

文章编号: 0258-7025(2008)08-1260-05

# 钒氮合金对激光熔覆钴基合金涂层组织和耐磨性的影响

李明喜 赵庆宇 何宜柱

(安徽工业大学材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002)

**摘要** 利用 5 kW CO<sub>2</sub> 连续激光,在低碳钢表面熔覆钴基合金和添加钒氮合金的钴基合金涂层。采用光学显微镜(OP)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射仪(XRD)研究了熔覆层的显微组织和相结构;利用显微硬度计及滑动磨损试验机测试了熔覆层的硬度和抗磨损性能。结果表明,Co 基合金涂层主要组成相为  $\gamma$ -Co 与碳化物 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>;加入钒氮合金后,出现了  $\sigma$ -FeV 和 VN 等相,涂层凝固组织明显细化,熔覆层硬度提高,且界面处硬度均比表层高;熔覆层的耐磨性随钒氮合金的加入及激光扫描速度的增加而提高,同时对熔覆层的磨损机制进行了分析。

**关键词** 激光技术;激光熔覆;钴基合金;钒氮合金;耐磨性

中图分类号 TN 249;TG 146.2 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083508.1260

## Effect of V-N Alloy on Microstructure and Wear Resistance of Co-Based Alloy Laser Coating

Li Mingxi Zhao Qingyu He Yizhu

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China)

**Abstract** Co-based alloy coatings with and without V-N alloy addition were cladded on the surface of the low carbon steel (SPHC). The microstructure and phases of the coatings were studied with optical microscope (OP), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffraction instrument (XRD). The microhardness and sliding wear resistance of the coatings were also tested. The results show that  $\gamma$ -Co and Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> exists in Co-based alloy coatings. Fine microstructure and other phases, such as  $\sigma$ -FeV and VN are obtained with V-N alloy addition. The microhardness is improved and higher at interface than that near the top surface. With the increase of laser scanning speed, the wear resistance of the coatings is improved by adding V-N alloy. The abrasive mechanism of the coating is also analyzed.

**Key words** laser technique; laser cladding; Co-based alloy; V-N alloy; wear resistance

## 1 引言

激光熔覆作为一种先进表面的改性技术,从 20 世纪 80 年代兴起至今,因其能大幅度提高材料表面的抗磨损、耐腐蚀和耐高温氧化性能,一直倍受瞩目。Co 基合金具有优良的高温性能,较好的热强性、热蚀性、韧性以及冷热疲劳性能;Co 基合金的高温硬度优于 Fe 基和 Ni 基合金,在 600 °C 以上的使用温度仍具有良好的抗氧化性和耐磨性,Co 基合金激光熔覆层的研究已有很多报道<sup>[1~6]</sup>。

钒氮合金在钢中起到沉淀强化和细化晶粒作用<sup>[7]</sup>,而其对激光熔覆层组织与性能的影响,在国内外未见报道。因此,本试验将其添加在激光熔覆钴基合金层中,探讨其对熔覆层组织和耐磨性的影响规律。

## 2 试验材料与方法

基体材料为 SPHC 钢,尺寸为 80 mm×100 mm×8 mm,熔覆材料选用 Co 基合金与钒氮合金粉

收稿日期:2007-10-30;收到修改稿日期:2007-12-17

基金项目:安徽省自然科学基金(070414182)和安徽省教育厅自然科学基金项目(2006KJ071A)资助课题。

作者简介:李明喜(1966—),男,安徽人,教授,博士,主要从事激光表面工程方面的研究。E-mail:limingxi@ahut.edu.cn

表1 SPHC钢及Co基合金粉末化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of SPHC and Co-based alloy powder (mass fraction, %)

Elements	C	Cr	Mo	Ni	S	Si	Mn	P	Fe	Co
SPHC	0.05	—	—	—	0.01	0.02	0.22	0.015	Remain	—
Co60	0.27	28.6	5.4	2.27	—	0.90	—	—	0.5	Remain

表2 钒氮合金粉末化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical composition of V-N alloy (mass fraction, %)

Brand	V	N	Si	P	S
V-N alloy	≥76~80	≥14~16	≤0.25	≤0.03	≤0.01

末,Co基合金粉末粒度为53~120 μm。表1为SPHC钢及Co基合金粉末化学成分,钒氮合金化学成分如表2所示。

熔覆前将SPHC钢基材表面除锈磨平,在Co基合金粉末中添加质量分数为5%的钒氮合金,在研磨钵中充分混合均匀,将基材和合金粉末120℃烘干3h,预置合金粉末厚度约1.0mm。采用TJ-HL-5000横流CO<sub>2</sub>连续激光器进行激光熔覆处理,工艺参数为输出功率2.3kW,光斑直径5.0mm,多道搭接率为50%,扫描速度分别为160mm/min和240mm/min,熔覆过程中以氩气作为保护气。

将多道试样沿垂直于激光束扫描方向切成小块,其横截面经打磨和抛光无划痕后,用7%的高氯酸乙醇溶液电解腐蚀(电压4V,时间5~10s);用Olympus Pme-3型金相显微镜及Philip-XI 30型扫描电镜观察组织及拍照;用XD-3A衍射仪分析熔覆层的相组成;用MM-200环块滑动试验机测定涂层的耐磨性,对磨材料为模具钢表面激光熔覆WC<sub>p</sub>/Ni基涂层,硬度为HRC 65,载荷为3kg,试验机转速为200r/min,用1:100乳化液冷却,用感量为0.0001g的分析天平称重。每个试样先预磨3min,清洗称重后再正式试验,每磨损10min清洗称重一次,总磨损时间为60min。

### 3 试验结果及分析

#### 3.1 相组成

图1为240mm/min扫描速度下两种涂层的X射线衍射(XRD)图谱。由图1(a)可见,Co基合金涂层主要组成相为γ-Co与碳化物Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>。加入钒氮合金在熔池中表现为两种行为:一部分完全熔化,分解出来的V和N在随后冷却时可能生成其他化合物;另一部分继续存在于涂层中。因此,加入钒氮合金的涂层中出现了σ-FeV和VN等相。

#### 3.2 激光熔覆层的组织观察

Co基合金涂层,随扫描速度的减小,涂层的树

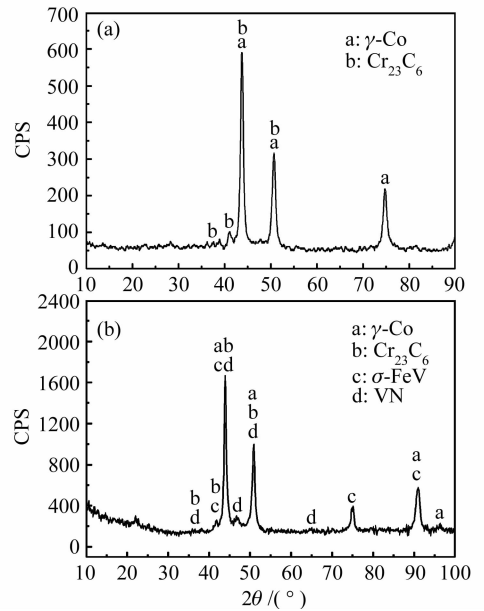


图1 熔覆层的XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of Co-based alloy coatings

(a) 0% V-N alloy; (b) 5% V-N alloy

枝晶组织变得粗大,如图2(a),(b)所示。加入钒氮合金后,枝晶组织明显细化。凝固过程中,未熔VN粒子可能被固液界面前沿所推移,如果推移速度较快,这些粒子有可能被包入固相;如果推移速度较慢则可能一直存在于固液界面前沿<sup>[8]</sup>。固液界面前沿的未熔质点越多,对枝晶生长的阻碍作用就越大。另外,激光扫描速度越大,熔池内的比能量也越低,熔池中可能保留下来的未熔VN粒子也就越多。未熔VN粒子与熔池中反应生成的高熔点质点可作为异质形核核心,增加形核率。因此,相同扫描速度下,加入钒氮合金的Co基合金涂层枝晶组织更为细小,如图2(a),(c)所示。

图3为加入钒氮合金涂层透射电子显微镜(TEM)形貌,涂层中有黑色球状的第二相粒子,对粒子(图3(a)箭头A所示)的透射电镜衍射谱进行分析、标定,确定为具有面心立方的VN颗粒,如图3(b)所示。基体为γ-Co固溶体,如图3(c),(d)所

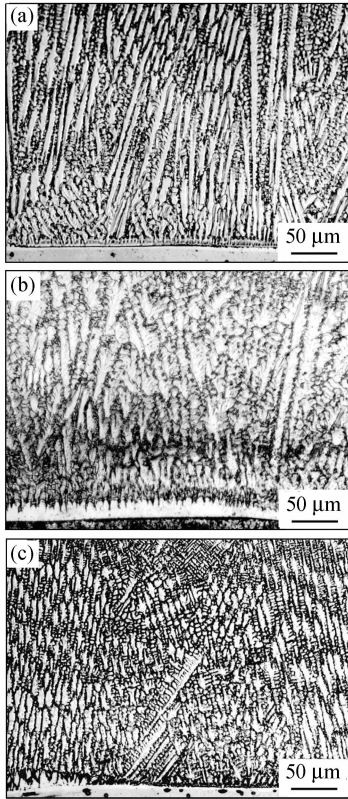


图 2 熔覆层的显微组织

Fig. 2 Microstructure of the coatings. (a) 240 mm/min, 0% V-N alloy; (b) 160 mm/min, 0% V-N alloy; (c) 240 mm/min, 5% V-N alloy

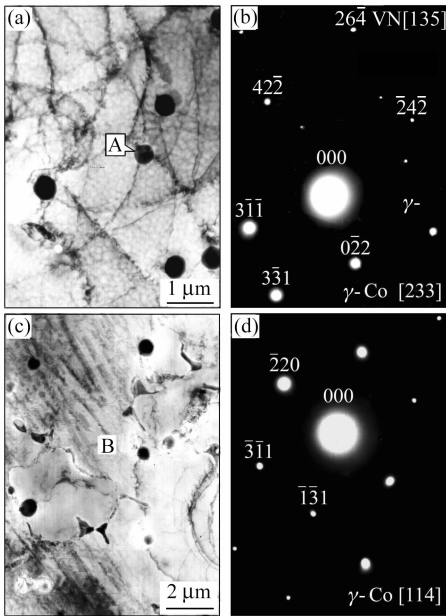


图 3 添加钒氮合金的 Co 基合金涂层的 TEM 形貌及物相标定

Fig. 3 TEM microstructure and corresponding SAD pattern of the coatings with 5% V-N alloy

示,这与 XRD 分析结果一致。VN 熔点高达 2030 °C,因此,在激光高温作用中,粒度较大或吸收较低激光能量的钒氮合金可能熔化分解大部分而保留一部分,原来颗粒上的棱角被熔化掉而使涂层中的 VN 呈球状。

从图 3(c)可以看到, VN 等第二相粒子大多存在于晶界,而晶内粒子较少;当激光熔池由液态凝固过程中这些粒子分布在树枝晶前沿,阻碍树枝晶的长大,待凝固结束后便存在于晶界。因此从金相组织上看,一次枝晶间距明显变小,组织明显细化。另外,也可以看到, VN 及其他第二相粒子大小并不一致,有的粒子还未来得及长大,但分布却是随机的、弥散的<sup>[9]</sup>,这种分布状态对熔覆层的强化非常有利<sup>[10]</sup>。

### 3.3 显微硬度测试

图 4 为两种涂层在不同扫描速度下的硬度分布曲线,合金涂层的显微硬度较钢基体都有了较大提高,最高可达 460 HV;加入钒氮合金的 Co 基合金涂层的显微硬度比未加钒氮合金的 Co 基合金涂层高。

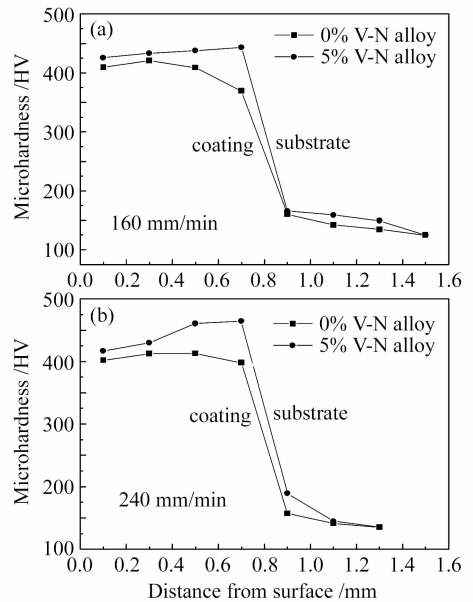


图 4 钒氮合金对涂层显微硬度的影响

Fig. 4 Effect of V-N alloy on microhardness of the coatings

Co 基合金涂层中的主要强化相为  $Cr_{23}C_6$ ;而加入钒氮合金的涂层,除碳化物外,还有 VN 等其他第二相粒子,这些弥散分布的粒子能起到沉淀强化和细晶强化的作用,提高了涂层的硬度。

### 3.4 滑动磨损测试

图 5 为 160 mm/min 和 240 mm/min 两种扫描

速度下两种涂层的滑动磨损试验结果。扫描速度越大, 钒氮合金对 Co 基合金涂层耐磨性影响越显著。240 mm/min 扫描速度下加入钒氮合金的涂层的耐磨性比 Co 基合金涂层提高了 42%。

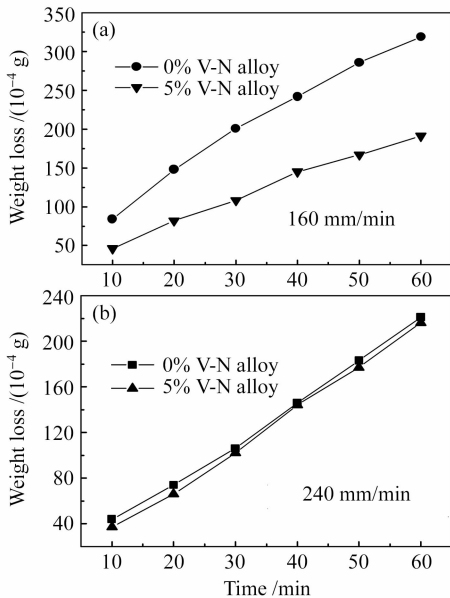


图 5 熔覆层滑动磨损试验结果

Fig. 5 Sliding wear tests results of the coatings

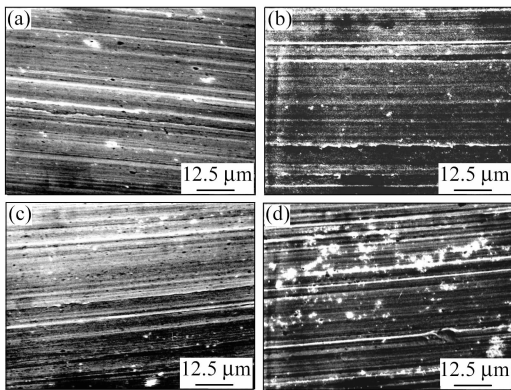


图 6 熔覆层的磨痕形貌

Fig. 6 Milling trace photographs of the coating. (a) V-N alloy/Co60, 240 mm/min; (b) Co60, 240 mm/min; (c) V-N alloy/Co60, 160 mm/min; (d) Co60, 160 mm/min

图 6 为 160 mm/min 和 240 mm/min 两种扫描速度下两种涂层的磨痕形貌。可以看出两种涂层的磨痕均为明显的犁沟, 因此主要以磨粒磨损为主。

由于扫描速度越大, 涂层中未熔 VN 粒子越多, WC 在犁削过程中受到的阻力可能越大, 被犁出的 VN 等第二相粒子就越少, 因此 240 mm/min 扫描速度下复合涂层的磨损表面犁沟细小浅显, 如图 6(a) 所示; 而 160 mm/min 扫描速度下的复合涂层很容易

被犁削下来包含少量 VN 等粒子的较大块金属, 这些较大块金属在磨损过程中充当较大的磨粒而使磨损表面的犁沟即宽又深, 如图 6(c) 所示。

当 Co 基合金涂层与对磨环相互对磨时, 由于其主要以碳化物 ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , 1300 HV) 为强化相, 对磨环上突出的 WC 很容易嵌入较软的钴基固溶体中, 而且在犁削过程中遇到阻碍较少, 因此形成较深的犁沟。同时犁削下来的小块碎金属也会在磨损中热压、焊合成为较大块的磨粒, 这些较大块的、无尖锐棱角的磨粒在应力作用下也会在涂层表面产生犁沟。因此 Co 基合金涂层表面的犁沟即宽又深, 如图 6(b) 所示; 剥落的金属屑也会在应力作用下粘着在涂层表面, 如图 6(d) 所示。一般认为, 影响金属材料磨损的机械性能主要有塑性、硬度和抗拉强度, 而表面的耐磨性能与其硬度呈大致的线性关系。对各种条件下的磨损率进行的分析表明: 硬度的提高使磨损率下降的趋势十分明显, 即材料硬度越高, 磨损失重越小<sup>[11]</sup>。由于碳化物的强化效果不及含有其他第二相粒子的强化效果显著, Co 基合金涂层的硬度也比复合涂层低, 所以失重较大, 耐磨性较低。

## 4 结 论

1) Co 基合金涂层主要由  $\gamma\text{-Co}$  和  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  组成, 添加钒氮合金后增加了 VN 和  $\sigma\text{-FeV}$  等相。2) Co 基合金涂层以较发达的  $\gamma\text{-Co}$  枝晶为主, 其间为细小的 ( $\gamma\text{-Co} + \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) 共晶组织; 随着激光扫描速度的增大, 熔覆层组织明显细化。加入钒氮合金后, 明显改变了涂层的凝固过程和组织特征。激光熔覆过程中钒氮合金部分熔化, 部分未熔颗粒及反应生成的高熔点粒子起到了异质形核核心的作用, 使组织明显细化。3) 加入钒氮合金后, 熔覆层硬度有所提高, 且界面处硬度均比表层高; 涂层的耐磨性随着激光扫描速度的增大而提高。

## 参 考 文 献

- Mingxi Li, Yizhu He, Guoxiong Sun. Microstructure and wear resistance of laser clad cobalt-based alloy multi-layer coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2004, **230**(1-4): 201~206
- Guojian Xu, Munaharu Kutsuna, Zhongjie Liu *et al.*. Characteristic behaviours of clad layer by a multi-layer laser cladding with powder mixture of stellite-6 and tungsten carbide [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **201**(6): 3385~3392
- Mingxi Li, Yizhu He, Xiaomin Yuan. Effect of nano- $\text{Y}_2\text{O}_3$  on microstructure of laser cladding cobalt-based alloy coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2006, **252**(8): 2882~2887
- W. C. Lin, C. Chen. Characteristics of thin surface layers of cobalt-based alloys deposited by laser cladding [J]. *Surface and*

- Coatings Technology*, 2006, **200**(14-15):4557~4563
- 5 Li Mingxi, He Yizhu, Sun Guoxiong. Microstructure of wide/narrow band beam laser cladding Co-based alloy on Ni base superalloy/45# steel [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(11):1044~1048  
李明喜,何宜柱,孙国雄. Ni基合金/45#钢宽、窄带熔覆Co基合金的组织[J]. *中国激光*, 2003, **30**(11):1044~1048
  - 6 Chengyun Cui, Zuoxing Guo, Yuhua Liu *et al.*. Characteristics of cobalt-based alloy coating on tool steel prepared by powder feeding laser cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2007, **39**(8):1544~1550
  - 7 Xia Maosen, Sun Weihua, Qin Xiaohai. Application of VN12 alloy in V-N microalloyed steel [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2000, **21**(3):23~28  
夏茂森,孙卫华,秦孝海. VN12合金在钒氮微合金化钢中的应用研究[J]. *钢铁钒钛*, 2000, **21**(3):23~28
  - 8 W. Kurz. *Fundamentals of Solidification* [M]. 3rd revised edition. Switzerland: Trans. Tech. Publications Ltd., 1989
  - 9 Wang Haiying, Shang Jialan, Liu Guoquan *et al.*. Overview on description methods for the spatial distribution of the second phase in multi-phase materials [J]. *Advances in Mechanics*, 2000, **30**(4):558~569  
汪海英,尚嘉兰,刘国权等. 复相材料中第二相的空间分布状况的描述方法综述[J]. *力学进展*, 2000, **30**(4):558~569
  - 10 Zhang Weiping, Liu Shuo, Ma Yutao. Strengthening mechanism of particle reinforced metal matrix composite coating by laser cladding [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2005, **26**(1):70~73  
张维平,刘 硕,马玉涛. 激光熔覆颗粒增强金属基复合材料涂层强化机制[J]. *材料热处理学报*, 2005, **26**(1):70~73
  - 11 C. Navas, M. Cadenas, J. M. Cuetos *et al.*. Microstructure and sliding wear behaviour of tribaloy T-800 coatings deposited by laser cladding [J]. *Wear*, 2006, **260**(7-8):838~846