

镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆层 开裂性的研究*

吴新伟 曾晓雁 朱蓓蒂 陶曾毅 崔 昆

(华中理工大学材料科学与工程系 武汉 430074)

提要 利用 2kW CO₂激光器在 A3 钢板上进行 Ni 基 WC 金属陶瓷的激光熔覆试验,研究了在不同工艺条件及碳化钨含量下熔覆层的开裂性能。结果表明,碳化钨金属陶瓷激光熔覆层中碳化钨本身成了裂纹产生与扩展的薄弱环节,但碳化钨含量较高时熔覆层裂纹率反而降低。试验结果还显示,不同碳化钨含量下,熔覆层的宏观裂纹数目随激光扫描速度的变化规律不同。

关键词 激光熔覆,金属陶瓷,开裂性

1 引 言

激光熔覆金属陶瓷技术是采用激光束在普通金属材料表面熔覆一层硬度高、热稳定性好、与基材结合牢固的金属陶瓷工艺。它成功地将金属的延性、高强度和陶瓷相的高熔点、较好的化学稳定性、高硬度等性能结合起来,构成一种新的复合材料。将其应用于工、模具等易磨损部位,可以大幅度地延长其使用寿命,提高劳动生产率。

激光熔覆中最棘手的问题是熔覆层的开裂和基体的变形,因而拉长了由试验到生产的距离,并在很大程度上限制了这一技术的应用范围。对于自熔合金激光熔覆的开裂问题,国内外学者已进行了大量研究,并取得了一些成果^[1,2]。而对于金属陶瓷复合涂层的激光熔覆而言,由于硬质陶瓷相的加入,其影响因素变得更为复杂,裂纹率也大大增加。而这方面的工作国内外还研究较少,对裂纹的成因缺乏深入分析。

本文着重研究了不同碳化钨含量下金属陶瓷激光熔覆涂层裂纹率随激光工艺的变化规律,并从金属陶瓷熔覆层中残余应力大小及分布、粘结金属韧性以及激光熔池中的对流等三个方面对试验结果进行了分析。

2 试验方法

2.1 试验装置

本试验在 2 kW CO₂ 激光器及微机控制的多用机床上进行。试验过程中保持激光器输出功率为 2 kW,光斑直径为 6 mm,激光与试样相对运行速度控制在 3 ~ 11 mm · s⁻¹。

* 武汉市晨光科技基金及华中理工大学国家模具重点实验室开放基金资助项目。

2.2 熔覆材料

金属陶瓷中选用 Ni 基自熔合金 Ni-02 作为粘结金属, 其成分为(wt-%): C 0.3 ~ 0.5; B 2.0 ~ 3.0; Si 3.5 ~ 5.5; Cr 11 ~ 15; Fe 10; 其余为 Ni。硬质陶瓷相为 $< 100 \mu\text{m}$ 的铸造 WC。基体材料为 $100 \times 50 \times 5$ (mm) 的正火态 A3 钢板。

试验过程中, 先将镍基自熔合金与一定含量的 WC 粉末混合均匀后加入自制的有机粘结剂, 调成料浆, 预涂覆于 A3 钢试样上, 覆层厚度为 2 mm, 采用单道扫描方式进行激光熔覆。

2.3 裂纹显示与评判

激光熔覆过程中, 将 A3 钢试样置于一 $400 \times 200 \times 80$ (mm) 的大型钢块上, 并使之接触良好, 以提高其散热速度, 模仿大型工件的激光熔覆加工, 加大裂纹产生几率, 方便熔覆开裂性的研究。

采用渗透法检测激光熔覆层裂纹, 其原理是利用显像剂对渗透剂的吸附显示裂纹分布。以单道扫描时单位长度(100 mm) 上的裂纹数目作为评定熔覆层抗裂性的标准。熔覆层的显微裂纹则是通过金相检查熔覆层截面裂纹的数目及长度。

3 试验结果及讨论

3.1 金属陶瓷激光熔覆层的显微裂纹

与自熔合金的激光熔覆涂层类似, 金属陶瓷激光熔覆涂层中微裂纹一般起源于熔覆层表面、熔覆层与基材结合界面及涂层中气孔位置。裂纹一般是沿着粘结金属的枝晶方向扩展, 扩展途中如果遇到碳化钨颗粒则穿过它(图 1(a)), 未发现绕过碳化钨颗粒扩展的裂纹。最后, 裂纹一般中止于粘结金属中。可见, 对于碳化钨金属陶瓷激光熔覆涂层的抗开裂性能而言, 碳化钨颗粒本身是一个薄弱环节。值得注意的是, 当碳化钨含量较高(本试验条件下当碳化钨含量达到 60 wt-%) 时, 也发现少量裂纹中止于碳化钨颗粒处(图 1(b)), 其原因将在 3.2 中讨论。

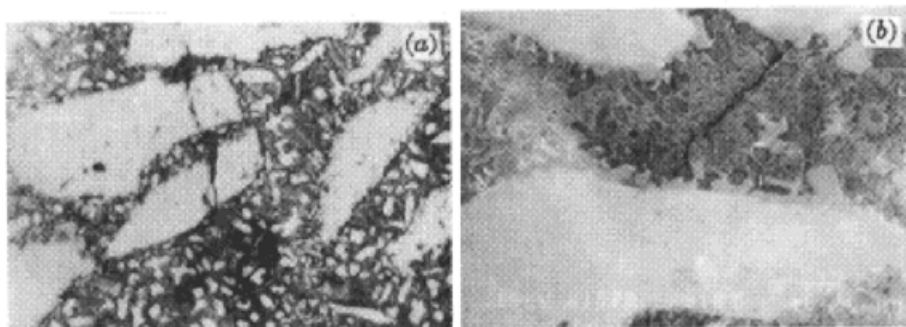


图 1 金属陶瓷激光熔覆层中的裂纹形貌

(a) 穿过碳化钨颗粒(25 wt-% WC); (b) 终止于碳化钨颗粒(60 wt-% WC)

Fig. 1 Crackings in the laser cladding ceramic-metal composite coating

(a) Cross WC particles (25 wt-% WC) (312 ×); (b) Stop at WC particles (60 wt-% WC) (1200 ×)

3.2 WC 含量及激光工艺对金属陶瓷激光熔覆层开裂性的影响

图 2 给出了不同 WC 含量下熔覆层裂纹率随扫描速度的变化规律。结果表明, 不同碳化钨含量下, 熔覆层的宏观裂纹数目随激光扫描速度的变化规律不同: 当碳化钨含量低于 45 wt-% 时, 宏观裂纹数目随扫描速度的升高而增加; 当碳化钨含量为 50 wt-% 时, 激光扫描速度对熔

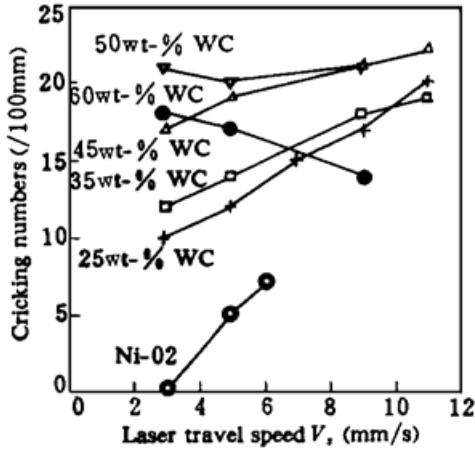


图 2 激光扫描速度对熔覆层裂纹率的影响
Fig. 2 Effect of laser traveling speed on the cracking numbers of coatings

覆宏观裂纹数目几乎没有影响;当碳化钨含量达到 60 wt-% 时,熔覆层宏观裂纹数目随激光扫描速度的增加而减少。由图 2 还可以看出,当碳化钨含量低于 50 wt-% 时,随着碳化钨含量的增加,熔覆层裂纹数目增加。但碳化钨含量继续增加,熔覆层裂纹数目反而减少。

这是由激光熔覆层中粘结金属韧性和涂层内残余应力大小及分布以及激光熔池中的对流大小所共同决定的。

3. 2. 1 粘结金属韧性

Ni 基 WC 复合粉末的激光熔覆加工过程中,由于 WC(包括 W_2C) 与粘结金属的交互作用,在粘结金属中形成了 $M_{23}C_6$ 等金属间化合物。这些碳化物的存在,一方面提高了粘结金属硬度及其与未熔碳化

物的结合强度^[3];另一方面也使粘结金属韧性有所降低,从而降低了其承受残余拉应力的能力。其它条件相同时,随着激光扫描速度的增加,覆层受热减小,从而使碳化钨的溶解量减小,提高了粘结金属的韧性。同样,随着复合粉末中碳化钨含量的增加,粘结金属韧性降低,其承受残余拉应力的能力相应降低。

3. 2. 2 残余应力大小及分布

由于金属陶瓷复合层与基体材料间热物理性能的差异,在激光加热及冷却过程中,不可避免地要产生较大的残余应力。Mcdonald 等人^[4] 采用下列公式计算由热膨胀系数和温度梯度的不同而产生的残余应力 ($\sigma_{\Delta T}$) 大小:

$$\sigma_{\Delta T} = \Delta T \cdot \Delta \alpha \cdot E / (1 - \mu)$$

胀系数差; E, μ 为金属陶瓷复合材料的弹性模量和泊松比。

由(1) 式可知,残余应力大小和涂层与基体间热膨胀系数差以及温度梯度大小成正比。

由于镍基自熔合金的膨胀系数较基体材料大得多(表 1), 因此对于自熔合金的激光熔覆而言,涂层中将存在较大的残余拉应力(图 3)。同时,随着激光扫描速度的增加,熔覆层中温度梯度增加,必然导致其残余应力增加。因此,随着扫描速度的增加,其裂纹率大大增加。

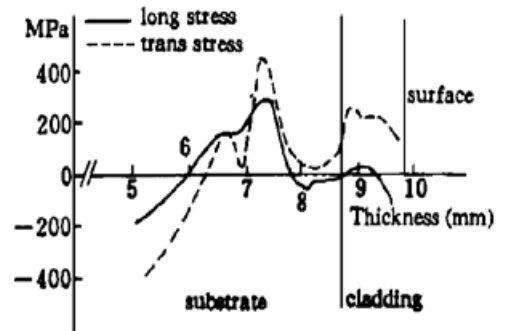


图 3 镍基自熔合金激光熔覆层中的残余应力场^[5]
Fig. 3 The residual stresses field of a Nickel base coating^[5]

表 1 基体和涂层材料的物理性能^[6- 9]

Table 1 Physical property of substrate and coatings material^[6- 9]

	$\rho (g/cm^3)$	$\alpha (\times 10^{-6} K^{-1})$	E (GPa)	μ
A 3	7. 8	11. 7 ~ 13. 9	200 ~ 220	0. 25 ~ 0. 33
WC + W_2C	16. 5	6. 5 ~ 7. 4	650 ~ 710	0. 19 ~ 0. 21
Ni-02	8. 0	13. 4 ~ 16. 8	200 ~ 240	0. 35 ~ 0. 42

而对于镍基碳化钨金属陶瓷复合粉末而言, 其膨胀系数可根据 *Kemer* 经验方程求得, 即

$$\alpha = (4G_r/K_r + 3) \sum \alpha_i V_i / (4G_r/K_i + 3)^{[10]} \quad (2)$$

其中 K_r, G_r 由混合定律计算:

$$K_r = \sum K_i V_i^{[11]} \quad (3)$$

$$G_r = \sum G_i V_i^{[11]} \quad (4)$$

$$G_i = E_i / 2(1 + \mu_i) \quad (5)$$

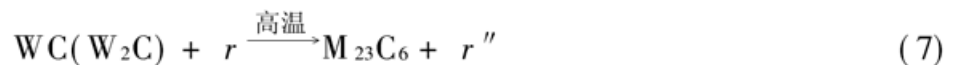
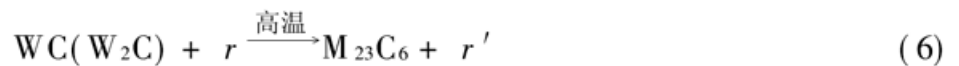
α 为材料中 i 组元的热膨胀系数; V_i 为材料中 i 组元的体积分数; G_i 为材料中 i 组元的剪切弹性模量; E_i 为材料中 i 组元的杨氏弹性模量; μ_i 为材料中 i 组元的泊松比; K_i 为材料中 i 组元的体积模量, $K_i = E_i / 3(1 - \mu_i)$ 。

由于碳化钨的热膨胀系数和泊松比都很小, 同时杨氏弹性模量又大, 因此, 随着复合粉末中碳化钨含量的增加, 熔覆层膨胀系数降低。计算结果表明, 当碳化钨含量达到 $V. 20$ (即 $35 \text{ wt}\%$) 时, 熔覆层的热膨胀系数和基体材料相当, 据(1)式可知, 此时熔覆层宏观热应力为零。碳化钨含量继续增加时, 熔覆层甚至会出现宏观压应力(由于碳化钨与镍基自熔合金间膨胀系数的差异, 熔覆层粘结金属中仍存在残余拉应力)。

在不同的碳化钨含量下, 残余应力与粘结金属韧性对熔覆层抗裂性能的影响程度是不同的: 当碳化钨含量较低($< 45 \text{ wt}\%$) 时, 由于整个熔覆层残余应力较大, 因此残余应力的作用将占主导地位。随着激光扫描速度的增加, 熔覆层裂纹率增加。当然, 粘结金属韧性也有影响。由图 2 可以看出, 随着碳化钨含量的增加, 熔覆层裂纹率随扫描速度的增加而增加的速率减小。当碳化钨含量增加到 $50 \text{ wt}\%$ 时, 随着激光扫描速度的改变, 残余应力与粘结金属韧性对熔覆层裂纹率的影响将基本趋于平衡, 熔覆层裂纹率基本不再发生变化。当碳化钨含量达到 $60 \text{ wt}\%$ 时, 由于熔覆层中宏观残余压应力较大, 因此粘结金属中的微观残余拉应力相应较小, 加之碳化钨在粘结金属中溶解较多, 此时粘结金属韧性的影响将占据主要地位。随着激光扫描速度的增加, 熔覆层裂纹率减小。

3.2.3 激光熔池中的对流

由于具有高斯分布的激光束中心温度比边缘温度高得多, 因此激光熔覆过程中在熔池中 will 形成由中心到边缘的正的表面能梯度变化, 从而在熔池中形成对流。通常激光能量密度越高, 对流越强烈。熔池中的对流一方面能促进各种合金元素及硬质相(如碳化钨)在熔池中的均匀分布, 但另一方面, 如果对流过于强烈则会形成垂直于表面的裂纹并增加熔覆层的不平整度^[3]。试验表明^[12], 镍基碳化钨金属陶瓷激光熔覆过程中在碳化钨和镍基自熔合金之间将发生放热反应:



上述反应放热量大小取决于铸造碳化钨的总量(碳化钨边界量)和($r\text{-Ni}$)中固溶的金属原子多少。图 4 是三种粉末平衡加热过程的示差热分析曲线。图 4 表明, 当铸造碳化钨含量为 $35 \text{ wt}\%$ 时, 上述反应平衡加热过程中反应热为 295.88 J/g , 而铸造碳化钨含量为 $60 \text{ wt}\%$ 时为 95.16 J/g , 这可能是碳化钨含量为 $35 \text{ wt}\%$ 时($r\text{-Ni}$)中固溶的金属原子比碳化钨含量为 $60 \text{ wt}\%$ 时多的缘故。同样地, 由于激光熔覆的急冷急热特性, 实际熔覆过程中上述反应进行得并不象平衡加热过程那样完全, 因此, 放热量要远小于上述数据。假设实际放热量只有平衡加热

的 5% 左右, 即对应着 35 wt-% WC 和 60 wt-% WC 时分别为 14.8 J/g 和 4.8 J/g, 而此时每克粉末所吸收的激光能量为(设激光功率 $P = 2000\text{ W}$, 光斑直径 $D = 6\text{ mm}$, 扫描速度 $V_s = 5\text{ mm/s}$, 熔覆层厚度 $H = 1.5\text{ mm}$, 光吸收率 $K = 80\%$, 熔覆层密度 $\rho = 10\text{ g/mm}^3$) $E_{\text{laser}} = KP/D \cdot V_s \cdot \rho = 0.8 \times 2000 / 5 \times 6 \times 1.5 \times 10 = 3.6\text{ J/g}$ 。可见, 上述反应放热在金属陶瓷激光熔覆过程中起着非常重要的作用, 能大幅度降低熔覆过程中所需要的激光能量。同样地, 由于激光熔覆是一个非平衡加热过程, 因此放热量大小与激光工艺参数尤其是激光扫描速度密切相关, 扫描速度越低, 激光作用时间越长, 反应越完全, 放热量也就越大。

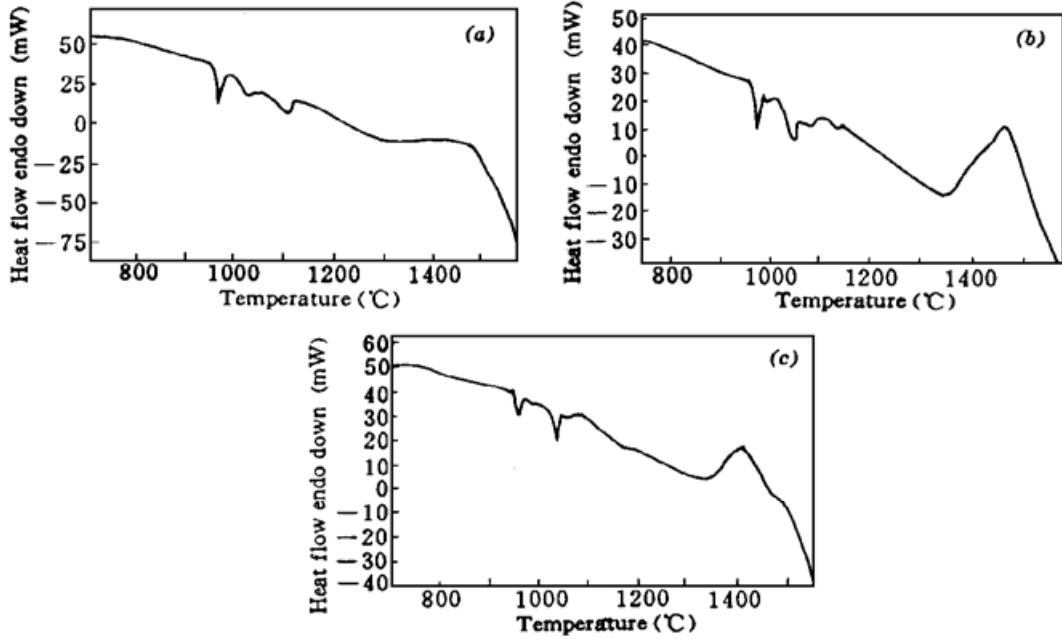


图 4 三种粉末的 DSC 热分析曲线

(a) Ni-02; (b) Ni-02+ 35 wt-% 铸造 WC; (c) Ni-02+ 60 wt-% 铸造 WC

Fig. 4 DSC curves of three kinds of powders

(a) Ni-02; (b) Ni-02+ 35 wt-% cast WC; (c) Ni-02+ 60 wt-% cast WC

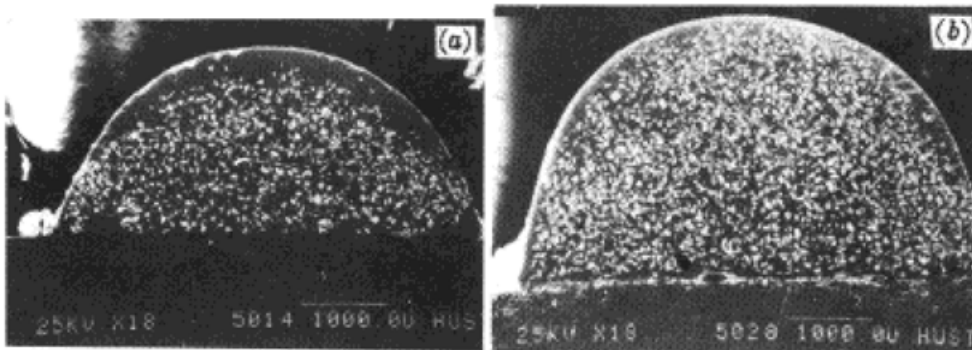


图 5 金属陶瓷激光熔覆层横断面中碳化钨的分布

(a) 35 wt-% 铸造 WC; (b) 60 wt-% 铸造 WC

Fig. 5 The distribution of WC in composite coatings

(a) 35 wt-% cast WC; (b) 60 wt-% cast WC

一般地, 放热反应所放热量在熔池中均匀分布, 这样对对流的影响很小。因此, 这一放热反应能大大减小熔池中的对流作用, 从而形成一个更为连续、裂纹更少的陶瓷涂层。

然而, 如果反应放出的热量分布不均匀, 也会产生裂纹并引起熔覆层不平整度增加^[3]。图 5 是碳化钨含量分别为 35 wt-% 和 60 wt-% 时碳化钨在熔覆层中的分布情况。可以看出, 当碳化钨含量较低时(如 35 wt-%), 其在熔覆层中分布并不均匀(上部含量较低), 这就使得其裂纹

率反而增加;当碳化钨含量高于 50 wt-% 时,其在熔覆层中分布十分均匀,从而降低了熔覆层的裂纹率。

因此,当碳化钨含量高于 50 wt-% 时,膨胀系数差异及激光熔池对流降低都将使熔覆层裂纹率迅速下降。当碳化钨含量达到 60 wt-% 时,裂纹率迅速降低,当激光扫描速度为 $9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 时甚至低于碳化钨含量为 25 wt-% 时的裂纹率(图 2)。此时,即使熔覆层存在裂纹,其长度、宽度也很小,有时甚至不能穿过 WC 颗粒(图 1(b)),而在碳化钨含量低于 60 wt-% 时,裂纹都是穿过 WC 颗粒(图 1(a)),未发现中止于 WC 颗粒的裂纹。

4 结 论

- 4.1 对于碳化钨金属陶瓷激光熔覆涂层的抗开裂性能而言,碳化钨颗粒本身是一个薄弱环节;
- 4.2 本试验条件下,当碳化物含量低于 45 wt-% 时,随着碳化钨含量的增加,熔覆层裂纹数目增加,但当碳化钨含量继续增加时,涂层裂纹率将减小;
- 4.3 当碳化物含量低于 45 wt-% 时,随着激光扫描速度的增加,熔覆层裂纹数目增加,当碳化钨含量为 50 wt-% 时,熔覆层裂纹率基本不随扫描速度变化,当碳化钨含量达到 60 wt-% 时,随着激光扫描速度的增加,熔覆层裂纹率降低;
- 4.4 对预置涂层激光熔覆而言,预涂覆后的粉末烘干及烘干后试样预热,能减少熔覆层的裂纹数目,尤其是后者,对提高熔覆层抗开裂能力效果十分显著。

参 考 文 献

- 1 Freak A., Marsden C. F., Wagniere J. D. *et al.*. Influence of intermediate layer on the residual stress field in a laser clad. *Surface & Coatings Technology*, 1991, **45**: 435~ 441
- 2 宋武林,朱蓓蒂,甘翠华等. 激光熔覆层结晶方向对覆层裂纹方向和开裂敏感性的影响. *中国激光*, 1995, **A22**(4): 309~ 312
- 3 Zhou X. B., De Hosson J. Th. M.. A reaction coating on Aluminium alloys by laser processing. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, **28**: 219~ 224
- 4 McDonald G., Hpendricks R. C.. Effect of thermal cycling on $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ thermal barrier coatings. *Thin Solid Films*, 1980, **73**: 491~ 496
- 5 Hernandez J., Vannes A., Com-Nougue J. *et al.*. Laser surface cladding and residual stresses. Proc. 3rd Inter. Conf. on Laser in Manufacturing 3~ 5 June 1986 Paris France, 181~ 189
- 6 孙训方,方孝淑,陆耀洪编. 材料力学(第三版). 北京:高等教育出版社,1993, 27
- 7 B. 伊尔施内尔著,吴维雯,吴荫顺译. 材料科学-性能,过程,工艺. 北京:化学工业出版社,1987, 162~ 164
- 8 Lynch Charly T. Ed.. *Practical Handbook of Materials Science*. CRC. Press, 1984, 301
- 9 工程材料应用手册委员会编. 工程材料应用手册(1). 北京:中国标准出版社,1988, 818
- 10 奚同庚编著. 无机材料热物理学. 上海:上海科学技术出版社,1981, 256~ 260
- 11 王震鸣编著. 复合材料力学和复合材料结构力学. 北京:机械工业出版社,1991, 71~ 78
- 12 Wu Xinwei, Zeng Xiaoyan, Zhu Beidi *et al.*. The exothermic reactions between WC and Ni-base alloy during laser cladding ceramic-metal composite coatings, submitted to *Surface and Coatings Technology*, to be published

Cracking Tendency of Laser Cladding Ni-based WC Composite Coatings

Wu Xinwei Zeng Xiaoyan Zhu Beidi Tao Zengyi Cui Kun

(*Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074*)

Abstract A 2 kW CO₂ laser has been used to deposit single tracks of Ni-based WC alloy onto a steel A3 substrate. Effects of laser processing conditions and weight fractions of WC particles on the cracking tendency of coatings are studied. Results show that WC particles are the weak points of cracking in the laser cladding composite coatings, but when WC proposition is higher, the cracking numbers in composite coatings will decrease. Effects of laser traveling speed on the cracking tendency of coatings will be altered at various WC weight fractions.

Key words laser cladding, ceramic-metal, cracking tendency