

激光熔覆高温自润滑覆层的裂纹成因与控制*

高永建¹, 张世堂¹, 邓智昌², 宝民², 周健松³

(1. 中国人民解放军 92117 部队, 北京 100070; 2. 中国人民解放军驻 617 厂军事代表室, 内蒙古 包头 014032; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

摘要: 分析了激光熔覆高温自润滑覆层裂纹的形成原因, 讨论了裂纹的影响因素及控制措施。结果表明: 在覆层拉应力的作用下, 柱晶间界及低熔点液态润滑相富集区域极易产生结晶裂纹。在保证覆层功能的前提下, 优化复合粉末的组分, 抑制柱状枝晶的长大; 采取梯度复合覆层工艺及熔覆工艺参数优化, 改变覆层的组织结构, 提高覆层的韧性; 同时采取措施调整覆层应力状态, 降低热应力作用, 可以有效控制覆层的裂纹倾向。

关键词: 激光熔覆; 自润滑覆层; 裂纹

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)04-0013-06

Cause and Control of the Crack of Laser Clad High Temperature Self-lubricating Coatings

GAO Yong-jian¹, ZHANG Shi-tang¹, DENG Zhi-chang², BAO Min², ZHOU Jian-song³

(1. The PLA 92117 Troops, Beijing 100070; 2. The PLA Military Representative Office in 617 Plants, Baotou, Inner Mongolia 014032; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: The formation mechanism of crack during the process of laser cladding high temperature self-lubricating coatings is analyzed. The factors that might influencing the appearance of the crack and some relevant countermeasures as well is discussed. The results show that the cracks formation influenced by tension stress has a tendency to the coating area with boundary column crystals or high content of low melting point lubricant phase. On the premise of keeping the functions of the coatings, the tendency of the appearance of crack in the coatings was effectively controlled by optimizing the constitution of the composite powders, inhibiting the growth of the dendrites, changing the microstructure and improving the toughness of the coatings with gradient compound cladding process and optimization of cladding parameters, as well as reducing the thermal stress.

Key words: laser cladding; self-lubricating coatings; crack

0 引言

激光熔覆技术在熔覆层的制备方面显示了独特的工艺优势及诱人的应用前景^[1], 已成功应用于耐磨、耐蚀、抗氧化、热障等功能覆层的制备^[2,3]。然而激光熔覆高温自润滑覆层的相关研究进展缓慢^[4-6], 一方面是多相体系的相容性问题, 另一方面是覆层的裂纹倾向问题。在进行激光熔覆金属基高温自润滑覆层的实验研究中, 借助高能球磨对复合粉体的机械合金化处理, 改善了多相体系的组织相容性, 但是覆层出现裂纹的倾向仍然较大。目前针对熔覆层开裂问题的相

关研究多数针对金属合金及金属陶瓷覆层体系^[7,8], 对于含低熔点润滑相的覆层体系的开裂问题还缺乏深入地了解和认识。鉴于此, 文中从自润滑覆层裂纹的形成原因、影响因素及控制措施等方面进行了较深入的研究与探讨, 期望能为今后该领域的深入研究提供有益参考。

1 试验方法

以普通不锈钢 1Cr18Ni9Ti 为底材, 样品规格为 $\Phi 450 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ 。首先用 180 号, 600 号, 1 000 号砂纸依次打磨不锈钢底材至表面粗糙度为 $R_a = 0.2 \mu\text{m}$, 然后对试样表面喷砂粗化、活化处理, 并在丙酮中超声清洗后晾干。将金属基 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{BaF}_2/\text{CaF}_2-\text{Ag}$ 复合粉末放入行星式“pulverisette 5”型高能研磨机中球磨处理。采取

收稿日期: 2011-02-28; 修回日期: 2011-06-17

基金项目: * 国家自然科学基金(51045004)

作者简介: 高永建(1963—), 男(汉), 河南新乡人, 高级工程师, 博士。

预铺粉工艺,将复合粉末用质量分数为5%的聚乙烯醇溶液粘结到试样表面,放入烘箱中在120℃下保温2h以去除粘结层中的水分。采用DL-HL-10000横流连续波CO₂激光器(沈阳大陆成套设备有限责任公司生产)对样品进行激光熔覆处理,工艺参数为:激光输出功率 $P=1\ 000\sim 3\ 600\text{ W}$,光束扫描速度 $V=100\sim 600\text{ mm/min}$,光斑尺寸 $D=10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,搭接率 $\Phi=35\%$,Ar气保护气氛。

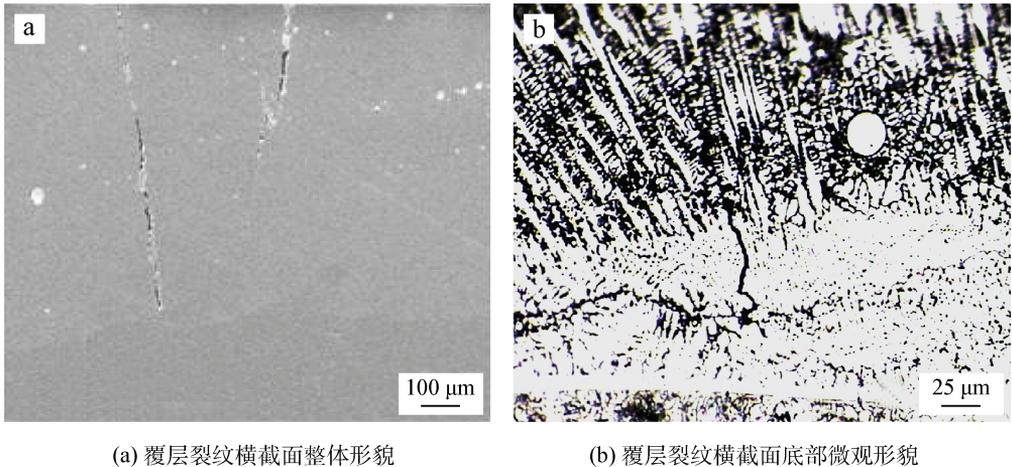
试验结束后,对熔覆层表面用1000号砂纸进行打磨,采用DPT-3着色渗透探伤剂(中日合资美柯达探伤器材有限公司)检测覆层裂纹的分布与走向。在开裂覆层的平行方向上线切割取样,沿裂纹断面将覆层分开,观察裂纹断口的形态,判断裂纹的形成及扩展机理。在熔覆层的垂直方向上线切割取样,按金相制样标准进行研磨

和抛光,经王水腐蚀后,用JSM-5600LV扫描电子显微镜(SEM)以及OLYMPUS-STM6测量显微镜(OM)观察试样横截面的显微组织及裂纹形貌。

2 结果与讨论

2.1 覆层裂纹的形貌特征

图1为覆层裂纹横截面的典型微观形貌。图1(a)为覆层裂纹横截面的整体形貌,图1(b)为覆层裂纹横截面底部的微观形貌。从图中可以看出,裂纹出现于覆层的上部、底部,甚至贯穿覆层横截面。在覆层金相试样制备过程中,发现有些覆层表面无裂纹,打磨至亚表层后,微小裂纹出现,并以鱼骨状分布于熔覆带的两侧,打磨至覆层中部位置,裂纹变大;接近覆层/基材界面时,裂纹终止,如图1(b)所示。少数情形下裂纹延伸至基材热影响区。



(a) 覆层裂纹横截面整体形貌

(b) 覆层裂纹横截面底部微观形貌

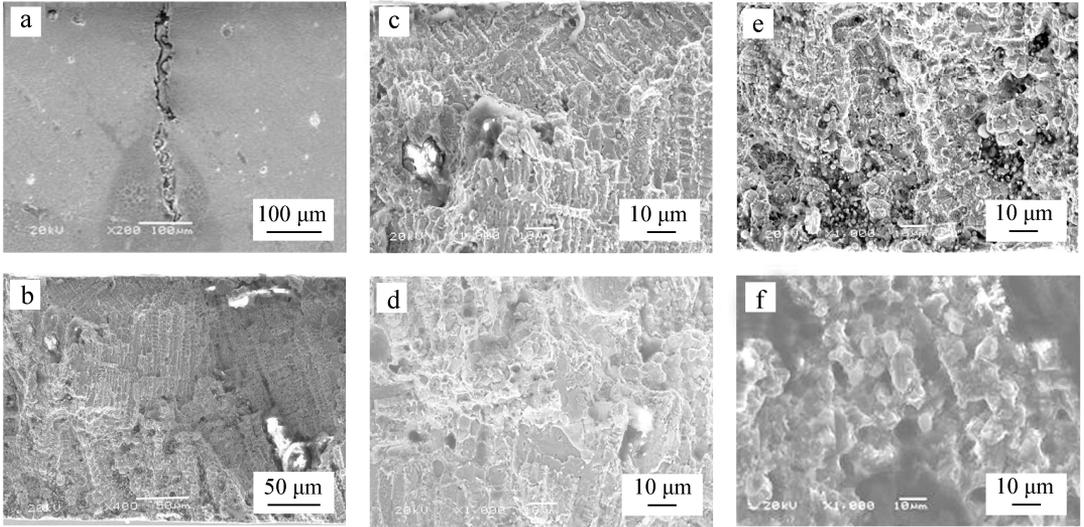
图1 覆层试样横截面的裂纹典型 SEM 图

Fig. 1 Typical SEM images of cracks on the coating transverse section

图2为覆层裂纹横截面及相应裂纹断口的典型 SEM 图。将图2(a)中的覆层裂纹沿断面剖开,观察图2(b)的断口形貌(图2(c)~(f)为图2(b)的不同区域放大图),发现在不同区域(深度位置、横截面位置),裂纹断口呈现出“河流花样”脆性断裂以及“韧窝”状塑性断裂的特征形貌,表明覆层的断裂不是单一(塑性断裂、脆性断裂)的机制,而是多种机制相继发生的结果,即混合断裂。但是脆性断裂所占比例较大(图2(b)),尤其是位于覆层上部的裂纹(图2(c)~(d)),断口沿棱角分明的柱状晶晶界扩展;而塑性断裂多出现于覆层底部及中上部的局部区域(图2(e)~(f)),断口

形貌为带韧窝或孔洞的光滑表面,韧窝或孔洞中有圆形夹杂物存在。

按照金属材料断裂理论,塑性断裂是微裂纹形成、扩大和连接的过程。在大的应力作用下,基体材料产生塑性变形后,在基体与异相颗粒周围产生应力集中,使界面拉开,或使异相颗粒折断而形成微裂纹。然后微裂纹扩大、连接,最后发生断裂,留下一个刀刃状的断裂痕迹,呈现出等轴状或者椭圆形的“韧窝”断口形貌,在“韧窝”的底部常可见夹杂物或析出相粒子,具体机理还不清楚,但一般认为与晶界偏析和扩散变形有关^[9,10]。而材料的脆性断裂起源于引起应力集中



(a) 覆层横截面裂纹形貌 (b) 裂纹断口形貌 (c) (d) 断口上部不同区域形貌 (e) (f) 断口下部不同区域形貌

图 2 熔覆层裂纹横截面及断口的典型 SEM 图

Fig. 2 Typical SEM images of cracks on transverse section and fracture surface

的微裂纹,并沿材料特定结晶面(解理面)及晶界快速扩展、劈开,在高低不平的解理台阶上形成“河流花样”特征断口形貌。

2.2 覆层裂纹的形成原因

在内应力及其他致脆因素共同作用下,材料的原子结合遭到破坏,形成新界面而产生的缝隙,即为裂纹^[11]。借用焊接裂纹的形成理论可以将激光熔覆层裂纹分为两类:一种是在凝固过程中或凝固温度以下的高温区形成的热裂纹;另一种是在激光熔覆以后,熔覆层在较低温度乃至室温保留一段时间后形成的冷裂纹,冷裂纹一般可以通过后续高温退火工艺加以消除。故目前人们最关注的是覆层热裂纹的形成原因。

2.2.1 覆层的内应力

相关的研究表明,在激光熔覆过程中熔覆层将受到较大的拉应力作用^[12]。在拉应力作用下,覆层材料极易沿内部缺陷、晶粒边界或解理面而发生断裂。

2.2.2 覆层的组织结构

图 3 为激光熔覆高温自润滑覆层的横断面经腐蚀后的 OM 形貌。可以发现,覆层的横断面宏观组织为明显的铸态组织,由三个晶区组成,即涂/基界面的细晶区、中间的柱状晶区和上部的等轴晶区。细晶区和等轴晶区晶粒细小,组织致密,力学性能好;柱状晶垂直于液、固界面方向择优生长,晶粒彼此间的界面比较平

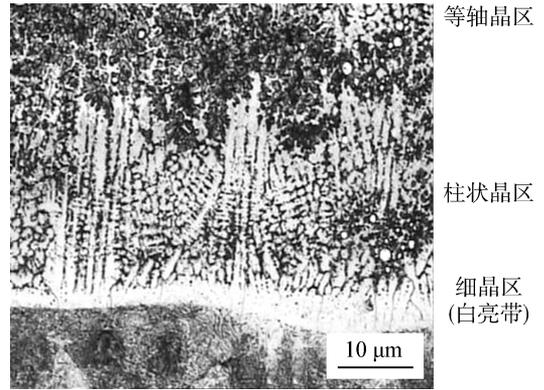


图 3 激光熔覆层横截面组织形貌

Fig. 3 Structure morphologies of transverse section in laser cladding layers

直。覆层的这种内部组织形貌是由其结晶过程决定的^[9]。

在覆层制备过程中,由于激光聚焦光斑上能量呈近似高斯分布,由此所形成的熔池的温度场及相应的熔池底部液/固界面的几何形状近似为凹弧形。凹弧形的液、固界面必然导致柱状晶的生长方向不平行,而是呈现一定的角度。这些沿不同方向生长的柱状晶相遇则形成柱晶间界。柱晶间界是杂质、气泡、缩孔较富集的地区,因而是覆层的脆弱结合面。对塑性好的金属或合金,柱晶间界的不利影响不明显;但是对于塑性差的金属或合金,如镍合金等,易于沿柱晶间界产生裂纹或开裂。

2.2.3 覆层的合金组分

在高温自润滑覆层材料体系中,主要组元熔点差异较大: Ni_3Al (1 390 ℃), $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶(1 022 ℃), Ag (961 ℃)。结晶凝固时,在液/固界面处 Ni_3Al 粘结相首先生长成柱状晶,而尚未结晶的低熔点液态润滑相被排挤在已结晶的固态 Ni_3Al 晶粒之间并呈薄膜状分布,此时若在拉应力的作用下,由于液相本身的抗变形能力很小,变形必将集中于液态薄膜处,在晶粒尚未发生塑性变形时,就沿晶界发生开裂,即产生结晶裂纹^[11]。与激光熔覆金属合金或者金属陶瓷覆层中出现的裂纹相比^[13,14],激光熔覆高温自润滑覆层的结晶裂纹倾向尤其大。

2.3 覆层裂纹的抑制措施

覆层凝固的过程中,柱状晶区内低熔点的液态润滑相和拉应力的存在,为结晶裂纹的形成提供了充分的条件。因此,要抑制熔覆层的开裂,一方面要从冶金方面采取措施抑制枝晶晶粒的长大,削弱柱状晶的方向性;另一方面降低热应力,控制覆层的裂纹倾向。而采取不同的措施对这两个方面的影响又是相互关联的。

2.3.1 覆层材料合金化

筛选复合粉末经过高能球磨预处理,实现复合粉末的机械活化和机械合金化,以改善覆层组织的相容性,进而改变覆层的组织结构。随后的激光熔覆实验表明:向覆层中添加合金元素,尤其是高熔点、高密度的 W (5%)、 Mo (5%) 等,明显抑制了柱状晶的长大(见图 4);向覆层材料中添加碳化物陶瓷相(如 8% TiC)细化了粘结相的晶粒,提高了材料的硬度(增幅超过 20%),明显增强了覆层的抗裂能力(见图 5)。适当的工艺条件下制备的合金化覆层无裂纹,摩擦学性能良好。

一般来讲,向覆层中添加某些合金元素,以细化晶粒,提高材料的强韧性,可以有效防止结晶裂纹的形成^[15]。如添加 Mo 、 V 、 Ti 、 Nb 、 Zr 、 Al 及稀土等元素,一方面可以改变结晶组织的形态,细化晶粒,割裂晶间液膜的连续性;另一方面能够抑制柱状晶的长大,或者使其呈人字纹路向覆层中部生长,减少偏析弱结合面的形成,从而提高覆层的抗裂性能。但是有些合金元素的加入,会导致覆层硬度及耐磨性的降低^[16]。所以要根据覆层的使用工况来慎重选择。

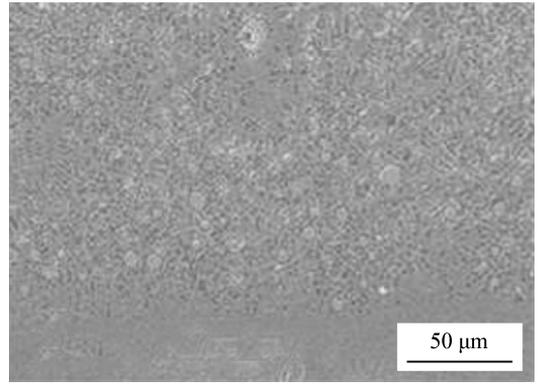


图 4 添加合金元素的柱状晶区 SEM 图

Fig. 4 Effect of alloying elements on the SEM morphologies of columnar crystal zone

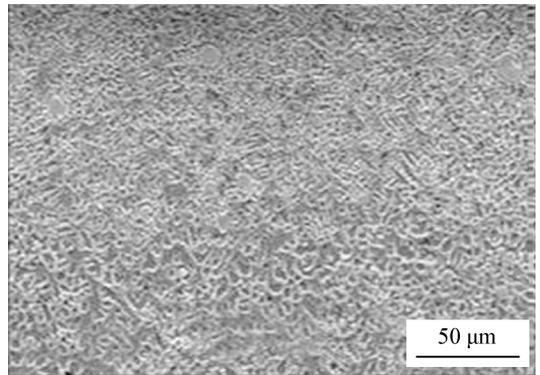


图 5 添加 TiC 的覆层近表面 SEM 图

Fig. 5 Effect of TiC on the SEM morphologies of near coating surface

2.3.2 梯度复合覆层

采用双层预涂法,设置 NiCr (质量分数为 80%/20%) 或者 KF-Ni60A 合金作为中间层,有效地抑制了高温自润滑覆层的热裂倾向。而采用激光预熔覆中间层的方式,对抑制覆层热裂无效。这与 A. Frenk 等的研究结果一致^[18]。

覆层材料由于要满足某些特殊的性能,如高的耐蚀性、耐磨性、自润滑性等,其塑性往往较差,且对其成分的调整空间有限。根据梯度复合材料的理论,采用覆层粘接材料作为中间层,可以降低基材与覆层成分、组织的差异,从而减小内应力,控制覆层热裂倾向。因此采用高塑性的中间层,提供柱状晶组织的生长空间,并通过中间层的塑性变形来松弛覆层的拉应力,可以降低覆层的热裂倾向。但是最终作用效果与塑性中间层材料的选择以及设置方式密切相关^[17,18]。

2.3.3 熔覆工艺优化

影响覆层性能和形状的激光工艺参数主要有激光功率(P)、扫描速度(V)、光斑尺寸(D)与光斑面积(S),为了方便讨论,引入组合公式:

$$\text{功率密度 } E^{[19]}: E = \frac{P}{S} \quad (1)$$

$$\text{比能量密度 } \rho^{[19,20]}: \rho = \frac{P}{D \cdot V} \quad (2)$$

$$\text{线能量 } \gamma^{[21]}: \gamma = \frac{P}{V} \quad (3)$$

功率密度 E 与熔池对流强度及其深度方向的温度梯度相关;比能密度 ρ 与覆层的润湿性相关,并影响熔覆层的形状特征;而线能量 γ 影响底材的熔化量。

在激光熔覆高温自润滑覆层的试验过程中,提高输入的比能量,覆层出现裂纹等缺陷的几率减小。这可能是由于比能量的提高,一方面改善了覆层的润湿性,另一方面降低了覆层的冷却速度;但是这样对结晶组织形态不利,使晶粒变粗大;而且使覆层的稀释率加大,硬度降低^[22]。

为减少轻质氟化物的上浮,需要降低熔池的对流强度,宜采用较小的功率密度及线能量。由于扫描速度越高,柱状晶的方向性越明显,结晶裂纹倾向变大;所以应适当降低激光功率。

尽管采用较低的扫描速度对降低热裂倾向是有效的,但是会使输入基材的热量增多,基材产生热变形;同时使前边已凝固的覆层出现“自退火”现象,导致覆层软化,降低覆层的磨损性能。因此对于不同的覆层体系,需要通过试验来优化工艺参数,确定合适的光斑尺寸、功率密度和扫描速度。

2.3.4 调整应力状态

熔覆过程中,预热、缓冷可以有效的降低温度梯度,从而降低热裂倾向。但是高温预热(600~700℃)会导致覆层耐磨性及耐蚀性能的降低^[23]。

对于不同的覆层体系,采取有效的措施,可以消除覆层的热裂纹,但是覆层的内应力是不会完全消失的,因此,还要采取相应的后处理措施,防止冷裂纹的出现。

3 结论

(1) 激光熔覆高温自润滑覆层产生裂纹的主要原因在于覆层拉应力及柱状晶区内低熔点润

滑相的存在。

(2) 从两个方面采取措施抑制裂纹倾向,一方面在保证覆层功能的前提下,优化复合粉末组分,抑制柱状枝晶的长大,改变覆层的组织结构,提高覆层的韧性;另一方面设法降低热应力作用,控制覆层的裂纹倾向。而不同的措施对不同方面的影响又是相互关联的。

(3) 针对熔覆高温自润滑覆层裂纹的分析及提出的一些抑制裂纹的方法,是在试验研究的基础上得出的,在理论研究及数值模拟等方面尚需开展进一步的工作。

参考文献

- [1] 应丽霞,王黎钦,古乐,等. 激光重熔等离子喷涂自润滑复合覆层研究[J]. 光电子. 激光, 2005, 16(1): 105-109.
- [2] Wu P, Zhou C Z, Tang X N. Microstructural characterization and wear behavior of laser clad nickel-based and tungsten carbide composite coatings[J]. Surf. Coat. Technol. 2003, 166: 84-88.
- [3] Chiu K Y, Cheng F T, Man H C. Corrosion behavior of AISI 316L stainless steel surface modified with NiTi[J]. Surf. Coat. Technol. 2006, 200: 6054-6061.
- [4] Wang A H, Zhang X L, Zhang X F, et al. Mater. Sci. Eng. A. (2007), In Press, Corrected Proof.
- [5] Xu J, Liu W J, Zhong M L. Surf. Coat. Technol. 2006(200): 4227-4232.
- [6] Jeng M C, Song Y L. Wear behaviour of solid lubricants Ag and BaF₂-CaF₂ obtained by laser surface cladding[J]. Surf. Coat. Technol. 1993, 57(2/3): 145-150.
- [7] 钟敏霖,刘文今. Stellite 和 NiCrSiB 合金激光送粉熔覆裂纹倾向的比较研究[J]. 中国激光, 2002, A29(11): 1031-1036.
- [8] Zhou F, Zeng X Y, Hu Q W, et al. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization[J]. Appl. Surf. Sci. 2008, 10, 1016/j.apsusc.2008.04.003.
- [9] 崔忠圻. 金属学与热处理[M]. 北京:机械工业出版社, 2007: 54.
- [10] 方洪渊. 焊接结构学[M]. 北京:机械工业出版社, 2008: 49.
- [11] 刘会杰. 焊接冶金与焊接性[M]. 北京:机械工业出版社, 2007: 138.
- [12] Kadolkar P B, Watkins T R, Hosson De J T M, et

- al. State of residual stress in laser-deposited ceramic composite coatings on aluminum alloys [J]. Acta Mater. 2007, 55 (4): 1203-1214.
- [13] 吴新伟, 曾晓雁, 朱蓓蒂, 等. 镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆开裂性的研究 [J]. 中国激光, 1997, A24 (6): 570-575.
- [14] 钟敏霖, 刘文今. Stellite 和 NiCrSiB 合金激光送粉熔覆裂纹倾向的比较研究 [J]. 中国激光, 2002, A29 (11): 1031-1036.
- [15] 胡木林, 谢长生, 王爱华. 激光熔覆材料相容性的研究进展 [J]. 金属热处理, 2001, 1: 1-8.
- [16] Song L, Echigoya J, Zhu P D, et al. Effects of Co on the cracking susceptibility and the microstructure of Fe-Cr-Ni laser-clad layer [J]. Surf. Coat. Technol. 2001, 138: 291-295.
- [17] A. Frenk, etc. Influence of an intermediate layer on the residual stress field in a laser clad [J]. Surf. Coat. Technol. 1991, 45: 435-441.
- [18] 许伯藩, 史华忠, 张细菊. 双层预涂覆对激光熔覆金属陶瓷覆层的影响 [J]. 中国激光, 1998, 25 (8): 763-767.
- [19] 阎毓禾. 高功率激光加工及其应用 [M]. 天津科学技术出版社, 1994, 99.
- [20] Toyserkani E. Laser cladding [C]. CRC press, 2004, 35.
- [21] 关振中. 激光加工工艺手册 [M]. 北京: 中国计量出版社, 2005, 281.
- [22] 石世宏. 激光熔覆工艺与粉末对覆层开裂行为的影响 [J]. 表面技术, 1998, 27 (4): 27-29.
- [23] Jendrzejewski R, Sliwinski G. Investigation of temperature and stress fields in laser clad coatings [J]. Appl. Surf. Sci. 2007, 254: 921-925.

作者地址: 北京市 7220 信箱 4 分箱 100072
Tel: 135 2052 2523(张世堂)
E-mail: zst759402@sina.com

• 学术动态 •

第七届海峡两岸薄膜科学与技术研讨会通知

为促进海峡两岸薄膜材料研发与应用共同发展,促进两岸科技界与产业界的交流与沟通,经中国机械工程学会表面工程分会与台湾镀膜科技协会的多次协商并一致同意,每年在两岸轮流举办一次薄膜科学技术研讨会。自 2005 年起作为系列会议,已于 2005、2006、2007、2008、2009、2010 年分别在日月潭、西安、台北、厦门、台北科技大学、兰州举办了 6 届会议,第七届海峡两岸薄膜科学技术研讨会将于 2011 年 11 月 20~23 日在台湾屏东垦丁福华大饭店举行。

热忱欢迎海峡两岸薄膜材料研发及应用及学术单位代表积极参加。会议将邀请海峡两岸最高水平的薄膜科技研发学者及产业界的代表做专题演讲。敬请提供论文摘要及 PPT 报告(可为简体中文或英文),会议交流语言为中文。中国机械工程学会表面工程分会将组团于 2011 年 11 月赴台参会,因人数有限及需提前准备赴台手续,请及早报名。详见中国机械工程学会表面工程分会网站。

全国镀膜与表面精饰低碳技术论坛

为推动我国表面处理行业技术不断升级,推广先进低碳表面处理工艺技术及典型节能减排技术。中国机械工程学会表面工程分会拟借中国机械工程学会年会召开之际,于 2011 年 11 月 8~10 日在武汉市葛洲坝大酒店召开“全国镀膜与表面精饰低碳技术论坛”。

征文内容如下:①电镀、真空镀等表面精饰行业、技术发展方向;②国内外电镀、真空镀等表面精饰前沿技术;③电镀、真空镀、化学镀等及其前、后处理节能减排新技术、新工艺、新材料、新设备;④铝及铝合金阳极氧化、钢铁氧化(发黑)、磷化、金属着色、达克罗等节能减排新工艺;⑤分析测试新方法及其仪器、仪表;⑥三废治理与资源回收的新方法、新设备;⑦企业管理、技术质量管理先进经验等。收稿截止时间:2011 年 9 月 30 日。会议论文将以《材料保护》(增刊)出版。纸质稿件请用 A4 纸打印寄至中国机械工程学会表面工程分会秘书处。

投稿邮箱: chinaplating@yahoo. cn; 联系人: 范宏义 电话: 027-83617083;

联系地址: 武汉市汉口宝丰二路 126 号(430030)

(王文宇 供稿)