

文章编号: 1001-4888(2024)05-0590-09

# 掺入 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的激光熔覆层残余应力的光致发光光谱测量\*

张硕, 乔文, 谭晓华, 王丽捷, 李秋

(天津职业技术师范大学 机械工程学院 天津市高速切削与精密加工重点实验室, 天津 300222)

**摘要:** 开展激光熔覆层残余应力的定量测量对于零部件的性能评估和寿命预测至关重要。针对以  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  为传感媒介的光致发光光谱技术, 在进行激光熔覆层残余应力测量时所面临的一系列亟需解决的问题, 研究了粉体材料中  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的优选掺入比例、应力计算方法以及掺入比例对熔覆层残余应力的影响。通过制备 5 种  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的钴 (Co) 基激光熔覆层并进行光致发光光谱测量, 分析了可用光致发光光谱信号量随  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的变化, 并结合硬度与耐磨性实验确定了  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的优选掺入比例; 分析了仅使用某一个谱峰信息和联合使用 2 个谱峰信息计算得到的应力值的差异。结果表明, 激光熔覆层的可用光致发光光谱信号量随  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加先增大后减小, 10wt. % 可以作为 Co 基激光熔覆层光致发光光谱应力测量的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  优选掺入比例; 仅依据某个谱峰的偏移计算得到的静水应力分量的绝对值高于联合 2 个谱峰信息计算的结果; 本文选定的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  不同掺入比例几乎不影响激光熔覆层残余应力的大小。

**关键词:** 激光熔覆; 残余应力; 光致发光光谱;  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  掺入比例

**中图分类号:** O348.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.7520/1001-4888-24-033

## 0 引言

激光熔覆技术通过激光束将粉体材料熔化并沉积在基体表面形成熔覆层, 从而实现对金属结构的表面改性或零部件损伤部位的修复<sup>[1-2]</sup>。与通过焊接等过程进行的传统熔覆相比, 激光熔覆具有稀释度低、热影响区小、对基体引起的热畸变小及熔覆层与基体之间冶金结合良好等独特优势。然而, 由于熔池的快速加热和冷却, 通常会在熔覆层中产生较高的残余应力, 从而导致熔覆层的高开裂敏感性<sup>[3-5]</sup>, 直接影响零部件的结构强度和安全性能, 因此, 开展激光熔覆层残余应力的定量测量对于零部件的性能评估和寿命预测至关重要。

目前用于激光熔覆层残余应力测量的方法可分为有损和无损两类。钻孔法是一种常用的有损残余应力测量方法。MARTINEZ 等<sup>[6]</sup>使用钻孔法研究了激光冲击喷丸和焊后热处理对熔覆层中残余应力的缓解作用; MOLINA 等<sup>[7]</sup>采用增量钻孔法测量了激光熔覆修复钢构件的残余应力。与有损方法相比, X 射线衍射 (XRD)、中子衍射等无损方法显然更适用于在役零部件。ALAM 等<sup>[8]</sup>用 XRD 测量了马氏体不锈钢激光熔覆和熔覆后热处理试样的残余应力; LUO 等<sup>[9]</sup>使用 XRD 研究了大规模激光冲击喷丸处理对激光熔覆涂层残余应力的影响; KENDALL 等<sup>[10]</sup>用中子衍射法研究了多层激光熔覆层沉积、表面研磨和轨道曲率对轻轨部件残余应力分布的影响。然而, XRD 的横向空间分辨率一般在几十至上

\* 收稿日期: 2024-02-21; 修回日期: 2024-06-03

基金项目: 天津市教委科研计划项目 (2022ZD024)

通信作者: 李秋 (1983-), 女, 博士, 教授。主要研究领域为实验力学。Email: qiuli\_tj@163.com

百微米,对更微小尺度的局部应力信息无法分辨。高能同步辐射 XRD<sup>[11]</sup>可以达到更高的空间分辨率,但同步辐射源通常难以获取且成本高昂,中子衍射法也具有中子源难以获取的局限性。

光致发光光谱法(或称荧光光谱法)具有空间分辨率高、普通实验室或工程现场可及、对残余应力和外加应力均可测量等优势<sup>[12]</sup>,是一种具有发展潜力的无损应力测量方法。光致发光(Photoluminescence, PL)谱线来源于敏感离子的激发态和基态之间的光学跃迁。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中天然含有的三价铬离子( $\text{Cr}^{3+}$ )是一种常见的敏感离子,利用其光致发光及光谱对应力敏感的特性,研究人员已经开展了多晶  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[13]</sup>、热障涂层中热生长氧化物层<sup>[14]</sup>等材料的应力测量。然而,由于大多数金属不存在光致发光的特性(或光致发光很弱),PL 光谱法不能直接用于金属(合金)涂层或修复区域的残余应力测量。为此,李秋等<sup>[15]</sup>提出将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  掺入熔覆粉末材料中作为应力传感媒介,从而使用 PL 光谱法进行熔覆层残余应力的高空间分辨测量。然而,其中还有一些基本问题有待解决,例如,作为应力传感媒介的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的优选掺入比例是多少,不同的掺入比例会不会影响熔覆层的残余应力等等。

本文开展了掺入  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的钴(Co)基激光熔覆层残余应力的 PL 光谱测量研究。首先制备掺入不同比例  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的 Co 基激光熔覆层,然后采集激光熔覆层的 PL 光谱,基于所采集的光谱数据分析可用于计算应力的 PL 光谱信号量随  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量的变化、采用不同方式计算得到的残余应力值的差异,以及  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的掺入比例对熔覆层残余应力的影响。此外,还测量分析了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的掺入对激光熔覆层的硬度和耐磨性的影响。

## 1 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 光致发光光谱应力测量理论

PL 光谱应力测量方法的物理基础是应力导致敏感离子的配位环境发生改变,从而引起激发态能量的变化,并表现为 PL 谱带峰位等光谱特征参数的变化。在  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  中,  $\text{Cr}^{3+}$  杂质离子取代铝离子( $\text{Al}^{3+}$ )并被氧离子( $\text{O}^{2-}$ )的八面体包围,在激发光的作用下,  $\text{Cr}^{3+}$  的外层电子从基态的<sup>4</sup>A<sub>2</sub>能级跃迁至激发态能级<sup>4</sup>T<sub>1g</sub>和<sup>4</sup>T<sub>2g</sub>,再通过无辐射跃迁至不稳定的<sup>2</sup>E能级,处于<sup>2</sup>E能级的电子在回到基态能级的过程中伴随着能量释放,发射出特征荧光<sup>[16]</sup>,荧光光谱呈现出中心波数(频移)分别约为 14403cm<sup>-1</sup>和 14433cm<sup>-1</sup>的 R<sub>1</sub>和 R<sub>2</sub>峰。外加应力或残余应力使  $\text{Cr}^{3+}$  周围原子的位置发生畸变,从而改变辐射跃迁的能量,表现为 R<sub>1</sub>和 R<sub>2</sub>特征峰的位置移动(偏移)。与平衡(无应力)原子间距相比,原子位置的变化很小,因此,用应力表示的能级变化的表达式中只需包含应力的线性项,即<sup>[17]</sup>

$$\Delta\nu = \pi_{11}\sigma_{11} + \pi_{22}\sigma_{22} + \pi_{33}\sigma_{33} + \pi_{12}\sigma_{12} + \pi_{13}\sigma_{13} + \pi_{23}\sigma_{23} \quad (1)$$

式中: $\Delta\nu = \nu - \nu_0$ 为 PL 峰的偏移; $\nu$ 为存在应力材料的 PL 峰频移; $\nu_0$ 为无应力材料的 PL 峰频移; $\sigma_{ij}$  ( $i, j=1, 2, 3$ )为晶体坐标系下的应力分量; $\pi_{ij}$  ( $i, j=1, 2, 3$ )为将频移与应力状态联系起来的压电光谱系数。

根据群论和晶体物理学中的 Neumann 原理可知,对于高对称环境中的离子,一些系数为 0,而一些系数相等。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 属于三方晶系,所以处于其中的  $\text{Cr}^{3+}$ 有 2 个独立的系数  $\pi_{11}$  ( $\pi_{11} = \pi_{22}$ )和  $\pi_{33}$ ,其他系数均为 0,因此,方程(1)可写为

$$\Delta\nu = \pi_{11}(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \pi_{33}\sigma_{33} \quad (2)$$

将应力分为静水分量和非静水分量(剪切分量),将式(2)写成式(3)的形式往往更便于分析:

$$\Delta\nu = (2\pi_{11} + \pi_{33})\sigma_H + (\pi_{33} - \pi_{11})\sigma_N \quad (3)$$

式中:静水分量  $\sigma_H = (\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})/3$ ;剪切分量  $\sigma_N = (2\sigma_{33} - \sigma_{11} - \sigma_{22})/3$ 。

由式(3)可见,静水分量引起的频移由系数和  $(2\pi_{11} + \pi_{33})$  给出, MUNRO 等<sup>[18]</sup>已测出该系数和,对于 R<sub>1</sub>峰为 7.590cm<sup>-1</sup>/GPa,对于 R<sub>2</sub>峰为 7.615cm<sup>-1</sup>/GPa;剪切分量引起的峰移由系数差  $(\pi_{33} - \pi_{11})$  给出,本文取 SINGER<sup>[19]</sup>和 KAPLYANSKII 等<sup>[20]</sup>测量结果的平均值作为该系数差的值,对于 R<sub>1</sub>峰为 -1.5cm<sup>-1</sup>/GPa,对于 R<sub>2</sub>峰为 -0.6 cm<sup>-1</sup>/GPa。因此,联合 R<sub>1</sub>和 R<sub>2</sub>峰的偏移可计算出静水应力分量和剪切分量:

$$\begin{cases} \Delta\nu_{R_1} = 7.590\sigma_H - 1.5\sigma_N \\ \Delta\nu_{R_2} = 7.615\sigma_H - 0.6\sigma_N \end{cases} \quad (4)$$

当应力张量在任意的实验坐标系中给定时,经过正交变换,剪切分量  $\sigma_N$  将具有不同的表达式<sup>[17,21]</sup> ( $\sigma_H$  的表达式不变),但剪切分量引起的峰移仍由系数差 ( $\pi_{33} - \pi_{11}$ ) 给出,因此式(4)对于任意实验坐标系也成立。

若  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  处于静水应力状态,即剪切分量  $\sigma_N = 0$ ,则可通过  $R_1$  或  $R_2$  峰的偏移计算应力:

$$\text{仅使用 } R_1 \text{ 峰: } \Delta v_{R1} = 7.590 \sigma_H \quad (5)$$

$$\text{仅使用 } R_2 \text{ 峰: } \Delta v_{R2} = 7.615 \sigma_H \quad (6)$$

观察式(4)、(5)和(6)可知,静水应力使  $R_1$  和  $R_2$  峰偏移的量几乎相等,剪切应力使  $R_1$  和  $R_2$  峰偏移的量不相等,即实验测得的  $R_1$  和  $R_2$  峰偏移的量越接近,材料越接近于静水应力状态,剪切应力越接近于零。 $R_1$  峰的偏移量受剪切分量的影响大于  $R_2$  峰的偏移量,因此忽略剪切分量的影响时,应首选使用  $R_2$  峰对应的式(6)进行应力计算。当  $R_1$  和  $R_2$  峰偏移的量相差较多时,应使用式(4)进行应力计算。

## 2 实验材料和方法

### 2.1 激光熔覆层样品制备

采用尺寸为  $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 10\text{mm}$  的 304 不锈钢板作为基底,Co50 合金粉末和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末相混合作为熔覆粉体。Co50 合金粉末纯度为 99.99%,粒度为  $50\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ ;  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末纯度为 99.99%,粒度为  $75\mu\text{m}$ 。基底和 Co50 合金粉末的化学成分见表 1。

表 1 Co50 合金粉末和 304 不锈钢的化学成分及质量百分比(wt. %)

Tab. 1 Chemical composition and mass percentage of Co50 alloy powder and 304 stainless steel(wt. %)

材料	Co	Fe	Cr	C	Si	Mn	Ni	S	P	W	B
Co50	余量	1.73	21.90	0.08	1.73	—	2.83	—	—	4.43	2.55
304 不锈钢	—	余量	18.00~20.00	0.08	0.75	2.00	8.00~10.50	0.02	0.04	—	—

将  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末按照不同质量分数配比掺入 Co50 合金粉末中,利用球磨机将粉末混合均匀,球磨机转速为  $300\text{r}/\text{min}$ ,混粉时间为 2h,获得  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的质量分数分别为 5%、7%、10%、12%、15% 的 5 种混合粉末。将 5 种混合粉末放入真空干燥箱中进行干燥处理,温度为  $120^\circ\text{C}$ ,干燥时间为 2h。

激光熔覆层的制备使用高功率多模激光熔覆系统(RC-LCD-4000-IPG)进行,熔覆过程如图 1(a)所示,采用同步送粉法,同时充入氩气(Ar)保护,工艺参数为:激光功率 2.1kW、送粉速率 0.8r/min、扫描速率  $8\text{mm}/\text{s}$ 、熔覆头和基底之间的距离为 18mm,由此可得到如图 1(b)所示的单道激光熔覆样品,典型的熔覆层高度为 1mm。为了对比熔覆层的硬度和耐磨性,使用同样的工艺参数制备了未掺入  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的纯 Co50 熔覆层。每种  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  掺入比例的熔覆层制备和测量都进行至少 3 次以验证结果的可靠性和重复性。

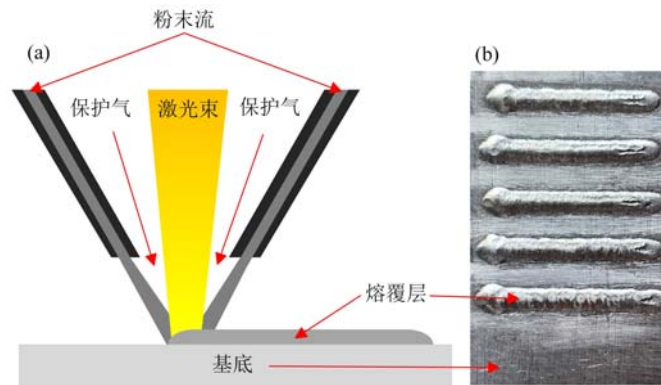


图 1 (a)激光熔覆过程示意图;(b)含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层样品照片

Fig. 1 (a)schematic diagram of laser cladding process; (b)photo of laser cladding samples with 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 2.2 光致发光光谱测量

PL 光谱测量使用 WITec 公司的 Alpha300R 共聚焦显微拉曼光谱系统进行,使用  $532\text{nm}$  激发光

源、1800 l/mm 光栅、10 $\times$ 物镜,激光聚焦在样品表面形成直径约为 2.4 $\mu\text{m}$  的光斑。采集  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的 PL 光谱作为无应力 PL 光谱,在  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的不同位置采集 3 次,采用 10mW 的激光功率,取谱的曝光时间为 0.5s、累计 2 次。含  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的光谱采集前先用钢丝刷对熔覆样品表面进行打磨,去除表面氧化物。使用 10mW 激光功率对熔覆层表面进行 mapping 面扫描采集,每个含  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的熔覆层样品均采集 2 个矩形区域,区域 1 的采集步长为 50 $\mu\text{m}$ ,曝光时间 2s,积分 1 次,采集 120 个点;区域 2 的采集步长为 2.5 $\mu\text{m}$ ,曝光时间 5s,积分 1 次,采集 400 个点。

### 2.3 X 射线衍射测量

在含 10wt. %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层表面进行了 XRD 应力测量。测量使用天津大学力学系搭建的掠入射二维 XRD 装置进行,实验中使用波长为 0.0710730nm 的 Mo  $\text{K}\alpha$  特征 X 射线,密封射线管电压为 40kV、电流为 30mA, X 射线掠入射角为 5 $^\circ$ ,在样品表面形成的入射光斑面积为 5.7mm $\times$ 0.5mm,面探测器曝光时间为 300s。

### 2.4 硬度和摩擦磨损测量

硬度测量使用威尔逊 402MVD 型自动转塔显微维氏硬度计在室温下进行。将熔覆层样品截开后进行研磨抛光,然后在截面上从熔覆层顶部到基底方向沿直线选取 3 个测试点,3 个测点与熔覆层顶部的距离分别为 300 $\mu\text{m}$ 、600 $\mu\text{m}$ 、900 $\mu\text{m}$ 。测试载荷为 0.2kg,保荷时间为 15s。

摩擦磨损实验采用布鲁克 UMT-TRIBOLAB 摩擦磨损试验机 and 布鲁克 Contour GT-K 白光干涉仪在室温下进行,采用直径为 6mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  硬质无机陶瓷磨球、固定载荷为 25N、频率为 5Hz、滑动距离为 5mm、摩擦时间为 30min,对磨损截面轮廓进行积分并乘以磨损长度(滑动距离)以计算样品的磨损体积。

## 3 结果与讨论

### 3.1 光致发光光谱外形

实验得到的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末和含  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的典型 PL 光谱如图 2 所示。由图可见,无论是粉末还是激光熔覆层,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  峰都清晰可见,激光熔覆层的  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  峰与  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末相比均发生了显著的红移。采用洛伦兹函数进行双峰拟合得到  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  峰的峰位。将 3 次采集的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的峰位取平均值,得到本文使用的  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末的  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  峰的峰位分别为 694.271nm(即 14403.60 $\text{cm}^{-1}$ )和 692.845nm(即 14433.24 $\text{cm}^{-1}$ ),以此作为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的无应力峰位。

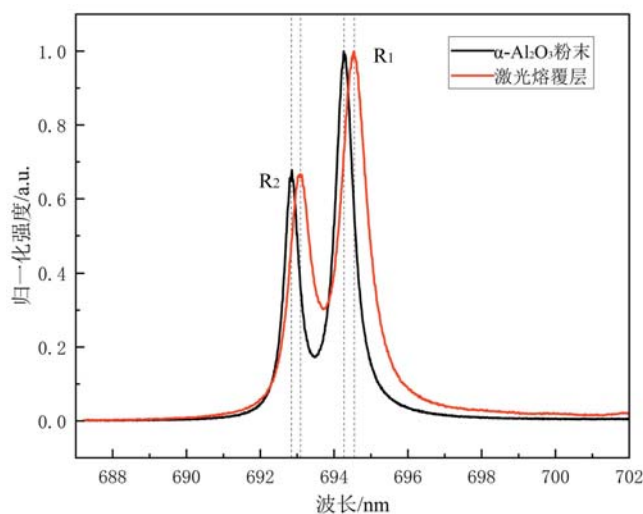


图 2  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末和含 10wt. %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的典型 PL 光谱

Fig. 2 Typical PL spectra of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder and laser cladding layer with 10wt. %  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3.2 可用光致发光光谱信号的比例

实验获得的各测点的 PL 光谱信号的有无和强弱不同。图 3(a)展示了含 5wt. %、7wt. %、

10wt. %、12wt. %、15wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的激光熔覆层 R<sub>1</sub>峰 PL 光谱信号的强度分布,由图可见光谱信号的强弱并不均匀。当光谱信号较弱(图 3(b)所示)时,峰位的拟合精度较差。通过对弱信号的拟合发现,当 R<sub>1</sub> 峰的面积比小于某值(在本文是 23)时已经无法正确拟合 2 个峰。文献[22]对于  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 峰的面积比进行了详细的理论研究,发现 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 峰的面积比大于 1。因此,本文将拟合后 R<sub>1</sub> 峰积分强度大于 23 且大于 R<sub>2</sub> 峰积分强度的光谱作为可用光谱进行统计,得到不同  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量样品的可用 PL 光谱信号所占测点总数的比例随  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的变化如图 3(c)所示。由图 3(c)可见,可用 PL 光谱信号比例随着  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增大先增大后减小,含有 10wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的激光熔覆层的可用 PL 光谱信号最多,所以后续与纯 Co50 熔覆层的硬度和耐磨性的对比针对含 10wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔覆层进行。此外,除了含 5wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的样品,5s 曝光时间获得的可用 PL 光谱信号比例都高于 2s 曝光时间获得的比例,这是因为曝光时间的增加提高了光谱的信噪比所致。而含 5wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的可用光谱信号比例在 2s 曝光时间时反而比 5s 曝光时更高,其原因是掺入  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例过少,因此导致区域 1 和区域 2 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量差异较大。

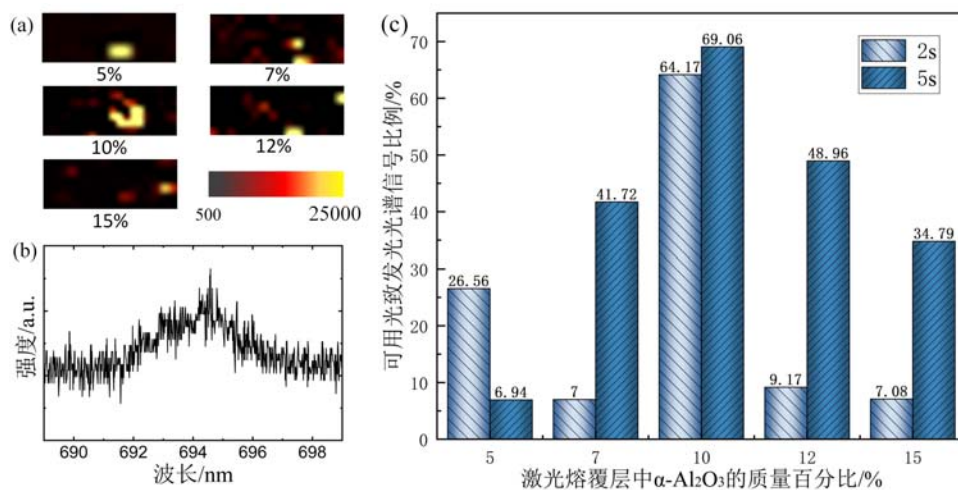


图3 激光熔覆层的 PL 光谱信号:(a)含 5wt. %、7wt. %、10wt. %、12wt. %、15wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 激光熔覆层的 R<sub>1</sub> 峰的信号强度;(b)典型的低强度 PL 光谱信号;(c)不同  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的激光熔覆层的可用 PL 光谱信号比例

Fig. 3 PL spectrum signals of laser cladding layer:(a) signal strength of R<sub>1</sub> peak of the laser clad layer with 5wt. %, 7wt. %, 10wt. %, 12wt. %, 15wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) typical low-intensity PL spectrum signals;(c) proportions of available PL spectrum signals for laser cladding layers with different  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

### 3.3 激光熔覆层的残余应力分析

图 4 展示了来自含 10wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的激光熔覆层的测量区域 2 的 2 个不同位置的相邻 9 个测点的峰位偏移和用公式(4)~(6)计算所得的应力。由图 4(b)和(c)可见,位置 1 各测点的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 峰位偏移相差较大,最小相差 1.2cm<sup>-1</sup>,最大相差 3.5cm<sup>-1</sup>;位置 2 各测点的 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 峰位偏移相差较小,最小相差 0.5cm<sup>-1</sup>,最大相差 1.1cm<sup>-1</sup>。分别使用式(4)、式(5)和式(6)进行应力计算的结果显示,仅依据 R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 峰的偏移计算的静水应力分量的绝对值高于联合 2 个峰计算的结果,仅使用 R<sub>2</sub> 峰计算的静水应力的值更接近后者。当 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 的峰位偏移相差较大时,剪切应力分量的绝对值较大(图 4(d)),仅依据 R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 峰的偏移计算得到的静水应力分量的绝对值高出联合 2 个峰计算的结果较多,仅用 R<sub>1</sub> 峰计算最多高出约 0.77GPa,仅用 R<sub>2</sub> 峰计算最多高出约 0.31GPa。当 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 峰位偏移相差较小时,剪切应力分量的绝对值较小(图 4(e)),仅依据 R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 峰的偏移计算得到的静水应力分量的绝对值与联合 2 个峰计算的结果相差较小。此外,图 4 显示,激光熔覆层在微米尺度范围内的残余应力分布并不均匀,差异甚至会超过 1GPa(图 4(e)),该结果显示了以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为传感媒介的 PL 光谱法在激光熔覆层残余应力的高空间分辨测量方面的优势。

为了探究所添加  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的比例对激光熔覆层残余应力的影响情况,本文将不同  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的激光熔覆层的残余应力静水分量绘制在图 5 中,图中不同形状符号的几何中心是根据相邻的可用 PL 光

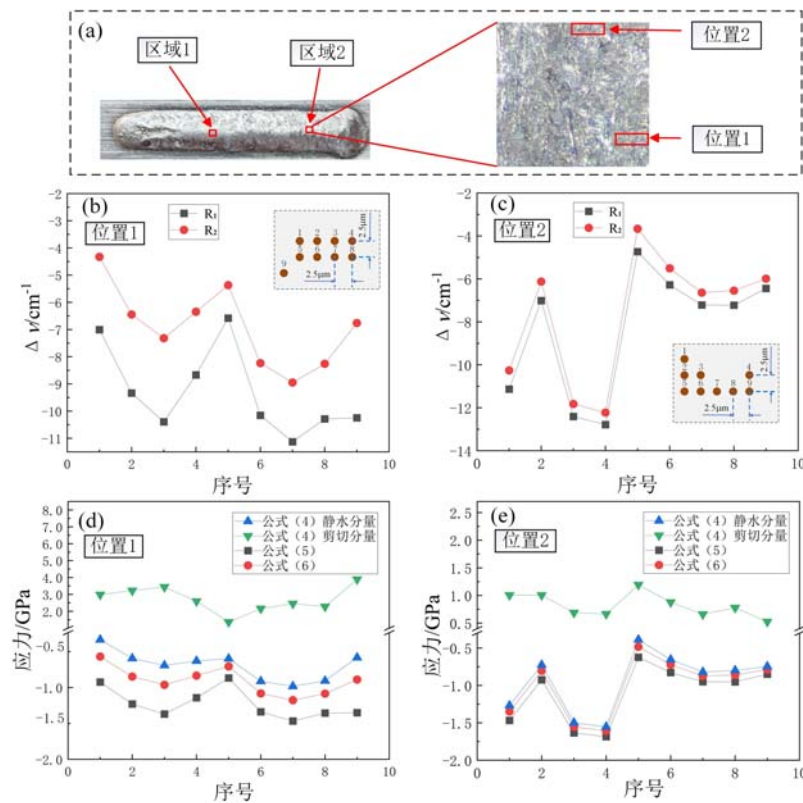


图 4 (a)含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  激光熔覆层的 PL 光谱测量位置;(b)和(d)分别为位置 1 的峰位偏移和计算的应力;(c)和(e)分别为位置 2 的峰位偏移和计算的应力

Fig. 4 (a) photoluminescence spectral measuring positions of laser cladding layer with 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) and (d) are the positions deviation and calculated stress at location 1 respectively; (c) and (e) are the positions deviation and calculated stress at location 2 respectively

谱信号的偏移计算出的应力平均值。由图 5 可见,各  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量的激光熔覆层的残余应力静水分量均为压应力,残余应力分布都不均匀,最大值和最小值之差都超过了 1GPa;在相同制备工艺参数的情况下,添加不同质量百分比  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的残余应力值的范围基本相同,表明本文选定的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的添加比例几乎不影响熔覆层残余应力的大小。由于 5wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  添加比例的熔覆层样品可用的 PL 光谱信号较少,这里未进行残余应力的讨论。

为了进行对比分析,使用 XRD 测量了 3.3 节所述的含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层样品的残余应力,通过熔覆层中 Co 的衍射峰峰位与 Co50 合金粉末的衍射峰峰位相比的偏移量(峰位之差)进行残余应力的计算,获得 2 个不同位置的平均残余应力分别为 -442MPa 和 -410MPa。XRD 的测量结果与使用 PL 光谱法测得的残余应力结果均为压应力,并且前者在后者的测量结果范围内,说明了 2 种方法测量结果的一致性。

### 3.4 含 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 激光熔覆层的硬度和耐磨性

针对掺入  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  对激光熔覆层机械性能的影响情况,对比测量了含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层和未掺入  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的纯 Co50 激光熔覆层的硬度和耐磨性,结果如图 6 所示,其中将 3 个测点的显微硬度平均值作为样品的硬度。由图 6(a)可见,含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的硬度比纯 Co50 熔覆层的硬度高出约 56%。图 6(b)显示含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的磨损体积比纯 Co50 熔覆层的磨损体积小约 26%,说明添加  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  显著提高了激光熔覆层的耐磨性能。含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的硬度和耐磨性都优于未掺入  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的纯 Co50 激光熔覆层,表明将 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为应力传感媒介掺入到激光熔覆粉末材料中进行激光熔覆层的残余应力测量,不会降低反而会增强激光熔覆层的机械性能。因此可以确定,在本文研究的 5 种  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量中,10wt. % 是使用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为应力传感媒介进行 Co 基激光熔覆层应力测量的优选掺入比例。

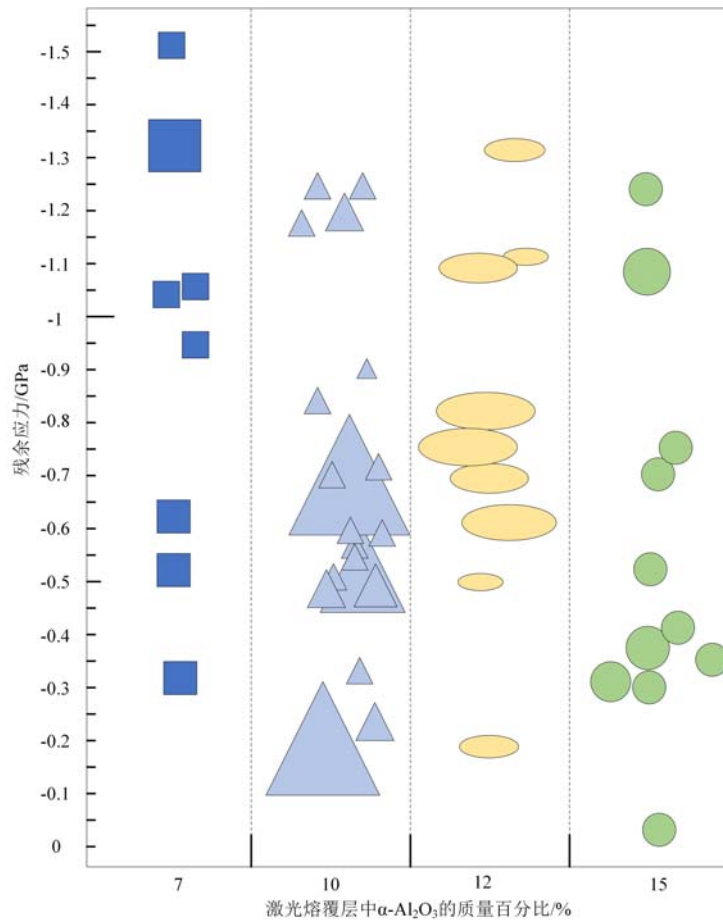


图5 不同  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量的激光熔覆层的残余应力静水分量对比(矩形、三角形、椭圆形和圆形符号的面积大小与相邻可用光谱信号的个数成正比)

Fig. 5 Comparison of residual stress hydrostatic components in laser cladding layers with different  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  content (the area size of rectangular, triangular, elliptical and circular symbols is directly proportional to the number of adjacent available spectral signals)

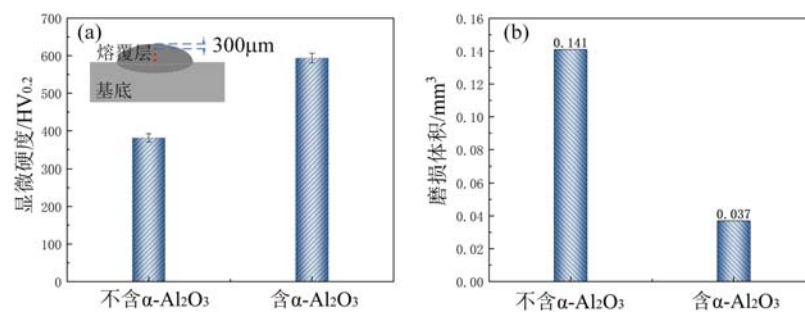


图6 含 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和不含  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的激光熔覆层的硬度(a)和耐磨性(b)对比图

Fig. 6 Comparison of hardness (a) and wear resistance (b) of laser cladding layers with 10wt. %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and without  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 3.5 关于方法的潜在应用和局限性的讨论

使用  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为应力传感媒介进行激光熔覆层应力的 PL 光谱测量的方法具有无损、高空间分辨率等优势,通过实时监测 PL 光谱的变化,可以实时掌握熔覆过程中的残余应力状态;该方法不受被测结构服役过程中磨损等表面变化的影响,可以用于激光修复结构服役应力的在线监测。当然,该方法也存在一定的局限性,例如,荧光光谱测量通常局限于材料的表面或亚表面区域,所以该方法不能无损地反映材料深层的残余应力状态。

## 4 结论

本文针对以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为应力传感媒介的激光熔覆层残余应力的 PL 光谱测量, 制备了 5wt. %、7wt. %、10wt. %、12wt. %、15wt. % 不同  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的 Co 基激光熔覆层, 并进行了 PL 光谱采集, 基于所采集的光谱数据分析了可用 PL 光谱信号量随  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的变化、采用不同方式计算得到的残余应力值的差异, 以及  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的掺入比例对激光熔覆层残余应力的影响情况。主要结论如下:

(1) 含  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Co 基激光熔覆层的可用 PL 光谱信号量随  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的增加先增大后减小, 含有 10wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔覆层的可用光谱信号量最多; 含有 10wt. %  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的熔覆层的硬度和耐磨性都优于未掺入  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的纯 Co50 熔覆层, 因此, 10wt. % 可以作为 Co 基激光熔覆层 PL 光谱应力测量的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 优选掺入比例。

(2) 实验测量中 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 峰偏移的量相差越多, 剪切应力分量的绝对值越大; 对于含  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 Co 基激光熔覆层而言, 仅依据 R<sub>1</sub> 或 R<sub>2</sub> 峰的偏移计算得到的静水应力分量的绝对值高于联合 2 个峰计算的结果, 仅使用 R<sub>2</sub> 峰计算的静水应力分量的值更接近于后者。

(3) 不同  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的激光熔覆层的残余应力静水分量均为压应力, 本文选定的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的不同掺入比例几乎不影响激光熔覆层残余应力的大小。激光熔覆层在微米尺度范围内的残余应力分布并不均匀, 本文的测量结果显示了以  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为传感媒介的 PL 光谱法在激光熔覆层残余应力的高空间分辨测量方面的优势。

### 参考文献:

- [1] CAVALIERE P. Laser cladding of metals[M]. Switzerland: Springer International Publishing, 2021:1-8.
- [2] KANG L, ZHANG B, BRADFORD M A, et al. Interfacial behaviour and stress transfer mechanism of additively manufactured laser cladding sheet-covered steel plates[J]. Thin-Walled Structures, 2023, 182:110218.
- [3] TAO Y, JUN L I, LÜ Y, et al. Residual stress distribution in different depths of TiNi/Ti<sub>2</sub>Ni-based laser clad coating prepared at different environmental temperatures[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(9):2043-2054.
- [4] 刘军军, 姜昊, 雷振坤, 等. 基于轮廓法测量钛合金激光熔覆中的残余应力[J]. 实验力学, 2023, 38(3):285-295 (LIU Junjun, JIANG Hao, LEI Zhenkun, et al. Measurement of residual stress in laser cladding of titanium alloy based on contour method[J]. Journal of Experimental Mechanics, 2023, 38(3):285-295 (in Chinese))
- [5] LEE C, PARK H, YOO J, et al. Residual stress and crack initiation in laser clad composite layer with Co-based alloy and WC+ NiCr[J]. Applied Surface Science, 2015, 345:286-294.
- [6] MARTINEZ H A, FRANCIS J A, STEVENS N P C. An assessment of residual stress mitigation strategies for laser clad deposits[J]. Materials Science and Technology, 2016, 32(14):1484-1494.
- [7] MOLINA C, ARAUJO A, BELL K, et al. Fatigue life of laser additive manufacturing repaired steel component [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2021, 241:107417.
- [8] ALAM M K, EDRISY A, URBANIC J, et al. Microhardness and stress analysis of laser-clad AISI 420 martensitic stainless steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26:1076-1084.
- [9] LUO K Y, JING X, SHENG J, et al. Characterization and analyses on micro-hardness, residual stress and microstructure in laser cladding coating of 316L stainless steel subjected to massive LSP treatment[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 673:158-169.
- [10] KENDALL O, ABRAHAMS R, PARADOWSKA A, et al. Influence of multi-layer laser cladding depositions and rail curvature on residual stress in light rail components[J]. Engineering Failure Analysis, 2023, 150:107330.
- [11] JIANG S, ZHANG J C, YAN S, et al. A new approach for residual stress analysis of GH3535 alloy by using two-dimensional synchrotron X-ray diffraction[J]. Chinese Physics Letters, 2020, 37(7):070701.
- [12] WU R T, WU L T. A powerful tool to measure residual stress in thermal barrier coatings: with the photoluminescence piezo-spectroscopy method, spallation life can be analytically predicted [J]. IEEE Nanotechnology Magazine, 2017, 11(4):20-23.



- [13] WU H Z, ROBERTS S G, DERBY B. Residual stress distributions around indentations and scratches in polycrystalline  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  nanocomposites measured using fluorescence probes[J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(1):140–149.
- [14] JIANG P, YANG L, SUN Y, et al. Local residual stress evolution of highly irregular thermally grown oxide layer in thermal barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(8):10990–10995.
- [15] 李秋, 乔文, 仇巍, 等. 一种结构残余应力的荧光光谱测量方法[P]. 中国专利:CN202311224737.7, 2023-11-28 (LI Qiu, QIAO Wen, QIU Wei, et al. A method for measuring residual stress of structures by fluorescence spectroscopy[P]. Chinese Patent: CN202311224737.7, 2023-11-28 (in Chinese))
- [16] SYASSEN K. Ruby under pressure[J]. *High Pressure Research*, 2008, 28(2):75–126.
- [17] OSTERTAG C P, ROBINS L H, COOK L P. Cathodoluminescence measurement of strained alumina single crystals[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1991, 7(2):109–116.
- [18] MUNRO R G, PIERMARINI G J, BLOCK S, et al. Model line-shape analysis for the ruby R lines used for pressure measurement[J]. *Journal of Applied Physics*, 1985, 57(2):165–169.
- [19] SINGER J R. Advances in quantum electronics[J]. *Advances in Quantum Electronics*, 1961, 136:37–38.
- [20] KAPLYANSKII A A, PRZHEVUSKII A K. The piezospectroscopic effect in ruby crystals[J]. *Soviet Physics Doklady*, 1962, 7:37–40.
- [21] GRABNER L. Spectroscopic technique for the measurement of residual stress in sintered  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [J]. *Journal of Applied Physics*, 1978, 49(2):580–583.
- [22] MARGUERON S H, CLARKE D R. The use of polarization in the piezospectroscopic determination of the residual stresses in polycrystalline alumina films[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(20):5551–5557.

## Measurement of residual stress in laser cladding layer incorporating $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ with photoluminescence spectroscopy

ZHANG Shuo, QIAO Wen, TAN Xiaohua, WANG Lijie, LI Qiu

(School of Mechanical Engineering, Tianjin Key Laboratory of High Speed Cutting and Precision Processing, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China)

**Abstract:** Quantitative measurement of laser cladding residual stress is essential for the performance evaluation and life prediction of parts. In this paper, a photoluminescence spectrum measurement method for residual stress in laser cladding with  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  as a sensing medium was presented. The optimal ratio of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in powder material, calculation method of stress and the effect of the mixing ratio on the residual stress of the cladding layer were studied. Five kinds of co-based laser cladding with different  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  contents were prepared and measured by photoluminescence spectroscopy, the variation of available photoluminescence spectrum signal with  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  content was analyzed and preferred  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  blending ratio based on hardness and abrasion resistance tests were determined. The difference in stress values calculated by using information from only one peak in the spectrum and combining information from two peaks was analyzed. The results show that, as the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  content changes, the available photoluminescence spectrum signal of the laser cladding layer increases first and then decreases. 10wt.%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  can be used as the optimal blending ratio for photoluminescence spectroscopic stress measurement of the Co-based laser cladding layer. The value of the hydrostatic stress component calculated by using the offset of only one peak is higher than the calculation result by using the offset of two peaks. The different blending ratios of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  selected in this paper almost do not affect the residual stress of the laser cladding layer.

**Keywords:** laser cladding; residual stress; photoluminescence spectrum; blending ratio of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$