

SiO₂ 基激光淬火增吸收涂剂的应用效果

李刚, 张明, 刘云婷, 张井波

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 辽宁 阜新 123000)

摘要: 目的 提高激光表面淬火中金属对激光的吸收效率。方法 在 65Mn 钢基体表面分别预涂纯 SiO₂ 骨料涂剂(1[#])、SiO₂/Al₂O₃ 质量比为 11:3 的涂剂(2[#])及市购某涂剂(3[#]),采用横流 CO₂ 激光加工机进行表面激光淬火处理。对淬火前后的水温值、改性层深度及宽度进行测试,对表面改性层组织及耐磨、耐蚀性能进行表征。结果 淬火后,硬化区组织为针状马氏体+少量残余奥氏体;过渡区组织为半马氏体+珠光体+铁素体。涂 1[#]和 2[#]涂剂的试样水温变化量最大, $\Delta t = 22.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。涂 1[#]涂剂的改性层硬度最大,可达到 1171.5HV,并且其耐蚀性能最佳,自腐蚀电流密度为 $112.2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。涂 2[#]涂剂的改性层层深及宽度均最大,分别为 1.139, 7.2 mm,并且其耐磨性最佳,磨损率为 $2.108\text{ mg}/\text{mm}^2$ 。结论 SiO₂ 可作为激光表面淬火增吸收涂剂的骨料,加入适量的 Al₂O₃ 可提高涂剂对激光的吸收效果。

关键词: 激光技术; 增吸收涂剂; SiO₂ 骨料; 改性层; 水温变化; 组织; 性能

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)10-0058-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.10.010

Application Effect of SiO₂-based Laser Quenching Absorption-enhancing Coating

LI Gang, ZHANG Ming, LIU Yun-ting, ZHANG Jing-bo

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the absorption efficiency of laser in the laser surface quenching. **Methods** Normalized 65Mn steel was treated by cross flow CO₂ laser processing machine, the surface of which was brushed with pure SiO₂ aggregate(1[#]), $w(\text{SiO}_2):w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 11:3$ (2[#]) and a purchased coating(3[#]), respectively. The temperature of sample as well as the depth and width of the surface modification layer was measured before and after quenching to characterize the microstructure, wear resistance and corrosion resistance of the surface modification layer. **Results** The hardened zone was composed of acicular martensite and a small amount of residual austenite, while the transition region was composed of semi-martensite and pearlite and ferrite. 1[#], 2[#] coating samples showed large temperature changes, $\Delta t = 22.9\text{ }^{\circ}\text{C}$. The modified layer of 1[#] coating sample had the largest hardness, reaching 1171.5 HV, and its corrosion resistance was the best, with the current density of self-corrosion being $112.2\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$. The depth and width of 2[#] coating sample were both the biggest, reaching up to 1.139 mm and 7.2 mm, respectively, and its wear resistance was the best, with a wear rate of $2.108\text{ mg}/\text{mm}^2$. **Conclusions** SiO₂ could be used as the aggregate of laser quenching

收稿日期: 2015-05-19; 修订日期: 2015-08-06

Received: 2015-05-19; Revised: 2015-08-06

基金项目: 辽宁省科学事业公益研究基金(2014003007); 辽宁省自然科学基金(2014020155)

Fund: Supported by Liaoning Province Science Research Fund for Public Welfare Undertakings(2014003007), and the Natural Science Foundation of Liaoning Province of China(2014020155)

作者简介: 李刚(1969—),男,辽宁人,博士,教授,主要从事高能束材料表面强化研究。

Biography: LI Gang(1969—), Male, from Liaoning, Ph. D., Professor, Research focus: high energy beam surface strengthening.

absorption-enhancing coating, performance characterization, besides, the effect of laser absorption could be improved by mixing Al₂O₃ in SiO₂.

KEY WORDS: laser technique; absorption-enhancing coating; SiO₂ aggregate; modified layer; temperature change; structure; performance

激光淬火是传统淬火技术的发展和补充^[1-4],具有加热速度快、能量集中、变形小、易于实现自动化等特点^[5]。大多数金属对激光都有很高的反射率,最高可达 80%~90%。为提高金属表面的吸收率,在激光淬火前需进行表面预处理^[6-7]。陈君等^[8]研究了材料表面粗糙度对激光吸收率的影响,所建立的数学模型可以准确地描述材料表面粗糙度对激光吸收率的影响。马洪伟^[9]研究了表面状态对 N80 油管激光强化的影响。陈庆华^[10]研究了 CO₂ 激光在吸收膜金属表面的吸收问题,结果表明,溶胶-凝胶玻璃和一种陶瓷膜对 CO₂ 激光的吸收比常用的石墨涂层要好。胡乾午等^[11]进行了磷化和胶体涂料在汽缸激光淬火中的对比试验,结果表明,胶体涂料喷涂工艺比磷化工艺生产效率高,硬化层质量好,生产成本低,且无污染。国玉军等^[12-13]研究了 89-1 涂料,这种涂料吸收效率高,激光热穿透深度大,涂覆效率比磷化涂层提高 10 倍以上,在凸轮轴生产线上取得了令人满意的效果。袁斌等^[14]进行了 CO₂ 激光热处理涂料研究,结果表明,以滑石粉为骨料的涂料对激光的吸收率很高,可使汽车缸套表面硬度提高 3~4 倍。

以 SiO₂ 为骨料的涂料除对激光有很高的吸收率以外,还能在激光照射下形成液态,冷却时结成固态薄膜而自行脱落,有利于激光淬火前后金属表面粗糙度变化达到最小^[15]。文中选用 SiO₂ 作为激光淬火增吸收涂剂的骨料,研究 SiO₂ 基淬火增吸收涂剂在 65Mn 钢激光表面淬火中的应用效果。

1 实验

1.1 吸收涂剂及激光淬火

基体材料选用正火态 65Mn,吸收涂剂成分见表 1,所用药品均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。向粉末中加入适量无水乙醇,混合后均匀涂在试样表面,预涂层厚度约为 10 μm,晾干后待用。

采用 HL-1500 无氢横流 CO₂ 激光器对试样进行表面淬火处理,光斑直径为 φ3 mm,扫描速度为 3.5 mm/s,激光功率为 850 W。激光淬火后,迅速将试样放入 50 mL 水中,采用电子温度计(徐州瑞德电器有

表 1 吸收涂剂化学成分
Tab.1 Chemical composition of absorbing coating

Coating number	Weight percent/%				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	虫胶	膨润土	CeO ₂
1 [#]	69.31	0	14.85	9.90	5.94
2 [#]	54.46	14.85	14.85	9.90	5.94
3 [#]	Commercially available of a certain type coating				

限公司)对放入试样前后的水温进行测量。

1.2 表征及测试

1)采用 Axiovert 40 MAT 倒置显微镜(德国 Carl Zeiss AG)对改性层进行金相组织分析,并测量改性层深度及宽度。

2)采用 DUH-211S 型动态超显微硬度计(日本 SHIMADZU 公司)测试显微硬度分布,加载载荷为 100 mN,沿改性层横截面方向每隔 50 μm 打点一次。

3)采用 ML-100 磨粒磨损试验机(张家口市宣化科华试验机制造有限公司)进行耐磨性测试,对磨材料为 360 目砂纸,法向载荷为 30 N,时间为 5 min,转速 60 r/min,拉杆单次距离 52 mm。用精度为 10⁻⁴ g 的 FA1104N 型电子天平(河南兄弟仪器设备有限公司)称取试样磨损前后的质量。

4)使用 PAR2273 电化学工作站(美国 AMETEK 有限公司)对试样进行电化学测试。采用三电极体系:改性试样为工作电极,Pt 电极为辅助电极,银-氯化银电极为参比电极。扫描电位为±0.25 V,扫描速率为 1 mV/s。腐蚀介质为 5% (质量分数) NaCl 溶液,温度为室温。

2 结果及分析

2.1 水温变化

通过测量水温变化,可以表征增吸收涂剂对激光束能量吸收的强弱,增吸收涂剂对激光的吸收性越强,试样吸收的能量越高,从而水温变化量就越大。图 1 为涂不同涂剂的试样激光淬火后的水温变化量。

可以看出,在激光输出功率为 850 W 时,涂 1[#]和 2[#]涂剂试样的水温变化量相同,且高于涂 3[#]涂剂试样的水温变化量,这表明 1[#]和 2[#]涂剂对激光的吸收性相近,且优于 3[#]涂剂。

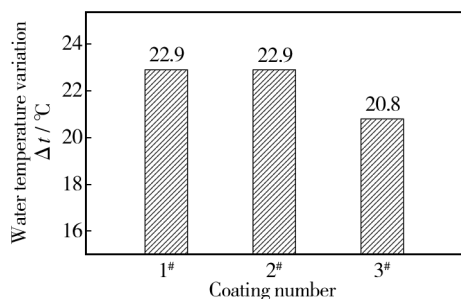


图1 三种涂剂试样的激光淬火水温变化量

Fig. 1 Laser quenching temperature variation of the three coating samples

2.2 显微组织

图 2a 为涂 2[#]涂剂试样激光淬火后改性层的宏观形貌,对应的改性层深度为 1.139 mm。可以看出,改性层呈典型月牙状,从上到下依次为相变硬化区、过

渡区和基体。

相变硬化区(图 2a 中 1 区域)微观形貌见图 2b,是由细小针状马氏体和少量残余奥氏体构成的完全相变区。基体先经强流激光超快速加热,随后通过自身热传递在极短时间内冷却,发生“自淬火”。超快速加热和冷却导致材料表面奥氏体化时间极短,晶粒来不及长大,因此得到细小的针状马氏体。

过渡区(图 2a 中 2 区域)微观形貌见图 2c。过渡区处于固态相变与原始组织之间,远离热源,加热温度不足,热量在各处分布不均匀,不能使原始组织中的渗碳体全部溶解,即奥氏体化不完全,并且马氏体转变受到抑制,因此快速冷却后为半马氏体、珠光体和铁素体的混合组织。

表 2 为涂不同涂剂的激光淬火试样改性层尺寸。可以看出,3[#]涂剂对应的改性层深度比 1[#]涂剂对应的低,2[#]涂剂对应的改性层深度最大。这表明 SiO_2 基淬火增吸收涂剂对激光的吸收率高于市购某型涂剂,并且加入适量 Al_2O_3 能提高涂剂对激光的吸收效率。

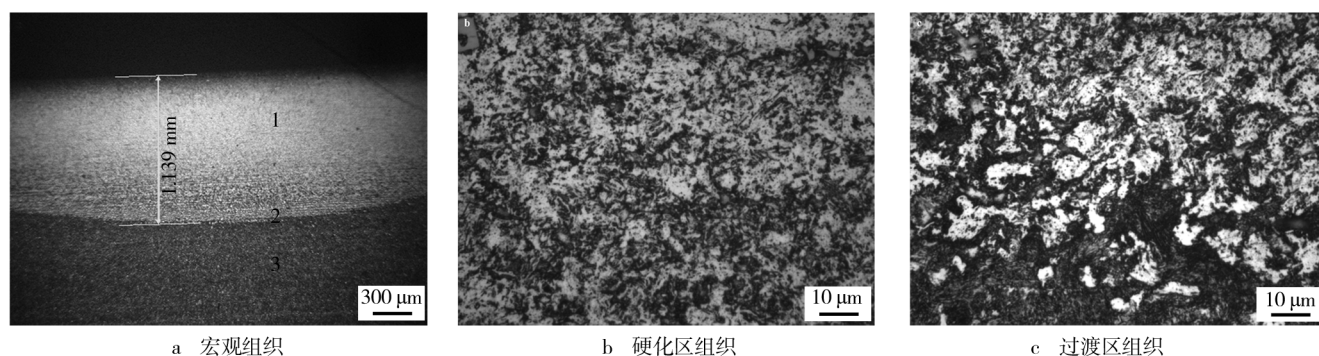


图2 激光淬火组织形貌

Fig. 2 Macroscopic of hardened layer: a) macroscopic of hardened layer, b) microstructure of hardening area, c) microstructure of transition area

表2 改性层深度及宽度

Tab. 2 The depth and width of the modified layers

Coating number	Modified layer	Modified layer
	depth /mm	width /mm
1 [#]	1.118	7.1
2 [#]	1.139	7.2
3 [#]	1.032	6.6

2.3 截面硬度

图 3 为涂不同涂剂的试样激光淬火后的改性层沿深度的显微硬度分布曲线。可以看出,硬度最高值

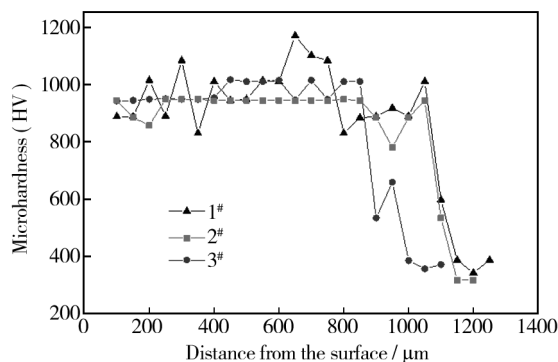


图3 层深硬度分布曲线

Fig. 3 Microhardness distribution with layer thickness

出现在涂 1[#]涂剂的试样距离表面约 625 μm 处,为 1171.5HV。此外,层深硬度曲线上很好地体现出了改性层的相变硬化区、过渡区和基体,反映了不同区域组织的差异。基体硬度仅为 350HV 左右,涂 1[#]涂剂试样相变硬化区的平均硬度为基体的 2.8 倍。

2.4 耐磨性能

图 4 为涂不同涂剂的试样激光淬火后的磨损率。可以看出,2[#]涂剂试样的磨损率最低,1[#]涂剂试样比 3[#]涂剂试样的磨损率高。这表明在相同功率下,涂 2[#]涂剂的试样耐磨性最好。结合表 2、图 3 及以上分析,2[#]涂剂吸收的热量较高,导致改性层表面的马氏体尺寸较大,碳的分布更不均匀,位错密度相应增多,因此其涂覆的试样耐磨性最好。1[#]涂剂试样的磨损率高于 3[#]涂剂试样是因为,1[#]涂剂试样的表层部分硬度相对更低(如图 3 所示)。

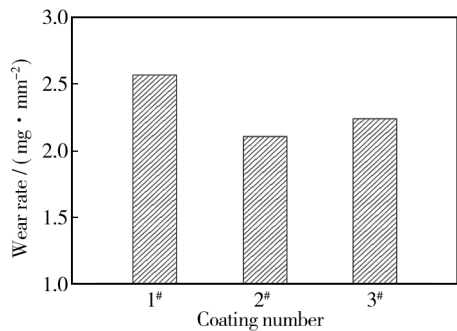


图 4 试样改性层的磨损率
Fig. 4 Wear rate of the modified layer samples

2.5 耐蚀性能

为了解不同增吸收涂剂对激光淬火试样耐蚀性的影响,测试了 65Mn 淬火试样的 Tafel 极化曲线,如图 5 所示。采用 Tafel 外延法对曲线进行拟合,所得自腐蚀电位 $E(I=0)$ 和腐蚀电流密度 J_{corr} 列于表 3。整体来看,三条曲线的自腐蚀电位及腐蚀电流密度相差不大,表明这三种增吸收涂剂对激光淬火试样耐蚀性的影响相近。相比之下,涂 3[#]涂剂的试样自腐蚀电位最高,腐蚀电流密度也最大,而涂 1[#]涂剂的试样腐蚀电流密度最小。

腐蚀电流密度与金属的腐蚀速度存在以下关系^[16]:

$$v=3.73\times10^{-4}\frac{M}{n}J_{\text{corr}}$$

式中: v 为腐蚀速度, M 为摩尔质量, n 为原子价, J_{corr} 为腐蚀电流密度。由公式可知,腐蚀电流密度越

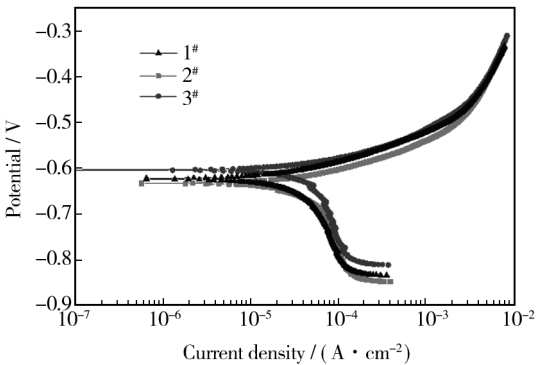


图 5 试样的 Tafel 曲线
Fig. 5 Tafel curves of samples

表 3 试样在 5%NaCl 溶液中的腐蚀电化学数据
Tab.3 Corrosion electrochemical data of samples in 5% NaCl solution

Coating number	$E(I=0)/\text{mV}$	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
1 [#]	-623.157	112.2
2 [#]	-633.049	124.9
3 [#]	-604.076	145.6

高,金属腐蚀速度就越快。1[#]涂剂改性层的耐腐蚀性能比 2[#]涂剂改性层好,3[#]涂剂改性层的耐腐蚀性能最差。这可能是由于 3[#]涂剂激光吸收性低,造成激光淬火改性层浅,宽度小,耐腐蚀性能差。2[#]涂剂吸收的能量高,激光扫描造成表面熔凝,表面凹凸不平,改性层表面积增大,因此涂 2[#]涂剂试样的腐蚀电流密度高于涂 1[#]涂剂的试样。

3 结论

1) 激光淬火后,硬化区组织为针状马氏体+少量残余奥氏体;过渡区为半马氏体+珠光体+铁素体;基体为珠光体+铁素体。

2) 涂 1[#]和 2[#]涂剂淬火后,水温变化量最大,为 22.9℃。2[#]涂剂改性层的深、宽都最大,分别为 1.139,7.2 mm。1[#]涂剂改性层硬度最高,为 1171.5HV,其相变硬化区平均硬度为基体的 2.8 倍。2[#]涂剂改性层的耐磨性最佳,磨损率为 2.108 mg/mm²;1[#]涂剂改性层的耐蚀性能最佳,腐蚀电流密度为 112.2 μA/cm²。

3) SiO₂ 可单独作为激光淬火增吸收涂剂的骨料,并且加入适量的 Al₂O₃ 会提高涂剂对激光的吸收效率。

参考文献

- [1] 王玉玲,惠英龙,姚翠翠. 齿轮激光淬火研究进展[J]. 表面技术,2014,43(5):109—117.
WANG Yu-ling, HUI Ying-long, YAO Cui-cui. Research Progress of Gear Laser Quenching[J]. Surface Technology, 2014,43(5):109—117.
- [2] 张光钧,吴晓辉,邢琪. 45 钢激光相变强化梯度组织研究——激光扫描速度的影响[J]. 应用激光,2003,23(5):271—276.
ZHANG Guang-jun, WU Xiao-hui, XING Qi. The Study of the Gradient Structure of 45 Steel by Laser Transformation Hardening —The Influence of Laser Scanning Speed[J]. Applied Laser,2003,23(5):271—276.
- [3] 华希俊,刘凯,周万,等. 45#钢表面激光织构淬火减摩抗磨复合处理技术研究[J]. 表面技术,2014,43(4):86—91.
HUA Xi-jun, LIU Kai, ZHOU Wan, et al. Research of Anti-friction and Wear Resistance Composite Technology by Laser-texturing and Quenching on 45# Steel Surface[J]. Surface Technology,2014,43(4):86—91.
- [4] PELLIZZARI M, DE FLORA M G. Influence of Laser Hardening on the Tribological Properties of Forged Steel for Hot Rolls[J]. Wear,2011,271(9):2402—2411.
- [5] 李刚,侯俊英,刘丽,等. 激光熔覆 Ni 基非晶复合涂层组织结构及性能研究[J]. 表面技术,2010,39(4):15—17.
LI Gang, HOU Jun-ying, LIU Li, et al. Study on Microstructure and Properties of the Ni-based Amorphous Composite Coating Prepared by Laser Cladding[J]. Surface Technology,2010,39(4):15—17.
- [6] 姚建华. 激光表面改性技术及其应用[M]. 北京:国防工业出版社,2012:12—21.
YAO Jian-hua. Laser Surface Modification Technology and Application[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012:12—21.
- [7] 韩莉,姜伟. 预处理对 30CrMnSi 激光淬火处理层微观组织和硬度的影响[J]. 表面技术,2009,38(4):16—17.
HAN Li, JIANG Wei. Effect of Pretreatment on Microstructure and Microhardness of 30CrMnSi Treatment Layer by Laser Quenching[J]. Surface Technology, 2009, 38(4):16—17.
- [8] 陈君,张群莉,姚建华,等. 材料表面粗糙度对激光吸收率影响的研究[J]. 激光技术,2008,32(6):624—627.
CHEN Jun, ZHANG Qun-li, YAO Jian-hua, et al. Influence of Surface Roughness on Laser Absorptivity[J]. Laser Technology,2008,32(6):624—627.
- [9] 马洪伟,王勇,韩彬,等. 表面状态对 N80 油管激光强化影响的试验研究[J]. 石油机械,2008,36(9):13—15.
MA Hong-wei, WANG Yong, HAN Bin, et al. Experimental Study of Influence of Surface Condition on Laser Enhancement of N80 Tubing[J]. China Petroleum Machinery,2008,36(9):13—15.
- [10] 陈庆华. 吸收膜的选择及其在红外激光金属表面处理中的应用[J]. 中国激光,2002,29(11):1023—1026.
CHEN Qing-hua. Selection of Absorption Films and Its Application in Infrared Laser Treatments of Metallic Materials[J]. Chinese Journal of Lasers, 2002, 29(11):1023—1026.
- [11] 胡乾午,吕卫文,刘顺洪,等. 磷化和胶体涂料在汽缸激光淬火中的对比试验[J]. 金属热处理,1999,24(4):37—38.
HU Qian-wu, LYU Wei-wen, LIU Shun-hong, et al. Comparison of Phosphorizing and Colloidal Coating Used for Cylinder Laser Quenching[J]. Heat Treatment of Metals, 1999,24(4):37—38.
- [12] 国玉军,俞肇元,贺春林,等. 89-1 涂料在激光热处理中的应用[J]. 金属热处理,2002(7):32—34.
GUO Yu-jun, YU Zhao-yuan, HE Chun-lin, et al. Applications of 89-1 Paint in Laser Heat Treatment[J]. Heat Treatment of Metals,2002(7):32—34.
- [13] 国玉军,刘常升,贺春林,等. 激光表面硬化预涂层用 89-1 涂料的研究[J]. 激光技术,2002,26(4):252—254.
GUO Yu-jun, LIU Chang-sheng, HE Chun-lin, et al. 89-1 Coating for Laser Surface Hardening[J]. Laser Technology, 2002,26(4):252—254.
- [14] 袁斌,龚知本,沈书泊,等. 新型廉价 CO₂ 激光热处理涂料的研究[J]. 激光技术,1999,23(6):364—367.
YUAN Bin, GONG Zhi-ben, SHEN Shu-po, et al. Study on a New Kind of Coating for CO₂ Laser Heat Treatment[J]. Laser Technology,1999,23(6):364—367.
- [15] 马洪伟,王勇,韩彬,等. 工业用激光吸光涂料配制及工艺优化[J]. 涂料工业,2009,39(6):6—9.
MA Hong-wei, WANG Yong, HAN Bin, et al. Manufacture and Process Optimization of Commercial Laser Absorbing Coatings[J]. Paint & Coatings Industry,2009,39(6):6—9.
- [16] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京:北京航空学院出版社,1987:128—139.
LIU Yong-hui. Electrochemical Measurement Technology[M]. Beijing:Beihang University Press,1987:128—139.