激光熔覆钴基合金与碳化钒的功能梯度层

徐国建1 殷德洋1 杭争翔1 唱丽丽2 范荣博2 张翼飞2

(¹沈阳工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110178 (²沈阳新松机器人自动化股份有限公司, 辽宁 沈阳 110168)

摘要 采用光纤激光器和同轴送粉系统在 SUS304 不锈钢表面制备出钻基合金(Stellite-6)与碳化钒(VC)混合粉 末的激光熔覆层。试验中分别采用每层成分不变的多层熔覆工艺(普通熔覆工艺)和每层成分变化的功能梯度熔 覆工艺,对比研究了两种熔覆工艺方法的熔覆层裂纹敏感性、组织特征和性能。结果表明,功能梯度熔覆层与普通 熔覆层相比较,在成分、组织和性能基本相同的情况下,裂纹敏感性低,能有效地防止裂纹出现;另外,Stellite-6 与 VC 混合合金粉末熔覆层的显微组织根据 VC 含量的不同,可以分为亚共晶组织和过共晶组织。

关键词 材料;激光熔覆;钴基合金;碳化钒;裂纹敏感性;显微镜结构

中图分类号 TG156.99 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.061404

Functionally Gradient Material Coating of Co-Based Alloy and VC Using Laser Cladding

Xu Guojian¹ Yin Deyang¹ Hang Zhengxiang¹ Chang Lili² Fan Rongbo² Zhang Yifei²

⁽¹ School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang, Liaoning 110178, China ² SIASUN Robot and Automation Co. Ltd., Shenyang, Liaoning 110168, China

Abstract The mixed powders of Co-based alloy (stellite-6) and vanadium carbide (VC) are deposited on SUS304 stainless steel using fiber laser and coaxial laser cladding head. The two methods with a constant chemical composition multi-layer cladding and a functionally gradient material multi-layer cladding are investigated comparatively. The results show that the microstructures of the clad layer with the mixed powder of stellite-6 and VC can be classified into hypoeutectic structure and hypereutectic structure according to the concentration of VC; the functionally gradient material multi-layer cladding is an effective method to decrease the crack sensitivity. Key words materials; laser cladding; Co-based allov; vanadium carbide; crack sensitivity; microstructure OCIS codes 140.3390; 160.3900; 350.3850; 350.5030

1 弓[言

激光熔覆技术与传统的表面处理方法相比具有低稀释率和低热量输入的特点[1-2]。激光熔覆技术可以 作为一种快速成型的方法生产新零件、修复受损的零部件,同时也可以在特殊部件表面制备一层功能涂层。 由于其诸多优点而广泛应用于汽车行业、冶金采矿、航空发动机和汽轮机的叶片修复和强化处理[3~6]。

激光熔覆制备复合合金粉末涂层具有更好的性能,近年来关于激光熔覆制备金属陶瓷复合涂层的研究 和应用越来越多^[7,8]。通常使用的碳化物颗粒有 WC^[9,10]、Cr₃C^[11]和 TiC^[12]等,作为塑性粘结剂合金粉末有 Co 基合金、Ni 基合金和 Fe 基合金等。虽然熔覆层的耐磨性随着硬质碳化物颗粒含量的增加而提高,但是 熔覆层裂纹敏感性也会随之增大。为了降低熔覆层的裂纹敏感性,通常采用预热和改变能量密度分布等方 法^[13,14]。本研究中,为进一步提高钴基合金(Stellite-6)熔覆层的高温耐磨性能,加入了硬质碳化钒(VC)颗

收稿日期: 2012-02-20; 收到修改稿日期: 2012-03-10; 网络出版日期: 2012-05-05

基金项目: 辽宁省自然科学基金(20092047)资助课题。

作者简介:徐国建(1959—),男,博士,教授,主要从事激光加工方面的研究。E-mail: xuguojian1959@hotmail.com

粒。通过比较普通多层熔覆与功能梯度多层熔覆,确定 Stellite-6 与 VC 混合粉末的功能梯度熔覆层能够降低熔覆层裂纹的敏感性。

2 试验方法与过程

2.1 试验材料

试验板材为 SUS304 不锈钢,尺寸为 80 mm×50 mm×10 mm。试验前将试验板材打磨去除表面氧化 皮,然后用丙酮清洗。熔覆的合金粉末为 Stellite-6 与 VC 的混合粉末。Stellite-6 的化学成分为:C、Si、Ni、Cr、Fe、W 和 Co,其质量分数为 1.08%,1.27%,1.63%,28.32%,2.04%,4.33%和 61.33%。VC 粉末的质量分数为 97%以上,余量为游离的 C、Fe 及其他杂质。两种粉末的物理性能如表 1 所示。两种粉末在试验前经过 120 ℃加热,并保温 1 h,进行烘干处理。

表1 熔覆粉末的物理性能

Table 1 Physical properties of the cladding powder				
Cladding powder	Density $/(g/cm^3)$	Hardness /Hv	Melting point /K	Partical size $/\mu m$
Stellite-6	8.42	$400 \sim 600$	$1533 \sim 1632$	100
VC	5.48	2480	3194	45

2.2 试 验

激光熔覆系统由激光器、机器人、熔覆头和送粉器等组成。激光器为 3.0 kW 光纤激光器,波长为 1.06 μm,光束质量为 4.5 mm • mrad,操作光纤内径为 800 μm。熔覆头为同轴式送粉头,准直镜焦长为 150 mm、聚焦镜焦长为 200 mm,焦点直径为 2 mm。送粉器为负压式双料筒送粉器,该送粉器通过调节粉 末托盘的旋转速度可以实现两种粉末的配比变化。

试验过程中,激光器输出功率为 2.0~2.5 kW,离焦量为+8 mm,保护气体(Ar)流量为 15 L/min,送粉 量为 15 g/min,粉末输送气体(Ar)流量为 5 L/min。试验过程中,连续熔覆三层,其尺寸为 50 mm× 15 mm×(2.0~2.5) mm,混合粉末中 VC 质量分数的变化范围为 0~56%。熔覆前试件预热最高温度为 450 ℃。

2.3 测试方法

熔覆后的样件,用线切割方法沿垂直于熔覆层方向截取 8 mm(长)×10 mm(宽)的金相试样,经研磨和 抛光后,用王水(V_{HCl}:V_{HNO3}=3:1)进行腐蚀。用金相显微镜(Nikon-MA-100型)和扫描电镜(SEM)(S-3400N型)分析了熔覆层的显微组织。使用能谱分析仪(EDS)对熔覆层的成分进行了分析。熔覆层的相通

过 X 射线衍射仪进行了分析,扫描间隔为 0.02°,扫描角度 2θ 为 20° ~1 20° 。用显微硬度计(HVC-50 型)对熔覆 区硬度分布进行了研究,加载载荷为 5 kg,加载时间为 15 s。

3 试验结果与分析

3.1 熔覆层的显微组织

钴基合金熔覆层的组织一般为γ-Co(奥氏体组织) 与碳化物组成,根据加入VC含量的不同可以形成亚共 晶组织、共晶组织和过共晶组织。Stellite-6 与VC混合 粉末熔覆层的微观组织如图1所示,图1(a)~(d)对应 的VC质量分数分别为0、10%、45%和56%。随着VC 含量的变化,熔覆层的组织可以分为亚共晶组织与过共 晶组织。当VC的加入量在15%以下时,熔覆层的组织 为亚共晶组织;当VC的加入量在20%~56%范围内变 化时,熔覆层的组织为过共晶组织。另外,由研究结果可



- 图 1 不同含量 VC 激光熔覆层的显微组织。VC 质量 分数为(a) 0;(b) 10%;(c) 45%;(d) 56%
- Fig. 1 Microstructures of the laser cladding layers in different contents of VC. Mass fraction of VC:
 (a) 0; (b) 10%; (c) 45%; (d) 56%

激光与光电子学进展

知,熔覆层共晶组织的混合合金粉末比例约为 Stellite-6 与 15% VC(质量分数),此时熔覆层扫描电镜放大后的 显微组织如图 2 所示。由于 VC 的熔点较高,在 3000 °C 左右,有一部分未分解 VC 粒子分布于熔覆层中。因此 VC 质量分数在 0~15%时,熔覆层由亚共晶组织与未分 解 VC 颗粒组成;VC 质量分数在 20%~56%时,熔覆层 由过共晶组织与未分解 VC 颗粒组成,为了突显共晶组 织,截取了没有未分解 VC 颗粒的部位。

如图 1(a)、(b)所示,在亚共晶组织中,熔覆层的组织 均由初晶树枝晶和共晶组织组成。但是 Stellite-6 与 VC 混合粉末熔覆层的组织随着 VC 含量的增加,树枝晶的尺 寸要明显变小,共晶组织的数量增多,同时未分解 VC 颗 粒数量增多。根据文献[15]可知 VC 在高温条件下可以



图 2 Stellite-6 与 15%VC 熔覆层的共晶组织 Fig. 2 Eutectic structure of the cladding layer in stellite-6 and 15%VC

发生 VC=V+C 反应。由热力学的 Gibbs 函数公式 $\Delta_r G_m(T) = -RT \ln K^{\circ} + \ln J$, $\Delta_r G_m(T) = -9.82T \ln T$ + 0.014 T^2 + 1.76 × 10⁻⁵ T^{-1} - 2.89 × 10⁻⁶ T^3 + 67.21T - 1035.48,其中 R 为摩尔气体常数, T 为温度, K° 为标准状态(20 °C,1 atm)下的反应熵, J 为温度为 T 时的反应熵。通过计算可知, 当温度达到 950 °C 时, $\Delta_r G_m(T) < 0$,反应可以正向进行。在激光高能量密度的作用下, VC 颗粒部分发生分解,使得熔覆层中 V 和 C 的含量增加,促进了共晶的转变, 另外 VC 起到了异质形核的作用促进了晶粒的细化。因此, 随着 VC 含量的增加,熔覆层的组织变得细小, 共晶组织的数量增多。

熔覆层的过共晶组织如图 1(c)、(d)所示。由图可知,过共晶组织由初晶的 VC 相和共晶相组成。VC 含量增加,未分解 VC 颗粒的数量随之增加,同时也使得初晶 VC 相尺寸增大、数量增多,而共晶的数量减少。这是因为由于 VC 含量的增加,使得初晶相的结晶温度区间增大,导致初晶 VC 相凝固时间变长,结果 使初晶 VC 相尺寸增大、数量增多。图 2 为共晶组织的 SEM 图片,此时 VC 的质量分数为 15%,共晶组织的 生长方向明显受热流影响。

VC 功能梯度多层熔覆的宏观和微观照片如图 3 所示。第一层 VC 质量分数为 0,第二层 VC 质量分数 为 5%,第三层 VC 质量分数为 45%。熔覆前预热温度为 450 ℃。从图 3(a)中可以看出多道多层熔覆层的 形貌,每层和每道熔覆层的界线分明,整个熔覆层过渡平滑,稀释率较小;图中 A 为第三层的熔覆层,B 为第 二层的熔覆层,C 为第一层的熔覆层,D 为每道之间的熔覆搭接线。图 3(b)为熔覆层的显微组织,三层组织 变化明显,第一层和第二层均为亚共晶组织(初晶富 Co 的 γ 奥氏体+共晶组织),第三层为过共晶组织(初 晶 VC+共晶组织),晶粒比较细小;在第二层和第三层热影响区的粗晶区,晶粒尺寸显得稍大。



图 3 功能梯度多层熔覆的宏观和微观形貌。(a)宏观形貌;(b)微观形貌

Fig. 3 Macrostructure and microstructure of the functionally gradient material multi-layer cladding.

(a) Macrostructure; (b) microstructure

从熔合线到熔覆层表面,液态金属的凝固速度 R 是逐渐增大的,而温度梯度 G 逐渐降低。因此图 3(b), 是将三层熔合线附近的显微组织分别截取后组拼在一起的。由图中可知,第一层从熔合线开始,熔覆层晶体

激光与光电子学进展

的生长方式依次为平面晶、胞状晶、胞状树枝晶和等轴晶;第二层从熔合线开始,熔覆层晶体的生长方式依次 为胞状晶、胞状树枝晶和等轴晶;第三层虽然 VC 的质量分数为 45%,但是由于第二层的稀释作用,从熔合 线开始组织依次由亚共晶组织、共晶组织和过共晶组织组成。上述熔覆层在熔合线处的结晶特征均为外延 生长。

Stellite-6 未加 VC 和 Stellite-6 与 56% VC(质量分数)熔覆层的 X 射线衍射(XRD)相分析结果如图 4 所示。由图 4(a)可知,Stellite-6 熔覆层由 γ -Co 奥氏体相和复杂的碳化物相(如 Cr₂₃ C₆ 和 Co₃ W₃C)组成。 由图 4(b)可知,Stellite-6 与 56% VC(质量分数)熔覆层由 γ -Co 奥氏体相和复杂的碳化物相(如 Cr₂₃ C₆、Co₃ W₃ C 和 VC)组成。



图 4 激光熔覆层的 XRD 分析结果。(a) Stellite-6;(b) stellite-6 与 56% VC

Fig. 4 XRD results of the laser cladding layer. (a) Stellite-6; (b) stellite-6 and 56% VC

Stellite-6 与 10%VC(质量分数)熔覆层中的 Co、Fe、Ni、V、Cr 及 C 元素的能谱成分分析(EDS)结果如 图 5(a)所示。由上述金相显微组织分析可知,此时的熔覆层组织为亚共晶组织,即由柱状晶与树枝状晶间 的共晶组织所组成。由 EDS 结果可知,初晶柱状晶中 Co、Fe 及 Ni 元素的含量高于柱状晶间的共晶组织;柱 状晶间的共晶组织中 V、Cr 及 C 元素的含量高于初晶柱状晶。所以,可以判断亚共晶组织的初晶相由富 Co 的 γ 奥氏体相组成,柱状晶间的共晶组织由 Cr₂₃C₆、Co₃W₃C、VC 相及富 Co 的 γ 奥氏体相组成。



图 5 Co 基合金与 VC 混合粉末激光熔覆层的 EDS 结果。(a) Stellite-6 与 10% VC 熔覆层;(b) Stellite-6 与 56% VC 熔覆层 Fig. 5 EDS analysis results of the laser cladding layer with powder mixture of stellite-6 and VC.

(a) Stellite-6 and 10% VC; (b) stellite-6 and 56% VC

Stellite-6 与 56%VC(质量分数)混合粉末熔覆层的 Co、Fe、Ni、V、Cr 与 C 的 EDS 结果如图 5(b)所示。此时的熔覆层组织为过共晶组织,即由初晶碳化物析出相与初晶碳化物析出相间的共晶组织所组成。EDS

结果与亚共晶组织 EDS 结果相反,由此可以判断初晶碳化物相由 VC 组成,共晶组织由富 Co 的 γ 奥氏体相 和复杂的碳化物相(如 Cr₂₃ C₆、Co₃ W₃ C 及 VC)组成。

3.2 熔覆层硬度分布

对 Stellite-6 与 36%VC(质量分数)混合合金粉末,分别采用普通多层熔覆和功能梯度多层熔覆工艺方法,获得的熔覆层硬度分布分别如图 6(a)、(b)所示。熔合线附近,由于母材的稀释作用,有一个硬度变化区域,但是激光熔覆工艺的稀释率较低。由图 6(a)可知,熔合线以上熔覆层硬度值在 800 Hv以上波动。由图 6(b)可知,熔覆层硬度随 VC 含量的增加而增加;第一层(0~0.8 mm)硬度约为 500 Hv,第二层硬度约为 700 Hv,第三层硬度与图 6(a)中硬度接近。通过试验结果可知,功能梯度多层熔覆工艺,由于前一层的硬度低于后一层的硬度,所以在加热和冷却的熔覆工艺中,前一层对后一层的拘束度降低,导致熔覆层中的残余应力降低,最终达到了降低熔覆层裂纹敏感性的目的。



图 6 激光熔覆层的硬度分部。(a)普通多层熔覆;(b)功能梯度多层熔覆 Fig. 6 Hardness distributions of the multi-layer cladding. (a) Constant composition multi-layer cladding; (b) functionally gradient material multi-layer cladding

熔覆层中加入 VC 硬质相的作用主要有三方面:首先,受热熔化的 VC 会分解出 V 和 C 原子,在枝晶中 起到了固溶强化的作用;其次,VC 的加入会促进 Cr₂₃ C₆ 和 Co₃ W₃C 碳化物的形成,起到了第二相强化的作 用;另外,熔覆层中还存在未完全分解的 VC。因此,熔覆层的硬度随着 VC 含量的增加而提高。

3.3 熔覆层的裂纹

在预热温度均为450℃的条件下,激光功率为2.2 kW,扫描速度为400 mm/min,送粉速率为20 g/min,对 普通多层熔覆和功能梯度多层熔覆的熔覆层的渗透着色检验如图7所示。如图7(a)所示的普通多层熔覆 层,在 VC 质量分数为20%时熔覆层没有出现裂纹;在 VC 质量分数为23%时熔覆层出现多条垂直于激光 扫描方向的横向裂纹。如图7(b)所示的功能梯度多层熔覆层,在 VC 质量分数为36%时没有出现裂纹;在 VC 质量分数为45%时熔覆层只出现了一条裂纹。



图 7 熔覆层的渗透着色检验结果。(a)普通多层熔覆;(b)功能梯度多层熔覆

Fig. 7 Penetration testing results of the multi-layer cladding. (a) Constant composition multi-layer cladding;

(b) functionally gradient material multi-layer cladding

VC 含量和预热温度对普通多层熔覆层和功能梯度多层熔覆层的裂纹敏感性的影响如图 8 所示。通过 多组试验,获得了普通多层熔覆和功能梯度多层熔覆的熔覆层临界裂纹曲线。由熔覆层临界裂纹曲线可知, 普通多层熔覆层曲线斜率大于功能梯度多层熔覆层,说明在熔覆层不出现裂纹时普通多层熔覆的预热温度 要高于功能梯度多层熔覆。在室温时,功能梯度多层熔覆层不出现裂纹的 VC 质量分数为 26%,而普通多 层熔覆层不出现裂纹的 VC 质量分数约为 5%;在预热温度为 450 ℃时,普通多层熔覆层不出现裂纹的 VC 质量分数约为 20%,功能梯度多层熔覆层不出现裂纹的最大 VC 质量分数约为 43%。这说明功能梯度多层 熔覆层的裂纹敏感性低。



图 8 预热温度和 VC 含量对普通多层熔覆和功能梯度多层熔覆的熔覆层裂纹敏感性影响 Fig. 8 Effects of preheating temperature and VC mass fraction on crack sensitivity of constant composition multi-layer cladding and functionally gradient material multi-layer cladding

4 结 论

1) Stellite-6 与 VC 混合粉末熔覆层的组织随加入 VC 量的不同可以分为亚共晶组织和过共晶组织。 加入的 VC 质量分数范围在 0~15%时,熔覆层为亚共晶组织,亚共晶组织由初晶相(富 Co 的γ奥氏体相) 与枝晶间的共晶组织(富 Co 的γ奥氏体、Cr₂₃ C₆、Co₃ W₃C 和 VC 相)组成。加入的 VC 质量分数范围在 20%~56%时,熔覆层为过共晶组织,过共晶组织由初晶 VC 相和共晶组织(富 Co 的γ奥氏体、VC、Cr₂₃ C₆ 和 Co₃ W₃C)组成。

2)功能梯度多层熔覆与普通多层熔覆相比可以降低裂纹敏感性。在预热温度为450°C时,功能梯度多 层熔覆制备的熔覆层出现裂纹时的临界 VC 质量分数为45%,而普通多层熔覆制备的熔覆层出现裂纹时的 临界 VC 质量分数为23%。与普通多层熔覆相比,功能梯度多层熔覆不出现裂纹时的预热温度低。

3)如何得到完全共晶组织的熔覆层是激光熔覆 Stellite-6 与 VC 混合粉末的难点。激光熔覆层裂纹产生的因素较多,功能梯度多层熔覆由于硬度的梯度变化在一定程度上可以减少裂纹的出现,但是随着 VC 含量的增加,熔覆过程中还是容易出现裂纹。

参考文献

- 1 C. P. Paul, H. Alemohammad, E. Toyserkani *et al.*. Laser cladding of Co-based superalloy coatings: comparative study between Nd: YAG laser and fiber laser[J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 204(12-13): 1957~1961
- 2 Edoardo Capello, Barbara Previtali. The influence of operator skills, process parameters and materials on clad shape in repair using laser cladding by wire[J]. J. Mater. Process. Technol., 2006, 174(1-3): 223~232
- 3 K. Partes, G. Sepold. Modulation of power density distribution in time and space for high speed laser cladding[J]. J. Mater. Process. Technol., 2008, 195(1-3): 27~33
- 4 S. Sun, Y. Durandet, M. Brandt. Parametric investigation of pulsed Nd: YAG laser cladding of stellite-6 on stainless steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2005, **194**(2-3): 225~231
- 5 Wang Yanfang, Li Li, Lu Qinglong *et al.*. Laser cladding Fe based amorphous coatings on stainless substrate[J]. *Chinese* J. Lasers, 2011, **38**(6): 0603017

王彦芳,栗 荔,鲁青龙等.不锈钢表面激光熔覆铁基非晶涂层研究[J].中国激光,2011,38(6):0603017

- 6 Y. P. Kathuria. Some aspects of laser surface cladding in the turbine industry[J]. Surf. Coat. Technol., 2000, 132(2-3): 262~269
- 7 J. M. Amado, M. J. Tobar, J. C. Alvarez et al.. Laser cladding of tungsten carbides hardfacing alloys for themining and

mineral industry[J]. Appl. Surf. Sci., 2009, 255(10): 5553~5556

- 8 Liu Ximing, Lian Jianshe, Cui Xiaopeng *et al.*. The high temperature microstructure and property of WC ceramic layer produced by powder feeding laser cladding[J]. *Journal of Changchun University of Technology*, 2002, 23(4): 21~26 刘喜明, 连建设, 崔晓鹏 等. 送粉激光熔覆 WC 陶瓷层的高温组织与性能[J]. 长春エ业大学学报, 2002, 23(4): 21~26
- 9 Yang Jiaoxi, Yan Ting, Liu Huadong et al.. Microstructure and properties of laser cladding WC-Ni base superhard gradient composite coating[J]. Heat Treatment of Metal, 2009, 34(11): 5~9
- 杨胶溪, 闫 婷, 刘华东 等. 激光熔覆 WC-Ni 基超硬梯度复合涂层的组织与性能[J]. 金属热处理, 2009, **34**(11): 5~9 10 G. Xu, M. Kutsuna. Cladding with stellite-6+WC using a YAG laser robot system[J]. *Surf. Eng.*, 2006, **22**(5): 345~352
- 11 M. L. Zhong, K. F. Yao, W. J. Liu *et al.*. High-power laser cladding stellite-6+WC with various volume rate[J]. Journal of Laser Application, 2001, 13(6): 247~251
- 12 M. X. Li, Y. Z. He, G. X. Sun. Laser cladding Co-based alloy and SiC composite coatings on IF steel[J]. Materials & Design, 2004, 25(4): 355~358
- 13 Yao Chengwu, Xu Binshi, Huang Jian et al.. Microstructure design of controlling crack of Fe-based laser cladding layer[J]. China Surface Engneering, 2010, 23(6): 74~83
- 姚成武,徐滨士,黄 坚等.铁基合金激光熔覆层裂纹控制的组织设计[J].中国表面工程,2010,23(6):74~83
- 14 Wang Dongsheng, Tian Zongjun, Wang Jingwen et al.. A method of crack control in laser cladding process with changing power density distribution of laser beam[J]. Chinese J. Lasers, 2011, 38(1): 0103004
- 王东生,田宗军,王泾文. 一种通过改变激光功率密度分布控制熔覆层裂纹的方法[J]. 中国激光, 2011, **38**(1): 0103004 15 Wang Yisan, Ding Yichao, Cheng Fengjun *et al.*. Iron matrix composite reinforced by VC particulates produced by solid reaction[J]. *Hot Working Technology*, 2004, (9): 10~14

王一三,丁义超,程凤军等.固相反应生成 VC 颗粒增强铁基复合材料[J]. 热加エエ艺,2004,(9):10~14