

激光熔覆 Co-Cr-W 合金涂层组织及热疲劳性能

朱天辉¹, 虞钢¹, 何秀丽¹, 李少霞¹, 宁伟健¹, 郑彩云¹, 王高飞¹, 刘昊²

(1. 中国科学院力学研究所先进制造工艺力学重点实验室, 北京 100190;

2. 中国矿业大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: 针对钢质热负荷部件易产生热疲劳损伤的问题, 采用同步送粉激光熔覆工艺, 在活塞用中碳钢 38MnVS6 表面制备了 Co-Cr-W 抗热疲劳合金涂层。利用光学显微镜、SEM、EDS 及 XRD 对熔覆层显微组织和成分分布进行了分析, 利用显微硬度计和实验室开发的激光热疲劳实验平台对熔覆层的显微硬度和热疲劳性能进行了测试。结果表明, 熔覆层与基体冶金结合, 无气孔、裂纹等缺陷。由于固溶强化、弥散强化效应, 熔覆层具有较高的强度。送粉率为 5.9 g/min 时, 涂层显微硬度在 530~590 HV0.1 之间, 是基体硬度的 2 倍左右; 熔覆层试样抗热疲劳性能相较于基体材料试样得到了显著的提高。

关键词: 激光熔覆; Co-Cr-W 合金; 显微组织; 热疲劳性

中图分类号: TG174.44 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2015)11-0219-06

Microstructure and thermal fatigue resistance of Co-Cr-W alloy coating by laser cladding

ZHU Tian-hui¹, YU Gang¹, HE Xiu-li¹, LI Shao-xia¹, NING Wei-jian¹,

ZHENG Cai-yun¹, WANG Gao-fei¹, LIU Hao²

(1. Key Laboratory of Mechanics in Advanced Manufacturing, Institute of Mechanics, Chinese

Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Mechatronic Engineering, China University of

Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Considering the problem of thermal fatigue damage for some steel components, the Co-Cr-W alloy coating was fabricated on surface of medium-carbon steel 38MnVS6 for piston by laser cladding with synchronous powder feeding method. The microstructure and element distribution of the coating were investigated by means of optical microscopy, SEM, EDS and XRD. The hardness and thermal fatigue resistance of the coating were measured by the Vickers hardness tester and laser thermal fatigue experiment platform. The results show that the coating is metallurgically bonded to the substrate and free of crack and pore. The coating strength is improved due to the solid solution and dispersion strengthening. With the powder feeding rate of 5.9 g/min, the microhardness of the coating is 530~590 HV0.1, which is twice as much as that of the substrate. Meanwhile, the thermal fatigue resistance of the coating is improved significantly compared with that of the substrate.

Key words: laser cladding; Co-Cr-W alloy; microstructure; thermal fatigue resistance

DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2015.11.037

冶金工业中的热轧辊、机械制造中的热锻模、压铸模, 以及热动力机械中的气缸盖、活塞等部件工作环境恶劣, 承受较高的热负荷和机械负荷, 在服役过程中易发生热疲劳失效^[1-2]。激光熔覆技术可以在低成本基体材料表面上制备具有高硬度、高耐磨性、强

耐腐蚀性等性能优异的合金涂层, 进而提高材料的使用寿命, 最大限度发挥材料性能, 并有效的降低成本^[3-6]。相较于热喷、堆焊等表面强化技术, 激光熔覆具有功率密度高、快速熔凝的特点, 可以获得组织致密、热变形小、和基体冶金结合的高性能表面涂层, 因此在提高材料表面性能方面具有广阔的应用前景, 成为材料表面改性领域的研究热点^[7-10]。

目前, 国内外学者在采用表面强化方法提高钢材高温性能方面进行了相关研究。Meng 等^[11-12] 分别采用激光淬火和激光熔覆铁基、钴基涂层的方法显著提高了 H13 模具钢的抗热疲劳性能, 并对两种方法进行了对比分析, 结果表明激光熔覆可以更有效的提高

收稿日期: 2015-01-29; 修订日期: 2015-06-11

基金项目: 国家自然科学基金(11272316, 11272317)

作者简介: 朱天辉(1988—), 男, 从事激光表面改性研究, E-mail: tianhui113@163.com。

通讯作者: 虞钢(1958—), 男, 研究员, 博士生导师, 从事激光与材料相互作用和激光制造工艺力学研究, E-mail: gyu@imech.ac.cn。

材料的抗热疲劳性能,且钴基涂层性能最优。Hongnga 等^[13]采用激光熔覆的方法在 H13 模具钢表面制备了不同成分配比的 Co/TiC 复合涂层,熔覆层与基材实现了冶金结合,TiC 含量为 20% 时,涂层的高温耐磨性有显著的提高。钴基材料由于其具有很强的高温性能,因而在提高中碳钢 38MnVS6 抗热疲劳性能方面有很大发展潜力,但在文献中却鲜有报道。

本文采用同步送粉激光熔覆工艺,通过优化工艺参数设计,在活塞用中碳钢 38MnVS6 基体上制备成形良好、无裂纹缺陷、与基体冶金结合的 Co-Cr-W 合金涂层,分析熔覆层的微观组织、成分分布和物相构成;利用实验室自主开发的激光热疲劳实验平台^[14]测试试样的抗热疲劳性能,探讨熔覆层强化机制,为提高材料表面抗热疲劳性能提供技术途径。

1 实验材料及方法

实验用基体材料为中碳钢 38MnVS6,基体材料的显微组织为层片状的珠光体和白色的铁素体组织,如图 1 所示。其主要化学成分(质量分数%)为 C: 0.38, Si: 0.65, Mn: 1.4, V: 0.10, Ti: 0.02, Cr: 0.16, Ni: 0.04, N: 0.012, S: 0.04, Fe: 余量。熔覆材料为自熔性 Co-Cr-W 合金粉末,粉末粒度 -140 目 ~ +325 目(40 ~ 150 μm),Co-Cr-W 合金粉末的主要化学成分(质量分数%)为 C: 0.3%, Si: 1.6%, B: 2.3%, W: 5.0%, Ni: 8.0%, Cr: 25.0%, Co: 余量。

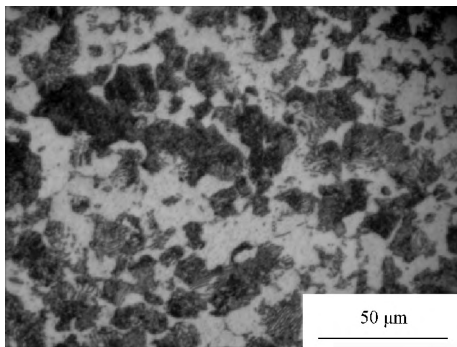


图 1 熔覆用中碳钢 38MnVS 显微组织图

Fig. 1 Microstructure of medium carbon steel 38MnVS

实验使用最大功率为 1000 W 的连续 Nd: YAG 固体激光器以及 XM-80SK 型送粉器,实现同步送粉激光熔覆工艺。五轴框架机器人系统可以按照设定轨迹完成单道熔覆及多层多道搭接。实验前,基体待熔覆表面用 200 号砂纸磨平,除去氧化层,并用丙酮和无水乙醇清洗。粉末在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 3 h 以保证输

送的流畅性。实验采用的工艺参数为:激光功率 700 W、光斑直径 2.0 mm、扫描速度 3 mm/s、送粉速率 1.8 ~ 9.4 g/min;搭接时,采用的搭接率为 37.5%;载粉气体为氩气,气流量为 200 L/h。

采用渗透探伤剂对涂层进行表面裂纹检测。取熔覆道横截面,制备金相试样,然后进行磨削、抛光、清洗。用 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀,在光学显微镜下观察其横截面宏观形貌以及热影响区显微组织;经王水腐蚀,利用 ZEISS EVO18 Special Edition 型扫描电子显微镜和 BRUKER Nano XFlash Detector 5010 能谱仪对熔覆层的显微组织特征和成分进行分析。用 Rigaku Dmax-RB 型 X 射线衍射仪对涂层物相组成进行分析。采用 HXD-4000 型维氏硬度计测量涂层的显微硬度,硬度计载荷为 100 g,加载时间 15 s。

参考 GB/T 15824-2008 热作模具钢热疲劳实验的方法,利用实验室自主开发的激光热疲劳实验平台^[14]对涂层和基体材料热疲劳性能进行对比测试。实验装置原理图如图 2 所示,采用红外测温仪实时检测试样上表面温度,通过闭环控制,实现对试样受热面上限温度、下限温度、循环次数的控制。

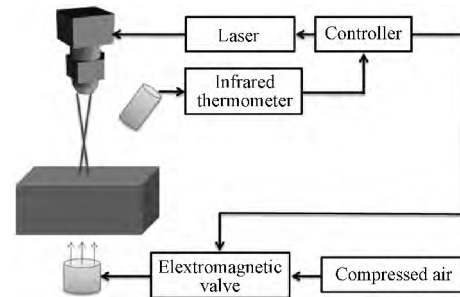


图 2 激光热疲劳实验装置原理图

Fig. 2 Schematic of laser thermal fatigue test

实验用试块为长方体,尺寸为 10 mm \times 20 mm \times 10 mm。试块分为基体材料上无涂层和有涂层试样,后者采用多层多道搭接制备厚度为 1.5 mm 的熔覆层。实验前试块用 1000 号砂纸打磨平整。实验时,激光正对试块受热面中心位置。激光热疲劳实验参数:激光功率 400 W,光斑直径 8 mm,上限温度 700 $^{\circ}\text{C}$,下限温度 350 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果及分析

2.1 宏观形貌和显微组织

激光熔覆 Co-Cr-W 合金涂层单道熔覆表面形貌和着色渗透探伤结果如图 3 所示,从左向右送粉速率分别为 1.8、3.9、5.9、7.8 和 9.4 g/min,由图 3 可知,

熔覆层表面光洁、无裂纹缺陷。图 4 为多道搭接时熔覆层的宏观形貌和着色渗透探伤结果, 从左向右, 送粉速率分别为 1.8、3.9、5.9 g/min, 在送粉速率为 1.8、3.9 g/min 时, 熔覆层表面平整、厚度均匀、成形良好, 送粉速率为 5.9 g/min 时, 熔覆层出现显著裂纹。由此可见, 相较于单道熔覆, 搭接具有较大的裂纹倾向性; 随着送粉速率的增大, 涂层裂纹倾向性增加。

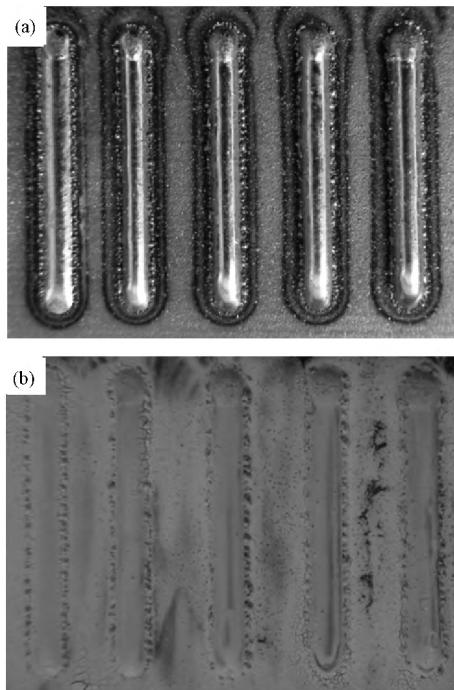


图 3 单道熔覆层宏观形貌

(a) 着色渗透探伤前; (b) 着色渗透探伤后

Fig. 3 Surface morphology of single pass cladding layer (a) before the dye penetrant inspection; (b) after the dye penetrant inspection

图 5 为熔覆层热影响区低倍和高倍组织形貌图。由图 5 (a) 可知, 熔覆层和基体结合界面光滑整齐, 形成了良好的冶金结合; 对于亚共析钢, 奥氏体化温度区间相对较大, 成形了比较宽的热影响区, 为 400 μm 左右。在激光熔覆过程中, 热影响区温度迅速升高到 A_{c1} 以上, 进而获得了颗粒细小的奥氏体晶粒, 快速冷却后转变为细小的板条状马氏体和针状马氏体的混合组织, 如图 5 (b) 所示。对于亚共析钢, 马氏体中碳的过饱和度小, 内应力低且存在位错亚结构, 硬度高, 且具有较好的强韧性。

在激光熔覆过程中, 高斯热源和粉末流、基体相互作用, 在熔池中形成了复杂的温度场和流场, 影响了熔池的温度梯度和冷却速率, 进而产生不同的显微组织。图 6 为熔覆层不同位置 1000 倍放大的显微组

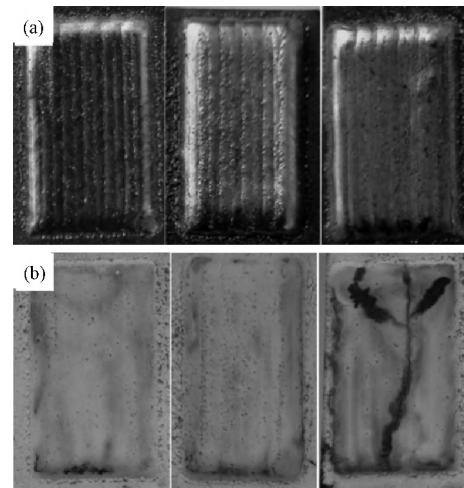


图 4 多道熔覆层宏观形貌

(a) 着色渗透探伤前; (b) 着色渗透探伤后

Fig. 4 Surface morphology of multi-pass cladding layer (a) before the dye penetrant inspection; (b) after the dye penetrant inspection

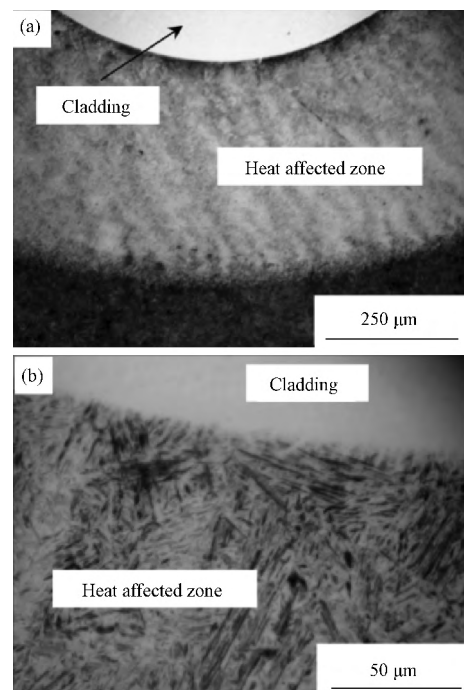


图 5 热影响区显微组织图 (a) 低倍; (b) 高倍

Fig. 5 Microstructure of heat affected zone (a) low magnification; (b) high magnification

织图。可见从熔覆层的底部到顶部, 呈现出典型的从平面晶、胞晶、树枝晶, 再到等轴晶的快速凝固特征。由于基体的激冷作用, 凝固从涂层和基体的结合界面处开始, 此时熔池温度最高, 结晶前沿偶尔扰动形成的凸起部分被迅速熔化, 凝固以平面晶方式生长。平

面晶生长过程窗很小,随着凝固界面的推进,温度梯度 G 逐渐降低,凝固速度 R 增大, G/R 比值减小,凝固组织逐渐演化为 $5\ \mu\text{m}$ 长左右的胞状晶,胞状晶逆着热流方向垂直于结合界面生长。进一步在熔池中产生了带有短而密二次枝晶的树枝晶,在熔池顶部

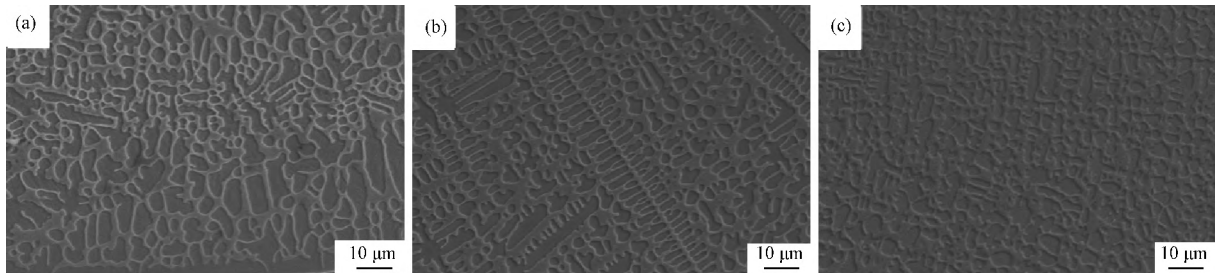


图6 熔覆层显微组织图 (a) 底部; (b) 中部; (c) 上部

Fig. 6 Microstructure of the cladding layer (a) bottom region; (b) middle region; (c) top region

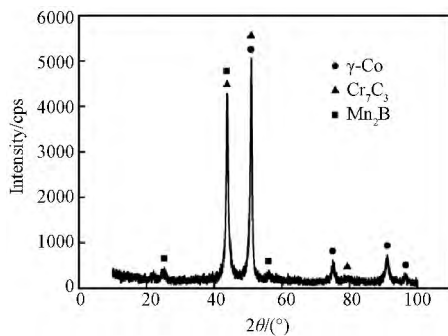


图7 熔覆层 X 射线衍射图谱

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the cladding layer

熔覆层枝晶和枝晶间各元素成分分布情况如图8所示。EDS成分分析表明,枝晶中Co、Ni、Fe的含量相对较大,Cr、W的含量较少,说明枝晶中主要为固溶Cr、W等元素的 $\gamma\text{-Co}$ 。在枝晶间,则含有相对较多Cr、W碳化物。图9为熔覆层和基体结合界面附近各元素线扫描结果。由图9可知,存在成分过渡区,在此区域,从熔覆层至基体,Fe元素含量逐渐升高,Co、Cr、Ni、W等合金元素含量逐渐降低,说明基体和熔覆层中合金相互扩散,形成了冶金结合;在熔覆层,各元素分布均匀,说明激光熔覆过程中流动充分,保证了熔覆层成分、组织均匀,避免形成热裂纹、气孔等缺陷。

2.2 显微硬度

图10为送粉率为 $5.9\ \text{g}/\text{min}$ 时熔覆层、热影响区和基体的显微硬度分布曲线。由图10可知,熔覆层显微硬度较为均匀,硬度值在 $530 \sim 590\ \text{HV}0.1$ 之间,约为基体硬度 ($270\ \text{HV}0.1$) 的2倍;接近结合界面处显微硬度有所降低,最低约为 $400\ \text{HV}0.1$,但仍为基体硬度的1.5倍左右。显微硬度的变化主要与

形成了尺寸为 $3\ \mu\text{m}$ 左右致密而均匀的细小等轴晶。图7为熔覆层 X 射线衍射图谱,可以看出熔覆层物相主要由面心立方结构的 $\gamma\text{-Co}$ 、碳化物 Cr_7C_3 和硼化物 Mn_2B 构成。Ni、Fe 固溶于 $\gamma\text{-Co}$ 中,具有扩大奥氏体区,稳定 $\gamma\text{-Co}$ 奥氏体的作用。

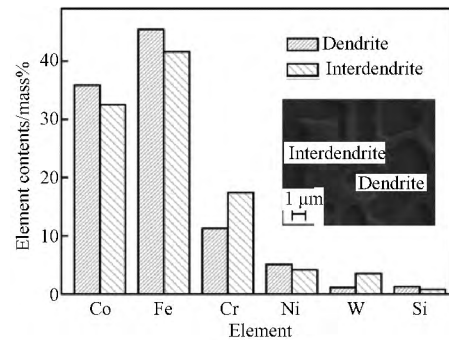


图8 枝晶和枝晶间元素分布

Fig. 8 Elements distribution in dendrite and interdendrite

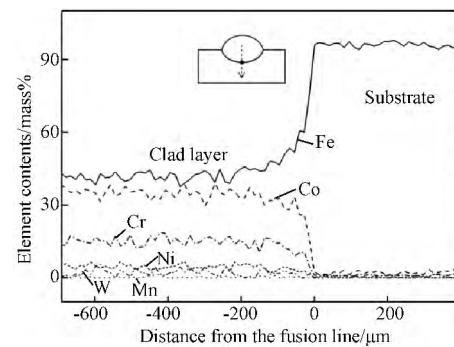


图9 熔覆层结合界面附近合金元素分布曲线

Fig. 9 Distribution of alloying elements of the cladding layer

Co、Cr、W 等合金元素在熔覆层中的含量分布有关,如图9所示,在结合界面区,由于Fe元素的稀释作用,从熔覆层至基体,Co、Cr、W等元素含量有所降低,进而其显微硬度降低。熔覆层显微硬度的提高,一方面因为碳化物 Cr_7C_3 、WC 为脆硬相,硬度达到 $1500\ \text{HV}$ 以上;另一方面Cr、W等元素进入 $\gamma\text{-Co}$ 中起到了固溶

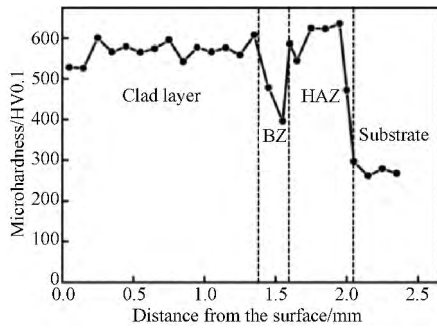


图 10 熔覆层显微硬度分布曲线

Fig. 10 Microhardness distribution of the cladding layer

强化的作用。热影响区硬度最高,约为 630 HV0.1,这主要是由于相变产生了细小马氏体组织。

2.3 热疲劳性能

激光热疲劳实验结果如图 11 所示。图 11(a1)

为基体材料试样热疲劳实验前表面形貌图,图 11(a2)、图 11(a3) 分别为 2000 次热疲劳循环后试样表面的低倍和高倍形貌图;图 11(b1) 为激光熔覆试样实验前表面形貌图,图 11(b2)、图 11(b3) 分别为 2000 次和 3000 次热疲劳循环后试样表面形貌图。由图可以看出,基体材料试样经过 2000 次循环后,表面产生了网状裂纹;相比之下,激光熔覆试样表面 2000 次循环后未出现裂纹;3000 次循环后,开始出现微裂纹,表明熔覆层试样抗热疲劳性能相较于基体材料试样得到了显著的提高。图 12 为 2000 次循环后基体材料试样和激光熔覆试样表面激光辐照中心点 EDS 成分分析对比图,由图可知,基体材料试样表面氧含量为激光熔覆试样 3 倍以上,基体材料氧化严重。

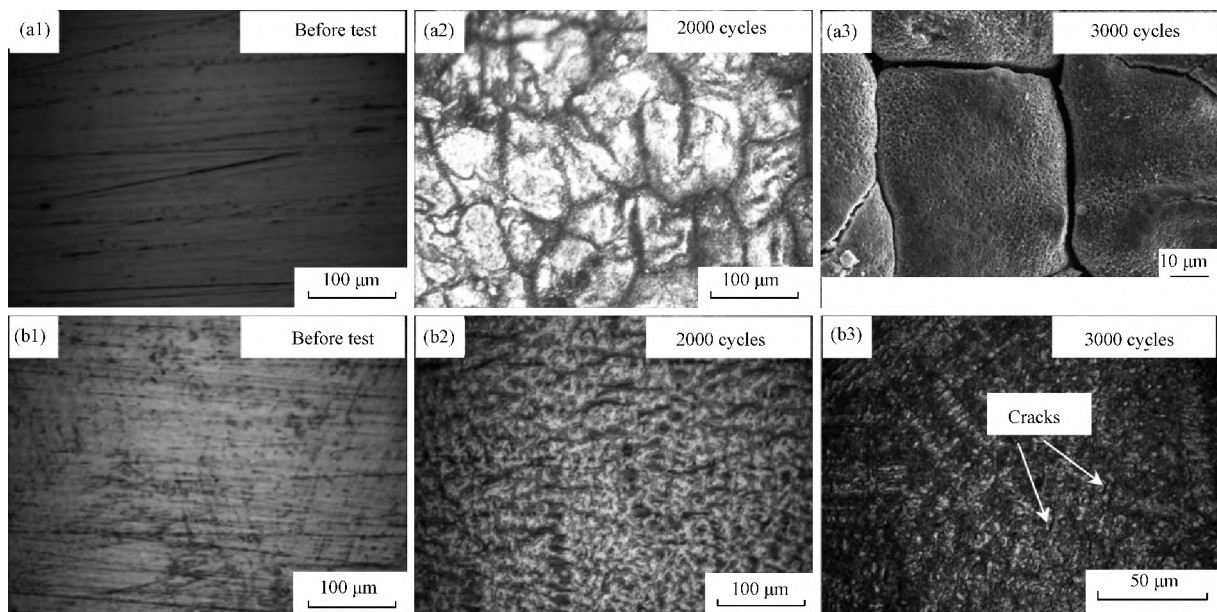


图 11 激光热疲劳实验前和实验后试样表面形貌 (a1) ~ (a3) 基体材料试样; (b1) ~ (b3) 激光熔覆试样

Fig. 11 Surface images before and after laser thermal fatigue test

(a1) ~ (a3) sample without coating; (b1) ~ (b3) sample with coating

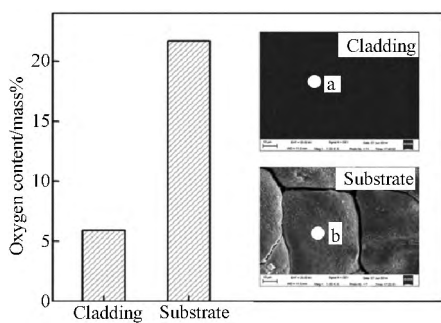


图 12 激光热疲劳实验 2000 次后试样表面氧化情况对比

Fig. 12 Surface oxidation after thermal cycles for 2000 times

材料抗氧化能力越强,强度越高,其抗热疲劳性能越强^[15]。在激光热疲劳实验过程中,基体材料试样表面由于发生了强烈的氧化反应,形成了点蚀坑等损伤(如图 11(a3) 所示),在热应力的作用下反复塑性变形,形成微裂纹,并进一步扩展成网状裂纹。而激光熔覆试样涂层中 Cr 元素能够形成致密的 Cr₂O₃ 型氧化膜,提高涂层的抗氧化能力,抵抗裂纹的萌生和扩展;同时 Cr、W 等元素固溶于 γ -Co 中,引起晶格畸变,形成了固溶强化,Cr₇C₃、WC、Mn₂B 等高强度、高硬度碳化物、硼化物沉淀析出,起到了弥散强化的

作用。因此,激光熔覆 Co-Cr-W 合金涂层具有优异的抗热疲劳性能。

3 结论

1) 熔覆层组织致密均匀,主要由 γ -Co、 Cr_7C_3 及 Mn_2B 等物相构成。枝晶中 Co、Ni、Fe 含量相对较多,形成了面心立方结构的 γ 奥氏体,而枝晶间 Cr、W 含量相对较多,主要以碳化物形式析出;

2) 送粉速率为 5.9 g/min 时,熔覆层显微硬度为基体的 2 倍左右;接近结合界面处显微硬度有所降低,但仍为基体的 1.5 倍左右;

3) 由于固溶强化、弥散强化效应,熔覆层具有较高的强度;且其抗氧化能力较强。激光热疲劳实验表明,熔覆层试样抗热疲劳性能相较于基体材料试样得到了显著的提高。

参 考 文 献

- [1] 郑修麟,王泓,鄢君辉,等.材料疲劳理论与工程应用[M].北京:冶金工业出版社,2013.
- [2] 刘震涛,齐放,沈瑜铭,等.基于嵌入式 PC 的活塞热冲击试验台架自动控制系统[J].内燃机工程,2005,26(1):44-47.
LIU Zhen-tao, QI Fang, SHEN Yu-ming, et al. Automatic control system of piston thermal shock test bench based on embedded PC [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2005, 26(1): 44-47.
- [3] ZHANG K M, ZOU J X, LI J, et al. Synthesis of Y_2O_3 particle enhanced Ni/TiC composite on TC4 Ti alloy by laser cladding [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(8): 1817-1823.
- [4] 赵先锐,左敦稳,程虎,等.塑料模具钢表面激光熔覆 $\text{W}_x\text{C}/\text{Ni}$ 基合金涂层的组织及性能[J].材料热处理学报,2013,34(4):177-181.
ZHAO Xian-rui, ZUO Dun-wen, CHEN Hu, et al. Microstructure and properties of laser clad Ni-based tungsten carbide alloy layer on a plastic mould steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(4): 177-181.
- [5] Han B, Li M, Wang Y. Microstructure and wear resistance of laser clad Fe- Cr_3C_2 composite coating on 35CrMo steel [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22(12): 3749-3754.
- [6] Zhang D, Zhang X. Laser cladding of stainless steel with Ni- Cr_3C_2 and Ni-WC for improving erosive-corrosive wear performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2/3): 212-217.
- [7] Xu G, Kutsuna M, Liu Z, et al. Characteristics of Ni-based coating layer formed by laser and plasma cladding processes [J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 417(1/2): 63-72.
- [8] 张静,刘继常,张福全,等.球墨铸铁表面激光熔覆 Fe-Cr-Si-B 涂层[J].材料热处理学报,2010,31(5):133-137.
ZHANG Jing, LIU Ji-chang, ZHANG Fu-quan, et al. Fe-Cr-Si-B coating by laser cladding on nodular cast iron [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(5): 133-137.
- [9] 韩彬,李美艳,王勇.激光熔覆铁基合金涂层的高温氧化性能[J].中国激光,2011,38(8):116-121.
HAN Bin, LI Mei-yan, WANG Yong. High-temperature oxidation properties of Fe-based alloy coating prepared by laser cladding [J]. Chinese Journal of Laser, 2011, 38(8): 116-121.
- [10] Huang Y, Zeng X. Investigation on cracking behavior of Ni-based coating by laser-induction hybrid cladding [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(20): 5985-5992.
- [11] Meng C, Zhou H, Zhou Y, et al. Influence of different temperatures on the thermal fatigue behavior and thermal stability of hot-work tool steel processed by a biomimetic couple laser technique [J]. Optics & Laser Technology, 2014, 57: 57-65.
- [12] Meng C, Zhou H, Zhang H, et al. The comparative study of thermal fatigue behavior of H13 die steel with biomimetic non-smooth surface processed by laser surface melting and laser cladding [J]. Materials & Design, 2013, 51: 886-893.
- [13] HONGNGA P T, 刘洪喜, 张晓伟, 等.模具钢表面 Co/TiC 熔覆层的组织与高温磨损性能[J].光学精密工程,2013,21(8):2048-2055.
HONGNGA P T, LIU Hong-xi, ZHANG Xiao-wei, et al. Microstructure and high-temperature wear behaviors of Co/TiC laser coatings on die steel [J]. Optics and Precision Engineering, 2013, 21(8): 2048-2055.
- [14] 虞钢.一种测试热防护涂层表面性能的方法:中国,201310688002.X[P].2013-12-17.
- [15] Tong X, Li F-H, Liu M, et al. Thermal fatigue resistance of non-smooth cast iron treated by laser cladding with different self-fluxing alloys [J]. Optics & Laser Technology, 2010, 42(7): 1154-1161.