

铜结晶器激光熔覆铁钴梯度层组织及性能研究

王志浩, 苏科勇, 杜学山, 孙玉福

(郑州大学材料科学与工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 为了提高铜合金表面的耐磨性能, 通过激光熔覆技术在铜合金 (Cu-Cr-Zr) 表面制备铁钴梯度涂层, 利用SEM、EDS、XRD、磨损试验机对熔覆层的显微形貌、物相组成、显微硬度和耐磨性能进行分析。结果表明, 梯度熔覆层组织致密, 无气孔裂纹等缺陷, 工作层物相由 γ -Co (面心立方) 固溶体、 $\text{Cr}_4\text{Ni}_{15}\text{W}$ 、 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 、 CoC_x 和 Cr_{23}C_6 等组成, 显微硬度呈现梯度式变化, 钴基熔覆层平均显微硬度 $\text{HV}_{0.2}$ 417.3, 较铜基体提高约3.76倍, 耐磨性同显微硬度呈现正比例关系, 粘着磨损大量减少, 只有少量的微观切削, 磨粒磨损减弱, 熔覆层呈现较好的耐磨性。

关键词: 铜结晶器; 激光熔覆; 梯度涂层; 显微硬度; 耐磨性能

结晶器作为连铸生产设备中的重要部件, 起到促进钢液凝固的作用, 其中铜合金因其良好的导热性能而被广泛应用于结晶器板的生产, 但实际生产中钢坯长时间在高温作用下, 使得铜结晶器极易受到磨损^[1], 因此提高铜结晶器表面性能十分重要。目前, 铜结晶器的表面改性方法主要有渗透、喷涂和电镀等^[2-4]。近年来, 激光熔覆技术因其独特的优势备受关注, 激光熔覆具有稀释率低、涂层与基体之间冶金结合和熔覆层组织细密的特点, 受基体材料的成分影响较少, 从而显著改善材料表面硬度、耐磨性和耐蚀性等^[5-7]。

钴基熔覆层在高温工况下具有优异的耐磨性能^[8-9], 但考虑到铜合金物理化学特性, 利用激光在铜基体表面制备高性能钴基熔覆层有一定的难度, 铜合金具有较高的热导率且对激光的反射率很大, 直接熔覆难以保证熔覆层的成形质量^[10]。同时由于铜基体与钴基熔覆层在力学性能和物理特性上存在较大差异, 致使熔覆层裂纹敏感性提高, 难以形成无缺陷冶金结合。梯度熔覆层的制备能够缓解熔覆层中应力, 降低裂纹敏感性^[11-13]。目前, 铜材表面制备梯度熔覆层时, 大部分学者选择镍基金属作为过渡层材料^[14], 其生产成本较高, 铁基金属粉末由于价格相对低廉而被广泛应用, 但在铜合金表面激光熔覆中鲜有作为过渡层出现, 因此本课题选用铁基金属过渡层, 在保证过渡层的硬度、韧性、润湿性的前提下, 制备钴基熔覆层作为工作层, 降低生产成本, 为铜结晶器的表面改性技术提供思路与拓展。

1 试验材料与方法

采用结晶器铜板 (Cu-Cr-Zr) 作为基底, 尺寸为100 mm × 40 mm × 15 mm。过渡层及工作层合金粉末尺寸为100~270目, 其化学成分见表1。

在进行激光熔覆之前, 首先对基底物进行喷砂清洗, 去除表面氧化物, 然后用

表1 合金粉末成分及含量
Table 1 Chemical compositions of alloys

项目	Fe	C	B	Si	W	Ni	Cr	Mo	Co
铁基	余量	1.8	0	1.1	0	4.5	17.6	2.2	0
钴基	6.5	1.9	0.6	1.0	7.7	27.5	21.8	0	余量

作者简介:

王志浩 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为铸造合金。E-mail: 904145055@qq.com

通讯作者:

孙玉福 (1958-), 男, 教授, 硕士生导师。电话: 13703997985, E-mail: yufusun@zzu.edu.cn

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2022)

10-1216-06

收稿日期:

2022-02-18 收到初稿,

2022-05-03 收到修订稿。

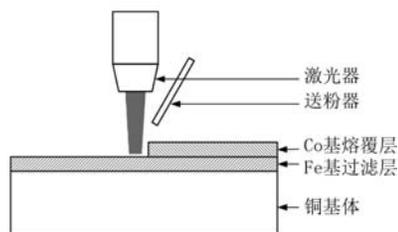
无水乙醇冲洗,同时将合金粉末放入保温箱内加热干燥2 h,温度设定150 ℃。采用XL-800型Nd:YAG固体脉冲激光熔覆设备,其波长为1 064 nm,最大输出功率800 W,采用旁轴同步送粉法制备激光覆层,实验装置与熔覆过程如图1所示,梯度层制备工艺参数见表2。

选用DPT-5着色渗透探伤剂观察熔覆层表面裂纹、气孔情况。切取若干10 mm × 10 mm × 10 mm试样,打磨、抛光,选用王水进行腐蚀。使用DM4000M型莱卡

显微镜对熔覆层横截面形貌与组织进行观察,采用扫描电镜及其附带的EDS对其显微组织、结合处等进行进一步的观察与测定,采用XRD对其物相进行分析。采用HXD-1000TMSC/LCD型数字式显微硬度计测量铜基体和梯度熔覆层的显微硬度,施加载荷1.96 N,保荷时间15 s,从铜基体到钴基工作层,测量间隔150 μm,在每个深度进行了5次重复测量,并计算平均硬度值作为最终结果。



(a) 实验装置



(b) 熔覆过程

图1 实验装置与熔覆过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup and cladding process

表2 熔覆层制备工艺参数

Table 2 Technological parameters of laser cladding

熔覆层	电流强度/A	脉冲宽度/ms	脉冲频率/Hz	扫描速度/(mm·min ⁻¹)	送粉速率/(g·min ⁻¹)	光斑直径/mm
铁基	260	2.6	22	350	7.5	1.5
钴基	240	2.6	22	350	10.5	1.5

在室温未润滑条件下采用ML-100磨损试验机进行磨损试验,样品的尺寸为 $\Phi 6$ mm × 15 mm;磨损试验开始前,用240目刚玉砂纸对样品表面进行预磨处理,使样品表面光滑,然后超声清洗并吹干;试验过程中,采用240目刚玉砂纸为磨损介质。试验机转速60 rpm,磨损距离为420 m,试验荷载为1.0 N,样品磨削前后的重量精确到0.000 1 g,通过3次重复实验计算涂层和基体的平均重量损失,并利用扫描电镜观察磨损后形貌。

2 试验结果及分析

2.1 熔覆层宏观形貌

熔覆层无损探伤形貌如图2,如图所示钴基熔覆层无气孔、裂纹等缺陷。图3为梯度熔覆层横截面形貌,由图可知,熔覆层致密,无气孔与裂纹,成形质量好无缺陷且界面结合致密,其中钴基工作层与铁基过渡层厚度约为0.6 mm和0.7 mm。

2.2 显微组织分析

图4为钴基熔覆层横截面显微组织,观察到钴基熔



图2 钴基熔覆层表面无损探伤

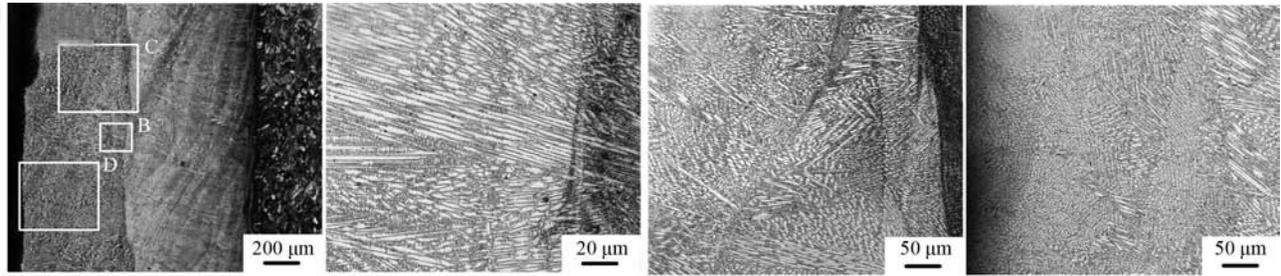
Fig. 2 Surface non-destructive inspection of Co-based cladding layer



图3 梯度熔覆层横截面形貌

Fig. 3 Cross-sectional morphology of gradient layer

覆层成形质量好,横截面形貌清晰明亮、无黑点附着(图4a)。图4b为钴基熔覆层与铁基过渡层结合界



(a) 横截面整体形貌

(b) 结合界面

(c) 中、下部组织

(d) 中、上部组织

图4 钴基熔覆层显微组织

Fig. 4 Microstructure of Co-based cladding layer

面处的微观形貌，在制备钴基熔覆层时，铁基过渡层上部区域的组织会重新熔化，其中一些枝晶因未完全融化而被保留下来，在熔池凝固时，小的枝晶成为结晶核心并长大，稍大的枝晶以连续外延的方式向熔池内部生长成大的枝晶。铁基过渡层与钴基熔覆层在结合界面处的枝晶组织联生长保证了两者之间的结合强度。

图4c为钴基熔覆层中、下部的组织形貌，其中包含了两道搭接处的组织形貌。铁基过渡层与钴基熔覆层的结合界面到钴基熔覆层中部的枝晶组织组成为胞状晶、胞状枝晶和少许树枝晶，其中胞状枝晶分布较为广泛。在两道搭接处，胞状枝晶垂直于搭接界面向熔池内部生长，胞状枝晶周围分布着无方向性的树枝晶。图4d为钴基熔覆层中、上部组织形貌。从钴基熔覆层中部到表层，胞状枝晶逐渐减少，细小且无明显方向性的树枝晶和等轴晶增多并成为主要组织，即使在钴基熔覆层上部也可能存在胞状枝晶，但数量很少。

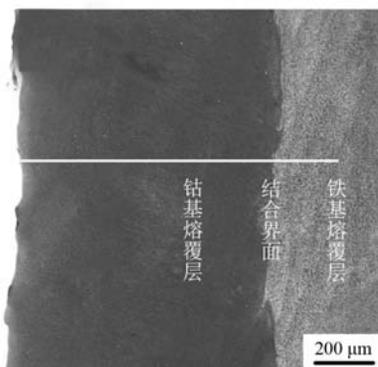
由图4可知，熔覆层的组织并非完全按照理论模型从熔池底部开始依次生长平面晶、胞状晶、胞状枝晶、细小且无方向性的树枝晶和等轴晶，这是因为液态熔池的凝固是一个非常复杂的过程，受到多种因素的影响。在实际的凝固过程中，熔池中因温度分布不

均匀致使表面各处张力不相同而产生的搅拌力、因激光能量的冲击而产生的强烈紊流造成熔池内部传热方向多且不均匀，因而熔池内同时存在多种晶体生长方式。

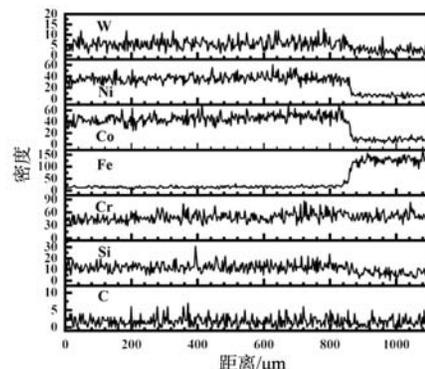
2.3 成分分析

图5为梯度熔覆层的线扫描成分分析结果，线扫描位置为从钴基熔覆层表层到铁基过渡层中上部。由图可知，从钴基熔覆层表层到铁基过渡层，Co、Ni元素的含量在钴基熔覆层中先平缓的增加，其次在靠近结合界面处小幅度降低，然后在结合界面大幅度下降，最后在铁基过渡层中维持在某一含量两侧小幅波动。熔覆层表层受激光能量辐照时间长，接受热量最多，合金元素烧损最为严重，因此钴基熔覆层表层的Co、Ni元素含量低于钴基熔覆层中部。同时由于过渡层对钴基熔覆层的稀释作用，Co、Ni元素的含量在钴基熔覆层靠近结合界面处小幅度降低。

由图5b可知，Cr、W、Si元素的含量先缓慢增加，再平缓降低，最后趋近稳定波动。由于含量较低的缘故，经过元素的扩散和铁基过渡层的稀释作用后，其含量在结合界面两侧的变化幅度较为缓和；由于铁基过渡层中Fe元素含量比钴基熔覆层高，所以Fe元素的含量在钴基熔覆层靠近结合界面处先缓慢增加，然后在结合界面处大幅度提高，最后在铁基过渡层中保持



(a) 显微形貌



(b) 元素分析

图5 梯度熔覆层线扫描成分分析

Fig. 5 Line scanning analysis of gradient cladding layer

小幅度波动；从钴基熔覆层表层到铁基过渡层中，C元素含量没有明显的升高或降低。合金元素的含量在个别区域出现较大幅度的变化是元素的偏聚现象导致的。

图6为钴基熔覆层中不同形态的组织点扫描成分分析及面扫描成分分析结果。由图6b、c可知，钴基熔覆层的枝晶组织（图6a中A点）中富Co、Ni元素，而共

晶组织（图6a中B点）中富C、Cr、W元素，其中Cr元素的含量在枝晶组织和共晶组织间的差别最大。图6d为面扫描成分分析结果，与原始合金粉末的成分含量对比存在差别，其原因是熔覆层中的合金元素存在烧损、扩散，造成各元素含量所占比例发生变化。

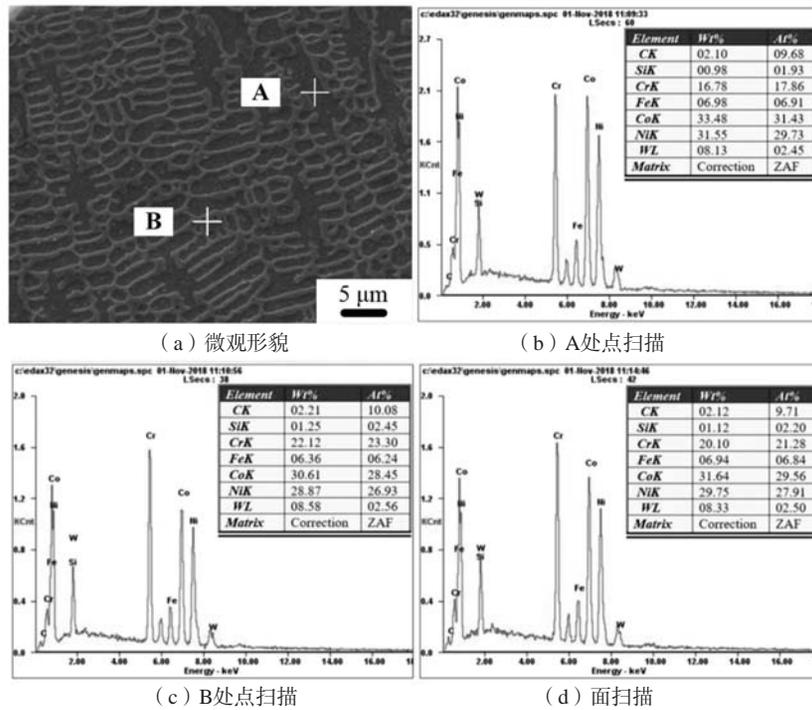


图6 钴基熔覆层微观形貌及成分分析

Fig. 6 SEM and EDS spectra of Co-based cladding layer

2.4 物相分析

图7为钴基熔覆层的XRD图谱。由图7可知，钴基熔覆层的物相包括： γ -Co（面心立方）固溶体、 $Cr_4Ni_{15}W$ 、 $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ 、 CoC_x 以及碳化物 $Cr_{23}C_6$ 等。 γ -Co相的存在有利于提高熔覆层的耐高温和耐腐蚀性能，而碳化物的存在对于提高熔覆层的硬度和耐磨性

能具有重要的作用。

2.5 显微硬度及耐磨性分析

图8为梯度熔覆层横截面显微硬度分布曲线图。由图8可知，从铜基体到钴基熔覆层，显微硬度呈台阶式提高，缓和了梯度熔覆层内的应力集中。钴基熔覆层

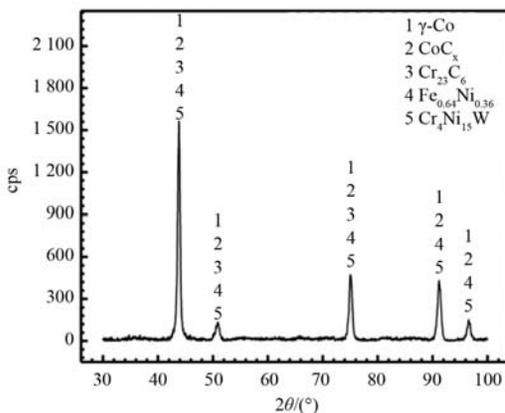


图7 钴基熔覆层XRD图谱

Fig. 7 XRD pattern of Co-based cladding layer

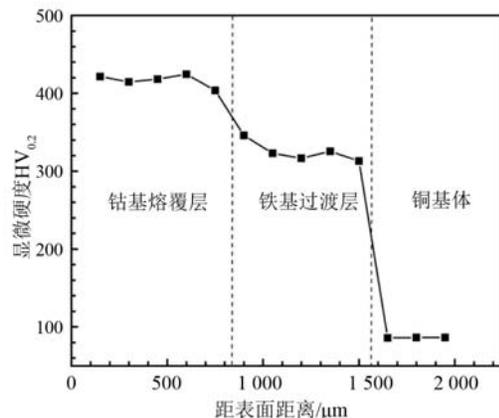


图8 梯度熔覆层显微硬度曲线

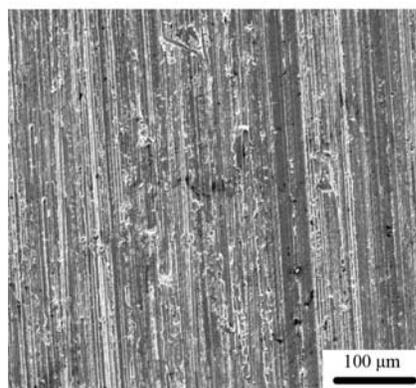
Fig. 8 Microhardness curve of the gradient layers

的平均显微硬度分别为 $HV_{0.2}$ 417.3, 铁基过渡层的平均显微硬度为 $HV_{0.2}$ 302.5, 较铜基体(平均显微硬度 $HV_{0.2}$ 87.5)分别提高了约3.76、2.46倍。

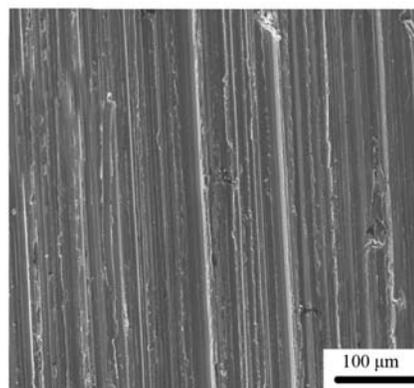
虽然钴基熔覆层表面的元素烧损较中部严重,但是熔覆层上部晶粒细小,细晶强化作用明显,使熔覆层表层的硬度保持在较高的状态。钴基熔覆层具有较高硬度的原因主要有^[4, 15]:激光熔覆的快速凝固特点促使熔覆层中晶粒细化,起到细晶强化的作用;熔池的快速凝固导致Cr、W元素在金属粘结相中的固溶度超过平衡浓度,起到固溶强化的作用;熔池凝固过程中生成的高硬度碳化物分布在熔覆层中,起到弥散强化的作用。

对钴基熔覆层进行耐磨性能试验,其结果如表3和图9所示。钴基熔覆层的平均磨损失重量为0.030 3 g,是铜基体的27.30%,耐磨性能较铜基体均有很大的提高。由于激光熔覆工艺下获得的熔覆层晶粒组织细小以及生成的碳化物弥散分布,使得熔覆层具有较好的耐磨性能。

图10为钴基熔覆层和铜基体的表面磨损形貌。铜基体的硬度较低,在磨料磨损试验中形成的犁沟不



(a) 铜基体



(b) 钴基工作层

图10 磨损后形貌

Fig. 10 Morphology after wear

仅深且宽,同时伴随着严重的微观切削,金属磨损量较大,磨损类型为粘着磨损与磨粒磨损,如图10a所示。钴基熔覆层硬度高,抗变形能力强,磨损时压入较浅,并且由于碳化物的形成,有效地削弱了磨粒的微观切削作用,在磨损过程中形成保护作用,使得表面犁沟大量减少,且较铜基体磨损变浅变窄,磨损形貌中粘着磨损大量减少,只有少量的微观切削,很大程度上降低了磨损量,具有较好的耐磨性,如图10b所示。

3 结论

(1) 以铁基熔覆层为过渡层,在其上制备钴基熔覆层,与铁基过渡层形成了良好的结合,组织致密

表3 铜基体及熔覆层磨损失重分析表
Table 3 Wear amount table of copper substrate and cladding layers

磨损试样	磨损失重1/g	磨损失重2/g	磨损失重3/g	平均磨损失重/g
铜基体	0.109	0.112	0.112	0.111 0
钴基熔覆层	0.031	0.028	0.032	0.030 3

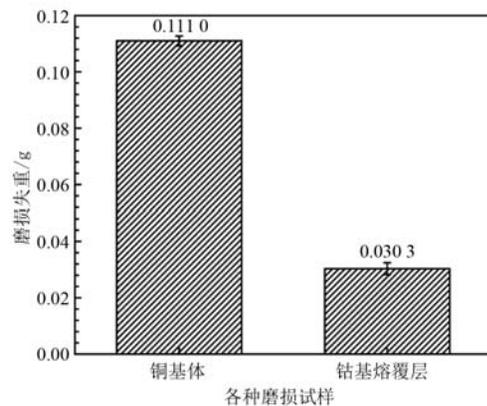


图9 铜基体及熔覆层磨损失重柱状图

Fig. 9 Average wear amount of copper substrate and Fe-Co gradient layer

无裂纹和气孔缺陷,熔池内同时存在多种晶体生长方式,铁基过渡层与钴基熔覆层在结合界面处的枝晶组织联生生长保证了两者之间的结合强度。

(2) 钴基熔覆层表面存在元素烧损现象,含量较高的Co、Ni、Fe元素在两层熔覆层的结合界面处含量变化较大,而存在较少的元素Cr、W、Si元素在两层熔覆层的结合界面处含量变化较为平缓。

(3) 钴基熔覆层物相由 γ -Co(面心立方)固体、 $Cr_4Ni_{15}W$ 、 $Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ 、 CoC_x 和 $Cr_{23}C_6$ 等组成。

(4) 梯度熔覆层的形成使得显微硬度呈现梯度式升高,钴基熔覆层平均显微硬度 $HV_{0.2}$ 417.3,较铜基体提高约3.76倍,显微硬度与耐磨性呈现正比例关系,显微硬度越大,耐磨性能也更优异。

参考文献:

- [1] 吕春雷, 夏鹏, 高茜, 等. 连铸结晶器铜板表面镀层失效分析 [J]. 复旦学报 (自然科学版), 2016, 55 (2): 199-204.
- [2] 刘芳, 刘常升, 陶兴启, 等. 结晶器铜板表面处理的研究进展 [J]. 表面技术, 2006 (3): 1-3, 16.
- [3] 高森, 贾治国, 邓琦林. 结晶器铜板激光熔覆表面强化技术研究及与电镀强化技术的比较 [J]. 电加工与模具, 2013 (1): 31-36.
- [4] 刘升. 板坯结晶器铜板材质及镀层的优化与应用 [J]. 铸造设备研究, 2004 (4): 28-30.
- [5] 程虎, 方志刚, 戴晟, 等. 激光熔覆涂层的研究进展 [J]. 材料保护, 2011, 44 (5): 49-52, 84.
- [6] 王志明, 郭建永, 王卓, 等. 激光熔覆涂层摩擦磨损性能的研究进展 [J]. 材料保护, 2019, 52 (10): 127-133.
- [7] 苏科勇, 张明, 王文慧, 等. 真空熔覆WC颗粒增强镍基合金涂层的组织与性能 [J]. 材料保护, 2018, 51 (11): 80-83.
- [8] GUO H M, WANG Q, WANG W J, et al. Investigation on wear and damage performance of laser cladding Co-based alloy on single wheel or rail material [J]. Wear, 2015 (328-329): 329-337.
- [9] 赵坚, 陈小明, 刘伟, 等. 激光熔覆Fe基/Ni基/Co基合金修复层的微观结构及抗磨损性能 [J]. 材料保护, 2018, 51 (4): 16-19.
- [10] LEE C, PARK H, YOO J, et al. Residual stress and crack initiation in laser clad composite layer with Co-based alloy and WC + NiCr [J]. Appl Surf. Sci., 2015 (345): 286-294.
- [11] LUO K Y, XU X, ZHAO Z, et al. Microstructural evolution and characteristics of bonding zone in multilayer laser cladding of Fe-based coating [J]. J. Mater. Process. Technol., 2019 (263): 50-58.
- [12] 徐国建, 殷德洋, 杭争翔, 等. 激光熔覆钴基合金与碳化钨的功能梯度层 [J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49 (6): 136-142.
- [13] ZHOU S, LEI J, XIONG Z, et al. Synthesis of Fe/Cu-Cup/Fe duplex composite coatings by laser cladding [J]. Mater. Des., 2016 (97): 431-436.
- [14] LIU F, LIU C, CHEN S, et al. Laser cladding Ni-Co duplex coating on copper substrate [J]. Optics & Lasers in Engineering, 2010 (48): 792-799.
- [15] 黄凤晓. 激光熔覆和熔覆成形镍基合金的组织与性能研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2011.

Study on the Structure and Property of Laser Cladding Fe-Co Gradient Layer on Copper Crystallizer

WANG Zhi-hao, SU Ke-yong, DU Xue-shan, SUN Yu-fu

(School of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract:

In order to improve the surface wear resistance of the copper alloys, we prepared gradient coating on the surface of copper alloy (Cu-Cr-Zr) by laser cladding, and the microstructure, phase constituents, microhardness and wear resistance of the laser cladding layer were analyzed by SEM, EDS, XRD and wear testing. The experimental results indicated that the gradient cladding layer was dense and no cracks and porosity were obtained. The phase constituents of the Co-based cladding layer was γ -Co, $\text{Cr}_4\text{Ni}_{15}\text{W}$, $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$, CoC_x 和 Cr_{23}C_6 . The microhardness shows a gradient change and the average microhardness of the Co-based cladding layer is $\text{HV}_{0.2}$ 417.3, which is about 3.76 times higher than that of the copper substrate. The wear resistance is proportional to the microhardness. The Co-based cladding layer shows good wear resistance with a small amount of micro-cutting. Compared with copper alloys, the adhesive wear is greatly reduced, and the abrasive wear is weakened.

Key words:

copper crystallizer; laser cladding; gradient layer; microhardness; wear resistance
