

文章编号: 0258-7025(2008)02-0281-06

激光重熔对火焰喷涂法制备 Ni-WC 复合涂层 耐磨性能的影响

王 玲¹ 陈志刚^{1,2} 朱小蓉³ 赵晓兵² 孔德军³

¹ 江苏大学材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212013

² 江苏工业学院 江苏省油气储运技术重点实验室, 江苏 常州 213016; ³ 江苏工业学院机械工程系, 江苏 常州 213016

摘要 利用 CO₂ 激光对火焰喷涂制备的 Ni-WC 复合涂层进行了重熔实验, 通过扫描电镜(SEM)观察了其重熔后表面形貌, 测试了含有不同 WC 体积分数样品重熔前后的涂层显微硬度, 并分析了 WC 含量对涂层组织及耐磨性的影响。实验结果表明, 火焰喷涂制备的涂层气孔随着 WC 颗粒含量增大而增多, 经激光重熔后气孔明显减少; 激光重熔后的涂层显微硬度比火焰喷涂的涂层显微硬度提高约 20%, WC 体积分数为 6% 时涂层显微硬度达到最大值; 激光重熔处理后的涂层耐磨性随着 WC 含量的增加而增大, WC 体积分数为 6% 时, 其耐磨性达到最佳值。

关键词 激光技术; 火焰喷涂; 激光重熔; 耐磨性; 体积分数

中图分类号 TN 249; TG 174.44 **文献标识码** A

Effects of Laser Remelting on Wear Resistance of Ni-WC Composite Coatings by Flame-Spraying

Wang Ling¹ Chen Zhigang^{1,2} Zhu Xiaorong³ Zhao Xiaobing² Kong Dejun³

¹ School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013, China

² Jiangsu Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Technology,

Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213016, China

³ Department of Mechanical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213016, China

Abstract Ni-WC composite coatings prepared by flame spraying were remelted with CO₂ laser, and the morphologies of the composite coatings by laser remelting were observed with scanning electron microscopy (SEM). The micro-hardness (HV) of samples with the different volume fraction of WC particle was tested, and the effects of WC particles on microstructure and wear resistance were analyzed. It is shown that the coating pores prepared by flame spraying increase with the content of WC particle, and the pores are reduced obviously after laser remelting; The coating hardness after laser remelting increases 20% than that by flame spraying, which attains the biggest when WC volume fraction is 6%; The coating resistance wear after laser remelting increases with the increase of WC content. The best wear resistance is obtained when the WC volume fraction is as high as 6%.

Key words laser technique; flame spraying; laser remelting; wear resistance; volume fraction

1 引 言

在金属-陶瓷涂层制备工艺中, 火焰喷涂涂层由于显微结构的缺陷, 例如较多的气孔以及基体与粒子的结合较弱, 从而导致结合强度低而严重影响其

使用性能^[1]。激光重熔作为一种新型的改善热喷涂涂层质量的技术, 在工程上得到了广泛应用, 提高了涂层耐磨、耐蚀、抗氧化等机械性能^[2~4]。激光重熔过程中 WC 颗粒的溶解与重新析出的碳化物有弥

收稿日期: 2007-05-31; 收到修改稿日期: 2007-08-29

基金项目: 常州市攻关项目(CE2005009)和江苏省油气储运技术重点实验室开放基金(CY0501)资助课题。

作者简介: 王 玲(1981—), 女, 江苏人, 硕士研究生, 主要从事纳米 WC 粉体的制备及 WC/Ni 复合涂层耐磨涂层的研究。E-mail: lingsalak@yahoo.com.cn

导师简介: 陈志刚(19—), 男, 江苏人, 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料、材料摩擦学、陶瓷基复合材料的研究。E-mail: czg@ujs.edu.cn (通信作者)

散硬化涂层的作用,且 WC 颗粒密集排列在涂层表面,可使涂层的耐磨性明显提高^[6~9],因此,WC 颗粒在复合涂层中的形态对涂层耐磨性能有很大的影响。本文采用激光重熔技术在 45[#] 钢基体上熔覆 Ni-WC 复合涂层,分析了 WC 颗粒形态及其微观结构,并进行了耐磨性实验研究,探讨了激光重熔对涂层表面形貌、显微硬度及耐磨性的影响。

2 实验材料及方法

2.1 涂层制备

选用 45[#] 钢为基材,尺寸为 55 mm×25 mm×5 mm。喷涂粉体是牌号为 F102 的镍基合金粉(16Cr4B4Si,粒度在 150~300 目之间)和超细镍包 WC 粉(粒度为 300 目,WC 粒径为 10~20 μm),在 F102 粉中添加体积分数分别为 2%,4%,6%,8%,10%,12% 的 WC,喷涂粉经球磨混合后烘干。用 SPH-2/h 的火焰喷枪将混合好的粉末喷到 45[#] 钢基材上,然后用 CO₂ 激光对涂层进行重熔处理。火焰喷涂工艺参数:氧气压力为 4 MPa,乙炔压力为 0.07 MPa,喷距为 100~120 mm,垂直喷涂;激光重熔工艺参数:激光功率为 650 W,光斑直径为 φ2 mm,重叠率为 50%,扫描速度为 1 m/min,保护气体为氩气。

2.2 分析方法

利用 JEOL-JXA-840A 型扫描电镜(SEM)观察 Ni-WC 涂层激光重熔前后的表面形貌,通过 HXD-1000 型显微硬度仪测定其激光重熔前后涂层的显微硬度。在测量过程中在涂层表面避开颗粒、孔洞,在涂层基体上任取 10 个点,载荷为 200 g,压头保持时间为 15 s,取其平均值;在 MLS-23 型湿沙橡胶轮式磨损试验机上进行磨损实验。

3 实验结果及分析

3.1 显微组织

3.1.1 表面形貌

图 1 为 Ni/WC 涂层表面形貌图。图 1(a)~(c)分别为 WC 颗粒体积分数为 2%,6%,10% 未经激光重熔的涂层,该涂层由亚微米级粒子堆积而成,其组织不均匀,存在不少孔洞,无颗粒团聚现象,但是热喷涂涂层随着 WC 颗粒体积分数的增大,涂层中的气孔也增多。火焰喷涂过程中熔融的喷涂粉粒子从喷嘴喷出后,有些粒子仅表面熔化未能完全展开,因而在涂层内部形成孔隙,由于阴影效果而与基

体表面之间形成气孔,另外粒子的不完全堆积也会形成气孔^[9]。WC 不易发生塑性变形,冷却时热收缩应力难以松弛,易形成裂纹。

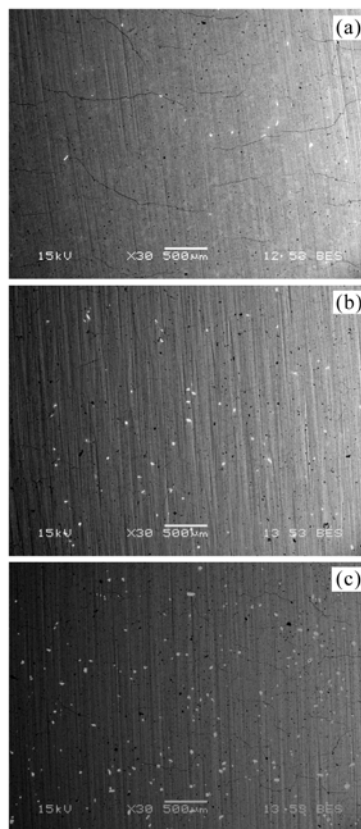


图 1 火焰喷涂涂层的表面形貌。WC 颗粒体积分数:(a) 2%;(b) 6%;(c) 10%

Fig.1 SEM morphologies of WC coating by flame spraying. Volume fraction of WC grain is (a) 2%; (b) 6%; (c) 10%

图 2(a)~(c)分别对应 WC 颗粒体积分数为 2%,6%,10% 经激光重熔后的涂层,其组织细化,涂层气孔明显减少,涂层表面形成了致密的重熔层,可观察到激光重熔后涂层表面仍存在裂纹。这主要与激光束的不均匀加热和熔化层的不均匀冷却有关,在激光重熔时,由于激光能量较高,被激光束照射区域,涂层熔化成液态,其他区域仍然处于室温。激光扫描过后,熔化区中心冷却较慢,周边冷却较快,从而在熔化层内产生很大的热应力,热应力超过涂层断裂强度时,便在熔化层中产生裂纹^[10]。同时在冷却过程中由于熔池中的溶液不足,就会在某些凝固颗粒接触面之间形成微裂纹^[11]。

3.1.2 能谱与 X 射线衍射分析

对比两种工艺的显微组织图(见图 3)可以看出,激光重熔后的 WC 涂层除了有大块的(WC/

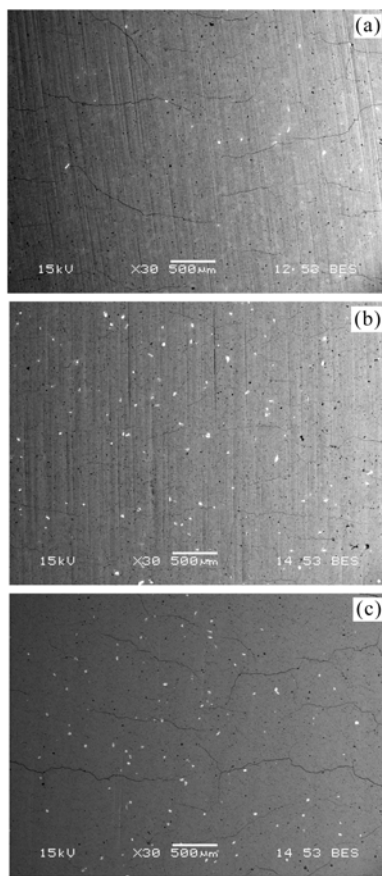


图 2 激光重熔后涂层的表面形貌。WC 颗粒
体积分数:(a) 2%;(b) 6%;(c) 10%

Fig.2 SEM morphologies of WC coating by laser remelting. Volume fraction of WC grain is (a) 2%; (b) 6%; (c) 10%

W₂C)颗粒外,还在碳化钨周围及远离碳化钨颗粒处有大量的须状或块状析出物。根据能谱和 X 射线衍射(XRD)分析,这些析出物为 Ni, Cr, Fe 等与 C 形成的化合物。这是因为在涂层重熔的过程中,由于温度高使 WC 大部分分解,即 $2WC = W_2C + C$,而分解出来的 C 与 Cr, Fe, Ni 等形成 M₂C, M₆C 等相。另外镍基合金粉中的 Cr, B, Si 等元素对涂层也有固溶强化作用,在 Ni 基粉中, Si 元素一部分作脱氧剂和氧形成 SiO₂, 熔渣, 其余固溶于奥氏体中起固溶强化作用。B 元素除了少数溶于 γ -Ni 外, 大部分形成 Ni₃B, CrB 等化合物^[12], 弥散分布在涂层中, 提高涂层的硬度及耐磨性。

图 4 为 WC 涂层的 X 射线衍射物相分析图。由图 4 可知, 火焰喷涂和激光重熔两种工艺处理过的 WC 涂层的相变基本是一致的, 但激光处理后各相的结晶度更好一点。

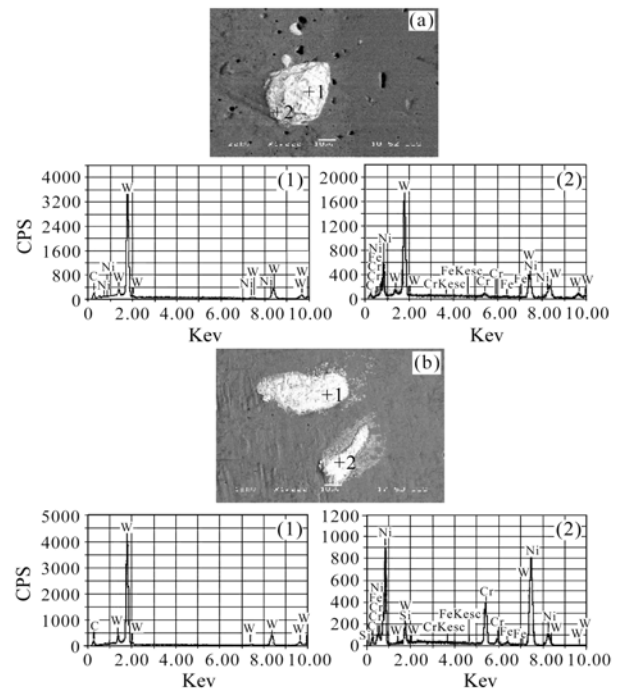


图 3 WC 涂层能谱分析。(a) 火焰喷涂;(b) 激光重熔
Fig.3 Energy spectrum analysis of WC coating
(a) flame spraying; (b) laser remelting

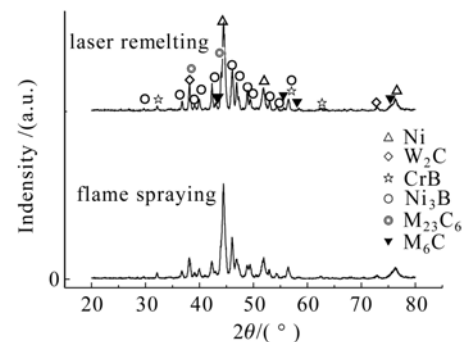


图 4 WC 涂层的 X 射线衍射物相分析
Fig.4 Phase analysis of WC coating by XRD

3.1.3 结合界面

图 5 为激光重熔 WC 涂层前后的界面形貌。由图 5(a)可见, 涂层内有许多气孔和裂纹, 涂层与基体间为冶金结合, 结合强度较高。由图 5(b)涂层与基体组织特征可知, 涂层内气孔和裂纹明显减少, 涂层与基体的界面由于激光熔池的对流搅动而变得粗糙不平, 提高了涂层与基体的结合强度。

3.2 显微硬度

图 6 为涂层显微硬度与颗粒体积分数的关系曲线。由图 6 可见, 涂层显微硬度均随着 WC 含量的增加先增后减, 经激光重熔后涂层显微硬度比未重熔涂层显微硬度提高约 20%。火焰喷涂涂层显微硬度在 WC 体积分数为 4% 时最大, 达到 929HV;

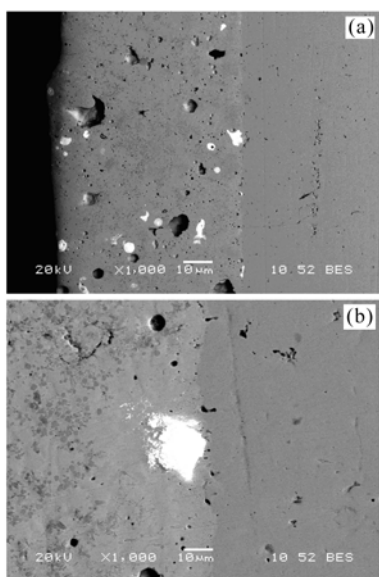


图 5 WC 涂层的界面形貌
(a) 火焰喷涂;(b) 激光重熔

Fig. 5 Interfacial morphologies of WC coating
(a) flame spraying; (b) laser remelting

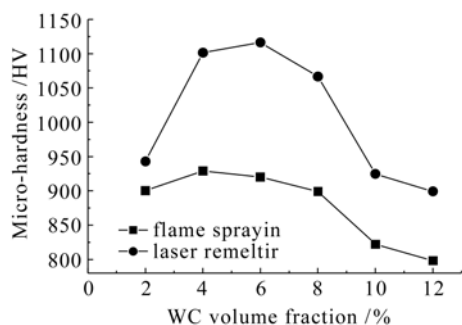


图 6 WC 颗粒体积分数与涂层显微硬度关系

Fig. 6 Relations between WC volume fraction and coating micro-hardness

经激光重熔处理后的涂层在 WC 体积分数为 6% 时硬度最大,高达 1116.3HV,但是当 WC 含量进一步加大,硬度却反而减小。

由图 7 可见,激光重熔后涂层变得致密,随着 WC 含量的增加,涂层中的硬质相 WC 增加,显微硬度增大。但是随着 WC 含量的增加,涂层中气孔增多,涂层质量变差硬度下降。虽然激光重熔消除了涂层中的气孔,但由于冷却速度快,使气体来不及逸出留在涂层中,而且较大的温度梯度使涂层表面热应力很大,在表面形成裂纹,致使涂层质量降低,显微硬度下降。

3.3 磨损性能实验

磨损实验在 MLS-23 型湿沙橡胶轮式磨损试验机上进行,橡胶轮硬度为邵氏硬度 75,转速为

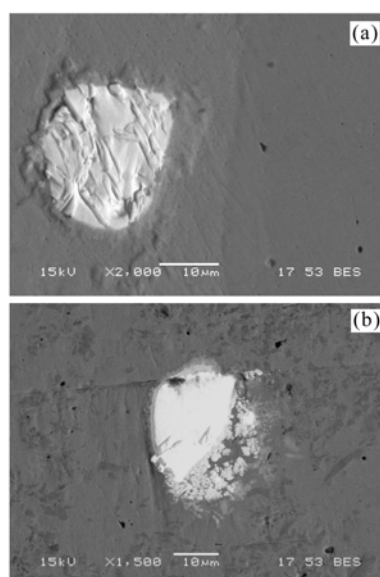


图 7 激光重熔前后 WC 颗粒形态的变化
(a) 火焰喷涂;(b) 激光重熔

Fig. 7 Morphology changes of WC particle by laser remelting. (a) flame spraying; (b) laser remelting

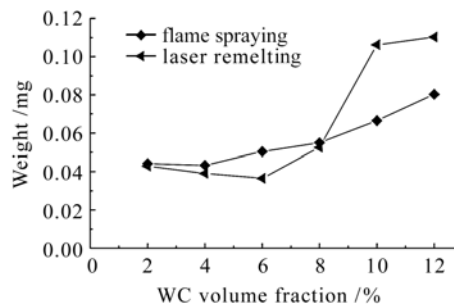


图 8 WC 颗粒体积分数与磨损量的关系

Fig. 8 Relations between wear and volume fraction of WC particle

240 r/min,磨损时间为 1 h。磨粒为普通河沙,主要成分是 SiO_2 ,粒度在 20~60 目之间,湿沙配比为 1.3 kg 砂+600 mL 水。试样磨损前后均用乙醇清洗吹干,用精度为 0.01 mg 的天平称量磨损后的损失重。Ni-WC 涂层颗粒体积分数与磨损量结果如图 8 所示。当 WC 体积分低于 6% 时,经激光重熔处理后的涂层耐磨性显著优于未重熔的试样;随着 WC 含量的增加,涂层耐磨性增大。但是当 WC 体积分超过 6% 时,经激光重熔处理后的涂层耐磨性急剧降低;而当 WC 体积分超过 4% 时,未经激光重熔的涂层耐磨性也开始下降。由图 6,8 可以看出,当 WC 体积分小于 8% 时,涂层的耐磨性和显微硬度变化趋于一致,显微硬度较高的涂层耐磨性好,显微硬度低的涂层耐磨性差^[13];当 WC 体积分大于 8% 时,由于涂层存在着缺陷,耐磨性随着

显微硬度增加反而降低。

涂层磨粒磨损过程中其表层破坏形式主要有三种^[14]:微切削(图 9(a))、犁沟效应的材料塑性变形(图 9(b))和基体中硬相质点的断裂剥落(图 9(c)),其中微切削是造成磨损的主要原因。

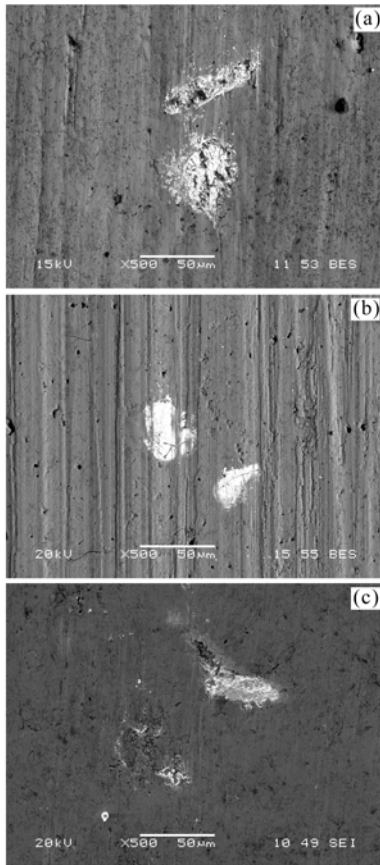


图 9 磨粒磨损的破坏形式。(a) 微切削;

(b) 犁沟效应的塑性变形;(c) 硬相质点的断裂剥落

Fig.9 Breakage forms of abrasive wear. (a) micro-cutting; (b) plastic deformation by the furrow effect; (c) hard phase rupture and peeling

实验结果表明,WC 涂层耐磨性能良好,其主要原因是弥散分布在涂层表面的硬质相 WC 增大了涂层显微硬度,对微切削过程产生了抑制作用,阻止了大部分磨粒嵌入涂层,同时已嵌入的磨粒会与基体硬质相碰撞挤压,部分磨粒将被挤碎,而导致失去磨削能力,使磨粒的微切削距离大幅度缩短;随着 WC 颗粒含量的增加,在摩擦副接触表面起承载作用的硬质颗粒数量增多,因此涂层耐磨性得到提高^[15],但是当硬质颗粒过多时,细颗粒容易产生团聚,使颗粒与基体结合强度较弱,在磨损过程中颗粒容易发生脱落,同时涂层组织的致密性也有所降低。当 WC 体积分数小于 6%时,涂层中硬质颗粒在磨损过程中起阻碍作用,颗粒越多,其作用越明显。但

当 WC 体积分数大于 6%时,由于喷涂粉中细颗粒增多,喷涂时送粉困难,导致涂层中气孔、裂纹等缺陷增多,因此,涂层耐磨性反而降低。

3.4 表面磨损形貌分析

图 10 为火焰喷涂后 WC 涂层表面磨损形貌。图 10(a)中试样表面出现了作为磨粒磨损特征宽而深的犁沟,由图 10(b)可见,火焰喷涂涂层磨损后表

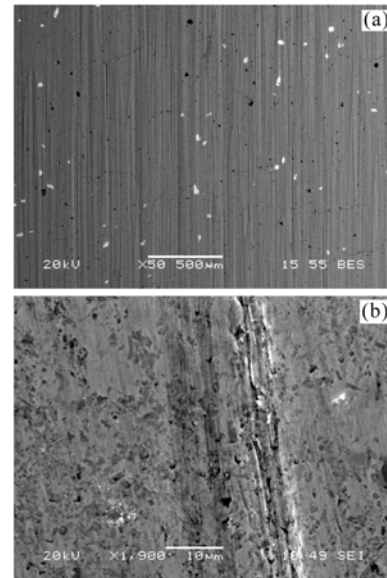


图 10 火焰喷涂后 WC 涂层磨损后的表面形貌

(a) 犁沟;(b) 树枝状

Fig.10 Wear morphologies of WC coating surface by flame spraying. (a) furrow; (b) arborization

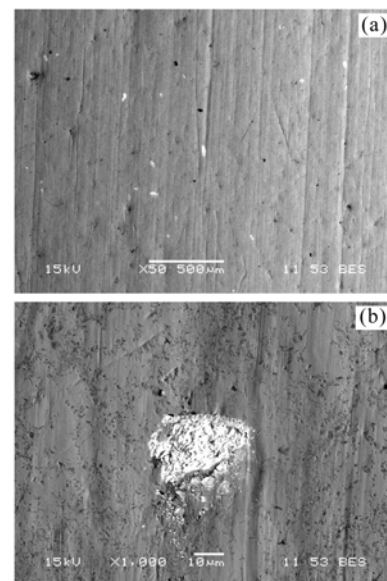


图 11 激光重熔后 WC 涂层磨损后的表面形貌

(a) 犁沟;(b) 析出的碳化物

Fig.11 Wear morphologies of WC coating surface by laser remelting. (a) furrow; (b) separated carbide

面为树枝状组织,有细小黑色剥落坑。

图 11 为激光重熔后 WC 涂层表面磨损形貌。图 11(a)中涂层表面也出现由犁沟而导致的材料转移现象,与火焰喷涂后 WC 涂层相比,由于涂层中 WC 强化作用以及碳化化合物的弥散强化作用,使磨损表面抵抗磨粒磨损的能力增强,因而减轻了犁沟的深度。由图 11(b)可知,激光重熔后涂层 WC 体积分数及碳化物析出量的增大,滑痕绕过 WC 颗粒,进一步增强了涂层表面抗磨微切削作用的能力^[16],因此,可以认为 WC 涂层磨损机制为磨粒磨损的作用。

4 结 论

1) 火焰喷涂 Ni-WC 涂层经激光重熔后消除或部分消除了涂层中的气孔,涂层比较致密,涂层表面产生热裂纹,可通过改进工艺消除。

2) 经激光重熔后涂层显微硬度比火焰喷涂提高 20%,当 WC 体积分数为 6%时为最大,其值为 1116.3HV。

3) Ni-WC 涂层耐磨性与涂层硬度,WC 含量以及孔洞、裂纹数量有关,WC 含量越大,涂层显微硬度越高,其耐磨性就越好,当 WC 体积分数为 6%时,涂层耐磨性最好,WC 含量继续增加时,其耐磨性变差。

参 考 文 献

- Si Songhua, Xu Kun, Yuan Xiaomin *et al.*. Microstructure and wear performance of laser cladding Cr₃C₂/Co alloy composite coating [J]. *Tribology*, 2006, **26**(2):125~129
斯松华,徐 锐,袁晓敏等. 激光熔覆 Cr₃C₂/Co 基金复合涂层组织与摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, **26**(2):125~129
- Chen Yanbin, Ren Zhen'an. A study of processing Cu/WC_P composite coatings by laser cladding [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2002, **23**(1):19~22
陈彦宾,任振安. 激光熔覆 Cu/WC_P 复合涂层[J]. *焊接学报*, 2002, **23**(1):19~22
- Li Qiang, Chen Yanbin, Lei Tingquan *et al.*. Microstructure and dry sliding wear of laser clad WC_P/Ni-Cr-B-Si-C alloy composite coatings [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(2):186~192
李 强,陈彦斌,雷廷权等. 激光熔覆 WC_P/Ni-Cr-B-Si-C 自熔合金复合涂层的显微结构及干滑动磨损[J]. *中国激光*, 1999, **A26**(2):186~192
- Jiang Zhiqiang, Xi Shoumou, Li Hualun. Research and development trends of plasma sprayed ceramic coating by laser remelting [J]. *Journal of Materials Engineering*, 1999, **44**(1):46~48
江志强,席守谋,李华伦. 激光表面重熔等离子喷涂陶瓷涂层的研究与发展[J]. *材料工程*, 1999, **44**(1):46~48
- Niu Xin, Chao Mingju, Zhou Xiaowei *et al.*. Research on in-situ synthesis of B₄C particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(11):1583~1588
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, **32**(11):1583~1588
- J. Hu, D. Y. Li, R. Llewellyn. Computational investigation of micro structural effects on abrasive wear of composite materials [J]. *Wear*, 2005, **259**:6~17
- Wang Hui, Xia Weimin, Jin Yuansheng. Study on abrasive resistance of Ni-based coatings containing WC hard phase [J]. *Tribology*, 1995, **15**(3):211~217
王 慧,夏为民,金元生. 含碳化钨硬相镍基涂层耐磨粒磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 1995, **15**(3):211~217
- Liu Qibin, Zhu Weidong, Zou Longjiang *et al.*. Microstructure and character of friction and wear of WC_P/Ni based alloy gradient composite coating by wide-band laser cladding [J]. *Acta Material Composite Sinica*, 2002, **19**(6):52~56
刘其斌,朱维东,邹龙江等. 宽带激光熔覆 WC_P/Ni 基金梯度复合涂层组织与摩擦磨损特性[J]. *复合材料学报*, 2002, **19**(6):52~56
- Li Xiao, Li Dongcai, Zhou Haobin *et al.*. Analysis and prevention of porosities in flame spray welding of nickel-based alloys coating [J]. *Welding*, 2004, **38**(1):29~31
李 霄,李栋才,周好斌等. 镍基合金火焰喷焊层气孔成因分析及预防[J]. *焊接*, 2004, **38**(1):29~31
- S. T. Merrick, R. F. Miller. *Advances in Thermal Spraying* [M]. New York: Pergmon Press, 1986. 633~635
- Liu Rongxiang, Ji Zesheng. Microscopic morphology and microstructure of phase between dilution zone and clad zone in laser remelting NiCrBSi/TiN layer [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(9):1292~1296
刘荣祥,吉泽升. 激光重熔层稀释区与熔覆区界面区域的组织结构[J]. *中国激光*, 2007, **34**(9):1292~1296
- Fan Xiong. *X Diffraction of Metal* [M]. Beijing: Machine Industry Publishing House, 1998
范 雄. *X 射线金属学*[M]. 北京:机械工业出版社, 1998
- Xu Binshi, Liu Shican. *New Technologies of Surface Engineering* [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2002
徐滨士,刘世参. *表面工程新技术*[M]. 北京:国防工业出版社, 2002
- Liu Yingjie, Zhou Ping'an. *Abrasive Grain and Wear of Materials* [M]. Beijing: Machine Industry Publishing House, 1990. 31~39
刘英杰,周平安. *材料的磨粒磨损*[M]. 北京:机械工业出版社, 1990. 31~39
- M. F. Buchely, J. C. Gutierrez, L. M. Le'on. The effect of microstructure on abrasive wear of hardfacing alloys [J]. *Wear*, 2005, **259**:52~61
- Lin Xiaoyan, Xie Guozhi, Wang Zhehua *et al.*. Study of laser smelting-cladding Ni coated WC on carbon steel surface [J]. *Journal of Ceramics*, 2005, **26**(4):257~260
林晓燕,谢国治,王泽华等. 等离子喷涂 Ni 包 WC 陶瓷涂层激光重熔研究[J]. *陶瓷学报*, 2005, **26**(4):257~260