

## 激光与光电子学进展

## 12CrMoV 合金钢表面激光熔覆 WC/Ni 基涂层组织演变及性能研究

韩基泰, 夏庆锋\*, 王可庆, 花国祥

无锡学院自动化学院, 江苏 无锡 214105

**摘要** 为解决冷作模具钢在长期服役过程中易发生磨损失效及腐蚀失效的问题, 利用激光熔覆技术在 12CrMoV 基板上制备了不同 WC 含量的 Ni60 涂层。利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、X 射线能谱仪、摩擦磨损试验机及电化学工作站对涂层的成形特征、显微组织、力学性能及耐腐蚀性能进行了表征。结果表明: WC 的添加量改变了熔池的凝固特性, 从而降低了涂层的宽度, 提高了涂层的深度; 当 WC 的添加量为 30% (质量分数) 时, 涂层的硬度为 853 HV0.3, 平均摩擦因数仅为 0.467, 具有优异的力学性能, 但韧性降低, 导致凝固过程中形成孔隙, 降低了涂层的耐腐蚀性能; 当 WC 的添加量为 10% 和 20% 时, 晶粒组织的尺寸得到了细化, 晶界面积减小, 具有优异的耐腐蚀性能; 当 WC 添加量为 20% 时, 涂层的腐蚀电流密度仅为  $3.65 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, 并且力学性能略低于 WC 添加量 30% 得到的涂层。因此, 探究了适用于磨损环境及腐蚀环境的 WC/Ni60 涂层, 确定了 WC 的最佳添加量, 拓展了 WC/Ni60 涂层在模具钢的应用范围, 对工程实践具有指导意义。

**关键词** 模具钢; 激光熔覆; WC/Ni60 涂层; 显微组织; 性能表征

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231364

## Microstructure Evolution and Properties of WC/Ni Based Coating on the Surface of 12CrMoV Alloy Steel by Laser Cladding

Han Jitai, Xia Qingfeng\*, Wang Keqing, Hua Guoxiang

School of Automation, Wuxi University, Wuxi 214105, Jiangsu, China

**Abstract** To solve the problems of wear and corrosion failure in cold-working die steel during long-term service, Ni60 coatings with different WC contents are prepared on 12CrMoV substrate using laser cladding technology. The forming characteristics, microstructure, mechanical properties, and corrosion resistance of the coatings are characterized using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, friction and wear testing machines, and electrochemical workstations. The results indicate that the additive amount of the WC can change the solidification characteristics of the melt pool, thereby reducing the width of the coatings and increasing the depth of the coatings. When the additive amount of the WC is 30% (mass fraction), the hardness of the coating is 853 HV0.3, and the average friction coefficient is only 0.467. It has excellent mechanical properties, but the toughness of the coating decreases, leading to the formation of pores during the solidification process, which reduces the corrosion resistance of the coating. When the additive amount of the WC is 10% and 20% respectively, the size of the grain structure is refined, the grain boundary area is reduced, and it has excellent corrosion resistance. When the additive amount of the WC is 20%, the corrosion current density of the coating is only  $3.65 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, and the mechanical properties are only slightly lower than the coating obtained with 30% WC additions. Therefore, this study explored suitable WC/Ni60 coatings for wear and corrosion environments, determined the optimal additive amount of the WC, expanded the application range of WC/Ni60 coatings in mold steel, and has guiding significance for engineering practice.

**Key words** mold steel; laser cladding; WC/Ni60 coating; microstructure; performance characterization

收稿日期: 2023-05-24; 修回日期: 2023-06-19; 录用日期: 2023-06-25; 网络首发日期: 2023-07-05

基金项目: 辽宁省科技厅联合开放基金-机器人学国家重点实验室开放基金(2021-KF-22-19)、江苏省高等学校基础科学(自然科学)面上项目(21KJB480012)、无锡市科技发展资金(K20221051)

通信作者: \*860085@cw Xu.edu.cn

# 1 引言

12CrMoV 作为高碳高铬合金钢,因其较高的强度、韧性及耐磨性被广泛应用于多个工程领域,包括冷作模具、桥梁、建筑及大型工程机械设备等。其中,在模具制造业,12CrMoV 通常用来制备高精度的冷作模具<sup>[1-2]</sup>。然而,冷作模具的服役环境相对恶劣,一方面,部件的受力情况极其复杂,其表面承受较高的循环冲压载荷,易发生磨损、开裂等损伤;另一方面,潮湿环境下 Cl 离子对模具的腐蚀降低了部件的强度,磨损与腐蚀的双重失效降低了模具的精度及使用寿命,进而降低了生产效率并导致一定的经济损失。因此,对于合金钢磨损与腐蚀的防护成为了国内外学者研究的焦点。强化合金钢表面有望提高基体的性能,延长模具钢的使用寿命,提高经济及社会效益。

模具钢的强化需要兼顾涂层的性能及其与基体的结合强度。在众多表面强化工艺中,激光熔覆技术具有较高的激光能量密度,能够制备出热影响区小、晶粒细化及与基体结合强度高的涂层<sup>[3-4]</sup>,在模具钢的强化中已经得到了广泛应用。在众多熔覆材料中,Ni 基合金具备优异的力学性能、耐腐蚀性能及高温性能,是提升材料力学性能与耐腐蚀性能的常见材料。韩晨阳等<sup>[5]</sup>在奥氏体钢表面熔覆了 Ni60 涂层,获得了 2.5 倍基体的硬度,且磨损率降低了 81.5%,耐腐蚀性能也提升了两个数量级。同时,赵雪阳<sup>[6]</sup>在 Ni 基合金中混入了硬质颗粒 WC,进一步提升了材料的耐磨性;得益于 WC 颗粒的高硬度(3569 HV),WC/Ni 基涂层的显微硬度高达 1591.4 HV。然而,WC 颗粒与 Ni 基合金之间存在的密度差在熔覆过程中易导致 WC 的分布不均匀,因

此,许多学者尝试探究 Ni 基合金中 WC 的含量并确定其最佳添加量。值得注意的是,大多数学者从耐磨性指标来分析材料的性能,而忽略了 WC 含量对耐腐蚀性能的影响。一方面,WC 在熔覆层中会形成多种相,增加了涂层的微电池反应;另一方面,熔覆层的韧性会随着 WC 的添加而下降,导致孔隙的形成,不利于材料的耐腐蚀性能。因此,本文的研究从耐腐蚀性能与耐磨性能两个角度分析,探究最佳的 WC 添加量,从而获得适用于冷作模具钢 12CrMoV 的 WC/Ni 基涂层。研究结果有望大幅度提升模具钢的力学性能与耐腐蚀性能,提高模具钢的使用寿命与生产效率,为模具钢行业的工程实践及经济发展提供一定理论基础。

## 2 实验

### 2.1 材料与涂层制备

在本次实验中,选用 12CrMoV 作为基板,其尺寸为 160 mm × 120 mm × 10 mm。实验前,对基体的表面进行喷砂处理,随后,利用无水乙醇在超声清洗机中进行清洗,以去除基板表面的锈迹和油污。所选 Ni60 粉末的粒径范围为 53~105 μm,WC 粉末的粒径范围为 10~15 μm。按照质量分数 10%、20%、30% (分别命名为 W10、W20 和 W30) 将复合粉末在行星式球磨机中球磨 8 h,球料比为 3:1,随后利用干燥箱进行干燥。基体 12CrMoV 与粉末 Ni60 的化学成分如表 1 所示。本次实验利用 RC-LDM8060 型同轴送粉激光熔覆设备制备 WC/Ni60 涂层,激光工艺参数为:扫描速度 360 mm/min;激光光斑直径 3 mm;送粉速度 8 g/min;激光功率 1800 W;熔覆过程中使用氩气作为保护气,其流速为 20 L/min。

表 1 Ni60 与 12CrMoV 的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ni60 and 12CrMoV

Material	Atomic fraction / %										
	C	B	Si	Fe	Cr	Ni	Mo	V	P	S	Cu
12CrMoV	0.08~0.15	—	0.17~0.37	Bal.	0.90~1.20	—	0.25~0.35	0.15~0.30	≤0.35	≤0.35	≤0.25
Ni60	0.70~1.10	3.00~4.00	3.50~5.00	≤5	15.00~17.00	Bal.	—	—	—	—	—

### 2.2 组织及性能表征

从涂层的横截面上切割金相样品,按照标准金相程序对试样进行打磨、抛光及刻蚀(王水)。利用扫描电子显微镜(SEM, VEGA3MLU, TESCAN, 捷克)和 X 射线能谱仪(EDS, INCA MICSF, Oxford, 英国)对涂层显微组织及元素分布进行表征;通过 X 射线衍射仪(XRD, AXS D2 PHASER, Bruker, 德国)分析涂层的物相组成;利用 HVS-1000ZCM-XY 型维氏显微硬度计对涂层的显微硬度进行测量,载荷为 200 g,加载时间为 30 s;涂层的摩擦磨损性能通过 MFT-5000 型往复摩擦机以 30 N 的负载和 1 Hz 的频率进行测试,摩擦副是直径为 9 mm 的氮化硅球,磨损时间为 1800 s;磨痕轮廓形貌通过白光干涉仪(MFD-D, RTEC, 美国)表

征,并利用 SEM 观察其表面形貌;利用电化学工作站对熔覆层试样进行电化学测试,表征其耐腐蚀性能,腐蚀介质为 3.5% NaCl 溶液(质量分数),以铂电极为辅助电极、甘汞电极为参比电极、试样为工作电极,腐蚀电位以 100 mV/s 的扫描速度从 -1.0 V 扫描到 1.5 V。

## 3 结果与分析

### 3.1 熔覆层的几何特征

图 1 为 W10、W20 和 W30 单道熔覆层的形貌特征,其中,试样的宽度、高度及深度为主要成形特征。从图 1 中可以看出,WC/Ni60 涂层与基体 12CrMoV 结合良好,并未出现明显成形缺陷。W10、W20 和

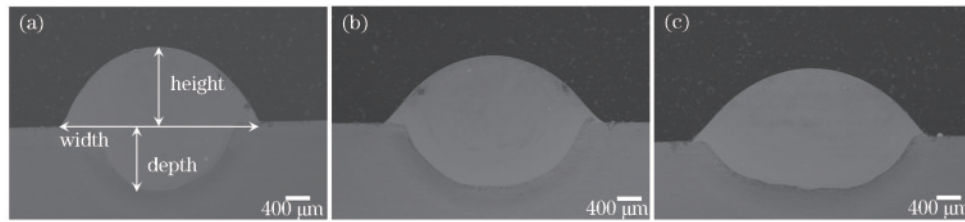


图1 不同涂层试样的单道形貌。(a) W10;(b) W20;(c) W30

Fig. 1 Single channel morphologies of different coating samples. (a) W10; (b) W20; (c) W30

W30涂层的宽度分别为3.82、3.58、3.26 mm,高度分别为1.11、1.07、1.24 mm,深度分别为0.84、1.05、1.06 mm,可以看出,W含量的增加显著降低了涂层的宽度,而涂层的深度则逐渐增加。这可以通过熔池的流动来解释:一般来说,涂层在成形时中间的热量较高,热量逐渐向两侧扩散,流动性越高则熔池的宽度越大;而WC属于难熔颗粒,它吸收了大量的激光能量,影响了原始温度场的分布;因此,W含量的增加消耗了更多的热量,从而导致熔池的流动性降低;熔池多聚集于激光能量较高的区域,向两侧扩散的趋势降低。从图1(a)中可以看出:渗入基体的部位更窄,而W20涂层则有所增大;当WC的添加量增大到30%(质量分数)时,渗入区宽度几乎等于熔池的宽度,这也印证了WC含量的增加降低了熔池流动性这一结论。

### 3.2 物相及显微组织

图2为W20涂层的XRD图谱,可以看出,涂层主要由具有面心立方(FCC)固溶体结构的主相 $\gamma$ -Ni以及丰富的碳化物析出相 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 、 $\text{W}_2\text{C}$ 和WC组成。其中: $\gamma$ -Ni[PDF(powder diffraction file) #04-0850]的峰主要出现在 $43.16^\circ$ 、 $51.75^\circ$ 、 $75.06^\circ$ 处;WC(PDF#51-0939)的峰主要出现在 $36.92^\circ$ 、 $39.88^\circ$ 、 $80.05^\circ$ 处; $\text{W}_2\text{C}$ (PDF#35-0776)、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ (PDF#42-0765)和 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ (PDF#33-0842)的峰主要出现在 $36.92^\circ$ 、 $39.88^\circ$ 、 $48.54^\circ$ 附近。

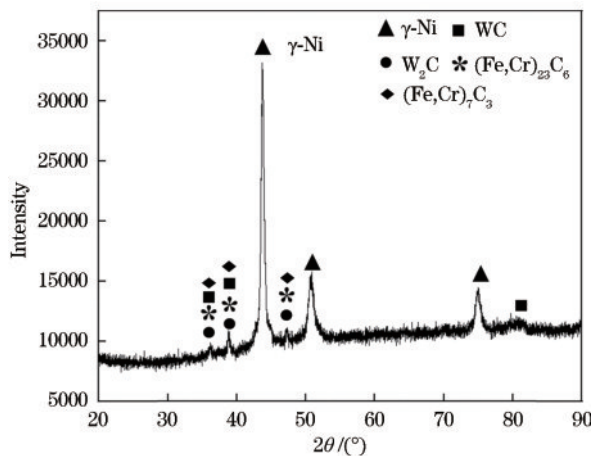


图2 W20涂层的XRD图谱

Fig. 2 XRD pattern of W20 coating

为了进一步分析涂层中的相组成,对W20涂层进行了SEM观察及EDS面扫描。涂层中区域A、B、C的EDS点扫结果如表2和图3所示。可以看出,样品中白色的球状物质(区域A)含有较高的W含量,其中W的原子数分数高达33.92%,C的原子数分数为22.17%,可以推测该白色组织为WC/ $\text{W}_2\text{C}$ 。这是由于不完全分解的WC颗粒造成的,当WC的添加量为20%时,熔覆层中的W元素发生了显著偏析。此外,熔覆层中的枝晶区域以及枝晶间区域元素分布存在显著差异。其中:枝晶区域含有较高含量的Fe与Cr,它们的原子数分数分别为30.80%和30.20%,且C的含量也相对较高,可推测为Fe和Cr的碳化物 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 和 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ <sup>[7]</sup>;而枝晶间区域含有较高含量的Ni原子,因此可以推断枝晶间区域为 $\gamma$ -Ni相。在此基础上,可以分析出:熔覆层中的C原子是基体12CrMoV与粉末Ni60中微量的C原子以及WC分解形成的。因此,W含量的增加提高了碳化物形成的可能,提高了熔覆层的力学性能。

表2 物相的元素占比  
Table 2 Element proportion of phase

Area	Atomic fraction / %					
	C	Fe	Cr	Ni	S	W
A	22.17	16.30	18.15	9.46	—	33.92
B	9.06	24.32	22.83	37.28	—	6.51
C	14.69	30.80	30.20	8.44	0.77	8.75

图4为W10、W20和W30涂层在上、下区域的显微组织,可以看出,涂层的底部多为粗大柱状晶体,而上层形成了大量等轴晶体。根据金属理论可知,温度梯度( $G$ )与凝固速度( $R$ )的比值会影响晶粒的形成状态。在热影响区, $G/R$ 值最大,晶体首先沿着衬底表面从平面中生长出来<sup>[8]</sup>,随着熔池的固化,温度梯度减小,凝固速度增加, $G/R$ 逐渐降低,晶体的生长形态发生变化。随着涂层的凝固,最上层的过冷度最大,晶核的生长速度最快,杂质等一些非自发生成核因素导致成核速度增加,晶体向各个方向生长,得到更细的等轴晶体<sup>[9]</sup>。此外,如图4(e)所示,涂层中出现了较多未熔的WC颗粒,并且相比于W10、W20涂层,W30涂层中的孔隙更多,孔隙的出现会影响涂层的耐腐蚀性能。

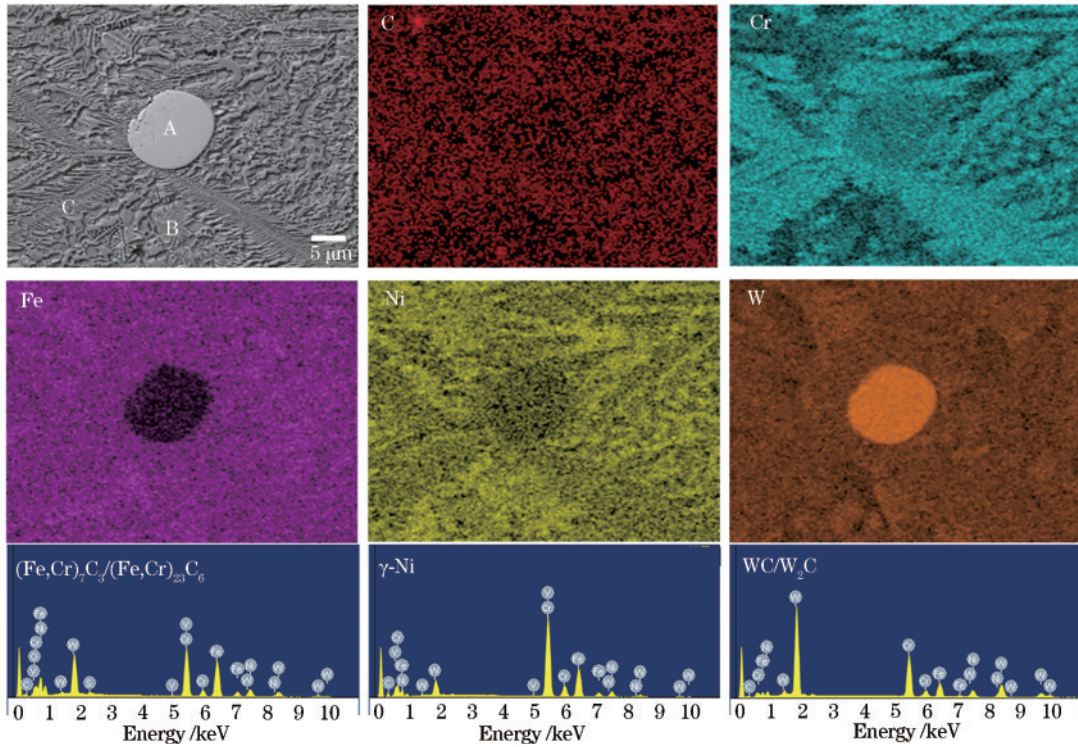


图 3 W20 涂层的显微组织

Fig. 3 Microstructures of W20 coating

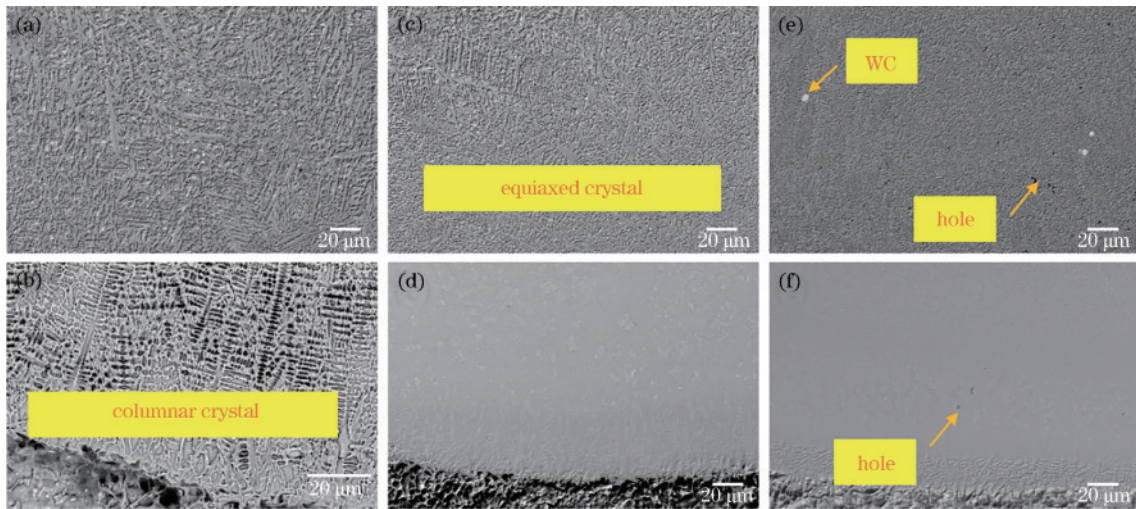


图 4 WC/Ni 基涂层的微观结构。(a)(b) W10 涂层; (c)(d) W20 涂层; (e)(f) W30 涂层

Fig. 4 Microstructures of WC/Ni based coatings. (a) (b) W10 coating; (c) (d) W20 coating; (e) (f) W30 coating

为提高涂层的近表面疲劳寿命和抗裂纹扩展性能,通常需要诱导使其产生均匀细小的等轴晶<sup>[10]</sup>。为进一步揭示 WC 颗粒含量对细小等轴晶晶粒尺寸的影响规律,利用 Image-Pro 软件对涂层顶部的等轴晶晶粒进行测量统计,并求取平均值,结果如表 3 所示。从晶粒尺寸测量结果不难发现,随着 WC 颗粒含量的不断提升,等轴晶晶粒尺寸细化程度提升,平均晶粒尺寸从 6.38 μm 降低至 4.17 μm,柱状晶的平均晶粒尺寸从 11.32 μm 降低至 9.21 μm。晶粒细化的主要原因是 WC 颗粒降低了涂层异质形核过程所需的过冷度,且 WC 颗粒可以充当异质形核的核心,促进细小等轴

表 3 W10、W20、W30 涂层的平均晶粒尺寸

Table 3 Average grain size of W10, W20, W30

Sample	Average grain size	
	Equiaxed grain	Columnar grain
W10	6.38(±0.41)	11.32(±0.27)
W20	4.35(±0.32)	9.63(±0.25)
W30	4.17(±0.12)	9.21(±0.41)

晶晶粒的萌生。

### 3.3 显微硬度及耐磨性

不同 WC 含量涂层的显微硬度如图 5(a)所示,可

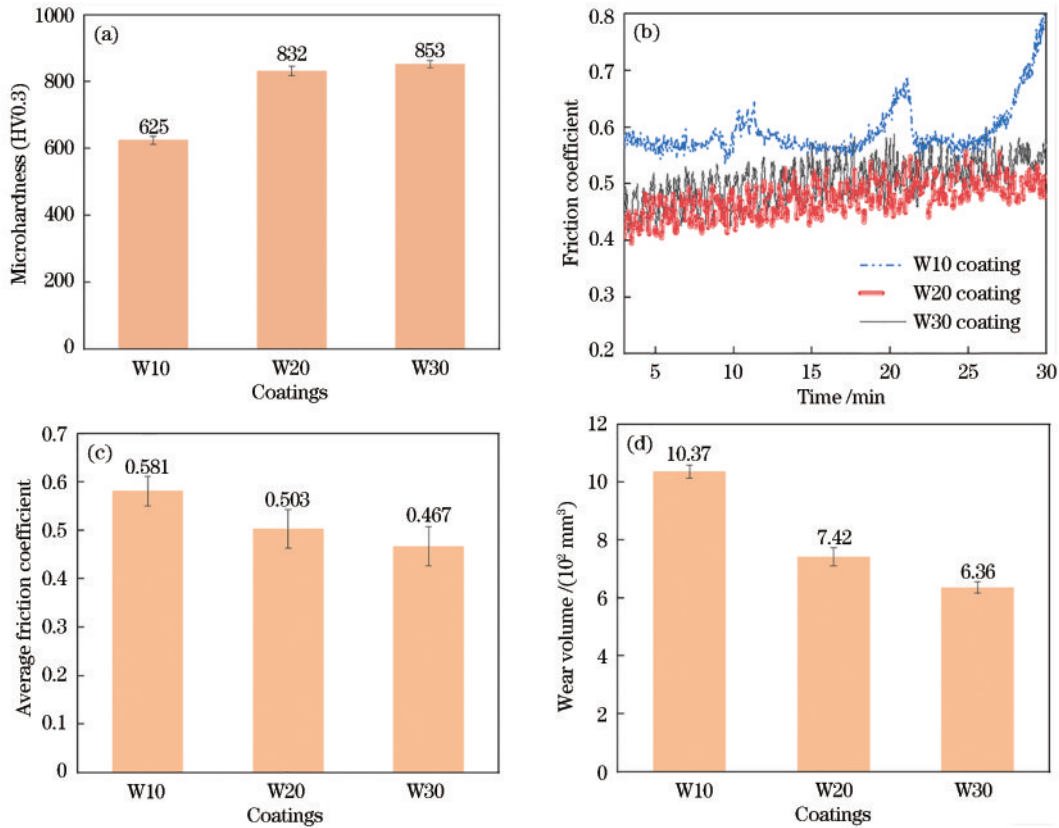


图5 WC/Ni基涂层的力学性能。(a) 显微硬度;(b) 摩擦因数(COF);(c) 平均COF;(d) 磨损体积  
Fig. 5 Mechanical properties of WC/Ni based coatings. (a) Microhardness; (b) COF; (c) average COF; (d) wear volume

以看出,随着WC含量的增加涂层的显微硬度从625 HV0.3提高到853 HV0.3。WC/Ni基熔覆层显微硬度提高的主要原因是WC及碳化物的广泛分布。WC分解产生的W和C原子部分溶解在基体相中,导致晶格畸变,增加了晶粒的变形阻力,提高了材料的强度和硬度,起到固溶体强化的作用。WC分解产生的C原子与Ni60粉末反应,形成各种形式的硬质碳化物相,均匀分布的碳化物相阻碍了位错运动,起到了弥散强化的作用。然而,当WC的添加量从20%增加到30%时,硬度仅增加了21 HV0.3,这可能是由于碳化物在熔池中饱和,达到了溶解极限。

耐磨性是影响熔覆层寿命和可靠性的关键因素,几个重要的参考指标,即摩擦因数(COF)、平均COF及磨损体积,通常用于评估涂层的耐磨性。从图5(b)中可以看出,试样W10在磨损中后期出现了剧烈波动,摩擦副在载荷压力下接触试样表面,导致较大的剪切应力和快速增加的COF。相反,W20涂层与W30涂层的COF始终保持较为稳定的状态。W10、W20和W30涂层的平均COF分别为0.581、0.503和0.467,磨损体积分别为 $10.37 \times 10^2$ 、 $7.42 \times 10^2$ 、 $6.36 \times 10^2 \text{ mm}^3$ ,因此,W30涂层的耐磨性更优异。尽管WC30涂层表面存在孔洞,但WC和未熔化的WC颗粒周围快速熔化形成的 $(\text{Fe,Cr})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 硬化相提高了复合涂

层的硬度。此外,硬化相的存在可以防止摩擦球和涂层表面之间的挤压导致的塑性变形和犁削效应<sup>[11]</sup>。相反,当WC含量较低(质量分数为10%)时,WC颗粒及其周围硬质相的剥落可能是COF突然增加的原因。

图6为W10、W20和W30涂层在磨损后的形貌。可以看出:W10涂层表面有许多颗粒状的磨损产物,并伴有一些聚集在一起的磨粒;W20涂层的磨损形貌显示为片状剥落层和磨粒磨损,这是剥落和点蚀疲劳磨损的典型特征。剥落疲劳磨损的原因是接触区域形成的循环应力超过了涂层的疲劳强度,从而导致涂层表面裂纹的萌生和扩展,以及涂层表面裂纹包围的片状金属层的断裂和剥落。点蚀疲劳磨损的原因可作如下解释:在高接触应力的作用下,经过几次循环,摩擦表面的局部区域会有小块表面金属脱落,从而形成磨粒磨损。此外,从图6中可以看出,犁沟区域及表面O元素富集,而未受到损伤的区域O含量较低,可以推断磨损过程中的试样表面基本被氧化并形成了一层氧化润滑介质,这层氧化物避免了摩擦副与表面的直接接触,从而提高了试样的耐磨性。W30涂层中未完全熔化的WC颗粒和硬相的增加提高了该涂层的耐磨性和摩擦阻力,从而减少了磨粒磨损。同时,硬质颗粒的增加也促进了片状剥落的概率,因此,在该涂层表面出现

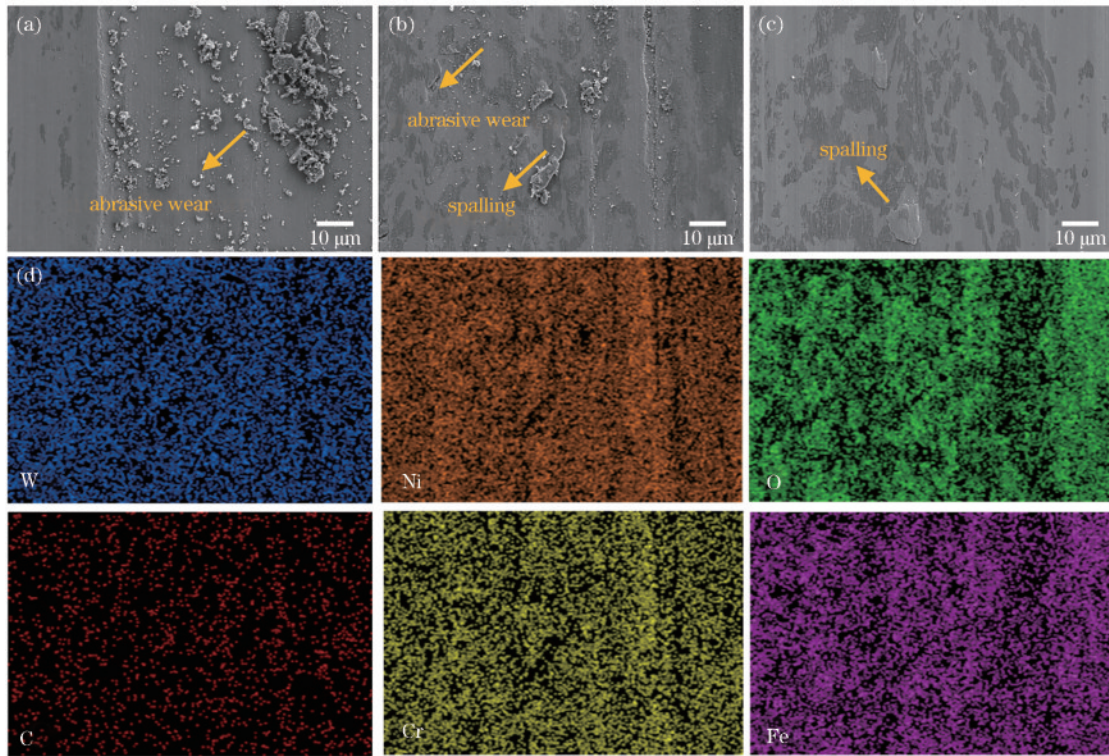


图6 WC/Ni基涂层的磨损形貌。(a)W10涂层;(b)W20涂层;(c)W30涂层;(d)图6(b)的映射

Fig. 6 Wear morphologies of WC/Ni based coatings. (a) W10 coating; (b) W20 coating; (c) W30 coating; (d) mapping of Fig. 6(b)

了部分剥落。总体可以看出,W30试样的磨损形貌最光滑,而W10涂层最粗糙,这证实了显微硬度与耐磨性成正相关,硬度的增加能够提升涂层的耐磨性这一结论。

### 3.4 耐腐蚀性能

为研究不同WC含量对Ni基涂层耐腐蚀性能的影响,在3.5% NaCl溶液中进行电化学腐蚀实验。图7为W10、W20和W30涂层的极化曲线。通过Tafel拟合方法推导出样品的自腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )和自腐蚀电流密度( $I_{\text{corr}}$ ),并以此评价样品的耐腐蚀能力,拟合结果如表4所示。值得注意的是,腐蚀速率主要取决于样品的自腐蚀电流密度<sup>[11]</sup>,腐蚀速率越低意味着耐腐蚀性能越优异。依据结果发现:W20与W30涂层的自腐蚀电流密度值均显著低于W10涂层;涂层的耐腐蚀性从高到低排序为W20 > W30 > W10;其中W20涂层的腐蚀电流密度仅为 $3.65 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 。此外,不难发现W20涂层的钝化阶段更加明显,可以合理预测W20涂层将会产生更加致密且稳定的钝化膜<sup>[7]</sup>。

为进一步分析WC/Ni基涂层的耐腐蚀性能,需要对涂层进行拟合处理。拟合所用等效电路如图8所示,主要由电解液电阻( $R_s$ )、钝化膜电阻( $R_f$ )、钝化膜与溶液间的电容( $Q_f$ )、转移电阻( $R_{ct}$ )、双层电容( $Q_{dl}$ )组成。利用恒相位元件代替理想电容器,阻抗 $Z_{\text{CPE}}$ 表示为

$$Z_{\text{CPE}} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

式中: $Y_0$ 为电容参数; $j$ 为虚单位; $\omega$ 为角频率; $n=0,1$

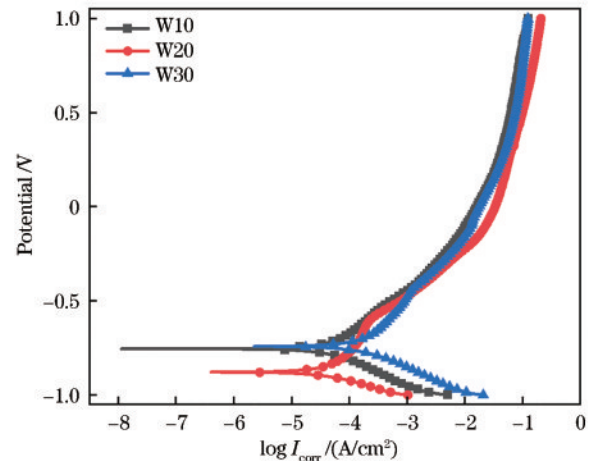


图7 WC/Ni基涂层的极化曲线

Fig. 7 Polarization curves of WC/Ni based coatings

表4 通过Tafel经验定律和极化曲线获得的电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters obtained by Tafel empirical law and polarization curves

Sample	Electrochemical parameter	
	$E_{\text{corr}}$ vs. SCE (saturated calomel electrode) /V	$I_{\text{corr}} / (10^{-5} \text{ A/cm}^2)$
W10	-0.742	18.60
W20	-0.878	3.65
W30	-0.755	5.28

为色散系数。图9(a)为WC/Ni基涂层的Nyquist曲线,其中, $Z'$ 和 $Z''$ 为阻抗的实部和虚部。涂层的阻抗弧

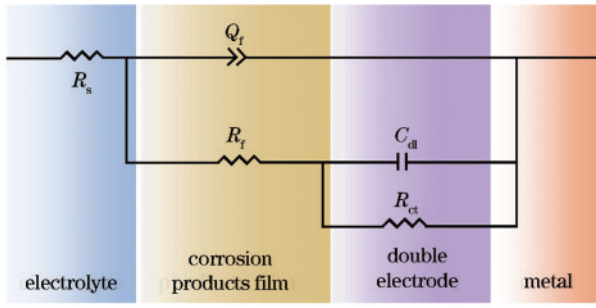


图 8 等效电路  
Fig. 8 Equivalent circuit

半径越大证明其耐腐蚀性能越优异<sup>[12]</sup>,从图 9(a)中可以明显看出 W20 涂层的阻抗弧半径最大,证明 W20 涂层的耐腐蚀性能更加优异。

图 9(b)为涂层的 Bode 阻抗曲线 ( $|Z|$ ) 和 Bode 相位角曲线,可以发现:高频区域三种涂层的阻抗值均处于  $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  的水平,对应 3.5% NaCl 溶液电阻 ( $R_s$ );而低频区涂层的阻抗对应其转移电阻 ( $R_{ct}$ ),不难发现,W20 涂层的转移电阻最大。Bode 相位角与钝化膜的

击穿电阻有关,可以发现,W20 涂层的负相位角最大,证明其钝化膜密度最高。

为对 WC/Ni 基涂层的耐腐蚀性趋势进行定量描述,进一步分析表 5 所示的等效电路拟合结果。其中, $n$  为弥散系数。随着 WC 的质量分数由 10% 增大至 20%,涂层的  $R_f$  值从  $6.17 \Omega \cdot \text{cm}^2$  增加到  $16.93 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,这与之前分析所得趋势一致。 $R_f$  为涂层钝化膜的电阻,较大的  $R_f$  对应着更厚且致密的钝化膜。结果表明 W20 涂层具备更加致密的钝化膜,主要原因是 WC 可以显著细化涂层晶粒。相关研究证明了涂层表面钝化膜的形成过程和稳定性均与枝晶结构密切相关,细化的晶粒可以为钝化膜的形核生长提供更多活性位点<sup>[13]</sup>。因此,细化后的 WC/Ni 基涂层晶粒会促使钝化膜更致密,致密的钝化膜将更有益于提升涂层的耐腐蚀性能。众所周知, $R_{ct}$  值主要反映了腐蚀过程涂层的电荷转移速度,可以用来衡量涂层耐腐蚀性能的优劣<sup>[14]</sup>,其值越大,电荷转移速度越慢,腐蚀速率越慢。W20 涂层的  $R_{ct}$  值达到了  $7782 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,进一步证明了 W20 涂层的耐腐蚀性能最优异。

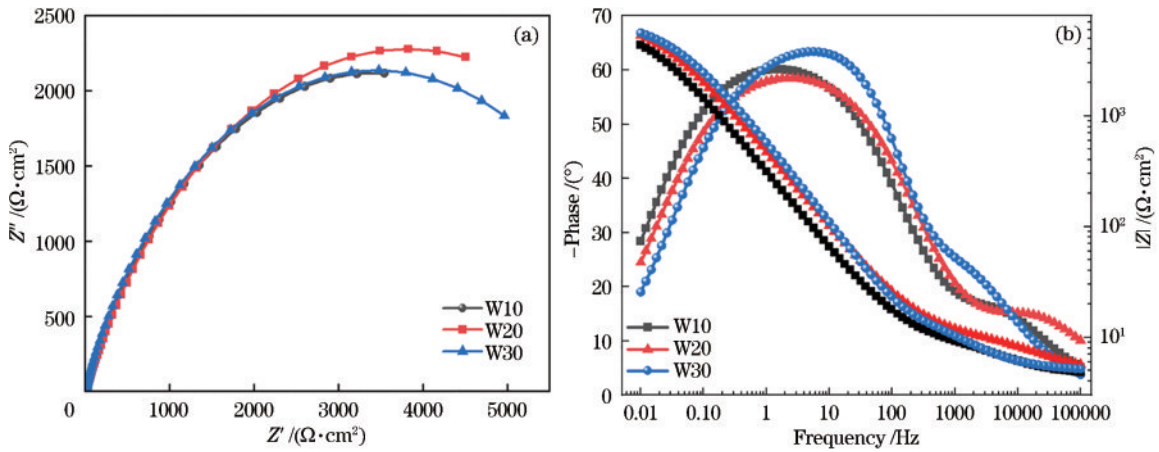


图 9 WC/Ni 基涂层的 Nyquist 图及 Bode 图。(a) Nyquist 图; (b) Bode 图  
Fig. 9 Nyquist and Bode plots of WC/Ni based coatings. (a) Nyquist plot; (b) Bode plot

表 5 等效电路拟合结果

Table 5 Equivalent circuit fitting results

Sample	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_i / (\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_1$	$R_f / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$Q_{dl} / (\Omega^{-1} \cdot \text{S}^n \cdot \text{cm}^{-2})$	$n_2$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
W10	4.543	$1.884 \times 10^{-4}$	0.6902	6.170	$6.699 \times 10^{-4}$	0.7120	6828
W20	4.722	$3.625 \times 10^{-4}$	0.6604	16.930	$9.648 \times 10^{-5}$	0.8856	7782
W30	4.954	$1.318 \times 10^{-4}$	0.6388	7.048	$4.590 \times 10^{-4}$	0.7003	7249

结合 WC/Ni 基涂层的 Nyquist 曲线与 Bode 曲线以及拟合结果,不难发现,WC/Ni 基涂层的耐腐蚀性由高到低排序为  $W20 > W30 > W10$ ,这与极化曲线所展现的趋势一致。证明随着 WC 含量的增大,涂层耐腐蚀性呈现先增大后减小的趋势,这主要是由于 WC 含量细化了晶粒,提升了钝化膜的致密度与稳定性,从而提升了涂层的耐腐蚀性能。然而,当 WC 的添加量超过 20% 时,涂层产生了较多孔隙,孔隙会在腐

蚀过程中进一步扩展形成原电池,增加涂层的腐蚀速率,削弱涂层的耐腐蚀性能。

## 4 结 论

利用激光熔覆技术在冷作模具钢 12CrMoV 表面制备了不同 WC 添加量的 Ni60 涂层,试样均未出现明显的裂纹缺陷。WC 吸收了较多的激光热量,导致熔覆层向两侧扩散的倾向降低,随着 WC 含量的增加,熔

池的宽度逐渐减小,熔池深度逐渐增大。WC/Ni60 涂层的结构主要由  $\gamma$ -Ni、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ 、 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 、 $\text{W}_2\text{C}$  和 WC 相构成,涂层中的碳化物主要由 WC 分解的 C 元素与原有元素反应生成。涂层中不同位置的凝固参数不同,涂层底部为柱状晶,顶部为等轴晶。W30 涂层的显微硬度最大,可达 853 HV0.3,且其耐磨性最好,在 30 N 的载荷下磨损体积仅为  $6.36 \times 10^2 \text{ mm}^3$ 。WC 增强了涂层的耐磨性,其磨损机理为轻微的剥落。W30 涂层的耐腐蚀性能低于 W20 涂层,孔隙的形成对耐腐蚀性能是有害的。通过研究,选出了较优的 WC 添加量,为兼顾力学性能与耐腐蚀性能,WC 的添加量应为 20%。研究成果对模具钢的表面防护具有重要的指导意义。

## 参 考 文 献

- [1] 陈舜青. 12CrMoV 合金钢在受到外加载荷作用时的氧化层微观结构分析[J]. 机械设计与制造, 2011, 4: 233-235.  
Chen S Q. Analysis of the micro-structure of high temperature oxide scales applied stress on 12CrMoV alloy [J]. Machinery Design & Manufacture, 2011, 4: 233-235.
- [2] 任旭东, 张田, 姜大伟, 等. 激光冲击与渗铝复合处理对 12CrMoV 组织性能的影响[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(2): 241-244.  
Ren X D, Zhang T, Jiang D W, et al. Effects of laser shock processing and aluminizing on microstructure and properties of 12CrMoV alloy[J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(2): 241-244.
- [3] 张亚周, 葛鸿浩, 金宸宇, 等. 45 钢基体激光熔覆 316L 粉末搭接过程中 Cr 元素分布机制研究[J]. 中国激光, 2023, 50(8): 0802204.  
Zhang Y Z, Ge H H, Jin C Y, et al. Distribution mechanism of Cr element during laser cladding overlapping process of 316L powder on 45 steel substrate[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(8): 0802204.
- [4] 魏瑛康, 刘瑶珊, 王岩, 等. 不锈钢表面激光熔覆强化层研究现状与展望[J]. 中国冶金, 2022, 32(11): 6-17.  
Wei Y K, Liu Y S, Wang Y, et al. Research status and prospect of laser cladding strengthening layer on stainless steel surface[J]. China Metallurgy, 2022, 32(11): 6-17.
- [5] 韩晨阳, 孙耀宁, 徐一飞, 等. 激光熔覆镍基合金磨损及电化学腐蚀性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(11): 103-110.  
Han C Y, Sun Y N, Xu Y F, et al. Research on wear and electrochemical corrosion properties of laser cladding nickel base alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(11): 103-110.
- [6] 赵雪阳. H13 钢表面激光熔覆制备金属基陶瓷复合涂层及其耐磨性的研究[D]. 广州: 暨南大学, 2016.  
Zhao X Y. Study on metal matrix ceramic composite coating prepared by laser cladding on H13 steel surface and its wear resistance[D]. Guangzhou: Jinan University, 2016.
- [7] Zhang K, Ju H C, Xing F, et al. Microstructure and properties of composite coatings by laser cladding Inconel 625 and reinforced WC particles on non-magnetic steel [J]. Optics & Laser Technology, 2023, 163: 109321.
- [8] Lü G J, Yang X F, Gao Y L, et al. Investigation on fretting Wear performance of laser cladding WC/Co06 coating on 42CrMo steel for hydraulic damper[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2023, 111: 106068.
- [9] Wu T, Shi W Q, Xie L Y, et al. Study on the effect of Ni60 transition coating on microstructure and mechanical properties of Fe/WC composite coating by laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 163: 109387.
- [10] Song J E, Chew Y, Bi G J, et al. Numerical and experimental study of laser aided additive manufacturing for melt-pool profile and grain orientation analysis[J]. Materials & Design, 2018, 137: 286-297.
- [11] 冯煜哲, 王岳亮, 刘文文, 等. 低含量碳化钨对激光熔覆镍基复合涂层性能影响[J]. 应用激光, 2023, 43(2): 26-33.  
Feng Y Z, Wang Y L, Liu W W, et al. Effect of low content of tungsten carbide on the performance of nickel-based composite coatings by laser cladding[J]. Applied Laser, 2023, 43(2): 26-33.
- [12] 赵菲, 张亮, 吴志生, 等.  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{WC}$  的添加对 stellite12 熔覆层耐磨耐蚀性影响的研究[J]. 表面技术, 2024, 53(01): 135-142.  
Zhao F, Zhang L, Wu Z S, et al. Study on the effect of adding  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{WC}$  on the wear and corrosion resistance of stellite12 cladding layer[J]. Surface Technology, 2024, 53(01): 135-142.
- [13] Shen F M, Tao W, Li L Q, et al. Effect of microstructure on the corrosion resistance of coatings by extreme high speed laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2020, 517: 146085.
- [14] Wang Q Y, Bai S L, Zhao Y H, et al. Effect of mechanical polishing on corrosion behavior of Hastelloy C22 coating prepared by high power diode laser cladding [J]. Applied Surface Science, 2014, 303: 312-318.