

文章编号: 0258-7025(2002)11-1031-06

Stellite 和 NiCrSiB 合金激光送粉熔覆 裂纹倾向的比较研究

钟敏霖, 刘文今

(清华大学机械系激光加工研究中心, 北京 100084)

提要 高功率 CO₂ 激光送粉熔覆 Stellite 和 NiCrSiB 合金对比实验表明: NiCrSiB 合金激光熔覆具有很大的裂纹倾向, NiCrSiB + 50% Ni 不出现裂纹, 前者微观组织特征为少量的韧性相和大量不规则杂乱分布的粗大硬质相, 后者为典型枝晶结构。Stellite 6 合金激光熔覆不出现裂纹, Stellite 6 + 18% 以上 WC 出现裂纹, 前者微观组织特征为先共晶枝晶和枝晶间共晶, 后者枝晶间共晶增多、共晶内碳化物析出物增多并出现多种复杂形状的碳化物无规沉淀析出。激光熔覆层裂纹形成的根本原因是由于熔覆过程产生的很大拉应力, 裂纹形成的主导原因是由于激光熔覆层本身的韧性太低而脆性太大, 难以承受大的拉应力。降低裂纹倾向的思路是改变熔覆层内强化相的形态, 使其以颗粒形式均匀弥散地析出, 同时使强化相颗粒由底部至表面呈梯度分布。

关键词 裂纹倾向, 送粉激光熔覆, NiCrSiB, Stellite, 微观组织

中图分类号 TG 665 **文献标识码** A

Comparative Research on Cracking Tendency in Powder Feeding Laser Cladding Stellite and NiCrSiB Alloys

ZHONG Min-lin, LIU Wen-jin

(Mechanical Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The comparative experimental researches demonstrated that laser cladding NiCrSiB alloy was of great tendency to cracking, with its microstructure mainly composed of small amount tough phases and a great deal of brittle disorder-distributed coarse hard phases. Laser cladding NiCrSiB + 50% Ni was a dendrite microstructure without cracks. Laser cladding Stellite 6 alloy was not sensitive to cracking, its microstructure consisted of tough dendrites and inter-dendrite eutectics. Cracks appeared in laser cladding layers of Stellite 6 plus over 18% of WC, their microstructures changed to be more brittle with more eutectics, more precipitated carbides and more complex shaped carbide precipitates. The basic reason for cracking is the big tensile stress induced in the cladding process, and the principal reason for cracking was attributed to the high brittleness of the as-clad layers due to the random shapes and disorder distribution of the hard phases in the microstructure. The method to decrease the cracking tendency was proposed to change the morphology of the strengthening phases, in which the hard phases precipitated dispersively within the microstructure and gradient distributed in the clad layers, in such a way the clad layer will be strong enough with good toughness and the tensile stress in the interface will be dramatically decreased at the same time.

Key words cracking tendency, powder feeding laser cladding, NiCrSiB, Stellite, microstructure

激光熔覆是一种在金属表面获得与基体牢固冶金结合且无气孔裂纹缺陷的高性能表面层的先进涂层技术, 是近些年来研究热点之一^[1~3]。Stellite

和 NiCrSiB 合金是激光熔覆研究和应用最多的两种合金, 已有许多报道, 目前的研究工作主要是在 Stellite 和 NiCrSiB 合金中添加 WC, TiC, SiO₂ 等碳

收稿日期 2001-09-10; 收到修改稿日期 2001-11-26

基金项目 清华大学 985 重点基金和 THSJ 基金支持项目。

作者简介 钟敏霖 (1961—) 男, 副教授, 主要从事激光加工和激光快速制造研究。E-mail: zhml@tsinghua.edu.cn

化物以制备金属基复合涂层等^[4,5]。激光熔覆是一种对裂纹比较敏感的过程,其材料特性、快速凝固特性、工艺特性和界面特性等方面都构成裂纹敏感性;激光熔覆又是一个复杂的物理、化学和冶金过程,涉及许多因素,而裂纹倾向则几乎牵涉到每一个因素。因而深入研究激光熔覆裂纹形成的原因对于其广泛应用是非常重要的,已有一些工作涉及裂纹问题研究^[6~9],深化了对裂纹问题的认识。本文采用高功率 CO₂ 激光器,以送粉熔覆方式,通过 Stellite 和 NiCrSiB 两种合金激光熔覆裂纹倾向的对比实验和分析论证裂纹形成的关键原因。

1 实验方法

实验在一套由 UTIL 45kW 工业 CO₂ 激光器和

AFMA 5 轴工作台组成的系统上进行。聚焦头由一个凸球面铜镜和一个凹球面铜镜组成,等效焦距为 500 mm,最小聚焦光斑为 1.2 mm。熔覆时采用离焦光束。采用 Sulzer/Plasma Technik TWIN10-2 双筒送粉器,能同时独立输送两种粉末,两路粉末在进入熔池前混合。采用特制带钟型罩和水冷回路的侧向喷嘴,送粉管直径为 6 mm,送粉角为 45°,送粉管端头离熔池距离为 20 mm,保护气体和送粉气体分别为 N₂ 和 Ar。基体材料为低碳钢 E24,碳钢 XC38 和 XC48(法国牌号,近似于我国的 R3 钢,38 号钢和 48 号钢),试样尺寸为 200 mm × 140 mm × 20 mm,使用前作喷沙处理。熔覆材料为 Stellite 6, NiCrSiB 纯 Ni 粉和 WC 粉,其化学成分和粒度见表 1,激光熔覆的工艺参数见表 2。

表 1 激光熔覆材料的成分和粒度

Table 1 Composition and size of the cladding materials

Content/%	Co	Ni	Cr	Si	B	C	Fe	Mn	W	WC	Size
Stellite 6	the rest	0.65	28.44	1.25	/	1.21	0.79	0.13	4.44	/	40 ~ 150 μm
NiCrSiB	/	the rest	14.83	4.34	3.24	0.75	3.69	/	/	/	~ 53 μm
Ni	/	99.92	/	/	/	/	/	/	/	/	~ 75 μm
WC	/	/	/	/	/	/	/	/	/	99.8	45 ~ 75 μm

表 2 激光熔覆工艺参数范围

Table 2 Laser cladding parameters

Substrate	Laser power /kW	Scanning speed /m/min	Beam Diameter /mm	Powder feed rate/g/min	Protection gas	Powder delivery gas	Power density /W/cm ²
E24	7.5 ~ 13	0.3 ~ 1	3 ~ 8	16 ~ 43	N ₂	Ar	1.9 ~ 14 × 10 ⁴

将激光熔覆层沿横截面切开制成金相试样,精磨抛光,用王水腐蚀 1 ~ 2 min,在 S450 扫描电镜上观察金相形貌,用能谱仪(EDX)测量区域成分,加速电压为 15 kV。

2 实验结果与分析讨论

2.1 NiCrSiB 合金激光熔覆的裂纹倾向

实验表明 NiCrSiB 合金激光熔覆的裂纹倾向很大,往往出现大量横向裂纹。大部分裂纹起源于熔覆层与基体的交界面并向上发展而穿过整个熔覆层,少量裂纹仅出现在熔覆层上部,没有贯穿到底。所有裂纹均终止于界面,没有向基体穿透。大部分裂纹产生于熔覆过程中,少量裂纹延迟一定时间而出现在于熔覆过程之后并发出清脆的开裂声,裂纹断

口具有脆性断裂特征,裂纹走向具有沿晶和穿晶混合的特性,因此, NiCrSiB 激光熔覆时的裂纹属于冷裂纹范畴。单道熔覆产生的裂纹在多道搭接时产生前后传递,导致整个熔覆层开裂。

激光熔覆工艺参数对裂纹倾向有较大影响:随激光束扫描速度的增加,裂纹率(定义为单位熔覆长度上的横向裂纹数)明显增加(图 1);随粉末流率的增加,熔覆层的高宽比增加,熔覆层裂纹率也呈明显上升趋势(图 2);本实验条件下激光功率对裂纹率和熔覆道几何形状有一定影响,但不太显著。

预热温度对裂纹率有明显影响,预热温度升高,裂纹率显著下降。预热温度达到或超过 310℃ 时,单道熔覆 NiCrSiB 层不再出现裂纹。但此时多道搭接仍出现裂纹,预热温度进一步升高,多道搭接时的裂纹率下降,当预热温度达到 500℃, NiCrSiB 合金

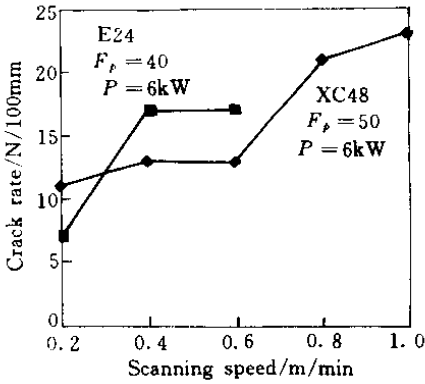


图 1 NiCrSiB 合金裂纹率与扫描速度之间的关系

Fig.1 Relation between cracking rate and scanning speed

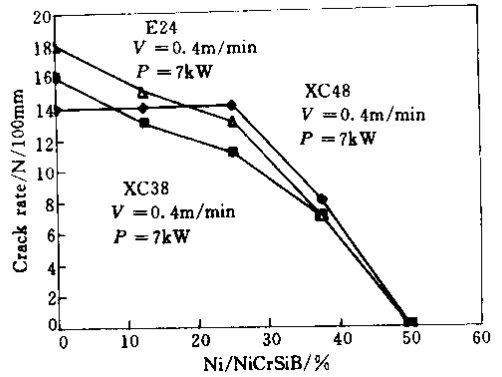


图 3 裂纹率与 NiCrSiB + Ni 成分的关系

Fig.3 Relation between cracking rate and composition

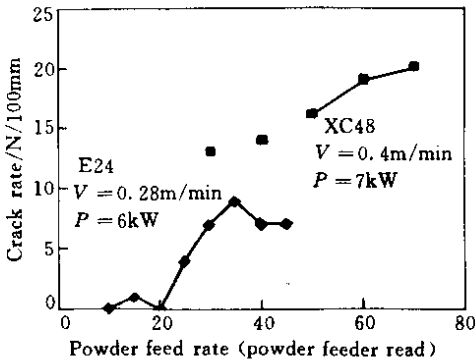


图 2 粉末流率对 NiCrSiB 熔覆层裂纹率的影响

Fig.2 Relation between cracking rate and powder feed rate

多道搭接激光熔覆才不会出现裂纹。在 500℃ 预热温度下,用优化工艺参数可获得无缺陷大面积 NiCrSiB 激光熔覆层。

采用双筒双路送粉,同时输送不同比例的 NiCrSiB + Ni,研究了合金成分对裂纹率的影响,结果如图 3。可以看出 NiCrSiB 合金在 E24, XC38, XC48 三种基体上激光熔覆时的裂纹敏感性均很高。NiCrSiB 合金在添加 Ni 后,随着 Ni 含量的增加,裂纹率均呈下降趋势,当 Ni 的体积流率增加到与 NiCrSiB 的体积流率相同或更高时,在三种基体上的激光熔覆层均不再出现裂纹,可见合金成分的影响是实质性的。

图 4(a)为 XC48 基体上激光熔覆 NiCrSiB 裂纹率 0.14,工艺参数为:激光功率 7 kW,扫描速度 0.2 m/min,光斑直径 8 mm,粉末质量流率 26 g/min 的典型组织。可见 NiCrSiB 合金激光熔覆层主要包含几种基本相,即大量较粗大的朵状物,一些较细小的颗粒,少量先共晶枝晶和共晶。

文献 10~12 对 NiCrSiB 合金激光熔覆层的相和组织进行了详细的分析,表明 NiCrSiB 熔覆层中大量分布的朵状物为 CrB 相,是合金层中的主要析出相,属正交晶系,Cr 原子可以被 Ni,Fe 等置换。细小小白亮点为 Ni₃B,属正交晶系,Ni 可以被 Cr,Fe 等原子置换。灰色块状沉淀相为碳化物相 M₂₃(CB)₆,具有复杂 fcc 结构,是以 Cr 为主的碳化物,少量 Cr 原子被 Fe, Ni 等原子置换,少量硼也可取代其中的 C 而形成 M₂₃(CB)₆ [M = Cr, Fe]。三种硬质相(硬度可达 Hv950~1050)中体积百分数最高的为 CrB,其次为 M₂₃(CB)₆,Ni₃Si 最低,它们都使熔覆层得到有效强化,硬度显著增加,同时也使熔覆层的脆性大大增加。熔覆层枝晶和共晶中含有 γ' (Ni₃Si) 和 χ (Ni, Cr) 相,是熔覆层中的韧性相,同属 fcc 晶系,枝晶中 16.6 at.-% 的 Si 构成 Ni₃Si 需 49.8 at.-% 的 Ni,剩下 18.2 at.-% 的 Ni 与 5.27 at.-% 的 Cr 形成 γ 相,枝晶中 γ' 相多于 γ 相。

由此可见, NiCrSiB 合金激光熔覆层微观组织的基本特征是少量的韧性相和大量的硬质脆性相,形状不规则的粗大硬质相杂乱地分布在少量韧性基体上。裂纹形成的基本微观组织原因可归因于熔覆层中大量存在的多种硬质相以及硬质相的不利分布形态所造成的高脆性,难以承受熔覆过程产生的较大拉应力所致。

在 NiCrSiB 合金中添加一定量的 Ni 后,其激光熔覆层的微观组织发生了明显变化,图 4(b)和(c)分别为在 XC48 基体上激光熔覆 NiCrSiB + 25 vol.-% Ni (裂纹率 0.11) 和 NiCrSiB + 50 vol.-% Ni (裂纹率 0) 的金相照片,其工艺参数为:激光功率 7 kW,扫描速度 0.4 m/min,粉末总质量流率 24 g/min。可见当 NiCrSiB 粉末中加入 25% Ni 时,微观

组织大为细化, γ' (Ni_3Si)和 γ (Ni, Cr)枝晶增加, 成为熔覆层组织的主体, 硼化物和碳化物明显减少, 因而熔覆层韧性增加、裂纹率降低。当 Ni 体积含量增加到与 NiCrSiB 相同时, γ' (Ni_3Si)和 γ (Ni, Cr)枝晶变粗大并大为增加, 成为绝对主体, 同时碳化物和硼

化物在微观形貌上基本上看不出来, 因而熔覆层韧性良好, 没有出现裂纹。上述分析进一步证实, NiCrSiB 合金激光熔覆层出现裂纹的关键原因是由于熔覆层自身的韧性太低。

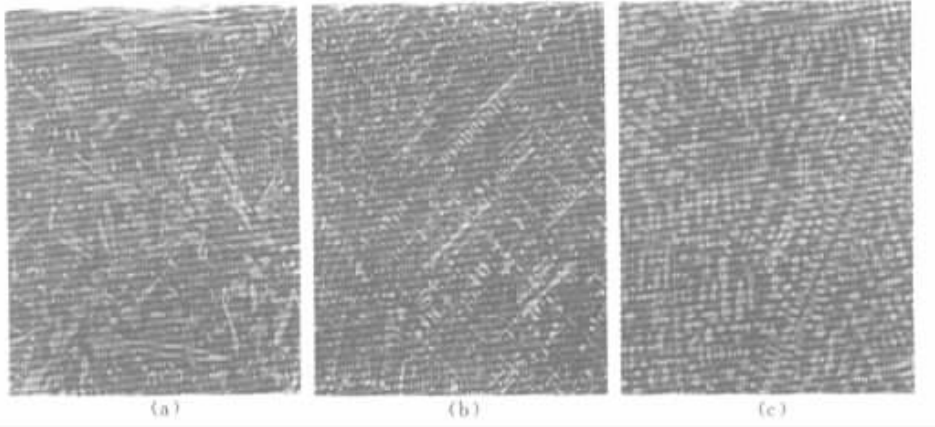


图4 XC48 基体上激光熔覆 NiCrSiB (a), NiCrSiB + 25% Ni (b) 和 NiCrSiB + 50% Ni (c) 的微观形貌(500 \times)

Fig.4 Microstructure of laser cladding NiCrSiB (a), NiCrSiB + 25% Ni (b) and NiCrSiB + 50% Ni (c)

2.2 Stellite 6 合金和 Stellite 6 + WC 激光熔覆的裂纹倾向

在 E24 低碳钢基体上对 Stellite 合金激光熔覆的裂纹敏感性进行了实验研究, 参数范围如表 2。实验表明 Stellite 合金对裂纹不敏感, 在较宽的工艺参数条件和未加预热的环境下均不会出现裂纹和其他缺陷, 熔覆层表面光洁、内部致密, 质量良好。在优化参数: 激光功率 9.5 kW, 扫描速度 0.55 m/min, 粉末质量流率 38 g/min 下, 经 18 道横向搭接获得了长度 200 mm, 宽度 56 mm, 高度 1.9 mm 的大面积熔覆层; 经 6 道叠加获得了长度 200 mm, 宽度 6.6 mm, 高度 6.5 mm 的全密度金属墙; 经 15 道横向、纵向搭接叠加获得了长度 200 mm, 宽度 19 mm, 高度 6.1 mm 的金属块。

为考察合金成分对裂纹率的影响, 在 Stellite 6 合金中添加不同比例的 WC 来研究复合粉的激光熔覆裂纹倾向。借助双筒送粉器通过改变 Stellite 6 和 WC 粉末的相对流量得到了 WC 体积比分别为 0%, 9%, 18%, 27%, 36%, 45%, 54% 的激光熔覆层, 其裂纹率的变化如图 5。

图 5 表明, Stellite 合金在添加一定量的 WC 后仍然具有良好的韧性, WC 体积含量在 18% 以内, 都不出现裂纹。当 WC 体积含量超过 18% 时, 裂纹率显著增加, 进一步增加 WC 含量, 裂纹率基本趋于稳定。

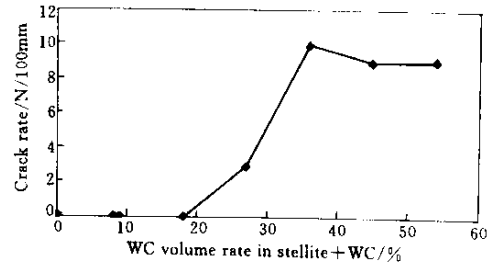


图5 裂纹率与 Stellite + WC 成分的关系

Fig.5 Relation between cracking rate and Stellite + WC composition

Stellite + WC 激光熔覆层的微观组织如图 6, 纯 Stellite 6 合金激光熔覆层的基本组织是一种亚共晶组织(图 6(a)), 包含细小均匀的枝晶和枝晶间的共晶体。X 射线衍射分析表明, 枝晶区由 α -Co (立方) 和 σ -CoCr 过饱和固溶体组成, 枝晶间共晶组织为 M_7C_3 碳化物。可见, Stellite 6 合金激光熔覆层由于大量枝晶韧性相的存在, 具有良好的韧性, 熔覆过程不出现裂纹。当 18% 的 WC 加入 Stellite 粉末时, 加入的 WC 颗粒已全部溶解并完全溶入 Stellite 熔体, 其基本凝固组织仍然是枝晶和枝晶间共晶, 但枝晶间呈现典型的细小共晶, 共晶体的比例略微增加, X 射线衍射分析得出熔覆层含有 Co, CoC_x 和 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 相, 可见, 熔覆层仍以韧性相为主。当 36% WC 加入熔体时, 熔覆层还是由枝晶和

枝晶间共晶体组成,共晶体大大增加,在共晶内还析出了一种条状浅色组织。EDX 测得枝晶和共晶体分别含有 9.7 wt.-% 和 21 wt.-% 的 W,而条状组织的 W 含量则高达 24.2 wt.-%。X 射线衍射分析得出熔覆层含有 Co , CoC_x , $\sigma\text{-CrCo}$ 和 $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 相。可见,由于激光熔覆的快速凝固特性,不但有大量的 W 固溶到枝晶中的 $\alpha\text{-Co}$ 和 $\sigma\text{-CoCr}$ 相中,使其强度增加,硬度增加而柔性降低,而且由于过高的 W 固溶于共晶中,共晶的体积增加,更多的碳化物析出,结果熔覆层组织变得越来越脆,裂纹率明显增加。当 WC 含量超过 36% 时,凝固过程与微观组织都与前者明显不同,凝固组织更加复杂。此时,微观组织以各种块状、花状、蝴蝶状和星状析出物和基体为基本特征。当 WC 含量增加时,沉淀析出物占据越来越多的空间。由于沉淀析出物中含有大量的碳化物硬质相,熔覆层脆性很大,裂纹率较高。

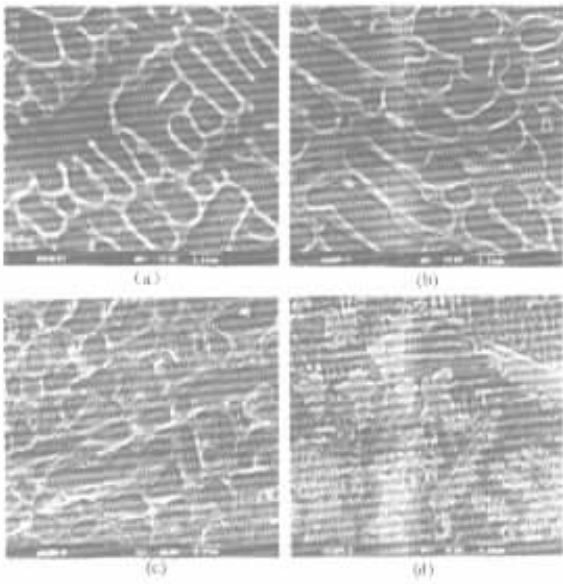


图 6 不同 Stellite + WC 熔覆层的微观组织(1500 \times)

Fig.6 Microstructure of clad layer with different Stellite + WC (1500 \times)

(a) WC 0% ;(b) WC 18% ;(c) WC 36% ;(d) WC 45%

上述结果表明,Stellite 6 合金激光熔覆层由于大量枝晶韧性相的存在,具有良好的韧性而不出现裂纹。当越来越多的 WC 加入 Stellite 6 以后,由于共晶体的增加、更多碳化物硬质相的析出或大量不规则硬质相析出物的产生,使得熔覆层的脆性明显增加,难以承受熔覆过程产生的较大拉应力而导致裂纹。

2.3 裂纹形成原因分析

裂纹形成的根本原因是由于激光熔覆过程产生的很大拉应力,文献 [6,7] 指出钴基合金的最大拉应力达 600 MPa 而镍基合金约为 400 MPa。激光熔覆所用材料与基材较大的物性差异(热膨胀系数的差异)和激光熔覆的快速加热冷却特性是造成较大残余应力的两个主要原因。通过预热和后热缓冷能明显减少拉应力因而降低裂纹倾向以致于不出现裂纹,但对于大型零件,500 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度的预热是一个很不经济的手段。

裂纹形成的主导原因是由于激光熔覆层本身的韧性太低而脆性太大,难以承受大的拉应力所致。比较 NiCrSiB 和 Stellite 合金的熔覆结果可知,尽管 Stellite 熔覆层的残余拉应力可能比 NiCrSiB 熔覆层更高,但 NiCrSiB 合金激光熔覆层由于存在大量的硬质相和硬质相的杂乱分布,脆性很大,裂纹倾向远远高于主要由韧性枝晶相组成的 Stellite 合金。

激光熔覆层的良好性能又取决于多种强化机制和足够多的强化相,NiCrSiB 合金的基本强化机制是 Cr 在 Ni 中的固溶强化、硼化物和碳化物硬质相的沉淀强化和 Ni_3Si 的弥散强化。各种硼化物和碳化物是主体强化相,同时又是造成熔覆层脆性的主导相。NiCrSiB 合金激光熔覆层的硬度一般为 HRC60 而 Stellite 6 熔覆层的硬度为 HRC45 左右,熔覆层的高性能与其裂纹倾向紧密相关。根据上述对比实验结果和分析,提出在保证熔覆层性能的前提下降低裂纹倾向的思路:

1) 改变熔覆层内强化相的形态,使其以颗粒形式均匀弥散地强化熔覆层,已知当硼化物和碳化物以针片状、胞状和膜状析出尤其是在晶界析出时将使合金大大脆化,而以细颗粒状均匀弥散析出时,不仅明显提高合金的强度,同时也能基本保持合金的塑性。

2) 设法使熔覆层中的强化相呈梯度分布,即在熔覆层与基体的界面处强化相几乎没有或很少,自底部到表层强化相梯度增加,这样就会大大减少界面上的成分、组织突变,从而降低界面应力突变和拉应力。

3 结 论

1) NiCrSiB 合金激光熔覆具有很大的裂纹倾向,NiCrSiB + 50% Ni 不出现裂纹,前者微观组织特征为少量的韧性相和大量不规则杂乱分布的粗大硬质相,后者为典型枝晶结构。Stellite 6 合金激光熔

覆不出现裂纹,Stellite 6 + 18% 以上 WC 出现裂纹,前者微观组织特征为先共晶枝晶和枝晶间共晶,后者枝晶间共晶增多、共晶内碳化物析出物增多并出现多种复杂形状的碳化物无规沉淀析出。

2) 激光熔覆层裂纹形成的根本原因是由于熔覆过程产生的很大拉应力,裂纹形成的主导原因是由于激光熔覆层本身的韧性太低而脆性太大,难以承受大的拉应力。

3) 降低裂纹倾向的思路是改变熔覆层内强化相的形态,使其以颗粒形式均匀弥散地析出,同时使强化相颗粒由底部至表面呈梯度分布。

参 考 文 献

- 1 J. Mazumder. Laser Assisted Surface Coatings [M]. in Metallurgical and Ceramic Protective Coatings , edited by K. E. Stern , London :Campan and Hall, 1996. 74 ~ 111
- 2 P. S. Mohanty ,J. Mazumder. Solidification behavior and microstructural evolution during laser beam-material interaction[J]. *Metall. Mater. Trans. B* ,1998 ,**29B** : 1269 ~ 1279
- 3 A. F. A. Hoadley , M. Rappaz. A thermal model of laser cladding by powder injection [J]. *Metall. Trans. B* , 1992 ,**23** :631 ~ 642
- 4 A. Frenk , J. D. Wagniere. Laser cladding with cobalt-based hardfacing alloys[J]. *J. Phys.* ,1991 ,**IV 1** :65 ~ 68
- 5 R. C. Gassmann. Laser cladding with (WC + W₂C)/Co-Cr-C and (WC + W₂C)/Ni-B-Si composites for enhanced abrasive wear resistance [J]. *Material Science and Technology* ,1996 ,**12** :691 ~ 696
- 6 A. B. Vannes , J. Hernandez , L. Maiffredy. Residual Stresses Induced by Surface Hardening or Cladding of Steels by Laser Beam [C]. Proceedings of LAMP '87 , Osaka , 1987. 371 ~ 376
- 7 A. N. Grezev , G. L. Poltev. Special features of cracking in laser surfacing nickel-chromium-boron-silicon alloys [J]. *Svarochnoe Proizvodstvo* ,1989 ,**36(9)** :10 ~ 12
- 8 Song Wulin , Zhu peidi , Zeng Xiaoyan. Affect of Ni content on the laser clad properties and its cracking sensitivity of Fe-Cr-Ni alloy [J]. *Journal of Metal Heat Treatment (金属热处理学报)* ,1996 ,**17(1)** :62 ~ 64 (in Chinese)
- 9 Zhong Minlin , Liu Wenjin. Experimental research on cracking behavior during 45 kW high power CO₂ laser cladding [J]. *Applied Laser (应用激光)* ,1999 ,**19(5)** : 193 ~ 197 200 (in Chinese)
- 10 Wang Anan , Yuan Bo. Microstructure and phase constitution in NiCrSiB alloy produced by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers (中国激光)* ,1997 ,**A24(2)** :169 ~ 173 (in Chinese)
- 11 Xu Chun , Luo Yuanyin , Zuo Zhirong. Laser cladding of NiCrBSi alloy on the 45 steel [J]. *Chinese J. Lasers (中国激光)* ,1997 ,**A24(1)** :78 ~ 82 (in Chinese)
- 12 Li Qiang , Lei Tingquan , Meng Qingchang *et al.*. TEM research on the microstructure of laser cladding Ni-Cr-Si-B-callo layer [J]. *Chinese J. Lasers (中国激光)* ,1999 ,**A26(4)** :373 ~ 378 (in Chinese)