

工具钢表面激光熔覆 Co 基合金涂层的组织及性能

王红颖¹, 崔承云², 周杰¹

(1. 吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130022; 2. 江苏大学 机械工程学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:通过送粉式激光熔覆在碳素工具钢(T10钢)表面制备了Co基合金熔覆涂层。利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射仪(XRD)分析其微观结构和相组成。结果表明:熔覆层中主要有 γ -Co相以及其他相,包括 Cr_{23}C_6 、 Co_7W_6 和 CrNi 。从熔池与基体界面到熔覆层表面存在不同的凝固形态,依次为平面晶(在界面处)、胞状晶和树枝晶。微观组织较细的树枝晶强化了熔覆层,因而激光熔覆层的显微硬度增加,耐腐蚀性提高。

关键词:材料表面与界面;激光熔覆;Co基合金;微观组织

中图分类号:TG178 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5497(2010)04-1000-05

Microstructure and properties of cobalt-based alloy coating on tool steel surface prepared by laser cladding

WANG Hong-ying¹, CUI Cheng-yun², ZHOU Jie¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013, China)

Abstract:Co-based alloy coating was deposited on T10 tool steel by powder feeding laser cladding. Sections of such coatings were examined to reveal their microstructures and phases using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The results showed that the prime phase γ -Co and other phases, including Cr_{23}C_6 , Co_7W_6 and CrNi existed in the coating. Some different solidification morphologies, such as planar (at the interface), cellular and dendrite formed, varying from the interface to the surface. Fine microstructures of dendrite in dendritical regions strengthened the coating which caused the increases in microhardness and corrosion resistance in the laser cladded coating.

Key words:surface and interface of materials; laser cladding; co-based alloy; microstructure

激光表面改性技术可以分为激光表面淬火^[1]、激光表面合金化^[2]、激光表面冲击硬化^[3]、激光表面熔凝^[4]以及激光熔覆^[1]等。其中,激光熔覆在工业中得到了广泛的应用。目前常用的熔覆材料有Ni基^[5-7]、Co基^[8-10]和Fe基^[11-13]合金粉末等,许多研究者在这些合金粉末中加入各种

高熔点的碳化物^[14-15]、氮化物^[16]、硼化物^[17]和氧化物颗粒^[18],能够形成复合熔层甚至陶瓷熔层,这表明激光熔覆有着广阔的应用前景。由于Co基合金在常温和高温下都具有良好的耐磨和耐蚀性能^[19],因而得到了较快的发展。李明喜等^[20]采用同步送粉式激光熔覆工艺在45#钢表面制备了

收稿日期:2009-05-19.

基金项目:国家自然科学基金重点项目(50531030).

作者简介:王红颖(1951-),女,高级工程师. 研究方向:材料表面加工及微结构分析. E-mail:ldb@jlu.edu.cn

Stellite Co 基合金涂层。Riabkina-Fishman 等^[21]利用激光在高速工具钢表面制备了碳化钨梯度功能熔覆层。Chiang 等^[22]分析了碳素工具钢表面激光熔覆钨铬钴合金及碳化钨熔覆层的微观结构特征。

碳素工具钢通常用于模具制造,但由于其费用及模具制定性能的限制,往往不适用于大型构件制造。如果能通过激光熔覆来改善碳素工具钢的抗磨损性能将极大地发挥该钢种的应用。这里采用具有较高硬度和良好耐磨耐蚀性能的钛铬钨硅硼 Co 基合金粉末(牌号为 SH.F222)来提高工具钢表面的性能。这种粉末红硬性好,抗高温氧化,在 700℃以下环境中具有良好的耐磨、耐蚀性能,可以切削加工。

本文介绍了在碳素工具钢(T10 钢)表面激光熔覆 Co 基合金熔覆层的微观结构,以及微观结构对显微硬度和化学腐蚀性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

选择原始尺寸为 150 mm×40 mm×10 mm 的工具钢 T10(未淬火)样品作为基体材料用于激光熔覆处理。由于实验观察的需要,将样品线切割加工成尺寸约为 20 mm×10 mm×10 mm 的块状样品。工具钢的化学组成如表 1 所示。

表 1 工具钢的化学组成(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of tool steel

C/%	Mn/%	Si/%	S/%	P/%	Fe/%
0.95~1.04	≤0.40	≤0.35	≤0.030	≤0.035	Bal.

激光熔覆之前,对工具钢表面进行抛光并用蒸馏水、酒精在超声波中清洗干净。用于激光熔覆的粉末是 Co 基合金粉末,尺寸约为 50~120 μm。粉末的化学组成如表 2 所示。

表 2 Co 基粉末的化学组成(质量分数)

Table 2 Chemical compositions of Co-based powder

C/%	Cr/%	Si/%	B/%	Ni/%	W/%	Fe/%	Co/%
0.5~1.0	19.0~23.0	1.0~3.0	1.5~2.0	2.27~3.0	7.0~9.0	≤5	Bal.

1.2 激光熔覆过程

激光加工设备为 5 kW 连续型 CO₂ 激光器。激光束直接作用于基体表面形成熔池,同时送粉式装置驱动金属粉末进入熔池,运载气体为氮气,同时防止熔池氧化。样品安放在电脑驱动的 X-

Y 工作台上,激光束固定,工作台以 5 mm/s 的速度移动,产生一系列互不重叠的激光熔覆痕迹。激光熔覆功率为 500~1700 W 较合适,因为功率密度过高有可能出现等离子体,严重影响熔覆层表面的形状。随着激光束与样品的相对运动,熔化的 Co 基合金粉末凝固并覆盖于基体表面形成熔覆层。激光熔覆所用参数如下:激光熔覆功率为 1.7 kW;扫描速度为 5 mm/s;试样直径为 4 mm;气流速度为 3 L/min;金属粉末流速为 14 g/min。

1.3 分析方法

利用带能谱分析仪(Link-ISIS,英国)的扫描电子显微镜(JSM-5310,日本)进行微观结构分析。相组成分析在日本产理学 X 射线衍射仪(D/Max 2500PC Rigaku,Japan)上进行,选用 Cu 的 K_α 射线。射线管工作电压和电流分别为 50 kV 和 300 mA,扫描速度为 4 (°)/min,θ~2θ 扫描的角步长为 0.05°(2θ)。显微硬度测试在 HXD-1000 型显微硬度计上进行,实验载荷为 200 g,加载时间为 15 s。截面显微硬度测试是从激光熔覆层自由表面垂直向下,每隔 20 μm 的距离进行测量,在同一垂直距离上沿横向测量 5 个点,平均值作为该垂直距离上的硬度值,据此做出熔凝熔覆层沿深度方向的显微硬度分布曲线。

2 结果与讨论

2.1 激光熔覆层的生长形态特征

2.1.1 激光熔覆层的显微组织

图 1(a)所示为单道激光熔覆样品截面显微结构的宏观形貌,由图可以看出,熔覆层厚度大约为 1 mm。与一般的激光表面处理层相似,激光熔覆区域主要由熔覆层、结合区、热影响区和基体组成。图 1(b)X 射线衍射结果表明:γ-Co 是熔覆层主要的组成相,同时还有其他几个衍射峰值,经

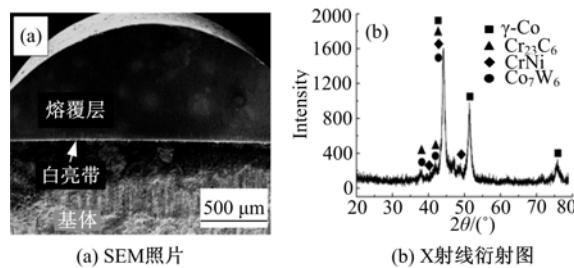


图 1 激光熔覆层的低倍放大 SEM 照片和 X 射线衍射图

Fig. 1 Low-magnification SEM micrograph XRD photo of laser cladding coating

确定由 Cr_{23}C_6 、 Co_7W_6 和 CrNi 等组成。

从图 1(a)还可明显看出,在 Co 基合金熔覆层与基体界面处形成约 $3\sim5\ \mu\text{m}$ 厚的白亮带,对其进行扫描电镜照片放大,结果如图 2(a)所示。白亮带主要是由于熔覆合金与基体金属在激光束作用下交互扩散而形成的固溶结合层,表明熔覆层与基体之间达到了良好的冶金结合。白亮带的形成还与熔覆层表面与基体之间形成熔池时的浓度梯度所导致的扩散效应有密切关系。图 2(a)为 EDS 能谱点扫描分析照片,图 2(b)为分析结果。可以看出,在基体与熔覆层的界面处,熔覆层中的 Co 元素扩散进入基体,同时检测到少量 Cr 元素扩散穿过熔覆层进入熔覆层与基体界面处的区域。还可以看出,熔覆层含有少量的 Fe 元素,但在白亮带 Fe 元素含量相对较高,说明基体中的 Fe 元素在浓度梯度的影响下也发生了扩散。由图 2(b)可看出,白亮带主要是由 Fe 和 Co 两种元素组成,同时还固溶了少量的 Cr 元素。此外,激光熔覆时基体表面的微熔与熔覆材料的搅拌混合也促进了白亮带的形成^[23]。

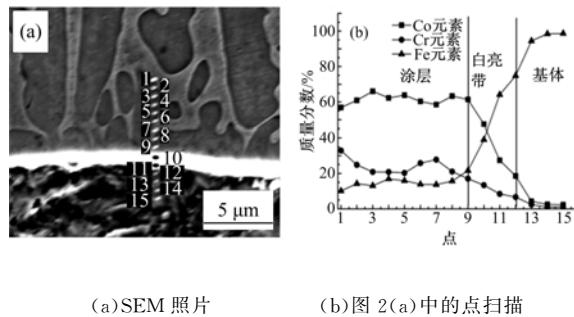
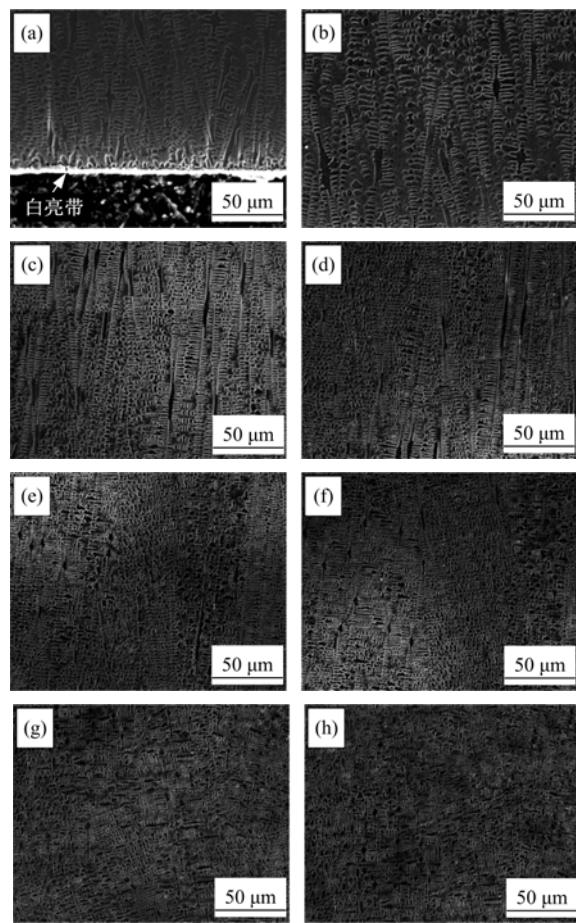


图 2 激光熔覆层高倍放大 SEM 照片及能谱点扫描分析

Fig. 2 High-magnification SEM micrograph of laser cladding coating and spot scanning analysis

对图 1(a)中熔覆层不同部位的组织进行具体分析,结果如图 3 所示。图 3(a)~(h)分别对应于图 1(a)中从熔覆层底部(熔覆层与基体界面处)到熔覆层上部的组织放大图。由图可看出,熔覆层组织的生长特征主要表现为明显的枝晶生长特征。实际上,整个熔覆层可以分为 2 个区:熔覆层结合区和熔覆层区。熔覆层结合区呈典型的定向凝固特征,在熔覆层与基体界面处存在熔合带状区,宽约 $8\ \mu\text{m}$,在带状区前沿为宽约 $4\sim12\ \mu\text{m}$ 的沿热流方向生长的胞状共晶组织,在胞状晶上方是胞状树枝晶(如图 3(a)所示),在胞状树枝晶上方是从粗到细的柱状树枝晶(如图 3(b)~(f)所示),在柱状树枝晶的上方(靠近熔覆层表面)是



(a)熔覆层底部;(b)-(f)熔覆层中部;(g)和(h)熔覆层上部

图 3 激光熔覆层不同部位的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs in different regions of laser cladding coating

多方向的细小树枝晶(如图 3(g)(h)所示)。

2.1.2 激光熔覆层组织形成过程分析

激光熔覆能使金属表面快速加热熔化并快速凝固。熔覆层快速凝固的生长形态主要取决于温度梯度 G 和凝固速率 R ,特别是凝固组织生长形态选择的控制参数(形状控制因子) G/R ^[24]。根据凝固理论^[25],晶体生长不稳定性受形状因子 G/R 控制,熔覆层熔池不同位置凝固条件不同,最终所形成的组织结构不同。根据分析可知,在基体与熔化区之间的界面处 R 趋于 0 而 G 最大,使得 G/R 值非常高(在基体与熔化区之间的界面处凝固速率最初接近于 0)。因此,在熔覆层与基体界面处凝固组织以平面凝固生长成为可能,最终在熔池与基体的结合处出现无偏析的组织,即“白亮带”,如图 3(a)所示。随着离熔覆层底部距离的增加, R 逐渐增大, G 逐渐减小,因而 G/R 也减小,则平面生长失稳,出现胞状晶区与枝晶转变区以及枝晶形态的领先相与枝晶间共晶的生长形

态,见图3(b)~(f)。合金粉末在向熔池中部结晶直到熔覆层表面时,由于散热的条件发生变化,为多方向(可以通过熔池的表面、界面以及已凝固的熔覆层等)散热;熔覆粉末的结晶速度加快,因而形成多方向性结晶而且组织逐渐细化(如图3(g)(h)所示)。细小的组织有利于改善熔覆层组织的不均匀性,从而提高材料表面的性能。

2.2 激光熔覆层显微硬度

图4为熔覆层横截面的显微硬度沿层深的分布曲线。从图4中可以看出,熔覆层的硬度分布不均匀,熔覆层具有较高的硬度,沿着熔覆层的方向往基体材料推进时,由于熔覆层的组织逐渐粗化,另外又由于接近熔池底部基体元素溶入熔覆层造成的稀释作用逐渐增大,所以硬度缓慢下降,并在界面处发生突变,结合区及热影响区的硬度相对熔覆层降低,而基体硬度最低。

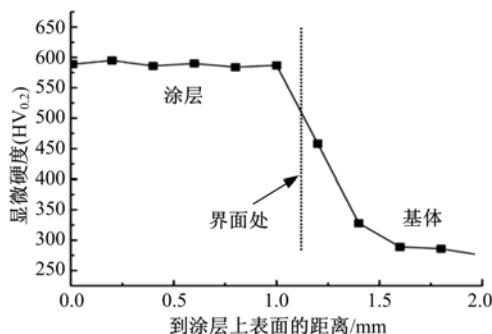


图4 激光熔覆层显微硬度分布

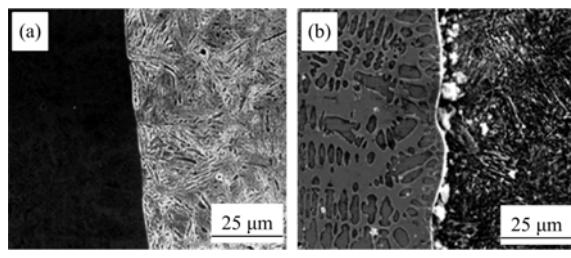
Fig. 4 Microhardness distribution of laser cladding coating

综上所述,熔覆层硬度提高的原因为:熔覆合金粉末含有大量的合金元素(见表2),又由于激光熔覆为快速的加热冷却过程,最终凝固得到过饱和的 γ -Co固熔体,因而起到固熔强化的作用;另外,较快的凝固结晶速度使得凝固组织得到细化,细晶强化也有利于硬度的提高;快速凝固过程中形成的弥散分布的、介稳的第二相同样起到强化的作用。

2.3 激光熔覆层的化学腐蚀性能

图5是用不同腐蚀剂腐蚀后的熔覆层与基体的对比图片。由图5(a)可见,用质量分数为4%的硝酸酒精对试样腐蚀10 s时,基体的组织清晰可见,而熔覆层仍然光亮,可见4%的硝酸酒精对熔覆层几乎无任何腐蚀作用。对比图5(b)可见,当用王水(浓硝酸:浓盐酸=1:3)对试样腐蚀2 min时,基体早已被腐蚀过了,而此时熔覆层的组织才清晰可见。由此可见,熔覆层是非常耐腐

蚀的,已经可以与不锈钢媲美。这是由于熔覆层中富含大量的Co、Cr等合金元素,能够有效地提高其抗化学腐蚀的性能。



(a) 硝酸酒精溶液 (b) 王水

图5 采用不同腐蚀剂腐蚀后的激光熔覆层SEM图片

Fig. 5 SEM micrographs of laser cladding coating with different corrosives

3 结论

(1)激光熔覆后在工具钢表面形成大约1.0 mm厚的熔覆层,可以分为熔覆层区、熔覆层与基体的结合区、热影响区及基体。熔覆层主要由 γ -Co组成,同时还有 Cr_{23}C_6 、 Co_7W_6 和 CrNi 等。

(2)熔覆层区从靠近结合区到熔覆层近表面的组织是按照胞状晶 \rightarrow 胞状树枝晶 \rightarrow 柱状树枝晶 \rightarrow 等轴树枝晶变化的。

(3)激光熔覆层显微硬度显著大于工具钢基体的显微硬度,沿着熔池深度的方向,显微硬度逐渐降低。

(4)激光熔覆后材料表面的耐化学腐蚀性能提高显著。

参考文献:

- [1] 胡建东,郭作兴,关振中. 激光加工金相图谱[M]. 北京:中国计量出版社,2006.
- [2] 郭丽环. 材料表面的激光合金化[J]. 大连大学学报,2003,24(2):16-19.
Guo Li-huan. Laser alloying on the surface of materials[J]. Journal of Dalian University, 2003, 24(2): 16-19.
- [3] 邹世坤. 激光冲击处理技术的最新发展[J]. 新技术新工艺,2005(4):44-46.
Zou Shi-kun. The latest development of laser shock processing[J]. New Technology and New Process, 2005(4):44-46.
- [4] 李双寿,陆劲昆,边庆月,等. 球墨铸铁凸轮轴的激光表面熔凝处理[J]. 金属热处理,2005,30(2):4-8.
Li Shuang-shou, Lu Jin-kun, Bian Qing-yue, et al.

- Laser surface melting process for camshaft made of ductile iron[J]. Heat Treatment of Metals, 2005, 30 (2): 4-8.
- [5] Zhou S F, Zeng X Y, Hu Q W, et al. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 1646-1653.
- [6] Zhang Y Z, Tu Y, Xi M Z, et al. Characterization on laser clad nickel based alloy coating on pure copper [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202 (24): 5924-5928.
- [7] Liu F, Liu C S, Tao X Q, et al. Laser cladding of Ni-based alloy on copper substrate[J]. International Journal of Mineral, Metallurgy and Material, 2006, 13(4): 329-332.
- [8] Lin W C, Chen C. Characteristics of thin surface layers of cobalt-based alloys deposited by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (14-15): 4557-4563.
- [9] Ocelik V, Oliveira U, Boer M, et al. Thick Co-based coating on cast iron by side laser cladding: Analysis of processing conditions and coating properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201 (12): 5875-5883.
- [10] Li M X, Zhang S H, Li H S, et al. Effect of nano-CeO₂ on cobalt-based alloy laser coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202 (1-3): 107-111.
- [11] Mei Z, Wang W Y, Wang A H. Transmission electron microscopy characterization of laser-clad iron-based alloy on A-Si alloy[J]. Materials Characterization, 2006, 56(3): 185-191.
- [12] Zhu Q J, Qu S Y, Wang X H, et al. Synthesis of Fe-based amorphous composite coatings with low purity materials by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(17): 7060-7064.
- [13] Wu C F, Ma M X, Liu W J, et al. Laser producing Fe-based composite coatings reinforced by in situ synthesized multiple carbide particles[J]. Materials Letters, 2008, 62(17/18): 3077-3080.
- [14] Zhong M L, Liu W J, Yao K F, et al. Microstructural evolution in high power laser cladding of Stellite 6 + WC layers[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 157(2/3): 128-137.
- [15] 斯松华, 何宜柱, 袁晓敏, 等. 激光熔覆含 B_xCp, SiCp 钴基合金涂层的组织与耐磨性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 454-459.
- Si Song-hua, He Yi-zhu, Yuan Xiao-min, et al. Microstructure and wear-resistance of laser clad Co-based alloy coatings with B_xCp and SiCp[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 454-459.
- [16] Man H C, Zhang S, Cheng F T, et al. In situ formation of a TiN/Ti metal matrix composite gradient coating on NiTi by laser cladding and nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (16/17): 4961-4966.
- [17] Kooi B J, Pei Y T, De Hosson J T. The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 831-845.
- [18] Xu P Q, Tang X H, Yao S, et al. Effect of Y₂O₃ addition on microstructure of Ni-based alloy + Y₂O₃/substrate laser clad[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 208(1/3): 549-555.
- [19] Przybylowicz J, Kusinski J. Laser cladding and erosive wear of Co-Mo-Cr-Si coating[J]. Surface and Coating Technology, 2000, 125(1/3): 13-18.
- [20] 李明喜, 何宜柱, 孙国雄. Co 基合金激光熔覆层组织及近表面结晶方向[J]. 东南大学学报, 2002, 32 (6): 932-935.
- Li Ming-xi, He Yi-zhu, Sun Guo-xiong. Microstructure and crystallization direction of laser cladding Co-based alloy[J]. Journal of Southeast Univwrsity (Natural Science Edition), 2002, 32(6): 932-935.
- [21] Riabkina-Fishman M, Rabkin E, Levin P, et al. Laser produced functionally graded tungsten carbide coatings on M2 high-speed tool steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2001, 302(1): 106-114.
- [22] Chiang K A, Chen Y C. Microstructural characterization and microscopy analysis of laser cladding Stellite 12 and tungsten carbide[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 182(26): 297-302.
- [23] 王存山, 夏元良, 李刚, 等. 宽带激光熔覆 Ni 基合金涂层结合区组织结构[J]. 应用激光, 2001, 21(2): 88-90.
- Wang Cun-shan, Xia Yuan-liang, Li Gang, et al. Microstructure of bonding zone of ni-based alloy coating produced[J]. Applied Laser, 2001, 21(2): 88-90.
- [24] Kurz W, Fisher J. Fundamentals of Solidification [M]. Switzerland: Aedermannsdors, Transations Technical Publications, 1989.
- [25] 周尧和, 胡壮麒, 乔万奇. 凝固技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.