

激光熔覆涂层缺陷的形成及防治

刘贵仲^{1,2}, 钟文华¹, 高原^{1,2}

(1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院, 桂林 541004;
2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室, 桂林 541004)

[摘要] 介绍了激光熔覆涂层主要存在的结构缺陷, 包括熔覆层稀释过度及形状失真、熔覆层与基体结合不牢、熔覆层存在气孔和微裂纹。着重从结晶学原理方面分析了各种缺陷的产生原因, 并提出了相应的解决办法, 为今后阻止激光熔覆涂层缺陷的产生指明了方向。

[关键词] 激光熔覆; 结构缺陷; 防治

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)05-0089-04

Formation and Resolving Method of the Structure Defect about Laser Cladding Coatings

LIU Gui-zhong^{1,2}, ZHONG Wen-hua¹, GAO Yuan^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology,
Guilin 541004, China; 2. Key Laboratory of Guangxi Information Material,
Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China)

[Abstract] The main structure defects of laser cladding coatings were introduced, including enormously diluted, shape distortion, the poor adhesive strength between coating layers, stomas and micro-cracks in the coatings. Emphasized on the analysis of the reasons for various defects from the facet of crystallography, and the relevant methods to reduce defects were put forward. This prevents the defects of laser cladding coatings for us point to clear direction.

[Key words] laser cladding; structure defect; prevention-treatment

激光熔覆是金属表面改性的重要手段之一, 近些年来, 随着各国人力、物力的不断投入, 熔覆技术得到了飞速发展。但激光熔覆是一个非常复杂的成形过程, 冷凝后的熔覆层难免出现一定的结构缺陷, 如存在裂纹或气孔、涂层与基体结合强度不够、涂层形状失真及涂层稀释严重等, 这些缺陷会严重影响涂层的性能, 并阻碍激光熔覆技术的工业推广。

文中针对激光熔覆涂层现有的主要结构缺陷, 从结晶学原理上分析了各种缺陷的产生原因, 为防止激光熔覆涂层缺陷的产生指明了方向。这对推动激光熔覆技术的工业化, 具有非常重要的意义。

1 激光熔覆涂层宏观缺陷形成与防治

1.1 熔覆层稀释过度

激光熔覆层的稀释是不可避免的, 为了获得冶金

层, 增强与基体的结合力, 就必须促使基体表面熔化, 基材的分子运动必然会造成涂层的稀释。但过度的稀释会影响涂层的力学性能, 因此在保证两者结合强度的同时, 应尽量降低基材对涂层的稀释。一般情况下, 稀释率控制在 8% 以内。稀释率 D 的计算公式为^[1]:

$$D = \frac{\rho_p(w_{X_{p+s}} - w_{X_p})}{\rho_s(w_{X_s} - w_{X_{p+2}}) + \rho_p(w_{X_{p+2}} - w_{X_p})}$$

式中: ρ_s 表示基材的密度; ρ_p 表示熔覆材料熔化情况下的密度; w_{X_p} 表示熔覆材料中 X 元素的质量分数; w_{X_s} 表示基材中 X 元素的质量分数; $w_{X_{p+s}}$ 表示涂层冶金层中 X 元素的质量分数。

选用合理的激光熔覆工艺, 可以减少基材对涂层的稀释, 如降低激光功率、加快扫描速度或增加送粉速度等。崔爱永等^[2]利用 CO₂ 激光熔覆技术对压气机叶片的损伤进行修复时发现, 优化激光熔覆工艺参数可以降低涂层稀释率, 当激光功率为 1.8 kW、扫描速

[收稿日期] 2012-04-28; **[修回日期]** 2012-05-10

[基金项目] 国家自然科学基金资助项目(51161006)

[作者简介] 刘贵仲(1974—), 男, 壮族, 广西人, 博士, 副教授, 主要研究方向为高熵合金、材料加工过程数值模拟及金属表面强化。

度为 6 mm/s 时,得到了良好的冶金结合,并且稀释率最小。

1.2 熔覆层形状失真

激光熔覆中,一般欲获得的是表面光洁、形状平整的激光熔覆层,但由于各种原因,往往事与愿违。涂层冷却后,熔道常常呈现上尖下宽的“三角形”形状,且边缘出现许多毛刺。产生这种缺陷的原因可以认为是:

1) 激光光斑直径过小。激光光斑直径非常小(如小于 0.5 mm)时,形成的熔池也很小,经激光束扫描过的合金粉末将很快熔化,但如果合金粉末汇聚率偏小,熔池中的粉末不能及时补充,熔池边缘凝固的熔料就会变小,这样将使熔道呈“三角形”形状。

2) 激光束能量密度分布不均。激光束能量如果分布不均匀,一般是光束中心部分能量最大,越偏离中心,激光能量越小,经过透镜聚焦后,此种差别更加明显。这样造成的结果是,光束中心部分的合金粉末首先熔化与凝固,但光束边缘部分,由于能量不足,会出现熔化不完全或根本不熔化现象,如此一来,熔池凝固后,合金颗粒将停留在熔道边缘形成毛刺。

要避免涂层形状失真,需优化激光熔覆工艺,如增大激光光斑直径、改变激光功率。华中科技大学熊征等人^[3]指出,改变激光功率和离焦量可以避免涂层形状失真。另外,针对激光束能量分布不均匀,可以改良光学元件。文献^[4]提及一种衍射光学元件,能使激光束边缘强度稍微高于光束中心强度,这种改变可以得到更加均匀的熔覆层,避免上述涂层形状的缺陷。

1.3 熔覆层与基体结合不牢

熔覆层与基体结合强度不足是不可忽视的问题,两者的结合强度直接关系着涂层的使用寿命。造成激光熔覆层与基体结合不牢的原因有很多:

1) 前期选材不合理。

2) 基体表面前处理不够。基体表面含有杂质或氧化严重时,会降低涂层与基体的结合力。这主要是因为基体表面含有杂质(如油脂)时,杂质在高能激光束的辐照下将发生热分解,分解后的残留物留在熔覆层与基体之间,影响两者的结合强度。

3) 激光比能量不足。当激光束能量过低,而激光扫描速度过高、预铺粉末层厚度过大或送粉速率过高时,合金粉末将得不到充分熔解,熔覆层内存在大量的未熔颗粒而影响了它与基体结合力。

4) 激光搭接率偏小。当对大面积构件进行激光熔覆时,如果相邻两条激光束相隔太远,易在相邻熔道衔接处出现孔洞,孔洞的存在会影响涂层与基体的结合强度。

要增强涂层与基体的结合强度,除了对基体做好

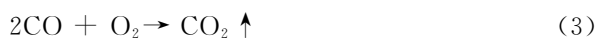
充分的前处理及选用合理的熔覆工艺外,最重要的是选择与基体导热系数、热膨胀系数相近的熔覆材料。特别是选择陶瓷粉末进行激光熔覆时,由于陶瓷与金属的匹配性极差,涂层与基体的结合强度不高,此时可以考虑在陶瓷粉末中加入一些与基体润湿性很好的金属颗粒来改善涂层材料的润湿性。

2 激光熔覆涂层微观缺陷形成与防治

2.1 涂层存在气孔

激光熔覆成形特点决定熔覆层气孔的出现是不可避免的。气孔的存在不仅影响了涂层的平均硬度,而且会降低构件的耐腐蚀性能,最终缩短工件的使用寿命。气孔的形成一般认为有两个原因^[5]:

1) 当熔覆合金粉末受潮、发生氧化或含有杂质时,激光束辐照下将产生气体,而熔池冷凝速度很快,来不及逸出的气体被保留在涂层中,就形成气孔。还有一类气体来源于合金材料自身的化学反应,如激光熔覆 Ni60-WC 时,WC 在高温易被烧损,产生 CO 或 CO₂ 气体,反应公式如下^[6]:



2) 激光熔覆的保护气体流量过大,保护气体将被卷入到熔池当中,由于熔池体积很小,冷凝速度很快,气体来不及排出而留在冷凝的熔池中,形成气孔。

阻止熔覆层气孔的产生应主要从以下几方面考虑:1) 尽量选择难以氧化的粉末材料,在不影响性能的情况下,可在粉末内添加少量防氧化成分;2) 保证熔覆材料的清洁,熔覆前将粉末进行充分烘烤,如气体产生于材料自身的化学反应,则可加入适量的排气剂,优化材料体系;3) 调节保护气的流量,防止保护气过量而混入熔池内。

2.2 激光熔覆层微裂纹

裂纹缺陷是激光熔覆技术中最棘手的问题,它严重影响了该技术在工业生产中的应用。造成微裂纹的原因很多,总的来说,裂纹是熔覆层结构缺陷和残余应力共同作用的结果。根据来源,裂纹可分为以下几类:

1) 残余应力裂纹。激光熔覆是一个快速熔化与快速凝固的过程。在厚度方向上,熔覆层与基体间存在较大的温度梯度,热胀冷缩存在不同时性,再加上基体与熔覆层材料性能(如导热系数、热膨胀系数等)的差异,致使熔覆层和基体分界处存在很大的热应力。同时,熔覆层与基体因为材料比容差不一致,将形成不同的组织结构,而且组织的形成存在不同时性,这就会

使涂层各部分产生不均匀的变形,从而产生拉伸或压缩形成组织应力。热应力、组织应力等残余应力的存在就会引起熔覆层的开裂。缓解涂层残余应力的方法有很多,如在加工前给基体预热,可以缩小熔覆层与基体的温度梯度,降低热应力。另外,选择与基体比容差相近的材料作熔覆材料,可以降低涂层组织应力。

2) 夹杂缺陷裂纹。激光熔覆材料一般都有除气、造渣、除氧等性能,但反应速度都很快,熔池的存在时间非常短,这样脱氧、造渣成分不能及时地上浮而保留在熔覆层中成为夹杂物,夹杂物的存在会增加裂纹效应。要减少该类裂纹,可以优化激光熔覆工艺,如增加激光束能量、减小激光扫描速度,这样可延长熔池存在时间,杂质有足够时间上浮,从而减少熔覆层的夹杂物。如情况允许,还可以降低熔覆材料中 B、Si 等造渣成分的含量。

3) 组织偏聚裂纹。在合金粉末熔化和凝固的过程中常会出现组织偏聚,特别是在合金颗粒不均匀的情况下,偏聚更加严重,组织偏聚会引起组织应力的增大,裂纹将在组织偏聚处发生。为了提高涂层组织的均匀性,在配料时,可以适当延长研磨时间,降低粉末颗粒度。

4) 加工裂纹。对陶瓷粉末或复合粉末进行激光熔覆,涂层中常常保留着大量未熔的高硬度陶瓷颗粒(如 WC 颗粒)。由于未熔陶瓷颗粒耐磨性好而脆性大,磨削加工时,颗粒在高磨削力的情况下容易破碎形成裂纹,裂纹沿着晶粒晶界一直扩展到熔覆层表面,使工件报废。对陶瓷熔覆粉末或复合熔覆粉末涂层进行机械加工,未熔陶瓷颗粒的破碎难以避免,只有适当地调整熔覆材料成分,研发新型的替代材料。

涂层微裂纹的形成极为复杂,但其与自身的组织缺陷及残余应力密切相关。涂层组织缺陷是裂纹产生的内因,残余应力是裂纹产生的外因。裂纹严重影响了熔覆层的性能,应采用有效方法加以阻止,方法如下:

1) 在熔覆材料中添加一定量的抗裂纹成分。激光熔覆是材料快速熔化与凝固的过程,形成的涂层组织难免出现气孔、夹杂等缺陷,这些缺陷往往成了裂纹的起点,加大了涂层的开裂倾向。因此,如果不影响涂层原有性能的前提下,往熔覆合金粉末中加入一些可以消除涂层组织缺陷的物质,不仅能够防止涂层裂纹的产生,延长工件使用寿命,而且对材料综合性能的提高也有一定意义。前人的研究表明^[7],加入适量的稀土元素或其氧化物可以防止裂纹的产生,优化熔覆层性能。主要原因是,稀土元素可以提高熔体的流动性,降低熔池的表面张力;可与其它元素形成化合物,为熔体提供更多的晶核,增加形核率,细化晶粒,增大

涂层的强韧性;还可以起到脱氧造渣作用,降低涂层结构缺陷,减小应力集中。

2) 优化激光熔覆工艺。熔覆层裂纹的产生与熔覆工艺有很大的关系。当增大激光束能量和降低激光扫描速度时,熔池存在时间延长,熔液内的造渣成分有足够的上浮时间,能降低涂层的夹杂;激光束能量的增大或激光扫描速度降低还可以减小熔池温度梯度,减小热应力及基体对熔覆层的拉应力,降低开裂倾向。选材时尽量选细小、均匀的粉末,因为颗粒均匀的合金粉末可以防止熔覆层结构偏聚,缓解组织偏聚引起的组织应力。

3) 基体预热。在激光束快速扫过时,熔池与未熔基体存在较大的温度梯度。如将整个基体或基体表面加热到合适温度,再进行激光熔覆操作,将有助于降低两者间的温度梯度,缓解它们的热应力,防止工件使用过程中,涂层在外界因素的诱导下产生裂纹。另外,预热工件还可以减缓熔覆层的冷却速度,熔覆层冷却时基体的保温对抑制涂层冷裂纹的发生、缓解残余应力等有重要的作用。但基体温度的升高也会影响处理效果,如果基体温度过高、保温时间太长,涂层组织会变得更加粗大且硬度降低。

4) 激光熔覆层后处理。后处理是指为了缓解或消除涂层残余应力,改善性能,而进行退火、回火、时效处理等操作。李旭等^[8]在对 Fe-Cu 激光熔覆时,将涂层经 550 °C 时效 20 h 和 30 h,发现马氏体基体中析出了富铬碳化物相,并且沿 M_7C_3 相弥散分布着由马氏体中析出的 ϵ -Cu 颗粒,在 ϵ -Cu 颗粒附近分布有若干位错, ϵ -Cu 颗粒同时对位错起钉扎作用,从而阻止位错的移动。熔覆层在时效以后,具有较高的耐磨性能。

5) 缩小熔覆材料与基体热膨胀系数差距。熔覆材料与基体热膨胀系数的差别是引起涂层拉应力的主要原因。选材时,要尽量选择与基体热膨胀系数接近的合金粉末,此外,还可以在合金粉末中添加少量影响热膨胀系数的金属元素。张平等^[9]在 45CrNi 钢表面激光熔覆 NiCrBSi 合金熔覆层时,向合金粉末中添加 5.0%(质量分数)的 Mo 元素,Mo 降低了熔覆层的线膨胀系数,使得熔覆层的开裂敏感性减小。

除此之外,还可以利用数值模拟方法模拟激光熔覆过程中温度场和应力场的分布,预测应力集中部位,以优化成形工艺参数^[10]。

3 结语

激光熔覆技术近年来在工业、航空航天和生物医学等领域得到不同程度的应用,并已取得了显著的经

济效益和社会效益,但熔覆层出现的种种缺陷制约了该技术的使用。因此,采用合理的方法防治激光熔覆涂层组织缺陷势在必行,下一步的研究重点在于:从研究激光熔覆理论、涂层与基体的界面理论出发,探索各类缺陷的起因,并采取相应的措施;在加工前,借助计算机对熔覆过程进行数值模拟,为实际熔覆时工艺参数的调整和优化提供理论依据,进而提高效率,降低成本;加大新材料体系的研发力度,研制性能更加优越的熔覆材料;建立材料物理性能参数随温度变化以及材料相变区间的数据库,以便选择成形工艺参数。

尽管激光熔覆技术目前存在许多问题,但随着人们对其理论和工艺研究的进一步深化,必然会在工业中大规模应用,并产生深远的影响。

[参 考 文 献]

- [1] 陈刚,黎向锋,左敦稳,等. GH4033 基材相对稀释率的仿真研究[J]. 激光与光电子学进展,2011,48(1):1-5.
- [2] 崔爱永,胡芳友,张忠文,等. 钛合金表面激光熔覆修复技术[J]. 中国表面工程,2011,24(2):61-64.
- [3] 熊征,曾晓雁. 低阶模 CO₂ 激光熔覆层形貌和质量的控制[J]. 华中科技大学学报,2007,35(1):147-149.
- [4] 孙宽,姚继蔚,徐忠锦,等. 影响激光熔覆质量的主要因素[J]. 农业装备与车辆工程,2007(3):36-37.
- [5] 郭华锋,李志,熊永超,等. 激光熔覆成形 Ni 基合金层的缺陷分析及控制[J]. 金属铸锻焊技术,2008,37(19):126-129.
- [6] 李强,付涛,杨坤,等. 激光熔覆镍基碳化钨金属陶瓷气孔问题研究[J]. 激光杂志,2006,27(3):61-62.
- [7] 湛俊,肖雪军. 稀土 CeO₂ 对激光熔覆 WC-Co 镍基复合涂层组织形貌和性能的影响[J]. 表面技术,2011,40(6):29-31.
- [8] 李旭,周芳. Fe-Cu 激光熔覆涂层时效处理后的组织性能研究[J]. 热加工工艺,2010,39(14):86-88.
- [9] 张平,原津萍,孙磊,等. Mo 元素对 NiCrBSi 合金激光熔覆层开裂敏感性的影响[J]. 焊接学报,2009,30(2):68-70.
- [10] 王维,项坤,范鹏翔,等. 基于 UG 的激光熔覆送粉器实体建模与运动仿真[J]. 机械设计与制造,2012(4):108-110.

会议报道

“共创绿色重庆·表面处理新技术研讨会”圆满召开

2012年8月29日,“共创绿色重庆·表面处理新技术研讨会”在重庆万友康年大酒店圆满召开。来自重庆长安汽车股份有限公司、成都宁江山川机械责任有限公司、重庆科发表面处理有限责任公司等近一百家电镀及相关企业共一百二十多位企业高管、专家等出席参加了研讨会。研讨会由广东高力集团、哈尔滨工业大学·李宁课题组共同主办,由重庆市电镀行业协会、重庆阳翔商贸有限公司协助举办。

研讨会向与会广大同行分别就广东高力集团近年来在无氰镀锌及三价铬钝化工艺、无氰铜锡合金电镀工艺、环保型高磷、中磷、低磷、超低磷化学镀镍工艺、三价铬电镀工艺、塑料电镀工艺、硬铬电镀工艺等多个工艺的优化和创新成果进行了分享和交流。研讨会由广东高力集团表面技术研究所所长谢金平总工程师和哈尔滨工业大学李宁课题组博士生导师李宁教授主讲。两位专家分别对表面处理行业的新技术、新动态和发展趋势与参会人员进行了深入探讨和零距离交流。会上,李教授就哈尔滨工业大学与广东高力集团目前双方正在展开紧密合作的研究课题之一“新型环保化学镀镍工艺”进行了深入而浅出的介绍。

哈尔滨工业大学是广东高力集团产学研紧密合作伙伴之一,双方在高力集团总部共同建立了新型电子化学品联合研究开发中心,致力于高速连续电镀、化学镀镍、电子电镀技术及相关化学品等主要方向的研究。近年来,除哈尔滨工业大学以外,广东高力集团还与中国科学院广州化学研究所、华南理工大学、中山大学、等多个科研机构展开了产学研深度合作,在表面处理领域取得了不断的创新研发成果。

本次研讨会的召开,主办方旨在将在表面处理领域的最新研发成果与广大同行分享,并作为抛砖引玉的平台,与广大同行展开更广泛与深入的交流与合作,为广大同行提供表面处理新工艺、新产品的创新研发服。

(通讯员:邹艳卉)

