doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.02.013

WC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层的热处理组织变化*

陈华辉¹,徐采云¹,王振廷²,赵会友¹

(1. 中国矿业大学(北京)机电工程学院,北京100083; 2. 黑龙江科技学院,哈尔滨 150027)

摘 要:制备了 Ni60B 合金激光熔覆涂层、微米 WC 颗粒增强 Ni60B 合金激光熔覆涂层(WCm)和纳米 WC 颗粒增 强 Ni60B 合金激光熔覆涂层(WCn),模拟干滑动磨损温升和磨损时间对激光熔覆涂层进行了 100~900 ℃不同温度下 的热处理,用扫描电镜、透射电镜和 X 射线衍射技术等分析了原始激光熔覆涂层的组织以及在不同温度处理后涂层的 组织变化,研究了仅在热的作用下,有无 WC 颗粒强化对涂层组织变化的影响,以及微米 WC 和纳米 WC 不同颗粒增 强对镍基合金涂层组织变化的作用。分析结果表明:激光熔覆 Ni60B 涂层随温度上升到 700 ℃,Cr、Fe、C 元素发生 扩散,碳硼化物形态变化并发生晶型转变,在 900 ℃时才有相析出现象。WCm 涂层和 WCn 涂层随着温度的升高,Ni 基固溶体中出现 W 和 Cr、Fe、C 的脱溶,各种形态的碳化物组织将发生不同形式的转化。纳米 WC 的加入使得 WCn 涂层组织过饱和度增大,出现上述变化的温度降低。

关键词: 激光熔覆; 热处理; WC; 镍基合金; 组织

中图分类号: TG 15: O532.25

文章编号: 1007-9289(2010)02-0064-05

Microstructure Change of WC Particles Reinforced Nickel Based Alloy Laser Cladding Coatings during Heat Treatment

文献标识码: A

CHEN Hua-hui¹, XU Cai-yun¹, WANG Zhen-ting², ZHAO Hui-you¹

(1. Mechanical & Electrical Eng. School, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083; 2. Heilongjiang College of Technology, Haerbin 150027)

Abstract: In this paper, Ni60B coating, micrometer WC particles and nanostructured WC particles respectively reinforced Ni60B coatings were prepared by laser cladding technology. Heat treatment at $100 \sim 900$ °C for keeping 1 hour were conducted for the three kinds of coatings. The coatings were analyzed with SEM, TEM and x–ray diffract meter and the effect of WC particles on the microstructure change of the coatings was investigated. The results show that for Ni60B coating supersaturated elements Cr_\ Fe_\ C in Ni solid solution occur diffusion and the shapes and crystal structure types of carbide-boride occur change at 700 °C, moreover phase precipitation phenomenon occurs at 900 °C. For WCm and WCn coatings, with temperature raise, the W and supersaturated elements Cr, Fe, C in Ni solid solution occur diffusion accur diffusion and even dissolution, shapes of carbides occur changes. Element W supersaturated degree in WCn coating is higher than in WCm, so the microstructure change occur at lower temperature.

Key words: laser cladding; heat Treatment; WC; nickel base alloy; microstructure

0 引 言

激光熔覆涂层是通过同时送粉或在材料表面预 置粉末经激光束快速加热和冷却形成的表面涂层。

因此在热力学上涂层组织是不稳定的。在摩擦磨损 过程中,组织的变化将对涂层的摩擦磨损性能产生 较大影响。在对激光熔覆涂层进行的干磨损试验 中,发现在摩擦磨损过程中在摩擦热和摩擦力的共 同作用下,涂层组织发生了摩擦诱发相变甚至析出 硬化现象^[1-2]。为了研究仅有摩擦热作用对激光熔覆 涂层组织变化的影响,模拟干滑动摩擦温度和时间

收稿日期:2009-12-15;修回日期:2010-03-22 基金项目:*国家自然科学基金委员会资助项目(50471037);国际 合作项目(50711130223);清华大学摩擦学国家重点实验室项目。 作者简介:陈华辉(1956—),女(汉),河南舞阳人,教授,博士。

进行了不同温度的热处理试验,以探讨仅有热作用 时亚稳态涂层的组织变化,其目的是探讨摩擦热对 涂层组织变化的影响。关于摩擦磨损过程中组织结 构的变化曾有一些研究^[3-6],但对亚稳态激光熔覆 涂层在摩擦磨损过程中的变化研究的论文还不多。 摩擦磨损性能与材料的组织有着密切关系,摩擦磨 损过程中组织的变化对磨损性能的影响可能比磨 损前材料原始组织对磨损性能的影响更为重要。

1 试验方法

1.1 涂层成分

激光熔覆涂层所用粉末: Inframat 公司牌号为 S7412 的团聚纳米晶 12 % Co-WC 粉末; 自贡硬质 合金厂 YF112 牌号的团聚微米晶 12 % Co-WC 粉 末;北京矿冶院镍基自熔合金粉末 Ni60B。涂层成 分配比见表 1。激光工艺参数为:功率 1.6 kW,光 斑直径 3.9 mm,光斑行进速度为 240 mm/min,搭 阶宽度为 1 mm。熔覆后涂层厚度约 1 mm。

表1 涂层成分配比(质量分数 /%)

Table 1 Components of coatings (w/%)							
涂层编号	S7412	YF112	Ni60B				
Ni60B	0	0	100				
WCm	0	30	70				
WCn	30	0	70				

1.2 热处理试验

为研究激光熔覆涂层热扩散过程中的相变特征,将涂层加热到近似干磨损试验中的温度下,使 其保温时间近似于所进行磨损的时间,然后通过水 冷冷却将激光熔覆涂层在这一温度的组织保存下 来并进行分析,研究激光熔覆涂层在仅有热作用下 的组织结构变化特征。由于试验中 Ni 基合金涂层 的熔点在 1000~1100 ℃之间,故模拟温度最高不 应超过 900 ℃。所以试验中选定: 900 ℃、700 ℃、 500 ℃、300 ℃和 100 ℃温度作为激光熔覆涂层研 究热作用的模拟温度;根据干磨损试验中涂层在磨 损 67 min 后磨损区就可以观察到较明显的析出现 象^[1],所以在模拟试验中选定 1 h 为激光熔覆 WC 增强 Ni 基合金涂层试样的保温时间,并采取到温 装炉的方式,为了将经热处理 1 h 后的涂层组织保 留下来,采用水冷的方法将这些组织冷冻至室温。 表 2 列出了研究涂层热扩散组织变化的热处理试验 方案。热处理设备采用 SX2-4-10 箱式电阻炉及 KSW-4-16 温控器。

表 2 激光熔覆涂层热处理试验 Table 2 Heat-treatment of laser cladding coatings

涂层 编号	保温 时间/h	热处理温度 /℃				
		100	300	500	700	900
Ni60B	1				A700	A900
WCm	1	B100	B300	B500	B700	B900
WCn	1	D100	D300	D500	D700	D900

1.3 组织结构分析

对进行不同温度热处理后涂层的组织结果进行 X-ray 衍射分析, SEM 和 TEM 等观察。X-ray 衍射仪型号及参数为 Rigaku D/max 2200PC,Cu 靶, 40 kV, 150 mA, λ为 1.5406 A。

2 试验结果及讨论

2.1 Ni60B 涂层热处理组织变化

图 1 是 Ni60B 原始涂层以及分别经 700 ℃和 900 ℃保温 1 h 水冷后的涂层截面组织。原始 Ni60B 涂层组织: 白色基体为镍基γ相过饱和固溶体,黑 色块状为硼化物,灰色树枝晶为 M₂₃C₆型碳化物。



(a) 原始涂层

(b) A 700

(c) A 900

图 1 Ni60B 涂层组织形貌 SEM (BS) Fig.1 Microstructure images of Ni60B coatings

经 700 ℃热处理后,组织没有发生明显的变化,似 乎硼化物形态稍有变化,块形棱角有钝化趋势。对 涂层中 Ni 基体、碳化物和硼化物 3 个区域的 EDS 对比分析发现,树枝晶 M₂₃C₆型结构由 Cr_{15.58}Fe_{7.42}C₆转为 Cr_{18.93}Fe_{4.07}C₆,硼化物中有部分 Fe 原子脱溶,这表明在 700 ℃时,Cr、Fe 原子发 生了扩散,Ni 基固溶体成分变得均匀,没有发现新 相析出痕迹。而经 900 ℃热处理后,A900 涂层则 发生了显著变化,涂层中碳化物树枝晶变的粗大, 硼化物尺寸有明显减小,同时在 Ni 基固溶体上出 现了细小弥散的颗粒析出相。

通过对 A900 涂层不同组织区域的 EDS 分析 及计算表明: Ni 基合金中 Cr、Fe 等碳化物形成元 素含量减少,脱溶生成碳化物;而且碳、硼化物 中固溶的其它元素 (Fe、Ni)含量有所增加。图 2 为 A900 涂层不同组织的 TEM 图像及其电子衍射 斑,900 ℃保温 1 h 晶粒尺寸已经由激光熔覆后的 亚微米长大到数微米。图 2(b)则是聚集成团的 M₅B₃ 晶粒。





从上述结果可知,激光熔覆 Ni60B 涂层在受热 条件下,随温度上升, Ni 基合金中固溶的 Cr、Fe、 C 脱溶,涂层中碳化物长大并发生晶型转变,M₂₃C₆ 中 Fe 含量下降。在 700℃下 Ni 基合金没有明显的颗 粒析出现象,只有 Cr、Fe 原子的扩散降低基体的固 溶度和碳化物晶型转变,以减少不同相组织间界面 错配度,降低其晶格畸变能。当温度达到 900℃(已 接近该 Ni 基合金的熔点 1050℃),此时涂层中不同 相组织对异质原子的固溶度非常高,主要是不同相 间的相界能作为组织变化的驱动力,此时所有元素 原子都有了较高的扩散率,所以出现了碳化物枝晶 的粗化现象,不同组织如硼化物和 Ni 基固溶体的 相互融合,甚至在 Ni 基合金中出现了细小碳硼化 物颗粒的析出。

2.2 WCm 涂层的组织变化

WCm涂层是添加了 30%微米WC颗粒的激光 熔覆涂层,其在激光熔覆过程中WC溶解进入Ni 基合金中的量少,所以W在涂层中的过饱和度较 小,畸变能较低,相变驱动力也相应较小(相比于WCn涂层)。图3为该涂层在不同温度热处理后的 X-ray 衍射峰(图中未标注 γ' -Ni),可看出:在不 同热处理温度下,涂层中的主要相没有发生变化, 仍然是 γ' -Ni、WC、M₂₃C₆、M₃B峰为主,但随着 热处理温度的升高,WCm涂层衍射图中的弱峰逐 渐消失。B500和B700涂层中,M₇C₃的衍射峰大 部消失。在B900涂层中,基本上只有 γ' -Ni、WC、 M₂₃C₆和M₃B,M₃C₂的衍射峰也基本消失。表明随 着温度的上升,涂层中的碳化物相会有明显的转 变,由M₇C₃和M₃C₂向M₂₃C₆转变。



图 3 WCm 和 WCn 涂层热处理后的 X-ray 衍射结果 Fig.3 X-ray diffraction pattern of WCm coatings after heat-treating

图 4 为 WCm 涂层在不同温度下的组织对比。 对比 Ni60B 原始激光熔覆涂层可以看出,加入微米 WC 颗粒后,WCm 原始涂层的枝晶明显减小,除含 有 WC 颗粒外,其他组织基本与 Ni60B 涂层相同, 但由于枝晶中 W 元素的溶入,从背散射图像看枝晶 更明亮些(背散射图像)。对 WCm 涂层的组织观察 发现:在 500 ℃以下,在较低倍数下没有发现组织 发生明显的变化;但在高倍下则观察到,在 300 ℃ 以上树枝晶已开始发生形态变化,即树枝晶枝端发 生球化和树干粗化,这意味着树枝晶比表面积降低,说明随温度升高,树枝晶与 Ni 基合金间的应力降低,界面应变能降低。从元素能谱分析可知, W 元素向树干中心扩散,中心部 W 含量增加甚至 形成更稳定的碳化物 WC。图 5 中显示枝晶球化形 貌,枝晶中心较边缘明亮,这是由于中心 W 含量 较边缘要高。在 900 ℃观察到颗粒相的析出,参见 图 6,电子衍射显示出两套斑点,一为 M₃C₂,另一 为 Ni 基体,这表明在 900 ℃处理后进行水冷时会



图 4 WCm 涂层的组织形貌 SEM (BS) (a) 原始涂层 (b) 300 ℃ (c) 500 ℃ (d) 700 ℃ Fig.4 Microstructure images of WCn coatings



Element Element Weight% Atomic% Weight% Atomic% сκ 9.09 44.32 СК 4.54 24.14 Cr K 25.72 28.97 οк 0.60 2.39 Fe K 3.57 3.75 Cr K 15.98 19.62 Co K 0.61 0.60 Fe K 6.86 7.84 Ni K 4.31 4.30 Co K. 1.74 1.88 WM56.70 18.06 Ni K 26.65 28.98 WΜ 43.63 15.15 Totals 100.00 Totals 100.00

图 5 B300 涂层中枝晶边缘球化及能谱分析 Fig.5 Dendrite image of B300 coating



图 6 B900 涂层中的颗粒析出 Fig.6 Particles precipitation image of B900 coating

在基体上有碳化物 M₃C₂ 析出,尺寸小于 500 nm, 并且从电子衍射斑点来看,M₃C₂ 和基体母相间存 在一定的晶格取向关系。

综上所述,WCm 涂层随着温度的升高,细长 型树枝晶发生枝晶球化,同时主干部分析出WC; 花瓣状树枝晶会出现边缘 W 向中央聚集的情况; 在 X-ray 衍射中表现为多种碳化物向 M₂₃C₆转变的 趋势,所有这些表明 WCm 涂层在受热影响作用下, 涂层中出现由扩散决定的组织转变。当温度达到 700 ℃时以上时,由于温度高,Ni 基固溶体固溶其 它元素的固溶度加大,会有部分 W、Cr 等碳化物 形成元素继续保留在 Ni 基体中,在快速冷却时析 出少量与基体有晶格取向关系的、尺寸在纳米级的 M₃C₂颗粒。

2.3 WCn 涂层的组织变化

WCn 涂层采用纳米 WC-12 % Co 作为涂层增 强颗粒,相比于微米晶 WC-12 % Co 增强涂层 WCm,在激光熔覆过程中会有更多的 WC 溶入 Ni 基合金,从而加大 Ni 基合金的晶格畸变,增加畸 变能。由图 3 可知, WCn 涂层的主要相组成仍为 γ'-Ni、WC、M₂₃C₆和 M₃B, 但还存在有 W₂C、 M₅B₃、M₃C₂和M₇C₃的弱峰,随温度升高这些弱衍 射峰强度降低甚至消失,在700 ℃以上主要为WC、 $M_{23}C_6$ 和 $M_{3}B$ 的衍射峰。这表明随温度上升,涂层 发生了碳化物晶型的转变。从图 7 WCn 涂层组织 发现:原始组织中,WCn涂层的枝晶组织较WCm 涂层更为细小,而且条形碳化物增多。在 300 ℃时, W 元素的聚集程度比 B300 涂层要强烈,块状组织 (枝晶截面)的梯度分布更为明显,其中心部位 W 含 量相当高 (参见图 7 (b)); 大树枝枝晶已完成枝端 球化。700 ℃以上,涂层中以W扩散为标志的碳化 物组织结构转变已经完成,块状组织(枝晶截面)不 再有梯度分布,其中心部位析出了 WC 颗粒。



(a) 原始涂层

(b) 300 ℃

(c) 900 ℃

图 7 WCn 涂层的组织形貌 Fig.7 Microstructure images of WCn coatings

综上所述,由于 WCn 涂层中溶入的纳米 WC 颗粒较多,因此涂层的过饱和度大,晶格畸变能大。 当温度升高至 300 ℃时,WCn 涂层中的 W 元素就 发生了明显的扩散,元素的扩散使各相内部的晶格 畸变以及各相与基体间存储的应变能降低,枝晶发 生球化。各相和基体间的界面能差在 700 ℃大致消 失,在 700 ℃时在块状中心位置直接析出 WC,同 时完成由M₃C₂和M₇C₃向M₂₃C₆的组织转变。900 ℃ 时由于温度高,各相间对异质元素的固溶度加大, 除少量树枝晶中央出现 WC 脱溶生成,更多的是各 相间的平稳过渡。

3 结 论

(1)激光熔覆涂层组织是热力学不稳定组织, (下转第73页)