激光重熔低压等离子喷涂 MoB/CoCr 梯度涂层组织与性能研究

陈枭
（九江学院 机械与材料工程学院，九江 332005）

[摘 要] 采用低压等离子喷涂技术在 310S 不锈钢表面制备 MoB/CoCr 梯度涂层，然后对 MoB/CoCr 涂层进行激光重熔处理，对重熔后涂层的组织结构及性能进行了研究。研究结果表明，激光重熔后，涂层表面平整致密，截面的显微组织呈树枝晶—胞状晶—平面晶过渡；激光重熔过程中，微熔的 310S 基体元素与熔化的涂层元素发生对流扩散现象，涂层中出现 Fe 元素成分；激光重熔后，MoB/CoCr 层的硬度明显提高。

[关键词] MoB/CoCr；低压等离子喷涂；激光重熔；显微硬度；组织
[中图分类号]TG174.453；TG156.99 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2012)02-0023-03

Study on Microstructure and Property of Low Pressure Plasma Sprayed MoB/CoCr Gradient Coatings by Laser Remelting

CHEN Xiao
(School of Mechanical & Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

[**Abstract**] MoB/CoCr gradient coatings were sprayed on 310S stainless steel using low pressure plasma spraying method, and then MoB/CoCr gradient coatings were laser remelted. The microstructure and property of MoB/CoCr coatings were studied. Results show that the surface morphology of MoB/CoCr coating is smooth and dense, cross sectional microstucture of MoB/CoCr gradient coatings consists of dentrite crystal, cystiform crystal and flat crystal from the surface to the bottom of coatings; There is convection-diffusion phenomena occurred between element of 310S stainless steel and that of coatings, Fe element appears in the coatings; Microhardness of MoB/CoCr coating increases obviously after laser remelting.

[**Key words**] MoB/CoCr; low pressure plasma spraying; laser remelting; microhardness; microstructure

激光重熔表面处理是在惰性气体保护下，将激光技术和热处理相结合的激光表面强化技术，可在金属表面获得与基体牢固结合且无气孔和裂纹缺陷的高性能表面层[1-4]。激光具有很高的能量密度，能对高熔点的金属陶瓷进行有效加热，达到快速熔化的效果。采用激光作为二次热源，对热喷涂金属陶瓷涂层进行表面改性，可提高热喷涂涂层的致密度、硬度、耐磨性和抗腐蚀性等，获得均匀的组织和非平衡相结构[5]。

三元硼化物具有硬度高、抗弯强度高、密度低、断裂韧性高、耐磨性高等特点，是耐磨材料中很有前途的一种材料。同时，三元硼化物金属陶瓷具有和钢相近的热膨胀系数，与钢基体材料之间的烧结结合热应力小，适于用作覆层材料[6]。MoB/CoCr 主要由 Mo-Co-B ($CoMo_2B_2$ 和 CoMoB) 三元硼化物组成，它具有高的硬度、良好的耐磨和耐熔融金属腐蚀的性能[7-8]。笔者采用激光重熔技术，对 310S 不锈钢基体上低压等离子喷涂制备的 MoB/CoCr 金属陶瓷涂层进行熔覆，分析激光重熔对 MoB/CoCr 涂层的组织结构及硬度的影响。

1 试验

试样基材为 310S 不锈钢，其规格为 50 mm×30 mm×5 mm，主要化学成分（质量分数）为：Cr 不高于 25%，Ni 不高于 21%，Mn 不高于 2%，Si 不高于 1%，Fe 余量。基体使用前需去除油污和铁锈。喷涂粉末采用日本 FUJIMI 公司生产的 MoB/CoCr 金属陶瓷粉末和北京矿冶研究总院生产的 Stellite 6 合金粉末，这两种粉末的粒度为 325～800 目。MoB/CoCr 金属陶瓷作为表层材料，Stellite 6 合金则作为过渡中间层材料。MoB/CoCr 粉末主要化学成分（质量分数）如

[收稿日期]2011-11-30；[修回日期]2012-02-15
[基金项目]江西省自然科学基金项目(2010GQC0117)；江西省教育厅科技项目(GJJ12622)；江西省高校省级教改课题(JXJG-11-17-10)
[作者简介]陈枭(1984－)，男，江西九江人，博士，副教授，主要研究方向为材料表面强化与涂层技术。

下:Co 19.7%,Cr 22.5%,B 9.5% W 1.6%,Mo 余量;Stellite 6 粉末的主要化学成分(质量分数)为:Cr 29.0%,W 4.0%, Ni 3.0%,Fe 3.0%,Si 1.1%,Mo 1.0%,Co 余量。低压等离子喷涂的主要参数为:功率 51～52 kW,喷涂电流 680～720 A,电压 73～74 V,氩气流量 58～60 L/min,氢气流量 6 L/min,走枪速度 590～610 mm/s。激光重熔工艺参数为:激光功率 1.5～1.6 kW,光斑直径 ϕ4 mm,扫描速度 1 500 mm/min,用氩气保护。

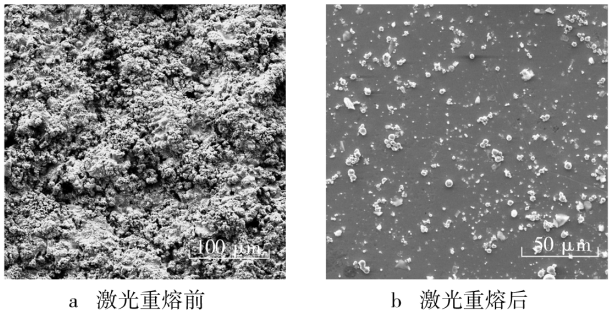
采用 TESCA VEGA 型扫描电镜观察涂层表面和截面的组织结构形貌;采用 Oxford 牛津的 IE250＋INCAX-act 能谱仪分析熔覆区的元素分布情况;显微硬度值通过 HV-1000 显微硬度计进行测量,载荷为 200 g,加载时间为 20 s。

2 结果与讨论

2.1 MoB/CoCr 涂层的显微组织

2.1.1 表面形貌

图 1a 为低压等离子喷涂制备的 MoB/CoCr 涂层表面形貌。可以看到,大多数颗粒经过喷涂后,得到了充分的熔化和流平;还可以看出,涂层表面存在疏松现象,这是由于表层粒子只是通过自身有限变形粘附在已沉积涂层的表面,没有后续粒子的冲击夯实作用,因此相对于底层来说,表层致密度较低,存在疏松现象。图 1b 为 MoB/CoCr 涂层激光重熔后的表面形貌,可以看出,激光重熔后,涂层的组织细化,表面平整、均匀、致密,重熔前表面的疏松现象完全消失。



a 激光重熔前 b 激光重熔后

图 1 MoB/CoCr 涂层表面 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of MoB/CoCr coatings

2.1.2 截面形貌

图 2 为低压等离子喷涂 MoB/CoCr 涂层的截面微观形貌,从上至下依次为 MoB/CoCr 表面陶瓷层、Stellite 6 合金过渡层和 310S 不锈钢基体。从图 2 可以看出,表面层与过渡层界面处结合致密而完整,没有明显的间隙和裂纹,且过渡层与金属基体也呈牢固的机械咬合。

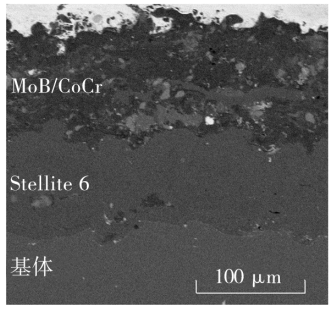
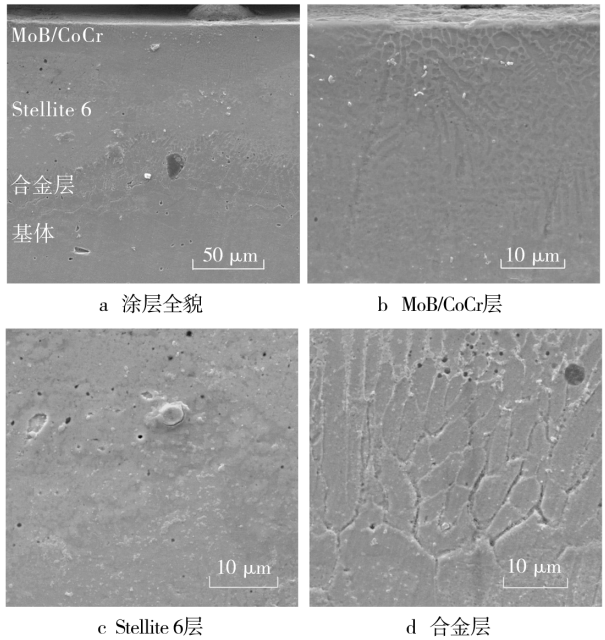


图 2 低压等离子喷涂 MoB/CoCr 涂层截面形貌

Fig. 2 Cross-sectional morphology of MoB/CoCr coatings by LPPS

图 3a 为激光熔覆后 MoB/CoCr 涂层的截面全貌,可以看出涂层由 MoB/CoCr 层、Stellite 6 层和合金层组成,与基体之间呈冶金结合。从图 3b－d 可看出,涂层的各个区域具有不同的显微组织结构,MoB/CoCr 层主要由树枝晶组成,Stellite 6 层主要由胞状晶组成,合金区显微组织为平面晶,由此可见,涂层的显微组织呈树枝晶—胞状晶—平面晶过渡。这主要是因为在激光重熔时,能量密度集中的激光束使得低压等离子喷涂制备的 MoB/CoCr 和 Stellite 6 涂层产生熔化现象,当重熔后凝固时,涂层之间存在温度梯度 G,且从 MoB/CoCr 涂层的表面逐渐深入至 310S 基体,温度梯度 G 值逐渐增大,而凝固速度 R 值逐渐减小,此时 MoB/CoCr 层的 G/R 值很小,结晶体以树枝晶的方式长大,形成树枝晶,而 Stellite 6 层与 310S 基体界面处的 G/R 值很大,结晶体以平面晶的方式长大,形成平面晶,Stellite 6 层的结晶体则形成胞状晶。



a 涂层全貌 b MoB/CoCr层

c Stellite 6层 d 合金层

图 3 激光重熔后 MoB/CoCr 涂层截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphologies of MoB/CoCr coatings by LPPS by laser remelting

2.2 MoB/CoCr 涂层的元素分布

通过对低压等离子喷涂 MoB/CoCr 涂层的截面能谱进行分析，得出：Stellite 6 合金涂层的主要元素成分为 Co 和 Cr，MoB/CoCr 涂层的主要元素成分为 Mo，B，Co 和 Cr，这与喷涂粉末材料一致[7]。

图 4 为激光重熔后 MoB/CoCr 涂层表面的能谱线扫描分析图。可以看出，涂层表面的元素成分主要为 Mo，B，Co，Cr 和 Fe。对激光重熔后的 MoB/CoCr 涂层截面进行能谱分析，如图 5 所示。从图 5a－e 的元素分析中发现，MoB/CoCr 层的主要元素为 Mo，Co，Cr 和 Fe，此外还含有少许 Ni；Stellite 6 层的主要元素为 Co，Cr 和 Fe，也含有少许 Ni；合金层的主要元素为 Cr，Fe 和 Ni。综合分析激光重熔后 MoB/CoCr 涂层表面和截面的能谱线扫描曲线，发现涂层中含有基体的元素成分，尤其是出现在 MoB/CoCr 表层中，这说明在激光重熔时，高能量密度的激光束除了熔化涂层材料，还使得与 Stellite 6 涂层结合的基体表面产生微熔现象，此时微熔的基体材料与熔化的涂层材料间发生对流扩散，基体元素扩散进入到涂层当中，并且在 Stellite 6 涂层与基体之间形成一层合金层。

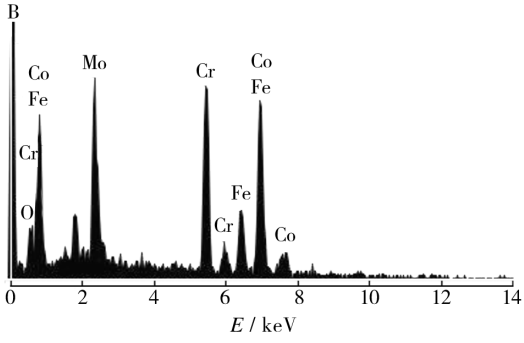


图 4 MoB/CoCr 涂层表面的能谱分析

Fig. 4 Surface EDS line analysis of MoB/CoCr coatings

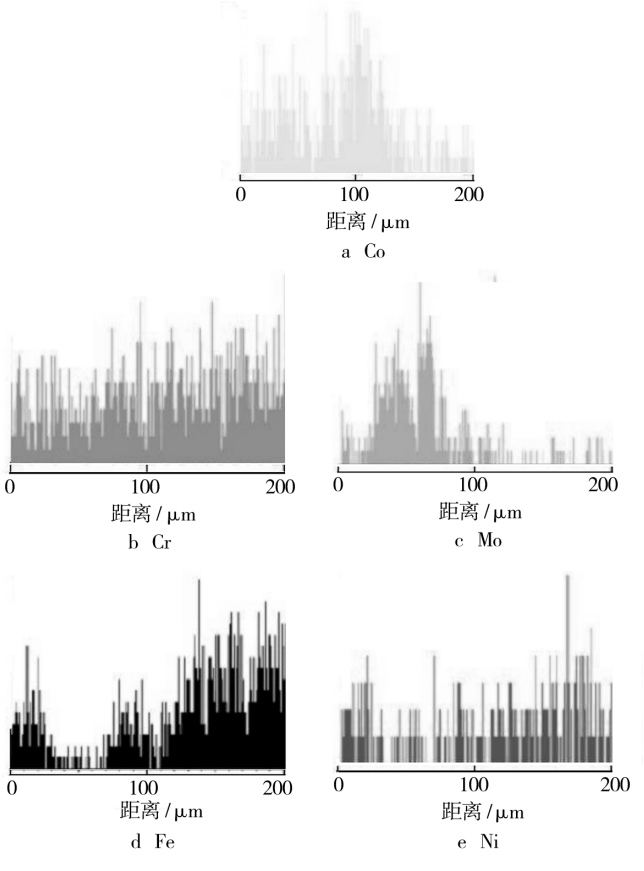


图 5 激光重熔后 MoB/CoCr 涂层截面线扫描能谱分析

Fig. 5 Cross-sectional EDS line analysis of MoB/CoCr coatings after laser remelting

2.3 显微硬度

图 6 为 MoB/CoCr 涂层激光重熔前后的显微硬度分布，可见激光重熔后，涂层硬度值有所提高，其平均 HV200 硬度值提高了约 20%。主要原因是低压等离子喷涂涂层完全是由熔化区和部分熔化区组成的堆积状片层结构，并且涂层具有一定的孔隙率，组织相对较为疏松；而激光重熔后，涂层更为均匀致密，形成了细小的结晶体，且气孔等缺陷完全消失，因而硬度值有所提高。

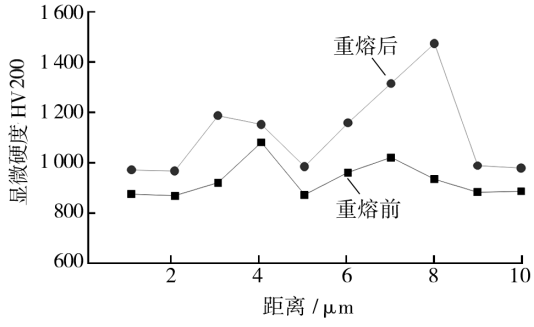


图 6 MoB/CoCr 涂层硬度值

Fig. 6 Microhardness of MoB/CoCr coating

3 结论

1）采用低压等离子喷涂制备的 MoB/CoCr 涂层表面存在疏松现象，经过激光重熔后，涂层的表面变得致密、平整。

2）激光重熔后，MoB/CoCr 涂层截面的显微组织呈树枝晶—胞状晶—平面晶过渡，并且在 Stellite 6 涂层与 310S 基体之间形成一层合金层。

3）激光重熔后，MoB/CoCr 层的主要元素成分为 Mo，Co，Cr 和 Fe，此外还含有少许 Ni；Stellite 6 层的主要元素为 Co，Cr 和 Fe，也含有少许 Ni；合金层的主要元素则为 Cr，Fe 和 Ni。

4）MoB/CoCr 涂层激光重熔后的平均显微硬度值与重熔前相比有所提高，提高了约 20%。

（下转第 46 页）

显的钝化区。双层镀层在镀态时的 $E_{corr}=-0.670$ V，$J_{corr}=6.349\ \mu A/cm^2$，热处理后的 $E_{corr}=-0.770$ V，$J_{corr}=8.154\ \mu A/cm^2$。从钝化区所对应的维钝电流密度可知，镀态下的维钝电流密度比热处理后的小。阳极溶解电流与腐蚀速率成正比关系，因而镀态膜的腐蚀速率比热处理膜的要小，可见镀态双层膜具有更好的耐蚀性。这是因为热处理导致部分晶相转变，产生少许空隙，同时析出的 Ni_3P 相会使得腐蚀电池形成，在一定程度上加速了合金的腐蚀，使镀层耐蚀性降低。

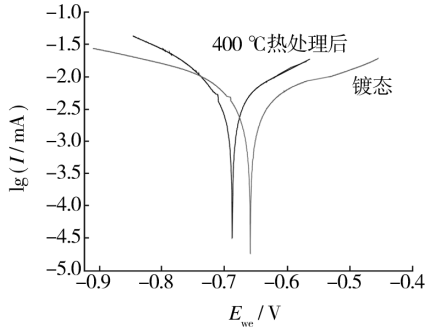


图 7 两种镀层的阳极极化曲线

Fig. 7 Anodic polarization curves of two coatings

3 结论

采用直接化学沉积，在 7075 铝合金基体表面制备出 Ni-P/Ni-W-P 双镀层，该镀层致密、无孔、有光泽，膜基结合良好。对双镀层进行 400 ℃热处理后，镀层未破裂，显微硬度明显提高，经 XRD 证实存在非晶态向晶态的结构转变。该双镀层热处理前后都具有较好的耐蚀性能。

[参 考 文 献]

[1] 陈步明，郭忠诚. 化学镀研究现状与发展趋势[J]. 电镀与精饰，2011，33(11)：11－15，25.

[2] 郑志军，高岩. 钨对化学镀 Ni-W-P 合金镀层结构及性能的影响[J]. 电镀与环保，2005，25(3)：19－22.

[3] 宋锦福，郭凯铭. 钨对 Ni-W-P 合金镀层的结构和性能的影响[J]. 福州大学学报(自然科学版)，1998，26(6)：57－61.

[4] 张旭明. Ni-P 梯度镀层及 Ni-P/SiC 梯度镀层研究[D]. 兰州：兰州理工大学，2008：6－7，27.

[5] 何凤娇，王晓强，赵汝山，等. Ni-Fe/Ni-P-W 双层合金镀层的制备及性能[J]. 电镀与涂饰，2008，27(10)：5－7.

[6] CHEN Xiao-ming，LI Guang-yu，LIAN Jian-she. Deposition of Electroless Ni-P/Ni-W-P Duplex Coatings on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Trans Nonferrous Met Soc China，2008(18)：s323－s328.

[7] 胡文彬，刘磊，仵亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京：化学工业出版社，2003：58－67.

[8] 胡永俊，成晓玲，张海燕，等. 一种在铝及铝合金表面化学镀镍的方法：中国，ZL200810029009. X[P]. 2008-12-10.

[9] 高岩，郑志军，曹达华. 铝基化学镀 Ni-P 前处理工艺对镀层结合力的影响[J]. 电镀与环保，2005，25(2)：21－23.

(上接第 25 页)

[参 考 文 献]

[1] 李志忠. 激光表面强化[M]. 北京：机械工业出版社，1992.

[2] 陈国锋. 激光重熔处理对含 Al，Ti，TiO_2 等离子喷涂热障涂层组织的影响[J]. 金属热处理，1999(9)：10－12.

[3] SANG O C，AKIRA O. Microstructures of ZrO_2-8% Y_2O_3 Coatings Prepared by a Plasma Laser Hybrid Spraying Technique[J]. Surface & Coatings Technology，2002，153：304－312.

[4] BATISTA C，PORTINHA A. Surface Laser-glazing of Plasma-sprayed Thermal Barrier Coatings[J]. Applied Surface Science，2005，247：313－319.

[5] 张永康. 激光加工技术[M]. 北京：化学工业出版社，2004.

[6] 刘开琪，徐强，张会军. 金属陶瓷的制备与应用[M]. 北京：冶金工业出版社，2008.

[7] 陈枭，张仁元，李凤. MoB/CoCr 金属陶瓷涂层的制备、组织结构及性能研究[J]. 人工晶体学报，2009，28(6)：1516－1521.

[8] 陈枭，张仁元，李凤. 20G 钢表面喷涂 MoB/CoCr 金属陶瓷涂层的组织性能研究[J]. 人工晶体学报，2011，40(1)：266－272.