

文章编号: 1001-3806(2008)02-0122-03

## 激光熔覆 $TiB_2$ 增强 Co 基合金涂层的组织与性能

龚佑品<sup>1</sup>, 鲁玮瑗<sup>2</sup>, 袁晓敏<sup>1\*</sup>

(1. 安徽工业大学 材料科学与工程学院, 马鞍山 243002; 2. 首都医科大学 继续教育学院, 北京 100036)

**摘要:** 为了研究  $TiB_2$  陶瓷颗粒对激光熔覆 Co 基合金层的组织及滑动磨损性能的影响, 采用 5kW  $CO_2$  连续式激光器在低碳钢表面激光熔覆 Co 基合金层和  $TiB_2/Co$  金属陶瓷复合涂层。结果表明,  $TiB_2/Co$  金属陶瓷复合涂层主要由  $\gamma-C_0$   $Cr_{23}C_6$ ,  $TiB_2$ ,  $TiC$ ,  $Co_3Ti$  等物相组成; Co 基合金涂层的典型显微组织主要由发达的树枝晶 + 枝晶亚共晶组织组成,  $TiB_2/Co$  复合涂层的显微组织主要由“梅花状”枝晶 + 细小共晶组织组成;  $TiB_2/Co$  金属陶瓷复合涂层的显微硬度及室温滑动磨损性能明显优于 Co 基合金涂层。这些结果对激光熔覆金属陶瓷复合涂层相关领域的研究是有帮助的。

**关键词:** 激光技术; 激光熔覆; Co 基合金;  $TiB_2$ ; 显微组织

**中图分类号:** TG156.99      **文献标识码:** A

### Microstructure and properties of $TiB_2$ reinforced Co-based alloy coating by laser cladding

GONG Youpin<sup>1</sup>, LU Weiyuan<sup>2</sup>, YUAN Xiaomin<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China; 2. College of Adult Education Capital University of Medical, Beijing 100036, China)

**Abstract** In order to study the effect of  $TiB_2$  on microstructure and sliding wear resistance of Co-based alloy coating laser clad Co-base alloy and metal-ceramics layers of Co-based  $TiB_2$  was obtained on low carbon steel surface by means of 5kW continuous wave  $CO_2$  laser. The results showed that  $TiB_2/Co$  metal-ceramics composite coating was mainly consisted of  $\gamma-C_0$   $Cr_{23}C_6$ ,  $TiB_2$ ,  $TiC$  and  $Co_3Ti$ ; the Co-based alloy coating was consisted of developed dendrite and hypoeutectic structure. Chunks of grain and fine eutectic structure were observed in the  $TiB_2/Co$  metal-ceramics coating; the microhardness and sliding wear resistance of the  $TiB_2/Co$  metal-ceramics coating were more excellent than that of Co-based alloy coating. These results are expected to provide available reference for further research of laser cladding metal-ceramics.

**Key words** laser technique; laser cladding; Co-based alloy;  $TiB_2$ ; microstructure

## 引 言

陶瓷材料具有高耐酸碱性、高抗氧化性、高硬度、耐磨性好、高抗压强度和低导热系数等特性, 具有一般金属材料难以比拟的性能, 但其脆性一直是其广泛应用的障碍。激光熔覆金属基陶瓷复合涂层可将金属的强韧性、良好的工艺性能与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀、耐高温和抗氧化性有机结合起来, 被认为是最有价值的表面强化技术<sup>[1-4]</sup>。 $TiB_2$  陶瓷具有高熔点 (3225℃)、高杨氏模量、高硬度和良好的高温稳定性, 以及它与金属有很好的相容性, 作为熔覆材料增强相

日益受到人们的重视<sup>[5-7]</sup>。目前国内外对  $TiB_2/$ 金属基复合材料的研究主要集中在烧结成型和原位合成方面, 用激光熔覆技术研究的报道不多, 尤其是关于激光熔覆  $TiB_2/Co$  基合金涂层的组织与性能研究, 尚未见报道。作者采用激光熔覆技术制备 Co 基  $TiB_2$  陶瓷复合涂层, 研究其凝固组织特征和室温干滑动磨损性能, 并对比分析  $TiB_2$  陶瓷相对 Co 基合金涂层组织与性能的影响。

## 1 试验材料与方法

将 Co 基合金 (HMS P2528) 粉末 (粒度为 53 $\mu m$  ~ 150 $\mu m$ ) 与微米  $TiB_2$  陶瓷按质量比例为 10% 进行配置。将配好的复合粉末放入玛瑙碾钵中搅拌均匀, 预制到打磨光滑的基体材料表面上, 形成厚度约为 1.2mm 的粉末层, 然后放入 200℃ 的烘箱中烘干。Co 基合金粉末化学成分见表 1。

作者简介: 龚佑品 (1981-), 男, 硕士研究生, 主要从事材料的激光表面改性研究。

\* 通讯联系人。E-mail: yuan@ahut.edu.cn

收稿日期: 2007-01-29; 收到修改稿日期: 2007-03-28

Table 1 Chemical composition of HMSP2528 powder

element	C	Si	Cr	Fe	Mo	Ni	Co
mass fraction	0.0027	0.009	0.286	0.005	0.054	0.027	Bal

在 TJHL-T5000 型横流  $CO_2$  激光加工成套设备上 进行激光熔覆试验。熔覆工艺: 激光输出 2000W, 扫描速度为 200mm/s, 光斑直径为 5mm, 采用氩气保护熔池。

沿垂直激光扫描方向截取金相试样观察面, 用德国蔡司 Axio phot 2 数码金相显微镜及 JEOL-35C 扫描电镜观察微观组织; 用 Philip-XL-30 扫描电镜自带能谱仪测定微区元素相对含量; 用 XD-3A 型 X 射线衍射仪分析熔覆层相组成。采用国产 HV-1000 型显微硬度计测量涂层的显微硬度, 选用的载荷为 9.8N, 加载时间 10s, 室温滑动磨损试验在 MM-200 型试验机上进行, 试样尺寸为 30.5mm × 6.5mm × 6.5mm, 磨损对磨环为模具钢表面激光熔覆 WC/P/Ni 基涂层。滑动磨损试验参数为: 法向载荷 35kg, 转速 400r/min (相对滑动速率 0.837m/s), 磨损时间 50min, 总滑动行程为 2512m。

## 2 试验结果与分析

图 1 为 Co 基合金层及 10%  $TiB_2/Co$  基合金复合涂层的组织形貌。其中图 1a 和图 1b 分别为两种涂层

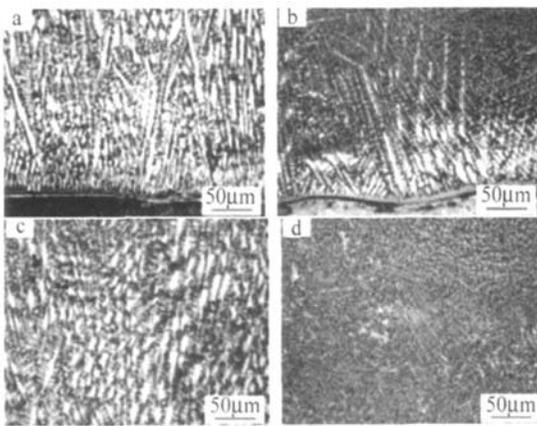


Fig 1 a, c—optical microstructure of the Co-based alloy coating; b, d— $TiB_2/Co$ -based alloy composite coating

结合部组织, 可见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。白亮带组织是平面晶, 其形成原因主要是基体一侧存在很大的正温度梯度, 不存在成分过冷, 涂层结晶时不另外形核, 而是以基体晶粒为核心进行外延平面状生长形成平面晶<sup>[8]</sup>。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。比较两图发现, 图 1a 的组织比较均匀, 而图 1b 的组织

有明显的分层现象。图 1b 在离结合处 50 $\mu$ m 的范围, 树枝晶明显比中部组织粗大, 原因主要是:  $TiB_2$  粉末的密度 (4.5g/cm<sup>3</sup>) 比 Co 基合金粉末 (约 8.9g/cm<sup>3</sup>) 小得多, 在激光熔覆形成熔池时, 难免会造成部分 Co 基合金沉底和  $TiB_2$  上浮, 形成组织分层。

图 1c 和图 1d 分别为两种涂层中部组织。Co 基合金层中部主要由粗大的树枝晶 + 亚共晶组织组成, 组织较粗大。 $TiB_2/Co$  复合涂层中部组织形态主要为“梅花状”, 组织细小致密。这是由于外加高熔点、高硬度的  $TiB_2$  颗粒较多, 其未完全熔化的颗粒在熔池中的密度较大, 涂层结晶时的异质形核质点增多, 促使  $\gamma-Co$  以这些质点形核, 向四周呈放射性生长, 加上此时析出的 TiC 等第 2 相粒子也同时增多, 对树枝晶的生长影响极大, 改变树枝晶的最终形态, 使之演变为“梅花状”的枝晶。X 衍射分析如图 2 所示,  $TiB_2/Co$

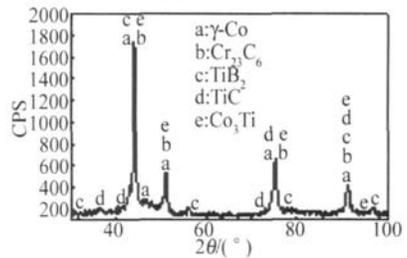


Fig 2 X-ray diffraction pattern of  $TiB_2/Co$ -based alloy composite coating

复合涂层主要由  $\gamma-Co$ ,  $Cr_3C_6$ ,  $TiB_2$ , TiC,  $Co_3Ti$  等物相组成。说明在  $TiB_2/Co$  复合涂层中有未熔的  $TiB_2$  颗粒分布在熔池内, 部分  $TiB_2$  分解出 Ti 和 B 元素, 其中 Ti 是强碳化物形成元素, 在激光熔覆过程中优先与碳元素反应生成 TiC, 而 B 元素大部分固溶到合金层中。

图 3 为  $TiB_2/Co$  复合涂层中部典型组织 SEM 形

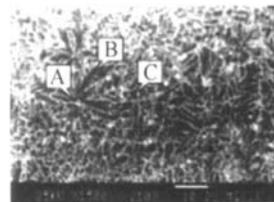


Fig 3 Scanning electron microscope micrograph showing microstructure of  $TiB_2/Co$ -based alloy composite coating

貌, 对其能谱分析 (见表 2) 表明, 梅花状组织的中心 A

Table 2 Energy dispersive X-ray analysis results of marked areas in Fig 3 (mass fraction)

area	C	Si	Mo	Ti	Cr	Fe	Co
A	0.0197	0.0030	0.0158	0.2847	0.2207	0.0879	0.3543
B	0.0050	0.0048	0.0190	0.0415	0.2212	0.1279	0.5494
C	0.0058	0.0040	0.0189	0.0391	0.1521	0.1199	0.6388

富集 Ti 元素, 此处可能包含未分解的  $TiB_2$  颗粒或原位生成的 TiC, 梅花状组织的花瓣 B 主要是 Co 基合金

固溶体,其中固溶有  $C_r Ti Mn Fe$ 等元素。C区的元素相对含量与B区相似,说明也是Co基合金固溶体,由于熔池的对流作用枝晶发生碎化形成。

根据相关的凝固理论<sup>[9,10]</sup>,凝固组织形态一般由溶质的扩散和熔体内的热流决定的。结合前述的结果及分析,  $TiB_2$ 对涂层组织转变的影响机理主要有以下3点:(1)未熔的  $TiB_2$ 颗粒弥散分布在熔体中,成为异质形核的核心,一些“梅花状”组织即是以这些质点为核心生长的;(2)部分  $TiB_2$ 分解出的Ti和B元素会熔化入液体合金层中,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;(3)熔池中未熔  $TiB_2$ 及生成的高熔点高硬度的TiC严重阻碍初生的枝晶生长,造成枝晶碎化,而碎化枝晶尖端通过熔池的对流作用又可以成为凝固的核心。

Co基合金涂层和质量分数为0.1的  $TiB_2+Co$ 基合金复合涂层的显微硬度分布如图4所示,两种涂层

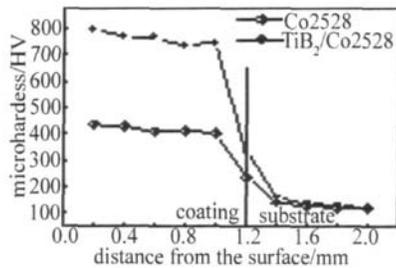


Fig 4 Microhardness profile of the coatings

的硬度分布的走向基本一致,以垂直线为涂层区和基体区的分界线,涂层的显微硬度分两个台阶,左边为涂层熔合区硬度,硬度值较大;右边为基体硬度,硬度值较小。可见,  $TiB_2/Co$ 复合涂层的硬度明显比Co合金层的高。  $TiB_2/Co$ 复合涂层的平均硬度(HV760)比Co基合金涂层的(HV417)约高出45%。图5为Co基

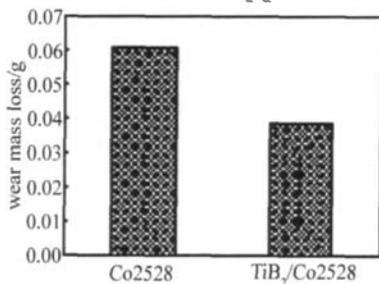


Fig 5 Sliding wear test results of the coatings

合金及  $TiB_2/Co$ 基合金两种涂层的滑动磨损性能比较。  $TiB_2/Co$ 基合金复合涂层的磨损量比Co基合金涂层的小,表明前者的耐磨性能比后者好。分析认为:Co基合金涂层的平均硬度为HV417,比激光熔覆WCp/Ni基涂层对磨环(硬度约为HV850)要低得多,故在滑动磨损过程中,对磨环上的坚硬粗糙的凸点很容易切入Co基合金涂层的软表面,形成微裂纹核,在

进一步的相互摩擦过程中,出现磨损剥落而使磨损失重增加。  $TiB_2/Co$ 基合金复合涂层极好的耐磨性能,主要是由它的显微组织特征及它所含有的相决定的。由于  $TiB_2/Co$ 基合金涂层的组织形态呈“多瓣梅花状”,而且均匀致密,故当涂层在受到外力时,这种多晶粒阵形可以相互协调,来提高变形抗力,阻断裂纹发展,从而提高了熔覆层的耐磨性。另外,由于涂层中含有未分解的  $TiB_2$ 颗粒及生成的TiC硬质相,这些相本身具有良好的抗磨性能,使其耐磨性能进一步提高;复合涂层中还含有  $Co_3Ti$ 这种延展性好的金属间化合物,可以有力地抵抗粘着磨损。

### 3 结 论

(1)在激光功率为2kW,扫描速度为200mm/s光斑直径为5mm的工艺参数下,10%  $TiB_2/Co$ 复合涂层物相主要为 $\gamma-Co, C_{23}Co, TiB_2, TiC, Co_3Ti$ 。(2)Co基合金涂层的显微组织主要由发达的树枝晶+枝晶亚共晶组织组成,10%  $TiB_2/Co$ 复合涂层的显微组织主要由“梅花状”枝晶+共晶组织组成。(3)  $TiB_2/Co$ 金属陶瓷复合涂层的平均硬度为HV760比Co基合金涂层的(HV417)约高出45%。  $TiB_2/Co$ 金属陶瓷复合涂层具有比Co基合金涂层更优越的室温滑动磨损性能。

### 参 考 文 献

- [1] ZHAO Y F, CHEN Ch Zh Mechanism of the deformation and preventive measures of the cracks in metal ceramics cladding layer [J]. Laser Technology, 2006, 30(1): 16-19 (in Chinese).
- [2] YAKOVLEV A, BERTRAND P, SMUROV I Laser cladding of wear resistant metal matrix composite coatings [J]. Thin Solid Films 2004, 453-454: 133-138
- [3] MAN H C, YANG Y Q, LEE W B. Laser induced reaction synthesis of TiC+WC reinforced metal matrix composites coatings on Al 6061 [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 185(1): 74-80.
- [4] CADENAS M, V IJANDE R, MONTES H J *et al* Wear behavior of laser added and plasma sprayed WC-Co coatings [J]. Wear 1997, 212(2): 244-253.
- [5] KOOI B J, PEI Y T, deHOSSON JTH M. The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating [J]. Acta Materialia 2003, 51(3): 831-845
- [6] WONG M S, LEE Y C. Deposition and characterization of Ti-B-N monolithic and multilayer coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120-121: 194-199
- [7] LU Sh, ZHANG W P. Microstructure of particle reinforced Ni based alloy composite coating by laser cladding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(2): 13-16 (in Chinese).
- [8] SIS H, YUAN X M, HE Y Zh *et al* Microstructures and Properties of laser clad Ni based metal ceramics layers [J]. Chinese Journal of Lasers 2002, 29(8): 759-762 (in Chinese).
- [9] KURZ W, FISHER J Fundamentals of solidification [M]. Aedermanns Switzerland Translations Technical Publications 1989, 20-21
- [10] GRANASY L, PUSZTAL T, WARRED JA, *et al* A general mechanism of polycrystalline growth [J]. Nature Materials 2004, 3(9): 645-650