

La₂O₃ 对 EXD602-WC 烧结涂层组织与性能的影响

从善海, 王黎明, 罗 昊, 胡 梅

(武汉科技大学 钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘 要: 采用热压烧结技术在 45 钢基片表面制备 50EXD602-50WC 复合涂层, 利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和 X 射线衍射仪(XRD)进行组织观察、成分以及物相分析, 研究了 La₂O₃ 对涂层组织、表面磨损形貌和耐磨性能的影响。结果表明: 涂层中主要含有 WC、CuSn 相和富 Fe 相, 未添加 La₂O₃ 的涂层组织中存在较多缺陷, 表面磨损严重。随着 La₂O₃ 的加入, 涂层组织和耐磨性能得到不同程度的改善。La₂O₃ 质量分数为 1.0% 时, 涂层孔隙率最低仅为 0.84%, 硬度为 54.8 HRC, 相对耐磨系数 9.76。表面磨损形貌平整且无剥落坑, 划痕较浅, 涂层与母材结合紧密, 表现出最佳的耐磨性能。

关键词: La₂O₃; 热压烧结; 耐磨涂层; 气孔率; 显微组织

中图分类号: TG174.44; TF124.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)01-0045-06

Effect of La₂O₃ on Microstructure and Properties of EXD602-WC Sintering Coating

CONG Shan-hai, WANG Li-ming, LUO Hao, HU Mei

(Key Laboratory of Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science & Technology, Wuhan 430081)

Abstract: 50EXD602-50WC coating were prepared on the surface of 45 steel by hot-pressing sintering technique. The organization and performance of the coating was studied by using optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and X-ray diffraction (XRD). The effects of La₂O₃ on the microstructure, worn surface morphologies and wear-resistant properties of the coating were investigated. The results show that WC, CuSn phase and rich Fe phase exist mainly in the coating. There are lots of flaw in the coating before adding La₂O₃, and the surface of the coating is worn badly. The microstructure and performance of the coating are improved to varying degrees with increasing La₂O₃. When La₂O₃ is 1.0%, the lowest porosity of the coating is only 0.84%, the hardness of coating is 54.8 HRC, and the relative wear-resistant coefficient is 9.76. Wear surface morphology of the coating is flat and no peeling pits, scratch depth is low, coating is tightly combined with the surface of the base material, and the ability of wear-resistance is the best.

Key words: La₂O₃; hot-pressing sintering; wear-resistant coating; porosity; microstructure

0 引 言

WC 颗粒具有高熔点、高硬度及热稳定性等特点, 与金属之间的浸润性良好^[1-2]。因此, 通过各种烧结技术制备 WC 颗粒增强复合材料越来越受到人们的重视。金属或合金作为重要的胎

体材料, 具有诸多优点, 在低温下易形成液相且能够充分包覆 WC 颗粒, 从而可获得强韧性和加工性好的复合涂层。在矿山机械、模具表面修复等领域应用广泛, 具有很高的经济效益。但是, 此类技术制备的涂层质量不易控制, 组织存在部分偏

收稿日期: 2013-08-28; 修回日期: 2013-11-06

作者简介: 从善海(1955-), 男(汉), 山东邹城人, 教授, 博士; 研究方向: 粉末冶金与材料表面工程技术

网络出版日期: 2013-12-20 07:25; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131220.0725.007.html>

引文格式: 从善海, 王黎明, 罗昊, 等. La₂O₃ 对 EXD602-WC 烧结涂层组织与性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 45-50.

聚、孔隙和裂纹。近年来,大量研究表明,热压烧结前添加适量稀土元素有助于改善涂层质量。

稀土 Ce、La 和 Nd 作为全球公认的战略元素,被广泛应用于冶金、化工、机械、农业、电子和医学行业。不仅可以改善金属及合金性能,对陶瓷材料的烧结性能、显微结构、相组成及力学性能也具有重要作用。同时,稀土作为表面活性剂,与过渡元素还可形成多种溶质的固溶体,对周围原子的电子有较强的吸附能力,可使表面原子的不饱和键得到补偿,影响原子的分布和相互作用^[3-4]。

因此,为了解决由于原料或制备工艺所造成的缺陷,文中在 EXD602-WC 复合涂层中引入 La_2O_3 后进行热压烧结,探讨 La_2O_3 对涂层的影响和作用机理,确定 La_2O_3 的最佳添加量。

1 试验材料和方法

母材选用 45 钢,尺寸为 $\Phi 16 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 。胎体原料:铁基预合金粉(简称 EXD602 粉),粒度为 $75 \mu\text{m}$,其成分质量分数($\omega/\%$,下同)为:23 Cu,4.0 Ni,3.0 Sn,其余为 Fe;硬质相为粒度 45、75 和 $150 \mu\text{m}$ 的 3 种 WC 颗粒混合物(质量分数 1:2:2); La_2O_3 为大于 99.9% 的分析纯,具体成分见表 1。在 50EXD602-50WC 中分别添加质量分数为 0%、0.5%、1.0% 和 1.5% 的 La_2O_3 ,制成 4 组配料。

将上述 4 组配料在 QM-1SP4 环式球磨机上球磨 12 h 后放入烘箱,60 °C 保温 30 min。然后,分别置于处理好的母材表面,装填于高强石墨模具内烧结。压力 2 MPa,830 °C 保温 10 min。试样冷却后放入丙酮溶液中超声波清洗 10 min,用

蒸馏水冲刷干净后吹干,根据 Archimedes 定律测算孔隙率。

表 1 La_2O_3 的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of La_2O_3 ($\omega/\%$)

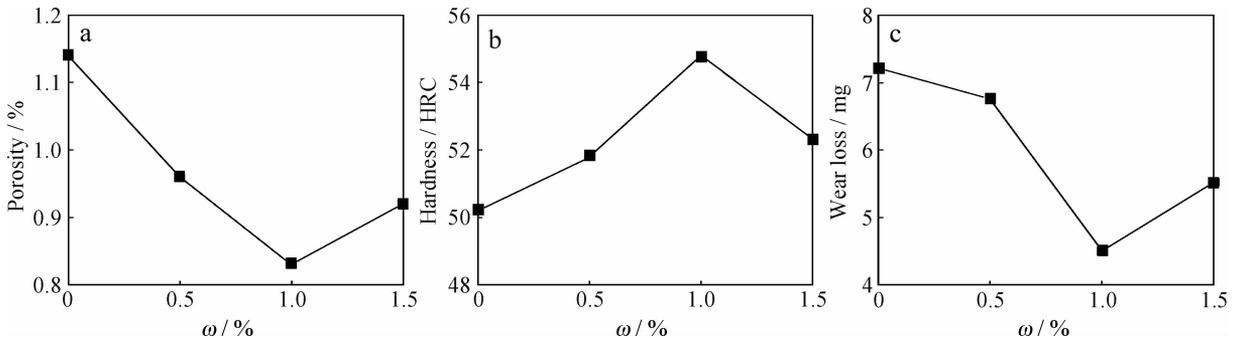
Composition	Rare earth impurities				
	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	NiO	La_2O_3
Content	≤ 0.5	≤ 0.05	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 0.1 Bal.

采用自制摩擦磨损试验机进行干磨试验,对磨件为中硬碳化硅砂轮,砂轮半径 7.5 cm,作用在试样上的载荷 5 kg,滑动距离 5 km。用 ESJ200-4 型(精度 0.000 1)电子天平测量试样失重值 ΔW ,利用 ZEISS Axioplan2 型金相显微镜、XL30TMP 型场发射扫描电子显微镜和能谱仪观察涂层微观组织、表面磨损形貌及分析微区成分,Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定,HR-150A 洛氏硬度仪测量涂层的硬度。

2 结果与分析

2.1 La_2O_3 对涂层孔隙率、硬度及耐磨性的影响

图 1 为 La_2O_3 添加量与孔隙率、硬度和磨损量之间的关系曲线。可见,涂层孔隙率、硬度及磨损量受 La_2O_3 影响显著,添加 La_2O_3 有利于致密度、硬度和耐磨性的提高。随着 La_2O_3 添加量增加,孔隙率和磨损量均先减小后增大(图 1(a)(c));相反,硬度值先升高后降低(图 1(b))。当 La_2O_3 质量分数为 1.0% 时,孔隙率最低,仅为 0.84%,硬度达到峰值 54.8 HRC,磨损量为 4.5 mg,相对耐磨系数 9.76。涂层硬度值比未添加 La_2O_3 时提高 10%,孔隙率降低 32%,耐磨性能显著增强,说明 La_2O_3 添加量与三者之间成非线性关系。



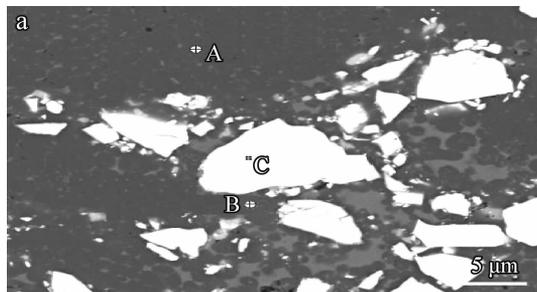
(a) Porosity (b) Hardness (c) Wear loss

图 1 La_2O_3 添加量与涂层性能的关系

Fig. 1 Relationship between properties of the coating and addition of La_2O_3

2.2 La_2O_3 对涂层微观组织的影响

利用扫描电镜及能谱仪对 1.0% La_2O_3 涂层进行组织观察和成分分析。图 2(a) 显示了涂层能谱的区域,图 2(b) 为 La 元素分布面扫描结果。从表 2 成分可见,EXD602 粉以 Fe 为主,还含有 Ni、Cu、Sn、C 等,涂层中深色区为富 Fe 相组织



(a) Points for EDS (b) Area scan result of Lanthanide

图 2 含 1.0% La_2O_3 涂层能谱分析区域及镧元素分布面扫描结果

Fig. 2 EDS image of 1.0% La_2O_3 coating and area scan result of Lanthanide

表 2 1.0% La_2O_3 涂层的 EDS 成分(原子数分数/%)

Table 2 EDS composition of 1.0% La_2O_3 coating(a/%)

Points	Element						
	C	Fe	Ni	Cu	Sn	La	W
A	4.30	84.57	2.78	8.11	0.09	0.15	
B	11.04	29.20	1.32	54.66	3.58	0.21	
C	55.66						44.34

分数从 0% 到 1.5%。对比 4 组涂层的 XRD 图谱发现,添加 La_2O_3 前后组织中其他相的种类均未改变,WC、CuSn 相及富 Fe 相衍射峰较强,与上述分析一致。 La_2O_3 衍射峰强度随加入量的增加而增加,富 Fe 相由 (Fe, Ni) 固溶体以及碳化物 Fe_3C 组成。化合物的能谱峰位置未发生偏移,但峰的高度有差别。表明随着 La_2O_3 的添加,富 CuSn 相含量略有下降,WC 相及微小的第二相碳化物相对增加,形成了含稀土的 (Fe, Ni) 和 Fe_3C 固溶体强化相。同时,抑制了 WC 的烧损及相转变,促进了涂层合金化。

图 4 为不同 La_2O_3 添加量的试样横截面金相组织。图中左侧为涂层,右侧为 45 钢。涂层中深灰色块状为 WC 硬质相,黑色斑点为孔隙,其余为铁基合金。图 4(a) 可以看出,不含 La_2O_3 的涂层中存在诸多孔隙,晶粒粗大,胎体对 WC 颗粒的浸润性差,是因为球磨后的粉末比表面积

(图 2(a) 中 A 点);根据 $\text{Cu} : \text{Sn} \approx 8 : 1$ (质量分数) 和 Cu-Sn 相图可知,浅色区域存在富 CuSn 相(图 2(a) 中 B 点);亮白色块状为 WC 颗粒(图 2(a) 中 C 点)。La 元素在整个涂层中呈均匀、弥散的细小颗粒状分布,见图 2(b)。

图 3 为涂层的 X 射线衍射图谱, La_2O_3 质量

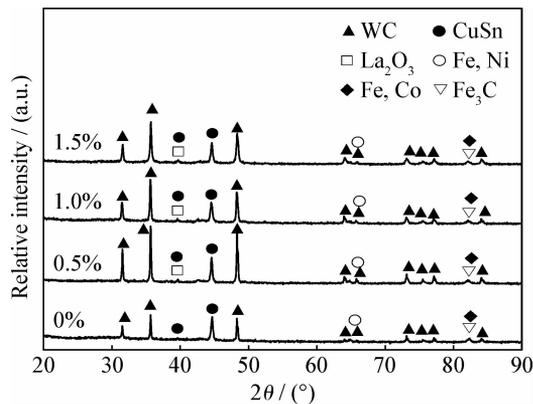


图 3 不同质量分数 La_2O_3 涂层的 XRD 图谱

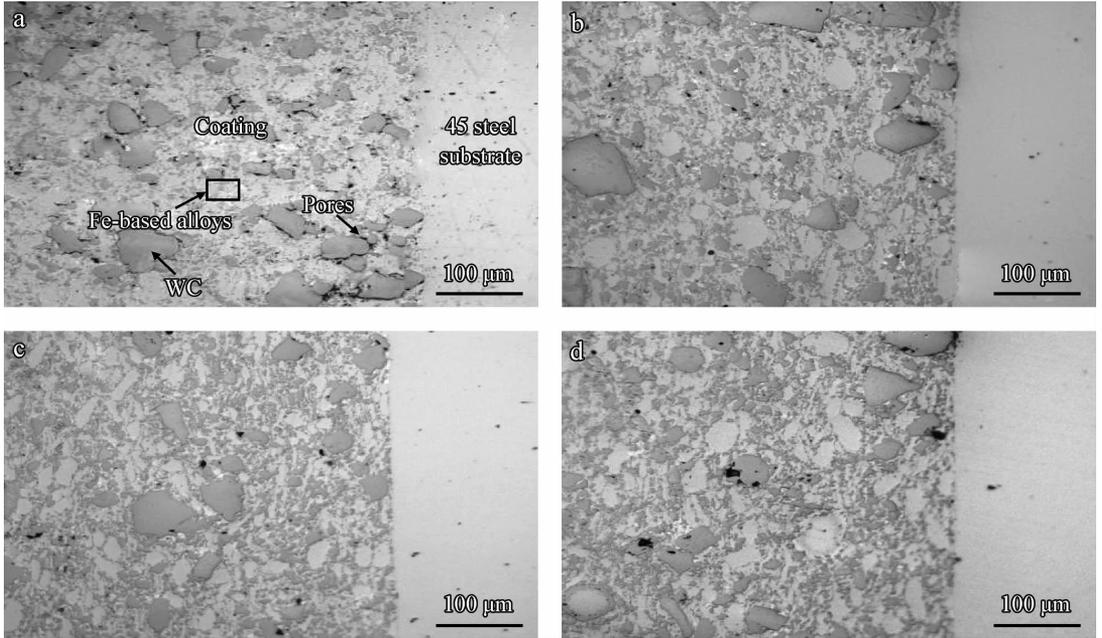
Fig. 3 XRD patterns of the different concentration La_2O_3 coatings

大,表面吸附作用增强,粉末中吸附和储存了空气,导致烧结过程中有大量气孔产生^[5-8]。添加 0.5% La_2O_3 后孔隙率下降,WC 颗粒被完全包裹(图 4(b));添加 1.0% La_2O_3 时,孔隙基本消失,致密度升高,组织细化,涂层与母材结合紧密(图 4(c)); La_2O_3 添加至 1.5% 时,孔隙数量无明显变化,但孔径有所增大,出现 WC 颗粒聚集和组织偏聚等现象(图 4(d))。

为了进一步研究 La_2O_3 对涂层的影响,图 5 为试样横截面形貌(上部为涂层、下部为 45 钢)。从图 5 可见,涂层组织受 La_2O_3 影响巨大。不含 La_2O_3 的组织均匀性差,WC 颗粒周围及涂层与母材界面存在大量孔隙(图 5(a));含 1.0%

La_2O_3 时,组织得到极大改善,见图 5(b)。因为稀土 La 在各晶体的晶面上具有不同的吸附量,不仅吸附残存于粉末中的空气,阻碍气孔产生,还降低了晶体表面自由能,使晶粒长大的驱动力减小,有效地阻止了 WC 颗粒和其他晶粒的聚集

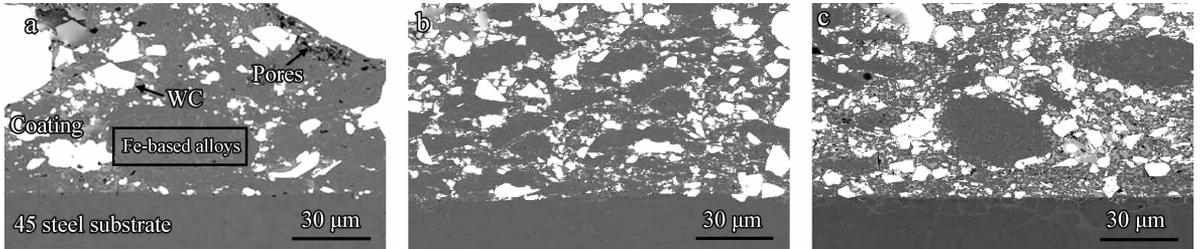
长大^[9-11]; $\text{La}_2\text{O}_3 \geq 1.5\%$ 时,组织缺陷增多,原因是过量的 La_2O_3 将导致极化的稀土元素增多,大量进入晶体后产生互相制约,应力场的综合作用增大,形成壁垒阻碍原子进一步扩散,导致稀土元素活性作用下降^[12]。



(a) 0% La_2O_3 (b) 0.5% La_2O_3 (c) 1.0% La_2O_3 (d) 1.5% La_2O_3

图 4 试样横截面的金相组织

Fig. 4 OM morphologies of cross section of the samples



(a) 0% La_2O_3 (b) 1.0% La_2O_3 (c) 1.5% La_2O_3

图 5 试样的横截面微观形貌

Fig. 5 Cross section morphologies of the samples

2.3 La_2O_3 对涂层表面磨损的影响

图 6 为磨损后涂层表面微观形貌。从图 6(a) 可见,不含 La_2O_3 的涂层表面磨损严重,存在大量孔隙、划痕及 WC 剥落坑。原因是摩擦过程中组织受压应力和切应力共同作用,内应力增大,胎体无法完全吸收外来能量,组织崩裂,WC 颗粒剥落。相反,含 1.0% La_2O_3 时涂层表面平整且无明显深坑,划痕较少(见图 6(b)),说明胎体中

适量的活性 La 原子能与杂质和气体发生反应,当反应发生于胎体与 WC 颗粒界面时,可净化 WC 颗粒表面,增强胎体对 WC 颗粒的浸润与粘结作用。同时, La_2O_3 有助于提高胎体强度和硬度,工作时允许 WC 颗粒出露的高度升高,“阴影保护效应”增强^[13-14]。

图 7 为不同磨损时间下涂层的相对耐磨系数。由图可见,含 1.0% La_2O_3 时涂层的相对耐磨

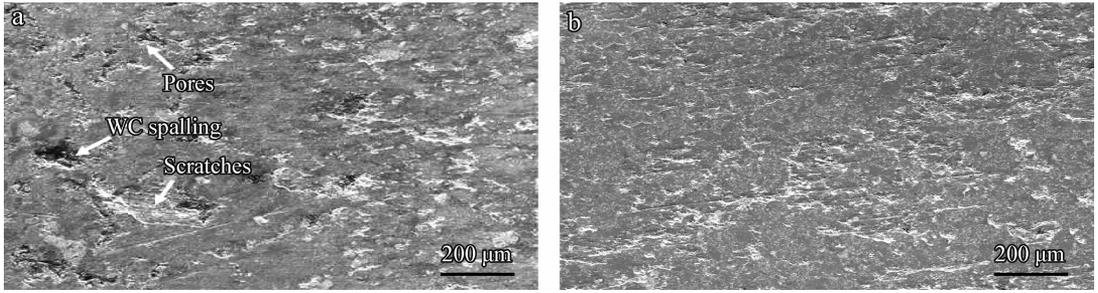
(a) 0% La_2O_3 (b) 1.0% La_2O_3

图 6 涂层表面磨损形貌

Fig. 6 Worn surface morphologies of coatings

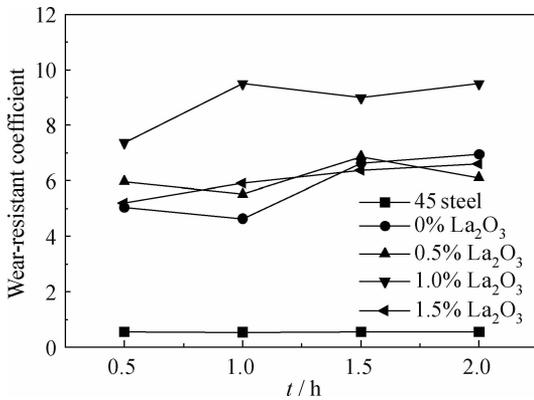


图 7 涂层的相对耐磨系数

Fig. 7 Relative wear-resistant coefficient of the coatings

系数虽然随磨损时间小幅波动,但明显高于其他 4 者。原因是 WC 与胎体的硬度和耐磨性存在较大差异,当凸出的 WC 颗粒被胎体牢固把持时,WC 颗粒起到保护胎体的作用。随着磨损时间的不断延长,胎体开始发生接触磨损,导致部分 WC 颗粒失稳而剥落,涂层磨损加剧,磨损量增大,整个摩擦过程为 2 者交替磨损。

综上所述, La_2O_3 作为表面活性剂,在晶界处局部富集和偏聚,降低了界面张力和界面能,有效地限制了晶粒长大^[11-12]。同时, La_2O_3 的性能稳定且熔点高,可作为非均匀形核质点,为晶粒细化创造条件。但是, La_2O_3 不宜过量,否则造成晶格畸变增加,局部能量急剧升高,组织稳定性降低。过量的 La_2O_3 还会在晶界处堆积,阻碍物质传输,割裂组织的完整性,导致 WC 颗粒团聚,甚至出现气孔和疏松^[13-14]。只有 La_2O_3 适量时,少数极化的稀土 La 原子通过空位扩散进入晶体内,晶格畸变合理,其活性作用才能充分发挥^[15-16]。

3 结论

(1) 50EXD602-50WC 复合涂层受 La_2O_3 影响显著,孔隙率、硬度和耐磨性能与 La_2O_3 添加量成非线性关系。添加 La_2O_3 后,涂层硬度值提高 10%,孔隙率降低 32%,耐磨性能显著增强。

(2) 涂层中 La_2O_3 对 WC 颗粒的烧损和相转变起抑制作用,促进了 (Fe, Ni) 固溶体和碳化物 Fe_3C 及少量第二相的形成,使涂层合金化程度提高。

(3) 当 La_2O_3 添加量为 1.0% 时,孔隙率仅为 0.84%,硬度峰值 54.8HRC,相对耐磨系数 9.76,涂层耐磨性能最佳,1.0% La_2O_3 为获得优质耐磨涂层的最佳添加量。

(4) 适量的 La_2O_3 在涂层中呈均匀、细小弥散分布,其活性作用可充分发挥,涂层表面平整且无剥落深坑,划痕较浅,表面磨损形貌明显改善。

参考文献

- [1] 韩志海,徐滨士,王海军,等. 三种超音速热喷涂工艺制备 WC-12Co 涂层的组织结构分析 [J]. 中国表面工程, 2005, 34(3): 126-134.
- [2] 徐滨士,李长久,刘世参,等. 表面工程与热喷涂技术及其发展 [J]. 中国表面工程, 1998, 22(1): 56-63.
- [3] 赵高敏,王昆林,刘家浚. La_2O_3 对激光熔覆铁基合金层硬度及其分布的影响 [J]. 金属学报, 2004, 40(10): 1115-20.
- [4] 冀晓鹏,宫声凯,徐惠彬,等. 添加稀土元素对热障涂层 YSZ 陶瓷层晶格畸变的影响 [J]. 航空学报, 2007, 28(1): 196-200.
- [5] 欧阳志明. T10 表面激光熔覆 Ni/WC- La_2O_3 工艺与熔覆层性能研究 [D]. 上海: 华东交通大学, 2008.
- [6] 董纪. $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$ 对 Ni-WC 真空熔烧烧结层的组织及性能的影响 [D]. 鞍山: 辽宁科技大学, 2009.

[7] 顾冬冬, 沈以赴. 添加 La₂O₃ 对激光烧结(WC-Co)P/Cu 金属基复合材料组织和成形性能的影响 [J]. 金属学报, 2007, 43(9): 968-976.

[8] 赵高敏, 王昆林, 李传刚. 稀土对 Fe 基合金激光熔覆层抗磨性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 318-321.

[9] Gu D D, Shen Y F, Zhao L, et al. Effect of rare earth oxide addition on microstructure of ultra-fine WC-Co particulate reinforced Cu matrix composites prepared by direct laser sintering [J]. Materials Science and Engineering, 2007, 44(5): 316-322.

[10] Jang B K, Enok M, Kishi T, et al. Effect of second phase on mechanical properties and toughening of Al₂O₃ based ceramic. composites [J]. Composites Engineering, 1995, 20(5): 1275-86.

[11] Murray J L. Phase diagrams of binary Titanium alloys [M]. Metals Park, Ohio: ASM International, 1987: 345.

[12] Yang Q H, Zeng Z J, Xu J, et al. Effect of La₂O₃ on microstructure and transmittance of transparent alumina ceramics [J]. Journal of Rare Earths, 2006, 126(24): 72

-75.

[13] 刘光华. 稀土固体材料学 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1997.

[14] Zhang X H, Liu C X, Li M S, et al. Research on toughening. mechanisms of alumina matrix ceramic composite materials improved by rare earth additive [J]. Journal of Rare Earths, 2008, 39(26): 367-370.

[15] 马红玉, 张嗣伟. 金属基复合材料涂层摩擦学的研究进展 [J]. 中国表面工程, 2005, 16(1): 16-21.

[16] 王国刚, 孙冬柏, 樊自拴, 等. HVAF 制备 WC-12Co 涂层的空蚀和磨损性能研究 [J]. 中国表面工程, 2006, 23(4): 42-47.

作者地址: 武汉市青山区和平大道 947 号 430081
 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用省部共建教育部重点实验室
 Tel: (027) 6886 2529
 E-mail: congshanhai@126.com

(责任编辑: 常青)

• 本刊副理事长单位介绍 •

大连海事大学董氏镀膜有限公司

大连海事大学董氏镀膜有限公司是应用“铁基合金镀膜再制造技术”修复内燃机车曲轴、船舶柴油机曲轴、直轴以及其它机械设备零件为主导产品的高新技术企业。公司成立于 1992 年,是辽宁省镀膜工程技术中心的依托单位,下属有深圳海安船舶工程有限公司、上海董世机修有限公司、辽宁省镀膜工程技术中心及天津办事处。

公司具有先进完善的镀膜、加工、检测、试验设备和科学合理的管理体系。拥有 4 条镀膜自动控制生产线,5 米、4 米、3 米曲轴磨床,最大可修复长达 8 米,重 10 吨的曲轴、精密龙门铣床、曲轴整体磁粉探伤机、动平衡机、一级检测平台、激光直准仪、大型金相显微镜、疲劳试验机、万能力学试验机、原子火焰光谱监测仪等生产、检测和实验设备。

大连海事大学董氏镀膜有限公司 1994 年获中国船级社工厂认可、铁道部认证,2000 年获英国劳氏船级社工厂认可,2007 年获俄罗斯船级社工厂认可。1999 年获 ISO9000 质量管理体系认证,2003 年获 ISO14000 环境管理体系认证。

大连海事大学董氏镀膜有限公司成立十几年来,在深圳、上海、鞍山等地建立了分公司,服务的客户遍及国内外,已累计修复船舶曲轴 4000 多根,已修复内燃机车曲轴近 2000 多根,并利用自身的技术优势,陆续开发了柴油机连杆、机体、缸套、阀杆等贵重零部件的修理业务,迄今为止已为国内外船舶修复柴油机连杆、机体等机器零件上万件,为用户节约资金近 20 亿余元。

公司核心技术是在“董氏无刻蚀低温镀膜修复技术”基础上发展的“铁基合金镀膜再制造技术”。此技术拥有两项国家专利,获得交通部科技进步一等奖、辽宁省科技进步三等奖、联合国技术信息促进系统中国分部“发明创新科学技术之星”等诸多荣誉。

大连海事大学董氏镀膜有限公司任《中国表面工程》期刊副理事长单位,公司董文仲总经理荣任期刊理事会副理事长。