

文章编号: 0258-7025(2009)05-1302-06

铜合金表面激光原位制备钴基合金涂层的结构与机制

董江 陈岁元 刘大亮 刘常升

(东北大学材料各向异性与织构教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

摘要 以钴为主体的涂层原材料粉末中添加 Ni, Cr, Fe, C, Si, W, MgO, Y₂O₃ 和纳米 Al 粉等形成新型合金粉末体系, 在结晶器用 Cu-Cr 合金表面利用脉冲激光原位制备颗粒增强 Co 基合金涂层。应用金相显微镜、扫描和透射电镜等分析技术, 对实验制备样品涂层的组织结构进行研究。结果表明, 在优化了粉末成分及激光扫描工艺参数 (50 W, 15 Hz, 3 ms, 4.0 mm/s) 条件下, 制备出了与 Cu 合金基体界面冶金结合的钴基合金涂层; 在涂层内部以 Co-Cr-W-C 为主体元素形成了细晶、高硬度的合金组织, 涂层中原位生成了细小的陶瓷颗粒相, 起到了复合强化作用, 而 W, Cr 等强碳化物在基体中析出, 起到了弥散强化的作用。涂层中过渡层富 Co 区的出现导致了富 Cu 区的产生。

关键词 激光技术; 脉冲激光; Co 基合金; 原位生成; 陶瓷颗粒

中图分类号 TG113.1; TG174.2; TN249 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20093605.1302

Structure and Mechanism of Co-Based Alloy Coating with Laser Inducing in-situ Synthesis on the Surface of Copper Alloy

Dong Jiang Chen Suiyuan Liu Daliang Liu Changsheng

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Education Ministry of China, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

Abstract The newly developed Co-based alloy containing a certain amount of Ni, Cr, Fe, C, Si, MgO, Y₂O₃ and nano-Al powders is taken to prepare a ceramic particles, to reinforce Co-based alloy coating on surface of Cu-Cr alloy for crystallizer through pulse laser induced reaction in-situ. The microstructure morphology and coating mechanism is studied experimentally by means of optical micrograph, SEM, and TEM analysis techniques. The results show that under conditions of optimized powder elements and process parameters of the laser-scan (power 50 W, frequency 15 Hz, pulse width 3 ms, scan rate 4.0 mm/s), the coating with a metallurgical interface forms between the Cu alloy substrate and coating is prepared on the surface of Cu-Cr alloy. The structure of Co-Cr-W-C alloy with fine grain and high hardness is formed in the coating, and the ceramic particles in the coating are produced by YAG pulse laser inducing in-situ synthesis, which strengthen the coating. Carbides of W, Cr are precipitated in the coating and that dispersion strengthens the coating. The Co rich area formed in the transition layer of coating leads to the formation of the Cu rich area.

Key words laser technique; pulsed laser; Co-based alloy coating; in-situ synthesized; ceramic particles

1 引言

随着冶金企业连铸连轧生产钢产量的大幅提

高, 对连铸机核心部件铜结晶器的表面质量要求越来越高。在钢坯连铸的高温、高腐蚀和高摩擦工作

收稿日期: 2008-05-06; 收到修改稿日期: 2008-09-01

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(2006039298)和教育部创新团队发展计划项目(IRT0713)资助课题。

作者简介: 董江(1964—), 男, 博士研究生, 主要从事材料先进制备与处理技术等方面的研究。

E-mail: dongjiang@vip.sina.com

导师简介: 刘常升(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料先进制备与处理技术等方面的研究。

E-mail: Liucs@smm.neu.edu.cn

条件下,容易造成铜结晶器表面的磨损、热裂纹、热变形等难题^[1],急需研究在结晶器铜合金表面制备先进高温耐磨涂层的新技术以便解决^[2~4]。激光是制备涂层的先进技术之一^[5]。由于铜合金的导热性能良好、比热容小、浸湿性能差,在激光制备涂层过程中,涂层难以和铜合金基体形成冶金界面结合,而且涂层中仍然存在裂纹和气孔等缺陷^[6~8],所以,需要在合金粉的组成、激光制备工艺参数、涂层的组织结构等方面进行系统研究。钴基合金具有良好的高温耐磨和抗腐蚀性能,是制备涂层的常用材料^[9]。而制备具有陶瓷颗粒增强、细晶组织的钴基合金涂层是进一步提高其高温耐磨和抗蚀性能的重要方法。本文采用 YAG 脉冲激光,通过在以钴为主体的涂层原材料粉末中添加 Ni, Cr, Fe, C, Si, W, MgO, Y₂O₃ 和纳米 Al 粉等,形成新型合金粉末体系,在脉冲激光的冶金作用下,在结晶器用铜合金表面制备具有冶金界面结合、涂层中原位生成陶瓷颗粒增强复合组织结构的高温耐磨抗蚀钴基合金涂层。通过对制备涂层的 Co 基合金复合组织结构的研究,探索涂层形成的机制。

2 研究方法

2.1 制备涂层的原料

实验材料的基体是结晶器用 Cu-Cr 合金,用线切割将其制成 20 mm×15 mm×8 mm 的样品。表面涂层粉末的化学成分如表 1, 要保证涂层能与铜合金基体良好结合,同时耐蚀性、硬度要提高,同时还要增加基体对激光的吸收率,所以设计为 Co 基梯度涂层成分。在涂层中 Ni 的含量较高,考虑到 Ni 与 Cu 的相互浸湿性好,易与 Cu 结合,并且与 Cu 的热胀冷缩系数接近,可以在基体 Cu 和涂层 Co 之间作为过渡的桥梁,有利于形成界面冶金结合。

表 1 涂层粉末成分(质量分数,%)

Table 1 Optimized powder elements (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 制备工艺

铜合金样品在 600# 砂纸上打磨,将线切割的腐蚀面磨去,露出新鲜表面,同时利用砂纸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;再将试样在室温下放入质量浓度为 70~80 g/L 的 H₂SO₄ 中浸泡 0.5~1 min 对样品活化。涂层合金粉末按照表 1 成分配比进行混料,纳米 Al 粉先用湿

混方法制备成中间粉,后各组分在球磨机上进行干混,混料时间为 10 h。将粉末与黏结剂按 3:1 左右的比例混合,充分搅拌后,涂覆在铜合金样品表面,对表面进行平整后,在干燥皿中放置 13~15 h,待预涂的涂层干燥、固化后,再用 1500# 砂纸打平,直至涂层厚度达到 0.5 mm。制备涂层的激光器为 JHM-1GY-400 型 YAG 固体激光器,波长 1.064 μm。具体激光参数:功率 50 W,脉宽 3.0 ms,频率 15 Hz,扫描速度 4 mm/s。

3 实验结果与分析

3.1 激光制备涂层的组织形貌与结构

实验制备样品涂层的金相照片如图 1(a)所示。在合金涂层和基体之间的过渡层有明显的界面存在。合金涂层内晶粒细小,与基体中大块的铜合金晶粒差别显著。图 1(b)所示为基体中晶粒的边界延伸到界面后,被细化的晶粒阻断,表明在组织结构和性能上有所区别。

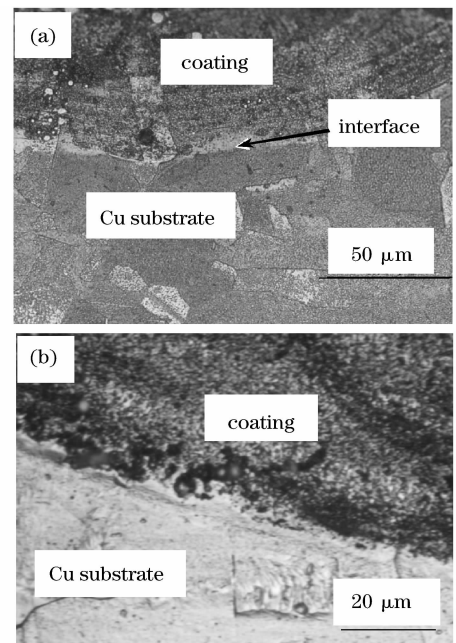


图 1 试样的横截面金相形貌。(a) 低倍放大; (b) 高倍放大

Fig. 1 Cross section metallograph of the sample.

(a) low magnification; (b) high magnification

由于激光溶池底部最先与基体铜合金贴近,凝固的速度快,结构致密,在光学显微镜下无法分辨,因而有可见的界面区存在。在合金涂层中靠近界面区域的过渡层的晶粒由于靠近导热能力强的铜合金基体,在快速冷却的条件下得到了超细化晶粒的组织结构。观察涂层与基体形成的界面,没有发现裂

纹、气孔等缺陷的产生,证明涂层与基体有较强的结合力,达到了冶金结合。

图 2 是过渡层的扫描照片及成分分析(EDS)。从图 2(a)可以看出,进入过渡涂层内部后,开始出现陶瓷相与富 Co 区的聚合。在过渡层中由于铜合金的导热能力强,陶瓷颗粒尺寸来不及聚合长大,便被周围已经凝固的金属包围,因而细小且呈弥散分布。但在过渡层靠界面区凝固后,导致上部的合金液体冷却速度相对减慢,从而导致了小块的聚集陶瓷相与富 Co 区合金的出现。涂层外表面可以与空气进行一定量的热量交换,凝固速度相对较快,因而,在完成过渡层部分的凝固后在涂层表面区的陶瓷相和晶粒得到了细化。

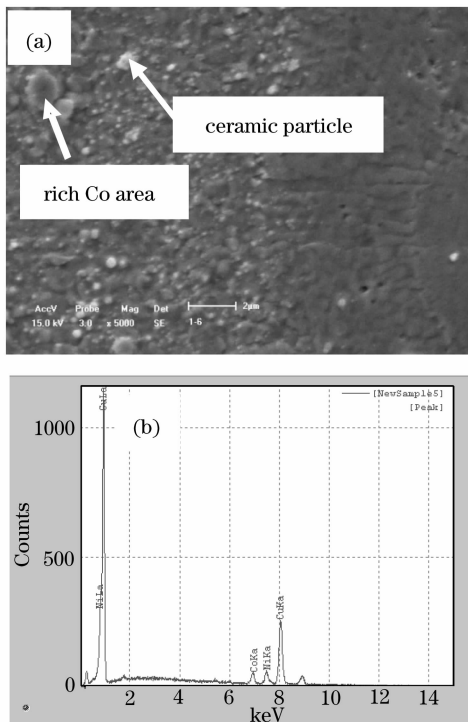


图 2 涂层中过渡层的扫描电镜形貌和成分分析。

(a) 形貌; (b) 成分分析

Fig. 2 SEM image and EDS of the transitional area in coating. (a) Image; (b) EDS

用扫描电镜对此激光工艺下制备的涂层中的过渡层进行观察,从基体到涂层间过渡均匀,没有发现明显气孔和裂纹。图 2(b)是对涂层中界面的成分分析图,主要由 Ni, Si, Cu, C 元素组成化合物形成。通过扫描电镜(SEM)对微区成分的分析可以得到在界面处化学成分的变化,涂层与基体中的元素相互扩散,达到了涂层与基体的冶金结合。Ni 与 Cu 容易形成无限式固溶体,在凝固过程中,过渡层处 Ni 元素被固溶于 Cu 中,形成浓度降低的梯度,导致

涂层中的 Ni 向界面处聚集,从而形成了涂层与基体间自然过渡的桥梁。

3.2 涂层组织的微区结构

3.2.1 富 Co 区

如图 3(a)所示,在富 Co 区芯部的组织比较平整,在边缘处有少量的枝晶生成,方向为从中心指向边界。区域内具体的元素成分如图 3(b)所示,主体元素为 Co,还有少量的 Cr, Fe, Ni 和 C 元素,这些元素可以形成陶瓷相和金属陶瓷相成分。根据枝晶在液态环境中沿负的温度梯度生长的生成原理,可以推测枝晶是从陶瓷相的边界开始向着富 Co 区的边界生长。富 Co 区为液态时,周围已经凝固,因而温度低,其固体部分向着富 Co 区结晶凝固,但是,以陶瓷相为中心的部结晶也开始向外延伸,而这些硬质相成为其结晶中心。但在涂层内部,以 Co-Cr-W-C 为主体元素形成致密、高硬度的合金组织。而 W, Cr 等强碳化物在基体中析出,起到了颗粒弥散强化的作用。对于微小富 Co 液滴而言,原位生成的细小陶瓷相形成后,在其周围边界处会引起晶格的畸变而带来缺陷,引起 Co 及 Co 合金结晶,陶瓷相引领富 Co 区的结晶形成;或者,经过长程的相起伏而直接形成较大的富 Co 液滴。

涂层基体先于 Co 单质凝固,Co 的液滴附着在高温的固体基体上向四周扩展,当遇到陶瓷相后,会在某一个方向上得到阻碍,液滴的外形不再规则,在不规则处恰好为吸收短程内新的小液滴准备了空间,提高了浸湿角,如图 3(c)。而在规则的一侧,由于边缘完整,与被接收的液滴均为外凸,浸湿角小,不易聚合,如图 3(d)。富 Co 区的产生几乎为不可避免的特定区域,其产生有两种原因: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,而在经过激光冶金后,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例加入,造成整体上的 Co 粉剩余。所以,可以通过调整激光参数和优化粉末的配比来解决。

3.2.2 富 Cu 区

如图 4 所示,在富 Co 区内存在富 Cu 区的现象。富 Cu 区内由于液态的凝固方向是从过渡区向涂层内部的,因而,区内的晶粒有明显的方向性。同时在富 Cu 区内也发现了微小的陶瓷相,其结晶原理与富 Co 区是一致的。富 Cu 区与富 Co 区的存在是相互依托的,在激光形成的熔池内,由于加入了

Y_2O_3 , 加强了熔池的流动性, 使得有少量的铜基体液滴混入涂层内, 在涂层的快速冷却下被固定在一个个微小的区域内, 当铜液滴周围是 Ni, Fe 等元素时液态的铜可以被其吸收并形成 Cu-Ni, Fe-Ni-Cu

等合金相或金属陶瓷相。但当铜的液滴被 Co 为绝对主体包围时, 由于 Cu 和 Co 之间的相容性和浸湿差, 二者便相互独立地成为两个区域。

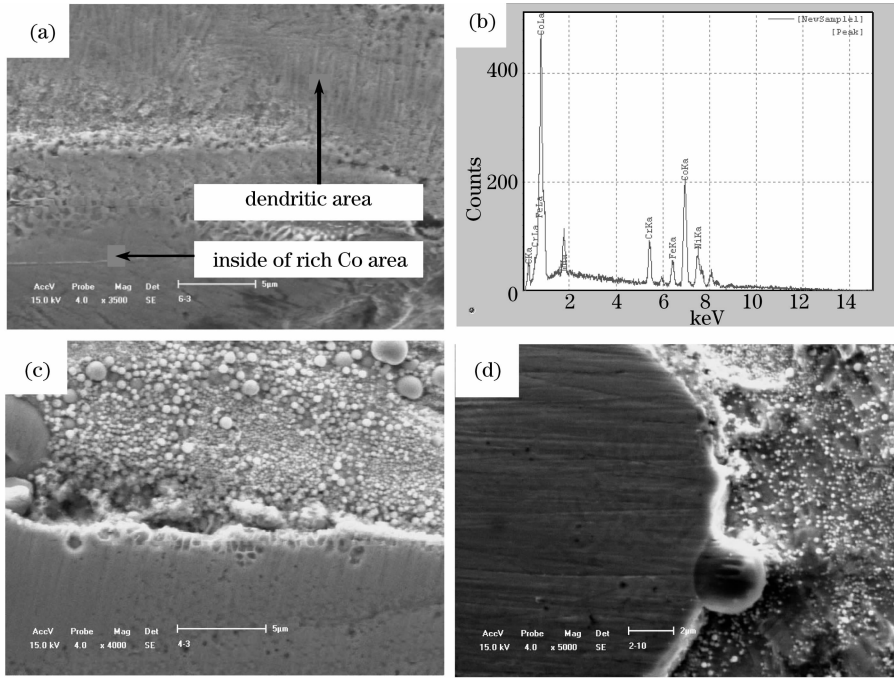


图 3 涂层的富 Co 区形貌。(a) 富 Co 区内部; (b) 富 Co 区成分; (c) 不规则边界; (d) 规则边界
Fig. 3 Image of Co rich area in the coating. (a) Inside of Co rich area;
(b) EDS of Co rich area; (c) irregular boundary; (d) Regular boundary

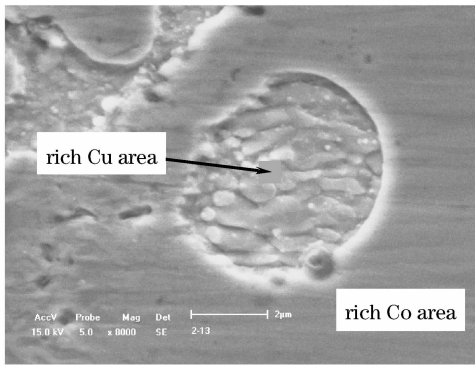


图 4 富 Co 区中的富 Cu 区形貌
Fig. 4 Image of Cu rich area in Co rich area

3.3 激光原位合成陶瓷相的组织结构

实验发现在激光诱导原位反应制备的涂层表层区、过渡区均发现了原位生成的硬质陶瓷相。图 5 是硬质相的扫描电镜照片和成分分析图, 由图 5(a) 可以看出在涂层中生成了较多的呈弥散分布的白亮点, 颗粒多数为纳米级。因为陶瓷颗粒的耐蚀较强, 因而在扫描电镜下为白亮的斑点, 而富 Co 区的耐蚀性差, 显现为较暗斑点。图 5(b) 是硬质相成分图, 由 Cr, Co, Si, C 和 O 元素组成, 其中 Cr 是主要

元素。结合原子百分含量计算结果, 初步分析其主要硬质相可能为 CrO_2 , SiC, CrC 的一种或几种混合物。在实验样品中发现许多细小的、外形规则的硬质相在过渡层更多地出现, 而在向表面层中的生长过程中开始出现陶瓷相长大的倾向, 这是由于过渡层与铜基体相连冷却速度较快, 阻碍了陶瓷相的长大。另一方面, 液态的 Co 基合金依附在原位生成的陶瓷小颗粒表面开始形核, 反过来对陶瓷颗粒进行包裹, 遏制了颗粒的长大。

在钴基合金粉体系中, 实验设计加入了适量的纳米 Al 组分, 利用激光能量对整体反应提供初始的诱导能量, 纳米 Al 的低熔点、易自燃和放热促进了原位反应的进行, 形成特殊的内生弥散颗粒增强的细晶组织结构, 如图 5(a) 所示。在 Co 基合金涂层还处于熔融状态时, 原位生成的陶瓷相 (SiC, CrC) 和高熔点的 Y_2O_3 颗粒成为涂层合金凝固的形核中心, 而 MgO 和稀土氧化物在熔池中的搅拌作用, 则促进了快速凝固的进行, 从而提高了合金涂层的致密性, 细化了晶粒^[10]。另外, 稀土 Y 的原子半径与 Co, Ni 元素相比相差较大, 一般偏聚在晶界、

相界等处,会产生数量众多的畸变区,C,Si等原子优先在畸变区偏聚而形成原子团,进而成为碳化物、氧化物等形核中心。此外,Y除易偏聚于晶界、相界处外,还易存在于高熔点化合物中,促进第二相的形核和沉淀,并通过析出新的化合物而加强弥散强化作用;Y及其携带的C,Cr等将富集在Co界面前沿阻碍Co向内扩散,并降低界面活性,抑制Co的生长。稀土还可钉扎住晶界,降低晶粒长大的驱动力,从而细化晶粒^[11]。由于这些陶瓷相是在原位生成的,所以涂层与Co基合金结合界面无裂纹和孔隙缺陷出现(图6),从而克服了利用外加陶瓷颗粒增强制备的合金涂层在使用时易出现颗粒脱落现象。

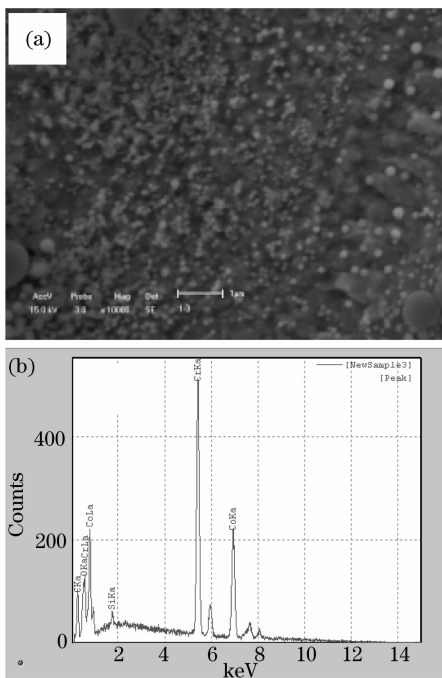


图5 涂层中厚位生成的陶瓷相的扫描电镜形貌及其成分分析。(a)形貌;(b)成分分析

Fig. 5 SEM Image and EDS of the ceramic particles synthesized in-situ in coating. (a) Image; (b) EDS



图6 原位合成陶瓷颗粒

Fig. 6 In-situ synthesized ceramic particles

图7是涂层中的陶瓷相的透射电镜(TEM)形貌。涂层在经过 HClO_4 溶液的双喷后,以Co基合

金为主体的涂层明显减薄,在薄区内分布着大量细小的陶瓷颗粒,而由于陶瓷相的耐腐蚀性能较高,因而从被减薄的区域内可以清晰地看到微小的陶瓷颗粒。同时在厚区的边缘一些陶瓷颗粒已经显现,由此可以进一步证明先前对涂层结晶机制推测的正确性。陶瓷相的熔点高,在涂层内优先形核、长大,进而带动周围Co基合金的结晶,而后形成的Co基合金,对陶瓷颗粒进行包裹,来形成整体的涂层。

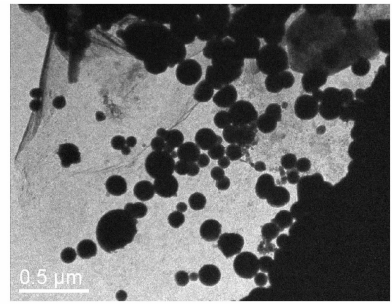


图7 涂层中陶瓷相的透射电镜形貌

Fig. 7 TEM image of ceramic particles in the coating

4 结 论

1) 在优化了粉末成分及单道次激光扫描工艺参数(175 A, 15 Hz, 3 ms, 4.0 mm/min)条件下,制备出了与Cu合金基体界面冶金结合的钴基合金涂层,涂层中原位生成了细小的陶瓷颗粒相,起到了复合强化作用。

2) 涂层中富Co区的出现导致了富Cu区的产生。涂层内部,以Co-Cr-W-C为主体的元素形成致密、高硬度的合金组织,涂层中原位生成了细小的陶瓷颗粒相,起到了复合强化作用,而W,Cr等强碳化物在基体中析出,起到了颗粒弥散强化的作用。

3) 原位生成的陶瓷相的熔点高,在涂层内优先形核、长大,进而带动周围Co基合金的结晶,而后形成的Co基合金,对陶瓷颗粒进行包裹,控制了陶瓷相的聚合和长大,在激光的快速凝固作用下,在铜合金表面形成了细晶组织结构的颗粒增强钴基合金涂层。

参 考 文 献

- 1 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
- 2 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
- 3 Liu Fang, Liu Changsheng, Tao Xingqi 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
- 3 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 of Northeastern University (Natural Science)*, 2007, **28**(8): 1136~1138
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): 1136~1138
 - 4 Liu Fang, Liu Changsheng, Chen Suiyuan *et al.*. Studies of W_2C 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 W_2C 增强镍基涂层[J]. *材料研究学报*, 2007, **21**(5): 496~499
 - 5 Chen Suiyuan, Liu Changsheng. *Laser Synthesis and Processing of Materials*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006. 102
陈岁元,刘常升. *材料的激光制备与处理技术*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006. 102
 - 6 Liu Fang, Liu Changsheng, Chen Suiyuan *et al.*. Pulsed Nd : YAG laser post-treatment Ni-based crack-free coating on copper substrate and its wear properties [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, **201**: 6332~6337
 - 7 Zhang Weiping, Liu Shuo. Research on the cracks of Ni-based metal-ceramic composite coating by laser cladding [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, **22**(3): 98~102
张维平,刘 硕. 激光熔覆 Ni 基金属陶瓷复合涂层的裂纹研究[J]. *复合材料学报*, 2005, **22**(3): 98~102
 - 8 Gao Yang, Pan Feng, Tong Baiyong *et al.*. Laser cladding thermal barrier coating on Cu substrate[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2003, **13**(2): 315~318
高 阳,潘 峰,佟百运等. 铜基材上热障涂层的激光熔覆[J]. *中国有色金属学报*, 2003, **13**(2): 315~318
 - 9 Zhang Song, Zhang Chunhua, Sun Taili *et al.*. Study on microstructure and resistance of laser eladding Co-based alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(9): 860~864
张 松,张春华,孙泰礼等. 激光熔覆钴基合金组织及其抗腐蚀性能[J]. *中国激光*, 2001, **A28**(9): 860~864
 - 10 Zheng Xiaoyan, Wu Yiping. *Surface Engineering Science*[M]. Beijing: Mechanic Industry Press, 2001. 64
曾晓雁,吴懿平. *表面工程学*[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001. 64
 - 11 Zhibin Ma, Wang Jianhua, Wu Qinrong *et al.*. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel inter-layer [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, **155**(1): 96~101