

# 激光熔凝镍基热喷涂层残余应力的 X 射线衍射分析

朱允明 张人佶 窦建清 梁绵长  
(清华大学机械工程系, 北京 100084)

**提要** 本文用 X 射线衍射法研究了 45 号钢基体上镍基热喷涂层经激光熔凝处理后的残余应力。

**关键词** 激光熔凝, 镍基热喷涂层, 残余应力, X 射线

## Residual stress analysis for Ni-base thermal sprayed coatings with laser melting and consolidation

ZHU Yunming, ZHANG Reji, DOU Jianqing, LIANG Mianchang

(Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Residual stress analysis has been investigated for Ni-base thermal sprayed coatings with laser melting and consolidation (LMC) processing by means of X-ray diffraction (XRD) method.

**Key words** laser melting and consolidation, Ni-based thermal sprayed coating, residual stress, X-ray diffraction

## 1 前 言

残余应力的测定有多种方法。X 射线衍射法具有对表面应力敏感、不破坏涂层表面、测量简便及精确度较高等优点<sup>[1]</sup>。很多作者利用 X 射线衍射法测定了表面涂层中的残余应力<sup>[2,3]</sup>。本文利用这一方法,测定了不同镍基涂层在不同激光熔凝处理工艺下的残余应力,讨论了涂层成分、厚度及激光处理工艺参数的改变对于残余应力大小的影响,从而为选择最佳工艺参数提供了依据。

## 2 测试方法

根据 X 射线衍射原理,并假设沿垂直于薄涂层表面的应变  $\varepsilon_z$  及应力  $\sigma_z$  均可忽略,则沿  $(\phi, \psi)$  方向的应变为(图 1)<sup>[4]</sup>

$$\varepsilon_r = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_x + \sigma_y) \quad (1)$$

式中,  $\nu$  为泊松比,  $E$  为杨氏模量, 沿  $\phi$  方向的应力为

$$\sigma_\phi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \frac{\partial (2\theta_{\phi\psi})}{\partial (\sin^2 \psi)} \quad (2)$$

式中,  $\theta_0$  为被测物相在无应力状态下的衍射角,  $\theta_{\phi\psi}$  为  $(\phi, \psi)$  方向相应的衍射角。当试样的反射晶面和 X 射线的入射波长  $\lambda$  固定时,  $\theta_0$  可求出, 则

$$K = -\frac{E}{2(1+\nu)} \operatorname{ctg} \theta_0 \frac{\pi}{180} \quad (3)$$

为定值, 称为应力常数。当给出材料常数  $E$  和  $\nu$  后,  $K$  值即可确定。上面的公式适用于连续、均匀

和各向同性弹性晶体材料。对于激光熔凝处理的镍基热喷涂层, 实际测量表明熔凝层的衍射峰随不同  $\psi$  角的变化较小, 基本上满足上述条件。本文采用多点测量, 利用最小二乘法拟合得到  $2\theta_{\phi\psi}$  与  $\sin^2 \psi$  之间的斜率  $M = \partial (2\theta_{\phi\psi}) / \partial \sin^2 \psi$ , 再由 (2) 式求出残余应力  $\sigma_\phi$ 。

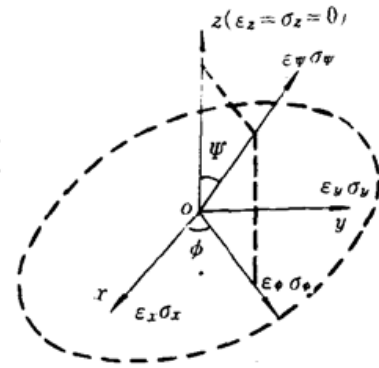


Fig. 1 Stress and strain system in coating

### 3 试验与结果

#### 3.1 试样

试件基材为 45 号钢, 热喷涂粉末为镍基合金 Metco Ni45A 和 Ni25 两种, 名义化学成分及熔点见表 1, 粒度为 140~320 目, 采用氧-乙炔火焰喷涂。涂层厚度为 0.4 mm, 涂层密度为 6.3 g/cm<sup>3</sup>。激光熔凝处理采用 2 kW 横流 CO<sub>2</sub> 连续波激光器, 激光波长为 10.6 μm, 最大输出功率为 2 kW。处理时所用功率通常为 1.8 kW。

Table 1 Chemical compositions and melting points of alloy powders of Ni-base coatings

Coating	Chemical composition (wt%)						Melting Point (C)
	C	Cr	B	Si	Fe	Ni	
Ni25	<0.2	5~10	1.0~2.5	2.0~3.5	<4	80~88	1050~1120
Ni45A	0.3~0.6	11~15	2.0~3.0	3.0~4.5	<5	72~78	970~1070

试样经过激光熔凝处理后, 表面形貌发生了很大变化。从图 2 (a) Ni45A 热喷涂层的扫描电镜照片可见, 其表面粗糙, 且有大量孔隙存在。图 2 (b) 为热喷涂层经激光熔凝处理 (功率 1.8 kW、速度 240 mm/min、光斑 4 mm) 后的光学显微镜照片, 可见处理区表面平整光洁。图 2 (c) 为激光处理涂层横截面的高倍扫描电镜照片, 横截面抛光后经多元酸 (HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> : 冰醋酸 = 30 : 10 : 10 : 50) 腐蚀。它显示了处理后致密和细化的显微组织。表 2 为图中 A, B 两点的成分值 (由 X 射线能谱仪得到), 从中可见涂层中的 Fe 含量大大超过原来的含量, 且 Cr 元素在晶界处富集。图 2 (d) 为激光处理涂层及部分基体的横截面金相照片 (亦经多元酸腐蚀)。由图可见: (1) 激光辐照中心区域为等轴状细晶区, 其外侧为较细小的沿径向的柱状晶区, 最外面为较粗大的柱状晶区; (2) 涂层与基体交界处形成过渡层, 此层中的晶粒较为细小。X 射线能谱仪成分分析表明此层的成分也与涂层和基体不同。

Table 2 Comparison of compositions in A and B in Fig. 2 (c)

	Ni	Cr	Fe	Si
A	60.12	16.50	18.47	4.91
B	72.63	5.17	15.90	6.30

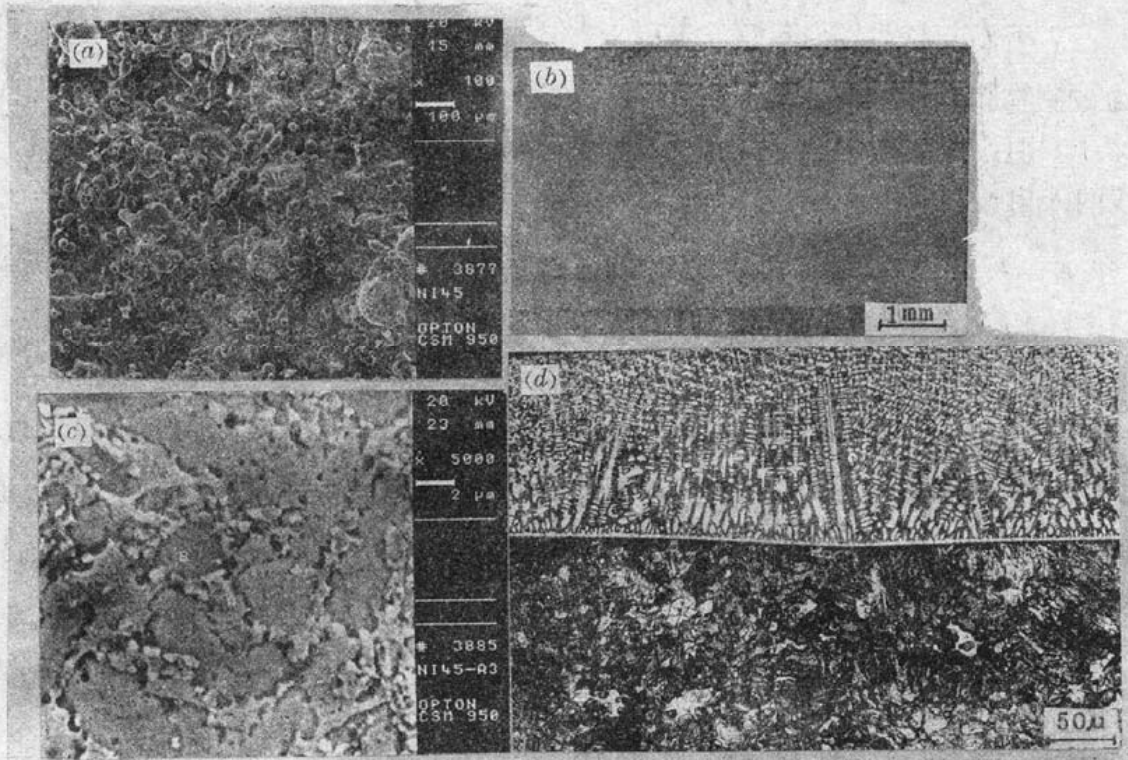


Fig. 2 Observation of laser treated coating

- (a) SEM micrograph of Ni45A thermal sprayed coating;  
 (b) Optical micrograph of Ni45A after laser processing;  
 (c) Cross-section SEM micrograph of Ni45A after laser processing;  
 (d) Cross-section optical micrograph of Ni45A and substrate after processing

采用标准参数(涂层厚度 0.4 mm、功率 1.8 kW、速度 3.0 mm/s、光斑 4.0 mm、重迭系数  $Q$  0.25)对涂层进行激光熔凝处理,再经 640 °C 退火 1 小时消除应力,对此试样利用 D/max IV A X 射线衍射仪分析得到涂层的主要组成相(表 3)。由表 3 可见,两种涂层的基相均是  $\gamma$ -Ni, Ni25 中两个附加相是  $\text{Ni}_3\text{B}$  和  $\sigma$ -(Fe,Cr), Ni45A 中两个附加相是  $\text{Fe}_2\text{B}$  和  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ 。

Table 3 Structural phases in the Ni-base thermal sprayed coating after laser processing and their characteristic parameters

Coating	Main structural phases	Young's moduls $E$ ( $\times 10^{11}$ N/m <sup>2</sup> )	Poisson ratio		
			$\nu$	$\sigma_{0.2}$	$\sigma_b$
Ni25	$\gamma$ -Ni, $\text{Ni}_3\text{B}$ , $\sigma$ -(Fe,Cr)	1.97	0.32	34.7	75.0
Ni45A	$\gamma$ -Ni, $\text{Fe}_2\text{B}$ , $\text{Fe}_7\text{C}_3$	1.73	0.31	34.7	85.4

在万能试验机上按 GB-6397-86 规范进行拉伸试验,得到的涂层性能参数亦见表 3。拉伸试样的制备方法为:先在钢基体上喷涂约 1 mm 涂层并进行激光熔凝处理。将涂层和基体加工成图 3 所示尺寸,再经切割、磨光到 0.4 mm 厚,并在其双面贴电阻应变片(各沿拉伸方向及垂直方向,见图 3)。采用外接温度补偿片法测量。除抗拉强度  $\sigma_b$  外,表 3 中同时列出变形为 0.2% 时的强度  $\sigma_{0.2}$ ,它可以表征涂层的屈服性能。

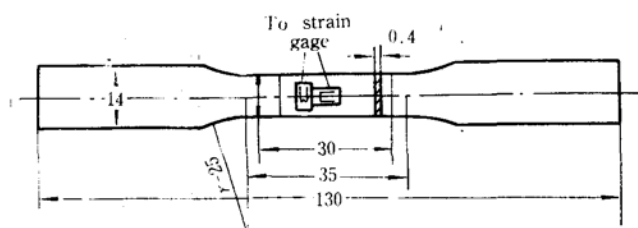


Fig. 3 Scheme of coating specimen for tensile test

### 3.2 熔凝层的残余应力

用 X 射线衍射法测量熔凝层的残余应力时采用 Cr 靶  $K\beta$  线 ( $\lambda = 0.2085 \text{ nm}$ ), 以基相  $\gamma$ -Ni 的 (311) 晶面为测量晶面,  $\theta_0 = 78^\circ 53'$ , 由此计算出应力常数  $K_{45A} = -2.264 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ ,  $K_{25} = -2.560 \times 10^8 \text{ N/m}^2$ 。测量时 X 射线束斑均对准每道激光束的中心区域。

通过成批试样的应力分析表明, Ni45A 涂层易处于压应力状态, 而 Ni25 涂层易处于拉应力状态, 这与扫描电镜观测到 Ni25 涂层中有较多的微裂纹是一致的。若改变涂层厚度  $t$ , 激光器扫描速度  $v$ , 激光束光斑直径  $D$ , 光斑重迭系数  $Q$  (设两道激光束之间的重迭区尺寸为  $D_b$ , 则  $Q = D_b/D$ ), 工件预热温度  $T$ , 等参数, 并分别测量激光熔凝处理后的残余应力值, 则可为确定最佳参数提供依据。试验时通过改变某一参数, 固定其它参数, 得到残余应力随这一参数的变化关系。图 4 为不同参数与残余应力的变化关系, 其中  $\sigma_x$  为沿激光束扫描方向的残余应力值,  $\sigma_y$  为垂直于扫描方向的残余应力值。

#### 3.2.1 不同厚度熔凝层的表面残余应力状态

图 4 (a) 是熔凝层表面应力状态随涂层厚度  $t$  的变化; 图 4 (b) 是 2.0 mm 厚涂层熔凝处理后, 残余应力沿涂层深度方向  $z$  的分布。试验时激光器的输出功率  $P$  为 1.8 kW, 扫描速度  $v$  为 3.0 mm/s, 光斑直径  $D$  为 4.0 mm, 重迭系数  $Q$  为 0.25, 工件未作预热处理。测量  $z$  方向的残余应力采用测点逐层电解腐蚀法, 测量各新生表面的残余应力。测点直径为 3~4 mm, 电解腐蚀液为饱和食盐水, 腐蚀电流为 1.0 A, 每次腐蚀深度为 0.4 mm。待测点周围区域采用塑料膜保护, 涂层未受腐蚀亦不发生变形, 因此无应力释放。由图 4 (a) 和 (b) 可见: (a) Ni45A 涂层厚度为 0.4 mm, Ni25 涂层厚度为 0.5 mm 时表面残余应力值为最小; (b) Ni25 涂层中残余应力 (拉应力) 沿着厚度 ( $z$ ) 方向逐渐增大; Ni45A 涂层中残余应力由表面处的压应力逐渐变为拉应力, 随后拉应力逐渐增大。在所测量的范围内 ( $z = 0 \sim 0.8 \text{ mm}$ ), 残余应力始终随  $z$  增加。

#### 3.2.2 激光束能量对表面残余应力状态的影响

当激光束输出功率确定时 ( $P = 1.8 \text{ kW}$ ), 决定单位面积耦合能量大小的工艺参数为激光束扫描速度  $v$ , 光斑直径  $D$  以及重迭系数  $Q$ 。图 4 (c) ~ (e) 测量了这些参数变化时表面残余应力的变化。涂层厚度  $t$  均为 0.4 mm。  $v, D, Q$  三个参数的标准值为:  $v = 3.0 \text{ mm/s}$ ,  $D = 4.0 \text{ mm}$ ,  $Q = 0.25$ 。上述各图均为保持两个参数为标准值, 改变另一参数时所得。试验工件均未作预热处理。由图 4 (c) ~ (e) 可见: (a) 随着激光束扫描速度  $v$  的增加, 最初残余应力增大, 在 6~8 mm/s 时达最大值, 然后残余应力逐渐减小。这是由于  $v$  增大时单位面积涂层表面接收的能量减小, 涂层下方基体的熔化部分减小, 快速凝固时容易保持较大的残余应力。而当  $v$  超过一定数值时, 涂层本身也不能达到完全熔化, 这样在快速凝固时产生的残余应力便减小; (b) 两种涂层的表面残余应力均随着光斑直径  $D$  的增大而减小。这是由于在本文实验条件下, 虽然  $D$  大造

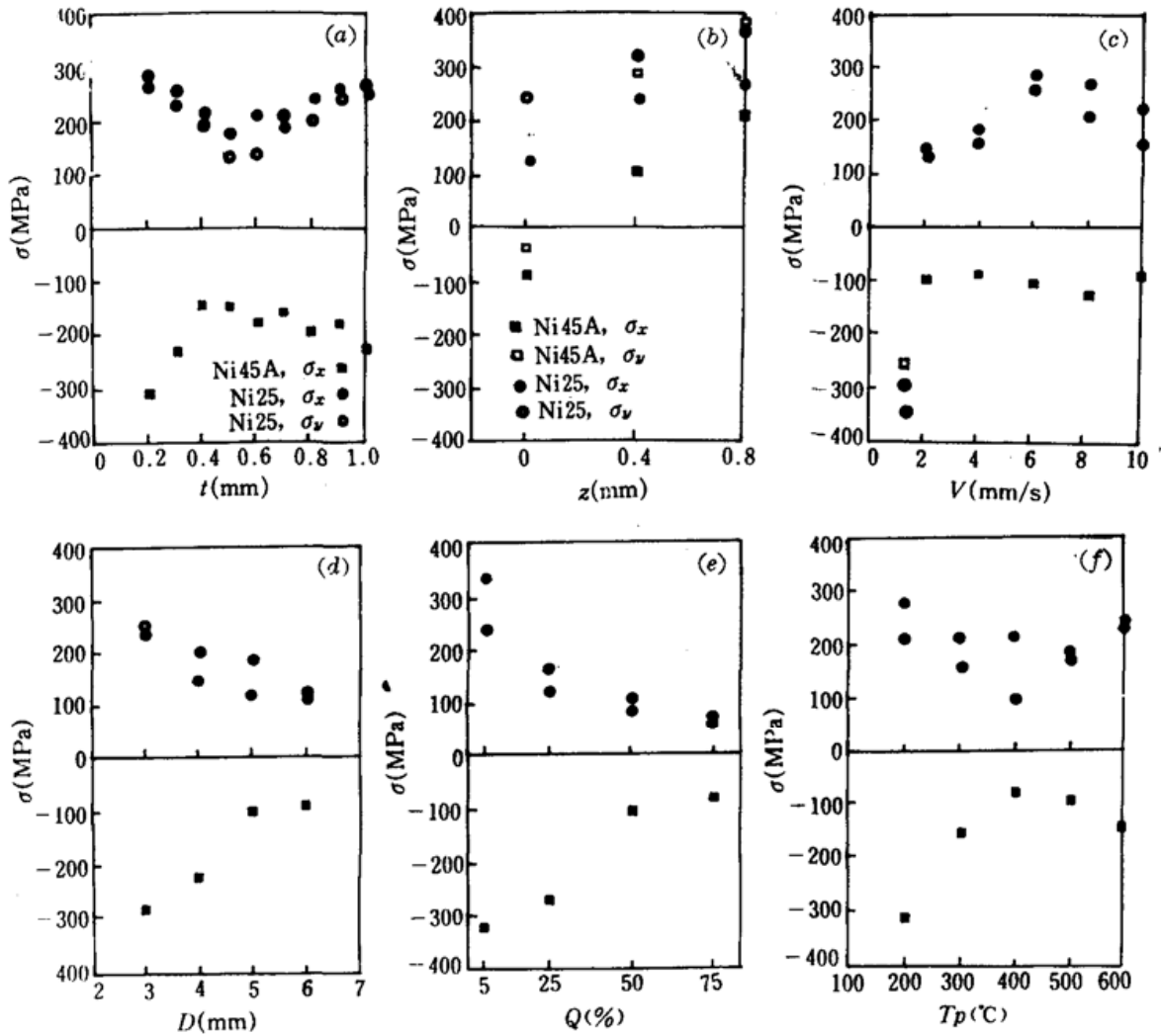


Fig. 4 Variation of residual stress  $\sigma$  with parameters

- (a) Variation of residual stress  $\sigma$  with coating thickness  $t$ ; (b) Variation of residual stress  $\sigma$  with coating depth  $z$ ;  
 (c) Variation of residual stress  $\sigma$  with scanning velocity  $v$ ; (d) Variation of residual stress  $\sigma$  with spot diameter  $D$  of laser beam;  
 (e) Variation of residual stress  $\sigma$  with overlapping coefficient  $Q$ ; (f) Variation of residual stress  $\sigma$  with preheating temperature  $T_p$ ,

成功率密度减小(输出功率  $P$  恒定),但是单位时间内有较大部分的基体参与变形过程,而基体具有较好的塑性,热循环过程中能吸收一定数量的残余应力,从而使涂层中残余应力减小;(c)在实际加工中相邻两道激光扫描区之间往往保持一定程度的重迭,涂层中的表面残余应力随着重迭系数  $Q$  的增大而减小。这是因为在重迭区涂层及其下方的部分基体相当经历了一次再结晶退火,晶粒进一步均匀细化,涂层中的残余应力部分得到释放。

### 3.2.3 预热对表面残余应力状态的影响

在激光熔凝处理过程中,由于涂层与基材间的温差极大,又加以两者热膨胀系数的差异,会产生较大的残余应力,对基材进行预热处理可以对激光熔凝处理涂层的表面残余应力状态产生很大影响。由图 4(f) 可见两种涂层试样在  $400 \sim 500^\circ\text{C}$  预热后,涂层的表面残余应力为最小。

## 4 讨 论

影响涂层表面残余应力测量精度的因素较多。虽然本文实验时试样尺寸足够大( $25 \times 20$

mm), 测定残余应力时光斑对准激光处理区的中央, 位移量调准到测角仪中心的  $25 \mu\text{m}$  之内, 力求避免实验因素引起的误差, 但是仍有下述原因会影响测量精度。首先是涂层表面的平整性和晶粒度。对于未经激光处理的热喷涂层, 由于表面为较粗糙的层叠状组织(图 2(a)), 并有较多的孔隙, 因而测出的残余应力数值十分分散。而激光处理后的涂层表面光洁度大为提高, 晶粒极大细化(图 2(b)), 对同一区域多次测量的相对误差不超过  $\pm 10\%$ 。其次, 为了得到比较准确的应力常数  $K$ , 本文测定了涂层的弹性模量  $E$  和泊松比  $\nu$ , 这样由同一实验条件下所得两种涂层的  $\sigma$  值准确度较高, 可以进行相互比较。但是严格地说,  $E$  和  $\nu$  这两种材料常数与所测晶面有一定关系, 且上面测定的  $E$  和  $\nu$  值又不是在无应力状态下测定的, 因此仍不够精确。第三, 根据选用衍射晶面应该具有足够的衍射强度, 与附加相的衍射峰应尽可能避免重迭, 衍射角度应较高(采用 Cr 靶  $K\beta$  线时,  $2\theta \sim 90^\circ$ ) 以及  $2\theta$  随  $\psi$  应有较大的变化范围等原则, 本文的两种涂层均选用  $\gamma\text{-Ni}(311)$  面为衍射晶面。虽然两种涂层的基相  $\gamma\text{-Ni}$  实际为  $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$ , 且  $\gamma$  相中 Fe 含量不同它们的  $\gamma\text{-Ni}(311)$  面为衍射晶面。虽然两种涂层的基相  $\gamma\text{-Ni}$  实际上为  $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$ , 且  $\gamma$  相中 Fe 含量不同时它们的  $\gamma\text{-Ni}(311)$  峰的  $2\theta$  值略有不同, 但测得的  $\sigma$  仍可以进行比较。最后, 本文采用  $\sin^2 \psi$  法是基于  $2\theta \sim \sin^2 \psi$  间满足线性关系的假设。当采用几个入射角进行测定时, 用最小二乘法拟合得出直线关系, 其相关系数  $r \simeq 0.95$ , 这表明  $2\theta \sim \sin^2 \psi$  间与直线关系有一定偏离, 从而带来测量误差。由图 4(b) 所见在 X 射线的透入深度内存在正的应力梯度(即  $\partial \sigma_x / \partial z_0 > 0$ ) 亦表明  $2\theta \sim \sin^2 \psi$  间与直线关系有所偏离, 会对测量带来系统误差。其它如角度测量误差等也对残余应力测定会有影响。但这些误差并不影响对残余应力变化趋势的认识, 从实验所测不同处理条件下的表面残余应力值, 仍将有助于确定最佳处理工艺参数。

对清华大学周昌炽、卢达荣、唐西南、丁连珍等同志在试验中给予的大力帮助致以谢忱。

### 参 考 文 献

- 1 赵伯麟, 肖序刚, 金属物理研究方法(之一), 冶金工业出版社, 北京, 1985, 196
- 2 Zhang, H., Gu, C., A Study on Residual Stress of  $\text{ZrO} + \text{MgO}$  Plasma Sprayed Coatings, in Proc. 1st Plasma-Technik-Symposium, 1988, 1: 277
- 3 Вцнокуров В. А., Григорьяни А. Г. Теория Сварочных Деформаций, Машиностроение, 1984: 274
- 4 Найдя, М., 等离子体喷涂硅酸锆涂层的激光处理, 第十一届国际热喷涂会议论文集, 国际热喷涂会议论文集编译组编, p. 202