

40Cr 刀具表面激光熔覆 WC/Co50 复合涂层的微观组织及其磨损性能

刘洪喜, 冷 凝, 张晓伟, 蒋业华

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘 要: 通过 6 kW 横流 CO₂ 激光器在 40Cr 钢表面激光熔覆了不同成分配比的 WC/Co50 复合涂层。运用金相光学显微镜(OM), 扫描电镜(SEM), 能谱仪(EDS)和 X 射线衍射(XRD)等表征手段分析了涂层结合区形貌、显微组织和物相组成, 测试了复合涂层的显微硬度和磨损性能。结果表明, 外加的 WC 颗粒在激光束作用下大部分发生溶解, 涂层主要由碳化物 WC、W₂C、(Cr, Fe)₇C₃ 和 M₆C 及 Fe-Cr 固溶体等物相组成。涂层中组织结构比较复杂, 出现了树枝状初晶、包状过共晶, 枝晶间共晶和硬质相颗粒。WC/Co50 熔覆涂层的最大显微硬度位于涂层次表面, 其最大平均显微硬度为基材的 1.93 倍, 且随着深度的增加逐渐降低。相同磨损条件下, 复合涂层的磨损失重仅为基材的 13.3%。

关键词: 激光熔覆; WC/Co50 复合涂层; 40Cr 钢; 微观组织; 磨损性能

中图分类号: TG146.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201645.0120001

Microstructure and wear behavior of WC/Co50 composite coatings on 40Cr cutting tool surface prepared by laser cladding

Liu Hongxi, Leng Ning, Zhang Xiaowei, Jiang Yehua

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: WC/Co50 cladding coating was fabricated on 40Cr cutting tool surface by 6 kW transverse-flows multimode CO₂ laser apparatus. The surface morphology, phase composition, microstructure, microhardness and wear behavior of the cladding coating were analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS), X-ray Diffraction (XRD) hardness tester and friction wear testing machine. The results show that the original WC particles were dissolved greatly under the action of high-energy laser beam. The phase of coating is mainly composed of carbides WC, W₂C, (Cr, Fe)₇C₃, M₆C and Fe-Cr solid solution. The microstructure of WC/Co50 coating is complex, which consists of the primary dendrites, cellular eutectic, interdendritic eutectic and hard phase particles. The average hardness of the WC/Co50 coating is 1.93 times of the substrate, and the hardness of WC/Co50 cladding coating decreases with the increase of the surface depth. Under the same conditions, the wear weight loss of the composite coating is only 13.3% of the substrate.

Key words: laser cladding; WC/Co50 composite coating; 40Cr steel; microstructure; wear behavior

收稿日期: 2015-05-07; 修订日期: 2015-06-10

基金项目: 国家自然科学基金(61368003); 云南省中青年学术和技术带头人后备人才(HB2014007)

作者简介: 刘洪喜(1972-), 男, 教授, 博士生导师, 博士, 主要从事离子束和激光束表面改性方面的研究。Email: piiliuhx@sina.com

0 引言

40Cr 钢是机械制造业领域使用最为广泛的合金结构钢之一,具有优异的低温冲击韧性、较低的缺口敏感性和淬透性。40Cr 钢经调质、淬火后,其切削性能良好,可以制造高硬度、高耐磨性的重载传动零件,如轴类件、连杆、螺栓、螺杆、数控刀具刀杆、套筒、进气阀和重要齿轮等^[1-2]。通常情况下,这类零件的工况比较恶劣,磨损严重,使用寿命低。为了延长该类零件的服役周期,通常需对零件进行强化处理,但实验结果表明,采用目前常用的淬火和渗氮等强化方法对改善 40Cr 钢零件的使用性能和服役寿命并不十分理想^[3-5]。

由于激光熔覆可在低成本钢材表面制备具有高硬度、良好耐磨耐蚀和高温抗氧化性的功能复合陶瓷涂层以代替大量贵重、稀有金属材料来实现局部易磨损、冲击、氧化、腐蚀等零部件的修复,因而广泛应用于汽车制造、航空航天、石油化工、模具和轧辊行业及生物医学等领域^[6-7]。但一般陶瓷材料的脆性大,加工困难,成本较高,故其应用也受到很大限制。因此,采用高能量密度的激光熔覆技术制备具有高硬度、高耐磨耐蚀的金属-陶瓷复合涂层便成为目前激光表面改性研究的热点。鉴于此,文中通过激光熔覆技术在 40Cr 刀具表面直接制备了 WC/Co50 陶瓷增强复合涂层,分析了复合熔覆涂层的宏观形貌、显微组织、化学组成、物相结构、显微硬度及磨损性能,以期作为激光熔覆在 40Cr 刀具表面制备综合性能优异的金属-陶瓷复合涂层提供一条新的技术途径。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

刀具材料选用 40Cr 钢,调质处理后经线切割加工成尺寸为 100 mm×15 mm×14 mm 的矩形试样。熔覆材料采用粒度均为 150 目的 WC 粉末和 Co50 合金粉末。其中,Co50 合金粉末的化学成分(质量分数)为:C 0.6%,Cr 20%,Si 3.5%,W 3.0%,Fe 5.0%,Ni 14.0%,B 2.25%,Mo 5.1%,Co 46.55%。分别配制出质量分数分别为 Co50+90% WC、Co50+92% WC 和 Co50+94% WC 复合粉末,经充分搅拌后制成成分均匀的合金粉末。

1.2 涂层制备

将 40Cr 刀具基材试样用金相砂纸打磨后分别用无水乙醇,丙酮反复清洗,以除去试样表面可能残存的氧化物和油污等杂质。然后把所配不同比例的 Co50/WC 复合合金粉末通过有机粘接剂预制在已处理好的 40Cr 刀具表面(预置层厚度约为 1 mm)。激光熔覆前将预置好的试样放在干燥箱中 100 ℃烘干 6 h 待用。

激光熔覆实验在 GS-TFL-6000 型 6 kW 横流多模 CO₂ 激光器及其配套的 SIEMENS 数控机床设备上完成。实际激光熔覆过程中,根据基体材料、涂层成分配比和粉末供给方式来确定激光光斑尺寸和离焦量等激光工艺参数,然后通过调节激光功率和扫描速度来控制复合涂层质量。激光功率和扫描速度对复合熔覆层的影响可用激光功率密度来表示^[8]。相应激光熔覆工艺为:离焦量 50 mm;光斑直径 5 mm;氩气(纯度 99.99%)侧向保护,气体流量 25 L·min⁻¹。具体激光工艺参数及相应的激光功率密度如表 1 所示。

表 1 激光熔覆 WC/Co50 复合涂层工艺参数

Tab.1 Detail parameters of laser cladding WC/Co50 composite coating

Sample no.	Composition-al ratio of WC:Co50	Laser power P/kW	Scanning speed V _s /mm·min ⁻¹	Laser power density P _w /kW·cm ⁻²
A1	90:10	4.0	300	20.320
A2	90:10	4.2	300	18.288
A2	90:10	4.4	400	16.764
B1	92:8	4.0	350	17.417
B2	92:8	4.2	400	16.002
B2	92:8	4.4	300	22.352
C1	94:6	4.0	400	15.240
C2	94:6	4.2	300	21.336
C2	94:6	4.4	350	19.159

1.3 性能表征

通过线切割将激光熔覆试样沿垂直于激光扫描方向切取后制成金相试样,使用王水(HNO₃ 和 HCl 体积比 1:3) 腐蚀金相试样截面 10~15 s 并经 LEICA DFC280 型光学显微镜(OM)和美国 FEI 公司产 Quanta

200 型扫描电子显微镜(SEM)及其所附的 EDAX Genesis 2000 能谱仪(EDS)分析熔覆层中的元素分布。

借助 D/max-3BXJRD(Cu K_{α})衍射仪评定激光熔覆原位合成复合涂层试样的物相组成,管压40 kV,管流 30 mA,连续扫描模式,2 θ 衍射角范围 30°~100°。运用 HV-1000ZDT 型自动转塔显微硬度计测量熔覆试样截面的显微硬度分布,自距涂层表面 0.05 mm 开始,每隔 0.1 mm 作为测试点,每处测试点同一纵深不同位置测 3 次显微硬度,取平均值作为此处测试点的显微硬度。载荷 200 g,加载时间 15 s。通过 MMU-5 型屏显盘-销式端面摩擦磨损试验机测试涂层在室温环境下的磨损性能。磨损失重采用感量为 0.1 mg 的电子天平称量。

2 实验结果与分析

2.1 涂层表面宏观形貌

通常,要衡量激光熔覆涂层的好坏,除需要考虑其使用性能外,还应研究涂层的宏观形貌和微观组织。熔覆粉末的选择和成分配比与激光工艺参数共同决定了熔覆层表面的宏观形貌,而涂层表面宏观形貌在一定程度上也可反映出熔覆涂层的宏观质量。研究表明,激光功率密度过小,基材表面未熔,导致熔覆层和基材结合不牢,容易剥落,熔覆层表面出现局部起球、孔洞等外观缺陷^[6]。激光功率密度过大,又会导致涂层稀释率增大,严重降低涂层的使用性能,熔覆粉末过烧、蒸发,表面呈散裂状,涂层不平度增加。因此,合理选择激光工艺参数,对控制涂层的稀释率、提高涂层质量和性能具有至关重要的作用。

图 1 为不同激光功率密度下三种成分配比所制备的熔覆涂层表面宏观形貌。可以看出,C 组熔覆涂层的表面宏观质量最差,而 A 组和 B 组熔覆涂层的表面质量相对较好,除 A3 试样涂层存在熔合不良以外,其余均无裂纹、孔洞与熔合缺陷。其中 A2、B2 和 B3 涂层表面均匀连续、平整,表面质量最好。对于同种成分比下的预置层,在一定范围内,随着激光功率密度的增加,其涂层的表面质量趋好。其主要原因是 WC 的熔点很高(约为 2870 °C),随着预置层中 WC 含量的增加,所需激光功率密度增大,而当预置层中 Co 基合金含量过低时(低于 8%),难以为 WC 提供足够的液相,未熔的 WC 颗粒将无法完全溶解进入激光熔池,而停留在熔池以外,聚集粘接形成大的颗

粒和毛刺等熔合缺陷(图 1(c))。

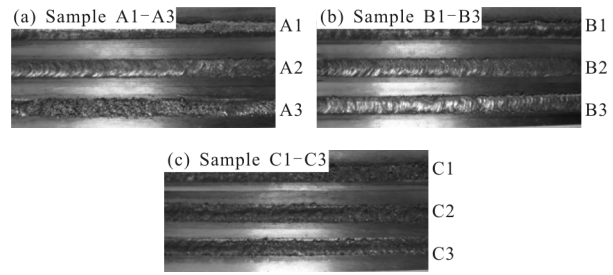


图 1 不同成分配比 WC/Co50 涂层的表面宏观形貌

Fig.1 Macro morphologies of cladding coating under different compositional ratios of WC/Co50

2.2 涂层 XRD 物相分析

图 2 所示为不同激光功率密度下三种成分配比所制备熔覆涂层的 XRD 图谱。通过比照标准 PDF 卡片,并结合下文涂层横截面的 EDS 元素分布结果,可知复合涂层是由碳化物 WC、 W_2C 、 M_6C (主要为 Co_3W_3C 和 Fe_3W_3C)、 $(Cr,Fe)_7C_3$ 和 Fe-Cr 固溶体等物相组成。其中新相的产生说明预置 WC 相在激光熔覆过程中发生了分解以及重组^[7]。从衍射图谱还可看出,相比试样 A2 和 C3 涂层,试样 B2 涂层在相同衍射角处的衍射峰有所变宽,由 Debye-Scherrer 公式可知,试样 B2 涂层中的晶粒尺则相对较小。说明在激光熔覆过程中,较低的激光功率密度可以使熔覆层中的晶粒更加细小。同时从图 2 中也能看出,虽然试样 A2、B2、C3 涂层的成分和配比相近,但是某些相同物相的衍射峰强度却并不相同,表明激光功率密度的改变可以使得涂层中物相的择优生长取向发生改变。

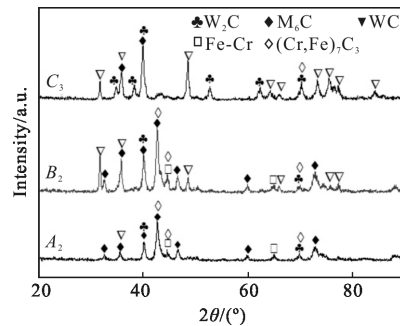


图 2 激光熔覆涂层的 XRD 谱

Fig.2 XRD patterns of laser cladding coatings

2.3 涂层显微组织

WC/Co50 熔覆涂层截面的 OM 形貌如图 3 所

示。截面在结构上可分为三部分，即表面熔覆层区 (coating zone, CZ)、结合区 (bonding zone, BZ) 和基材 (substrate)。由图 3 可以看出 (图 3(a) 为涂层上部, 图 3(b) 为涂层中部), 激光熔覆制备的 WC/Co50 复合涂层无裂纹、气孔等缺陷, 且涂层与基材结合较为紧密, 结合区有一条明显的“白亮带”表明涂层与基材之间形成了良好的冶金结合。同时, 在高倍镜下, 该“白亮带”较窄, 说明熔覆层和基材之间的稀释率较低。另外, 在制取金相试样时, 同样腐蚀条件下, 光学显微镜下观察到的基材颜色较深, 而涂层则较为光亮, 这在一定程度上也说明了涂层的耐腐蚀性要高于基材。

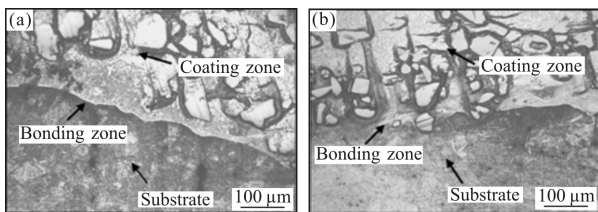


图 3 不同激光功率密度下熔覆涂层截面结合区的 OM 形貌 (200×)

Fig.3 Cross-sectional OM morphologies of laser cladding coatings under different power densities

图 4 是激光熔覆 WC/Co50 复合涂层 C3 试样截面的 SEM 形貌。可以看出, 熔覆涂层的组织比较复杂, 主要由树枝状初晶、包状过共晶, 枝晶间共晶和硬质相颗粒等组成, 并且自涂层表面开始随深度的增加, 枝晶越来越少, 共晶组织增多。涂层上部存在着较多的枝晶和少量枝晶间共晶, 属于过共晶组织。涂层中部主要由等轴晶和少量枝晶及枝晶间共晶组成, 且排布比较凌乱。涂层底部则出现了大量粗大碳化物硬质相颗粒及柱状晶组织。

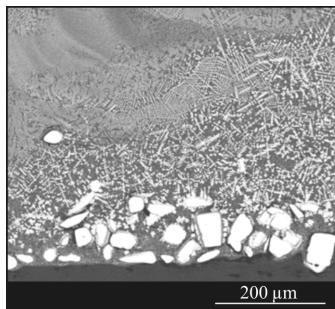


图 4 激光熔覆涂层 C3 截面的 SEM 形貌

Fig.4 Cross-sectional SEM image of laser cladding coating sample C3

激光熔覆过程中, 激光作用时间很短, 熔覆涂层

和基材均处于快速加热、快速冷却状态, 在激光熔池的不同位置, 由于凝固条件不同, 因而会出现不同的凝固组织^[6]。基材位于金属工件台上, 基材底部与金属工件台直接接触, 传热比较快, 熔池与基材接触形成激冷区, 界面处温度梯度很大, 结晶速度小, 因而熔覆层底部与基材交界处为垂直界面生长的柱状晶。熔覆层中部冷却速度相对较低, 加之激光熔覆时, 熔池中存在着强烈对流作用, 会不断冲断已结晶的枝晶, 导致枝晶趋向于各个方向生长, 进而形成等轴晶。在激光熔覆层上部接近表面处, 熔池与空气 (保护气氛) 接触, 熔池中的液态金属过冷度较大, 在凝固过程中则形成大量的树枝状晶^[9]。

由以上分析结果可见, 熔覆涂层中出现的复杂组织主要是由激光熔池内的冷却条件造成的。图 5 为 C3 试样熔覆层截面底部的 SEM 形貌, 其 EDS 能谱分析结果如表 2 所示。由图 5 可看出, 熔覆涂层底

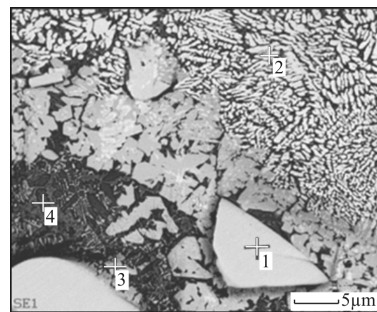


图 5 激光熔覆涂层 C3 截面底部的 SEM 形貌

Fig.5 Bottom cross-sectional SEM image of laser cladding coating sample C3

部组织主要由块状碳化物、长条枝状组织、片状碳化物和黑色网状组织组成。根据 EDS 能谱分析结果, 可知图 5 中三角形的块状碳化物 1 就是 WC 颗粒, 粒度约为 15 μm。在激光束作用下, 熔覆层中 Co 先熔化形成熔池, 随着温度的升高, WC 颗粒溶解进入熔池中, 由于熔池停留时间短, 熔覆层中部分大块状 WC 颗粒未完全溶解, 在重力作用下沉到熔覆层底部, 形成三角形块状 WC。而另一部分溶解的 WC 会发生反应, 生成图中细密的长条枝状 W₂C。散落的片状组织 3 中 W 和 Fe 的原子比接近 1:1, 可以确定其为 Fe₃W₃C, 是 WC 分解生成的 W₂C 与 Fe 发生反应生成的复合碳化物, 属于 η-M6C 型共晶碳化物。围绕在片状 Fe₃W₃C 周围的黑色网状组织 4 的主

要元素是 Fe, 在其中还固溶了少量 W、Cr 等。另外, 暗区中还含有少量 Fe、Cr 的合金碳化物 (Cr, Fe)₃C₃ 等, 它作为碳化物复合材料中的基体, 起着粘结剂作用, 可以为合金提供一定的塑性^[10]。

表 2 图 5 中不同位置处元素成分的 EDS 分析结果
Tab.2 EDS results of elemental composition in Fig.5

Element	Wt%				At%			
	1	2	3	4	1	2	3	4
C	02.22	01.21	00.13	-	25.83	13.31	01.18	-
Cr	-	02.48	01.90	01.29	-	06.31	04.13	01.54
Fe	-	05.70	22.56	84.44	-	13.52	45.67	93.65
Co	-	01.09	02.03	-	-	02.45	03.89	-
W	97.98	89.52	73.39	14.27	74.17	64.42	45.13	04.81

2.4 涂层的显微硬度

图 6 为不同激光功率密度下熔覆涂层截面沿层深方向的显微硬度分布。从图中可以看出, 激光熔覆 WC/Co50 涂层的硬度在整体上呈梯度分布, 自涂层表面至基材, 显微硬度逐渐降低。其中, 试样 B2 涂层的显微硬度分布最为稳定, 显微硬度值最高达到 1 250 HV_{0.2}, 最低为 1050HV_{0.2}。试样 A2 涂层次之; 试样 C3 涂层的显微硬度波动最大。从图中还可看出, 激光熔覆 WC/Co50 涂层的显微硬度最大峰值处并不在涂层表面, 而是离涂层表面有一定的距离, 即涂层的次表面处。其主要原因, 一是因为熔覆层是最表层区域, 它是直接激光辐射而且接受能量最多的地方, 也是 WC 和合金元素发生烧损和挥发最严重的区域; 二是与熔池的冷却条件和过程有关。当激光束移动后, 熔池的次表面温度梯度和过冷度较大, 优先于最表面凝固。而熔池表层的热量需同时向空气和向其下部的基材传热并开始凝固, 直至完全冷却。在这个过程中, 涂层的次表层在极短时间内由于经历多次热量传输而发生组织转变, 相当于热处理中的淬火。

通过图 6 中涂层的显微硬度分布, 计算出试样 A2、B2、C3 熔覆涂层的平均显微硬度分别为 1 126.7 HV_{0.2}, 1 136.7 HV_{0.2} 和 1 068.1 HV_{0.2}, 均远远高于 40Cr 基材的 590 HV_{0.2}, 分别是基材的 1.9, 1.93 和 1.81 倍。试样 A2 涂层的平均显微硬度最高。图中, 试样 C3 在

热影响区内的显微硬度略低于试样 A2 和 B2, 但是其热影响区的宽度要大于后者。这是因为三种涂层的成分虽然差别不大, 但是 B2 试样的激光功率密度最小, 使得其涂层的显微硬度增加, 而试样 C3 的激光功率密度最大, 导致其熔池输入能量的增多, 因而其热影响区的淬硬深度增大, 但总体显微硬度降低。

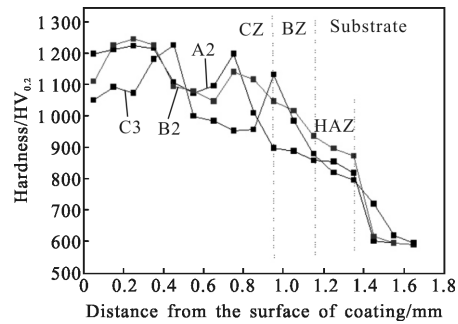


图 6 不同功率密度下激光熔覆复合涂层横截面的显微硬度分布
Fig.6 Cross-section microhardness distributions of the WC/Co50 laser cladding composite coatings

分析认为, 激光熔覆 WC/Co50 复合涂层具有很高显微硬度的主要原因是因为外加的 WC 在高能激光束作用下发生界面反应生成了密排六方晶格的硬质相 W₂C, 其硬度比 WC 还要高^[22-23]。WC 和 W₂C 与周围的 Fe 和 Co 形成的共晶碳化物 Fe₃W₃C 和 Co₃W₃C 也具有很高硬度。同时, 这些细小的碳化物硬质颗粒相弥散分布于 Co 和 Fe 基体上产生弥散强化。此外, Co、Cr、Fe 等合金元素间形成固溶体产生的固溶强化以及熔池中快速加热和快速凝固而产生的细晶强化, 也在一定程度上提高了涂层的显微硬度。

2.5 涂层的磨损行为

图 7 列出了基材和试样 A2、B2、C3 表面熔覆层在相同磨损条件下 30 min 内的磨损失重对比。从图中

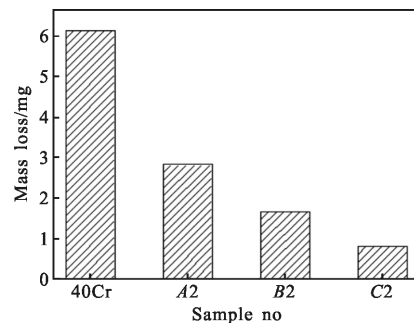


图 7 激光熔覆涂层试样和基材的磨损失重
Fig.7 Mass loss of laser cladding coatings sample and 40Cr steel substrate

可以看出, 激光熔覆涂层试样 A2、B2、C3 在 30 min 内的磨损失重分别为 2.84 mg、1.68 mg 和 0.82 mg, 40Cr 基材为 6.16 mg。可见, 在相同磨损条件下, 激光熔覆试样的磨损失重大大低于 40Cr 基材, 最低磨损始终仅为基材的 13.3%。

3 结 论

通过激光熔覆在 40Cr 钢表面制备了与基材结合良好且高硬度的 WC/Co 复合涂层。当 WC 和 Co50 质量分数为 92:8, 激光功率为 4.2 kW, 扫描速度为 $400 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 所得熔覆涂层组织均匀、细密, 宏观质量良好, 无气孔和裂纹缺陷。

外加的 WC 颗粒在激光作用下发生了分解, 熔覆涂层主要由碳化物 WC, W_2C , M_6C 和 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 及 Fe-Cr 固溶体等物相组成。涂层中存在树枝状初晶、枝晶间共晶、等轴晶、柱状晶以及弥散的硬质相颗粒等复相组织。

激光熔覆 WC/Co50 复合涂层的最高显微硬度为基材的 1.93 倍, 相同磨损条件下的最低磨损始终仅为基材的 13.3%。在一定范围内, 减小激光功率密度可以提高涂层的硬度。

参 考 文 献:

[1] Han Li, Jiang Wei, Qi Jiarui, et al. Study on the laser surface strengthen process of 40Cr steel [J]. *Surface Technology*, 2009, 38(1): 35-35. (in Chinese)
韩莉, 姜伟, 戚佳睿, 等. 40Cr 激光表面强化工艺的研究 [J]. 表面技术, 2009, 38(1): 35-35.

[2] Li Yuefeng, Pan Xudong, Wang Guanglin. Low cycle fatigue and ratcheting properties of steel 40Cr under stress controlled tests[J]. *International Journal of Fatigue*, 2013, 55(10): 74-80.

[3] Wu Anqi, Liu Qibin, Qin Shuijie. Influence of yttrium on

laser surface alloying organization of 40Cr steel [J]. *Journal of Rare Earths*, 2011, 29(10): 1004-1008.

[4] Yan Pei, Deng Jianxin, Wu Ze, et al. Friction and wear behavior of the PVD (Zr,Ti)N coated cemented carbide against 40Cr hardened steel [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2012, 35 (11): 213-220.

[5] Yasavol N, Abdollah-zadeh A, Ganjali M, et al. Microstructure and mechanical behavior of pulsed laser surface melted AISI D2 cold work tool steel [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 265(1): 653-662.

[6] Steffen Nowotny, Lutz-Michael Berger, Jörg Spatzier. Coatings by laser cladding [J]. *Comprehensive Hard Materials*, 2014, 1: 507-525.

[7] Zhou Shengfeng, Dai Xiaoqin, Zheng Haizhong. Microstructure and wear resistance of Fe-based WC coating by multi-track overlapping laser induction hybrid rapid cladding [J]. *Optics & Laser Technology*, 2012, 44(1): 190-197.

[8] Zhang Xiaowei, Liu Hongxi, Jiang Yehua, et al. Laser in-situ synthesized TiN/Ti3Al composite coatings [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, 47(8): 1086-1093. (in Chinese)
张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. 激光原位合成 TiN/Ti3Al 复合涂层[J]. 金属学报, 2011, 47(8): 1086-1093.

[9] Song Jie, Zhang Qingmao, Lin Xiaocong, et al. Wear performance of Fe-based alloy coating on the 40Cr steel treated by laser cladding[J]. *High Power Laser and Particle*, 2008, 20 (1): 21-25. (in Chinese)
宋杰, 张庆茂, 林晓聪, 等. 40Cr 钢表面激光熔覆层的磨损性能 [J]. 强激光与粒子束, 2008, 20 (1): 21-25.

[10] Liu Hongxi, Xu Qian, Wang Chuanqi, et al. Corrosion and wear behavior of Ni60CuMoW coatings fabricated by combination of laser cladding and mechanical vibration processing [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621(2): 357-363.