

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0653- 05

应用稀土及激光熔覆工艺制备钴基合金梯度涂层^①

尚丽娟^{1, 2}, 贺春林¹, 才庆魁¹, 刘常升¹, 赵忠俭²

(1. 东北大学 材料与冶金学院, 沈阳 110004; 2. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023)

[摘 要] 采用稀土变质及激光熔覆工艺在 20 号钢基体上获得了钴基自熔合金梯度组织涂层。结果表明, 204Co 合金涂层组织为均匀的亚共晶, 其组成相包括 ϵ -Co, Co_3B , $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, Cr_2B 及 Co_7W_6 化合物, 平均硬度为 HV 1 070, 比基体(HV180)高 HV890, 耐磨性与基体相比提高 1.5 倍。在 204Co 合金中加入 0.6% 的稀土, 可以获得梯度涂层。其组织由亚共晶向共晶连续过度, 与前者相比, 组成相增加了 CeCr_2B_4 , 最高硬度达 HV1 204, 比原合金高 12.3%, 耐磨性与基体相比提高近 2 倍, 比原合金提高了 25%。

[关键词] 稀土; 激光熔覆; 钴基合金; 梯度涂层

[中图分类号] TG 156.99

[文献标识码] A

自从 20 世纪 80 年代梯度功能材料(FGM)概念诞生以来, 人们在某些领域对材料的设计思路受到了不同程度的影响。通过对材质的精心设计, 采用相应的成型加工技术可以获得人们所希望的梯度材料^[1~6]。在表面涂覆技术领域, 主要是采用重叠法, 即: 逐层沉积或堆积, 并依次改变合金成分, 这种方法可行但实施起来麻烦。目前研究较多的有喷涂法、离心铸造法及铸渗法等^[7~9]。此外, 借助激光熔覆工艺使添加在基体合金中的增强颗粒(如 TiC_p , WC_p 等)自生形成梯度分布的研究也比较盛行^[10, 11], 但涂层质量受激光熔凝速度影响很大, 且不时有增强相溶解问题^[11, 12]。本文作者利用稀土的变质作用, 并结合基体的影响以及激光熔覆定向凝固作用, 在 20 号钢基体上成功地获得了钴基合金梯度组织涂层。

1 实验

将供货态 20 号钢加工成规格为 15 mm × 50 mm × 4.5 mm 的试样。在 204Co 合金(称 Co00)中加入 0.6% 的以 Ce 为主的稀土 RE, 充分混合后备用。在氩气保护下, 用等离子喷涂机将 204Co 合金粉和上述混合粉(称 Co01)分别涂敷在喷沙处理过的 20 号钢基体上。用 JK-13 型 2 kW 连续 CO_2 激光加工机对黑化处理的喷涂件进行重熔, 工艺参数为: 输出功率 $P = 1\,500\text{ W}$, 光斑直径 $d = 4\text{ mm}$, 扫

描速度 $v = 400\text{ mm/min}$, 涂层厚为 0.4~ 0.5 mm。Co00 及 Co01 合金的成分详见表 1。

表 1 Co00 及 Co01 合金的成分
Table 1 Chemical compositions of
Co-based alloy(%)

Alloy	Cr	W	B	RE	Co
Co00	21	15	3	—	Bal.
Co01	21	15	3	0.6	Bal.

用日产 D/MAX-YA12kW 型 X 射线衍射仪对萃取的微量相粉末作相结构分析。用光学显微镜和 JSM-840 型扫描电镜观察组织形貌。借助 JSM-840 型电子波谱仪, EPM-810 型电子探针作元素扫描和定量分析。用 71 型硬度计测定硬度分布, 在 MLD-10 型动载荷磨料磨损实验机上测定耐磨性。

2 结果与分析

2.1 合金层的组织与性能

图 1 所示为 Co00 合金涂层的组织形貌, 其中图 1(a)所示为截面组织, 图 1(b)所示采用剥离法观察涂层底部(近基体侧)的正面组织形貌。由图 1 可见, 该组织是以发达的树枝晶为领先相及枝晶间的混合相组成, 具有典型的亚共晶特征。通过对萃取粉末作 XRD 分析(见图 2(a))及金相腐蚀结果可以确定先析枝晶相为 ϵ -Co, 再根据 Co-B 二元合金相图及 XRD 分析结果可认为枝晶间的混合组织主

① [基金项目] 辽宁省教委科学发展基金资助项目(20141301)
[作者简介] 尚丽娟(1961-), 女, 教授, 博士。

[收稿日期] 2001- 07- 25; [修订日期] 2001- 11- 05

要是 ϵCo 与 Co_3B 形成的共晶, 此外还包含 $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, Cr_2B 及 Co_7W_6 化合物。总之, 该合金是以发达的 ϵCo 树枝晶为韧带, 以枝晶间的混合共晶体为“骨架”组成的有机整体。

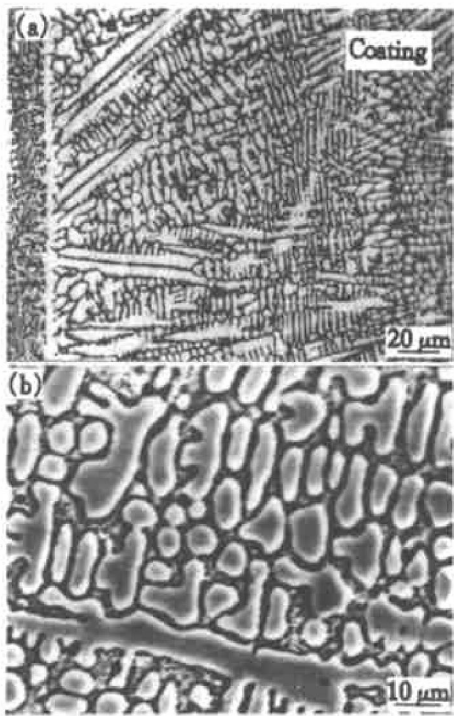


图 1 Co00 合金涂层的组织形貌

Fig.1 SEM morphologies of Co00 alloy coating
(a)—Cross section; (b)—Near substrate

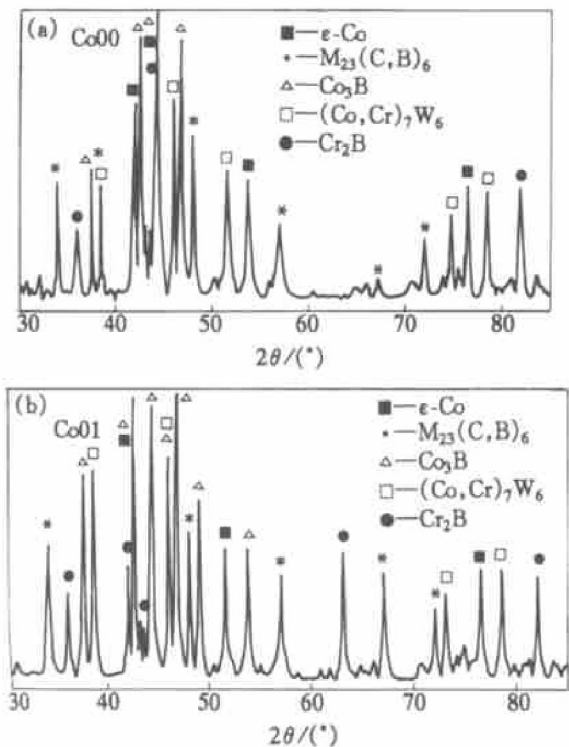


图 2 钴基合金涂层 XRD 谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of Co-based alloy coating

硬度分布测试结果显示, 除近基体处外, 整个涂层硬度变化不大, 平均为 HV1 070, 比基体高 HV 890, 如图 3 所示。

图 4 所示为 Co01 合金涂层的组织形貌。其中图 4(a) 所示为截面组织, 图 4(b) 所示为涂层底部的正面组织形貌。与 Co00 合金有所不同, 该涂层中 ϵCo 枝晶由近基体侧到表面逐渐减少, 取而代之的是混合共晶相的逐渐增加, 表现出 ϵCo 枝晶退化现象(见图 4(a))。XRD 分析结果显示, Co01 与 Co00 合金组成相基本相同, 只是化合物峰值有所增加, 如图 2(b) 所示。涂层底部的正面组织, 与 Co 00 合金组织十分相似, 如图 4(b) 所示。但不同的是, 在 ϵCo 枝晶间增加了球形化合物。综合

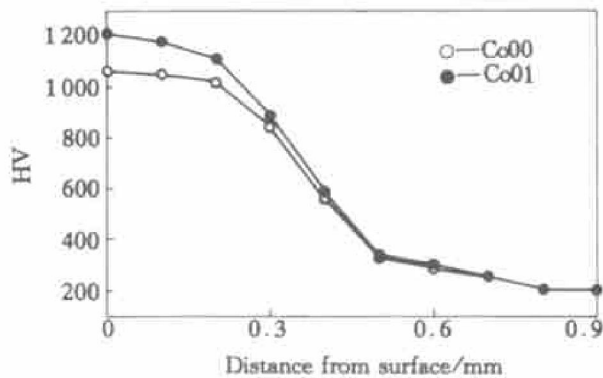


图 3 钴基合金涂层硬度分布

Fig.3 Hardness of Co-based alloy coating

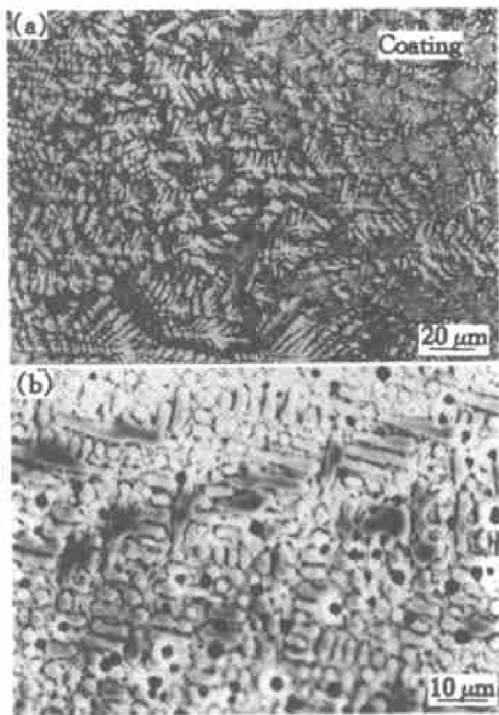


图 4 Co01 合金涂层的组织形貌

Fig.4 SEM morphologies of Co01 alloy coating
(a)—Cross section; (b)—Near substrate

XRD 谱、波谱、及金相腐蚀技术分析, 认为该相为 CeCr_2B_4 , 显然该相在枝晶边界上有阻碍 $\alpha\text{-Co}$ (即室温态的 $\delta\text{-Co}$) 长大的作用。

硬度测试结果如图 3 所示, 与 Co00 合金形成对比, 越往表面硬度越高, 最高达 HV1 204, 比 Co00 合金高 12.3%, 显示出明显的梯度态势。

图 5 所示为动载荷磨料磨损试验结果。由图 5 可见, Co00 合金的耐磨性与基体比提高 1.5 倍, 而 Co01 合金的耐磨性则提高 2 倍左右, 比 Co00 合金提高了 25%。

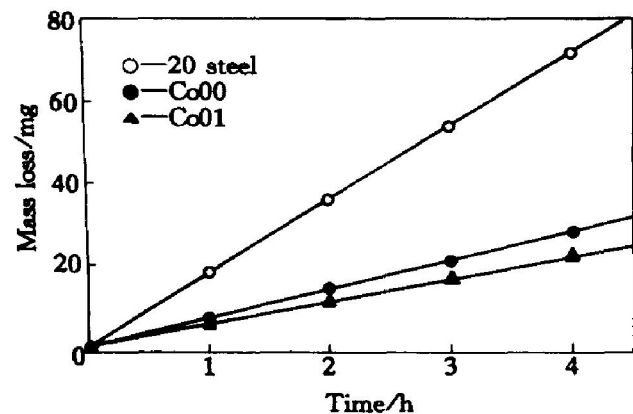


图 5 质量损失—磨损时间关系曲线

Fig. 5 Relationship between mass loss and wear time
(dl mm quartzite, 200 r/min)

2.2 梯度组织形成机理

如上所述, Co00 合金整个涂层为典型连续的亚共晶组织形态, 并且受热扩散的影响呈明显的方向性, 进而涂层的硬度呈现近水平形式分布。加入 RE 以后, 枝晶相发生了萎缩, 涂层从底部到表面由以亚共晶为主到半共晶, 直至为全部共晶组织。引起这种组织变化首先与 RE 的微合金化作用有着密切的联系。同时与基体和激光加热条件也有很大关系。从 Co01 合金涂层底部组织看(见图 4(b)), 初生的 $\alpha\text{-Co}$ (即室温的 $\delta\text{-Co}$) 枝晶与 Co00 相比并无明显减少, 这主要是因为基体材料作用的结果。由于受基体稀释的影响, 此处合金化程度低, 且高温时 Fe 在 Co 中可以无限固溶, 作为扩散层的 $\delta\text{-Fe}$ (或已转变成 $r\text{-Fe}$) 在结构上更有利于 $\alpha\text{-Co}$ 的异质形核。事实上, 扩散层的晶界或亚晶界等缺陷更为 $\alpha\text{-Co}$ 的析出提供了天然条件。研究发现 $\alpha\text{-Co}$ 总是在上述缺陷处择优析出(见图 6)。而熔池中大量的 Co 包括由基体表面溶解下来的 Fe(其分布见图 7)在动力学上进一步促进 $\alpha\text{-Co}$ 的析出和在一定范围内的生长。

$\alpha\text{-Co}$ 的萎缩则与 Ce 的变质作用有关。Ce 为界

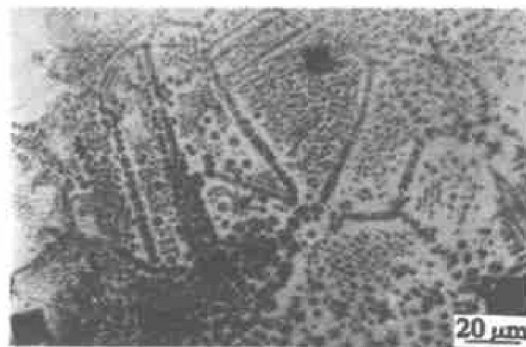


图 6 涂层近扩散层处的组织形貌

Fig. 6 SEM morphology of alloy coating on diffusion zone

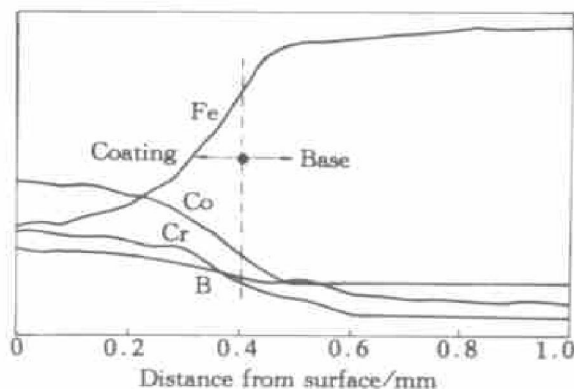


图 7 合金元素分布线扫描图

Fig. 7 Scan line of alloy element distribution

面吸附元素, 主要偏聚于枝晶间的界面处, 当 $\alpha\text{-Co}$ 在扩散层上析出长大时, Ce 及其携带的 C、B 等将富集在 $\alpha\text{-Co}$ 界面前沿阻碍 Co 向内扩散, 并降低界面活性, 抑制 $\alpha\text{-Co}$ 的生长。此外, Ce 除易偏聚于晶界、相界面处外, 还易于存在高熔点化合物中^[13], Ce 的这种特点更为第二相及共晶的萌生和扩展创造条件。即 Ce 在 $\alpha\text{-Co}$ 界面上的吸附使得原本极为领先的 $\alpha\text{-Co}$ 枝晶生长受到阻碍, 以至与共晶混合物共生, 甚至被共晶混合物吞并。研究表明, 增加稀土含量 $\alpha\text{-Co}$ 枝晶相的量随之减少, 在本试验条件下, 当稀土含量为 1% 时, 可得到完全共晶, 如图 8 所示。

需要指出的是在观察中发现, 尽管 CeCr_2B_4 相的量有限, 但越往表面其含量越少。我们认为该相的负梯度分布与 Ce 比重大有关。也正因为如此, 少量的 Ce 在涂层底部的有限富集却十分有效地制约了先析 $\alpha\text{-Co}$ 枝晶的生长, 从而对钴基合金起到了强有力的变质作用。

除上述两个因素以外, Co01 合金涂层组织之所以呈梯度分布还由激光加热这一特定条件所决定。激光加热造成熔池中较大的温度梯度, 熔池的热量

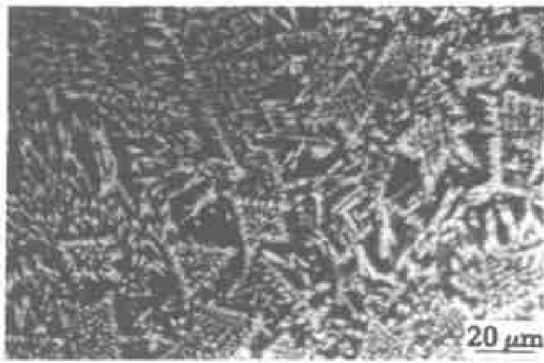


图 8 加 1% 稀土时涂层的组织形貌

Fig. 8 SEM picture of coating of Co-based alloy with 1% RE

主要沿垂直液固界面方向通过基体扩散。而在扩散层上析出的 α -Co 枝晶主干正是逆着这种热扩散方向往熔池推进。在此过程中 Ce 的微合金化作用使 α -Co 枝晶越发萎缩，最终导致涂层组织由涂层底部到表面呈梯度分布，随之硬度也随金属相的逐渐减少而递增，同时合金的耐磨性得到改善。

3 结论

1) 采用激光熔覆工艺在 20 号钢基体上制备的 204Co 合金涂层组织为均匀的亚共晶，其组成相包括 δ -Co, Co_3B , $\text{M}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, Cr_2B 及 Co_7W_6 化合物，平均硬度为 HV1 070，比基体 (HV180) 高 HV890，耐磨性与基体相比提高 1.5 倍。

2) 在 204Co 合金中加入 0.6% 的稀土，并采用激光熔覆工艺可以获得梯度涂层。其组织由亚共晶向共晶过渡，与原合金相比，组成相增加了 CeCr_2B_4 ，平均硬度为 HV1 204，比基体高 HV1 024，比 Co00 合金高 12.3%，耐磨性与基体相比提高近 2 倍，比 Co00 合金提高了 25%。

3) 形成本合金梯度组织主要由以下 3 个因素决定：①与基体材料的结构及其对涂层合金的稀释有关，两者有利于 α -Co 的形成与生长；②与 Ce 的变质作用有关，Ce 强烈阻碍 α -Co 的生长；③与激光加热有关，定向凝固为梯度组织的形成创造了客观条件。

[REFERENCES]

- [1] Soshu K, Yo T, Tokuzou T. Fabrication of Ti/Ti₃Sn functionally graded material by eutectic bonding method [J]. The Japan Institute of Metals, (in Japanese), 1997, 61(8): 759– 764.
- [2] Hart N T, Brandon N P, Day M J, et al. Functionally graded cathodes for solid oxide fuel cells [J]. Journal of Materials Science, 2001, 36(5): 1077– 1085.
- [3] Yuji M, Junzo F, Takao Y, et al. Transient thermal cycle damage of thermal barrier type of functionally gradient material [J]. The Japan Institute of Metals, (in Japanese), 1994, 58(1): 99– 105.
- [4] 何秀丽, 王华明, 郑启光, 等. 工艺参数对 TiAl 合金激光表面合金化改性层组织与耐磨性的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(6): 790– 795.
HE Xiurli, WANG Huaming, ZHENG Qiguang, et al. Effects of processing parameters on microstructure and wear resistance of laser surface alloyed layer on TiAl alloy [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(6): 790– 795.
- [5] Schubert E, et al. Laser cladding: a flexible tool for local surface treatment and repair [J]. Journal of Thermal Spray Welding, 1999, 8(4): 432– 439.
- [6] 凌云汉, 周张健, 李江涛, 等. 超高压梯度烧结法制备 W/Cu 功能梯度材料 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 576– 581.
LING Yunhan, ZHOU Zhangjian, LI Jiangtao, et al. Fabrication of W/Cu functionally gradient material by graded sintering under ultrahigh pressure [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 576– 581.
- [7] Tatsuya O, Youichi I. Hardness and wear resistance of functionally graded hypereutectic Al-Cr alloys produced by centrifugal duplex casting [J]. The Japan Institute of Metals, (in Japanese), 1999, 63(4): 429– 434.
- [8] Tatsuya O, Makoto U, Youichi Itoh. Solidification structure of functionally graded hypereutectic Al-Ni alloys produced by centrifugal duplex casting [J]. The Japan Institute of Metals, (in Japanese), 2000, 64(7): 483– 489.
- [9] 王一三, 黄文, 曾光廷. 铸渗表面耐磨复合层的研究 [J]. 铸造, 1999(4): 19– 22.
WANG Yisan, HUANG Wen, ZENG Guangting. Study on the wear-resistant surface composite layer by cast-infiltration [J]. Foundry, 1999(4): 19– 22.
- [10] 裴宇韬. 激光熔覆 TiC_p/Ni 合金自生梯度涂层及其自生机制 [J]. 金属学报, 1998, 34(9): 987– 990.
PEI Yutao. Laser clad TiC_p/Ni alloy functionally gradient coating and its in-situ formation mechanism [J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(9): 987– 990.
- [11] 曾晓雁, 吴新伟, 陶曾毅, 等. 激光熔覆 Ni-WC 金属陶瓷的耐磨性分析 [J]. 金属学报, 1997, 33(8): 885– 890.
ZENG Xiaoyan, WU Xinwei, TAO Zengyi, et al.

- Abrasive wear resistance analyses of laser clad NiWC ceramic-metal composite coatings [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1997, 33(8): 885–890.
- [12] 刘其斌, 王纯山, 夏元良. 宽带激光熔覆 WC_p/Ni 基合金梯度涂层中 WC_p 的溶解机理 [J]. *材料热处理学报*, 2001, 22(3): 33–35.
- LIU Qibin, WANG Chunshan, XIA Yuanliang. Study on solution mechanism of cast WC_p/Ni base alloy gradient coating by wide-band laser cladding [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2001, 22(3): 33–35.
- [13] 张庆茂, 刘喜明, 黄凤晓, 等. 铈对送粉激光熔覆层组织和性能的影响 [J]. *金属热处理*, 2000(2): 26–28, 39.
- ZHANG Qing-mao, LIU Ximing, HUANG Feng-xiao, et al. Effect of cerium on microstructure and properties of coats formed by powder feeding laser cladding [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2000(2): 26–28, 39.

Formation of gradient coating of Co-based alloy with rare earth by laser cladding

SHANG Liruan^{1, 2}, HE Chunlin¹, CAI Qingkui¹, LIU Changsheng¹, ZHAO Zhongjian²

(1. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Shenyang Polytechnic University,
Shenyang 110023, China)

[Abstract] A method was approached about making a gradient coating of self-melt Co-based alloy on 20 steel substrate with rare earth (RE) by laser cladding. The results show that the coating with 204 Co alloy is a homogeneous sub-eutectic structure, which consists of δ Co, Co₃B, M₂₃(C, B)₆, Cr₂B and Co₇W₆. The average hardness is HV1 070, HV890 higher than that of the substrate (HV180). And the wear resistance of the layer is found to be increased 1.5 times that of the base. When 0.6% RE is added into the 204Co alloy, the coating microstructure reveals a gradient variation with the layer depth. The microstructure varies continuously from sub-eutectic to eutectic. Apart from the phases contained in the 204Co coating above, this coating still contains CeCr₂B₄. The highest hardness of the coating is HV1 204, increasing 12.3% than that of 204Co alloy. The wear resistance is found to be increased about 2 times than that of the base and to be 25% higher than that of the 204Co alloy. The mechanism of forming gradient structure was discussed.

[Key words] rare earth; laser cladding; Co-based alloy; gradient coating

(编辑 何学锋)