

激光-TIG 复合熔注制备 WC_p/Al 复合材料层的 微观组织

李福泉, 魏连峰, 李俐群, 陈彦宾

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用激光-TIG 复合熔注工艺, 在铝合金表面制备 WC_p/Al 表面复合材料层。通过优化激光功率、TIG 电流、扫描速度和送粉率等工艺参数, 可以获得 0.5~4.3 mm 厚的表面复合材料层。采用 XRD、SEM、EDS 等手段对表面颗粒强化层的微观组织和成分进行研究。结果表明: 熔注层基体的微观组织为过共晶组织; 熔注层不同位置的过共晶相具有不同的形貌, 熔池上部主要为含有十字花状、鱼骨状、蝶状先共晶相($W_{1-x}Al_x$) C_y 的过共晶组织, 而底部的先共晶相呈现块状形态。

关键词: 颗粒增强复合材料; 铝合金; WC; 激光-TIG 复合; 显微组织

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

Microstructures of WC_p/Al metal matrix composites layer produced by hybrid laser-TIG melt injection

LI Fu-quan, WEI Lian-feng, LI Li-qun, CHEN Yan-bin

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

Abstract: In order to overcome the difficulties of laser melt injection (LMI) on aluminum alloys, which include high reflection of laser on aluminum, oxide film and high heat conductivity of aluminum alloy, the hybrid laser-TIG melt injection (HLTMI) was developed. WC_p/Al composite layer was prepared on the surface of aluminum. Through optimization of process parameters of HLTMI, such as laser power, TIG current, scanning velocity and powder feeding rate, the MMC layers with different thicknesses ranging from 0.5 mm to 4.3 mm can be achieved. The microstructure and composition of the coatings were analyzed by means of XRD, SEM and EDS. The results show that the microstructures of MMCs layer presents a hypereutectic structure. The hypereutectic phases at different locations exhibit different shapes: the hypereutectic phase ($W_{1-x}Al_x$) C_y at the upside of the layer represents cross shape, fishbone-like or papilionaceous, while the preeutectic phase at the bottom of the layer exhibits massive structure.

Key words: particulate metal matrix composite; aluminum alloy; WC; hybrid laser-TIG; microstructure

铝合金具有密度小、热膨胀系数低、比刚度高、比强度高和易成型加工等优异性能。但铝合金耐磨性差极易产生塑性变形, 限制了铝合金的应用。颗粒增强金属基复合材料(MMC) 可以将硬质颗粒的高强度、高硬度、高熔点和金属基体的良好韧性结合起来,

近年来发展迅猛并逐渐成为材料改性领域中的研究热点, 尤其在耐磨环境下具有良好的应用前景^[1-4]。增强颗粒的存在形式是非连续, 因之被称为颗粒增强复合材料(PMMC)。很早就有许多相关方面的研究和著作, 其中大多都是在铝基体上进行实验的, 结果显示 PMMC

与常规材料相比都有着显著优势^[5-7]。但是, 昂贵的成本限制了它的进一步应用和推广; 但是机械零件失效一般都发生在工作面(表面), 因此, 表面复合材料层显示了巨大的优势^[8]。

激光熔注技术(Laser melt injection)制备颗粒增强表面复合材料层是近年来研究的热点, 国内外已经有了很多相关的文献和报道^[9-12]。但基体材料大多为钢铁或钛合金, 对铝合金的研究较少且不够深入和系统。铝合金表面有致密的氧化膜, 另外, 它对激光反射较高且热导率很高, 利用激光熔注在其表面制备复合材料层有较大的困难。VREELING等^[13] 采用YAG激光功率2 kW, 预热300 ℃以上时才能实现SiC对Al 的表面熔注。当温度低于300 ℃时, 颗粒无法进入熔池。进一步研究发现, 这与铝对激光反射率高、表面存在氧化膜且导热率高有关。预热温度较低时, 氧化膜阻止颗粒进入熔池; 温度较高时, 氧化膜破裂, 粉末成功进入熔池。本文作者针对铝合金激光熔注所存在的问题, 借鉴焊接过程中的激光-TIG 复合焊接技术^[14-16], 开发了激光-TIG复合熔注的新工艺, 并对熔注层微观组织做进一步研究。

1 实验

试验采用2219铝合金, 试样尺寸为120 mm×50 mm×5 mm。其主要成分见表1, 热处理状态为T87; 金相组织如图1所示。2219铝合金中的基体相为 $\alpha(\text{Al})$, 根据资料可以判断^[17], 图1中褐色相(图中A所示)为 $\alpha(\text{Al})$ 和 CuAl_2 的二元共晶, 黑色大块的(图中B所示)为 $(\text{FeMn})\text{Al}_6$ 。而颜色较浅(图中C所示)的相为 CuAl_2 相。

表 1 2219 铝合金的化学成分

Table 1 Chemical compositions of aluminum alloy 2219 (mass fraction, %)

Cu	Mn	Ti	Zr	Si	Fe	Ni	Al
6.38	0.32	0.064	0.18	0.084	0.18	0.032	Bal.

熔注前对试样表面进行打磨, 然后用丙酮清洗试样, 去除油污, 最后再对试样进行化学清洗以去除氧化膜, 具体步骤为: 在40~60 ℃的6%~10%氢氧化钠水溶液碱洗7 min; 然后清水冲洗; 接着放入30%硝酸中3 min进行中和光化; 最后取出后清水冲洗, 干燥风干。

试验采用的铸造WC 陶瓷颗粒为立方晶系硬质

颗粒, 是制造硬质合金的主要材料, 具有很高的显微硬度, 常用于制备耐磨涂层。注入粉末的粒度为0.075~0.150 mm, 粉末的SEM像如图2所示, 其组成包括WC相和 W_2C 相。

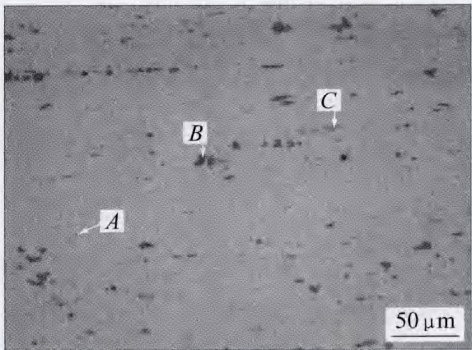


图 1 2219 铝合金母材金相组织
Fig.1 Metallograph of aluminum alloy 2219 substrate

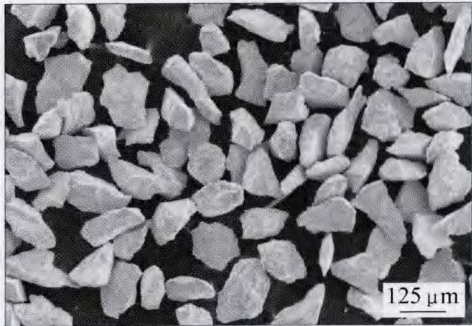


图 2 WC 粉末的 SEM 像
Fig.2 SEM image of WC powders

本实验是在3 kW轴流射频激励扩散冷却 CO_2 激光器下进行的, 配用CNC系统工作台。采用PEL-1A送粉器进行同步送粉, 焊机所用型号为WX-300TIG。所采用的实验系统如图3所示, 可将WC颗粒注入到铝合金表面所形成的熔池中。采用以下工艺参数, 可在铝合金表面获得良好的颗粒增强的复合材料层: 激光功率(P)1.0~1.5 kW, TIG 电流(I)40~100 A, 扫描速

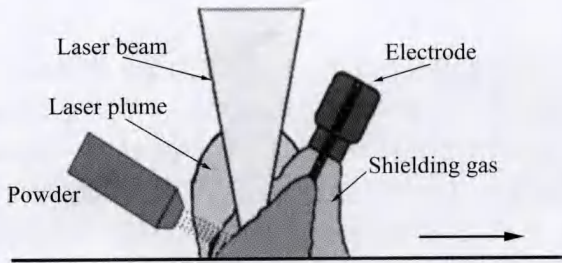


图 3 实验系统示意图
Fig.3 Schematic diagram of experimental system

度(v)0.2~0.4 m/min, 载气流量(L_1)600~800 L/h, TIG 保护气流量(L_2)240~450 L/h, 送粉角(α)30°~50°, TIG 倾角(β)60°~80°, 送粉率(M)120~150 mg/s。激光采用负离焦的方式以保证光斑直径在 3~4 mm 左右。通过对参数的合理调节, 可在铝合金表面制备厚度为 0.5~4.3 mm 的复合材料层, 颗粒注入深度可根据需要通过工艺参数匹配来控制。

对所获得的激光熔注层, 采用 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)进行显微组织观察与分析, 用 Link ISIS300 型能谱仪器(EDX)检测熔注层元素分布, 用 D/max-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)分析熔注层的相组成。

2 结果与分析

对于激光-TIG 复合熔注的新工艺, 之所以不需要预热即可在铝合金表面获得良好的熔注效果, 取决于交流 TIG 电源作用。一方面, 在 TIG 电弧热源辅助激光热源进行加热形成熔池, 铝合金液态熔池对激光的反射率低于固态金属, 由于电弧的作用, 激光束能够直接辐射到液态熔池表面, 增大吸收率, 增加铝合金熔池存在的时间。另一方面, 由于电弧的“阴极雾化”作用, 采用交流 TIG 电弧的负半周可有效清理铝合金表面氧化膜。而 TIG 电弧的正半周的存在, 则避免了电弧的钨极被过度加热引起烧损。这种激光-TIG 复合熔注特殊的工艺特点, 必然对其所形成的熔注层的组织性能产生明显的影响。

2.1 熔注层的宏观形貌

熔注层厚度与宽度随着热输入的增加而增大, 单独对 TIG 电流和激光功率考察时发现不同的规律, 图 4(a)所示为 $P=1.1\text{ kW}$ 、 $M=125\text{ mg/s}$ 、 $v=0.2\text{ m/min}$ 时得到的熔注层厚度随 TIG 电流变化关系, 图 4(b)所示为 $I=50\text{ A}$ 、 $M=135\text{ mg/s}$ 、 $v=0.3\text{ m/min}$ 时熔注层厚度随激光功率的变化关系。从图 4(b)中可以看出, 熔注层厚度随电流的增加是单调增加的; 但随着激光功率的增加熔注层的厚度先是逐渐递增而后又有所下降, 在 2 kW 处出现转折。出现这种现象的主要原因在于铝合金含有较多的合金元素, 熔注过程中会产生很大的等离离子体, 而激光功率对等离离子体的影响要强于 TIG 电流的作用, 特别是正离焦的时候, 激光的焦点在工件上方, 很容易把上方气体“点燃”, 形成很高的等离离子体; 等离离子体罩在熔池上方, 对颗粒注入熔池产生十分不利的影响。因此, 实验中采用负离焦方式, 并

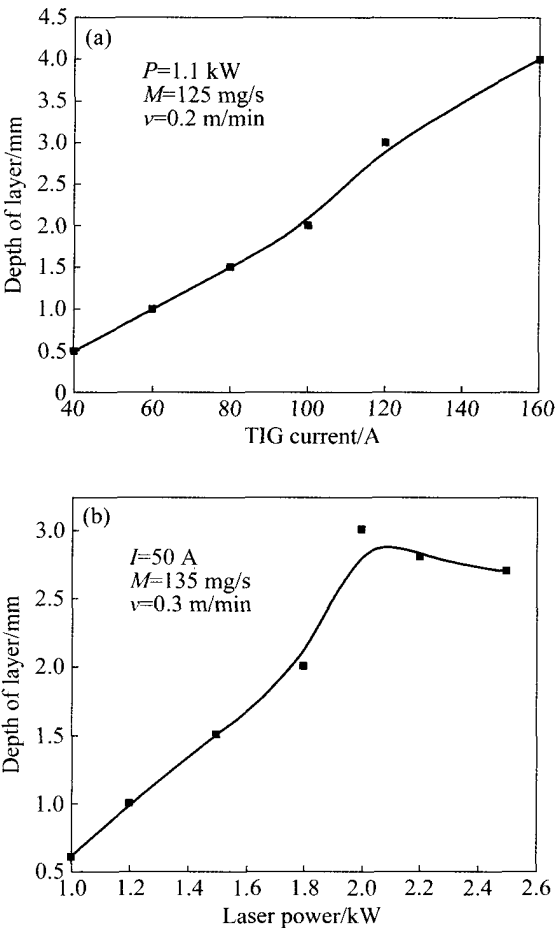


图 4 TIG 电流、激光功率对熔注层厚度的影响
Fig.4 Influences of TIG current (a) and laser power (b) on thickness of HLTMI layer

将激光控制在 1~2 kW 范围之内。

本实验通过调节工艺参数在铝合金表面获得了良好的复合材料层, 并且通过工艺参数的调节, 控制热输入与送粉率以及扫描速度之间的匹配, 得到不同厚度(0.5~4.3 mm)的复合材料层。用软件 Image-pro plus 对熔注层颗粒体积分数进行了分析。在电弧电流为 70~90 A、激光功率为 1.2~1.5 kW、送粉率为 130~140 mg/s、扫描速度为 0.3~0.4 m/min 时所获得的熔注层的颗粒体积分数为 0.3~0.45。

图 5 所示为不同工艺参数下获得的复合材料层。尽管 WC 的密度比铝液的要大, WC 颗粒在熔注过程中有下沉的趋势, 但激光熔池中温度梯度和溶质梯度所引起的 Marangoni 流会促进 WC 颗粒位置重排, 抑制其于熔池底部聚集。两者的共同作用对 WC 在激光熔池中的分布产生影响。图 6 所示为熔注层水平截面颗粒分布的 SEM 像, 所采用的工艺参数为: TIG 电流 80 A, 激光功率 1.5 kW, 送粉率 145 mg/s, 扫描速度

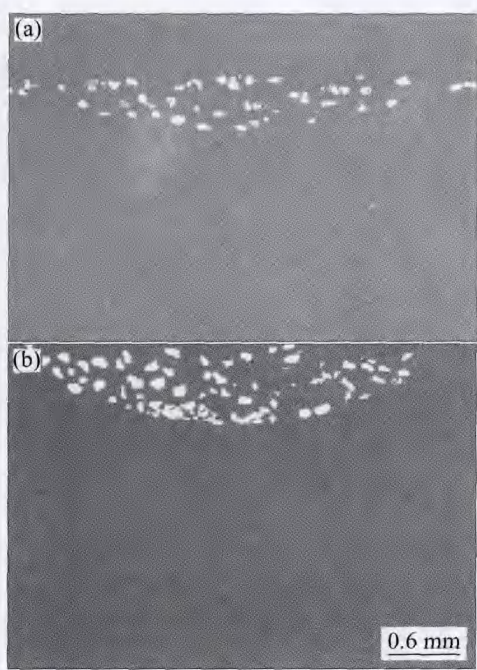


图 5 不同工艺参数下获得的熔注层 SEM 形貌
Fig.5 SEM morphologies of HLTMI layer prepared at different parameters: (a) $I=40\text{ A}$, $P=1\text{ kW}$, $M=120\text{ mg/s}$, $v=0.2\text{ m/min}$; (b) $I=70\text{ A}$, $P=1.2\text{ kW}$, $M=135\text{ mg/s}$, $v=0.3\text{ m/min}$

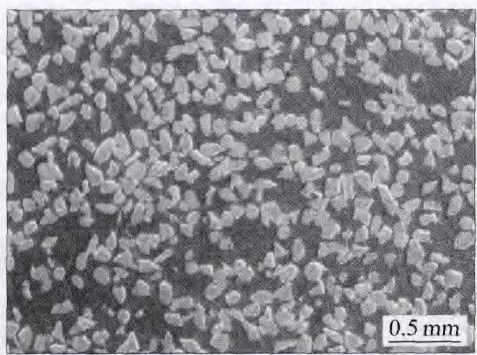


图 6 熔注层水平截面的 SEM 形貌
Fig.6 SEM morphology of horizontal cross-section of HLTMI layer

0.35 m/min。由图 6 可以看到，水平截面颗粒分布较为均匀。

2.2 注入颗粒的微观形貌

图 7(a)~(c)所示分别为熔注层不同位置颗粒形貌的 SEM 像。所采用的工艺参数为 TIG 电流 80 A，激光功率 1.5 kW，送粉率 145 mg/s，扫描速度 0.2 m/min。可以明显看到位于熔注层下部的 WC 颗粒熔化较多，

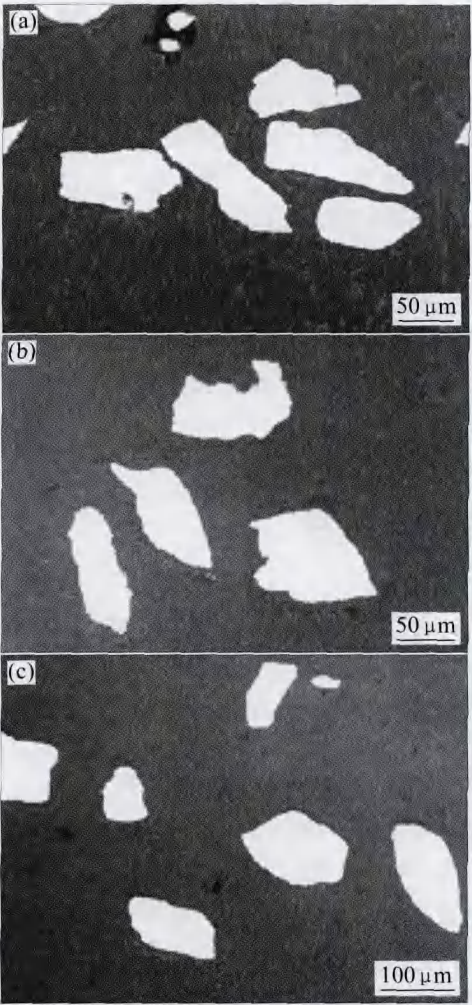


图 7 熔注层不同位置的颗粒 SEM 像
Fig.7 SEM morphologies of particles at different locations of HLTMI layer: (a) Upper location of HLTMI layer; (b) Middle location of HLTMI layer; (c) Bottom location of HLTMI layer

颗粒的形状已经变得圆滑；而熔池上部颗粒 WC 颗粒表面熔化较少，大多保留原来的棱角状。

由于熔池的温度比 WC 的熔点(2 860 ℃)低很多，因此，WC 颗粒表层熔化甚至完全熔化主要是受到激光束的辐照，颗粒进入熔池后基本不再继续熔化。而位于熔注层上部的 WC 颗粒，由喷嘴喷出到进入熔池前的飞行过程中，大部分粒子已不经受光束辐照，至少已经不再受到光束中心的辐照加热，主要是从熔池后部进入熔池，因而颗粒表面熔化较少，仍能保留原来的棱角状。而位于熔注层下部的颗粒自喷嘴送出后，进入熔池前的飞行过程中，经受电弧和光束的辐照，激光束的中心温度可以达到 3 000 ℃以上甚至更高，WC 表层发生较多的熔化，在固态 WC 周围形成液态 WC 薄层。

2.3 WC 颗粒间基体组织

熔注过程中, WC 颗粒会被复合热源加热到较高的温度, 进入熔池后, 高温下 W 原子和 C 原子将不断向基体溶解和扩散, 与 Al 等元素发生反应, 反应产物将在很大程度上影响熔注层的组织结构。图 8 所示为熔注层的基体组织 SEM 像。由于复合热源作用下, 熔池温度场处于一种十分复杂的状态, 因此, 熔池凝固后熔注层中各区域的组织形貌差别也很大。由于 TIG 电弧能量作用空间较宽, 复合热源对颗粒的加热作用明显强于单激光熔注工艺, 所以, 复合熔注过程中颗粒的熔化相对严重; 另外, 采用 TIG/激光复合的方法进行熔注时, 颗粒在复杂的温度场和流场中下沉, 将会受到熔池中液态金属表面张力、颗粒与液铝相对运动所产生的相互作用力等的作用。当颗粒在复合热源作用下急剧熔化进入熔池后, 会在熔池上部遗留了大量的液态 WC, 并在熔池中与合金元素发生了复杂的反应。高温下 W 原子和 C 原子不断向基体溶解和扩散, 熔池成分很不均匀, 熔池中存在许多 W 原子富集区, 在较高的温度下, W、C 和 Al 的生成相从液相中析出。这种碳化物相成分复杂, 结晶时的长大方式不同于 WC、W₂C 那样结晶为块状先共晶相, 而是随着温度

的下降和元素的不断扩散, 在液相中逐渐长大为蝶状、鱼骨状、十字花状的过共晶树枝晶。图 9 所示为对应的复合熔注层的 XRD 谱, 可以看出熔注层主要由 $\alpha(\text{Al})$ 、W₂C、WC 和 (W_{1-x}Al_x)C_y 等相组成, 其中 $\alpha(\text{Al})$ 、W₂C 和 WC 为主要的相。借助能谱分析(EDS)和 X 射线衍射分析(XRD)对熔注层的先共晶相进行研究, 先共晶相 (W_{1-x}Al_x)C_y 的成分较为复杂, 选取多个蝶状、鱼骨状、十字花状的相进行 EDS 分析, 发现成分变化很大。以图 8(a) 中 A 和 B 两点为例, 其中 A 点的能谱分析结果为 60.2 W、35.2 C 和 4.6 Al(摩尔分数, %), 形状相似的 B 点的能谱分析结果为 50.4 W、26.7 C 和 22.9 Al。经分析发现其偏差远大于能谱分析的误差范围。对 W、Al 二元相图进一步分析发现, W 和 Al 可以形成许多不同成分的相 W_{1-x}Al_x($x=0.10, 0.25, 0.50$)。因此, (W_{1-x}Al_x)C_y 的产生原因可以解释如下: 在高温下, W 原子和 C 原子不断向基体溶解和扩散, W 与 Al 先行反应析出 W_{1-x}Al_x, 熔池内部 W 原子和 C 原子的分布很不均匀, 进而形成不同的 W、Al 二元相, 对应着不同 x 的值; 这些相在结晶长大过程中, 不断与 C 元素反应生成 (W_{1-x}Al_x)C_y。这与文献[18]所述情况类似, W、C 和 Al 三元化合物的衍射峰的位置也对应得很好, 表明该相就是 W、C 和 Al 所生成的复杂碳化物 (W_{1-x}Al_x)C_y。在较低的温度下, 基体枝晶与枝晶间细小的条状共晶化合物连生结晶为共晶组织。因此熔注层上部组织形貌为 (W_{1-x}Al_x)C_y 先共晶相+共晶组织($\alpha(\text{Al})$ 与 Al₂Cu 的共晶), 如图 8(a) 所示。

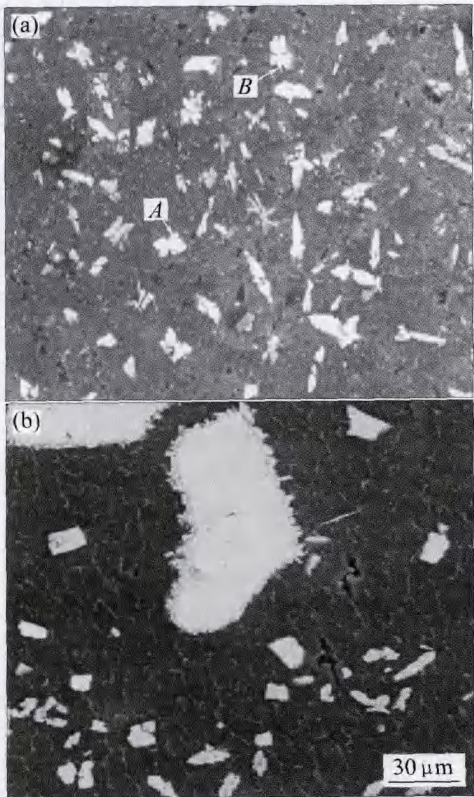


图 8 复合熔注层中基体组织的 SEM 像
Fig.8 SEM images of substrate at different locations of HLTMI layer: (a) Upper side of layer; (b) Bottom side of layer

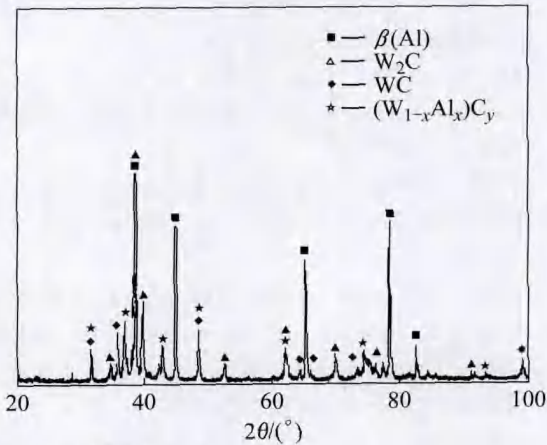


图 9 复合熔注层 XRD 谱
Fig.9 XRD pattern of HLTMI layer

图 8(b)所示为熔池底部基体组织形貌的 SEM 像。熔池底部由于受基体的激冷作用, 因此, 与熔池中上部相比, 温度比较低, W 原子和 C 原子来不及充分溶解和扩散, 也没有时间与其它元素的充分反应。在熔

池底部, 钨的碳化物以自己的长大方式先行结晶长大, 因此, 在熔池底部也可以看到典型的过共晶组织形貌: 块状先共晶相(钨碳化物)+ $\alpha(\text{Al})$ 与 Al_2Cu 共晶。

3 结论

1) 采用激光-TIG复合熔注工艺在铝合金表面制备了颗粒增强复合材料层。通过优化激光功率、TIG电流、扫描速度和送粉率等工艺参数, 获得了0.5~4.3 mm厚的表面复合材料层。

2) 由于受到复合热源辐照加热的影响, 熔注层中颗粒从上部到下部颗粒表面被熔化的程度依次增加, 随着深度的增加颗粒边缘逐渐趋于圆滑。熔注层的主要相组成为 $\alpha(\text{Al})$ 、 W_2C 、 WC 和 $(\text{W}_{1-x}\text{Al}_x)\text{C}_y$ 。

3) 熔注层复杂的成分和冷却过程造就了复杂的组织形貌: 熔池上部主要为含有十字花状、鱼骨状、蝶状先共晶相 $(\text{W}_{1-x}\text{Al}_x)\text{C}_y$ 的过共晶组织, 而底部的先共晶相则呈现块状形态。

REFERENCES

- [1] 赵敏海, 刘爱国, 郭面焕. WC 颗粒增强耐磨材料的研究现状[J]. 焊接, 2006, 11: 26-30.
ZHAO Min-hai, LIU Ai-guo, GUO Mian-huan. Research on WC reinforced metal matrix composite[J]. Welding & Joining, 2006, 11: 26-30.
- [2] 许斌, 项东. 碳化钨颗粒增强表面复合材料的研究进展[J]. 铸造技术, 2002, 23(6): 362-364.
XU Bin, XIANG Dong. Survey of surface composites strengthened casting by WC articles[J]. Foundry Technology, 2002, 23(6): 362-364.
- [3] 湛永钟, 张国定, 蔡宏伟. 颗粒增强金属基复合材料的干摩擦性能与磨损机理[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(5): 748-752.
ZHAN Yong-zhong, ZHANG Guo-ding, CAI Hong-wei. Tribological properties and wear mechanisms of particulate reinforced metal matrix composites[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2003, 21(5): 748-752.
- [4] BERTRAND Y P, SMUROV I. Laser cladding of wear resistant metal matrix composite coatings[J]. Thin Solid Films, 2004, 453/454: 133-138.
- [5] MCDANELS D L. Analysis of stress-strain, fracture, and ductility behavior of aluminum matrix composites containing discontinuous silicon carbide reinforcement[J]. Met Trans, 1985, 16(6): 1105-1115.
- [6] IBRAHIM A, MOHAMED F A, LAVERNIA E J. Particulate reinforced metal matrix composites—A review[J]. J Mater Sci, 1991, 26(5): 1137-1156.
- [7] LLOYD D J. Particle reinforced aluminum and magnesium matrix composites[J]. Intern Mater Rev, 1994, 39(1): 1-23.
- [8] MIRACLE D B. Metal matrix composites—From science to technological significance[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(15/16): 2526-2540.
- [9] PEI Y T, OCELIK V, De HOSSON J T M. $\text{SiC}_p/\text{Ti6Al4V}$ functionally graded materials produced by laser melt injection[J]. Acta Materialia, 2002, 50(8): 2035-2051.
- [10] VREELING J A, OCELIK V, DE HOSSON J T M. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WC_p particles[J]. Acta Materialia, 2002, 50(19): 4913-4924.
- [11] PEI Y T, OCELIK V, DE HOSSON J T M. Interfacial adhesion of laser clad functionally graded materials[J]. Mater Sci Eng A, 2003, 342(1/2): 192-200.
- [12] LIU D J, LI L Q, LI F Q, CHEN Y C. WC_p/Fe metal matrix composites produced by laser melt injection[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202(9): 1771-1777.
- [13] VREELING J A, OCELIK V, PEI Y T. Laser melt injection in aluminum alloys: On the role of the oxide skin[J]. Acta Mater, 2000, 48(17): 4225-4233.
- [14] STEEN W M. Arc augmented laser processing of materials[J]. J Appl Phys, 1980, 51(11): 5636-5641.
- [15] DILTHEY U, LUEDER F, WIESCHEMANN A. Technical and economical advantages by synergies in laser arc hybrid welding[J]. Welding in the World, 1999, 43(4): 141-152.
- [16] DIEBOLD P, ALBRIGHT C E. Laser-GTA welding of aluminum alloy 5052[J]. Welding Journal, 1984, 63(6): 18-24.
- [17] 孟庆国, 方洪渊, 徐文立, 姬书得. 2219 铝合金双丝焊热影响区组织及力学性能[J]. 焊接学报, 2006, 27(3): 9-12.
MENG Qing-guo, FANG Hong-yuan, XU Wen-li, JI Shu-de. Microstructure and mechanical properties of 2219 Al-alloy heat-affected zone with twin wire welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2006, 27(3): 9-12.
- [18] YAN J M, MA X F, ZHAO W, TANG H G, ZHU C J. Synthesis crystal structure and density of $(\text{W}_{1-x}\text{Al}_x)\text{C}$ [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(7): 2265-2270.

(编辑 何学锋)