

结晶器用铜合金表面激光熔覆 Ni 基涂层研究

徐祥留¹, 陈小红¹, 李伟^{2,3}, 周洪雷¹, 刘平¹, 赵伟¹

(1. 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093; 2. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900;

3. 汽车钢开发与应用技术国家重点实验室, 上海 201900)

摘要: 采用 IPG-YLS-5000 光纤激光器在 Cu-Cr-Zr 合金表面制备了 Ni60+WC 合金熔覆层。利用扫描电子显微镜、X 射线衍射仪等分析手段对熔覆层的微观组织、界面成分、物相组成、硬度及耐磨性进行表征和测试, 得到了工艺参数对稀释率的影响规律。结果显示, 提高激光功率和激光扫描速率均可以增加稀释率。当 WC 含量较少时, WC 颗粒全部溶解; 当 WC 含量较多时, 存在未溶解的 WC 颗粒相。随着 WC 含量的增加, 熔覆层组织先粗化后细化, 枝晶间分布有颗粒相。熔覆层的硬度和耐磨性远高于基体, 并随着 WC 含量的增加而增加, 熔覆层的硬度最高可达 1 000 HV。随着 WC 含量的增加, 熔覆层的磨损失重逐渐变小, 与铜合金相比, 当 WC 的含量达到 20% 时, 磨损失重仅为 1.1 g。

关键词: 激光熔覆; 铜合金; 稀释率; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG 174.4 **文献标志码:** A

Study on the Laser Cladded Ni-based Coating on the Surface of Copper Alloy for Mold

XU Xiangliu¹, CHEN Xiaohong¹, LI Wei^{2,3}, ZHOU Honglei¹, LIU Ping¹, ZHAO Wei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

2. Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China; 3. State Key Laboratory for Development and Application Technology of Automotive Steels, Shanghai 201900, China)

Abstract: The Ni60+WC alloy cladding layer was prepared on the surface of Cu-Cr-Zr alloy by IPG-YLS-5000 fiber laser. The influence of process parameters on the dilution rate was obtained by characterizing and testing the microstructure, interfacial composition, phase composition, hardness and wear resistance of the cladding layer via SEM and XRD. The results show that raising either the laser power or laser scanning rate can promote the dilution rate. When the WC content is low, all WC particles can dissolve. When the WC content is high, there are undissolved WC particles. With the increase of WC content, the microstructure of the cladding layer become coarsened at first and then is refined, and granular phases are distributed between dendrites. The hardness and wear resistance of the

收稿日期: 2018-04-10

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2017YFB0306405)

第一作者: 徐祥留 (1993-), 男, 硕士研究生。研究方向: 功能铜合金开发及医用冠脉支架材料研究。E-mail: xiangliu930318@163.com

通信作者: 陈小红 (1974-), 女, 高级实验师。研究方向: 功能铜合金研究。E-mail: cxh992@163.com

cladding layer are much higher than those of matrix, and increase with the increase of WC content. The hardness of the cladding layer can be up to 1000 HV, the wear weight loss of cladding layer decreases gradually with the increase of WC content, compared with copper alloy the wear weight loss is only 1.1 g when WC content reaches 20%.

Keywords: *laser cladding; copper alloy; dilution rate; hardness; wear resistance*

结晶器铜板长时间经受钢水冲刷，必须具有很高的耐摩擦磨损、耐腐蚀性能，利用表面改性技术可以使铜合金的使用寿命大大提高^[1-4]。激光熔覆技术因其具备可与基体形成良好的冶金结合、可根据需要对熔覆层厚度进行精确控制、可对工件进行选区处理等优点，而成为一种理想的表面改性技术^[5-8]。由于铜对激光有较高的反射率和热导率，使激光熔覆层在铜的表面很难制备，因此对铜合金激光熔覆方面的研究较少^[9]。

Ni 基自熔性合金粉末是激光熔覆最常用的材料之一，它具有很高的硬度和耐磨性^[10]。Ni 和 Cu 均为面心立方结构，而且两种材料具有相近的熔点、密度和线膨胀系数，选其作为铜合金表面激光熔覆层材料可以很好地保证涂层与基体之间的结合质量^[1]。WC 陶瓷颗粒是具有密排六方结构的晶体，经常作为激光熔覆粉末中的添加物使用^[11-12]。臧春城等^[13]采用 IPG-YLS-3000 高功率光纤激光器在 20Cr 基体上制备了 Ni60+35WC-Ni 激光熔覆层，此涂层的最高硬度可达 1 761 HV，明显高于 Ni60 涂层硬度，约为基体硬度的 3 倍，涂层中含有 WC 和 Cr₇C₃ 等硬质相，使熔覆层的耐磨性显著提高。刘芳等^[14]使用 Nd: YAG 脉冲激光器在铜合金表面制备了 W₂C 原位增强 Ni 基合金复合熔覆层，涂层组织均匀致密，没有气孔、裂纹等缺陷的存在，显微硬度可达 838 HV，是铜合金基体的 5 倍。

Cu-Cr-Zr 系合金具有优良的综合力学性能和物理性能，具有较高的强度、塑韧性和导电性，是连铸结晶器常用的基体材料，但是其表面硬度和耐磨性在恶劣的工作环境中遭受极大挑战，很难满足要求。WC 陶瓷颗粒经济性好，具有非常高的硬度、热膨胀系数小、与金属 Ni 之间有良好的润湿性^[15]，而且 WC 在 Ni 基合金中具有一定的固溶度，W，C 元素均可以固溶到熔覆层组织中形成固溶体，还能促进细晶强化和弥散强化的产生^[16]。本文选择 Cu-Cr-Zr 三元合金作为激光熔覆的基体

材料，在其表面制备 Ni60+WC 激光熔覆层，以期提高其硬度和耐磨性。

1 试验材料和方法

基体材料 Cu-Cr-Zr 合金中 Cr，Zr，Cu 的质量分数分别为 0.80%，0.15%，99.05%，Cu 板尺寸为 40 mm×30 mm×10 mm，基体表面用 400 目砂纸打磨以去除表面氧化层及其他污染物，放入丙酮中进行超声清洗，对表面进行脱脂以增强粉末与基体的润湿性。选用的 Ni60 合金粉末粒度为 200~300 目，熔点为 950~1 050 ℃，各组分的质量分数为：C，0.5%~1.0%；Cr，14.0%~19.0%；Si，3.5%~5.0%；B，3.0%~4.5%；Fe，7.0%~9.5%；其余为 Ni。所加 WC 颗粒占合金体系的质量分数分别为 5%，10%，15%，20%。将混合粉末置于行星式球磨机中球磨 8 h 混合均匀，球料的质量分数比为 10:1，球磨完成后用真空干燥箱烘干。用粘结剂（乙酸纤维素与二丙酮醇）将混合粉末调匀，涂覆于经预处理后的铜板上，粉末厚度约为 1 mm，自然烘干。热源选择 IPG-YLS-5000 掺镱多模光纤激光器。

利用扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）对熔覆层的显微组织进行观察，并用其自身附带的能谱仪（energy disperse spectroscopy，EDS）对样品界面处成分进行分析。利用 X 射线衍射仪（X-ray diffractometer，XRD）对激光熔覆层进行物相分析，仪器最大输出功率为 3 kW，可读最小步长为 0.000 1°，角度重现性为 0.000 1°。本次试验条件为：Cu Kα 靶，电压 20 kV，扫描速度 5(°)/min，扫描范围 20°~100°。利用维氏硬度计对合金层进行硬度测试，测试点从距离熔覆层表面 0.05 mm 处沿最大熔深方向开始，每隔 100 um 选 1 个测试点，终点延伸至基体区域。加载载荷为 5 N，加载持续时间为 15 s。采用 HSR-2M 往复摩擦磨损试验机对各成分熔覆层的摩擦磨损性能进行测试，压头 GCr15 钢球的直径为

3 mm, 单向行程长度为 5 mm, 加载载荷为 50 N, 磨损时长为 10 min。

2 结果与讨论

2.1 工艺参数对熔覆层稀释率的影响

图 1 为扫描速率 v_s 和激光功率 P 对 Ni60 合金熔覆层稀释率 η 的影响曲线。由图 1(a)可知, 在其他参数一定的情况下, 稀释率会随着激光扫描速率的增加而逐渐变小, 这是因为激光束的扫描速率越快, 热源对熔池的作用时间越短, 基材的熔化量越少, 稀释率越小; 反之, 扫描速率越慢, 热源作用时间越长, 稀释率越大。由如图 1(b)可知, 随着激光功率的增大, 熔覆层的稀释率逐渐变大, 这是由于在激光扫描速率一定的条件下, 随着激光功率变大, 熔覆层单位面积的能量密度变高, 稀释率随之增加。国内外有关激光熔覆的研究表明, 稀释率控制在 8%~15% 最为合适^[17]。由图 1 分析可知, 当扫描速率为 0.014~0.016 m/s, 激光功率为 3 800~4 000 W 时, 熔覆层能够保持适当的稀释率, 从而保证熔覆层的质量。

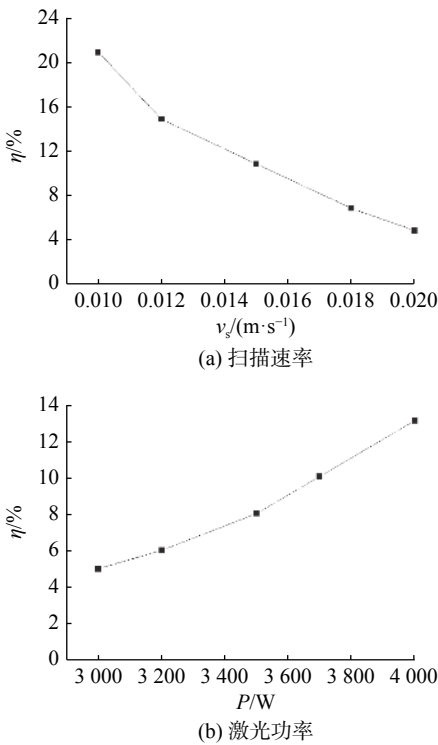


图 1 工艺参数对稀释率的影响

Fig.1 Effect of process parameters on dilution rate

2.2 熔覆层界面两侧成分分析

图 2 为 Ni60 合金熔覆层界面处线扫描图片和

元素扩散曲线。由图 2(a)可知, 熔覆层与基体界面处为一条白色光亮带, 此为凝固初期由于温度梯度过大而凝固速度过小形成的平面晶, 说明基体与熔覆层间形成了良好的冶金结合。由图 2(b)可知, 在铜合金基体一侧检测出了 Ni 和 Cr, 在熔覆层一侧有 Cu 的存在, 这说明在激光熔覆过程中铜合金基体和熔覆层之间存在元素的相互扩散和渗透。熔覆层中的 Cu 及铜合金基体中的 Ni 和 Cr 离界面越远, 含量越少, 说明界面的存在阻止了基体与熔覆层之间进一步的元素扩散, 从而保证了样品的稀释率维持在合适的范围内, 使熔覆层具有较高的结合强度和良好的性能。

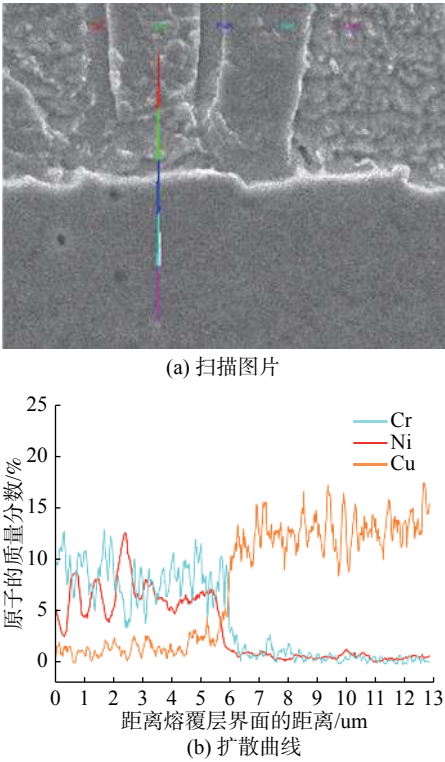


图 2 Ni60 合金熔覆层界面线扫描图片和元素扩散曲线

Fig.2 Line scanning image and element diffusion curves of the Ni60 alloy cladding layer interface

2.3 熔覆层的物相分析

图 3 为 Ni60+5%WC 和 Ni60+15%WC 熔覆层的 X 射线衍射图谱, 其中 I 为衍射峰强度。从图 3(a)可以看出, Ni60+5%熔覆层中含有 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , CrB , NiSi_3 , $\gamma(\text{Ni}, \text{Fe})$, Ni_3W 和 W_2C 相。可由此判断, 熔池凝固过程中, Ni 主要与 Fe 结合形成固溶体, 部分可以与 Si 结合形成 NiSi_3 ; Cr 更多与 C 发生反应, 以碳化物的形式存在。熔覆层中没有 WC 相出现, 这是因为在激光熔覆过程中温度极高, 少量的 WC 颗粒完全熔化后生成 Ni_3W

和 W_2C 两种新相。由图 3(b)可知, 当 WC 的质量分数为 15% 时, 熔覆层中存在单独的 WC 相, 说明当 WC 含量较高时不能完全熔化, 已熔化的

WC 则与其他元素反应生成 Ni_2W_4C 和 W_2C 相, 其余物相与 WC 质量分数为 5% 时相比变化并不大。

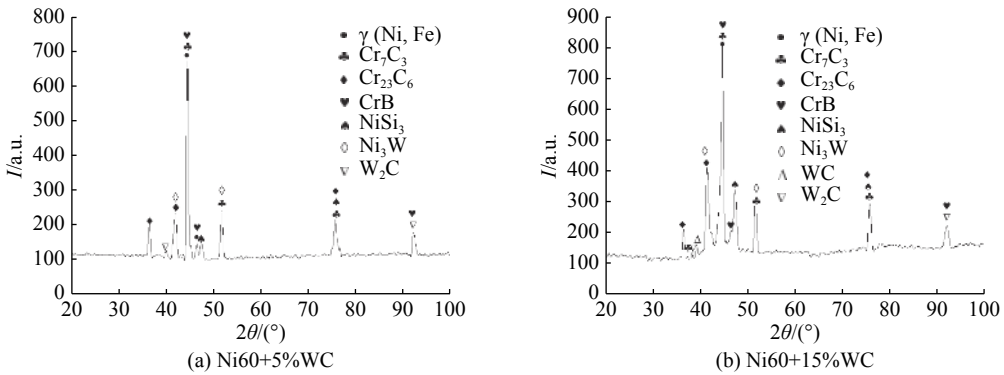


图 3 熔覆层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of the cladding layers

2.4 熔覆层的显微组织分析

图 4 为不同 WC 含量下各熔覆层的组织形貌的 SEM 图, 从图中可以看出, 各熔覆层组织均为呈一定方向性生长的枝晶。由图 4(a)可知, Ni60 未添加 WC 时, 熔覆层组织主要由细小的枝晶和等轴晶组成。当熔覆层中 WC 的质量分数为 5% 时, 如图 5(b)所示, 晶粒明显变大, 粗大的树枝晶均匀地分布于涂层中。WC 的质量分数增加至 10% 时, 如图 5(c)所示, 熔覆层组织进一步粗

化, 枝晶组织更加明显。这是因为 WC 对激光具有较高的吸收率, 当熔覆层中含有较少的 WC 时, 相同热源参数下, 会使熔池温度升高, 熔覆层中晶粒的长大倾向变大, 因此随着 WC 含量的增加, 晶粒有长大的趋势。然而, 由图 5(d)和图 5(e)可以看出, 当 WC 的质量分数为 15% 时, 晶粒开始细化, WC 的质量分数增加至 20%, 晶粒进一步细化, 而且枝晶间还有部分颗粒相分布其中。与图 5(d)相比, 图 5(e)中存在更多的颗粒相。

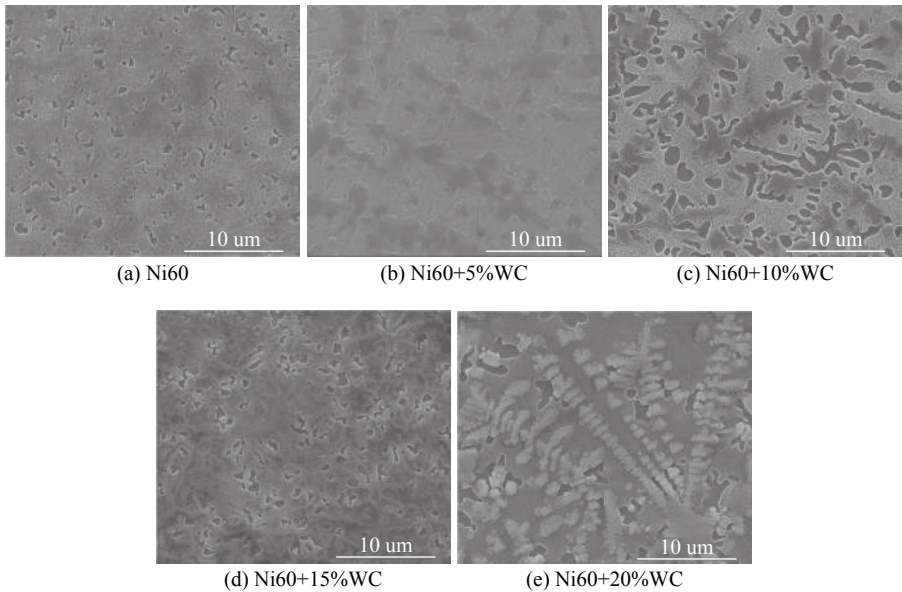


图 4 不同 WC 含量下涂层的 SEM 形貌
Fig.4 SEM images of the cladding layers with different WC contents

2.5 熔覆层的硬度

图 5 为不同 WC 含量下熔覆层硬度的分布曲

线。从图 5 中可以看出, 熔覆层硬度从顶部到基体分布比较平稳, 并无太大波动, 硬度值与铜合

金基体相比有显著的提高。这是因为 Ni60+WC 熔覆层本身具有高硬度, 此外, 激光熔覆快速冷却、快速凝固的技术优势可以有效控制成分偏向, 使其获得成分均匀、致密度极高的熔覆层^[18]。其中 Ni60 合金涂层的硬度值基本维持在 800 HV 左右, 是基体硬度的 6~7 倍。当 WC 的质量分数为 5% 时, 熔覆层硬度略有提升; WC 的质量分数为 10% 时, 硬度值又略有提升。这是因为 WC 的加入使熔覆层中碳化物等硬质相增加, 同时, 熔解的 W 和 C 固溶于枝晶中, 可起到固溶强化的作用, 从而硬度升高; 但又由于此时 WC 的添加会使熔覆层晶粒粗化, 硬度降低, 所以两者相抵, 硬度提升并不明显。当 WC 的质量分数达到 15% 时, 硬度明显升高; 当 WC 的质量分数达到 20% 时, 硬度可达 1 000 HV。这是由于 WC 本身具有细化晶粒作用, 在激光熔覆过程中熔解的 WC 会造成金属液成分起伏, 使非平衡凝固过程中非均匀形核核心增加, 起到细化晶粒的作用, 未熔解的 WC 颗粒不仅可以作为形核核心, 还可以改变枝晶生长的方向, 影响枝晶的生长。所以当 WC 的含量继续增加时, 其细化晶粒的作用逐渐占据主导地位^[16]。

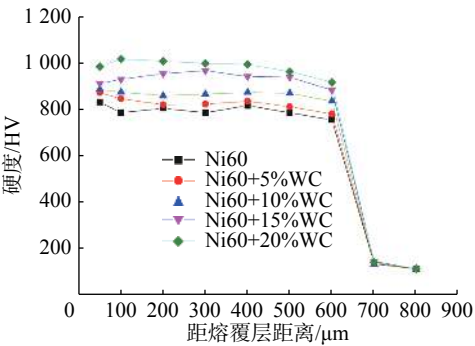


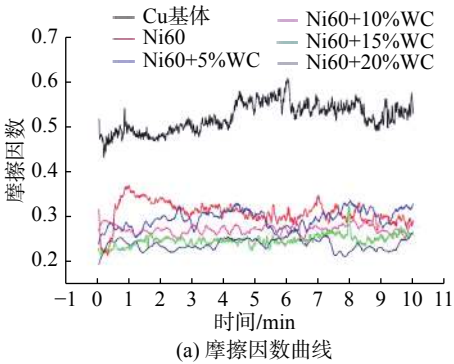
图 5 Ni 基合金熔覆层硬度分布曲线图

Fig.5 Hardness distribution curves of Ni-based alloy cladding layer

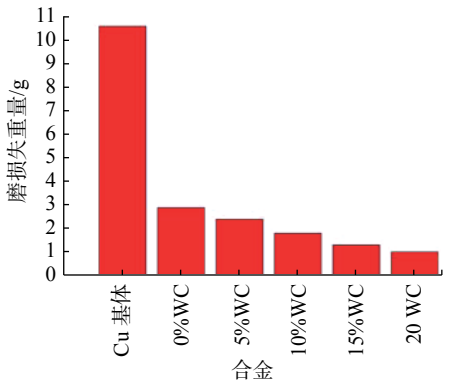
2.6 熔覆层的耐磨性

图 6 为铜合金基体与不同 WC 含量的 Ni 基合金熔覆层的摩擦因数随磨损时间的变化曲线。从图 6 中可以看出, 铜合金基体具有较大的摩擦因数, 且上下波动较大, 各熔覆层的摩擦因数与铜合金基体相比明显减小, 上下波动的幅度也减小。根据曲线分布, 添加 WC 后, 熔覆层的摩擦因数变小, 并且随着 WC 含量的增加, 摩擦因数逐渐减小。图 6 所示为铜合金基体各成分熔覆层

的磨损失重分布图, 由此可知熔覆层的磨损失重量与铜合金相比有了很大程度的降低, 随着 WC 含量的增加, 磨损失重逐渐变小, 当 WC 的含量达到 20% 时, 磨损失重仅为 1.1 g。由以上分析可知, 在铜合金表面通过激光熔覆的方式制备 Ni 基合金复合涂层可以显著改善铜合金表面的耐腐蚀性, 当向其中添加 WC 时可使熔覆层的耐磨性进一步提高。



(a) 摩擦因数曲线



(b) 磨损失重图

图 6 Ni 基合金熔覆层和铜合金基体的摩擦因数曲线和磨损失重图
Fig.6 Friction coefficient curves and wears weight loss diagrams of Ni-based alloy cladding layer and copper alloy matrix

3 结 论

- a. 激光功率越高, 扫描速率越低, 熔覆层的稀释率越大; 熔覆层与基体形成了良好的冶金结合。
- b. 当合金粉末含 5% 的 WC 时, 熔覆层中含有 Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , CrB , NiSi_3 , $\gamma(\text{Ni}, \text{Fe})$, Ni_3W 和 W_2C 等相, WC 全部熔解; 含有 10% 的 WC 时, 有未熔的 WC 相存在, 并有新相 $\text{Ni}_2\text{W}_4\text{C}$ 生成。
- c. 熔覆层组织主要由枝晶组成, 随着 WC 含量的增加, 熔覆层晶粒先逐渐粗化, 之后又慢慢

变得细小。

d. 熔覆层硬度明显高于基体硬度，并且随着 WC 含量的增加，熔覆层硬度逐渐增加，硬度最高可达 1 000 HV。

e. 熔覆层的耐磨性远高于铜合金基体，摩擦因数和磨损量与铜合金基体相比均显著降低，并且随着 WC 含量的增加逐渐减小。

参考文献：

[1] 闫华. 铜合金表面激光复合耐磨层及界面特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.

[2] 刘贵民, 李军, 张庆霞, 等. H62 黄铜电磁炮导轨失效机理[J]. 装甲兵工程学院学报, 2013(5): 90–94.

[3] 蔡开科. 连铸结晶器[M]. 1 版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.

[4] 杨世荣, 王莹, 徐海荣, 等. 电磁发射器的原理与应用[J]. 物理, 2003, 32(04): 254–255.

[5] 肖爱红, 邱长军, 李学兵, 等. 激光表面改性技术及其应用综述[J]. 机械制造, 2006, 44(499): 59–61

[6] 张现虎. 原位合成复合颗粒增强镍基激光熔覆层研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2009.

[7] 张光钧. 激光表面工程的进展及应用[J]. 热处理, 2012, 27(3): 5–9.

[8] ZHANG W. Research on microstructure and property of TiC-Co composite material made by laser cladding[J]. Physics Procedia, 2012, 25: 205–208.

[9] 张松, 张春华, 康煜平, 等. 钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层[J]. 中国有色金属学报, 2001,

11(6): 1026–1030.

[10] 李明玉. 铜材料的激光表面强化研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2013.

[11] 王予彬. 陶瓷颗粒增强 Ni60A 激光熔覆层的组织与性能的研究[D]. 济南: 山东大学, 2012.

[12] ZHOU S, DAI X, ZHENG G H. Analytical modeling and experimental investigation of laser induction hybrid rapid cladding for Ni-based WC composite coatings[J]. Optics & Laser Technology, 2011, 43(3): 613–621.

[13] 臧春城, 王延忠, 张以都. 激光熔覆特定材料涂层的微观组织和硬度特性[J]. 激光与红外, 2015, 45(8): 897–901.

[14] 刘芳, 刘常升, 陶兴启, 等. 结晶器铜板上激光熔覆镍基合金[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(10): 1106–1109.

[15] 李福泉, 冯鑫友, 陈彦宾. WC 含量对 WC/Ni60A 激光熔覆层微观组织的影响[J]. 中国激光, 2016, 43(4): 111–117.

[16] FARAHMAND P, KOVACEVIC R. Corrosion and wear behavior of laser cladded Ni-WC coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 276: 121–135.

[17] 陈菊芳, 陈国炎, 孙凌燕, 等. H13 钢表面激光熔覆层稀释率及强化效果研究[J]. 激光技术, 2017(4): 596–601.

[18] FARAHMAND P, FROSELL T, MCGREGOR M, et al. Comparative study of the slurry erosion behavior of laser cladded Ni-WC coating modified by nanocrystalline WC and La₂O₃[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015, 79(9-12): 1607–1621.

(编辑: 董 伟)