

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.007

WC-Ni 增强 Fe 基梯度涂层的制备及组织性能^{*}

袁有录^{1,2}, 李铸国²

(1. 湖北汽车工业学院 材料工程系, 湖北 十堰 442002; 2. 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

摘要: 利用等离子熔覆同轴双筒送粉工艺, 在 Q235 基板上制备了多层 WC-Ni 成分渐变的梯度涂层, 结果表明: 涂层中 WC 颗粒大部分被溶解, 在随后的快速冷却中, 有两类碳化物组织析出, 组织特征与 WC-Ni 的含量有关。当 WC-Ni 含量小于 20% 时, 析出粗大树枝晶基体混合片层状共晶碳化物组织; 当 WC-Ni 含量大于 30% 时, 析出块状初生碳化物组织。未完全溶解的 WC 颗粒呈圆角形, 并与基体之间形成合金过渡层。梯度涂层中各层间形成了冶金过渡, 其主要物相有 γ -Fe、WC、Fe₃C、Fe₃W₃C、Cr₇C₃。涂层的硬度明显高于基体, 但受 WC 的溶解及析出碳化物的大小及分布不均影响, 梯度涂层的硬度分布波动起伏较大。

关键词: 等离子熔覆; WC-Ni; 梯度涂层; 碳化物

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0037-08

Preparation, Microstructure and Performance of WC-Ni Reinforced Fe-based Graded Coating

YUAN You-lu^{1,2}, LI Zhu-guo²

(1. Department of Materials Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan 442002, Hubei; 2. School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract: A multilayer graded coating of WC-Ni reinforced Fe-based matrix was prepared on Q235 steel plate by plasma cladding with a coaxial feeding powder system. Results show that most of the WC particles are dissolved in the Fe-based matrix, and two types of carbides are precipitated in the follow cooling stage. One is coarse dendrites mixed with lamellar eutectics carbides when WC-Ni content is less than 20%; the other is polygonal block primary carbides when WC-Ni content is more than 30%. The half-dissolved WC particles are all with round angles, and an alloy reaction layer forms between the particles and the matrix. The main phases of the coating are γ -Fe, WC, Fe₃C, Fe₃W₃C, and Cr₇C₃. Microhardness of the graded coating is higher than that of the substrate; however is fluctuated through the coating due to the dissolution of WC and the inhomogeneous distribution of the precipitated carbides.

Key words: plasma cladding; WC-Ni; graded coating; carbides

0 引言

梯度功能材料(Functionally graded materials, FGM)是一种新型功能复合材料。其概念首先是由日本材料学家新野正之等提出的, 但真正的研究则起始于 1987 年日本“用于热应力缓和的 FGM 开发基础技术的研究”项目的提出, 随即

在世界范围内引发了梯度功能材料研究热潮。

梯度功能材料的研究包括设计、制备和性能评价 3 个方面, 制备是梯度功能材料研究的核心。目前, 已用于制备梯度功能材料的方法有: 化学气相沉积法、物理气相沉积法、物理化学气相沉积法、自蔓延高温合成法、等离子喷涂法、粉

收稿日期: 2012-05-11; **修回日期:** 2012-06-12; **基金项目:** * 科技部国际科技合作基金(2009DFB50350); 湖北省教育厅科学技术研究项目(Q20122304); 湖北汽车工业学院博士科研启动基金(BK201205)

作者简介: 袁有录(1976-), 男(汉), 青海海东人, 讲师, 博士; **研究方向:** 金属材料表面工程

网络出版日期: 2012-09-26 10:35; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120926.1035.002.html>

引文格式: 袁有录, 李铸国. WC-Ni 增强 Fe 基梯度涂层的制备及组织性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 37-44.

末冶金法、电沉积法、流延法、电化学法、激光熔覆法、离心铸造法、放电等离子烧结法等^[1]。

等离子熔覆与激光熔覆相比,设备投资与后期运行成本低,工程应用价值较高。为提高冲压模具刃口的性能,文中首次提出采用等离子熔覆同轴双筒送粉工艺在 Q235 钢表面制备 WC-Ni (Ni 包覆 WC 粉末) 增强梯度功能刃口。选择 WC 为增强相,可提高刃口的硬度、强度、耐磨性。采用 Ni 包覆 WC 颗粒可提高 WC 陶瓷颗粒与 Fe 基体之间的润湿性和结合力^[2]。为缓和陶瓷相与基体金属之间的热应力,采用多层设计制备体积梯度涂层,研究了该方法的可行性及其梯度涂层的组织和性能。

1 试验

1.1 试验材料

选择 Q235 为基板,尺寸为 100 mm×55 mm×10 mm,在其上面制备成分渐变的多层梯度功能涂层,制备前对其表面进行喷砂处理。熔覆的混合粉末牌号分别为 DG. Ni6035WC 和 DG. Fe30 (成都大光热喷涂材料有限公司),为方便表达,2 种粉末在文中分别以 WC-Ni 和 Fe30 简称。粉末粒度为 50~100 μm,化学成分详见表 1。

表 1 粉末 DG. Ni6035WC 和 DG. Fe30 成分(质量分数/%)
Table 1 Compositions of DG. Ni6035WC and DG. Fe30 (w/%)

Components	WC	B	Cr	Ni	Si	C	Fe
DG. Ni6035WC	35	3.2	18	Bal.	4.5	0.6	~5
DG. Fe30		1.6	6.0	25	2.8	0.1	Bal.

1.2 试验方法

采用氩气等离子熔覆同轴送粉设备制备涂层(型号为 PTA-200A),保护气与离子气均为氩气。梯度涂层设计为 6 层(Layer1-6),成分设计如图 1 所示。增强相比例从第 1 层至第 6 层呈线性递增,基体粉末 Fe30 线性递减。采用双筒供粉系统,先分别把增强相粉末和基体粉末装入 2 个独立的粉筒,根据每层成分设计调节供粉量,混合后进入同轴送粉等离子弧中进行熔覆。参数为:等离子非转移弧电流 35 A、转移弧电流 90 A、电压 32 V,离子气流量为 3 L/min、送粉气流量为 3 L/min、保护气流量为 6 L/min,熔覆枪口

距基体 10 mm,孔径为 6 mm,熔覆层宽度 6 mm,单层高度约 1.5 mm,移动速度 50 mm/min。

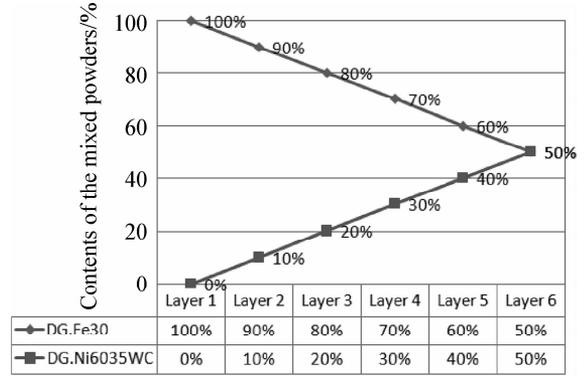


图 1 梯度涂层各层成分设计(质量分数/%)

Fig. 1 Composition design of the graded coating (w/%)

1.3 试样制备与分析

涂层制备后用线切割横向切下试样,经制样、磨样后,用 15% (质量分数) 的 HCl 与 5% (质量分数) 的 HNO₃ 按 3:1 配制的腐蚀剂进行腐蚀。在 MDJ200 倒置三目金相显微镜上观察金相组织,用 JSM-6510LA 扫描电镜分析组织形貌,用 Inca X-Max 能谱仪分析 WC 界面及析出碳化物的元素分布,DX-2700X 射线衍射仪分析涂层物相组成,并用 MH-5 维氏硬度计测量梯度涂层的显微硬度分布(施加载荷为 1.96 N,持续时间 10 s)。

2 试验结果与讨论

2.1 梯度涂层物相分析

梯度涂层每层的 XRD 衍射结果如图 2 所示。衍射位置为每层横截面,衍射条件为连续扫描,

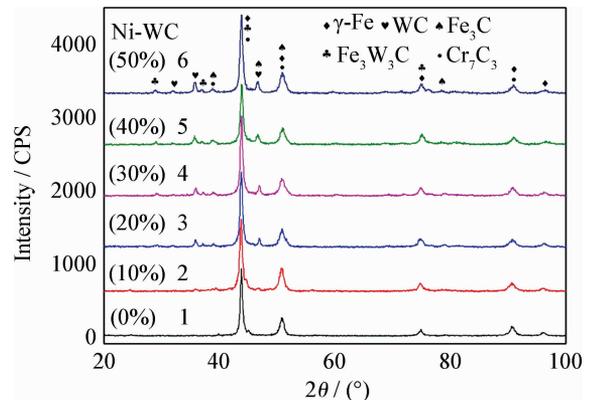


图 2 梯度涂层的 XRD 衍射结果

Fig. 2 XRD results of the graded coating

速度为 $0.06^\circ/\text{s}$, 起始、终止角度分别为 20° 和 100° , 管电压 35 kV、电流 25 mA, 靶材为 Cu。通过确定的元素及比对标准 PDF 衍射卡, 标定梯度涂层的主要物相组成为 $\gamma\text{-Fe}$ 、WC、 Fe_3C 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 。随着增强相 WC-Ni 比例从第 1 层至第 6 层由 0% 增至 50%, WC 与 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 的衍射强度逐渐增大, 表明其含量逐层增加。其中 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 为 WC 溶解后析出的复合碳化物, 说明随着 WC-Ni 含量由 0% 增至 50%, WC 的溶解量逐层增加, 同时析出的复合碳化物 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 也逐层增加。

2.2 梯度涂层界面分析

图 3 为梯度涂层横截面的背散射图, 由图可知, 碳化物的分布沿着涂层方向, 其量逐渐增多, 呈梯度分布特征。

图 4 为梯度涂层与基体 Q235 之间的界面, 可以看出涂层一侧组织呈快速定向凝固特征, 外延生长的平面晶厚度约为 $20\ \mu\text{m}$ 。EDS 线扫描结果显示熔覆层与基材之间为冶金结合。因为 Ni 基涂层与 Fe 基基体成分不同, 若没有中间过渡层则 EDS 元素线扫描会在界面处发生突变, 图 4

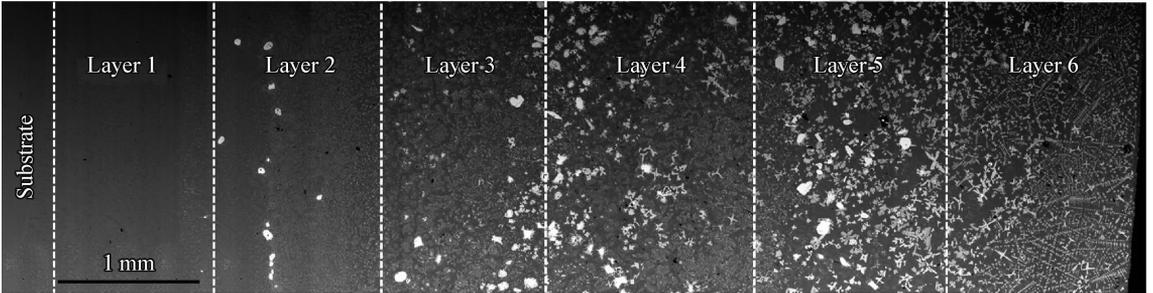


图 3 梯度涂层截面背散射图

Fig. 3 Back scattering image of cross section of the graded coating

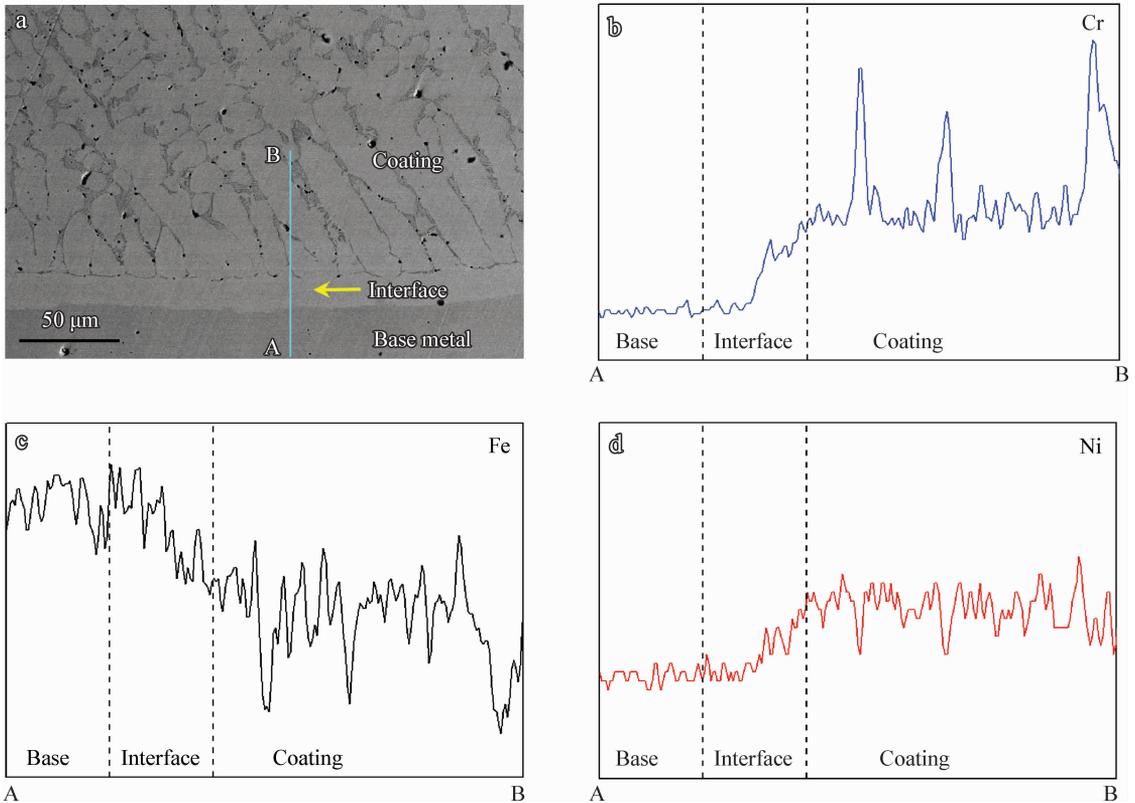


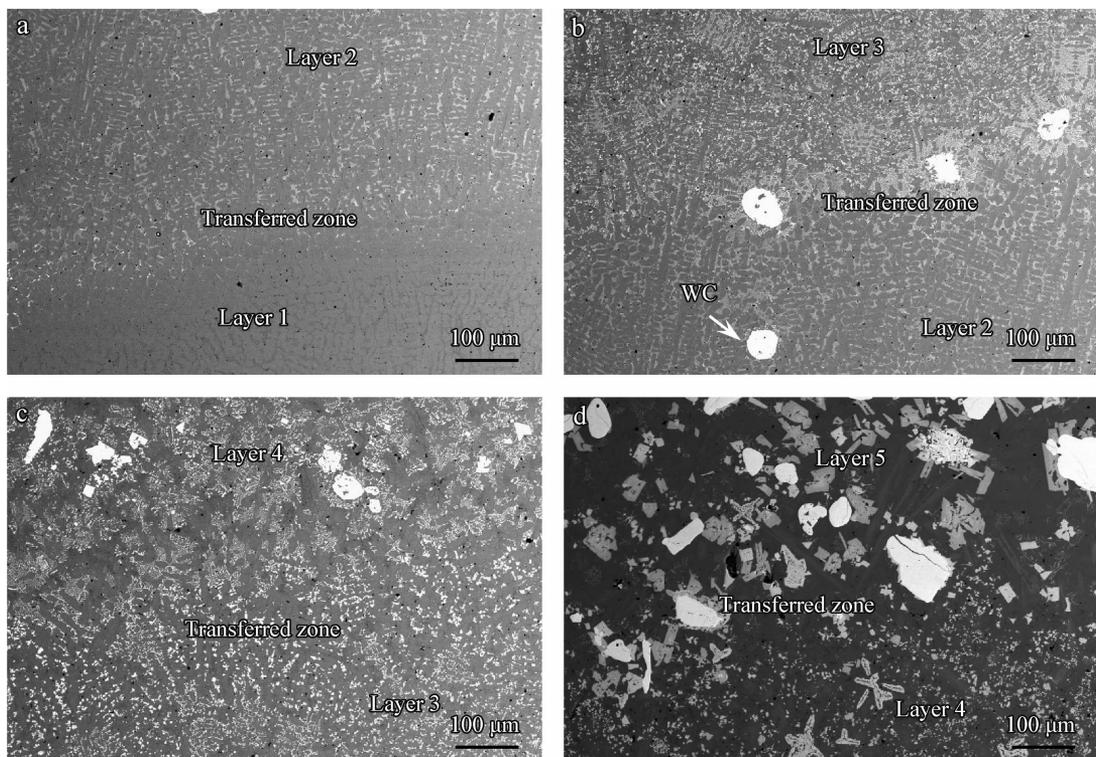
图 4 梯度涂层与基体的界面形貌及 EDS 线扫描

Fig. 4 EDS line scan result of the interface between coating and base metal

试验结果显示界面上 Fe 含量由熔覆层至基材逐渐升高, Ni 及 Cr 含量由熔覆层至基材逐渐降低, 各元素在界面上呈现连续分布, 表明中间过渡层起到了连接涂层和基体的作用。涂层一侧的晶粒生长趋向明显, 向涂层表面方向择优生长, 那些生长方向与热流方向相同的晶粒长的越来越大, 发展为粗大树枝晶。而生长方向与热流方向不同的晶粒, 生长为尺寸较短的枝晶, 所以靠近界面涂层一侧的短枝晶较多, 距离界面稍远处多为粗大树枝晶。另可看出边界母材侧熔化较少, 说明等离子熔覆工艺可以获得较低的稀释率, 利于减少母材对涂层成分的影响。

图 5(a) 为 1、2 层的过渡区, 因第 2 层粉末中增加了 10% 的 WC-Ni, 但其基体组织与第 1 层基本相近。所以, 第 2 层晶粒以第 1 层晶粒为形核质点开始形核, 并向涂层表面方向生长, 发生了联生结晶。同时由于加入的 WC 大部分发生

了溶解, 图 5(a) 可明显看到由暗区(第 1 层)逐渐过渡到亮区(第 2 层), 过渡区范围约为 20~40 μm 。另 WC 溶解后, 形核质点增多, 组织被细化, 第 2 层的树枝晶尺寸明显减小。图 5(b) 为 2、3 层的过渡区, 3 层中增强相比例增加到 20%, 被溶解的 WC 增多, 析出的富钨型 M_6C 碳化物比第 2 层增多, 涂层凝固时形核质点增多, 与第 2 层相比, 枝晶尺寸变得更小。过渡区内同样发生了联生结晶, 并出现了少数尺寸较大的圆形 WC 颗粒(尖角已被溶解)。图 5(c) 为 3、4 层的过渡区, 在第 4 层中增强相比例增加到了 30%, 与前 3 层组织相比, 枝晶特征已不明显, 而在颗粒状富钨型 M_6C 碳化物周围析出了一些尺寸较大的块状碳化物, 碳化物的析出特征发生了改变。图 5(d) 为 4、5 层的过渡区, 随着增强相比例的增加, 涂层中碳化物颗粒逐渐由小颗粒过渡到大颗粒。



(a) Layer 1 and layer 2 (b) Layer 2 and layer 3 (c) Layer 3 and layer 4 (d) Layer 4 and layer 5

图 5 梯度涂层各层间过渡区组织特征

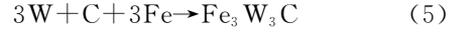
Fig. 5 Microstructure characteristics of the transferred zone between each layer in the graded coating

上述分析可知在梯度涂层与基板之间, 及涂层内部各层之间均获得了冶金结合的过渡层。另, 各层中 WC 溶解较严重, 未完全溶解的颗粒在涂层中发生了沉降。

图 6 为 WC 颗粒周围的元素面扫描。W 元素的分布从颗粒至基体逐渐变少, 元素 Cr 与 Fe 在颗粒周围含量较高, 也出现 Ni 但含量明显较低。可知 WC 边缘处与 Fe 基体之间元素发生了

相互扩散,在边界处形成了厚度约为 5~15 μm 的合金过渡层。

Zhou 等^[3]在研究激光熔覆 WC 增强 Fe 基复合涂层中发现,在 WC 颗粒周围过渡层为 M₆C (Fe₃W₃C)型复合碳化物,其中固溶了一定量的 Cr、Ni。尤显卿等^[4]通过电冶熔铸工艺制备钢结硬质合金研究中发现,在圆角形 WC 颗粒周围,基体与 WC 发生界面反应,产物为 Fe₃W₃C (M₆C)。王智慧等^[5]等在研究真空熔覆条件下 WC 溶解行为时发现,真空下 WC 加热到 1 100 °C 并保温 30 min 后,会在 WC 颗粒边缘析出 Fe₃W₃C (M₆C)碳化物,并推断可能发生如下反应:



文中 WC 边界层 M₆C 不是纯的 Fe₃W₃C。EDS 结果(表 2)显示其中固溶了一定量的 Cr 和 Ni,其近似组成为 25Fe-29W-33Cr-4Ni-9C(原子数分数/%)。图 6 中 B 处的多角形碳化物为凝固阶段析出的初生相 M₆C(Fe₃W₃C)型复合碳化物,其钨含量为 53.37(质量分数/%)比 A 处 60.52(质量分数/%)稍低,是由于 A 处为 WC 颗粒边缘,距离较近使元素扩散量相对较多。而 B 处的 WC 颗粒已完全溶解,被 Fe 基体稀释,所以其钨含量较低,Fe 含量相对较高,其近似组成为 28Fe-25W-27Cr-13Ni-7C(原子数分数/%)。图 6 中 C 处灰色区为 Cr₇C₃,因其钨含量较低,在背散射图中颜色较暗。

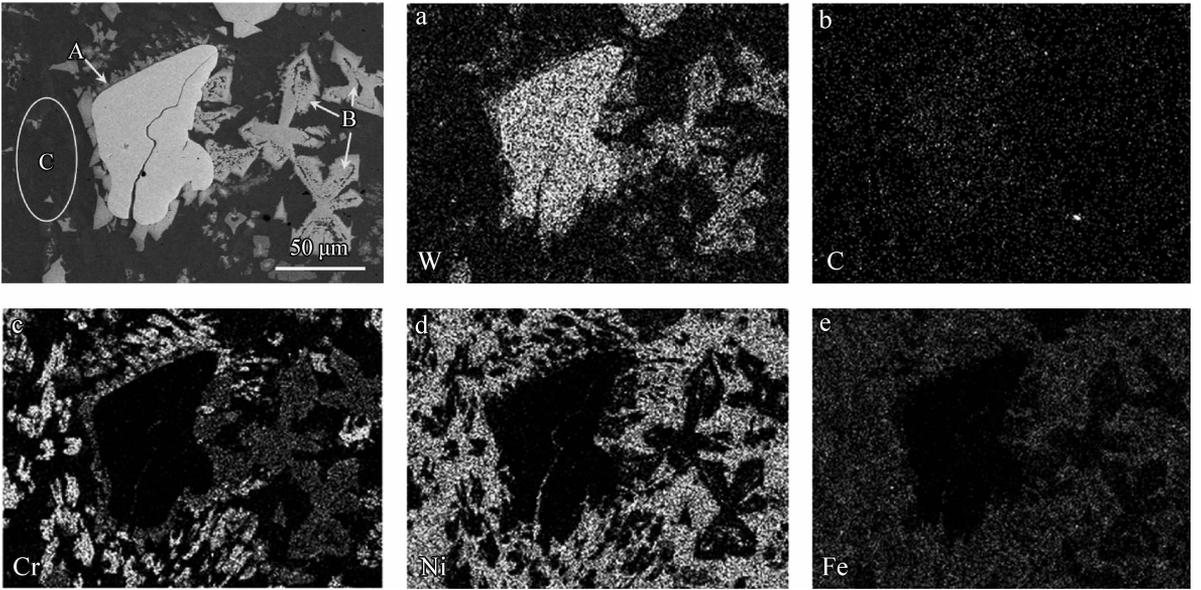


图 6 WC 颗粒及其周围涂层的元素分布面扫描结果

Fig. 6 X-ray mapping results of the interface between WC particle and the matrix

表 2 对应图 6 中 A、B、C 的元素质量分数 (w/%) 及原子数分数 (a/%)

Table 2 Mass and atom fraction of elements in the area A, B, and C in Fig. 6

Location	C		Fe		Cr		Ni		W	
	w/%	a/%	w/%	a/%	w/%	a/%	w/%	a/%	w/%	a/%
A	1.29	9.38	15.85	24.80	19.82	33.31	2.52	3.75	60.52	28.76
B	1.03	7.32	18.13	27.75	16.12	26.50	9.35	13.62	53.37	24.81
C	2.47	11.69	20.28	20.67	49.45	54.16	7.37	7.15	20.43	6.33

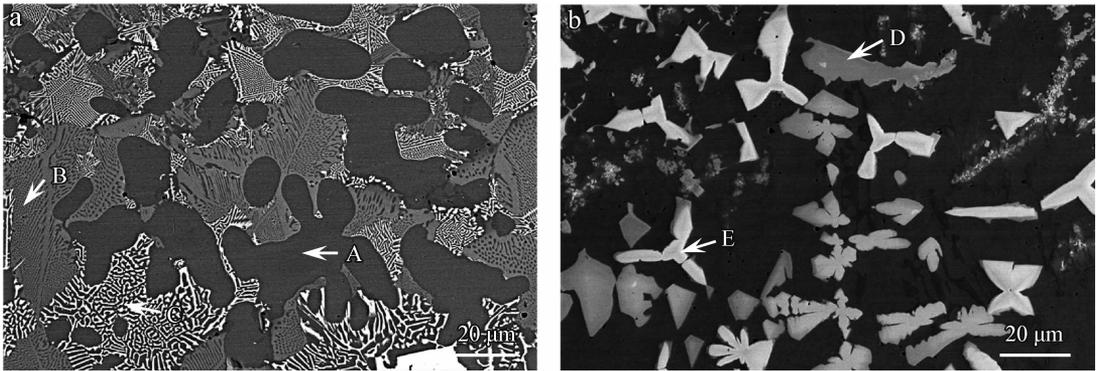
2.3 梯度涂层组织特征

图7为梯度涂层中出现的两类典型组织。第一类如图7(a)所示:粗大的树枝晶及枝晶间共晶组织。其中,树枝晶A,经EDS分析(表3)证实为 γ -Fe基固溶体,它含有9.5 Cr、22.5 Ni、1.5 Si、1.0 C及5.67 W(质量分数/%)。枝晶间的共晶组织有较暗的(B处)和较亮的(C处)两种特征。经EDS分析,B处的成分为56Fe-8W-24Cr-7Ni-5C,C处的成分为50Fe-17W-24Cr-3Ni-6C(原子数分数/%)。相互比较可以发现,两者的主要区别是钨的含量不同,B处的钨含量低,暗色;C处的钨含量高,亮色。同时,由图7(a)组织特征可知,共晶组织由 γ -Fe基合金固溶体和碳化物(层片状,主要是 M_6C)组成。所以,图7(a)所示组织是典型的亚共晶组织。

第二类组织特征为多角块状初生碳化物。文献[6]已证实,在熔覆层中,未完全溶解的WC颗粒多为圆形。由此可推断,多角块状碳化物为

先共晶初生碳化物。统观图7(b),虽然都是初生碳化物,但其明亮度不同。经EDS分析证实,E处的钨含量为58.82%(质量分数),D处为53.37%,钨含量高者较亮。游兴河[6]通过研究WC在钢中的溶解行为后得出,这种富钨与贫钨的碳化物都为 M_6C 型复合碳化物,且贫钨粒子的热力学稳定性比富钨粒子的热力学稳定性差,在重新加热中较易重新溶入钢基体中。块状碳化物的出现是由于随着WC-Ni含量的增加(大于30%),涂层的凝固特征发生了变化。固液界面的生长方式由非小晶面生长转变为小晶面生长[7]。在文中条件下块状 M_6C 碳化物D的近似组成为28Fe-25W-27Cr-14Ni-7C,E的近似组成为23Fe-28W-35Cr-9Ni-6C(原子数分数/%),并非为纯的 $Fe_3W_3C(M_6C)$ 而是固溶了一定量的Cr、Ni的复合碳化物。

梯度涂层中存在一些尺寸约为20~30 μm 的气孔(图8(a))。其原因之一可能为等离子熔覆



(a) Coarse dendrites mixed with lamellar eutectic carbides (b) Primary faceted carbides

图7 梯度涂层组织特征

Fig. 7 Microstructure characteristics of the graded coating

表3 图7中A、B、C、D、E的元素质量分数($w/\%$)及原子数分数($a/\%$)

Table 3 Mass and atom fraction of elements in the area A, B, C, D, E in the Fig. 7

Location	C		Cr		Fe		Ni		Si		W	
	$w/\%$	$a/\%$										
A	1.06	4.87	9.41	9.99	59.87	59.18	22.36	21.03	1.64	3.22	5.67	1.70
B	1.03	5.37	19.59	23.60	50.16	56.27	6.61	7.06	-	-	22.60	7.70
C	1.01	6.22	16.94	24.11	37.48	49.67	2.39	3.01	-	-	42.18	16.98
D	1.03	7.32	16.12	26.50	18.13	27.75	9.35	13.62	-	-	53.37	24.81
E	0.84	6.14	20.40	34.60	14.26	22.52	5.68	8.53	-	-	58.82	28.21

过程中, 氩气并不能完全彻底把熔池与空气隔离, 部分空气进入熔池并与式(1)与(2)分解的 C 发生如下反应:



因 CO 和/或 CO₂ 在熔池中溶解度与温度有

关, 高温下溶解度较大, 低温时溶解度降低。又等离子熔覆时熔池的冷却速度较大, 使溶解的 CO 和/或 CO₂ 低温时达到过饱和, 来不及从熔池中析出在涂层中形成气孔^[8]。另一个原因可能是由原始粉末中部分空心粉末造成(图 8(b)), 这些粉末进入熔池后表层被溶解, 内部气体进入熔池并在随后的快速冷却过程中无法逃离而形成气孔。

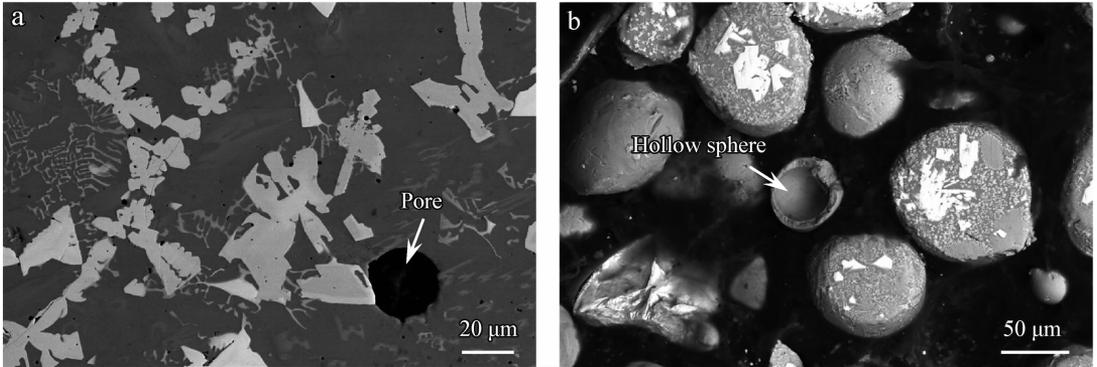


图 8 涂层中的气孔(a)及粉末中的空心粉(b)

Fig. 8 Pore in the coating (a) and hollow sphere powder (b) existed in the original powders

2.4 梯度涂层硬度分布

图 9 为梯度涂层的显微硬度分布。所加载荷 1.96 N, 持续时间 10 s, 测试了三组界面及其两侧相同距离处基体和涂层的硬度值取平均。涂层的硬度明显高于基体材料, 这是由于涂层中 Cr、Ni 元素溶入奥氏体基体中引起的固溶强化以及等离子熔覆时的快速加热和快速凝固产生的细晶强化所致。

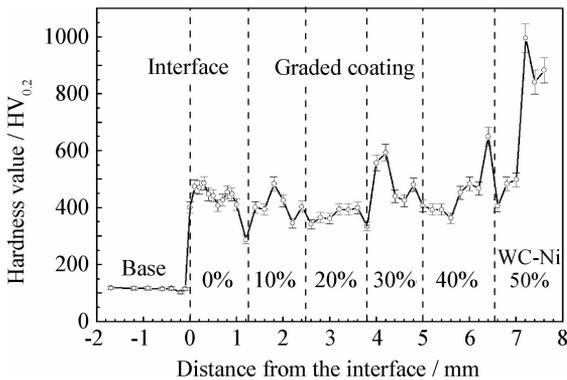


图 9 梯度涂层内部显微硬度分布

Fig. 9 Microhardness distribution in the graded coating

但是, 随着增强相 WC-Ni 含量的线性递增, 梯度涂层的显微硬度线性递增并不明显。且硬度分布的均匀性不如基体, 波动较大。是由于涂

层中 WC 大部分被溶解, 而后析出的两类碳化物由于在分布、形状大小不均匀引起。所以, 等离子熔覆 WC-Ni 增强 Fe 基涂层工艺中, 应避免 WC 的溶解及析出碳化物的不均匀分布。

3 结 论

(1) 等离子熔覆同轴双筒送粉工艺, 在 Q235 基板上制备的 WC-Ni 增强 Fe 基多层梯度涂层中各界面均为冶金熔合, 碳化物的分布呈梯度递增。

(2) WC 在 Fe 基涂层中的溶解较严重, 在基体中析出两类碳化物。当 WC-Ni 含量小于 20% 时, 析出粗大树枝晶 γ 与枝晶间共晶 M_6C 碳化物混合组织; 当含量大于 30% 时, 析出块状初生 M_6C 型复合碳化物, 析出碳化物生长方式由非小晶面生长转变为小晶面生长。

(3) 由于 WC 颗粒的溶解及析出的碳化物大小和分布不均匀, 造成涂层的显微硬度波动较大。涂层中的气孔, 可能是 CO 或 CO₂ 气孔, 或由空心粉末造成。

参考文献

[1] 邹俭鹏, 阮建明, 周忠诚, 等. 功能梯度材料的设计与制备以及性能评价 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2005, 10 (2): 78-87.

- [2] 戎磊, 黄坚, 李铸国, 等. 激光熔覆 WC 颗粒增强 Ni 基合金涂层的组织与性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(6): 40-44.
- [3] Zhou S F, Dai X Q. Microstructure evolution of Fe-based WC composite coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(14): 4708-14.
- [4] 尤显卿, 宋雪峰, 张成军, 等. 电冶稀土 WC 钢结硬质合金中碳化物特征的研究 [J]. 材料热处理学报, 2006, 27(6): 74-77.
- [5] 王智慧, 杨爱弟, 张田, 等. 真空熔覆 WC 颗粒增强复合涂层中 WC 溶解行为的研究 [J]. 材料工程, 2008, (9): 56-59.
- [6] 游兴河. WC 在 WC/50CrMo 钢复合材料中的溶解行为 [J]. 合肥工业大学学报(自然科学版), 1993, 16(1): 94-100.
- [7] 钟敏霖, 刘文今. Stellite 6 + WC 激光熔覆层微观组织的演变 [J]. 金属学报, 2002, 38(5): 495-500.
- [8] 熊云, 王勇, 张开峰, 等. 激光熔覆 Stellite6/WC 的组织与性能研究 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(1): 37-40.

作者地址: 湖北省十堰市车城西路 167 号 442002
Tel: (0719) 8238 783
E-mail: botar@sjtu.edu.cn

• 本刊讯 •

2012 年《中国表面工程》影响因子列居表面处理类期刊榜首

根据中国科学技术信息研究所和北京万方数据股份有限公司于 2012 年 9 月联合发布的《中国期刊引证报告(扩刊版)》数据显示,《中国表面工程》影响因子达到 0.549, 列于 104 种机械工程学科类期刊的第十位, 在中国机械工程学会主办的 36 种期刊中排名第二, 仅列于机械工程学报之后, 且在表面处理类期刊中以明显优势列于榜首。

《中国表面工程》作为中国科协主管、中国机械工程学会主办的工程类学术期刊, 始终坚持高质量、高水平出刊, 坚持学术性、指导性、实用性相结合的原则, 报道表面工程和再制造工程行业技术的试验研究新成果以及在节能、节材、保护环境方面的研究进展和重大工程案例, 为我国表面工程和再制造工程事业的繁荣和发展起到了重要的推动作用。

到目前为止,《中国表面工程》是中国期刊方阵“双效”期刊、中文核心期刊、中国科技核心期刊、中国核心学术期刊(RCCSE), 中国期刊全文数据库收录期刊, 被美国《化学文摘》(CA)、波兰哥白尼索引(IC)、俄罗斯《文摘杂志》等国际数据库收录, 2008 年荣获第三届中国科协优秀期刊奖。

(本刊编辑部 供稿)