

WC/Co-Cr 复合涂层激光熔覆工艺优化与表征

张晓东, 揭晓华, 罗松, 郑琼彬

(广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006)

摘要: **目的** 优化复合涂层的熔覆工艺参数, 获得综合性能优异的 WC/Co-Cr 复合涂层。揭示复合涂层的相结构、组织构成及界面特性。**方法** 采用 YAG 固体激光器在 45 钢上熔覆 WC/Co-Cr 复合涂层, 以电流、频率、脉宽、扫描速度作为变量, 设计四因素三水平正交试验, 对熔覆效果进行评分, 获得最佳参数组合。通过 XRD, XRF, OM, EMPA 等分析手段对复合涂层进行表征。**结果** 电流对熔覆效果的影响最显著, 其次为频率, 再次之为激光扫描速度, 脉宽的影响显著性最小。随 WC 含量增加, 激光脉宽应增加, 而激光扫描速度应该适当减小。复合涂层的显微组织形貌主要为固溶体上分布着共晶组织以及金属间化合物、碳化物, 还有由成分过冷导致的胞状组织。复合涂层的物相组成包括 CrCo, WC, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 等。**结论** 采用 WC 质量分数 10% 的熔覆粉末, 最佳熔覆工艺组合为: 电流 380 A, 频率 40 Hz, 脉宽 1 ms, 扫描速度 8 mm/s。采用 WC 质量分数 20% 的熔覆粉末, 最佳熔覆工艺组合为: 电流 380 A, 频率 40 Hz, 脉宽 1.5 ms, 扫描速度 6 mm/s。复合涂层与混合粉末相比, 相组成发生了变化, 有金属间化合物、碳化物等强化相产生, 且元素在界面的分布呈现过渡式变化, 这对涂层的综合性能有利。

关键词: 激光熔覆; WC/Co-Cr 复合涂层; 显微组织; 元素分布

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)06-0011-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.003

Process Optimization for Laser Cladding Operation of WC/Co-Cr and Its Characterization

ZHANG Xiao-dong, JIE Xiao-hua, LUO Song, ZHENG Qiong-bin

(Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

ABSTRACT: **Objective** To optimize the laser cladding operation of excellent WC/Co-Cr composite coating, and to figure out the phase, microstructure and distribution of chemical elements of composite coating. **Methods** YAG Laser was utilized to carry out WC/Co-Cr composite coating on 45 carbon steel. Orthogonal experiments were performed which contains four factors at three different levels. Four factors were current, frequency, pulse width and scanning speed. Several characterization techniques, such as XRD, XRF, OM and EMPA, were employed to characterize the phases, structure and interface of WC/Co-Cr Composite coating. **Results** The influence of the Electric current to the cladding effect was the most significant, followed with the frequency, the laser scanning speed, and then the Pulse-width. Laser pulse width should be increased, conversely, laser scanning speed should be reduced with the increase of WC content. The microstructure of composite coating are eutectic, carbide and intermetallic distributing

收稿日期: 2014-12-25; 修订日期: 2015-03-19

Received: 2014-12-25; Revised: 2015-03-19

基金项目: 广东省教育部产学研重大项目(2010A09020047)

Fund: Supported by Ministry of Education Industry-University-Research Collaboration Major Projects of Guangdong Province (2010A09020047)

作者简介: 张晓东(1969—), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事金属材料表面改性方面的研究。

Biography: ZHANG Xiao-dong(1969—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: surface modification of metallic materials.

on solid solution. In addition, cell structure caused by composition undercooling was observed on the micro-graph. The phases of coating are CrCo, WC, Cr₇C₃ and Cr₃C₂. **Conclusion** Current is the main influence factor for Laser cladding. Two optimum technological parameters combinations are respectively 380 A, 40 Hz, 1 ms, 8 mm/s for coating which contains 10wt% WC, and 380 A, 40 Hz, 1.5 ms, 6 mm/s for coating which contains 20wt% WC. Several new phases were observed after laser cladding, such as carbide and intermetallic. The distribution of chemical element along with the cross section are transitional. Our results suggest there is a transition region between the coating and substrate.

KEY WORDS: laser cladding; WC/Co-Cr composite coating; microstructure; distribution of chemical element

近几十年来,激光熔覆技术得到了广泛的应用和发展^[1-3],研究者们针对不同的应用、不同的熔覆材料开展了大量的研究工作^[4-7]。SiC, TiC, WC 等硬质材料常用于制备耐磨熔覆涂层^[8-10],以满足人们对材料耐摩擦磨损性能的要求。除了高硬度及耐磨性外,人们同时也会考虑熔覆涂层的抗高温氧化性、耐蚀性等,也就是说,对熔覆涂层的性能需求是多元的。涂层性能需求多元化只能通过组分多元化来实现。

WC 作为硬质相,硬度很高,并且耐磨^[11];Co 基合金的红硬性好,抗高温氧化,并且耐蚀^[12];二者相结合的 WC-Co 合金涂层具有耐磨、抗高温氧化、耐蚀等优异性能^[13-15]。文中以 WC 和 Co-Cr 合金混合体系作为熔覆材料制备复合涂层,优化了熔覆工艺,并探讨了复合涂层的相组成、组织构成、界面特性等。

1 试验

以 45 钢作为基材。在进行熔覆之前,45 钢需经 240[#]—800[#] SiC 砂纸磨平,并在丙酮中进行超声波清洗。熔覆材料由 Co-01 合金粉末和 WC 粉末于 QM-1SP 型球磨机中球磨混合而成,按照 WC 质量分数为 10%,20% 制得两种。Co-01 合金成分(以质量分数计)为:C 0.8% ~ 1.2%, Cr 28% ~ 32%, Si 1% ~ 2%, Ni 2% ~ 3%, W 4% ~ 6%, Fe≤3.00%, Mn≤1.00%, Mo≤1.00%, Co 余量。

利用 LMY500 型 Nd:YAG 固体激光加工系统进行熔覆试验。试验选取 L₉(3⁴)设计正交试验,四因素和三个水平见表 1。表 2 为两种混合粉末的熔覆方案及熔覆层编号。以熔覆过程中的现象、涂层宏观质量、涂层显微组织作为指标分别进行评分(百分制),并根据各指标对工艺的重要性,将三项指标的权重系数依次定为 0.2,0.4,0.4。各项得分分别乘以权重系数后相加,得到综合评分。最后通过极差分析,得出最优的参数组合。

利用 D/max-RA10 X 射线衍射仪分析涂层的物相组成。利用 X 射线荧光光谱仪(XRF)分析涂层元

表 1 正交试验因素水平
Tab.1 Design of the orthogonal array

水平	电流 (因素 A) /A	频率 (因素 B) /Hz	脉宽 (因素 C) /ms	扫描速度 (因素 D) /(mm·s ⁻¹)
1	300	30	1.0	4
2	340	35	1.5	6
3	380	40	2.0	8

表 2 10%WC 和 20%WC 两种熔覆材料的熔覆正交试验
Tab.2 Results of orthogonal analysis of 10wt%WC and 20wt%WC coating

10% WC 组编号	20% WC 组编号	水平			
		电流	频率	脉宽	扫描速度
1-1	2-1	1	1	1	1
1-2	2-2	1	2	2	2
1-3	2-3	1	3	3	3
1-4	2-4	2	1	2	3
1-5	2-5	2	2	3	1
1-6	2-6	2	3	1	2
1-7	2-7	3	1	3	2
1-8	2-8	3	2	1	3
1-9	2-9	3	3	2	1

素。用 XJP-6A 型金相显微镜观察涂层的金相组成。用 JXA-8100 型电子探针显微分析仪对截面试样进行垂直于涂层与基体界面方向的线扫描,以获得截面元素分布情况。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果与分析

正交试验三项指标的评分细则规定如下:熔覆现象主要判断有无飞溅及飞溅程度、粉末熔化程度、熔池宽窄。涂层宏观质量主要依据有无波纹扣及其程

度,有无浮渣聚成球状,有无裂纹气孔及其数量多少。图 1 为熔覆涂层的表面宏观缺陷。显微组织主要判断冶金结合良好与否,组织是否均匀,是否出现成分偏析和气孔。依照这些规则,视其程度轻重分别扣除 5,10,15,20 不等分值。按照此规则评分,并依照各指标的权重系数计算出综合得分 y , 结果见表 3。

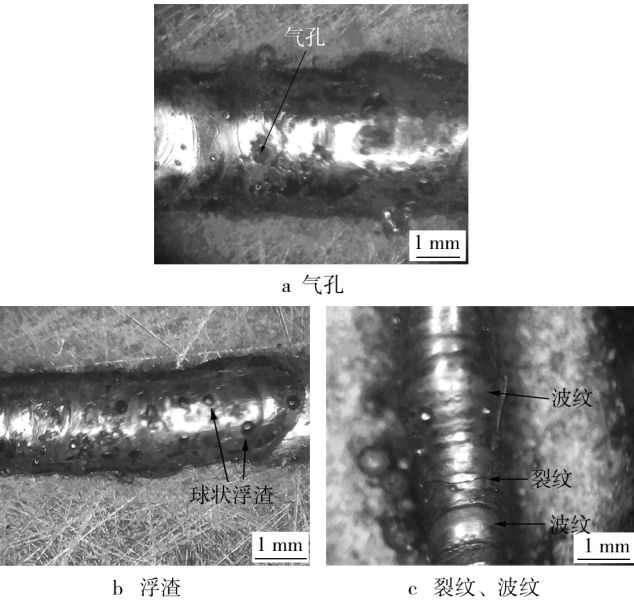


图 1 涂层表面宏观缺陷

Fig.1 Macroscopic defects of coating: a) pores; b) floating slag; c) cracks and waves

极差分析见表 4,其中: K_n 表示各因素第 n 个水平对应的 y 值之和; k_n 为 K_n 的算数平均值; R 表示极差,其值为某一因素在各水平下的 k 最大值与最小值之差。

表 3 熔覆正交试验评分结果
Tab.3 Results of orthogonal experiments

编号	宏观质量	熔覆过程	显微组织	综合评分(y)
1-1	55	60	30	46
1-2	60	60	40	52
1-3	60	60	50	56
1-4	65	70	60	64
1-5	70	70	60	66
1-6	70	80	70	70
1-7	75	80	70	74
1-8	85	90	80	84
1-9	80	80	80	80
2-1	50	60	30	44
2-2	65	65	45	57
2-3	60	65	50	57
2-4	65	65	60	63
2-5	70	70	65	68
2-6	70	80	70	72
2-7	75	80	75	76
2-8	85	90	80	84
2-9	80	80	85	82

表 4 正交试验极差分析
Tab.4 Range analysis of orthogonal experiments

极差 分析项	10% WC 粉末熔覆				20% WC 粉末熔覆			
	电流	频率	脉宽	扫描速度	电流	频率	脉宽	扫描速度
K_1	154	184	200	192	158	183	200	194
K_2	200	202	196	196	203	209	202	205
K_3	238	206	196	204	242	211	201	204
k_1	51.33	61.33	66.67	64.00	52.67	61.00	66.67	64.67
k_2	66.66	67.33	65.33	65.33	67.67	69.67	67.33	68.33
k_3	79.33	68.68	65.33	68.00	80.67	70.33	67.00	68.00
R	28.00	7.33	1.33	4.00	28.00	9.33	0.66	3.66

试验的综合评分值 y 也称质量特性值^[16],是最终结果评判指标。在该试验中, y 值具有望大特性,即期望其值越大越好。对于 10% WC 粉末的熔覆而言,1-8 号的 y 值最高,所以其对应的参数组合可以作为最佳参数组合,即 $A_3B_2C_1D_3$ 。从极差角度分析,各因素极差由大到小依次为电流>频率>扫描速度>脉宽,说明电流对试验结果的影响最为显著,其次为频率,再次为扫描速度,影响最小的为脉宽。根据 K 值

可以判断出 10% WC 粉末熔覆的最佳参数组合为 $A_3B_3C_1D_3$ (380 A,40 Hz,1 ms,8 mm/s)。该参数组合不存在于正交试验组中,选取极差分析的结果作为最佳组合。

20% WC 粉末熔覆试验结果的分析表明,各因素对 y 值的影响显著性排序与 10% WC 粉末试验相同。由表 4 的数据得知,最佳参数组合为 $A_3B_3C_2D_2$ (380 A,40 Hz,1.5 ms,6 mm/s)。

正交试验结果表明,四个因素中,电流对涂层质量的影响最为显著,体现为电流增加,涂层质量变好。原因分析如下:熔覆过程涉及粉末的熔化和凝固,粉末受激光辐照而熔化,随后凝固形成熔覆涂层。激光发生器的电流决定了激光能量的大小,所以会对熔化-凝固过程产生重大影响。WC 含量不同,最佳参数组合有所不同。由试验结果看出,WC 含量增加,应增加脉宽,并适当降低扫描速度。脉宽反映的是当激光功率一定时,脉冲电流持续的时间,WC 含量增多,需求的能量就会增多,所以增加持续时间对涂层质量的改善是有益的。降低扫描速度能够获得相对较宽的熔池,以保证粉末充分熔化,有利于熔化-凝固过程的进行,获得质量良好的涂层。

2.2 复合涂层的元素组成及相组成

选用 20% WC 粉末,以前面获得的最佳参数组合进行多道搭接熔覆试验,图 2 为熔覆涂层的 X 射线荧光光谱。元素定性分析结果表明,熔覆涂层的元素构成与 Co-Cr 合金和 WC 相一致,并未发生任何改变。整个熔覆过程,粉末在激光辐照下熔化,当激光束沿着运行轨迹向前移动离开,刚熔化的粉末经历凝固过程。混合粉末在熔化-凝固过程中,元素的种类并不发生变化,但含量会因为烧损而有所变化。凝固是一个新相形成的过程,所以整个过程中,发生变化的是相组成。图 3 为涂层的 XRD 图谱,分析表明,生成的

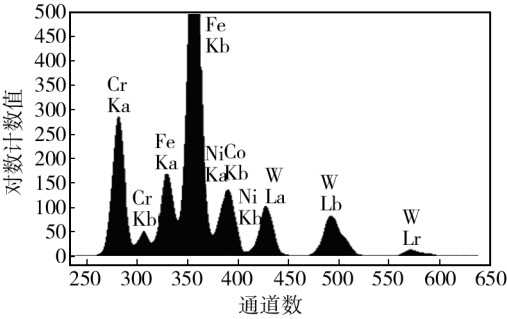


图 2 涂层元素定性分析

Fig. 2 Qualitative elementary analysis

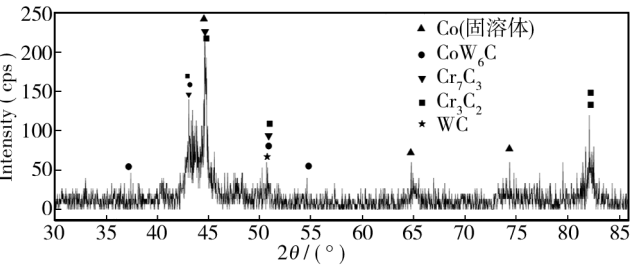


图 3 涂层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of coating

新相主要为 Co 和 W 的金属间化合物、碳化物以及 Co 的固溶体。这些金属间化合物和碳化钨可以作为合金涂层的增强相,Co 固溶体则可作为软基体,实现了一定的强-韧配合。

2.3 复合涂层的金相组织

由于多组元的缘故,复合涂层的相组成是复杂的,所以涂层也不会呈现出单一的显微组织形貌。图 4a 中,白色基体组织为 Co 固溶体,其上分布着灰色的共晶组织以及各种以第二相形式呈现的金属间化合物。WC 在合金凝固的过程中成为异质形核核心,晶核数量得到增加。激光熔覆过程中,过冷度较大,凝固是非平衡过程,当凝固前沿出现成分扰动,会产生成分过冷^[17-18],溶质的富集和贫化会使平直界面受到破坏而产生凹坑和突起,形成胞状组织,如图 4b 所示。图 4c 为第二相在基体上的分布,呈现阵列状。如图 4d 所示,第二相颗粒呈岛状分布于基体之上。金属间化合物和碳化物的出现和分布,对合金涂层起到了增强作用。

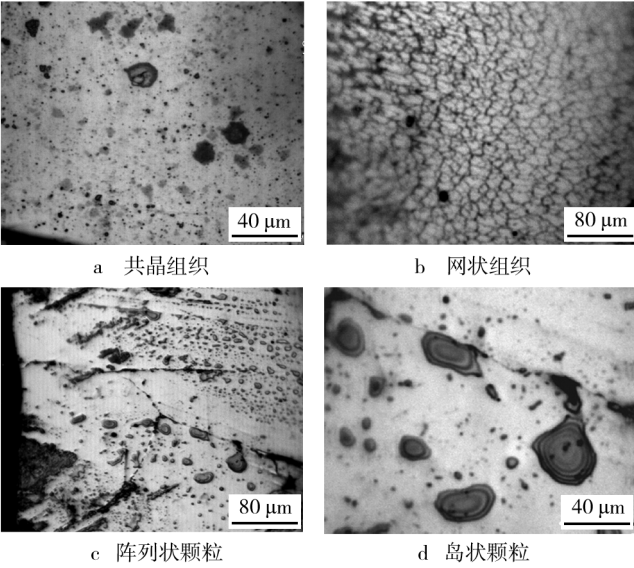


图 4 熔覆涂层显微组织形貌

Fig. 4 Metallurgical structure of coating: a) eutectic structure; b) network structure; c) arrayed particles; d) island-like particles

2.4 界面表征与分析

45 钢的主要化学成分是 Fe 和 C。涂层由富含 Cr 的 Co 合金和 WC 的混合粉末熔覆制得,其主要组成元素为 Co, Cr, W 和 Ni,此外还含有少量的 Fe(如图 2 中所示)。由于基体和涂层在成分上有较大差异,所

以元素种类及含量会在涂层-基体界面上产生变化。由图5可知,在界面附近,元素的分布存在一过渡区域,涂层经过渡区向基体方向,Cr,Co,W含量逐渐减

少,Fe含量逐渐增大。这充分说明元素在截面呈梯度分布,避免了涂层-基体成分差异而引起的成分突变,对涂层的性能有利。

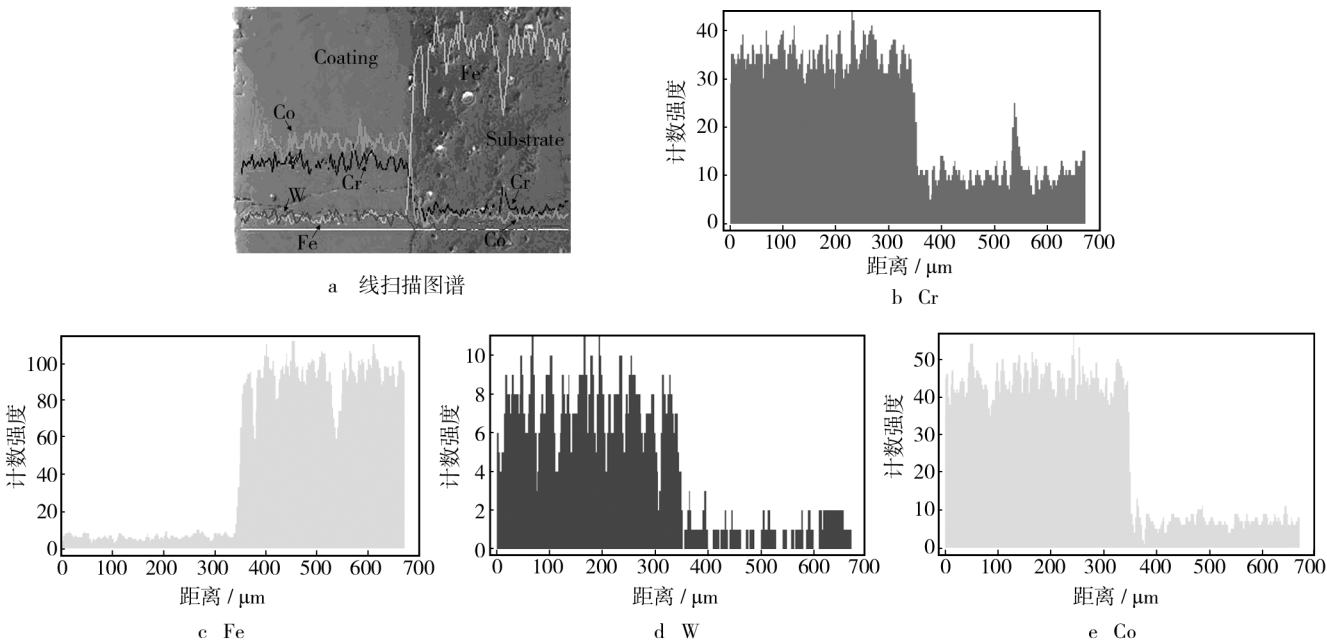


图5 截面元素分布
Fig.5 Distribution of element along with the cross section: a) linescan; b) Cr; c) Fe; d) W; e) Co

3 结论

- 1) 电流对激光熔覆 WC/Co-Cr 复合涂层质量的影响最显著,其次为频率,再次之为激光扫描速度,脉宽的影响显著性最小。
- 2) 采用 WC 质量分数 10% 的 WC/Co-Cr 混合粉末,最佳熔覆工艺组合为:电流 380 A,频率 40 Hz,脉宽 1 ms,扫描速度 8 mm/s。采用 WC 质量分数 20% 的 WC/Co-Cr 混合粉末,最佳熔覆工艺组合为:电流 380 A,频率 40 Hz,脉宽 1.5 ms,扫描速度 6 mm/s。
- 3) 复合涂层的元素种类与喷涂混合粉末相同,在经历熔化-凝固过程后,生成了新相 CrCo, WC, Cr₇C₃, Cr₃C₂ 等。金属间化合物、碳化物分布在 Co 的固溶体上,起到强化作用。元素在界面的分布呈现过渡区域,并非突变式,避免了成分的巨大差异影响复合涂层的性能。

参考文献

[1] 汪新衡,钱书琨,刘安民,等. 激光熔覆纳米 Al₂O₃ 颗粒增强 Ni 基合金涂层界面组织和高温热腐蚀性能[J]. 表

面技术,2013,42(6):23—26,47.
WANG Xin-heng,QIAN Shu-kun,LIU An-min,et al. Interface Microstructure and High Temperature Corrosion of Nano-Al₂O₃ Particle Reinforced Ni-based Alloy Powder Laser Cladding[J]. Surface Technology,2013,42(6):23—26,47.
[2] 宋建丽,李永堂,邓琦林,等. 激光熔覆成形技术的研究进展[J]. 机械工程学报,2010,46(14):29—39.
SONG Jian-li,LI Yong-tang,DENG Qi-lin,et al. Research Progress of Laser Cladding Forming Technology[J]. Journal of Mechanical Engineering,2010,46(14):29—39.
[3] 张雯,董闯,王存山,等. 45 钢表面激光熔覆 Fe-B-Si 铁基非晶复合材料[J]. 材料热处理学报,2012,33(10):116—123.
ZHANG Luan,DONG Chuang,WANG Cun-shan,et al. Laser Cladding of Fe-B-Si Iron Base Amorphous Composite Materials on 45 Steel Surface[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment,2012,33(10):116—123.
[4] LEYENS C,BEYER E. 8-Innovations in Laser Cladding and Direct Laser Metal Deposition[J]. Laser Surface Engineering,2015:181—192.
[5] ABIOYE T E,MCCARTNEY D G,CLARE A T. Laser Cladding of Inconel 625 Wire for Corrosion Protection[J]. Journal of Materials Processing Technology,2015,217:232—

- 240.
- [6] 蔡川雄,刘洪喜,张晓伟,等.送粉角度对激光熔覆铁基复合涂层形状特征的影响[J].强激光与粒子束,2013,25(6):1359—1364.
- CAI Chuan-xiong, LIU Hong-xi, ZHANG Xiao-wei, et al. Influence of Powder Feeding Angle on Geometric Parameters of Laser-clad Fe-based Composite Coating[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2013, 25(6): 1359—1364.
- [7] WANG D, HU Q, ZENG X. Microstructures and Performances of Cr13Ni5Si2 Based Composite Coatings Deposited by Laser Cladding and Laser-induction Hybrid Cladding[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 588: 502—508.
- [8] 汪新衡,蒋冬青,张蓉,等.激光熔覆纳米 SiC 增强 Ni 基合金涂层的组织与高温抗氧化性能[J].表面技术, 2014, 43(1): 30—34.
- WANG Xin-heng, JIANG Dong-qing, ZHANG Rong, et al. Reinforced Microstructure and High Temperature Oxidation Resistance of Ni-based Alloy Coating by Laser Cladding of SiC Nanometer Powder[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 30—34.
- [9] 刘发兰,赵树森,高文焱,等.基材属性对 Ni60A-WC 激光熔覆涂层性能的影响[J].中国有色金属学报,2014,24(5):1319—1326.
- LIU Fa-lan, ZHAO Shu-sen, GAO Wen-yan, et al. Effect of Substrate on Ni60A-WC Laser Cladding Coatings[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(5): 1319—1326.
- [10] 张维平,郎志华,马海波.激光熔覆 SiC/Co 复合涂层的组织与性能研究[J].表面技术,2011,40(1):8—10.
- ZHANG Wei-ping, LANG Zhi-hua, MA Hai-bo. Microstructure and Performance of Laser Cladding SiC/Co Coating[J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 8—10, 33.
- [11] 丁阳喜,郭哲.35CrMo 钢表面激光熔覆 Ni/WC-Y₂O₃ 熔覆层性能研究[J].表面技术,2011,40(5):32—34,96.
- DING Yang-xi, WU Zhe. Research of Properties of Laser Cladding on Ni/WC-Y₂O₃ Surface of 35CrMo Steel[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 32—34, 96.
- [12] ALIMARDANI M, FALLAH V, KHAJEPOUR A, et al. The Effect of Localized Dynamic Surface Preheating in Laser Cladding of Stellite 1[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(23): 3911—3919.
- [13] SUN G F, WANG K, ZHOU R, et al. Effect of Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of Laser Deposited Co-285+WC Coatings[J]. Optics & Laser Technology, 2015, 66: 98—105.
- [14] ZAFAR S, SHARMA A K. Development and Characterisations of WC-12Co Microwave Clad[J]. Materials Characterization, 2014, 96: 241—248.
- [15] OBADELE B A, OLUBAMBI P A, JOHNSON O T. Effects of TiC Addition on Properties of Laser Particle Deposited WC-Co-Cr and WC-Ni Coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3634—3642.
- [16] MONTGOMERY D C. Design and Analysis of Experiments[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- [17] KURZ W, FISHER D J. Fundamentals of Solidification[M]. Switzerland: Trans Tech Publications, 1984.
- [18] BOETTINGER W J, BANERJEE D K. 7-Solidification-Physical Metallurgy[M]. Fifth Edition. Oxford: Elsevier, 2014.
- (上接第6页)
- [21] 路学成,阎殿然.等离子喷涂纳米陶瓷涂层研究[J].热处理,2009,24(4):1—6.
- LU Xue-cheng, YAN Dian-ran. Review on Plasma-sprayed Nano-ceramic Coatings[J]. Heat Treatment, 2009, 24(4): 1—6.
- [22] 杜三明,张永振,刘维民,等.氧气气氛中 CrNiMo 钢的高温高速干滑动摩擦磨损性能[J].摩擦学学报,2008,28(4):362.
- DU San-ming, ZHANG Yong-zhen, LIU Wei-min, et al. Tribological Behavior of CrNiMo Steel at Very High Speed and Elevated Temperature in Oxygen Atmosphere[J]. Tribology, 2008, 28(4): 362.
- [23] CARPIO Pablo, BORRELL Amparo, SALVADOR Maria Dolores, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Plasma Spraying Coatings from YSZ Feedstocks Comparising Nano- and Submicron- Sized Particles[J]. Ceramics International, 2015, 41(3): 4108—4117.
- [24] 张瑞珠,李静瑞,肖明,等.电火花微纳米涂层的研究与应用[J].表面技术,2013,42(2):108—111,115.
- ZHANG Rui-zhu, LI Jing-rui, XIAO Ming, et al. Research and Application of Micro Nanostructured Coating by Electro-spark[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 108—111, 115.
- [25] SUN You-bei, ZHOU Chun-gen. Effect of Spraying Power on Microstructure and Property of Nanostructured Thermal Barrier Coatings[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2013, 39(9): 1275—1278.
- [26] FANG Yuan, KAZUO Hayashi. Influence of the Grain Size of the Alumina Coating on Crack Initiation in Indentation[J]. Wear, 1999, 225—229: 83—89.
- [27] ROY R Singha, GUCHHAIT H, CHANDA A, et al. Improved Sliding Wear-resistance of Alumina with Sub-micron Grain Size: A Comparison with Coarser Grained Material[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27(16): 4737—4743.