

超音速激光沉积与激光熔覆 Stellite 6 涂层的对比研究

李祉宏^{1,2} 杨理京^{1,2} 张群莉^{1,2} 李 波^{1,2} 姚建华^{1,2}

¹浙江工业大学激光加工技术工程研究中心, 浙江 杭州 310014

²浙江省高端激光制造装备协同创新中心, 浙江 杭州 310014

摘要 超音速激光沉积技术(SLD)将冷喷涂技术与激光技术相复合,保持了冷喷涂固态沉积的优势,并极大地拓展了单一冷喷涂技术的可喷涂材料范围。采用SLD制备了Stellite 6硬质涂层,并与激光熔覆(LC)Stellite 6涂层在宏观形貌、显微组织、界面稀释和显微硬度等方面进行对比研究。研究表明,SLD涂层保留了原始Stellite 6颗粒内部组织,不同于LC涂层的粗大枝晶组织;LC涂层稀释率约为12%,而SLD涂层无宏观稀释区;与LC热影响区相比,SLD热影响区变窄;SLD Stellite 6涂层平均显微硬度达到694 HV_{0.2},约为LC Stellite 6涂层的1.45倍。

关键词 激光; 超音速激光沉积; Stellite 6; 微观结构

中图分类号 TN249; TG146.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201542.0503008

Comparative Research of Stellite 6 Coatings Prepared by Supersonic Laser Deposition and Laser Cladding

Li Zhihong^{1,2} Yang Lijing^{1,2} Zhang Qunli^{1,2} Li Bo^{1,2} Yao Jianhua^{1,2}

¹Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

²Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract Supersonic laser deposition (SLD) is a new coating and fabrication process in which a supersonic powder stream produced by cold spray (CS) impinges on a substrate simultaneously heated by laser irradiation. Due to laser heating, the range of materials deposited in SLD process can be expanded to higher strength materials which are usually hard or even impossible to be deposited solely by CS. Stellite 6 coating prepared by SLD and laser cladding (LC) are studied and compared in terms of macro-morphology, microstructure, interface dilution and micro-hardness. The results show that the original nature of the impacting particles remains in the SLD Stellite 6 coating, and its microstructure is different from the coarse dendritic microstructure of LC Stellite 6 coating. The dilution rate of LC coating is about 12%, while no macroscopic dilution zone is found in supersonic laser deposition coating. The heat-affected zone of supersonic laser deposition shrinks compared with that of LC. The average microhardness of Stellite 6 coating produced by SLD is 694 HV_{0.2}, which is 1.45 times higher than that of LC Stellite 6 coating.

Key words laser; supersonic laser deposition; Stellite 6; microstructure

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3390; 350.3850

收稿日期: 2014-11-20; 收到修改稿日期: 2015-01-06

基金项目: 浙江省重大科技专项重点工业项目(2012C11001)、浙江省自然科学基金青年基金项目(LQ13E050012)、江苏省光子制造科学与技术重点实验室开放基金(GZ201307)、浙江省博士后科研择优资助项目(Z42102002)

作者简介: 李祉宏(1988—),男,博士研究生,主要从事激光复合加工技术方面的研究。E-mail: lizhihongok@163.com

导师简介: 姚建华(1965—),男,博士,教授,主要从事激光表面改性与激光制造等方面的研究。

E-mail: laser@zjut.edu.cn(通信联系人)

1 引言

激光熔覆技术(LC)是一种高能量输入的表面技术,通过激光加热熔化粉末与基体表面形成熔池,熔池在随后的快速冷却过程中凝固形成涂层。激光熔覆制备涂层的过程是一种高热量输入的“热加工过程”,难以避免稀释、氧化、分解、相变、变形以及开裂等热致不良影响^[1-2]。

冷气动力喷涂技术是一种新型的涂层制备方法^[3],该技术借助高压气体携带粒子经 Laval 喷管产生超音速气固双相流,粒子在完全固态下撞击基板,发生剧烈的塑性变形而沉积形成涂层,是一种低热量输入的“冷加工过程”,可有效避免热喷涂和 LC 等“热加工过程”中出现的热致不良影响。然而正是因为冷喷涂技术仅依靠高速飞行的颗粒撞击基体,发生剧烈塑性变形而结合的,颗粒沉积所需的临界速度较高,多适合喷涂塑性好的材料。近些年,随着对其沉积机理的不断研究,冷喷涂应用范围不断扩大,但可喷涂材料范围仍较热喷涂、LC 要小。对于硬质材料,冷喷涂难以实现有效沉积。为制备高强度材料的涂层,冷喷涂技术需要使用氦气使喷涂颗粒达到有效结合所需的高碰撞速度,而使用氦气的成本是使用氮气成本的 80 多倍^[4-5],即使对于一些塑性好、可以使用氮气喷涂的材料,仍需要依靠高功率的气体加热器加热气体以提高颗粒速度,这将同时增加设备和运营成本。因此单一的冷喷涂技术在经济上与应用范围上同其他表面涂层技术相比竞争优势不是十分明显。

为扩大冷喷涂材料范围,满足特殊涂层的制备,尤其是硬质材料的制备,一方面,人们不断提高现有设备的气体使用压力、气体预热温度以获得更高的颗粒速度,但这些改变会进一步提高成本^[6-7];另一方面,人们根据冷喷涂层结合机理,从降低颗粒沉积所需的临界速度的角度出发,在扩大可喷涂材料范围的同时,降低设备运行成本。超音速激光沉积技术(SLD)就是基于后者发展起来的一种新型表面处理技术,它在冷喷涂的过程中利用高功率激光同步加热喷涂颗粒和基体,使两者得到有效软化,从而大大降低颗粒沉积所需的临界速度^[8-9]。由于临界沉积速度的降低,可用价格低廉的氮气替代氦气,实现硬质材料的沉积,在降低成本的同时扩大了冷喷涂技术可沉积材料的范围。

Stellite 6 是一种具有优异综合性能的硬质合金,被广泛应用于耐蚀、耐磨等功能涂层^[10-12]。目前,Stellite 6 涂层最常用的制备方法为热喷涂和 LC^[13],然而利用这些方法制备的 Stellite 6 涂层通常伴有如前所述的不良热致影响^[14-15],而单一的冷喷涂技术难以沉积该类材料。因此,本文采用 SLD 制备 Stellite 6 涂层,并将该涂层与 LC Stellite 6 涂层在宏观形貌、显微组织、界面稀释、显微硬度等方面进行系统的对比研究。

2 试验材料和方法

2.1 SLD 系统

SLD 系统主要由冷喷涂系统、激光器(包括温度反馈控制系统)以及高压气体供应装置组成。冷喷涂设备最高载气压力为 3 MPa,最高气体预热温度为 600 °C,工作载气可为压缩空气、氮气或者氦气,其中压缩空气由空压机提供,氮气和氦气由高压气瓶组提供。激光器为光纤耦合的半导体激光器(LDF 4000-100 VGP, Laserline),其输出波长为 900~1040 nm,最大激光功率为 4.4 kW。

在涂层制备过程中,预热后的气体与携带喷涂颗粒的粉末输送气流在混合腔内充分混合后进入 Laval 喷嘴进行加速,加速后的气固两相流以较高的速度撞击激光同步加热的基体区域,通过剧烈的塑形变形与基体结合形成涂层。喷涂区域的温度可通过红外高温仪实时监控。

2.2 试验材料

基体材料采用供货态 45#钢,尺寸为 100 mm×60 mm×10 mm。粉末采用气雾化 Stellite 6 合金粉末,粉末球形度好,颗粒内部具有枝晶结构,其化学成分(质量分数)为:29%Cr、4%W、1.2%C、3%Ni、1.5%Mo、3%Fe、1.1%Si、1%Mn 以及质量分数小于 1%的其他元素,余量为 Co。

2.3 试验方法

冷喷气体采用氮气,气体压力为 3 MPa,送粉率为 30 g/min。经过试验优化,激光加热温度为 1100 °C~1300 °C,扫描速度为 30 mm/s,喷涂距离为 30~40 mm,工艺参数如表 1 所示。LC Stellite 6 对比试验采用同一激光器,激光功率密度为 8.15×10^7 W/m²,扫描速度为 8 mm/s,送粉率为 15 g/min(如表 2 所示)。制备取样,采

用体视显微镜观察涂层及基体,并测量其几何尺寸,包括基材熔区截面积 A_1 和熔覆层截面积 A_2 ,如图 1 所示。因此,几何稀释率 $\eta = A_1 / (A_1 + A_2)$ 。采用 Zeiss IGMA 扫描电子显微镜(SEM)及 Bruker Nano Xflash Detector 5010 能谱仪(EDS)分析涂层横截面组织、涂层与基体界面元素分布。采用岛津 HMV-2TADWXY 型自动式数字显微硬度计在载荷 1.961 N、加载时间 10 s 的条件下沿试样横截面层深方向测试两种方法所制备涂层的硬度,涂层的平均硬度通过计算 5 个测试点的平均值获得。

表 1 SLD Stellite 6 工艺参数

Table 1 Process parameters for SLD Stellite 6

N_2 pressure /MPa	Spray distance /mm	Deposition site temperature / $^{\circ}C$	Scanning velocity /(mm/s)	Powder feeding rate /(g/min)
3	30~40	1100~1300	30	30

表 2 LC Stellite 6 工艺参数

Table 2 Process parameters for LC Stellite 6

Laser power density /(W/m ²)	Scanning velocity /(mm/s)	Powder feeding rate /(g/min)
8.15×10^7	8	15

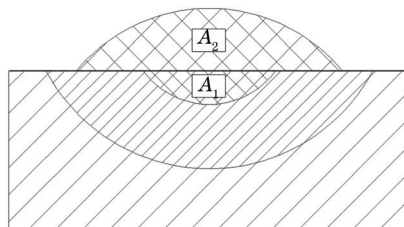


图 1 单道涂层横截面示意图

Fig.1 Schematic diagram of coating cross section of single pass

3 试验结果与分析

3.1 涂层宏观形貌

图 2 所示为 SLD 与 LC 制备的 Stellite 6 涂层宏观形貌对比。LC 需对粉末和基体加热至熔化,所以热输入大,10 mm 厚的基体因过热而变色[如图 2(b)所示]。SLD 是一种低热量输入的“冷加工过程”,从图 2(a)中可以看出,虽然 SLD 制备的涂层面积是 LC 涂层的两倍多,但 SLD 对基体的热影响却要小的多,这是因为在 SLD 中高速扫描的激光仅仅用于软化基体与已沉积颗粒,热输入低。由于 LC 过程中粉末熔化,形成熔池,并在空气环境下极易发生涂层元素烧损和氧化,LC Stellite 6 涂层表面可观察到呈现颗粒状的深色氧化渣,如图 2(a)所示。

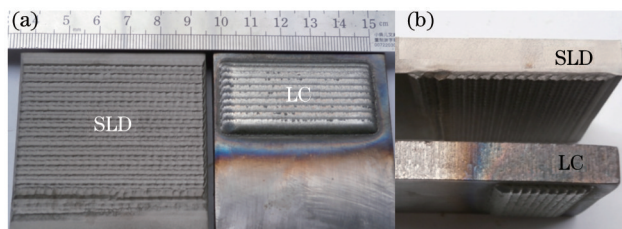


图 2 SLD 与 LC Stellite 6 涂层(a)宏观形貌及(b)基体热影响对比

Fig.2 (a) Macroscopic morphology and (b) substrate heat affect of Stellite 6 coating prepared by SLD and LC

SLD 与 LC 对基体造成的稀释和热影响区对比如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,LC 涂层具有明显的宏观稀释区,测量结果显示基材熔区截面积 A_1 为 0.32 mm^2 、LC 涂层截面积 A_2 为 2.66 mm^2 ,因此 LC 几何稀释率约为 12%,而 SLD 涂层无宏观稀释区,如图 3(b)所示。同时从图 3 中还可以看出,由于较低的热输入,SLD 热影响区与 LC 热影响区相比变窄。

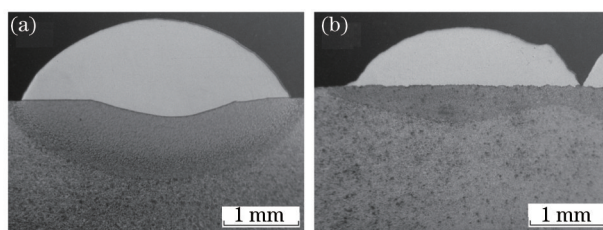


图3 (a) LC与(b) SLD Stellite 6涂层热影响区对比

Fig.3 Heat-affected zone of Stellite 6 coating prepared by (a) LC and (b) SLD

3.2 涂层显微组织结构

图4(a)为SLD Stellite 6涂层横截面金相显微照片,上部为基体,中下部为涂层,图4(b)为图4(a)中方框区域的放大图。从该图中可以看出沉积涂层中仍然有大量的Stellite 6颗粒存在,靠近基体侧的部分颗粒边界清晰,靠近涂层顶端一侧的部分颗粒边界模糊,这说明SLD Stellite 6涂层过程中,大量颗粒仍然保持其原有特征,但也有少量的颗粒出现边界熔化现象。整个涂层截面呈现类鱼鳞状结构。

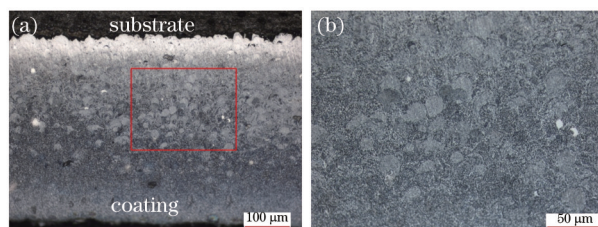


图4 SLD Stellite 6涂层金相显微组织

Fig.4 Optical micrograph of SLD Stellite 6

图5(a)、(b)为SLD与LC制备的Stellite 6涂层的显微组织对比图,图5(c)为Stellite 6粉末内部组织。从图5(a)可以看出,SLD涂层中Stellite 6颗粒仍然保持固态沉积的特征。涂层中Stellite 6颗粒的内部结构[图5(a)]与原始粉末[图5(c)]完全一致,仍然保持粉末在气雾化制备过程中形成的树枝晶结构。这表明SLD过程中,激光的加入仅仅是用于软化基体,降低临界沉积速度,进而降低运行成本,不会改变冷喷涂固态沉积的优势,保持了颗粒原始组织结构,避免了相变和组织变化。而在LC过程中,由于Stellite 6颗粒被快速加热熔化然后凝固,因此涂层中没有原始粉末颗粒存在,而是典型的熔覆枝晶结构^[6]。从图5(a)、(b)中可以明显看出,SLD涂层组织较LC组织更为精细,细小的组织结构有利于提高涂层的性能。

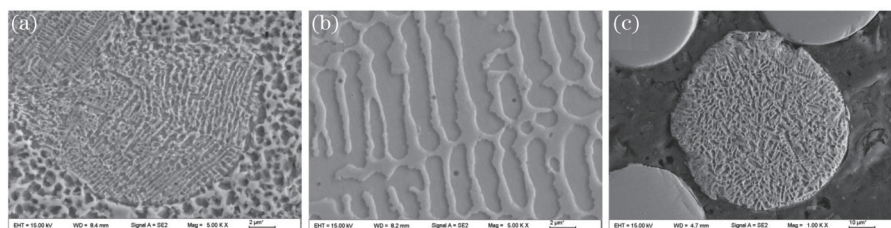


图5 (a) SLD与(b) LC Stellite 6涂层显微组织及(c)原始粉末内部组织图

Fig.5 Microstructure of Stellite 6 coating prepared by (a) SLD, (b) LC and (c) Stellite 6 powder

3.3 涂层与基体界面结合

图6(a)为SLD Stellite 6涂层的界面结合形貌。在SLD过程中,由于激光对基体的软化作用,高速固态颗粒撞击在软化的基体上,使颗粒嵌入基体中,涂层与基体间呈现波浪状界面,这大大增加了涂层与基体间的接触面积,有利于涂层结合力的提高。同时,经激光辐照软化的基体表面材料在高速颗粒撞击下表现出界面不稳定性,界面处易产生卷曲和漩涡[如图6(a)中箭头所示],使得材料互相混合,甚至互锁^[17-18]。

图6(b)、(c)分别为SLD与LC制备的Stellite 6涂层界面结合处EDS线扫描图,其中两图右下角为涂层与基体界面SEM图,划线处为EDS线扫描路径,扫描方向为从涂层到基体。Stellite 6粉末中含有大量的Co和Cr元素以及少量的Fe元素,45号钢基体中含有大量的Fe元素。从图6(b)中可见,SLD涂层中氧含量与基体中的相似,含量都极少,表明利用该技术制备涂层时氧化现象几乎可以忽略不计,这与采用高压氮气作为工作气体以及

较低的激光功率有一定的关系。对比图 6(b)、(c)发现,LC 涂层中 Fe 元素含量高于 SLD 涂层中 Fe 元素含量,同时 SLD 涂层中 Co 和 Cr 元素含量比 LC 涂层中的 Co 和 Cr 元素含量高。这表明 LC 过程中基体中的 Fe 元素大量渗透到涂层中稀释了涂层成分,而 SLD 涂层中 Fe 元素极少,表明 SLD 涂层的稀释率远小于 LC 涂层。

图 6(b)、(c)红色方框区域表明,元素在涂层与基体界面处都存在互相渗透的现象,但 SLD 制备的涂层中元素互渗区域要比 LC 层中的元素互渗区窄,表明 SLD 中涂层与基体间存在元素的微量互渗,这种微量互渗既保证了冶金结合,又不会过多地稀释涂层改变其性能。

SLD 涂层的这种界面元素的微量互渗现象得益于激光技术与冷喷涂技术间的优势互补。在纯冷喷涂技术中,冶金结合很难获得,仅出现在低熔点材料(如 Sn、Al、Zn 等)剧烈变形的局部区域,这是因为对于低熔点材料,局部区域的剧烈碰撞变形产生的热量足够使得该微区温度短时间高于材料熔点,形成局部冶金结合^[19-20]。在 SLD 过程中,激光辐照对碰撞区域的加热作用以及颗粒碰撞变形产生的热量使得碰撞区域温度大幅提高,基体与涂层间出现元素互渗的可能,从而形成局部冶金结合,有利于提高涂层与基体的结合强度。

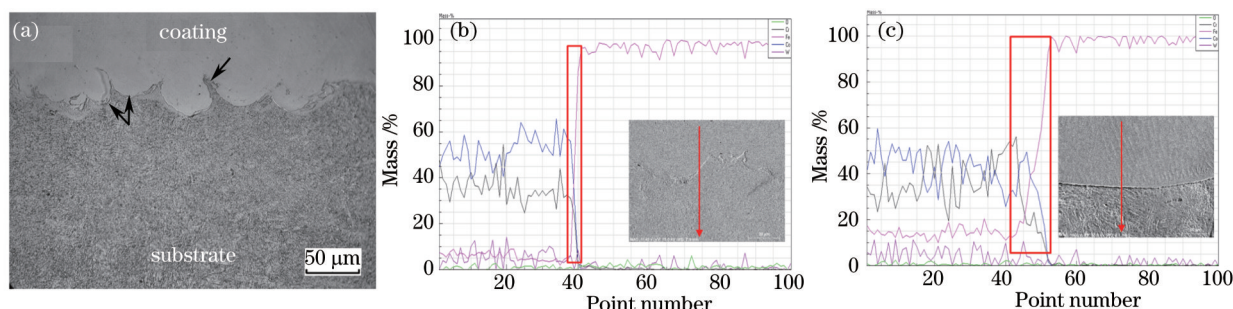


图 6 (a,b) SLD 与 (c) LC Stellite 6 涂层界面及其 EDS 线扫描分析

Fig.6 (a) Interfacial bonding of SLD Stellite 6 coating and interfacial EDS analysis of Stellite 6 coatings prepared by (b) SLD and (c) LC

3.4 涂层显微硬度

图 7 为 SLD 与 LC Stellite 6 涂层横截面层深方向的显微硬度分布曲线。SLD Stellite 6 涂层平均硬度为 694 HV_{0.2},高于 LC Stellite 6 涂层平均硬度 479 HV_{0.2}。这主要是因为 SLD 中,涂层是依靠喷涂颗粒的高速撞击产生剧烈的塑性变形,从而相互结合形成的。高速颗粒的不断撞击对涂层具有加工硬化作用^[21],有利于提高涂层硬度。而在 LC 中,粉末颗粒的速度较低,不存在加工硬化现象,因此其显微硬度低于 SLD 涂层。SLD 热影响区硬度最高 473 HV_{0.2},而 LC 热影响区硬度高达 670 HV_{0.2}。基体热影响区硬度差异与热影响区组织差异有关,高热量输入 LC 热影响区组织以马氏体为主,而低热量输入的 SLD 热影响区组织是马氏体与残余铁素体组织,硬度较 LC 热影响区组织的低。从热影响区硬度变化趋势对比可知,SLD 热影响区相比 LC 热影响区变窄,表明 SLD 对基体的热影响范围小于 LC。

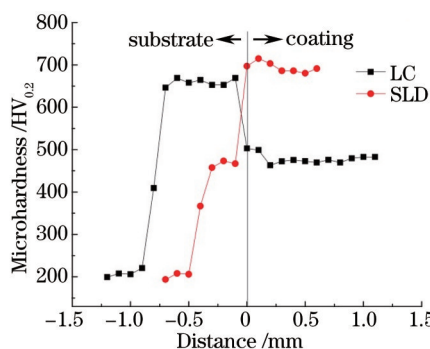


图 7 SLD 与 LC Stellite 6 涂层的显微硬度曲线

Fig.7 Microhardness of Stellite 6 coatings prepared by SLD and LC

4 结 论

1)采用 SLD 成功制备了单一冷喷涂技术难以制备的硬质 Stellite 6 涂层,涂层致密,涂层保留了原始 Stellite 6 颗粒内部组织,不同于 LC 涂层的粗大枝晶组织。

2) 由于SLD较LC具有较低的热输入,SLD涂层无宏观稀释区,LC涂层稀释率达12%,SLD热影响区相比LC热影响区变窄。

3) SLD Stellite 6涂层界面结合处EDS线扫描分析结果表明SLD中涂层与基体间存在元素的微量互渗,这种微量互渗既保证了冶金结合,又不会过多的稀释涂层改变其性能。

4) 由于颗粒碰撞产生的加工硬化作用,SLD Stellite 6涂层平均显微硬度约为LC Stellite 6涂层的1.45倍。

参 考 文 献

- 1 Pan Hu, Zhao Jianfeng, Liu Yunlei, *et al.*. Controllability research on dilution ratio of nickel-based superalloy by laser cladding repair[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(4): 0403007.
潘 浒, 赵剑峰, 刘云雷, 等. 激光熔覆修复镍基高温合金稀释率的可控性研究[J]. 中国激光, 2013, 40(4): 0403007.
- 2 Chen Lie, Tao Ran, Liu Dun, *et al.*. Analysis and control of the cracking tendency on helical tooth surface during laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(11): 1103005.
陈 列, 陶 然, 刘 顿, 等. 斜齿面激光熔覆的开裂倾向分析及控制研究[J]. 中国激光, 2014, 41(11): 1103005.
- 3 Zhou Xianglin, Zhang Jishan, Wu Xiangkun. Advanced Cold Spray Technology and Application[M]. Beijing: China Machine Press, 2011: 2-5.
周香林, 张济山, 巫湘坤. 先进冷喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 2-5.
- 4 Matthew B, Andrew C, William O. The laser-assisted cold spray process and deposit characterization[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(19): 2851-2857.
- 5 Andrew C, Matthew B, William O N. The laser-assisted cold spray process[J]. The Laser User, 2008, 53: 30-31.
- 6 Luo X, Olivier H. Gas dynamic principles and experimental investigations of shock tunnel produced coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2009, 18(4): 546-554.
- 7 Mo K, Gary W R, Bertrand J. Shock-wave induced spraying: Gas and particle flow and coating analysis[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207: 435-442.
- 8 Legoux J G, Irissou E, Moreau C. Effect of substrate temperature on the formation mechanism of cold-sprayed aluminum, zinc and tin coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5-6): 619-626.
- 9 Fukumoto M, Wada H, Tanabe K, *et al.*. Effect of substrate temperature on deposition behavior of copper particles on substrate surfaces in the cold spray process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5-6): 643-650.
- 10 Liu Yuzhen, Gui Yewei. The properties and applications of Stellite alloys (I) [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1992, 16(5): 1-6.
刘玉珍, 桂业伟. 司太立合金的性能及应用(I) [J]. 机械工程材料, 1992, 16(5): 1-6.
- 11 Liu Yuzhen, Gui Yewei. The properties and applications of stellite alloys (II) [J]. Materials for Mechanical Engineering, 1992, 16(6): 1-5,47.
刘玉珍, 桂业伟. 司太立合金的性能及应用(II) [J]. 机械工程材料, 1992, 16(6): 1-5,47.
- 12 Zhao Wenyu, Lu Fenggui, Li Zhuguo, *et al.*. Study on high-cycle fatigue behavior of laser-cladding Stellite 6 on 17-4PH stainless steel[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1003014.
赵文雨, 芦凤桂, 李铸国, 等. 17-4PH不锈钢表面激光熔覆Stellite6合金涂层高周疲劳行为研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1003014.
- 13 Zhong Minlin, Liu Wenjin. Comparative research on cracking tendency in powder feeding laser cladding stellite and NiCrSiB alloys [J]. Chinese J Lasers, 2002, 29(11): 1031-1036.
钟敏霖, 刘文今. Stellite和NiCrSiB合金激光送粉熔覆裂纹倾向的比较研究[J]. 中国激光, 2002, 29(11): 1031-1036.
- 14 Zhang Weiping, Lu Donghua, Yu Juanjuan, *et al.*. Application of zirconia toughening mechanism on laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(11): 1103008.
张维平, 路董华, 余娟娟, 等. 氧化锆增韧机制在激光熔覆技术中的应用[J]. 中国激光, 2014, 41(11): 1103008.
- 15 Sun S, Durandet Y, Brandt M. Parametric investigation of pulsed Nd:YAG laser cladding of stellite 6 on stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194(2): 225-231.
- 16 Singh R, Kumar D, Mishra S K, *et al.*. Laser cladding of Stellite 6 on stainless steel to enhance solid particle erosion and cavitation resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 251: 87-97.

- 17 Grujicic M, Saylor J R, Beasley D E, *et al.*. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process[J]. *Applied Surface Science*, 2003, 219(3): 211-227.
- 18 Champagne J V K, Helfritch D, Leyman P, *et al.*. Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14(3): 330-334.
- 19 Li W Y, Li C J, Yang G J. Effect of impact-induced melting on interface microstructure and bonding of cold-sprayed zinc coating [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 257(5): 1516-1523.
- 20 Li W Y, Zhang C, Guo X, *et al.*. Study on impact fusion at particle interfaces and its effect on coating microstructure in cold spraying [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 254(2): 517-526.
- 21 Lee H, Shin H, Lee S, *et al.*. Effect of gas pressure on Al coatings by cold gas dynamic spray[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(10-11): 1579-1581.

栏目编辑：张浩佳