

文章编号: 0258-7025(2010)08-2086-05

# Ti 对 Co 基合金激光熔覆层组织与性能的影响

李志远<sup>1</sup> 赵伟毅<sup>1</sup> 古文全<sup>1</sup> 何 灏<sup>1</sup> 张剑波<sup>2</sup> 聂登攀<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 贵州冶金化工研究所, 贵州 贵阳 550002; <sup>2</sup> 贵州永红航空机械有限责任公司, 贵州 贵阳 550009)

**摘要** 为了研究 Ti 对 Co 基合金涂层组织及性能的影响, 采用 5 kW CO<sub>2</sub> 激光器在低碳钢表面熔覆 Co 基合金涂层及 Ti/Co 基合金复合涂层, 对比研究两种涂层的组织、显微硬度以及滑动磨损性能。结果表明, Co 基合金涂层主要组成相为  $\gamma$ -Co,  $\epsilon$ -Co, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等; Ti/Co 基合金复合涂层组成  $\gamma$ -Co,  $\epsilon$ -Co, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, TiC 等。Co 基合金涂层由发达的  $\gamma$ -Co 枝晶和其间共晶组织所组成, Ti/Co 基合金涂层典型组织为等轴固溶体以及细小的共晶组织; 研究发现原位生成的 TiC 对熔覆层的组织有显著的改善作用, 促使其由树枝晶向等轴晶转化, 从而细化组织。

**关键词** 激光技术; 钴基合金涂层; 激光熔覆; 显微硬度

中图分类号 TN249; TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL20103708.2086

## Effect of Ti on Microstructure and Properties of Co-Based Alloy Coating by Laser Cladding

Li Zhiyuan<sup>1</sup> Zhao Weiyi<sup>1</sup> Gu Wenquan<sup>1</sup> He Hao<sup>1</sup> Zhang Jianbo<sup>2</sup> Nie Dengpan<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Guizhou Institute of Metallurgy and Chemical Engineering, Guiyang, Guizhou 550002, China)  
<sup>2</sup> Guizhou Yonghong Aviation Machinery Co. Ltd., Guiyang, Guizhou 550009, China)

**Abstract** In order to study the effect of Ti on microstructure and properties of Co-based alloy coating, Co-based alloy and Ti/Co-based alloy composite coatings are obtained on low carbon steel surface by 5 kW CO<sub>2</sub> laser. Microstructure, microhardness, and sliding wear resistance of the coatings are studied. The results show that Co-based alloy coating consists of  $\gamma$ -Co,  $\epsilon$ -Co, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and Ti/Co-based alloy composite coating consists of  $\gamma$ -Co,  $\epsilon$ -Co, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, TiC and so on. The Co-based alloy coating is made up of flourishing  $\gamma$ -Co dendrite and eutectic structure. Equiaxed solid solution and fine eutectic structure are observed in the Ti/Co-based alloy composite coating. The influence of in-situ synthesis TiC particles on microstructure of coating is prominent. And the microstructure is refined by changing it from dendrited to equiaxed grain by TiC.

**Key words** laser technique; Co-based alloy coating; laser cladding; microhardness

## 1 引 言

工程材料的磨损和腐蚀等大多从表面开始, 激光熔覆作为一种表面改性的新技术, 可有效地改善和提高材料的表面性能, 并赋予材料新的性能。激光熔覆原位生成陶瓷颗粒增强金属基复合涂层, 能将金属材料较高的强度、韧性和良好的工艺性能与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀、高温抗氧化等性能有机地结合起来, 而且颗粒增强相在涂层形成过程无污染, 与金属基体润湿良好, 界面结合强度高, 增强颗粒细小、分布均匀<sup>[1~3]</sup>, 极大地提高了金属表面性能, 拓展了其应用范围。

在 Co 基合金粉末中加入 TiC, TiN 等硬质颗粒后发现 Co 基合金涂层晶界存在的网状共晶碳化物以及形成的网状结构得到改善, 磨损性能方面得到明显改善, 耐磨性提高。为研究涂层中原位生成的 TiC 等硬质颗粒, 以及 Ti 在其中起的作用, 故在 Co 基合金粉末中添加纯 Ti 粉末进行熔覆试验。

## 2 试验材料及方法

试验基体材料为 100 mm × 100 mm × 10 mm 的 SPHC 钢, 表面磨平清洗后, 经 200 °C 保温炉中预热 60 min。熔覆材料选用 Co 基合金粉末

收稿日期: 2010-01-11; 收到修改稿日期: 2010-03-17

作者简介: 李志远(1983—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事有色金属冶炼方面的研究。E-mail: lizhi2322@163.com

(HMSP2528), 粒度为 53~120  $\mu\text{m}$ , 化学成分如表 1 所示; 另一种是质量分数为 5% 的 Ti/Co 复合粉末, Ti 粉末平均粒度为 20 nm。

表 1 Co 基合金的化学成分(HMSP2528)

Table 1 Chemical composition of Co-based alloy powder (HMSP2528)

Element	Mass fraction / %
C	0.27
Si	0.90
Cr	28.60
Mo	5.40
Ni	2.27
Fe	0.50
Co	Balance

采用预置粉末方式, 在 TJ-HL-T5000 型横流  $\text{CO}_2$  激光加工成套设备上激光熔覆试验。熔覆工艺: 激光输出功率为 2300 W, 扫描速度为 200 mm/min, 多道搭接率为 50%, 采用氩气保护熔池, 氩气流量为 5 mL/min。熔覆后将试样放入 200  $^{\circ}\text{C}$  的炉内进行炉冷。

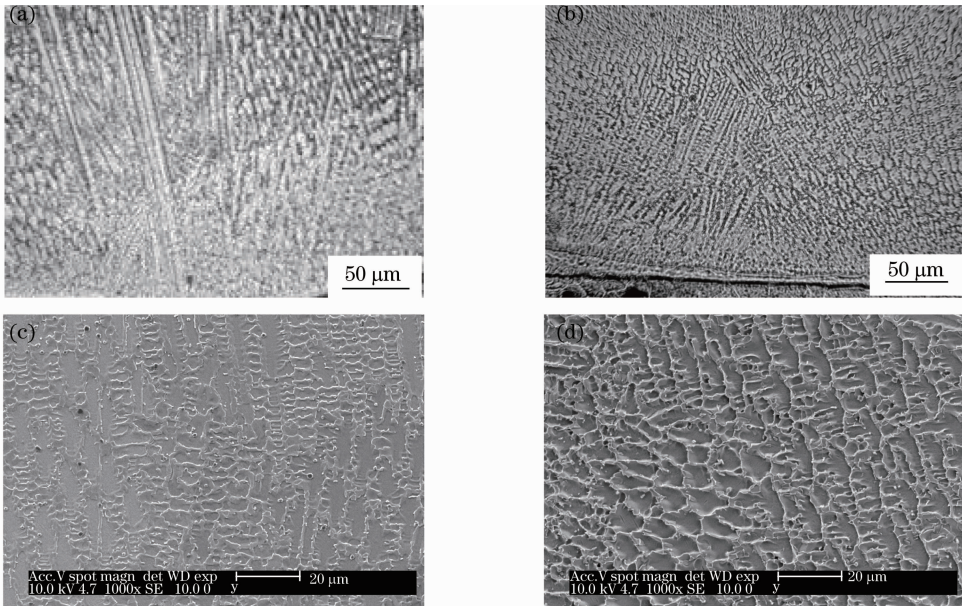


图 1 熔覆层显微组织。(a) Co 基合金涂层结合区; (b) 5% Ti/Co 基合金涂层结合区偏上; (c) Co 基合金涂层中部; (d) 5% Ti/Co 基合金涂层中部

Fig. 1 Microstructure of cladding. (a) binding domain of Co-based alloy coating; (b) binding side of 5% Ti/Co-based alloy coating; (c) central of Co-based alloy coating; (d) central of 5% Ti/Co-based alloy coating

图 1(a) 和(b) 分别为两种涂层结合部组织, 两种涂层的结合区底部均出现不平直的波浪形白亮带, 它是由于熔覆层与基体的成分相差很大, 激光熔覆时涂层与基体相互稀释而出现的。该组织是平面晶, 其形成原因主要是基体一侧存在很大的正温度梯度, 以基体晶粒为核心进行外延平面状生长形成

沿垂直激光扫描方向截取金相试样观察面(横截面), 用 Philip-XL-30 扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)观察显微组织并测定微区元素相对含量; 用 XD-3A 型 X 射线衍射仪分析(XRD)熔覆层相组成。用 HV-1000 显微硬度计测试横截面熔覆层和基体的硬度, 试验载荷为 4.9 N; 用 MM-200 型滑动磨损机进行耐磨性试验, 采用的对磨环为激光熔覆 Ni+WC 材料, 加载 400 N 快速磨 70 min, 转速 600 r/min, 然后用精度为 0.0001 g 的 FA2008N 型分析天平称重比较磨损量。

### 3 试验结果与讨论

#### 3.1 熔覆层微观组织观察

激光熔覆 Co 基合金涂层和质量分数为 5% 的 Ti/Co 基合金涂层的显微组织如图 1 所示。两种涂层由底部到顶部均分为 3 个区域: 热影响区、结合区和熔化区。

平面晶。两种涂层的结合部组织主要是由发达的树枝晶组成, 由于热流方向主要是从涂层区指向基体, 故树枝晶大致从结合线向涂层中部垂直生长。

图 1(b) 中上部区域范围为树枝晶向等轴晶的过渡区, 其形成主要受两个因素的影响: 首先, 在激光束的作用下部分 Ti 与粉末中的 C 元素发生化学

反应,产物 TiC 颗粒溶入液体合金中,阻碍枝晶生长,其中未反应的 Ti 元素也起到封闭  $\gamma$  相区的作用,因此当熔覆层中溶入大量的 Ti 元素时,会影响  $\gamma$ -Co 在快速凝固时作为初生相析出,从而改变了  $\gamma$ -Co 的生长形态;其次,在此区域内,由于温度梯度  $G$  值的减小,凝固条件已有利于等轴晶的形核和长大,故在柱状晶前沿出现大量的等轴晶异质形核,在液固界面推进的过程中,阻碍树枝晶、二次枝晶的发展。由于等轴晶的形核使熔体的局部热流方向发生紊乱,从而造成枝晶生长方向混乱。越靠近表面温度越低, TiC 颗粒的阻碍作用越明显,组织越细。

图 1(c)为 Co 基合金涂层中部,图 1(d)是质量分数为 5% 的 Ti/Co 基合金复合涂层中部组织,从中可见树枝晶明显减少,主要是呈网状或椭圆状形貌的等轴晶。同时在等轴晶周围分布着大量细小的颗粒状组织,经分析其为新生的 TiC 硬质颗粒。与图 1(c)相比,组织的连贯性更强,这是因为生成的硬质颗粒弥散分布,有利于等轴晶的搭接生长。

### 3.2 涂层的 XRD 结果分析和 EDS 分析

两种涂层的 X 射线衍射图谱如图 2,3 所示。图 2 表明 Co 基合金涂层的主要组成相为  $\gamma$ -Co,  $\epsilon$ -Co,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  相等。由于激光熔覆层的凝固是快速凝固过程,即为非平衡的影响,过冷度较大,高温生成  $\gamma$ -Co 相来不及发生相变,大部分被保留下来,但也有少量转变为  $\epsilon$ -Co 相。Co 基合金粉末中 Cr 的含量较高,凝固时发生共晶转变为 ( $\gamma$ -Co +  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ),而粉末中所含其他合金 Mo, Ni, Fe 等由于含量较低,在快速冷却过程中不易生成碳化物,大部分以固溶的形式存在于涂层中。

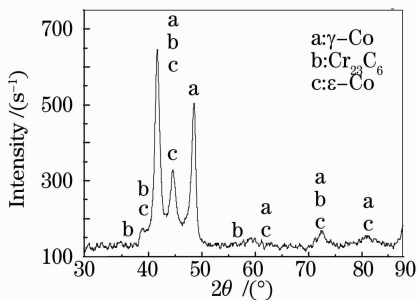


图 2 Co 基合金涂层的 X 射线衍射图谱  
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of Co-based alloy cladding layer

图 3 中发现有 TiC 颗粒的存在,这是由于加入的强碳化物形成元素 Ti 在熔池中优先与钴基合金中所含的 C 元素发生反应,并生成 TiC 硬质相。

图 4 是质量分数为 5% 的 Ti/Co 涂层中部典型

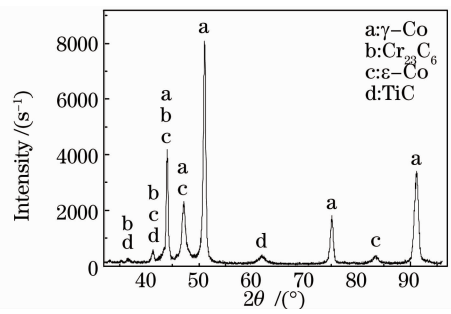


图 3 5% Ti/Co 基合金涂层的 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 X-ray diffraction pattern of 5% Ti/Co alloy cladding layer

组织的扫描照片,分别对图 4 中所示 A 和 B 处进行能谱分析,其各微区成分如表 2 所示,其中 A 处的 Co, Cr 等元素含量较多,而 Ti 元素含量很少; B 处的 Ti, C 元素较多,而其他元素很少,并以颗粒形式存在。结合图 3 的 XRD 分析结果以及透射电镜分析结果,可以确定 A 处主要为  $\gamma$ -Co 相和  $\epsilon$ -Co 相, B 处主要包含有 TiC 硬质相以及  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  等共晶组织。

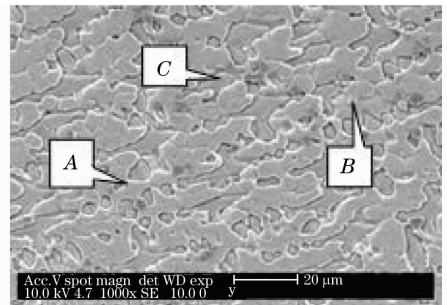


图 4 Ti/Co 基合金涂层典型组织扫描  
Fig. 4 Typical scan organization of Ti/Co-based alloy coating

通过 A, B 处的成分状况可以看出 Ti 的化合物在涂层中多分布在枝晶与枝干的交接处,由于 TiC 的熔点较高,在快速凝固过程中率先析出,在加上其分布位置的特殊性,可以判断在析出完成之后,其对枝晶的生长起到阻碍作用。

表 2 图 4 中各微区成分分析结果(质量分数, %)

Table 2 Micro-area analysis of Fig 4 components (mass fraction, %)

Micro-area	Si	Mo	Ti	Cr	C	Co
A	1.67	6.06	6.12	23.59	3.17	59.47
B	1.06	3.05	4.47	25.08	2.30	64.04
C			81.36		10.00	8.64

### 3.3 熔覆层微观组织形成机理

图 1 表明,两种涂层中部熔区内主要分布有大量细小均匀且基本沿热流方向生长的胞状或胞状树枝晶组织,原位生成的硬质颗粒主要分布于晶间,后

者晶粒度明显大于前者。涂层成分不同时凝固表层晶粒细化行为可以从凝固传质和传热两个角度解释:1) 在激光熔覆快速凝固过程中,液态传质对凝固组织形态及晶粒度影响很大。随着熔覆层溶质元素 Ti 含量的升高,主反应  $Ti+C=TiC$  加剧,这样在熔区内造成很大的溶质浓度梯度,导致溶质元素从粗枝附近向细枝附近扩散;2) 随着溶质元素含量及原位反应的增加,熔覆表层中导热率下降,则在一定的激光工艺参数下不利于传热的进行,熔区冷却速度下降;3) 随着熔覆涂层中溶质元素含量的升高,熔池合金的液相线温度下降,在热输入量及材料冷却条件相同时,熔池内过冷度下降。

根据相关的凝固理论以及激光熔覆的研究成果<sup>[4~12]</sup>,凝固一般会产生柱状和等轴状两种典型的显微结构。柱状晶形态会随着其局部的生长条件而长成平面晶、细胞晶或树枝晶;由于 Ti 的加入,激光熔覆原位生成物的组织形态发生相应的变化,熔覆区组织由细小分散的片状和块状转变为柱状枝晶组织,取向规则,分布均匀。等轴晶的形态也会随着局部的生长条件而长成正方形、菱形、多边形等<sup>[13]</sup>。凝固组织形态一般是由溶质的扩散和熔体内的热流决定的。当凝固时的热流方向基本上一致或至少局部一致时,凝固生长为柱状晶,热量会从过热熔体流向冷固体,界面温度梯度  $G>0$ ;等轴晶结晶时,情况正好相反,此时晶体是在过冷熔体中自由生长,生长时放出的结晶潜热要通过过冷的熔体传出,造成局部热流,界面前沿熔体温度从界面开始沿着辐射方向降低,其温度梯度  $G<0$ 。当大量的等轴晶形核于柱状晶前沿时,就会阻碍柱状晶的生长,从而有可能促使柱状晶向等轴晶转变(CET)。等轴晶晶核的来源主要有两种:1) 由于溶质原子富集,使界面前方成分过冷度增大,而发生非均匀形核;2) 柱状枝晶尖端在凝固的界面前方熔断,随着对流作用,游离到熔体中部成为形核质点。

### 3.4 熔覆层的显微硬度和耐磨性能

图 5 为 Co 基合金及 Ti/Co 基合金两种涂层横截面的显微硬度分布曲线。可见,两种涂层的显微硬度分布曲线走向基本一致。从图 5 可以看出,添加 Ti 粉后涂层的硬度明显提高,平均硬度达到 527 HV,高于 Co 基合金涂层的平均硬度 417 HV。

图 6 为 Co 基合金及 Ti/Co 基合金两种涂层滑动磨损性能的比较。相同条件下磨损失重越大,其磨损性能越差,由图 6 可知,Ti/Co 基合金涂层的耐磨性比 Co 基合金涂层的耐磨性大幅提高。

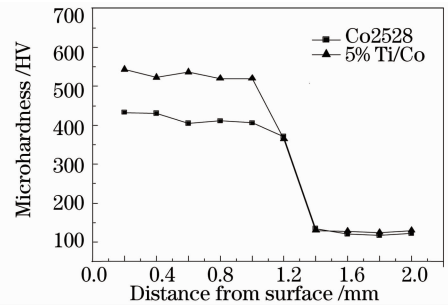


图 5 熔覆层显微硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness distribution of the cladding layer

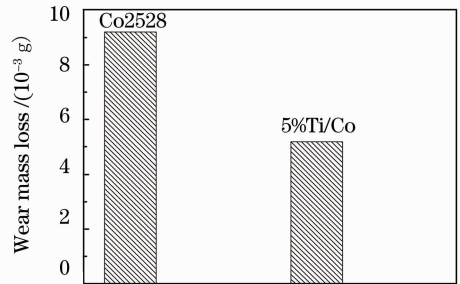


图 6 涂层耐磨性比较

Fig. 6 Coating wear resistance comparison

分析认为,在 Co 基合金中加入 Ti 粉后,在熔池中生成高熔点的 TiC 颗粒,TiC 颗粒会弥散分布在熔体中,在熔体凝固的过程中会显著提高异质形核率,起到弥散强化作用及阻碍树枝晶长大作用,改变涂层的组织。在受到外力时,其等轴晶所形成的多晶矩阵形可以相互协调,阻碍位错运动,提高变形抗力,阻断裂纹发展,从而提高熔覆层的硬度和耐磨性;同时,TiC 颗粒起到沉淀强化作用,也有利于熔覆层硬度和耐磨性的提高。

## 4 结 论

1) 以 Co 2528 合金粉末为基体材料,添加质量分数为 5% 的 Ti 粉末,采用激光熔覆技术可以制备出性能较好的 Ti/Co 基合金复合涂层,而且涂层与母材结合良好。

2) Co 基合金涂层主要组成相为  $\gamma$ -Co,  $\epsilon$ -Co,  $Cr_{23}C_6$  等;加入 Ti 后,Ti 和 C 元素封闭或缩小  $\gamma$  相区,阻碍  $\gamma$ -Co 在快速凝固时作为初生相析出。涂层中出现原位生成的硬质相 TiC 且促使  $\epsilon$ -Co 的含量增加。

3) Co 基合金涂层显微组织由发达的  $\gamma$ -Co 枝晶和多元共晶组织所组成,Ti/Co 基合金复合涂层典型组织为等轴固溶体和其间细小的共晶组织,以及弥散分布其中的颗粒状组织。Ti 的加入可以显

著改善熔覆层的组织形貌,细化熔覆层组织,明显抑制枝晶生长,使组织等轴化。

4) 加入 Ti 可提高 Co 基合金涂层的显微硬度和耐磨性。

### 参 考 文 献

- 1 C. Navas, A. Conde, B. J. Ferandez. Laser coatings to improve wear resistance of mould steel [J]. *Surface and Coating Technol.*, 2005, **194**(1): 136~142
- 2 Niu Xin, Chao Mingju, Zhou Xiaowei *et al.*. Research on in-situ synthesis of B<sub>4</sub>C particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11): 1583~1588  
牛 薪, 晁明举, 周笑薇 等. 激光熔覆原位生成 B<sub>4</sub>C 颗粒增强镍基复合涂层的研究[J]. 中国激光, 2005, **32**(11): 1583~1588
- 3 Jing Xiaoding, Chao Mingju, Sun Haiqin *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-CrB reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 231~237  
敬晓定, 晁明举, 孙海勤 等. 原位生长 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-CrB 复合增强镍基激光熔覆层研究 [J]. 中国激光, 2009, **36**(1): 231~237
- 4 Hu Hanqi. Principle of Metal Solidification[M]. Beijing: China Machine Press, 2007. 61~63  
胡汉起. 金属凝固原理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007. 61~63
- 5 Liang Jing, Gao Mingyuan, Liu Changsheng *et al.*. Laser induced in-situ formation of titanium composite coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3272~3276  
梁 京, 高明媛, 刘常升 等. 激光诱导原位反应制备钛基复合涂层的工艺研究[J]. 中国激光, 2009, **36**(12): 3272~3276
- 6 J. D. Hunt. Pattern formation in solidification[J]. *Science and Technology of Advanced*, 2001, **2**(1): 147~155
- 7 A. E. Ares, S. F. Gueijman, C. E. Schvezov. Semi-empirical modelling for columnar equiaxed growth of alloys [J]. *J. Crystal Growth*, 2002, **241**(1-2): 235~240
- 8 Zhang Weiping, Ma Haibo, Chen Tianyun *et al.*. In-situ synthesis of ceramic particle reinforced Co-based alloy composite coating by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3277~3281  
张维平, 马海波, 陈天运 等. 激光熔覆原位生成硬质陶瓷颗粒钴基复合涂层 [J]. 中国激光, 2009, **36**(12): 3277~3281
- 9 Chen Yao, Wang Huaming. Liquid/solid interface structure and growth mechanism of MC carbide under non-equilibrium solidification conditions [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, **39**(3): 254~258  
陈 瑶, 王华明. MC 碳化物非平衡凝固液/固界面结构及生长机制[J]. 金属学报, 2003, **39**(3): 254~258
- 10 Liang Yingjiao, Che Yinchang. Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Compounds [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1994. 60~81  
梁英教, 车荫昌. 无机化合物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1994. 60~81
- 11 L. Lü, M. O. Lai, J. L. Yeo. Insitu synthesis of TiC composite for structural application [J]. *Composite Structure*, 1999, **47**(1-4): 613~618
- 12 Li Chao. Principles of Metal [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1996. 165~189  
李 超. 金属学原理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996. 165~189
- 13 Laslo Granasy, Tamas Pusztal, Tamas Borzsonyl *et al.*. A general mechanism of polycrystalline growth [J]. *Nature Materials*, 2004, **3**(9): 645~650