

原位生成 WC-B₄C 增强镍基激光熔覆层 及其性能研究

周思华^{1,2}, 晁明举¹, 刘奎立², 郭艳花²

(1. 郑州大学 物理工程学院, 郑州 450052;
2. 周口师范学院 物理与电子工程系, 河南 周口 466001)

摘要: **目的** 通过激光熔覆技术,在 Q235 钢表面原位生成 WC-B₄C 增强镍基熔覆层。**方法** 以 WO₃, B₂O₃, C 和 Ni60 混合粉末为预涂原料,采用激光熔覆技术原位生成 WC-B₄C 增强镍基熔覆层,对熔覆层的显微组织和物相构成进行分析,研究其摩擦磨损性能。**结果** 采用合适的工艺参数,通过原位生成 WC-B₄C 形成的增强镍基涂层形貌良好,与基材呈现较好的冶金结合。熔覆层平均硬度 1200HV0.3,摩擦磨损损失重仅为纯 Ni60 熔覆层的 1/3。**结论** 熔覆层硬度较高,耐磨性很好。大量原位生成的 WC-B₄C 增强相及其均匀分布是熔覆层硬度和耐磨性提高的原因。

关键词: 激光熔覆; 原位生成 WC-B₄C; 显微组织; 耐磨性

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)03-0025-06

Research on In-situ Synthesis of WC-B₄C Reinforced Ni-based Coatings by Laser Cladding

ZHOU Si-hua^{1,2}, CHAO Ming-ju¹, LIU Kui-li², GUO Yan-hua²

(1. Department of Physics, Engineering Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;
2. Department of Physics and Electronic Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466001, China)

ABSTRACT: **Objective** To in-situ synthesize WC-B₄C reinforced Ni-based composite coating on the surface of steel Q235 substrate using laser cladding technique. **Methods** Using WO₃, B₂O₃, C and Ni60 as pre-coating raw materials, in-situ WC-B₄C reinforced Ni-based composite coating was synthesized by laser cladding technology. The microstructure observation, component and phases analysis of the coatings were performed to analyze the friction and wear resistance performance. **Results** The results indicated that a good finish WC-B₄C particulate reinforced composite coating could be achieved by proper laser cladding processes. The coatings epitaxial growing from the substrate with excellent bonding between the coating and substrate was assured by the strong metallurgical interface. The in situ synthesized WC-B₄C particulate reinforced Ni-based composite coating had very high hardness of 1200HV0.3, and excellent wear resistance which was only 1/3 that of pure Ni60 coatings. **Conclusion** The coating layer had improved hardness and wear resistance, which was due to the in-situ synthesis of WC-B₄C and its homogenous distribution in the

收稿日期: 2013-12-24; 修订日期: 2014-01-21

Received: 2013-12-24; Revised: 2014-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(51072238); 河南省科技厅科学研究计划(122300410168)

Fund: Supported by the National Natural Sciences Foundation of China(51072238) and Scientific Research of Science and Technology Department of Henan (122300410168)

作者简介: 周思华(1979—), 男, 硕士, 讲师, 主要从事激光加工与金属表面改性方面的研究。

Biography: ZHOU Si-hua (1979—), Male, Master, Lecturer, Research focus: laser machining and modification of metal surface.

cladding layer.

KEY WORDS: laser cladding; in-situ synthesized WC-B₄C; microstructure; wear resistance

采用激光熔覆技术,通过原位生成或外加方式可以获得陶瓷增强体,制备出陶瓷相增强金属基的复合涂层。原位生成的陶瓷增强体是在反应物原来位置直接生成、长大的稳定相,因此内部晶体缺陷少,涂层表面干净。该技术可以将陶瓷材料的耐腐蚀、耐磨、耐高温性能与金属材料的高韧性、高强度等性能有机地结合起来,使原材料的表面性能得到明显改善,满足不同的实际需求,应用前景广阔^[1-13]。

在硬质合金生产和涂层工业中,硼、钨的碳化物有重要应用,常用于制造耐磨损部件、切削工具等。碳化钨是黑色六方晶体,硬度与金刚石相近,熔点为2870℃,高温下性能稳定;碳化硼也具有极大的硬度(莫氏硬度为9.3),是继氮化硼、金刚石、富勒烯化合物和钻石整体纤维后第5种已知最硬的物质,熔点为2350℃,且不受热氟化氢和硝酸的侵蚀,具有较强的抗氧化和耐高温能力。在物理性能上,碳化钨和碳化硼相似,为使合金具有特殊性能,经常将其作为硬质添加剂。王文丽等在Ni60粉末中添加WO₃和C,采用激光熔覆技术制备出含WC颗粒增强相的镍基涂层^[14];牛薪等以B₂O₃、C和Ni60粉末为原料,制备的B₄C颗粒增强镍基涂层强度和耐磨性均得到较大提高^[15]。然而,应用激光溶覆技术原位生成WC-B₄C增强镍基熔覆层的研究还未见报道,文中拟通过研究,填补这方面的空白。

1 试验

1.1 激光熔覆

将热轧Q235钢切割成100 mm×35 mm×20 mm的长方块作为基体材料,用砂纸将其表面磨平,并用酒精反复清洗干净,使其表面无油污、铁锈等杂质。

向Ni60粉末中添加不同比例的WO₃+B₂O₃+C混合粉末,作为熔覆粉末。Ni60粉末粒度范围为-150~+320目;WO₃粉末纯度为99.5%,密度7.16 g/cm³,熔点1473℃;B₂O₃粉末纯度为99.6%,石墨粉纯度为99.85%,二者粒度≤35 μm。WO₃+B₂O₃+C按照反应式2WO₃+2B₂O₃+9C=2WC+B₄C+6CO₂↑的摩尔比进行配比,即n(WO₃):n(B₂O₃):n(C)=2:2:9。熔覆粉末中,(WO₃+B₂O₃+C)分别按质量

分数5%,10%,15%,20%添加。熔覆粉末使用前,需于清洗干净的QM-ISP04行星磨中研磨2~3 h。

将熔覆粉末均匀预涂在清理干净的Q235钢基材表面,然后用甲基纤维丙酮润湿固定,压实后,厚度约2 mm。在100℃烘箱中烘烤2 h,确保放出所有水蒸气,防止裂纹^[16-17]。激光熔覆在TJ-HL-5000型横流多模CO₂激光加工系统上完成,机床为SIEMENS数控,采用焦距为300 mm的GaAs聚焦透镜。熔覆过程中,激光束始终直射样品表面,激光光斑的移动速度为2 mm/s,离焦量为50 mm。单道熔覆功率分别采用1.4,1.6,1.8,2.0,2.2 kW;多道搭接熔覆的激光功率为2.0 kW,相邻两道搭接率为30%。

1.2 测试及表征

垂直于扫描方向线切割熔覆试样,横断面先用砂纸由粗到细依次打磨,再用绒布抛光。抛光后的试样用8%(质量分数)FeCl₃溶液腐蚀,然后在4XB-TV金相显微镜和JSM-6700F扫描电镜下观察熔覆层的显微组织,利用扫描电镜附带的IncaEnergy能谱仪测试各选取点的EDS能谱,进行成分分析。

通过Bruker D8型转靶X射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相构成,通过HXDI000显微硬度仪测试熔覆层和基体的显微硬度。

在MRH-3高速环块摩擦磨损实验机上对试样进行无润滑滑动摩擦试验。熔覆块为上试样,其尺寸为12 mm×12 mm×19 mm;GCr15标准环为下试样,洛氏硬度为60.5HRC。试验参数如下:法向载荷300 N,转动速度300 r/min(滑动速度0.86 m/s),持续时间1200 s。采用精度0.1 mg的分析天平称取试块摩擦前后的质量,计算摩擦磨损损失重。摩擦实验后,利用金相显微镜观察摩擦面的形貌。

2 结果与分析

2.1 熔覆层形貌

(WO₃+B₂O₃+C)粉末质量分数分别为5%,10%,15%和20%的试样,在激光功率1.4,1.6,1.8,2.0,2.2 kW条件下,均能连续成形,如图1所示。在激光功率相同的情况下,各试样的熔覆道表面粗糙度随着

(WO₃+B₂O₃+C)粉末含量的增加而增大。由此认为,熔覆道表面粗糙度增加可能是由于(WO₃+B₂O₃+C)粉末的掺入使得合金的润湿性有所降低造成的。当加入的(WO₃+B₂O₃+C)粉末含量相同时,激光功率变化几乎不影响各试样熔覆道的表面形貌,但熔覆道的宽度和厚度随着激光功率的增大会有变化,宽度、厚度分别略有增加和减小。入射激光功率的增加使熔池的整体温度升高,高温熔体的流动性增强而扩宽,所以当熔体凝固后,熔覆道的宽度稍有增大而厚度变薄。

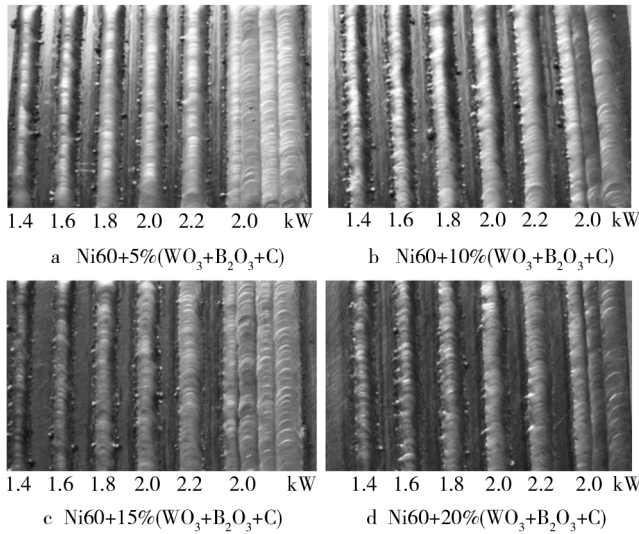


图 1 不同(WO₃+B₂O₃+C)含量的熔覆层形貌

Fig. 1 Morphology of cladding layer with different (WO₃+B₂O₃+C) content

2.2 显微组织

从熔覆层的成形、硬度、耐磨性三个方面进行综合分析,采用 2.0 kW 激光功率熔覆 Ni60+10% (WO₃+B₂O₃+C) 合金粉末获得的熔覆层综合性能优良。熔覆层的下部如图 2a 所示,晶体组织呈粗大树枝晶状,沿逆热流方向生长并快速定向凝固。在激光熔覆过程中,熔池底部温度梯度 G 数值最大 ($G=-\partial T/\partial n$, 负号表示热量从高温向低温传递),凝固速率 R 最小 (趋近于零),所以 G/R 值很大,熔覆层与基底界面处出现一次结晶组织,晶体沿温度梯度 G 最大的方向生成,熔覆层与基体材料呈现很好的冶金结合。图 2b 和 c 为熔覆层中部及上部组织,其间弥散分布着许多均匀细小的网状结构结晶体,这使得熔覆层具有较高的耐磨性能,并且不易出现层摩擦脱落现象,同时网状结构的存在也大大降低了裂纹敏感性。适量(WO₃+B₂O₃+C)粉末的加入使得熔覆层的化学成分发生了

变化,在熔覆层中出现了灰色网状结构,可能导致新相的形成。从底部到顶部看,尽管组织结构发生了变化,但仅仅表现为晶体的生长方向、大小、数量有一些细微变化,而晶体组织结构则更加均匀。

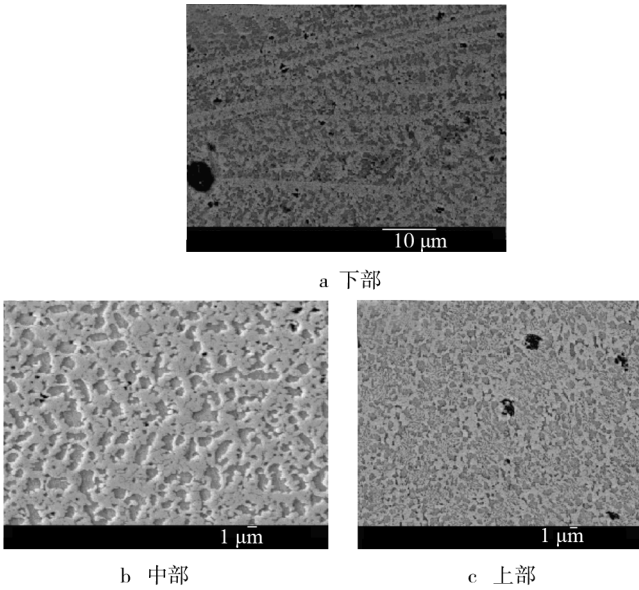


图 2 Ni60+10% (WO₃+B₂O₃+C)熔覆层 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrograph of the Ni60+10% (WO₃+B₂O₃+C) coatings

图 3 是熔覆层中部的 EDS 分析结果,图 4 是熔覆层上部的 X 射线衍射图谱。可以看出,熔覆层组织主要由 CrC, FeNi₃, Fe_xNi_{23-x}B₆, WC-B₄C 等相组成。其中碳化硼和碳化钨含量并不是很高,主要原因是所掺杂的量相对镍基粉末而言较小。结合 EDS 能谱和 SEM 图,灰色区域的物质相主要有 CrC, FeNi₃, W₃C 和 Fe_xNi_{23-x}B₆,是熔覆层基体的主要成分。熔覆粉末中的 WO₃ 和 B₂O₃ 在激光熔覆过程中,因为处在温度很高的熔池内而迅速熔化,并与熔池中的 C 粉发生化学反应,形成 WC-B₄C 留在熔池中,生成的气体逸出;熔池中剩余的 C, B 与 Cr, Ni 元素形成了 Fe_xNi_{23-x}B₆ 和 CrC,在熔体完全凝固前析出,并与 FeNi₃ 固溶体形成共晶组织。由于 WC-B₄C 的存在,熔覆层的耐磨性和硬度得到了有效提高。

2.3 显微硬度

对掺入 10% (WO₃+B₂O₃+C) 的熔覆层进行截面显微硬度分析,结果如图 5 所示,误差用棒状表示。硬度分布区域大致可分为熔覆层 (CL)、基体热影响区 (HAZ) 和基底 (Sub)。可以看出,当 (WO₃+B₂O₃+C) 质量分数同为 10% 时,激光功率 2.2 kW 的熔覆层

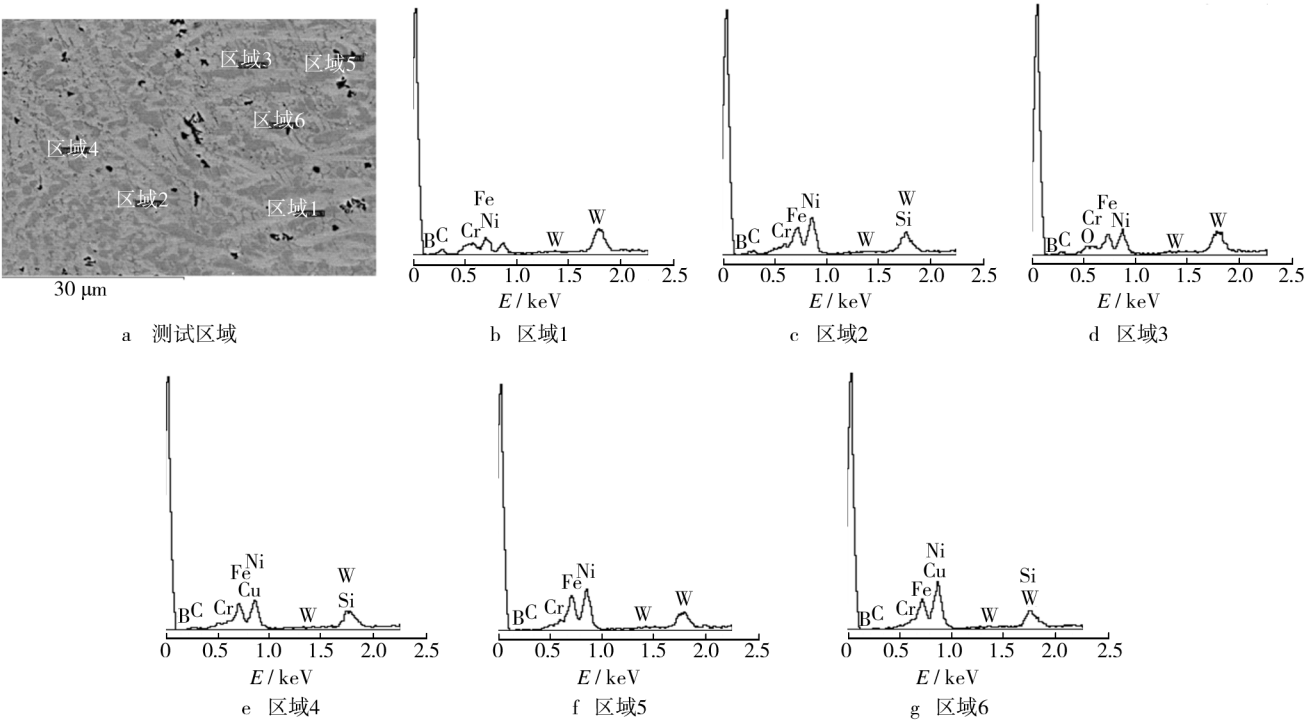


图 3 Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$)熔覆层中部 EDS 分析结果

Fig. 3 Typical SEM micrograph of the middle Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$) coatings

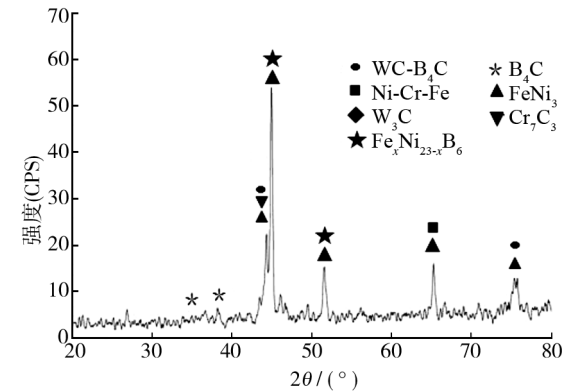


图 4 Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$)熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$) coatings

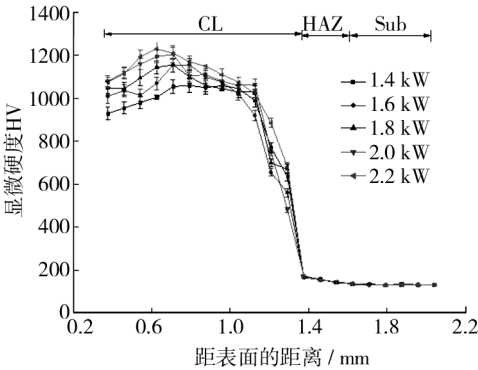


图 5 Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$)熔覆层截面显微硬度分布

Fig. 5 Microhardness distribution in the cross - section of the Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$) coatings

硬度超过 1200HV0.3。激光能量除了用于熔化镍的混合粉末外,还会使基体材料发生熔化,从而使熔覆层的硬质相稀释,导致原位生成的 WC-B₄C 硬质相浓度降低。

2.4 摩擦性能

按照 1.2 小节中的条件,对 Ni60 熔覆层和 Ni60+10% ($\text{WO}_3+\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$)熔覆层进行摩擦磨损试验,前者质量损失 9.2 mg,后者质量损失仅为前者的 1/3,如图 6 所示。与 Ni60 熔覆层相比,掺有 10% (WO_3+

$\text{B}_2\text{O}_3+\text{C}$)的熔覆层耐磨性大幅提高。

Ni60 熔覆层的表面摩擦形貌如图 7a 所示,原位生成 WC-B₄C 熔覆层的表面摩擦形貌如图 7b 所示。可以看出,Ni60 熔覆层摩擦表面痕迹明显,划痕较深,发生了严重粘着。这是由于在与 GCr15 标准摩擦环发生相对运动的过程中,金属熔覆层因表面强化而较脆,出现脱落现象,形成较多脱落磨屑而成为沟状,同时也说明其表面硬度不够高。在同样的实验条件下,原位生成 WC-B₄C 熔覆层的摩擦表面呈现的划痕较浅,没有明显的粘着痕迹,表明该熔覆涂层具有较好

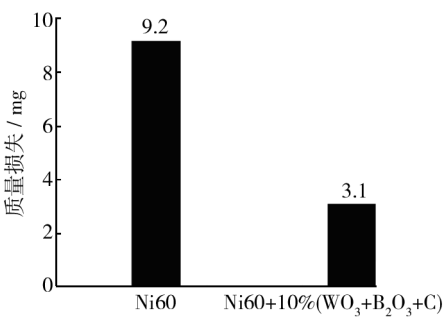
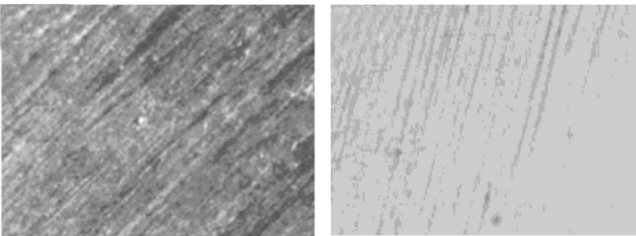


图 6 摩擦磨损失重

Fig. 6 Wear and tear mass loss of the specimens

的抗滑动摩擦磨损能力和较高的硬度。分析认为,熔覆层中原位生成的细小 WC-B₄C 和高硬度 CrC,CW₃,FeNi₃,Fe_xNi_{23-x}B₆ 颗粒不但与基体结合牢固,而且形成了网状的结构,有效减轻了脱落现象,高韧性的基体对陶瓷颗粒相的支撑和附着作用阻碍了摩擦件微凸体有效压入,从而产生犁削磨损,所以产生的划痕比较轻微。



a Ni60熔覆层 b Ni60+10%(WO₃+B₂O₃+C)熔覆层

图 7 磨损表面形貌

Fig. 7 Wear pattern of the specimens

3 结论

- 1) 预涂 Ni60+10% (WO₃+B₂O₃+C) 粉末,在激光功率 2.0 kW、扫描速率 2 mm/s 的条件下进行激光熔覆,获得的原位生成 WC-B₄C 增强镍基复合涂层成形连续且表面光滑,综合性能最好。
- 2) 有 WC-B₄C 硬质相存在的熔覆层平均硬度高达 1200HV0.3,与 Ni60 熔覆层相比,其耐磨性提高了近 2 倍。熔覆层含有原位生成的 WC-B₄C 强化相是其耐磨性得以大幅度提高的主要原因,此外,形成的网状结晶结构有效抑制了裂纹的出现和摩擦脱落的发生。

参考文献

[1] CHAO Ming-ju, NIU Xin, YUAN Bin, et al. Preparation and

Characterization of in situ Synthesized B₄C Particulate Reinforced Nickel Composite Coatings by Laser Cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201 : 1102—1108.

[2] 吴朝锋,马明星,刘文今,等. 激光原位制备复合碳化物颗粒增强铁基复合涂层及其耐磨性的研究 [J]. 金属学报, 2009 (8) : 1013—1018.

WU Chao-feng, MA Ming-xing, LIU Wen-jin, et al. Study on Wear Resistance of Laser Cladding Fe-based Composite Coatings Reinforced by in-situ Multiple Carbide Particles [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009 (8) : 1013—1018.

[3] 郭绍义,李兴俊,杨秋合. 激光熔覆 WC-Ni/TiC 涂层的组织和摩擦磨损性能研究 [J]. 材料工程, 2008 (6) : 72—75.

GUO Shao-yi, LI Xing-jun, YANG Qiu-he, et al. Microstructure and Tribological Properties of Laser Clad WC-Ni/TiC Composite Coatings [J]. Journal of Materials Engineering, 2008 (6) : 72—75.

[4] 周圣丰,曾晓雁,胡乾午,等. 激光感应复合熔覆 Ni 基 WC 复合涂层的工艺研究 [J]. 激光技术, 2009, 33 (2) : 124.

ZHOU Sheng-feng, ZENG Xiao-yan, HU Qian-wu, et al. Process Study of Ni-based WC Composite Coatings by Means of Laser-induction Hybrid Cladding [J]. Laser Technology, 2009, 33 (2) : 124.

[5] LEE Kitty W, CHEN Yu-hsia, CHUNG Yip-wah, et al. Hardness, Internal Stress and Thermal Stability of TiB₂/TiC Multilayer Coatings Synthesized by Magnetron Sputtering with and without Substrate Rotation [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 177/178 : 591—596.

[6] 杨宁,杨帆. 激光功率对 WO₃-V₂O₅-C 镍基熔覆层硬度的影响 [J]. 表面技术, 2013, 42 (5) : 39—41.

YANG Ning, YANG Fan. Effect of Laser Power on the Hardness of WO₃-V₂O₅-C Ni-based Cladding Layer [J]. Surface Technology, 2013, 42 (5) : 39—41.

[7] 黄凤晓,江中浩,刘喜明. 铁基合金+WC 激光熔覆层的显微组织与性能 [J]. 金属热处理, 2009, 34 (1) : 67—71.

HUANG Feng-xiao, JIANG Zhong-hao, LIU Xi-ming. Microstructure and Properties of Fe-base Alloy+WC Laser Cladding Layer [J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34 (1) : 67—71.

[8] 何良华,周芳,杨蕙瑶. 激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂ 增强钴基复合涂层的研究 [J]. 激光技术, 2013 (3) : 306—309.

HE Liang-hua, ZHOU Fang, YANG Hui-yao. Research of in situ Synthesis of TiC-TiB₂ Reinforced Co-based Composite Coating by Laser Cladding [J]. Laser Technology, 2013 (3) : 306—309.

- [9] 邹群,水中和,徐昌盛,等.表面处理技术提高混凝土内置钢筋耐久性的研究[J].装备环境工程,2012,9(4):19—22.
ZOU Qun, SHUI Zhong-he, XU Chang-sheng, et al. Effect of Surface Treatment on Corrosion of Rebar Embedded in Concrete[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4):19—22.
- [10] 王建宏,白培康,李玉新.激光熔覆原位合成 TiC/Al 陶瓷基复合涂层增强 Ti6Al4V 研究[J].稀有金属材料与工程,2011(S1):496—498.
WANG Jian-hong, BAI Pei-kang, LI Yu-xin. Laser Surface Coating of TiC/Al Ceramic Matrix Composite on Ti6Al4V Alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2011(S1):496—498.
- [11] OLIVEIRA U de, OCELÍK V, HOSSON J Th M De. Microstresses and Microstructure in Thick Cobalt-based Laser Deposited Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2007,201(14):6363—6371.
- [12] 刘旭,王文先,崔泽琴,等. B₄C 含量对激光熔覆 Fe 基陶瓷复合涂层组织及性能的影响[J].材料热处理学报,2011(S1):102—106.
LIU Xu, WANG Wen-xian, CUI Ze-qin, et al. Influence of B₄C Content on Microstructure and Properties of Laser Cladding Fe-based Ceramic Composite Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2011(S1):102—106.
- [13] 张燕,张行,刘朝辉,等.热喷涂技术与热喷涂材料的发
展现状[J].装备环境工程,2013,10(3):59—62.
ZHANG Yan, ZHANG Hang, LIU Zhao-hui, et al. Development Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013,10(3):59—62.
- [14] 王文丽.原位自生颗粒增强镍基激光熔覆涂层研究[D].郑州:郑州大学,2007.
WANG Wen-li. Research of in-situ Synthesized Particulate Reinforced Ni-based Composite Coatings by Laser Cladding[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University,2007.
- [15] 牛薪,晁明举,周笑薇,等.激光熔覆原位生成 B₄C 颗粒增强镍基复合涂层的研究[J].中国激光,2005(11):1583—1588.
NIU Xin, CHAO Ming-ju, ZHOU Xiao-wei, et al. Research on in-situ Synthesis of B₄C Particulate Reinforced Ni-based Composite Coatings by Laser Cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2005(11):1583—1588.
- [16] 刘贵仲,钟文华,高原.激光熔覆涂层缺陷的形成及防治[J].表面技术,2012,41(5):89—92.
LIU Gui-zhong, ZHONG Wen-hua, GAO Yan. Formation and Resolving Method of the Structure Defect about Laser Cladding Coatings[J]. Surface Technology, 2012, 41(5):89—92.
- [17] GUO Chun, ZHOU Jian-song, CHEN Jian-min, et al. High Temperature Wears Resistance of Laser Cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni Composite Coatings[J]. Wear, 2011, 270(7/8):492—498.

(上接第 19 页)

- [16] 黄开宏,周坤,芮玉兰,等.色氨酸复配缓蚀剂对碳钢在硫酸中的缓蚀性能[J].表面技术,2012,41(5):25—29.
HUANG Kai-hong, ZHOU Kun, RUI Yu-lan, et al. The Corrosion Inhibition of Tryptophan and Its Compound for Carbon Steel in H₂SO₄ Solution[J]. Surface Technology, 2012, 41(5):25—29.
- [17] 郑兴文,龚敏,曾宪光,等. L-苯丙氨酸对 Q235 钢在硫酸中的缓蚀作用[J].表面技术,2012,41(3):33—36.
ZHENG Xing-wen, GONG Min, ZENG Xian-guang, et al. Corrosion Inhibition of L-phenylalanine for Q235 Steel in Sulfuric Acid Solutions[J]. Surface Technology, 2012, 41(3):33—36.
- [18] 徐宝财.表面活性剂原料手册[M].北京:化学工业出版社,2007.
XU Bao-cai. Handbook of Surfactant Materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [19] 蒋馥华,张萍. HCl 溶液中 N-十二烷基甘氨酸对低碳钢的缓蚀行为研究[J].表面技术,1996,25(2):7—10.
JIANG Fu-hua, ZHANG Ping. A Study on the Corrosion Inhibition Behavior of Mild Steel in HCl Solution by N-Dodecyl Glycines[J]. Surface Technology, 1996, 25(2):7—10.
- [20] 董国君,苏玉,王桂香.表面活性剂化学[M].北京:中国轻工业出版社,2003.
DONG Guo-jun, SU Yu, WANG Gui-xiang. Surfactant Chemistry[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2003.
- [21] 赵国玺,朱瑶.表面活性剂作用原理[M].北京:北京理工大学出版社,2009.
ZHAO Guo-xi, ZHU Yao. Principles of Surfactant Action[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2009.