

激光等离子复合热源喷涂工艺沉积机理研究

李淑青, 李其连, 贺金生

(中国航空制造技术研究院 高能束流加工技术重点实验室, 北京 100024)

摘要: **目的** 提高涂层的结合强度和改善微观组织结构。**方法** 选取 WC-10Co4Cr 喷涂材料, 分别通过激光等离子复合热源喷涂工艺以及等离子喷涂工艺制备涂层, 对涂层组织与基本性能进行检测, 对两种不同喷涂工艺的沉积机理作对比分析研究。研究复合热源喷涂涂层微观组织结构以及涂层与基体间结合方式较等离子喷涂涂层的变化。利用高速摄像机对激光等离子复合热源喷涂以及等离子喷涂的工艺过程进行跟踪监测和分析, 研究复合热源沉积过程中, 基体表面微熔池的形成及粉末粒子在不同沉积工艺过程中熔融状态的对比, 分析等离子喷涂涂层和复合热源喷涂涂层的沉积机理。**结果** 等离子喷涂 WC-10Co4Cr 涂层以机械结合方式为主, 涂层结合强度为 39.5 MPa, 孔隙率为 1.7%, 而激光等离子复合热源喷涂 WC-10Co4Cr 涂层实现了冶金结合, 其结合强度提升到 91 MPa, 孔隙率降低到 0.86%。**结论** 激光等离子复合热源喷涂工艺可以有效提升涂层的结合力, 改善涂层组织致密性, 更有利于涂层的耐磨耐腐蚀性能。

关键词: 激光; 等离子; 复合热源; 喷涂涂层; WC-10Co4Cr; 结合力; 冶金结合; 沉积机理

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)04-0110-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.04.016

Deposition Mechanism of Laser Hybrid Plasma Spraying Technology

LI Shu-qing, LI Qi-lian, HE Jin-sheng

(Key Laboratory for Power Beam Process Technology, AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

ABSTRACT: The work aims to improve coatings' bonding strength and modify the microstructure. The laser hybrid plasma spraying (LHPS) technology and air plasma spraying (APS) technology were utilized to deposit the coating by WC-10Co4Cr spraying materials. The coatings' microstructure and basic performances were tested to analyze the deposition mechanism of the two spraying methods. The differences of microstructures and bonding methods to substrate of coatings by LHPS were mainly studied. The spraying procedures of LHPS and APS were traced and analyzed by the high speed camera. The differences of forming microwave on the substrate surface and the melting statement about the spraying particles during the depositing process were studied and compared. The deposition mechanism of LHPS and APS technologies was compared and analyzed. The APS WC-10Co4Cr coating's main deposition mechanism was mechanical bonding method, with bonding strength of 39.5 MPa and the porosity of 1.7%. However, the LHPS WC-10Co4Cr coating achieved metallurgical bonding method, with improved bonding strength of 91 MPa and the decreased porosity of 0.86%. Laser hybrid plasma spraying can improve the coating's bonding strength and porosity, which will be beneficial to improving the coating's wear-resistant and corrosion-resistant performances.

KEY WORDS: laser; plasma spraying; hybrid; spraying coating; WC-10Co4Cr; bonding strength; metallurgical bonding; spraying mechanism

收稿日期: 2018-08-26; 修订日期: 2018-10-23

Received: 2018-08-26; Revised: 2018-10-23

作者简介: 李淑青 (1979—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为表面工程。邮箱: lsq6668@126.com

Biography: LI Shu-qing (1979—), Female, Ph. D., Senior engineer, Research focus: surface engineering. E-mail: lsq6668@126.com

热喷涂防护涂层以其工艺灵活、成本低、附加值高的优势在众多领域得到广泛应用。随着科技的迅猛发展,对防护涂层的要求也越来越高,传统热喷涂涂层的机械结合方式使得涂层与基体结合力低,容易发生涂层剥落失效,从而失去防护功能,不能够满足高性能部件发展的要求。因此如何提升涂层的结合力成为研究的热点和难点,新的涂层制备工艺的开发研究显得尤为重要。

基于此,激光等离子复合热源喷涂工艺于 20 世纪 90 年代末诞生,由美国的激光应用中心和日本的几家研究所最先开展研究。其中,美国涂层与激光应用中心分别用常规等离子喷涂跟激光等离子复合喷涂方法制备了 NiCrBSi 涂层,并对其组织对比。结果显示,激光等离子复合喷涂所制备的涂层比前者组织均匀致密得多,涂层不再是层状叠加结构,而是出现了明显的枝晶结构^[1]。1999 年,日本的研究人员利用激光与真空等离子喷涂工艺相复合,在 Ti6Al4V 基体上制备了 NiTi 涂层,其组织致密,腐蚀性能较基体提升了 40 倍,而且有着更高的结合强度^[2]。另外日本的三洋特殊钢公司、Teikoku 活塞环公司、日本精工 K.K 公司等也通过这项技术改进了三元合金 CoCrW 涂层的耐磨性^[3]。2002 年左右,日本学者研究了激光辅助等离子喷涂制备的 $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$ 涂层的性能,与常规等离子喷涂相比,此工艺所制得的涂层有着更高的抗热冲击性能和更好的结合强度,但设备所需要的真空环境增加了工艺的复杂性,同时增加了涂层制备成本^[4-6]。2006 年,加拿大研究人员利用激光等离子复合热源喷涂工艺制备出了 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 涂层,发现涂层微观组织得到改善,硬度和耐磨性得到提高^[7]。

上述研究充分证明了复合热源喷涂在改善涂层结合力和组织致密性方面具备非常显著的优势,是一种具有巨大潜力的新型喷涂工艺方法。然而,目前对于复合工艺喷涂过程中喷涂焰流的作用方式以及喷涂粒子的熔融形态变化等都未见报道,对涂层沉积机理存在很多未知。中国航空制造技术研究院是国内率先对激光等离子复合热源喷涂工艺开展研究的单位,自 2006 年至今,构建起了激光与等离子复合喷涂工艺平台,并成功制备出了高耐磨耐蚀复合功能涂层。文中将利用复合热源喷涂工艺来制备 WC-10Co4Cr 涂层,分析了涂层结合力提升的根本原因,研究了激光等离子复合热源喷涂工艺的沉积机理,可为后续高性能涂层开发研究奠定理论基础。

1 试验

1.1 涂层制备

试验中所采用的激光等离子复合热源喷涂系统包括:HL3006D 激光设备(德国 TRUMPH)和

APS2000 等离子喷涂设备(中国,中国航空制造技术研究院),APS2000 等离子喷涂设备作为对比用。喷涂基体为 TC18,喷涂材料为 WC-10Co4Cr 粉末,粉末粒度为 25~45 μm 。激光等离子复合热源喷涂原理如图 1 所示,等离子喷枪与激光枪旁轴复合,两不同束源中心在工件表面作用处重合,束源同步作用进行涂层沉积。图 2 为 WC-10Co4Cr 喷涂粉末粒子的 SEM 形貌。

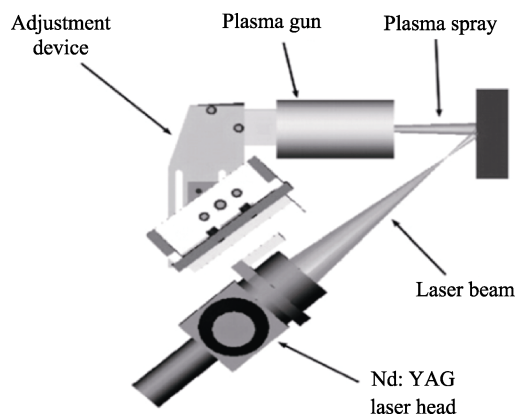


图 1 复合热源喷涂的原理
Fig.1 Schematic diagram of the LHPS

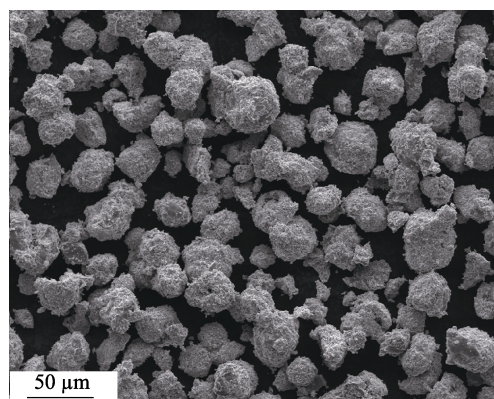


图 2 WC-10Co4Cr 粉末粒子的 SEM 形貌
Fig.2 SEM morphology of the WC-10Co4Cr particles

1.2 性能测试及组织观察

1) 根据 GB/T 13298—91,采用 JENAPHOT2000 金相显微镜观察涂层微观组织结构,可直接观察到涂层的组织形貌、涂层与基体结合状况、涂层中的微观缺陷与气孔夹杂物等,以此鉴定涂层致密性和质量。

2) 用涂层材料中气孔的体积占涂层几何体积的比值计量孔隙率,涂层几何体积是涂层厚度与涂层面积的乘积。利用光学显微镜法,采用 VIDAS 图像分析仪测定涂层孔隙率。

3) 参照 GB9796-88 及 HB5476-91 中规定的对偶件拉伸实验法,进行涂层结合强度试验。此方法是在垂直于基体表面的方向施加力,拉伸涂层,使其从基体表面剥落,一次检验涂层与基体的结合能力。

4) 采用 CamScan3400 型 SEM 设备观察涂层表面形貌与粒子形貌。

5) 喷涂过程中焰流形态采用 I-SPEED 高速摄像机拍摄。

2 结果及分析

2.1 涂层宏观形貌及其微观组织结构

由图 3a 可见, 等离子喷涂 WC-10Co4Cr 涂层表面细致、均匀、平整。由图 3b 可见, 激光等离子复合热源制备的 WC-10Co4Cr 涂层表面可明显看到复合热源扫描过后留下的熔池沟痕, 而熔池两侧的熔融态粒子则因在快速冷却凝固过程中未来得及充分铺

平而留下了波纹状痕迹, 使涂层表面粗糙度较等离子喷涂涂层有所提高。

由图 4a、b 可以看出, 等离子喷涂涂层为典型的层状叠加结构, 与基体的结合方式为机械结合, 有较多的孔隙裂纹和微空洞缺陷, 组织显得疏松。由图 4c、d 可以看出, 激光与等离子复合热源制备的 WC-10Co4Cr 涂层, 其内部组织非常致密均匀, 且显示出了冶金结合所特有的枝晶结构^[8-9]。如图 4d 所示, 孔隙裂纹少, 涂层实现了冶金结合, 然而涂层与基体间还是出现了明显的较大孔洞。分析认为, 由于基体受激光热源加热, 产生了微熔池, 喷涂沉积过程中, 卷入的空气在快速冷却过程中, 被封闭在了基体熔池与熔融粒子结合界面间, 未能及时排出。

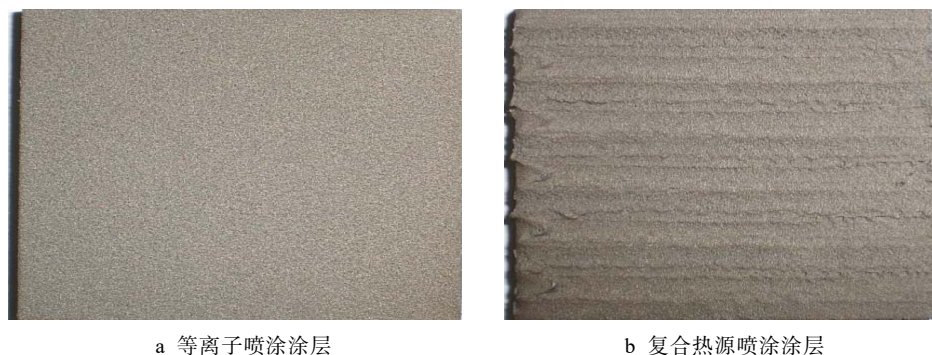


图 3 WC-10Co4Cr 涂层外观照片

Fig.3 Photos of the WC-10Co4Cr coatings' appearance: a) APS coating; b) LHPs coating

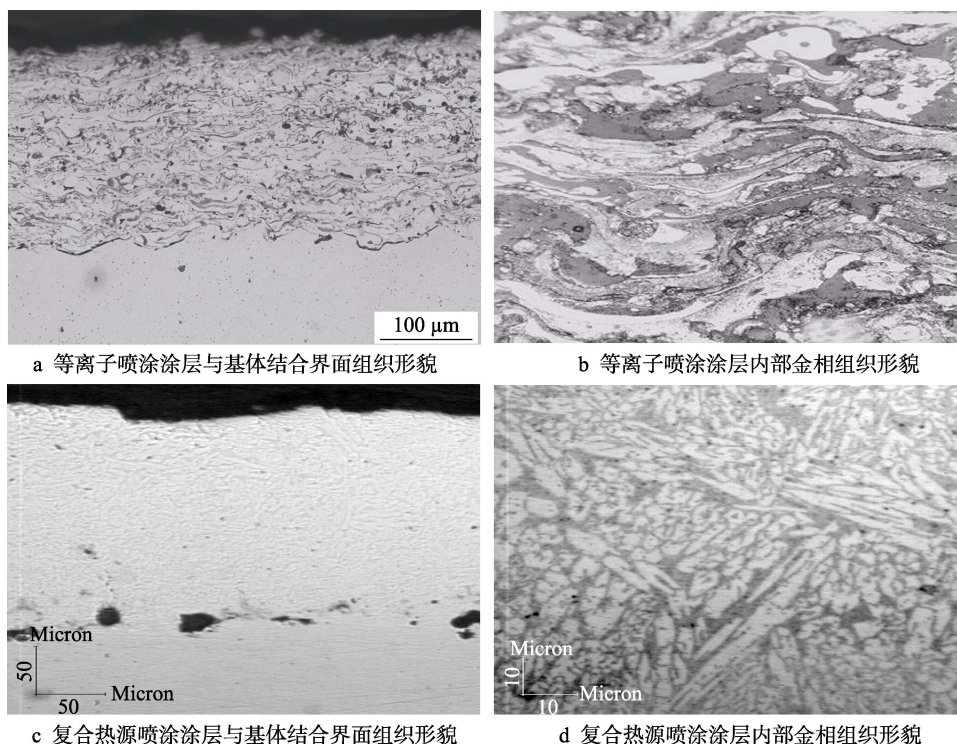


图 4 两种不同工艺制备的 WC-10Co4Cr 涂层的微观组织结构

Fig.4 Microstructure of the WC-10Co4Cr coatings fabricated by the two different technologies:

- a) interface microstructure between APS coating and substrate; b) APS coating's metallographic morphology;
c) interface microstructure between LHPs coating and substrate; d) LHPs coating's metallographic morphology

2.2 涂层孔隙率及结合强度

两种不同工艺制备的涂层的孔隙率测试结果见表 1。结果显示，复合热源喷涂 WC-10Co4Cr 涂层的

表 1 两种不同工艺 WC-10Co4Cr 涂层孔隙率对比
Tab.1 Comparison of porosity on WC-10Co4Cr coatings by two different spraying technologies

Samples	1	2	3	4	5	Average
APS-coating	2.0	1.5	2.0	1.5	1.8	1.70
LHPS-coating	1.2	0.8	0.5	1.0	0.8	0.86

表 2 两种不同工艺 WC-10Co4Cr 涂层结合强度对比
Tab.2 Comparison of bonding strength of WC-10Co4Cr coatings by two different spraying technologies

Samples	1	2	3	4	5	Average
APS-coating	42.64(Coating)	39.72(Coating)	37.26(Coating)	41.04(Coating)	38.76(Coating)	39.5
LHPS-coating	89.20(Glue)	91.24(Glue)	93.01(Glue)	93.37(Glue)	88.19(Glue)	91.0



图 5 复合热源喷涂 WC-10Co4Cr 涂层拉断后外观形貌
Fig.5 Appearance of the LHPS WC-10Co4Cr coatings after the tension test

2.3 沉积过程中焰流形态

图 6a 给出了等离子喷涂过程中焰流形态，喷涂粒子在等离子体焰流作用下受热，由压缩气体将其加速喷射到基体表面，呈金色线条状态。等离子喷涂过程是熔融或半熔融态的粒子在等离子体焰流作用下高速撞击到固态的待喷涂表面，形成机械嵌合，层层

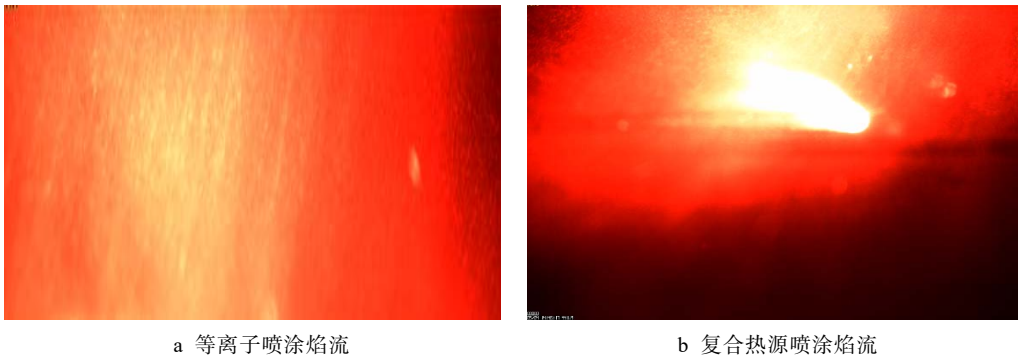
孔隙率平均值为 0.86%，明显低于等离子喷涂层（1.7%），说明复合热源喷涂涂层组织致密性有显著提高。

涂层结合强度试验结果见表 2，WC-10Co4Cr 等离子喷涂层的结合强度平均值为 39.5 MPa，复合热源喷涂层的结合强度平均值为 91 MPa，总体远高于等离子喷涂涂层。另外，由于复合热源喷涂涂层拉断的部位都是从胶面断开（如图 5 所示），所测值为粘胶的最大可承受断裂强度，说明涂层与基体间实际结合强度要高于所测值。

叠加形成涂层。等离子焰流温度以焰流中心点最高，可达 8000℃ 以上，随距离的增大，其温度迅速下降，到达基体表面时，一般在 200℃ 以下^[10]，远低于基体材料熔点，因此它的喷涂过程中无熔池形成。喷涂粒子与基体表面间为典型的机械结合方式^[11]。

图 6b 给出了复合热源喷涂过程中的焰流形态，它由等离子体焰流与激光束流复合在一起，金色部分由等离子体焰流和受热粉末组成，白亮部分则是激光束流。复合热源喷涂过程中的高速摄像结果表明，复合热源喷涂工艺过程中，激光热源的加入发挥了两个非常重要的作用：与等离子焰流一起加热喷涂粉末，使其熔融更充分；直接加热待喷涂表面，使之形成微熔池。这样熔融态的喷涂粒子高速撞击到熔融态待喷涂表面时，形成液液融合，实现涂层的冶金结合，大大提高了涂层的结合强度和致密性。

利用 SEM 测试了两种不同工艺沉积的涂层表面粒子熔融状态和铺展程度，如图 7 所示。由图 7a 可见，等离子喷涂时，除熔融态颗粒外，涂层中还分布有大量的未熔融或半熔融状态颗粒。熔融态的粒子填



a 等离子喷涂焰流 b 复合热源喷涂焰流

图 6 喷涂过程中焰流形态
Fig.6 Flame flow pattern during the spraying process: a) APS flame flow; b) LHPS flame flow

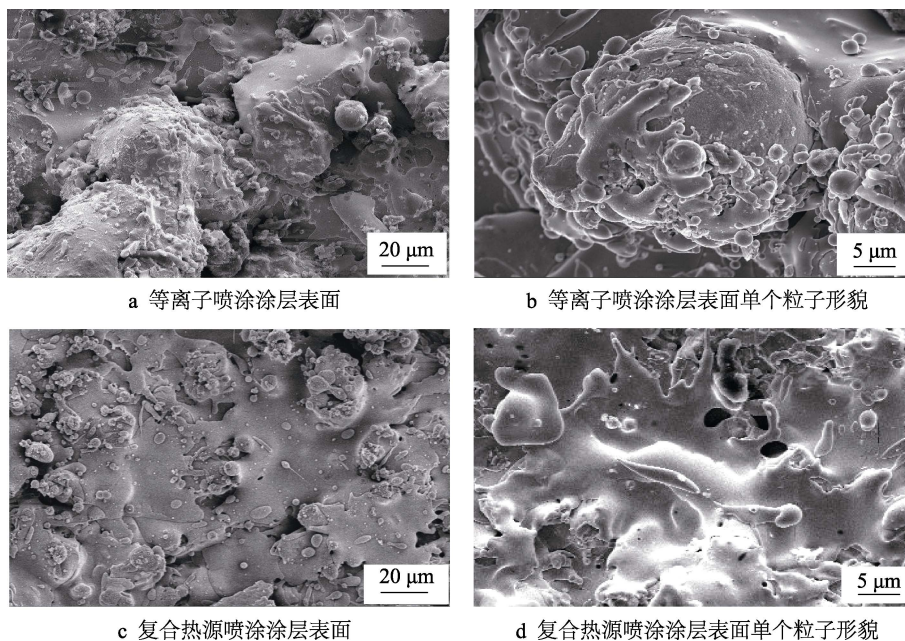


图 7 WC-10Co4Cr 涂层表面粒子 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphology of the surface coating of WC-10Co4Cr: a) APS coating; b) single particle morphology of APS coating; c) LHPs coating; d) single particle morphology of LHPs coating

充在未熔和半熔融态粒子周围,起粘结作用,未熔粒子呈大块状凸起分布,靠流动的熔融粒子以及自身表面熔融层的粘结而相互联接成涂层。熔融态的合金相不足以包覆或填充所有的未熔颗粒间隙,涂层中很容易形成空洞和孔隙。图 7b 为单个粒子形态,粒子未全熔,因此涂层组织整体上较疏松。图 7c 为激光等离子复合热源喷涂涂层表面粒子形貌,可以看出,复合喷涂时,熔融态粒子沉积到待喷涂表面时呈液态铺展和溅射的形态,无大个的未熔粒子出现。这是因为在复合热源喷涂过程中,激光热源的加入,一方面与等离子体一起加热喷涂粒子,使其熔融更充分,另一方面加热待喷涂面形成微熔池,而粒子流动性强,铺展充分,熔融充分的粉末粒子与微熔状态待喷涂面间不再是简单的机械嵌合,而是融合,使涂层实现冶金结合,因此其结合力大幅提升。图 7d 为复合热源喷涂涂层表面单个粒子的熔融形态,与等离子喷涂粒子相比较,复合热源喷涂粒子明显铺展更充分,晶粒组织细小,因此涂层内部没有大的裂纹和孔洞存在,组织更加致密。高结合力、低孔隙率以及晶粒细小、致密的组织结构等特点非常利于涂层的抗磨损抗腐蚀性能^[12-15]。

3 结论

利用等离子喷涂和激光等离子复合热源喷涂在 TC18 基体表面制备了 WC-10Co4Cr 涂层,并对涂层的微观组织、基本性能、沉积熔融过程、粒子熔融形态等进行测试研究和对比分析。激光等离子复合热源喷涂制备的 WC-10Co4Cr 涂层与基体间以及涂层内

部以冶金结合方式为主,提升了涂层结合强度(可达 91 MPa),降低了涂层孔隙率(0.86%)。复合热源喷涂沉积机理与传统等离子喷涂不同,由于激光热源的加入,使得待喷涂表面处于高能状态,受热形成微熔池,喷涂粒子同时受等离子焰流和激光热源的双重加热,熔融更充分,基体与喷涂粒子间为液液面接触。涂层实现了冶金结合,突破了传统等离子喷涂工艺以机械结合方式为主的沉积机理。

参考文献:

- [1] HITOSHI H, TAKASHI I, HIROFUMI S, et al. Cavitation erosion mechanism of NiTi coatings made by laser plasma hybrid spraying[J]. Wear, 1999, 231: 272-278.
- [2] HIRAGA H, INOUE T, MATSYNAWA A, et al. Effect of laser irradiation condition on bonding strength in laser plasma hybrid spraying[J]. Surface & coatings technology, 2001, 138: 284-290.
- [3] HIRAGA H, INOUE T, KAMADO S, et al. Fabrication of NiTi intermetallic compound coating made by laser hybrid spraying of mechanically alloyed powders[J]. Surface & coatings technology, 2001, 139: 93-100.
- [4] CHWA S O, OHMORI A. Thermal diffusivity and erosion resistance of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique[J]. Thin solid films, 2002, 415: 160-166.
- [5] CHWA S O, OHMORI A. Microstructures of ZrO₂-8wt.%Y₂O₃ coatings prepared by a plasma laser hybrid spraying technique[J]. Surface & coatings technology, 2002, 153(2): 304-312.

- [6] OUYANG J H, SASAKI S. Microstructure and tribological characteristics of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying[J]. *Tribology international*, 2002, 35: 255-264.
- [7] LAURENT D, LIMA R S, MOREAUB C. Properties of alumina-titania coatings prepared by laser-assisted air plasma spraying[J]. *Surface & coatings technology*, 2007, 201: 6278-6284.
- [8] 杨理京, 李祉宏, 李波, 等. 超音速激光沉积法制备 Ni60 涂层的显微组织及沉积机理[J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 1-8.
YANG Li-jing, LI Zhi-hong, LI Bo, et al. Microstructure and deposition mechanism of Ni60 coatings prepared by supersonic laser deposition[J]. *China laser*, 2015, 42(3): 1-8.
- [9] 贾卫平, 井龙, 蒙华, 等. 激光重熔参数对镍基纳米 TiN 复合电沉积镀层性能的影响[J]. *表面技术*, 2016, 45(3): 78-83.
JIA Wei-ping, JING Long, MENG Hua, et al. Effect of laser remelting parameters on properties of nickel-based nano TiN composite deposited coatings[J]. *Surface technology*, 2016, 45(3): 78-83.
- [10] 贺定勇, 傅斌友, 蒋建敏, 等. 含 WC 陶瓷相电弧喷涂层耐磨粒磨损性能的研究[J]. *摩擦学报*, 2007, 27(2): 116-120.
- HE Ding-yong, FU Bin-you, JIANG Jian-min, et al. Abrasive resistance of arc sprayed coatings with a WC ceramic phase[J]. *Tribology*, 2007, 27(2): 116-120.
- [11] 张小锋, 周克崧, 宋进兵, 等. 等离子喷涂-物理气相沉积 7YSZ 热障涂层沉积机理及其 CMAS 腐蚀失效机制[J]. *无机材料学报*, 2015, 30(3): 287-293.
ZHANG Xiao-feng, ZHOU Ke-song, SONG Jin-bing, et al. Deposition and CMAS corrosion mechanism of 7YSZ thermal barrier coatings prepared by plasma spray-physical vapor deposition[J]. *Journal of inorganic materials*, 2015, 30(3): 287-293.
- [12] MCPHERSON R. A review of microstructure and properties of plasma sprayed ceramic coatings[J]. *Surface & coatings technology*, 1999, 39(40): 173-181.
- [13] WOOD R J K. Tribology of thermal sprayed WC-Co coatings[J]. *Tnt J refrac metals hard mater*, 2010, 28: 82-94.
- [14] YANG Q, SENDA T, HIROSE A. Sliding wear behavior of WC-12Co coatings at elevated temperatures[J]. *Surface & coatings technology*, 2006, 200(14/15): 4208-4212.
- [15] SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, SUDAPRASERT T. Sliding wear behavior of WC-Co coating[J]. *Tribol int*, 2011, 44: 1711-1719.