

文章编号: 1001-3806(2004)06-0591-04

激光熔覆专用铁基合金粉末的研究进展

李 胜, 胡乾午, 曾晓雁

(华中科技大学 激光技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 指出了目前防止熔覆层开裂所采取的主要措施中存在的问题, 阐述了激光熔覆和热喷涂对于所用合金粉末性能要求之异同, 评述了激光熔覆专用铁基合金粉末的研制现状, 提出了成分与组织设计的新思想。

关键词: 激光熔覆; 铁基合金; 裂纹; 高硬度; 包晶

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A

Research development of Fe-based alloy powder for laser cladding

LI Sheng, HU Qian-wu, ZENG Xiaoyan

(National Laboratory of Laser Technology, HUST, Wuhan 430074, China)

Abstract: The problems of the current main methods that prevent laser cladding layer from cracking are pointed out. The same and different performance requirements of alloy powder for laser cladding and thermal spraying are also described. The recent development situation of Fe-based alloy powder for laser cladding has been reviewed and a new design principle concerning the composition and microstructure has been put forward.

Key words: laser cladding; Fe-based alloy; crack; high hardness; peritectic

引 言

与传统的表面处理技术,如堆焊、喷镀等相比,激光熔覆技术具有如下一些优点:熔覆层与基体为牢固的冶金结合;属于快速凝固过程,容易得到细晶组织或产生平衡态所无法得到的新相;可以获得低稀释率的良好覆层;热变形和热影响区小;自动化程度高等。正因为如此,激光熔覆技术获得了国内外的普遍重视。

激光熔覆技术的研究已有近 30 年的历史,尽管有关的理论和试验性质的研究很多,但这项技术并未在实际工业生产中得到广泛的应用,最重要的原因在于激光熔覆层容易开裂,熔覆层硬度高时尤为如此。由于激光熔覆和热喷涂对所用合金粉末性能要求不同,当前解决熔覆层裂纹问题最重要也最切实际的方法是研制激光熔覆专用合金粉末。笔者评述了激光熔覆专用铁基合金粉末的研制现状,提出了成分与组织设计的新思想。

1 防止激光熔覆层开裂主要措施存在的问题

国内外诸多学者曾经对熔覆层裂纹的形成机理进行了深入细致地研究^[1~4]。与此同时,一些专家提出了若干解决方法,但这些方法都存在一些问题。

(1) 预热及后热。这种方法被公认为有利于抑制熔覆层裂纹的产生。但是,该方法并不能从根本上解决开裂问题,而且有一些不利影响:(a) 可使覆层组织粗化,晶粒增大,硬度降低,从而使耐磨和耐腐蚀性能下降^[5];(b) 因为需要加热和保温设备,增大了生产成本,这对于大型零部件的激光熔覆而言尤为明显;(c) 增加了工序,降低了生产效率,恶化了劳动条件;(d) 对于大型零部件而言,长时间的预热容易导致表面氧化,降低熔覆性能;(e) 当基材具有较低的热膨胀系数,熔覆层进行退火处理后冷却到室温时,会产生比原来更大的拉应力,更容易导致开裂^[1]等。

(2) 合金化增加韧性相。对激光熔覆层通过添加镍和钴等韧性相合金元素,提高覆层韧性,对抑制裂纹的产生是一种有效的方法。然而通过添加韧性相元素来抑制覆层开裂,也会有一些副作用,如:覆层的硬度下降,降低了熔覆层的使用性能等^[6,7]。

(3) 优化工艺参数。激光熔覆工艺参数与熔覆

作者简介:李 胜(1973-),男,博士研究生,主要从事激光表面强化与改性方面的研究。

E-mail: zhuzhoulisheng@vip.sina.com

收稿日期:2003-11-21

单位面积内的裂纹数目存在极为复杂的关系^[8],但总的来说,调整工艺参数用来抑制熔覆层的开裂其作用是有限的。

(4) 采用功能梯度涂层(FGM)或过渡涂层。尽管功能梯度材料的原理已被广泛接受,亦有人采用这种方法获得了无裂纹的优质涂层^[9],但这种方法也存在很大的问题,如难以精确控制涂层成分按理论设计变化、技术复杂、成本较高、生产效率较低等^[5,10],并且有人^[11]认为这种方法对抑制熔覆层开裂无效。

可见,现有消除裂纹的主要措施尽管有一定的效果,但并未从根本上解决这一问题。

2 激光熔覆与热喷涂用合金粉末性能的异同

为了彻底解决激光熔覆层的裂纹问题,必须针对激光熔覆的热物理冶金特点,深刻理解激光熔覆用的合金粉末应具有的性能。现在激光熔覆用的材料基本上是沿用热喷涂用的自熔合金粉末,或在自熔合金粉末中加入一定量的WC和TiC等金属陶瓷颗粒。热喷涂与激光熔覆有着许多相近似的物理和化学过程,它们对所用合金粉末的性能要求也有很多相近之处,如:合金粉末具有脱氧、还原、造渣、除气、湿润金属表面、良好的固态流动性、适中的粒度、含氧量要低等性能。然而激光熔覆与热喷涂对所用合金粉末的性能要求也有一些不同之处,如:(1)热喷涂时为了便于用氧乙炔焰熔化,也为了喷涂时基材表面无熔化变形,合金粉末应具有熔点较低的特性,然而根据金属材料的物理性能,绝大多数熔点较低的合金具有较高的热膨胀系数,根据熔覆层裂纹形成机理^[1~4],这些合金也具有较大的开裂倾向;(2)热喷涂时为了保证合金在熔融时有适度的流动性,使熔化的合金能在基材表面均匀摊开形成光滑表面,合金从熔化开始到熔化终了应有较大的温度范围,但在激光熔覆时,由于冷却速度快,枝晶偏析是不可避免的,熔覆合金熔化温度区间越大,熔覆层内枝晶偏析越严重,脆性温度区间也越宽,熔覆层的开裂敏感性也越大^[1,12]; (3)与热喷涂相比,激光熔池寿命较短,一些低熔点化合物如硼硅酸盐往来不及浮到熔池表面而残留在涂层内,在冷却过程中形成液态薄膜,加剧涂层开裂^[13]。

3 研制激光熔覆专用铁基合金粉末的必要性

正是由于激光熔覆与热喷涂对所用合金粉末性能要求存在较大的差距,导致采用现有热喷涂用自

熔合金粉末进行激光熔覆时熔覆层容易产生裂纹,熔覆层硬度要求高时这种现象特别明显,如果为了提高硬度等熔覆层的性能而在自熔合金粉末中加入金属陶瓷颗粒,则由于陶瓷相与熔覆合金及基材的热物性参数相差大,界面容易存在不良反应,更促进了裂纹的产生。以上原因决定了解决裂纹问题的巨大困难性,也导致目前消除裂纹的措施未能从根本上解决裂纹问题。可见,从改进热喷涂用自熔合金粉末成分方面入手,对于消除熔覆层裂纹来说应该是最为重要的。

相比较于镍基和钴基合金而言,铁基合金不仅因涂层与基体成分接近,界面结合牢固,而且成本低,易于研究和推广应用,因此,研制激光熔覆专用铁基合金粉末具有很大的价值,这也会为以后研制激光熔覆专用镍基和钴基合金粉末积累经验。

4 激光熔覆专用铁基合金粉末的研制现状

事实上,一些学者^[2,10,14]已提出了针对激光熔覆的特点设计合金粉末,近几年来,有关激光熔覆专用铁基合金粉末的研究活动成绩斐然。NAGARATHNAM等^[15]设计了Fe-Cr-W-C合金粉末,覆层组织为细小的初生奥氏体枝晶和枝晶间奥氏体与M₇C₃碳化物共晶,显微硬度高达约HV820。谭文等^[16]用铁粉、石墨粉、硅粉、硼粉、稀土氧化物和CaF₂按一定比例均匀混合制成熔覆用粉,研究了熔覆层组织、润湿性和裂纹的变化规律。陈俐等^[17]对激光熔覆用的铁基模具钢合金进行了设计,研究了硼和硅含量的变化对激光熔覆工艺性的影响。宋武林^[1]在现有的商用热喷涂用铁基自熔合金基础上分别添加不同含量的Ni、Mo、Co、Nb,研究了不同合金元素对激光熔覆层开裂敏感性和表面硬度等几个问题的影响。贾俊红等^[18]的研究表明:在Fe-C-Si-B熔覆粉末中添加一定比例的Ti粉能有效减少熔覆层的裂纹。赵海云^[19]采用自行设计的Fe-Cr-C-W-Ni合金粉末,获得了表面成形良好,无气孔和裂纹的熔覆层,覆层洛氏硬度高达约HRC60。ZHANG等人^[20]采用预置激光熔覆技术,在中碳钢基体表面上熔覆(2.4%Zr + 1.2%Ti + 15%WC)/FeCSiB合金粉末,制备出原位析出的颗粒增强金属基复合材料。武晓雷等^[21]制备了与45#钢基材结合良好的大厚度铁基非晶合金层,并分析了非晶形成机制。

上述研究结果无疑是很有意义的,但还需要就以下一些问题做深入的研究。

(1) 硬度问题。如宋武林得到的最优铁基合金

熔覆层硬度为 HRC44,这不能满足高度耐磨的使用要求。

(2)成本问题。宋武林得到的最优铁基合金粉末中钴含量的质量分数为 10%,镍含量的质量分数为 16%,赵海云熔覆用的粉末中 Ni、Mo 和 W 等合金元素的含量其质量分数高达 40%,贾俊红熔覆用的粉末中也添加了相当比例的 Ni、Mo、Co、Ti,显然,钴和镍等贵重金属元素在粉末中的比例过大显著增加了成本。

(3)彻底消除裂纹问题。如谭文得到的熔覆层尽管晶粒细小,与基材润湿性好,显微硬度可高达 1050HV_{0.2},但依然存在少量裂纹。

(4)实际应用问题。尽管有少数研究者^[18~20,22]获得了高硬度(≥HRC60)和无裂纹的熔覆层,毫无疑问,这是令人鼓舞的进步,但应指出的是,他们的研究基本上是在实验室条件下进行的,这与实际的生产和工作条件有一定差别:(a)在激光熔覆生产过程中,由于体积不同导致的热容相差悬殊,大中型零部件表面的激光熔池冷却速度远大于实验室条件下小试样表面的激光熔池冷却速度,因而会在激光光斑周围形成更高的温度梯度,而且因为大中型零部件的制造与修复需要熔覆处理的面积较大或是形状复杂,由于应力叠加和难以释放,导致熔覆层有更大的残余应力和裂纹倾向,同时由于体积问题,大中型零部件难以预热和后热,这也加剧了其熔覆层开裂倾向;(b)大中型零部件在使用过程中,遭受到可能的拉伸、弯曲、扭转、冲击、疲劳等各种应力的复合作用,这种复杂的叠加应力在实验室条件下是难以模拟的。以上两点决定了实际生产和使用条件下的大中型零部件熔覆层除了和实验室条件下的小试样熔覆层一样具有高的强度和硬度外,还应具有比后者更为优良的塑韧性以防止在熔覆生产过程和零部件使用过程中覆层的开裂。

显然,激光熔覆专用铁基合金粉末的研究活动还需要进一步地进行。

5 激光熔覆专用铁基合金粉末成分与组织设计的新思想

尽管有关激光熔覆专用铁基合金粉末的研究活动较多,但应用的粉末绝大多数为“高碳共晶”合金粉末,其成分与组织设计思想为:粉末碳含量较高,一般质量分数为 3.4%~6%,位于共晶点或其附近,利用共晶点合金凝固区间较窄和晶粒小,韧性好的特点以提高熔覆涂层抗开裂的能力;覆层组织具

有两相组成的特征,即其中一相为韧性较好的奥氏体或铁素体,另一相为大量形状细小、弥散分布的高硬度合金碳化物强化相。正如前所述,按这种思想设计的铁基粉末取得了一些进步,但也还存在着一些问题。根据金属学和断裂力学的理论,合金中高的碳含量(4.3%左右)和大量弥散分布的高硬度碳化物尽管会使合金有高的硬度,但另一方面也有可能损害其塑韧性,同时在实践上,迄今为止似乎尚未见到在商业生产中使用“高碳共晶”Fe 基合金粉末对大中型零部件成功进行激光熔覆加工的报道。故目前不能断言这种设计思想已经取得了彻底成功。

笔者认为,激光熔覆层的裂纹问题深刻体现了材料高硬度与高韧性之间的矛盾,“高碳共晶”的设计思想对于激光熔覆专用铁基合金粉末来说未必是最佳的。为解决材料高硬度与高韧性这一对矛盾,笔者认为“低碳包晶”的设计思想也许更好,即粉末碳含量低(质量分数为 0.2%左右),位于包晶点附近,合金凝固温度范围窄,晶粒细小,韧性好,熔覆涂层主要应为强度和韧性都比较好的板条马氏体,抗开裂的能力强。笔者根据这种思想设计和制作了铁基合金粉末,其熔覆组织经检验为:隐晶马氏体+残余奥氏体+少量弥散分布的合金碳化物,熔覆层硬度可高达 HRC62,无裂纹,且不需预热和后热。

最近,笔者采用这种自制铁基合金粉末成功修复了广东省珠江钢厂一支大型德国制造的轧辊。轧辊表面化学成分(质量分数)大致为:0.09% C, 0.66% Si, 1.53% Mn, 29.68% Cr, 9.13% Ni,其余为 Fe。这支轧辊由于轧钢事故造成表面多处严重损伤,必须进行修复才能正常工作。由于轧辊 Cr 和 Ni 含量高,体积大(∅870mm×2160mm),表面硬度高(大约为 HRC58),损伤部分表面积大(最大处约为 10000mm²),损伤处也较深(最深处约为 40mm),并且损伤部分形状复杂。若采用常规焊接方法堆焊一层和轧辊表面硬度相当的合金层,则修复部位极易产生裂纹而剥落失效,而且按常规焊接方法一般要求焊前预热、层间保温和焊后回火等,对于轧辊这样的大型零部件不仅严重恶化了劳动条件,而且还显著提高工艺成本。笔者对其进行激光熔覆修复(未采用预热和后热等措施)后,轧辊工作正常,长时间轧制过程中未出现裂纹和表面剥落现象,直至其自然损坏。这为厂家挽回了巨大的损失,取得了良好的经济效益,也证明了“低碳包晶”这种激光熔覆专用铁基合金粉末的成分与组织设计思想完全有可能成功解决裂纹问题。

6 激光熔覆技术的应用前景

激光熔覆技术的发展主要受到如下两个方面因素的制约:(1)大功率激光器的价格与性能;(2)激光熔覆层本身的质量,主要是裂纹问题。就前者而言,可以欣喜地看到,这几年来,大功率激光器的价格在不断下降,品种日益丰富,性能亦在不断提高。毫无疑问,随着激光器技术的发展,这一变化趋势将继续保持下去,这为激光熔覆技术的深入研究和大规模工业应用提供了良好的前提。至于后者,可以相信,在科研工作者的共同努力下,必将彻底解决这一问题,这会为激光熔覆技术的推广应用奠定坚实的基础。

尽管目前激光熔覆技术的广泛应用还存在一定的困难,但完全有理由相信,在不远的将来,激光熔覆技术可以大步走出实验室,广泛应用于生产实际,从而真正展示其优越的特性,成为最重要的表面处理技术之一。

参 考 文 献

- [1] 宋武林. 激光熔覆层开裂行为及抑制方法的研究 [D]. 武汉:华中理工大学,1996. 9~90.
- [2] 祝柏林,胡木林,陈 俐 *et al.* 激光熔覆层开裂问题的研究现状 [J]. 金属热处理,2000(7):1~4.
- [3] 周卓华. 铸造镍基高温合金激光熔凝、熔覆的开裂行为研究 [D]. 武汉:华中理工大学,1996. 17~35.
- [4] HERNANDEZ J, VANNES A. Laser surface cladding and residual stress [A]. Proceedings of the 3rd International Conference on Lasers in Manufacturing [C]. Paris:Springer-Verlag,1986. 181~190.
- [5] 王新林,漆海滨,石世宏. 激光熔覆石化阀门密封面熔覆层裂纹控制的研究 [J]. 激光技术,2002,26(5):359~363.
- [6] SONG WL, ZHU B D, CUI K. Effect of Ni content on cracking susceptibility and microstructure of laser-clad Fe-Cr-Ni-B-Si alloy [J]. Surface and Coatings Technology,1996,80(3):279~282.
- [7] SONG WL, ECHICHOYA J, ZHU B D *et al.* Effects of Co on the cracking susceptibility and the microstructure of Fe-Cr-Ni laser-clad layer [J]. Surface and Coatings Technology,2001,138(2~3):291~295.
- [8] 关振中. 激光加工工艺手册 [M]. 北京:中国计量出版社,1998. 255~306.
- [9] 吴 萍,周昌轶,唐西南. 激光合金化熔覆制备耐磨陶瓷梯度涂层 [J]. 金属学报,1994,30(11):B508~B512.
- [10] 张 迪,单际国,任家烈. 高能束熔覆技术的研究现状及发展趋势 [J]. 激光技术,2001,25(1):39~42.
- [11] FRENK A, MARSDEN C F, WAGNIERE J D *et al.* Influence of an intermediate layer on the residual stress layer in a laser clad [J]. Surface and Coatings Technology,1991,45(3):435~441.
- [12] SONG WL, ZHU B D, XIE Ch Sh *et al.* Cracking susceptibility of a laser-clad layer as related to the melting properties of the cladding alloy [J]. Surface and Coatings Technology,1999,115(2):270~272.
- [13] 李春彦,张 松,康煜平 *et al.* 综述激光熔覆材料的若干问题 [J]. 激光杂志,2002,22(3):5~9.
- [14] 张三川,姚建铨,梁二军. 激光熔覆进展与熔覆合金设计 [J]. 激光技术,2002,26(3):204~207.
- [15] NAGARATHNAM K, KOMVOPOULOS K. Microstructural and microhardness characteristics of laser-synthesized Fe-Cr-W-C coatings [J]. Metallurgical and Materials Trans,1995,A26(8):2131~2139.
- [16] 谭 文,刘文今,贾俊红. 激光熔覆 Fe-C-Si-B 的研究 [J]. 金属热处理,2000(1):13~15.
- [17] 陈 俐,谢长生,胡木林 *et al.* 激光熔覆用铁基合金工艺性研究 [J]. 焊接技术,2001,25(5):343~346.
- [18] 贾俊红,钟敏霖,刘文今 *et al.* Ti 对 Fe-C 合金表面激光熔覆复合材料层组织和性能的影响 [J]. 应用激光,2000,20(4):145~148.
- [19] 赵海云. 铁基激光熔覆合金设计及微观组织与性能研究 [D]. 北京:中国科学院力学研究所,2001. 35~73.
- [20] ZHANG Q M, HEJ J, LIU W J *et al.* Microstructures and properties of (2.4%Zr+1.2%Ti+15%WC)/FeCSiB layers produced by laser cladding [A]. Lasers in Materials Processing and Manufacturing [C]. Shanghai:The International Society for Optical Engineering,2002. 253~258.
- [21] 武晓雷,洪友士. 激光熔覆铁基大厚度非晶合金表层的研究 [J]. 材料热处理学报,2001,22(1):51~54.
- [22] ZHANG Q M, HEJ J, LIU W J *et al.* Microstructure characteristics of ZrC-reinforced composite coating produced by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology,2003,162(2~3):140~146.