Materials, 2008, 24(11): 1525—1533.
- 6 H P Qu, P Li, S Q Zhang. Microstructure and mechanical property of laser melting deposition (LMD) Ti/TiAl structural gradient material [J]. Materials and Design, 2010, 31(1): 574—582.
- 7 Yang Haiou, Lin Xin, Chen Jing, *et al.*. Functionally gradient materials prepared with laser rapid forming [J]. Chinese J Laser, 2005, 32(4): 567—570.
杨海鸥,林 鑫,陈 静,等. 利用激光快速成形技术制造高温合金不锈钢梯度材料[J]. 中国激光, 2005, 32(4): 567—570.
- 8 Zhang Yongzhong, Xi Mingzhe, Shi Likai. Multi-layer functional gradient materials of 316L stainless steel to Stellite 31 alloy prepared by laser clad deposition [J]. Heat Treatment of Materials, 2007, 32(9): 45—47.
张永忠,席明哲,石力开. 激光熔覆沉积制备多层 316L 不锈钢—Stellite31 合金梯度功能材料[J]. 金属热处理, 2007, 32(9): 45—47.
- 9 Li Lin. The advances and characteristics of high power diode laser materials processing [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2000, 34(4-6): 231—253.
- 10 Hu Xiaodong, Yao Jianhua, Kong Fanzhi, *et al.*. Experimental and prediction model for 2Cr13 cladding using diode laser [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(1): 277—280.
胡晓东,姚建华,孔凡志,等. 半导体激光熔覆 2Cr13 的工艺实验与预测模型[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 277—280.
- 11 Wang Xubao, Mi Qinggai, Liu Dongyu. An aspherical reflecting focusing method for direct semiconductor laser [C]. Anaheim CA: International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics, 2012. 754—758.

栏目编辑：宋梅梅