

文章编号: 1001-3806(2011)02-0177-05

激光直写标志牌专用熔覆粉末的设计及分析

柳家良, 刘顺洪*, 武永亮, 段元威

(华中科技大学 材料科学与工程学院, 武汉 430074)

摘要: 为了研制激光直写标志牌系统所需的专用熔覆粉末, 以满足铁路货车用耐候钢 Q450NQR1 凸字型标志的要求, 采用均匀设计与优化的方法, 对熔覆合金粉末的成分进行了理论分析和试验验证, 取得了不同成分下熔覆层的外观形貌、硬度、腐蚀失重及失重率等数据。结果表明, 当合金成分的质量分数为 $w(\text{Ni}) = 0.20 \sim 0.22$, $w(\text{Cr}) = 0.14 \sim 0.155$, $w(\text{Si}) = 0.01 \sim 0.015$, $w(\text{B}) = 0.005 \sim 0.006$, Fe 为余量时, 所获得的熔覆层外形美观, 与基材具有很好的冶金结合, 且具有比母材更好的耐大气腐蚀性能。这一结果对激光直接写标志牌系统在铁路货车行业中的应用是有帮助的。

关键词: 激光技术; 激光熔覆; 自熔性粉末; 耐候钢 Q450NQR1

中图分类号: TG174.2; TG156.99

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1001-3806.2011.02.010

Design and analysis of the cladding powder for laser direct writing signs

LIU Jia-liang, LIU Shun-hong, WU Yong-liang, DUAN Yuan-wei

(College of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to develop special cladding powder for laser direct writing signs, and obtain convex shaped logo on weathering steel Q450NQR1 used in railway freight cars, based on uniform design and optimization, the composition of alloy powder was analyzed in theory and confirmed in experiments, and the data of appearance, hardness, corrosion weight loss and corrosion loss rate were obtained for different component. The results indicate that when the mass fraction of alloy composition is $w(\text{Ni}) = 0.20 \sim 0.22$, $w(\text{Cr}) = 0.14 \sim 0.155$, $w(\text{Si}) = 0.01 \sim 0.015$, $w(\text{B}) = 0.005 \sim 0.006$, and Fe as the remainder, the obtained cladding layer has beautiful appearance, metallurgical bonding with the substrate, and better atmospheric corrosion resistance than the base metal. The result is helpful for application of the system of laser direct writing signs on railway wagons industry.

Key words: laser technique; laser cladding; self-melting powder; weathering steel Q450NQR1

引言

激光熔覆技术是通过在基材表面添加熔覆材料, 利用高功率密度的激光束使之与基材表面熔覆, 从而在基材表面形成其合金化的熔覆层, 以改善其表面性能, 所获得熔覆层通常具有高强度、高硬度、高耐磨性、永久性等优异的性能^[1-2]。

激光直写标志牌系统是基于激光熔覆技术, 并配以焊接机器人运动, 从而实现标志牌书写的新型标志系统。采用激光直写标志牌系统的目的在于通过激光熔覆技术获得永久性、唯一性及凸字型标志, 从而提升和改进铁路车辆标志制作工艺, 因此, 对于所获得的标志牌熔覆层的要求有别于以往激光熔覆层性能的要求。为了更好地满足激光直写标志牌系统对熔覆材料的要求, 本研究通过均匀设计的方法研制符合要求

的高强钢 Q450NQR1 专用标志熔覆粉末。

1 试验

1.1 粉末配方设计

粉末成分的设计应满足以下 4 个方面: (1) 合金粉末应具有合适的表面张力和润湿能力, 使其具有良好的成型性, 保证熔覆的字迹凸起明显、平整光滑美观; (2) 粉末设计还应考虑熔覆过程与母材的稀释率问题, 确保与母材的结合强度, 这是由于激光熔覆工艺冷却速率极快, 容易产生淬硬; (3) 在满足标志牌成型要求的条件下, 熔覆工艺不能引起车辆本身的安全问题, 如出现裂纹、气孔等缺陷^[3-5]; (4) 作为货车的标志牌, 将会随着货车在各种恶劣的环境中运营, 应确保标志牌与母材达到一致的耐大气腐蚀性能。为了更加科学合理地进行配方设计, 试验采用均匀设计法进行设计。

熔覆粉末的设计主要含有 Fe, B, Si, Cr, Ni, C, Mn 等元素, 其中 B, Si 是使自熔性合金粉末自造渣自保护、具有自熔性的关键元素, 对激光熔覆工艺性能有很大影响。同时 B, Si 元素对粉末熔点、成球性、涂层硬

作者简介: 柳家良 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事激光熔覆、激光熔覆及材料工艺评定的研究。

* 通讯联系人。E-mail: liushunhong@sina.com

收稿日期: 2010-06-10; 收到修改稿日期: 2010-07-12

度、耐磨性等均有明显影响^[6-7]。而 Cr, Ni 则可以形成 Ni-Cr 固溶体增加合金粉末的强度,并提高合金的抗氧化性和耐腐蚀性。除此之外, Cr 还能生成硼化铬等硬质化合物一起提高硬度和耐磨性,但相应的合金的韧性会相应的降低^[8]。

试验 1:初步探索中碳锰铁粉末及 Ni25 粉末的工艺性。试验中采用普通焊条用中碳锰铁粉末及喷涂用镍基粉末 Ni25 进行激光熔覆试验,为后续合金粉末成分调整提供方向,其中 Ni25 成分见表 1。

Table 1 Nominal composition of Ni25A

chemical elements	Cr	Si	C	B	Fe	Ni
mass fraction	0.02~0.05	0.025~0.035	<0.01	0.012~0.016	<0.15	balance

试验 2:铁基合金粉末配方的初步设计。铁基粉末的基本成分为 Cr, Si, B, Fe, 并尝试添加质量分数为 0.02 定量的萤石 CaF₂ 进行粉末熔覆试验,其中 B 元素的质量分数变化范围为 0.011~0.038, Si 为 0.013~0.036, Cr 为 0.15~0.30, 剩余部分添加 Fe 进行调整,配方为 1 号~13 号。

试验 3:添加合金元素 Ni 进行配方调整。在试验 2 的基础上通过多元线性回归进行优化得到最佳配比(配方为 14 号),再添加合金元素 Ni,主要目的是为了提高熔覆层的耐腐蚀性能;其次去除了萤石;同时参考文献[9]中对熔覆粉末中的 B 含量进行了微调。具体设计配方见表 2(总量为 50g)。

Table 2 The third round formulation design

formula number	45 silicon steel/g	ferroboron/g	ferrochromium/g	iron/g	Ni/g
14	1.1	2.5	21	26.4	
15	0.52	2.28	12.5	29.7	5
16	0.52	2.28	12.5	25.2	7.5
17	0.59	3.64	12.5	25.77	7.5
18	0.59	3.64	12.5	28.27	5
19	0.57	1.36	12.5	28.07	7.5
20	1.1	2.5	21	21.4	5

试验 4:专用合金熔覆粉末最优化设计。结合上述 3 组试验,确定各个成分的质量分数范围为: $w(B) = 0.004 \sim 0.01$, $w(Si) = 0.012 \sim 0.022$, $w(Cr) = 0.10 \sim 0.28$, $w(Ni) = 0.15 \sim 0.30$, 其余为 Fe。具体成分见表 3。

Table 3 The fourth round formulation design

formula number	45 silicon steel/g	ferrochromium/g	ferroboron/g	Ni/g	iron/g
B-1	0.89	12.34	1.365	11	24.405
B-2	0.9417	17.34	1.911	15	14.8073
B-3	0.9933	22.34	0.91	10.5	15.2567
B-4	1.045	10.34	1.456	14.5	22.659
B-5	1.097	15.34	2.002	10	21.561
B-6	1.148	20.34	1.001	14	13.511
B-7	1.2	8.335	1.547	9.5	29.418

continue

formula number	45 silicon steel/g	ferrochromium/g	ferroboron/g	Ni/g	iron/g
B-8	1.252	13.34	2.093	13.5	19.815
B-9	1.303	18.34	1.092	9	20.265
B-10	1.355	23.34	1.638	13	10.667
B-11	1.407	11.34	2.184	8.5	26.569
B-12	1.458	16.34	1.183	12.5	18.519
B-13	1.51	21.34	1.729	8	17.421
B-14	1.562	9.335	2.275	12	24.828
B-15	1.613	14.34	1.274	7.5	25.273
B-16	1.665	19.34	1.82	11.5	15.675

1.2 熔覆粉末的制备

试验中采用的原料有:中碳锰铁粉,镍基粉末 Ni25, 45 硅铁粉,微碳铬铁粉,镍粉,微碳铁粉,硼铁粉,萤石。

合金粉末的制备工艺如下:配料—混合—研磨—干燥—筛选。

最终获得的合金粉末粒度范围为 150 目~300 目。

1.3 激光熔覆设备及工艺

激光熔覆所采用设备为德国 IPG 公司 YLR-4000 型 4kW 光纤激光器。所采用的铺粉方式为预置铺粉,即事先将合金粉末预先涂覆在待处理表面之上,再进行激光扫描。熔覆层粉末厚度为 1mm 左右,试验基材为耐候钢 Q450NQR1,所采用的光斑大小为 4mm 左右,功率分别为 1kW, 1.5kW, 3kW, 扫描速率在熔覆过程中调至最佳速率。基材在试验前无预处理,也没有后续热处理进行。

1.4 硬度测试

当熔覆层外观满足货车标志牌要求后,仍需要对其硬度进行控制,即参考可焊性要求——要求熔覆层强度与母材相匹配,从而降低出现裂纹等缺陷的可能性。

硬度测试实验中采用 HVS-1000 型数显显微维氏硬度计。为了更好地得出硬度的变化,两个硬度点间相隔 0.15mm,载荷力选取为 100g。通过移动打点,每个配方的熔覆层各打点 5 个。

1.5 耐大气腐蚀试验

耐大气腐蚀性能可通过实际大气挂片暴露试验和实验室加速试验进行评定。前者试验数据真实可靠,但试验周期较长,一定程度上限制了项目的进展,因此,快速有效的实验室模拟加速评价方法备受关注 and 实用。作者进行了加速腐蚀环境下耐候钢的耐蚀性试验^[10]。

耐腐蚀性试验采用具有熔覆层的试验与未进行熔

覆的试样进行对比试验。试样尺寸为 20mm × 13mm × 12mm。周浸循环腐蚀试验溶液是 pH 值为 4.4 ~ 4.8、摩尔分数为 0.01 的 NaHSO₃。溶液温度为 45℃, 烘烤后试样表面最高温度为 70℃。单次循环腐蚀周期设定为 60min, 其中浸润 12min, 干燥 48min。总的试验周期分别设定为 48 次, 72 次, 96 次, 120 次循环。

腐蚀试验完毕, 采用添加了缓蚀剂的盐酸溶液清除表面锈层, 待锈层除尽后先置于蒸馏水中刷洗表面, 然后置于无水乙醇中清洗后吹干, 干燥器内放置 24h 后称重。

2 试验结果及分析

2.1 合金成分对熔覆性能的影响

图 1a 中碳锰铁粉末看似与母材结合较好, 但熔覆

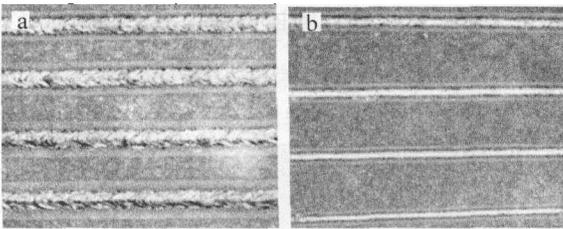


Fig. 1 Morphologies of the coating with different powders

a—medium carbon ferromanganese powder b—nickel base powder Ni25
层外形却很粗糙, 外观纹路近似焊接中的鱼鳞纹, 但凸起不明显, 不能很好地满足项目需求。相对而言, Ni25 粉末的熔覆层成形性很好, 且外观呈现银白色, 只有边缘处有少许的粘粉。可是, 其所采用的激光功率高达 3kW, 而相应的熔覆层高度和宽度却不是很大, 很难达到标识牌尺寸要求: 熔覆层高度 1mm ± 0.3mm; 熔覆层宽度 3mm ± 0.5mm。

综合上述试验分析可以看出, 中碳锰铁粉由于表面张力不足, 润湿性很差, 无法在激光熔覆过程中很好地成型, 因此, 需要通过添加 B, Si, Mn 等元素改变合金粉末的润湿性; 同时, 由于含碳量偏高, 造成其在有气体保护的情况下仍有较严重的氧化产生, 故后续配方需要降低合金粉末的含碳量, 从而使氧化现象有所降低。

Ni 基粉末由于熔点比钢铁略低, 高达 1300℃, 需要的激光功率太大, 同时获得的熔覆宏观尺寸太小, 使生产成本增加, 不适合实际生产需求, 因此, 需要调整合金粉末成分来改变其熔点, 特别是减少昂贵合金元素的添加, 降低其成本。

图 2 是试验 2 中 13 组配方中的 6 组配方熔覆形貌。可以看出, 相对于中碳锰铁粉末有很大改善, 特别是在成形上, 但也可以明显看出熔覆层氧化现象严重, 并在熔覆层上出现了少许的气孔。

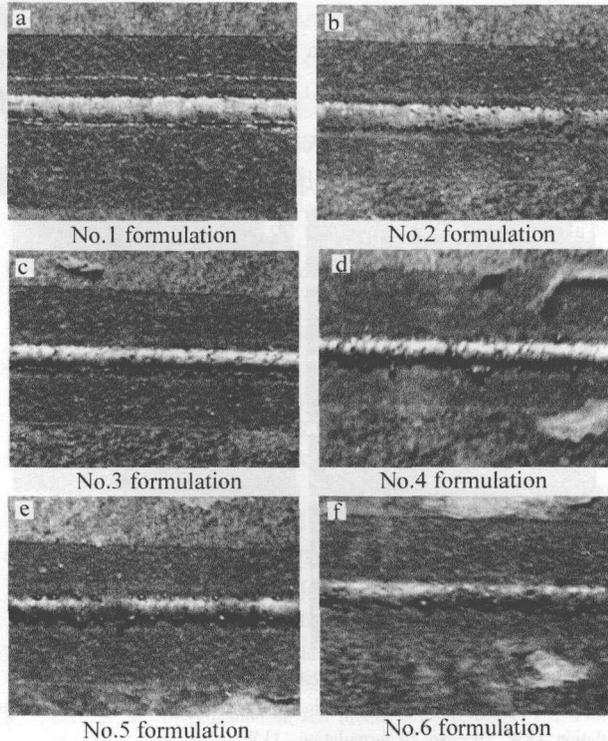


Fig. 2 Morphologies of the coating with different formulations

从第 2 组试验可以看出, 通过降低 C 含量、添加元素 B, Si 等, 对粉末的抗氧化性及润湿性有了一定的提升, 但是效果还不是很显著, 特别是熔覆层宏观尺寸变化不是很明显。而由于脱渣剂 CaF₂ 含水量较高, 产生了气孔等缺陷, 同时在熔覆层边缘出现小颗粒状金属瘤。

从图 3 可以看出, 通过添加合金元素 Ni 使得熔覆

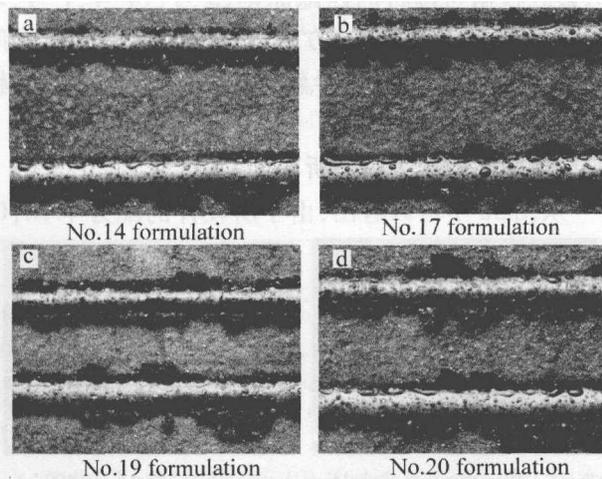


Fig. 3 Morphologies of the coating of the third round (above one for the 1kW, below one for the 1.5kW)

层抗氧化性增强 (熔覆层两边是未熔的粉末残留, 熔覆层上小点为 Si 脱氧生成的 SiO₂, 很容易去除), 且熔覆层的宏观尺寸也有很大的提高, 因此外观形貌完全符合项目要求, 但通过对各个配方试样进行硬度试验后发现其熔覆层硬度值在 350HV ~ 500HV, 而基材本身硬度在 200HV 左右, 这样将大大增加了出线裂纹的

可能性。

基于前3组试验,在第4组试验中降低了Cr的含量,这主要是由于Cr容易与C、B及Ni等形成硬质相分散在熔覆层中,从而大大增大了熔覆层的硬度。

图4即是第4组配方熔覆层形貌,可以看出,所获

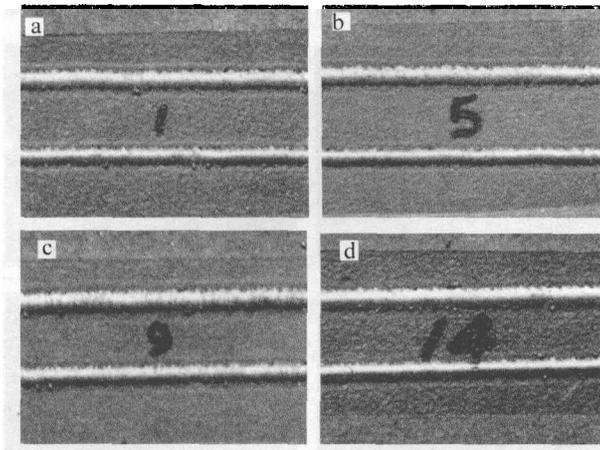


Fig. 4 Part morphologies of optimize formulation

a—No. 1 formulation, 1.5kW b—No. 5 formulation, 1.5kW c—No. 9 formulation, 1kW d—No. 14 formulation, 1kW

得的熔覆层形貌同样满足外观美观平整规范,没有明显的氧化现象,并且在试验过程中飞溅也较小。特别指出的是,所获得的熔覆层形貌是在没有进行气体保护的情况下进行的,可是却没有氧化现象,表明合金粉末具有很好的自保护作用,这对于以后投入实际生产创造了更好的操作性和经济效益。

同时对各配方熔覆层进行硬度测试并进行排序选择,最终根据与母材的匹配原则,3号、14号、1号、10号、16号和12号几个配方均可。同时考虑到成本问题,综合考虑1号和14号较好:含Ni量较少、成本较低。

2.2 熔覆层微观组织分析

从图5a中可以看出,由于所设计的配方中Ni、Cr

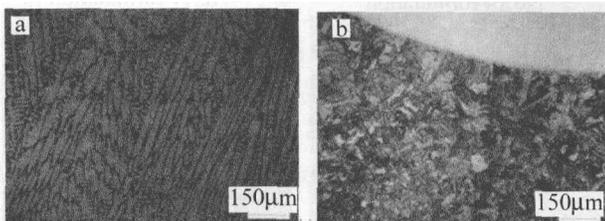


Fig. 5 Microstructure of cladding layer and heat affect zone(400×)

a—microstructure of cladding layer b—microstructure of heat affect zone

含量较高,在冷却过程中存在较大的成分过冷,熔覆层结晶将以树枝晶析出,晶粒的生长方向与温度梯度方向保持一致,组织为奥氏体。由图5b可知,熔覆层热影响区中晶粒大小不均,过热区晶粒最为粗大,为粒状贝氏体。而在热影响区贝氏体中分散着少量针状铁素体^[11]。

2.3 熔覆层耐腐蚀性检测

为了更加科学地对熔覆粉末的耐大气腐蚀性进行衡量,进行了加速腐蚀环境下的耐蚀性实验。

图6中0号为未熔覆的试样,可以明显看出72次

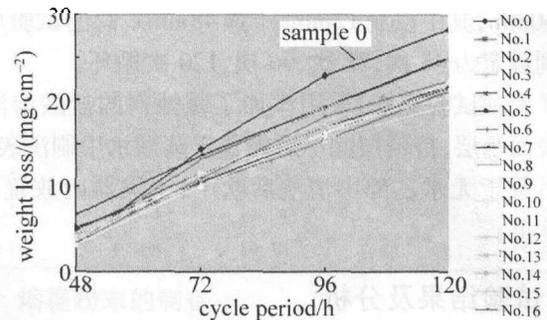


Fig. 6 Corrosion weight loss

循环后,其腐蚀失重明显高于其它具有熔覆层的试样,表明具有熔覆层的试样比母材具有更好的耐腐蚀性能。为了更加科学和直观地表现熔覆层的耐腐蚀性效果,对试验数据进行处理,得到了腐蚀失重速率结果(见图7)。

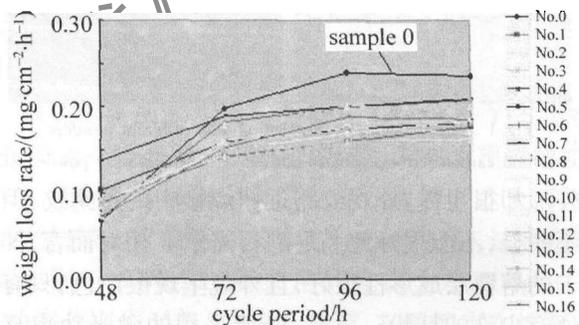


Fig. 7 Corrosion loss rate

同样,从图7可以看出,其它试样的腐蚀速率低于没有熔覆层的,而在开始阶段7号配方具有较大的失重速率,这是由于试样在切割过程中,熔覆层被切除部分,使其耐腐蚀性有所降低,但72h后也明显低于0号试样。并且可以看出,大约经过96个周期的循环后,各个实验具有了恒定的失重速率,表明试验表面基本趋于平衡,缓慢腐蚀,但同样,未有熔覆层的试样失重速率高于任何一个试样的腐蚀速率。

从理论上而言,由于熔覆层中添加了Cr、Ni、Mn等元素,因此,熔覆层与基材之间会形成原电池,但是,由于耐候钢Q450NQR1本身成分中添加了Cr、Ni、Cu等元素,而使得电化学反应难以快速持续进行:Cr对于钢的钝化能力有显著的效果;其次在锈层的形成过程中,Cr部分取代了 α -FeOOH中铁的位置,形成了二元合金元素的羟基氧化物 α -(Fe_{1-x}Cr_x)OOH。这种锈层稳定性好且组织细小致密,可以有效地隔离腐蚀介质与钢基体的接触,同时它具有极高的阻抗,从而降低了电化学反应的速率,抑制了内部钢材的腐蚀。而

铜在耐候钢表面锈层中的2次析出以及铜与基体间的阳极接触使基体产生钝化,从而形成保护性的致密锈层,即铜在基体和锈层之间形成以氧化铜为主要成分的隔离层,这种隔离层与基体结合牢固,因而具有较好的保护性能^[12]。

同时,从图5可以看出,由于激光功率高、扫描作用时间短,因此急速冷却时过冷度非常大,使得合金元素能够形成多种化合物而增加非自发形核的数量,使形核率大幅提高,形成了细小均匀的显微组织。组织细密可提高晶界结合力,增强材料强度和韧性。组织细密不但减少了单位晶界上的杂质含量,而且在快速冷却过程中成分偏析程度减少,从而减少了因形成原电池效应而加速腐蚀的影响^[13]。

3 结论

(1)通过均匀设计与优化,研制出了耐候钢Q450NQR1激光直写标志牌专用粉末配方。配方含有元素Ni, Cr, Si, B, Fe等,其质量分数分别为: $w(\text{Ni}) = 0.20 \sim 0.22$, $w(\text{Cr}) = 0.14 \sim 0.155$, $w(\text{Si}) = 0.01 \sim 0.015$, $w(\text{B}) = 0.005 \sim 0.006$,余量为Fe。将该粉末配方命名为CHW-I型专用自熔粉末。

(2)采用CHW-I型专用粉末进行熔覆时,不需采用气体保护,表面无氧化现象,呈银白色,简化了工序,节约了成本,提高了效率。

(3)对熔覆层进行显微硬度测量,硬度均小于240HV,与母材基本一致,具有很好的匹配性,大大降低了出现裂纹的可能性,而熔覆层显微组织为力学性能优异的奥氏体组织。

(4)通过加速条件下耐大气腐蚀试验说明了熔覆层具有比母材更好的耐大气腐蚀性,表明CHW-I型

专用粉末可以作为货车标识牌熔覆粉末。

参 考 文 献

- [1] CHEN J B. Principles and techniques of laser[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2004:165-166(in Chinese).
- [2] LI Sh, HU Q W, ZENG X Y, et al. Research development of Fe-based alloy powder for laser cladding[J]. Laser Technology, 2004, 28(6):591-594(in Chinese).
- [3] HERNANDEZ J, VANNES A. Laser surface cladding and residual stress[C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Lasers in Manufacturing. Paris: Springer Verlag, 1986:181-190.
- [4] DURANTON P, DEVAUX J, ROBIN V, et al. 3-D modeling of multi-pass welding of a 316L stainless steel pipe[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2004, 153/154:457-463.
- [5] HU M L, XIE Ch Sh, HUANG K J, et al. Measurement of residual stress in multi-track laser-clad coating[J]. Laser Technology, 2006, 30(3):262-270(in Chinese).
- [6] TANG Y, WANG Y Sh, SHUI R L, et al. Development of Ni-based powder alloy for self melting laser cladding[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2003, 22(5):52-55(in Chinese).
- [7] ZHANG W Y. Welding metallurgy (basic principle)[M]. Beijing: China Metallurgical Industry Press, 2005:57-60(in Chinese).
- [8] ZHU R Sh. Investigation on self fluxing alloy powders[J]. Powder Metallurgy Industry, 2000, 10(2):7-14(in Chinese).
- [9] ZHAO H Y, WU X L, CHEN G L, et al. The design and study on the iron-based wear-resistant laser cladding alloy[J]. Applied Laser, 1999, 19(5):209-213(in Chinese).
- [10] QIAN Y H, LI Z G. Research on corrosion resistance of high strength weathering steel Q450NQR1 in accelerated corrosion environment[J]. Baosteel Technology, 2007(2):5-8(in Chinese).
- [11] ZHANG H Sh, WU Y L. Experimental study of signs producing by laser cladding[J]. Locomotive & Rolling Stock Technology, 2010, 1(5):6-8(in Chinese).
- [12] XU X L, XU Ch M. Development of weather-resistant steel and its surface treatment technique[J]. Angang Technology, 2007(3):18-21(in Chinese).
- [13] SHI Sh H, FU G Y. Study on corrosion resistance of laser cladding layer on stainless steel surface[J]. Heat Treatment on Metals, 1999(3):14-16(in Chinese).
- [3] LIU X Sh, WANG Zh Y, YAN X, et al. 56J high energy lamp-pumped pulsed Nd: YAG solid-state laser[J]. Laser Technology, 2008, 32(3):237-239(in Chinese).
- [4] YUAN X D, JIANG X Y, ZHENG J G, et al. Research on compensation characteristics of thermal insensitive cavity[J]. Laser Technology, 2010, 34(2):145-149(in Chinese).
- [5] SA Y, ZHANG G Zh, CAO Q M, et al. Measurement of thermal effects in a long-pulse-pumped Nd:YAG laser rod[J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2010, 21(2):256-260(in Chinese).
- [6] YI J H, MOON H J, LEE J M. Diode-pumped 100W green Nd:YAG rod laser[J]. Applied Optics, 2004, 43(18):3732-3737.
- [7] McDONAGH L, WALLENSTEIN R. Low-noise 62W CW intracavity-doubled TEM₀₀ Nd:YVO₄ green laser pumped at 888nm[J]. Optics Letters, 2007, 32(7):802-804.
- [8] KONNO S, KOJIMA T, FUJIKAWA S, et al. High-brightness 138W green laser based on an intracavity-frequency-doubled diode-side-pumped Q-switched Nd:YAG laser[J]. Optics Letters, 2000, 25(2):105-107.
- [9] ZHANG X, CAI Q, XIANG A P. Analysis of thermal effect and experimental measurement of output wavefront properties with all-solid-state Nd:YAG laser[J]. SPIE, 2009, 7283:72833C/1-72833C/6.
- [10] ETTEMEYER A, JÜTZ J, SPIEGEL M, et al. Investigation of thermal lens effect of a Nd:YAG laser[J]. SPIE, 2009, 7389:738906/1-738906/6.
- [11] LÜ B D. Laser optics[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003:340-396(in Chinese).

(上接第169页)