

文章编号: 0258-7025(2008)04-0620-05

铜合金表面激光原位制备颗粒增强 钴基合金涂层组织

李慧莉¹ 陈岁元² 刘大亮² 刘常升²

(东北大学¹ 研究院,² 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110004)

摘要 采用含有一定量纳米铝粉的钴基合金粉末作为涂层原材料,在结晶器用 Cu-Cr 合金表面利用激光搭接原位反应制备陶瓷相颗粒增强钴基合金涂层。通过金相显微镜、X 射线衍射(XRD)仪、扫描电镜和显微硬度实验等分析手段对实验制备样品涂层的结构和形成机制进行了研究。结果表明,在优化了的激光制备工艺参数(电流 175 A,频率 15 Hz,脉宽 3 ms,速度 4.0 mm/s)及搭接率在 20%~25%时,在 Cu-Cr 合金表面制备出了陶瓷相颗粒增强钴基合金涂层。Co 基合金涂层和基体间形成了界面的冶金结合。涂层中原位生成了陶瓷相颗粒,最大颗粒的粒径在 3 μm 左右,多数为细小且呈弥散分布的近似球形颗粒,起到了增强基体的作用。Co 基合金的主要结晶方式是以原位生成的陶瓷相为中心,带动周围 Co 基合金液体结晶,反过来结晶后的合金对陶瓷相进行包裹,控制了陶瓷相的聚合,并使其弥散分布、颗粒细小化。Cu-Cr 合金表面涂层的平均显微硬度由基体表面的 94HV 增到了 300HV。

关键词 激光技术;脉冲激光;Co 基合金;原位生成;陶瓷相

中图分类号 TG 113.1;TG 174.2 **文献标识码** A

Ceramic Phase Reinforcing Co-Alloy Coating with Laser Inducing In-Situ Synthesis on the Surface of Copper Alloy

Li Huili¹ Chen Suiyuan² Liu Daliang² Liu Changsheng²

(¹Research Academy, ²School of Materials & Metallurgy,
Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract Using Co-based alloy coating powder containing certain amount of nano-Al powder, the ceramic phase reinforcing Co-based alloy coating was produced by pulse laser overlapping in-situ synthesis on the surface of Cu-Cr alloy for crystallizer. The structure and forming mechanism of the coating were studied by means of optical microscope, X-ray diffraction (XRD), scan electronic microscope and micro-hardness tester. The results show that the ceramic phase reinforcing Co-based alloy coating is produced on the surface of Cu-Cr alloy and the interface get metallurgical bonding between the Co-based alloy coating and Cu-Cr alloy substrate by using the optimized technological parameters of laser (current of 175 A, frequency of 15 Hz, pulse width of 3 ms, scan rate of 4.0 mm/s) and overlapping rate (20%~25%). The maximal size of the ceramic particles by in-situ synthesized is about 3 μm . Most of the ceramic particles are regular shape as ball and dispersive distribution. The principle of the Co-based alloy forms crystalline is that the ceramic phase as the center promotes the liquid Co-based alloy around it to be crystalline, and the crystalline alloy enwraps the ceramic phase. This process controls the aggregation of the ceramic phase, which causes the particles dispersive and small. The hardness of Co-based alloy coating (300HV) was improved obviously compare with that of Cu-Cr alloy substrate (94HV).

Key words laser technique; pulsed laser; cobalt-base alloy coating; in-situ synthesized; ceramic phase

收稿日期:2007-11-06; 收到修改稿日期:2008-02-04

基金项目:国家自然科学基金和宝钢联合基金(50574020),中国博士后科学基金(20060390298)和辽宁省新材料重点实验室开放基金资助项目。

作者简介:李慧莉(1963—),女,辽宁人,工程师,主要从事材料微结构研究与表征工作。E-mail:lihuilieu@sina.com

1 引言

铜合金具有良好的导热性能,常用来制备结晶器等重要的导热部件。但因铜合金表面耐磨抗腐蚀性较差,易造成铜板表面的磨损^[1],出现热裂纹、热变形等弊端,所以在实际应用中根据工况要求需对铜合金表面进行功能涂层的制备。在铜合金表面采用电镀、化学镀和热喷涂等表面改性技术已制备出抗热耐磨涂层,但也存在着涂层与基体结合不牢固、使用过程中容易出现脱落等问题^[2~4]。在高温、高腐蚀和高摩擦的恶劣工作条件下,铜合金表面涂层的制备还需要研究新的制备技术。

激光表面工程技术利用激光高能量密度和高方向性、功率输出可控性以及处理区域可选择性等优点,在材料表面制备出了许多功能涂层,是近十几年来迅速发展的材料表面新技术^[5~8]。但是由于铜合金的导热性能良好、比热容小、浸湿性能差、表面有坚硬的氧化膜等,在激光制备涂层过程中,涂层难以和铜合金基体形成冶金结合,而且涂层中仍然存在裂纹和气孔等缺陷^[9~11]。如何解决这些问题需要在涂层组织结构和激光制备工艺方面进行系统研究。

本文采用脉冲激光诱导搭界原位制备钴基合金涂层的新方法,通过在以 Co 为主体的涂层原材料中添加 Ni, Cr, Y₂O₃ 和 纳米 Al 粉等,可以在涂层内部形成多种固溶强化相,再利用纳米 Al 粉自燃性,在粉末内部提供能量,促进激光搭界原位制备钴基合金涂层的进行。

2 研究方法

2.1 实验样品涂层的制备

实验材料的基体是用于连铸结晶器的 Cu-Cr 合金,尺寸为 20 mm×15 mm×8 mm。样品在砂纸上打磨,露出新鲜表面,同时在样品表面磨出毛面,加大预涂粉末与铜合金基体间的结合力。利用超声波+丙酮,将样品表面的杂质清洗干净;在室温下再将样品放入 70~80 g/L 的 H₂SO₄ 溶液中活化 0.5~1 min;水洗干燥后待用。

本实验设计的表面涂层的化学成分如表 1 所示。把涂层合金粉在球磨机上球磨 10 h 后,按一定比例与黏结剂混合成涂料,再将涂料均匀地涂在铜合金样品表面,在干燥皿中放置 13~15 h 后,用砂纸打平涂层至厚度约达 0.5 mm,制成预制备涂层。

采用 JHM-1GY-400 型 YAG 固体激光器,根据

单道实验选择的优化的激光参数:电流 175 A,脉宽 3 ms,频率 15 Hz,扫描速度 4.0 mm/s。分别研究搭接率在 20%~25% 和 35%~40% 条件下制备涂层的组织和性能。

表 1 涂层的化学成分(质量分数,%)
Table 1 Chemical composition of powder
(mass fraction, %)

Co	Ni	C	Si	Fe	W	Cr	Al (nano)	MgO	Y ₂ O ₃
Bal	20	1	3	10	5	15	0.25	0.1	1

2.2 样品的表征方法

用砂轮切割机沿激光扫描的垂直方向切取横截面制取金相样品。经砂轮机打平后,再镶嵌、磨制、抛光和腐蚀制备成分析样品。采用 Olympus 金相显微镜对制备后的样品横截面进行显微组织形貌观察和分析;采用 Super Scan SSX-550 型扫描电子显微镜进行显微组织形貌观察和微区元素成分分析;采用 40MVD 显微维氏硬度计测量显微硬度,沿梯度涂层厚度方向分布,载荷为 25 g,加载时间为 10 s;利用 X 射线衍射(XRD)仪做物相分析。

3 实验结果与分析

3.1 激光原位反应搭接制备涂层

图 1 是实验样品搭接处的扫描电镜形貌图。图 1(a)为涂层与基体区域的微观结构,可以看到,在基体与涂层之间,有一结构致密、不含陶瓷相的约 3 μm 厚的涂层。而在靠近界面层的涂层发现有颗

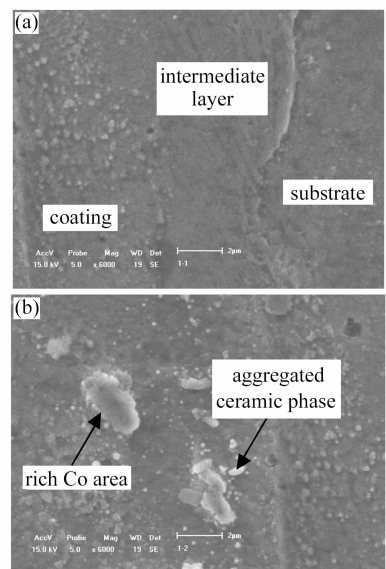


图 1 样品涂层搭接处表面形貌。(a) 靠近基体区域;
(b) 远离基体区域

Fig. 1 Appearance of overlapping of the coating.
(a) near to the substrate; (b) far from the substrate

粒生成。这是因为由于基体铜合金对界面层区域的散热最快,当激光的能量把涂层熔化时,基体表面微区融化与涂层形成扩散层,在激光的快速凝固作用下,晶粒来不及长大,仅仅以微小晶粒密排的形式组合在一起形成了超细组织结构。而在涂层与铜合金基体结合界面处,形成了很薄的一层“无结构”组织。这是由于当激光的能量把涂层熔化时,基体表面微区融化与涂层形成扩散层,在激光的快速凝固作用下,涂层底部温度梯度 G 很高,生长速度 R 几乎接近于零,这样 G/R 很大,固液界面以低速平面晶的方式生长,最终在熔池底部与基体的结合区出现“无结构”(无微观偏析的组织)^[12]。在涂层中,由于这一密排层对热量散失的阻碍作用,凝固速度相对较慢,为元素的扩散和陶瓷相的聚集长大提供了冶金条件,出现了小块的陶瓷相及富Co区(图1(b))。

图2是样品涂层主体能量区域(非搭接区)涂层冶金相形貌。其中图2(a)为涂层的宏观形貌,图2(b)为基体热影响区形貌。可以看出涂层与铜基体形成了冶金界面,在贴近基体的涂层区域内是细小的晶粒,基体内的晶界被阻断在交界处。在铜合金基体的热影响区内可以发现,在大块的铜合金晶粒内部有规则条纹状的亚晶界出现,方向性强。这是由于涂层中的热量由涂层向铜基体内扩散作用的结果。搭接后多次的热量流动也促进了在某些缺陷处亚晶界的出现。

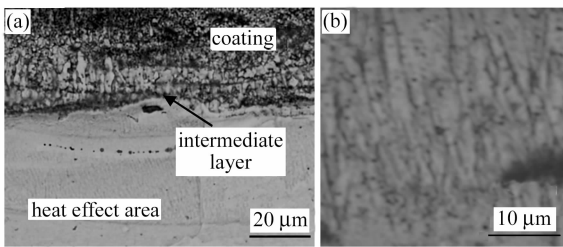


图2 样品涂层主体能量区域涂层形貌。(a)涂层的宏观形貌;(b)热影响区形貌

Fig. 2 Macroscopic appearance of main energy area of the coating. (a) macroscopic appearance of interface layer; (b) appearance of heat effect area

3.2 界面冶金结构和涂层颗粒的相组成

激光原位反应搭接制备涂层希望形成界面冶金结构,是确定制备涂层与基体结合性能的最重要因素。在涂层成分中,Co和Cr是涂层的主要元素,Cu是基体元素,可以通过它们在涂层中的分布分析界面的形成与结构。从涂层到基体的Co,Cu和Cr三个主体元素线扫描分析结果如图3所示。图3

(a)为Co,Cu的线扫描分布,图3(b)为Cr的线扫描。从图中可以看出,成分在界面区域变化大,Co元素含量陡降,同时Cu含量直线上升,而Cr表现为一定的梯度降,且趋势缓慢。Cu与Co之间的互溶性小,不易形成合金,因而在界面的两侧有明显的分界面,涂层Co元素与基体Cu元素扩散很少。作为加强Co基合金硬度的Cr,在经过分界面时比Co元素下降缓慢,呈一定的梯度降。这是由于在涂层内部Cr可以和多种元素形成合金或陶瓷相,而稳定存在于涂层内部,同时在另一侧,基体本身就是Cu-Cr合金,有利于其扩散进行,涂层中另一主要元素Ni与基体的Cu和涂层中的Co可以形成固熔体合金,共同促进了冶金界面的形成。

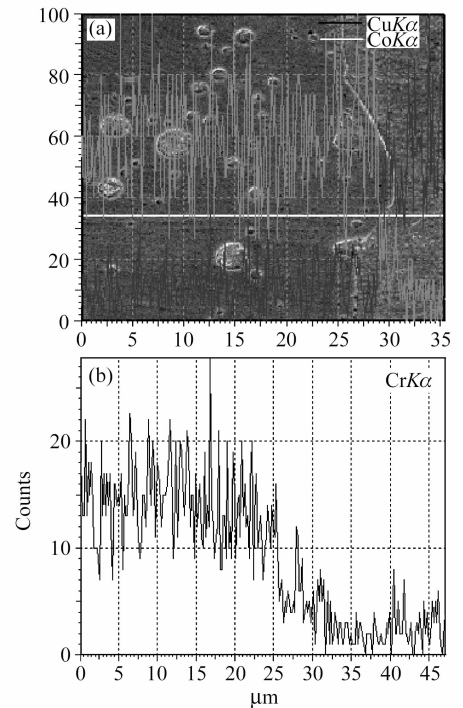


图3 主体合金元素成分的线扫描。(a)Co,Cu;(b)Cr
Fig. 3 Line scanning of the main elements.

(a) Co,Cu; (b) Cr

Co基合金具有较好的高温耐磨和耐蚀性能。实验希望通过设计化学元素组成,利用激光优化制备技术在涂层形成过程中原位生成陶瓷相颗粒增强的复合组织结构,达到改善制备涂层的综合性能的目的。从图1可以看出,在脉冲激光扫描速度为4 mm/s,脉宽为3 ms,频率为15 Hz,电流为175 A等参数下,涂层中原位生成了分散性较好的陶瓷相颗粒。最大颗粒的粒径在3 μm左右,多数为细小且呈弥散分布的近似球形颗粒,起到了增强基体的作用。在界面和过渡区没有出现陶瓷相颗粒,有利于

提高涂层和基体的结合强度。图 4 是涂层的 X 射线衍射分析结果。涂层中的基体合金为高温下生成的 $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{W}_8\text{C}_2$ 相, 生成的颗粒相有: Cr_{23}C_6 , WC_{1-x} , $\text{Ni}_2\text{Fe}_{13}$ 和 CoC_x 。 CoC_x 的出现与渗碳体的形成类似, 加入 C 粉时的质量虽然少, 但是由于其自身的原子量小, 这样 C 的摩尔分数高, 可以与 W, Cr, Si 等形成碳化物。由于其原子半径小, 液态条件下可以进入 Co 晶格。在激冷的条件下, C 原子没有充分的时间从 Co 晶格中排出, 被挤在中间引起 Co 的晶格畸变, 起到固溶强化的作用。而陶瓷相的原位生成, 得益于在涂层粉末中加入了纳米铝粉的作用。纳米铝粉由于表面活性高, 在激光热作用下, 与涂层中的氧原子发生反应产生了化学热量, 弥补了由于铜合金基体的导热快造成的能量损失, 有利于陶瓷相颗粒增强复合组织结构涂层的形成^[12]。

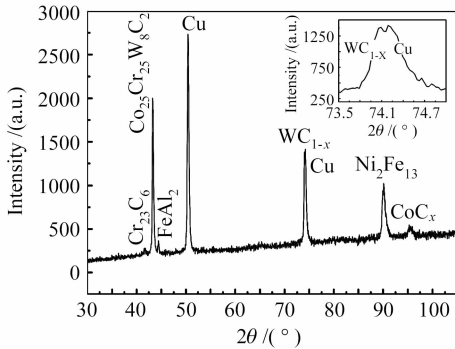


图 4 涂层的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD of coating

涂层合金粉中加入 Ni 粉, 调整 Co 基涂层的膨胀系数, 使其和基体的膨胀系数尽量接近, 从而减少由于组织结构差异较大形成的应力而带来裂纹; 预制的粉末中加入 MgO。由于激光熔覆工艺本身的特点, MgO 具有优良的导热性能, 能够提高涂层的冷却速度, 有利于形成细晶组织结构, 组织细化的同时, 引起了相应的硬度、强度的提高。加之 MgO 具有高温稳定性能, 在熔池中不容易分解, 起到了弥散强化的作用。而稀土氧化物 Y_2O_3 的加入改变了冶金凝固的过程中基体和涂层的膨胀系数, 明显改善金属和金属合金的组织性能, 起净化涂层合金的作用, 减少了制备过程中的开裂问题。

3.3 反应搭接率对涂层的影响

在搭界扫描过程中, 会在涂层内部出现能量弱区和主体能量区, 如图 5 所示。搭接率的设计对涂层的质量有重要影响: 1) 搭接率过小将导致在搭接处铜合金基体的裸露, 涂层没有完全覆盖基体表面; 2) 搭接率过大会导致在搭接处能量补充过大, 甚至

超过光斑的主体能量, 造成热量停留时间长, 引起陶瓷相团聚和大面积的富 Co 区和 Cu 的严重扩散。

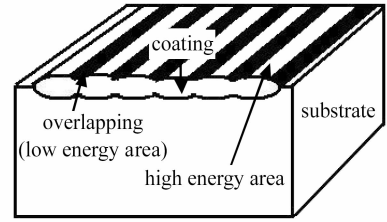


图 5 搭接扫描涂层各能量区域示意图

Fig. 5 Varied energy areas in the coating of overlapping scanning

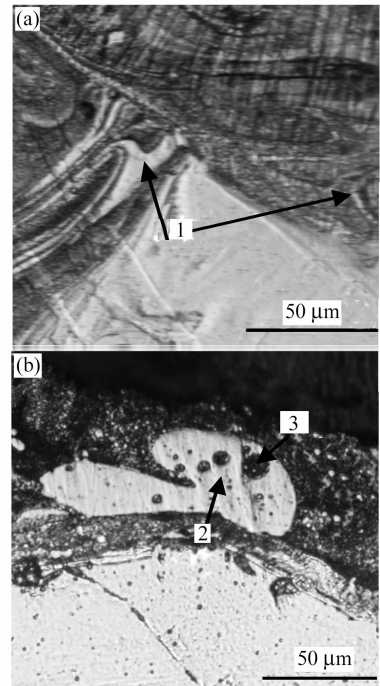


图 6 搭接率为 35%~40% 时涂层的组织照片。

(a) 铜严重扩散; (b) 搭接处富 Co 区

Fig. 6 Surface morphologies of the sample with 35%~40% overlapping rate. (a) copper diffuse; (b)

Co rich area in the overlapping

图 6 是在其他激光制备参数不变, 搭接率为 35%~40% 时制备涂层的搭接组织照片。其中图 6 (a) 是铜严重扩散的形貌, 可以清晰地辨别出灰、白相间的条纹, 并且有不同程度的弯曲, 在涂层内部也出现了一定的灰白相间且有一定弯曲的条纹。而图 6 (b) 中的 2 处是富 Co 区的形貌, 是在激光制备过程中, Co 的单质液滴及以 Co 为主要元素的合金在液态环境下大量聚集而形成; 3 处为富 Cu 区, 被富 Co 区包裹。这样的组织结构的涂层的硬度低, 平均在 150HV 左右。富 Co 区的产生主要有两种原因: 1) 在混粉过程中, 粉末没有被混合均匀, 在微小区

域内存在有大量的 Co 粉单质,而在经过激光烧结后,周围的其他元素没有足够的量和时间与其反应生成新的相;2) 粉末配比时,因为要考虑到裂纹、气孔的其他缺陷问题,不能将 Cr, W 等 Co 合金元素按化学反应的比率加入,造成整体上的 Co 粉剩余。

图 7 是搭接率为 20%~25% 时涂层硬度压痕照片。在涂层的搭接处压痕较主体能量区域要大,但二者从涂层最外部向基体呈明显硬度梯度降低趋势。由于受到多次搭接后铜扩散的影响,涂层较薄,通过硬度压痕的分布及其数值的测量可知在涂层各个部位的硬度值。结果显示在各道次中的主体能量区硬度较高,而在搭接处硬度小。搭接涂层平均硬度为 300HV,可见在本实验条件下,优化了脉冲激光制备的工艺参数,电流 175 A,脉宽 3 ms,频率 15 Hz,扫描速度 4.0 mm/s,搭接率为 20%~25%。该涂层为梯度涂层的进一步研究打下了基础。

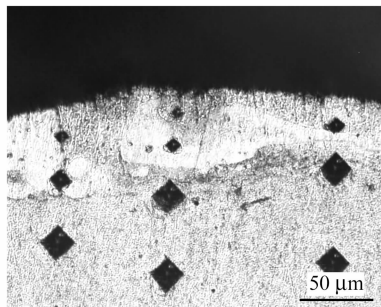


图 7 搭接率为 20%~25% 时涂层硬度压痕照片
Fig. 7 Hardness impress picture of the sample with 20%~30% overlapping rate

4 结 论

在优化后的激光制备工艺参数电流强度 175 A,频率 15 Hz,脉宽 3 ms,扫描速度 4.0 mm/s,搭接率 20%~25% 条件下,利用含有一定量纳米铝粉的钴基合金粉末作为涂层原材料,在 Cu-Cr 合金表面利用激光原位反应搭接制备出了陶瓷相颗粒增强钴基合金涂层。Co 基合金涂层和基体形成了界面的冶金结合。涂层中原位生成了陶瓷相颗粒,最大颗粒的粒径在 3 μm 左右,多数为细小且呈弥散分布的近似球形颗粒,起到了增强基体的作用。在界面和过渡区没有出现陶瓷相颗粒,有利于提高涂层和基体的结合强度。Co 基合金的主要结晶方式是以原位生成的陶瓷相为中心,带动周围 Co 基合金液体结晶,反过来结晶后的合金对陶瓷相进行包裹,控制了陶瓷相的聚合,并使其弥散分布、颗粒细小

化。脉冲激光搭接率的大小,对钴基合金涂层的组织结构具有重要影响,铜合金表面涂层的平均显微硬度由铜合金基体表面的 94HV 增到了 300HV。

参 考 文 献

- Ma Guangyu, Li Hong, Liu Yimin. Development of high-quality crystal implement copperplate of continuous casting machinery [J]. *Journal of Anshan Institute of Iron and Steel Technology*, 2001, **24**(1):21~24
马光宇,李红,刘益民.高性能连铸机结晶器铜板的研制[J].鞍山钢铁学院学报,2001, **24**(1):21~24
- Ma Zhibin, Wang Jianhua, Wu Qinchong *et al.*. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **155**(1):96~101
- Alejandro Sanz. Tribological behavior of coatings for continuous casting of steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, (146-147):55~64
- Zeng Xiaoyan, Wu Yiping. *Surface Engineering* [M]. Beijing: Mechanical Industrial Press, 2001. 122, 64~67
曾晓雁,吴懿平.表面工程学[M].北京:机械工业出版社,2001. 122,64~67
- T. M. Yue, Q. W. Hu, Z. Mei *et al.*. Laser cladding of stainless steel on magnesium ZK60/SiC composite [J]. *Materials Letters*, 2001, **47**(3):165~170
- L. Shepeleva, B. Medres, W. D. Kapla *et al.*. Laser cladding of turbine blades [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **125**(1-3):45~48
- Wang Wenli, Chao Mingju, Wang Dongsheng *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of TaC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2):277~282
王文丽,晁明举,王东升等.原位生成 TaC 颗粒增强镍基激光熔覆层[J].中国激光,2007, **34**(2):277~282
- Sun Fujuan, Liu Hongjun, Hu Fangyou. Effect of laser surface remelting on performance of LY12CZ [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(8):1159~1162
孙福娟,刘洪军,胡芳友.激光表面重熔对 LY12CZ 性能的影响[J].中国激光,2007, **34**(8):1159~1162
- Fang Liu, Changsheng Liu, Suiyuan Chen *et al.*. Pulsed Nd:YAG laser post-treatment Ni-based crack-free coating on copper substrate and its wear properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**:6332~6337
- Fang Liu, Changsheng Liu, Xingqi Tao *et al.*. Laser cladding of Ni-based alloy on copper substrate [J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2006, **13**(4):329~334
- Chen Suiyuan, Liu Daliang, Liu Changsheng *et al.*. Preparation of Ni-based alloy coating on Cu-alloy surface through laser-induced reaction in-situ [J]. *Journal Northeastern University (Natural Science)*, 2007, **28**(8):1136~1139
陈岁元,刘大亮,刘常升等.铜合金表面激光诱导原位反应制备 Ni 基合金涂层研究[J].东北大学学报(自然科学版),2007, **28**(8):1136~1139
- Liu Fang, Liu Changsheng, Chen Suiyuan *et al.*. Studies of W₂C in-situ reinforced Ni-based coating prepared by laser cladding on copper substrate [J]. *Chinese Journal Materials Research*, 2007, **21**(5):496~499
刘芳,刘常升,陈岁元等.铜合金表面激光原位自生 W₂C 增强镍基涂层[J].材料研究学报,2007, **21**(5):496~499