

回火处理对激光熔覆颗粒增强镍基复合涂层组织及耐磨性的影响

王传琦 刘洪喜* 周 荣 蒋业华 张晓伟

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要 采用优化的激光熔覆工艺在 45[#] 钢表面制备了质量良好的颗粒增强多道镍基复合 Ni60CuMoW 涂层。通过 X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 和能谱 (EDS) 等表征手段研究了涂层的显微组织、颗粒相分布和结构特征。根据显微硬度和盘销式干摩擦磨损实验数据, 比较了回火处理前后颗粒增强激光熔覆复合涂层的显微硬度分布和耐磨性能, 并就热处理对磨损机制的影响进行了分析。结果表明, 激光原位制备的颗粒增强镍基复合熔覆涂层经回火处理后, 距结合界面 0.3~0.8 mm 区域范围内析出的复合碳化物和硼化物硬质颗粒具有完整性、尺寸分布均匀、密度大, 与基体相界面呈牢固的冶金结合。回火处理前后涂层熔覆区的显微硬度较基体分别提高了 4.9 倍和 5.8 倍; 耐磨性较基体分别提高了 1.1 倍和 2.9 倍。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 颗粒增强; 回火处理; 显微组织; 耐磨性能

中图分类号 TN249; TG156.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1003006

Effect of Tempering on Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladding Ni-Base Reinforced Particles Composite Coating

Wang Chuanqi Liu Hongxi* Zhou Rong Jiang Yehua Zhang Xiaowei

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract The particles reinforced multi-pass Ni60CuMoW composite coatings are fabricated by optimizing laser cladding process on the surface of 45[#] steel. The microstructure, particles phase distribution and structure features are characterized by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy disperse spectroscopy (EDS). The micro hardness distribution and wear resistance of heat treatment composite coatings are measured by microscopic hardness tester and disc-pin dry friction and wear apparatus. The influence of heat treatment on wear mechanism is analyzed. The results show that the precipitation composite carbide and boride after tempering treatment have a good metallurgical bonding with 45[#] steel substrate in the range of 0.3~0.8 mm from interface. The composite coatings has the characteristics of integrality dimension distribution uniformity and high density. Compared with the 45[#] steel matrix, the average microhardness of the laser cladding Ni60CuMoW composite coatings before and after heat treatment increases by 4.9 times and 5.8 times, and the wear resistance increases by 1.1 times and 2.9 times, respectively.

Key words laser technique; laser cladding; particle-reinforced; tempering; microstructure; wear resistance

OCIS codes 140.3390; 350.3390; 160.3900

1 引 言

为满足特殊服役环境要求, 许多工程部件都需

要优良的综合性能, 尤其是高耐磨性和高耐腐蚀性。通常情况下, 材料的失效大多集中于表面或表面层,

收稿日期: 2012-05-31; 收到修改稿日期: 2012-07-03

基金项目: 国家自然科学基金(51165015)和昆明理工大学分析测试基金(2011008)资助课题。

作者简介: 王传琦(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事激光束表面改性方面的研究。E-mail: wangchuanqi09@yahoo.cn

导师简介: 刘洪喜(1972—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光束和离子表面改性方面的研究。

E-mail: vipluhx@yahoo.com.cn

因此,通过表面改性来改善材料的表面性能是目前国内外科技工作者普遍关注的热点问题。其中,激光熔覆即是一种较为理想的表面改性手段^[1~3]。在众多熔覆粉末中,NiCrBSi系涂层既能满足类似Co基合金的室温和高温耐粘着磨损性及抗腐蚀性,又因其微观结构内分散着硼化物和碳化物而具有极好的耐摩擦磨损性能^[4~11],现已广泛应用于滚筒、活塞杆、耐磨盘、涡轮、模具、挤压机、轧钢机滚轮等零部件表面及叶片修复^[12~14]。

研究表明,增加基体表面硬质颗粒数量是提高其耐磨性的一条有效途径,而在工业应用中,颗粒增强涂层的耐摩擦磨损性能直接取决于其内部硬质相颗粒的形态、大小、数量和分布状况等,如何获得具有良好颗粒优化程度的涂层是亟待解决的重要问题^[15,16]。通过激光熔覆原位生成技术,牛薪等^[17~19]分别以Ni60+(Nb₂O₅+C)、Ni60+(Ta₂O₅+C)、Ni60+(Cr₂O₃+B₂O₃+C)混合粉末为原料,采用预涂法在A3钢表面分别制备出了NbC,TaC,CrB颗粒增强的镍基复合激光熔覆层,并对涂层显微组织和耐磨性能进行了分析,所得复合涂层具有高的硬度和良好的耐磨性。

但从已有文献看,有关回火处理对激光熔覆复合涂层内硬质相颗粒形态、大小、分布状态及耐磨性能的影响目前仍鲜有报道。作者课题组前期研究采用激光熔覆技术以同步送粉法添加Ni60CuMoW合金粉末在45#中碳钢基材表面制备的复合涂层经回火处理后,涂层内过饱和的 $\gamma(\text{Ni},\text{Fe})$ 等物相发生了亚稳相转变,固溶体和硬质相的形成更加充分,组织更加均匀,在3.5% NaCl溶液中的电化学测试结果显示其耐腐性能得到了显著提高^[20,21]。为了进一步优化激光原位合成Ni60CuMoW复合涂层表面的耐磨性,本文采用熔覆后对试样进行回火处理,探讨了回火处理后复合涂层的显微组织变化及常温干摩擦条件下的耐磨性能,并简要分析了其磨损机制,以期为工程部件中镍基合金复合涂层表面耐磨性的进一步改善提供理论和技术支持。

2 实验材料及方法

激光熔覆实验在尺寸为100 mm×40 mm×6 mm的45#钢板上进行。实验前将待熔覆面用不同粒度的金相砂纸打磨至表面粗糙度 $R_a \leq 0.5 \mu\text{m}$,并置于无水乙醇中超声清洗10 min。熔覆用镍基Ni60CuMoW自熔性合金粉末,化学成分(质量分数,%)为:14~19 Cr,3.5~5.0 Si,3.0~4.5 B,

0.5~1.0 C,<8.0 Fe,2~4 Cu,2~4 Mo,2~3 W,余量Ni。熔点1024℃,平均粒径25~85 μm 。实验前将粉末置于干燥箱100℃恒温烘干2 h,空冷后装入同步送粉器。采用6 kW横流多模CO₂激光器同步侧向送粉方式进行单道熔覆[用于X射线衍射(XRD)分析和显微硬度测试]及多道熔覆(用于显微组织观察和摩擦磨损实验)。实验确定的优化工艺参数为:激光功率2~4 kW,扫描速度6~10 mm/s,光斑尺寸6 mm×5 mm马鞍形,送粉率8.5 g/min,三道熔覆时搭接率40%,Ar作保护气体。熔覆后试样采用600℃保温15 min回火处理。为方便起见,45#钢基材、激光熔覆但未进行回火处理、激光熔覆并进行回火处理试样分别用S0、S1、S2表示。

回火处理前后的两组试样沿垂直于激光熔覆扫描方向切取涂层横截面,经镶嵌、研磨和抛光后用王水腐蚀剂腐蚀制成金相试样。涂层微观结构采用XL30ESEM-TMP型扫描电子显微镜(SEM)观察。通过EDAX-Phoenix一体化能谱仪(EDS)分析复合涂层中回火处理前后颗粒相及基体相的微区成分变化。借助D/max-3BX型XRD鉴定涂层物相组成,角度扫描范围10°~90°,Cu靶K α 线波长1.5406 nm,管电压40 kV,管电流30 mA,扫描速度10°/min。运用HX-1000型显微硬度计测量涂层横截面显微硬度,载荷500 g,加载持续时间15 s。涂层磨损性能对比实验在MMU-5G型环-销式摩擦磨损试验机上进行(室温22℃)。使用磨床去掉涂层顶部1 mm,经线切割方法制取尺寸为 $\phi 3.9 \text{ mm} \times 6.6 \text{ mm}$ 上试样摩擦销,表面磨光(表面粗糙度 $R_a \leq 0.05 \mu\text{m}$);下试样(对偶件)采用经淬火、回火处理的Cr12MnV(洛氏硬度57~59HRC)标准环,表面粗糙度 $R_a \leq 0.2 \mu\text{m}$ 。用测试移动距离每隔800 m的磨损质量损失作为衡量复合涂层耐磨性能的指标,共10组,取3个试样的平均值。使用灵敏度为0.1 mg的电子天平称重,前后两次重量之差即为磨损损失重量 ΔW 。磨损实验前后试样均放入丙酮溶液中经超声波清洗,暖风吹干,保证相同测试条件。试样磨损后表面使用SEM和EDS分析。

3 实验结果与分析

3.1 XRD图谱

图1是回火处理前后激光熔覆复合涂层表面的XRD图谱。根据激光熔覆过程中合金粉末与基材的冶金反应特征,基于粉末衍射标准联合会(JCPDS)标准卡片数据,经分析表明,涂层中物相主

要包含富 Ni 的 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 固溶体、 (Ni, Cu) 固溶体、金属间化合物 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、硼化物 Ni_3B 、 CrB 、 FeNi_3 和不同形式的 M_{23}C_6 (M 为 Cr 、 Ni 、 Fe) 碳化物等。在熔体凝固过程中,基体相 $\gamma\text{-Ni}$ 周围有 Ni 、 Cr 、 Fe 原子存在,而同处于 Fe 族的三种元素 Ni 、 Cr 、 Fe 属于立方晶系,其原子半径分别为 0.352 、 0.288 、 0.287 nm, Cr 和 Fe 原子半径相近,易形成固溶体。已有研究对 Ni 基合金中存在的固溶体和化合物形态归纳为固溶体 (Ni-Fe-Cr)^[13] 或 $\gamma(\text{Ni, Fe})$, Cr-Fe , 三元化合物 NiFeCr ^[22]。通过对比 Ni 、 Fe 元素和实验获得复合涂层的 XRD 衍射峰发现,在晶面 (220) 处, Ni 的衍射峰在其右侧,而 Fe 的衍射峰在其左侧,这可间接佐证固溶体多以 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 形式存在。另外,在 M_{23}C_6 中发现有大量 Cr ,消耗了熔体中大部分 Cr 原子,而基材中碳钢又向熔池中传递了 Fe ,这将减弱固溶体 (Ni-Fe-Cr), Cr-Fe 和三元化合物 NiFeCr 的形成趋势,加强了

$\gamma(\text{Ni, Fe})$ 的形成趋势。归纳以上两方面原因,可推断基体相除 $\gamma\text{-Ni}$ 外,还主要存在有固溶体 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 。对于涂层中的铬碳化物,Anthony^[23] 提供了一个含铬碳化物在 $973\text{ K} \sim 1173\text{ K}$ 温度范围内的吉布斯自由能计算公式

$$\Delta G\langle\text{Cr}_{23}\text{C}_6\rangle = -236,331 - 86.2T(\pm 10,000)\text{J/mol}, \quad (1)$$

$$\Delta G\langle\text{Cr}_7\text{C}_3\rangle = -92,067 - 41.5T(\pm 2800)\text{J/mol}. \quad (2)$$

式中 T 为温度。研究表明,以上公式同样也可应用于激光熔覆这样的高温范围。在温度为 2000 K 时, Cr_{23}C_6 和 Cr_7C_3 的吉布斯自由能计算值为 -408.731 J/mol 和 -175.067 J/mol 。因为形成 Cr_{23}C_6 的自由能低于 Cr_7C_3 ,所以 Cr_{23}C_6 更易形成,并占主要部分。

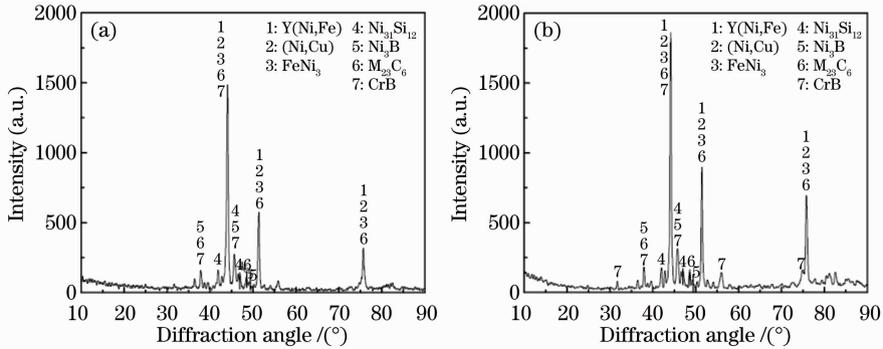


图 1 回火处理前(a)后(b)熔覆复合层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of laser cladding composite coatings (a) before and (b) after tempering treatment

另外, M_{23}C_6 型碳化物的衍射峰散布在图谱中,这个结果证明了碳化物的晶格参数在枝晶中或由一个枝晶到另一个枝晶是不同的。原因是 Ni60CuMoW 合金粉末中含有多种元素,这些元素在激光快速加热过程中发生了多种复杂的化学反应,凝固后的碳化物内合金元素组成不同;同时,随着熔池的快速凝固,不同新相又互相结合,生成更为多样的复合化合物。对于回火处理后的涂层,主要组成相与原涂层相同,但所有相的峰强升高,这与对应相的含量增加有关。因为在回火处理过程中,涂层晶粒发生了二次生长,使得显微组织中 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 基体相变得更加致密, M_{23}C_6 型碳化物和 CrB 等硬质相颗粒更为完整[见图 3(b)和 3(d)]。

3.2 回火处理前后涂层微结构演变

图 2 是多道熔覆层横截面形貌。从图中可以看出,熔覆层高度随熔覆道数依次由左到右搭接而呈增高的趋势。熔池的深度相一致,未出现因熔覆过

程中呈高斯分布的激光束强度导致的熔池中间深、两侧浅的现象。说明在此激光工艺下,熔覆层与基材间的稀释率低,在实现冶金结合的同时又保持了镍基合金粉末的综合性能。三道熔覆层中高度最大值为 18 mm ,总宽度为 113 mm 。

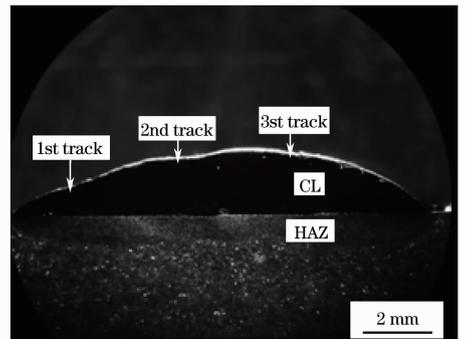


图 2 多道激光熔覆复合涂层横截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphology of multi-pass laser cladding composite coatings

图 3 是激光熔覆复合涂层回火处理前后沿垂直于激光扫描方向的剖面组织形貌 SEM 照片。其中图 3(a)和(c)分别为回火处理前后涂层中部 1000 倍的组织形貌;图 3(b)和(d)分别是图 3(a)和(c)同区域放大 5000 倍后的组织形貌。可以清晰看出,图 3(b)中区域包含着基体相和弥散分布的块状相,即主要由硬质相颗粒 C1 和基体 C2 组成;而回火处

理后的组织形貌中,弥散分布的块状相明显增多,且中上部分布更为均匀;其块状相 D1 与图 3(b)的 C1 组成及含量接近(见下表 1),可判定为同类硬质相。说明回火处理对硬质相成形有改善作用,保证了熔覆涂层具有足够的强度传递能力,可避免界面处裂纹扩展现象的发生。

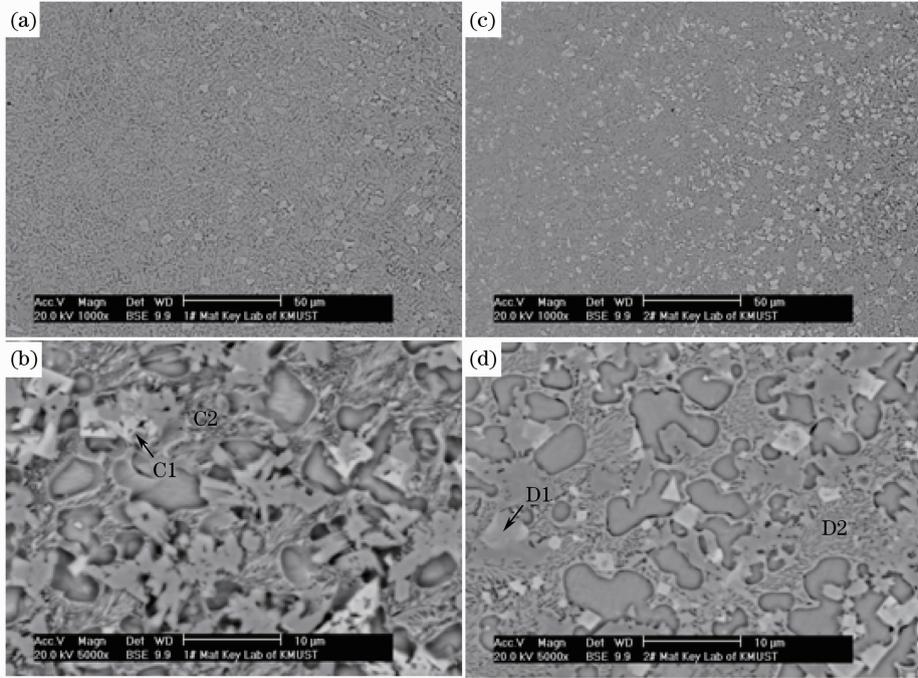


图 3 多道激光熔覆复合涂层回火处理前后的 SEM 形貌。(a)复合熔覆涂层回火处理前 SEM 形貌和(b)局部放大图;
(c)回火处理后复合熔覆涂层 SEM 形貌和(d)局部放大图

Fig. 3 SEM morphology of multi-pass laser cladding composite coating before and after tempering treatment. (a) SEM and (b) partial enlarged morphology of laser cladding composite coatings before tempering treatment; (c) SEM and (d) partial enlarged morphology of laser cladding composite coatings after tempering treatment

3.3 涂层的 EDS 分析

由于激光的快速加热和冷却过程远离平衡态,涂层中熔池易发生固溶扩展,晶格畸变,形成亚稳相,加之其主要衍射峰位对应的面间距非常接近,用 JCPDS 标准卡进行物相的定性分析时非常困难^[24],因此,此处结合微区成分定量分析方法,以增加涂层中物相评判结果的正确性和可靠性。经 EDS 微区成分测试和前面图 1 中 XRD 图谱分析,可初步确定块状硬质相颗粒 C1 为含有 B、C 的高 Cr、W 相。Cr 是有效提高耐蚀性能和形成强碳化物的元素,同时 C、Cr 也是固溶强化元素;B 除有脱氧作用外,还能与 Cr、C 等形成硬化化合物^[25]。由于 C 的存在,使部分 B 被 C 所取代,推断出其应为含 C 的 CrB 型化合物,但从相结构的观察发现其具有不完整特征[见图 3(b)]。表 1 的微区成分显示 D1 中的元素种类

及含量与 C1 接近;相对于图 3(b)中的硬质相,图 3(d)中硬质相表现得更为致密,说明适当的回火处理可促进硬质相和基体相在界面的元素扩散和晶粒的生长,有利于提高硬质相的完整性。此过程中伴随着基体相内富含的 Cr 和 Ni 元素与颗粒相内富含的 W 元素在界面处发生的扩散^[26],将导致 D1 中的 Cr 和 Ni 元素所占含量升高,与之相对的 W 元素含量降低。C2 区域以 Ni 为主,并含有 Fe、Cr、Cu、C、Si 等元素,可推断其为基体相,主要由 γ -Ni、 γ (Ni,Fe)固溶体、(Ni,Cu)固溶体和金属间化合物 $Ni_{31}Si_{12}$ 构成。D2 区域与处理前 C2 区域相比,所含元素中未见 Mo,同时出现了少量 O,主要相组成仍与 C2 相同,但 4 种构成基体相的比例有所差别。对于元素含量的变化,经 EDS 微区成分测试结果表明:Mo 元素主要分布于碳化物颗粒相内,微量存在

于共晶基体相。C2 区域内存在弥散分布的含有 Mo 元素的细晶颗粒相[见图 3(b)]在回火处理后的 D2 区域已无细晶颗粒相,而是多以块状颗粒相存在(如 D1)。所以,在 EDS 微区成分测试时 D2 区域内因无细晶颗粒相将导致 Mo 元素含量比例下降,同时基体相内 Ni 元素伴随着回火处理过程溶解含量升高,使得基体相内所含微量的 Mo 元素所占比例

进一步下降,这两个原因最终导致 D2 区域内 Mo 元素含量几乎为零。综上分析,经回火处理后熔覆涂层的中部显微组织更为致密,与弥散分布的硬质相结合更为牢固,且硬质相数量增加,颗粒完整性增强。这些改善将会为复合涂层在摩擦磨损过程中基体相对增强相的承载作用及增强相的耐磨作用提供良好的稳定性。

表 1 图 3(b)和(d)中微区成分的 EDS 分析结果(质量分数,%)

Table 1 EDS element composition analysis results in different regions for Figs. 3(c) and (d) (mass fraction, %)

Zone	B	C	Mo	Cr	Fe	Ni	W	Si	Cu	O
C1	18.98	7.45	8.88	28.81	3.23	8.95	23.7	—	—	—
D1	19.64	6.04	8.50	32.77	4.02	12.61	16.42	—	—	—
C2	—	6.66	0.52	6.72	8.63	67.62	1.87	3.43	4.56	—
D2	—	2.10	—	3.71	5.38	74.83	3.72	5.51	3.42	1.33

3.4 显微硬度

沿复合涂层截面测量了其显微硬度分布,测试点之间距离保持为 100 μm,并由涂层顶部向基材移动。图 4 为 500 g 载荷作用下涂层截面显微硬度测试点的分布值。从图 4 中可观察到两条显微硬度曲线都存在 3 个区域:熔覆区(cladding zone)、结合区(binding zone)和基材(substrate)。S1 热影响区的显微硬度为 389~663 HV_{0.5},高于基材 45# 钢的硬度(156 HV_{0.5})。这与激光熔覆熔池中急速加热和冷却过程有关,基材出现淬火现象使其硬度提高。在结合界面处有明显的硬度起伏,说明此处有残余应力集中存在。经结合界面进入熔覆区后,显微硬度急速增加,S1 整个熔覆区的显微硬度值在 663~846 HV_{0.5}范围,平均硬度 758 HV_{0.5},约是基材的 4.9 倍。熔覆区显微硬度的变化主要是由截面显微组织变化引起的。

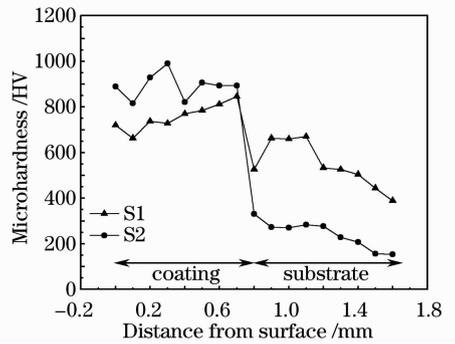


图 4 激光熔覆层显微硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution of laser cladding coatings

3.5 耐磨性及磨损机制

图 5 是试样 S0、S1、S2 表面在磨损实验中的累积磨损量测量值和移动距离关系曲线。在测试中转动速度和载荷保持不变。从图中可以看出,磨损量与移动距离呈近似直线关系。在移动距离 8000 m 范围内,基材 45# 钢 S0(总失重量 44 mg)的磨损量最高,平均达到 5.5 mg/km;激光熔覆镍基涂层试样 S1(总失重量 20.8 mg)平均磨损量为 2.6 mg/km,与基

与 S1 相似,S2 涂层内显微硬度也存在三区分布特征,基材区域显微硬度值在 154~284 HV_{0.5}之间,较 S1 更接近基材 45# 钢。回火消除残余应力的作用体现在结合界面的硬度变化,有助于提高基体缓解涂层受到冲击时的稳定性,此强韧结合的涂层结构可有效抵抗冲击力,减少表层损坏。经结合界面向涂层顶部的显微硬度值显著增加,在 816~929 HV_{0.5}之间,平均硬度为 892 HV_{0.5},约为基体的 5.8 倍,且各点硬度值均高于回火处理前。以上硬度值提高的原因有两个,其一,涂层内硬质颗粒相的析出增多,结构更完整、组织均匀化;其二,固溶体组成元素发生了优化分布,说明固溶强化作用得到加强。两者共同作用的结果使得涂层内部硬度提高,这将直接影响到其耐磨性。

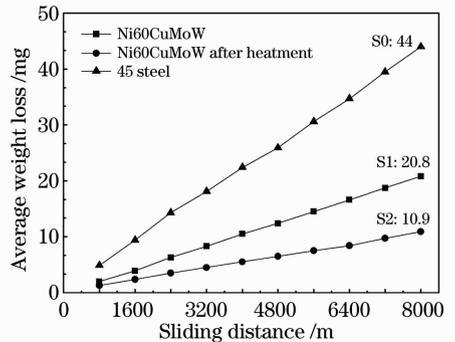


图 5 不同滑动距离下熔覆层的磨损量

Fig. 5 Wear mass loss of cladding composite coatings with different sliding distances

材相比,其耐磨性提高了 1.1 倍,说明镍基涂层具有良好的耐磨性。经回火处理后,试样 S2(总失重量 10.9 mg)的平均磨损量下降到 1.4 mg/km,耐磨性较基材 S0 提高了 2.9 倍。主要原因是大量尺寸适中的碳化物和硼化物呈弥散强化分布析出,且颗粒相结构完整,使得涂层显微组织均匀性提高,为涂层中硬质颗粒相提供了更为优良的支撑作用。

图 6 为经干摩擦磨损后试样 S1 和 S2 复合涂层表面磨损的 1000 倍 SEM 形貌。在相同磨损条件下,回火处理前后的激光熔覆涂层表面呈现出两种不同的磨损机制,即图 6(a)中的显微切削和图 6(b)中的区域剥离。相比于回火处理后的硬质相颗粒,处理前硬质相的不完整性及破碎现象也在图 6(a)

中反映出来。图 7(a)~(d)是回火处理前后熔覆涂层磨损面微区 1000 倍和 5000 倍的放大形貌,借助背散电子(BES)视场中的明暗场可区分不同物相,由高原子量元素(如 W)组成的物相呈现亮白色。同时,图 7(a)中也有少量大尺寸颗粒硬质相的破损现象,且硬质相颗粒破碎后,由于磨削的旋转而呈彗星状分布。图 7(b)为其 5000 倍下的放大图,沿破碎颗粒路径有显微切削划痕出现,整个平面呈典型的显微切削模式[见图 6(a)],划痕明显,表面有较深犁沟。图 6(b)中磨损表面较为光滑,无明显划痕和粘着痕迹,仅有少量硬质相在载荷作用下发生脆性剥离,并未造成涂层表面刮蹭。表明涂层具有良好的抗滑动摩擦磨损能力,与上面涂层间磨损量关

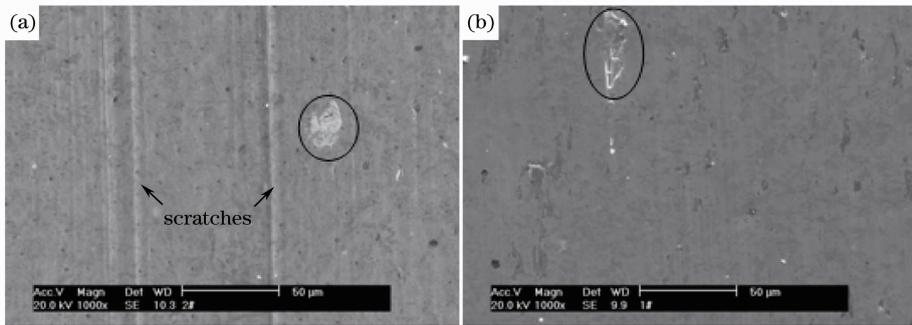


图 6 熔覆层干磨损的 SEM 形貌。(a)回火处理前试样 S1;(b)回火处理后试样 S2
Fig. 6 SEM surface wear morphology of cladding composite coatings. (a) S1 sample before tempering treatment (b) S2 sample after tempering treatment

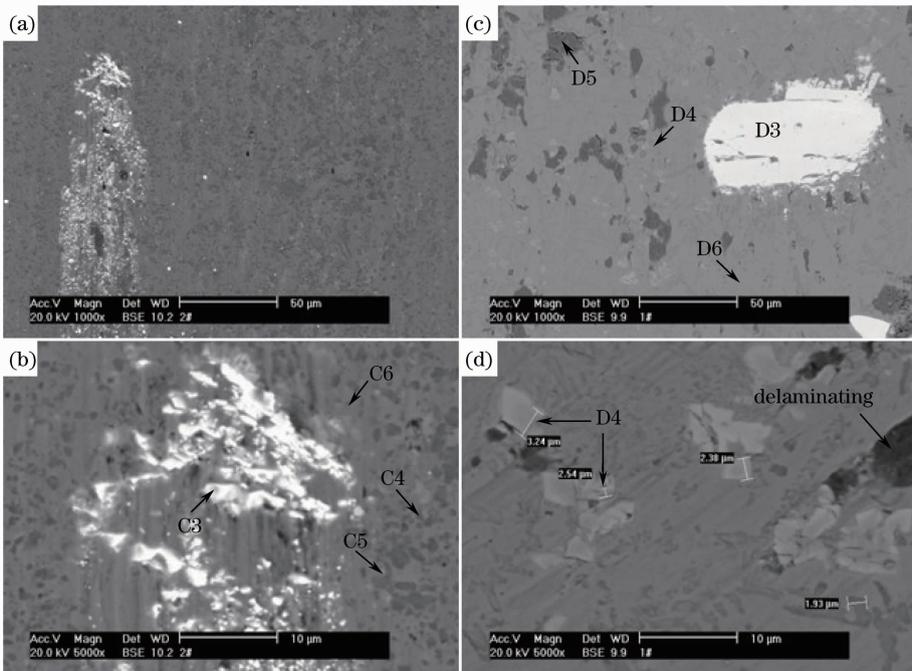


图 7 熔覆层干磨损的 BSE 形貌分析。(a),(b)回火处理前;(c),(d)回火处理后
Fig. 7 BSE wear surface morphology of cladding coatings. (a), (b) before tempering treatment; (c), (d) after tempering treatment

系图 5 得出的结果相对应,即经回火处理后的激光熔覆复合涂层抗磨能力得到了显著提高。

表 2 列出了图 7 中各点处元素的 EDS 成分分析结果。结合图 1 中 XRD 图谱可初步判断回火处理前后涂层磨损表面的相组成: D3 与 C3 中元素成分类似,两者均含有 W,少量基体相元素 Ni、Fe 等,主要相组成是以初生 WC 硬质相为形核核心,通过非均质形核形成的 $M_{23}C_6$ 型碳化物,其周围分布着大量的块状组织是由于合金熔液对流冲刷作用使刚在 WC 颗粒表面形成的 $M_{23}C_6$ 型碳化物卷入其中,借助异质形核而形成的^[27]。C3 主要是以 W、C 元素为主的初生 WC 硬质相。C3 的存在间接证明了 D3 的形核顺序,即 WC 硬质相存在于 $M_{23}C_6$

型碳化物内部,为形核核心。C4 颗粒相则为 CrB 或 $M_{23}C_6$ 型碳化物,含有少量 O 元素是磨损过程中的氧化作用。D4 颗粒相形态及成分含量与 C4 相似,可推断两者属同一相,且图 7(d)较(b)中硬质相的尺寸增大,尺寸范围在 2.38~6.67 μm 之间,对提高熔覆涂层表面耐磨性是较理想的尺寸。C5 为富含 Cr、Ni、W 的 $M_{23}C_6$ 型碳化物。D5 发生了氧化,生成了部分氧化物,可提高表面耐磨性。涂层中颗粒相形状不同与 Mo 元素的加入有关,可通过显微组织变化和相含量转变提高涂层耐磨性^[28]。C6 与图 3 中 C2 和 D2 相同,是由 $\gamma\text{-Ni}$ 、 $\gamma(\text{Ni, Fe})$ 和 (Ni, Cu) 固溶体、金属间化合物 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 组成的基体相, D6 同样为基体相。

表 2 图 7(b)和(c)中微区成分的 EDS 分析结果(质量分数,%)

Table 2 EDS element composition analysis results in different regions for Figs. 7(b) and (c) (mass fraction, %)

Zone	B	C	Mo	Cr	Fe	Ni	W	Si	Cu	O
C3	—	7.73	—	—	1.63	2.58	88.06	—	—	—
C4	12.97	4.32	8.34	30.97	5.57	19.68	17.79	—	—	0.36
C5	—	8.9	2.74	57.83	7.36	15.83	6.08	—	—	1.27
C6	—	5.92	0.83	9.95	7.89	67.06	—	4.48	3.86	—
D3	13.18	3.35	—	2.55	2.25	8.86	69.83	—	—	—
D4	16.64	4.21	8.26	34.6	4.43	13.17	15.38	—	—	3.31
D5	—	3.62	1.04	11.24	48.63	11.19	—	1.09	—	23.19
D6	—	4.69	—	4.14	5.64	75.5	—	5.26	3.48	1.29

对于处理前的涂层,由于基体相的强度、结构完整性、组织均匀性较回火处理后要差,其磨损机制主要以剥离方式为主,产生了如图 8(a)中的薄片状碎屑,且磨损过程中也存在显微切削现象[见图 6(a)]。为进一步分析回火处理后涂层表面磨损机制的改变,图 8 给出了回火处理后激光熔覆复合涂层的磨损碎片 SEM 形貌。通过对收集的碎片评估分析可较全面获得磨损表面信息。结果显示,有些颗粒和基体相因残留在磨损轨道内而发生一系列碎化、氧

化后被卷成球状或者分解成小碎片,其形态和尺寸与刚脱落时有所不同^[29]。图 8(a)中薄片状颗粒证实了涂层的磨损机制存在剥离形式,但碎片中薄片状较少。薄片状碎片长度在 10 μm 以下,厚度约 1 μm ,只有少量宽度超过 10 μm 。碎片中绝大部分呈不规则的块状,边长约在 0.553~3.71 μm 之间[见 8(b)],在此尺寸范围内的碎屑对熔覆涂层磨损面的二次破坏作用较小。此现象再次证实了回火处理对基体相的强度、显微结构完整性、组织均匀性有

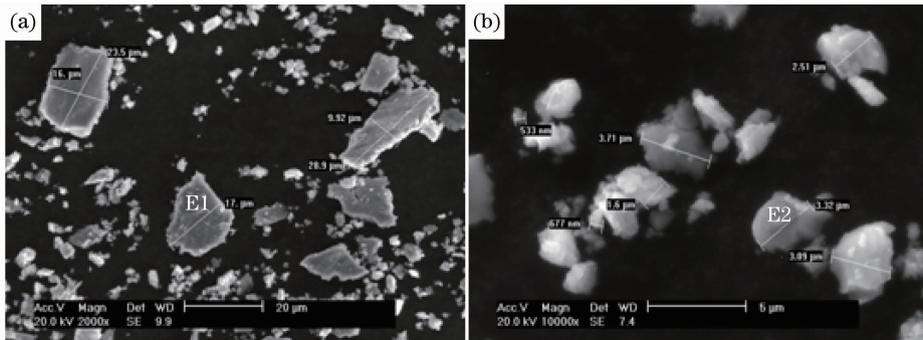


图 8 回火处理后熔覆涂层磨损碎片的 SEM 显微形貌。(a)薄片状碎屑;(b)颗粒状碎屑

Fig. 8 Wear debris SEM morphology of cladding coatings after tempering treatment. (a) Lamellar debris; (b) granular debris

着优化作用。

表 3 为回火处理后熔覆涂层磨损碎片的微区成分分析结果,薄片状碎片主要含有 Ni、Fe、Cr 元素,还含有少量的 W、Cu、C、Si 等,O 元素的存在是因磨损过程中无气体保护,随着磨损距离的增加,涂层表面产生的氧化层所致^[30],参与磨损的磨屑在磨损初期就已被氧化。结合上面显微组织特征及 EDS 微区成分分析结果得出薄片状碎片为基体相,属于磨损面的表层脱落[见图 6(b)]。颗粒状碎屑主要含有 Ni、Fe、Cr 元素,还含有少量 W、Cu、Si 等,属

表 3 图 8 涂层中磨损碎片的微区成分 EDS 分析结果(质量分数,%)

Table 3 Wear debris composition analysis results in different regions in Fig. 8 analysed by EDS (mass fraction, %)

Zone	C	Mo	Cr	Fe	Ni	W	Si	Cu	O
E1	3.63	0.99	11.69	21.77	35.86	6.54	1.98	2.27	15.26
E2	—	—	9.78	24.69	34.36	3.52	2.32	2.41	22.92

4 结 论

1) 在 45# 钢基材表面激光熔覆了 Ni60CuMoW 复合涂层,并对涂层进行了回火处理。涂层主要由 $\gamma(\text{Ni,Cr,Fe})$ 固溶体、 (Ni,Cu) 固溶体、金属间化合物 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、CrB 型化合物、 M_{23}C_6 型碳化物等物相组成。回火处理可使显微组织变得更为致密,硬质相颗粒更加完整,体积分数上升。

2) 激光原位制备的颗粒增强镍基复合熔覆涂层经回火处理后,距结合界面 0.3~0.8 mm 区域范围内析出的复合碳化物和硼化物硬质颗粒具有完整性、尺寸分布均匀、密度大,与基体相界面呈牢固的冶金结合。回火处理前后涂层熔覆区的显微硬度较基材分别提高了 4.9 倍和 5.8 倍;耐磨性能较基材分别提高了 1.1 倍和 2.9 倍。

3) 未经回火处理的镍基涂层表面呈明显犁沟状,属显微切削磨损机制,并伴随基体相剥离。回火处理后的熔覆涂层表面较为光滑,划痕较浅,无明显粘着痕迹,磨屑尺寸小,表现为区域剥离。

参 考 文 献

- 1 M. Chao, W. Wang, E. Liang *et al.*. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, **202** (10): 1918~1922
- 2 G. Bi, B. Schürmann, A. Gasser *et al.*. Development and qualification of a novel laser-cladding head with integrated sensors [J]. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2007, **47**(3-4): 555~561
- 3 Zhang Xiaowei, Liu Hongxi, Jiang Yehua *et al.*. Research progress of functional composite coatings on Ti6Al4V alloy surface prepared by laser cladding technique [J]. *Rare Metal Materails and Engineering*, 2012, **41**(1): 178~183

于基体相碎屑。在收集到的磨屑中未检测出硬质相颗粒存在,由图 6(b)中涂层表面磨损形貌看出无明显显微切削特征,说明经回火处理后涂层原位生成了高硬度、体积分数较高的 CrB、 M_{23}C_6 等硼化物和碳化物,对磨偶件微凸体难以有效压入产生犁削磨损,只能依靠轻微擦划缓慢的磨耗涂层。此外,基体相均匀性增强,使之与硬质相结合能力提高,磨损过程中不易脱落,只产生尺寸较小的碎屑,且少量尺寸较大的薄片不会对熔覆复合涂层耐磨性产生显著影响。

- 张晓伟,刘洪喜,蒋业华等. Ti6Al4V 合金表面激光熔覆功能复合涂层研究进展[J]. *稀有金属材料与工程*, 2012, **41**(1): 178~183
- 4 C. Navas, R. Colaço, J. de Damborenea *et al.*. Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **200** (24): 6854~6862
- 5 R. González, M. A. García, I. Peñuelas *et al.*. Microstructural study of NiCrBSi coatings obtained by different processes [J]. *Wear*, 2007, **263**(1-6): 619~624
- 6 S. W. Huang, M. Samandia, M. Brandt. Abrasive wear performance and microstructure of laser clad WC/Ni layers [J]. *Wear*, 2004, **256**(11-12): 1095~1105
- 7 E. Fernández, M. Cadenas, R. González *et al.*. Wear behaviour of laser clad NiCrBSi coating [J]. *Wear*, 2005, **259** (7-12): 870~875
- 8 H. Kashani, A. Amadeh, H. M. Ghasemi. Room and high temperature wear behaviors of nickel and cobalt base weld overlay coatings on hot forging dies [J]. *Wear*, 2007, **262** (7-8): 800~806
- 9 N. Serres, F. Hlawka, S. Costil *et al.*. Microstructures and mechanical properties of metallic NiCrBSi and composite NiCrBSi-WC layers manufactured via hybrid plasma/laser process [J]. *Applied Surface Science*, 2011, **257**(12): 5132~5137
- 10 Yuan Qinglong, Feng Xudong, Cao Jingjing *et al.*. Research on microstructure of Ni-based alloy coating by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2116~2120
- 袁庆龙,冯旭东,冯晶晶等. 激光熔覆镍基合金涂层微观组织研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2116~2120
- 11 He Xiangming, Liu Xiubo, Yang Maosheng *et al.*. Elevated temperature tribological behaviors of laser cladding nickel-based composite coating on austenitic stainless steel [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(9): 0903007
- 何祥明,刘秀波,杨茂盛等. 奥氏体不锈钢激光熔覆镍基复合涂层高温磨损行为[J]. *中国激光*, 2011, **38**(9): 0903007
- 12 C. Guo, J. Zhou, J. Chen *et al.*. High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings [J]. *Wear*, 2011, **270**(7-8): 492~498
- 13 G. Sun, R. Zhou, P. Li *et al.*. Laser surface alloying of C-B-W-Cr powders on nodular cast iron rolls [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, **205**(8-9): 2747~2754

- 14 Xu Songhua, Xiao Yang, Li Jian. Organization property researches of the laser repair technology in the helicopter engine turbine oriented implement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(8): 2311~2316
徐松华, 肖阳, 李健. 直升机发动机涡轮导向器激光修复组织性能研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(8): 2311~2316
- 15 Wu Chaofeng, Ma Mingxing, Liu Wenjin *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, **45**(8): 1013~1018
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, **45**(8): 1013~1018
- 16 Wu Chaofeng, Ma Mingxing, Wu Aiping *et al.*. Morphologic characteristics of in-situ synthesized carbide particles in laser clad Fe-based composite coatings [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2009, **45**(9): 1091~1098
吴朝锋, 马明星, 吴爱平等. 激光原位制备颗粒增强铁基复合涂层中碳化物相的形貌分析[J]. *金属学报*, 2009, **45**(9): 1091~1098
- 17 Niu Xin, Chao Mingju, Wang Wenli *et al.*. In situ synthesized NbC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(7): 987~992
牛薪, 晁明举, 王文丽等. 原位生成 NbC 颗粒增强镍基激光熔覆层[J]. *中国激光*, 2006, **33**(7): 987~992
- 18 Wang Wenli, Chao Mingju, Wang Dongsheng *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of TaC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(2): 277~282
王文丽, 晁明举, 王东升等. 原位生成 TaC 颗粒增强镍基激光熔覆层[J]. *中国激光*, 2007, **34**(2): 277~282
- 19 Jing Xiaoding, Chao Mingju, Sun Haiqin *et al.*. Investigation on in-situ synthesis of Cr₃C₂-CrB reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(1): 231~237
敬晓定, 晁明举, 孙海勤等. 原位生长 Cr₃C₂-CrB 复合增强镍基激光熔覆层研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(1): 231~237
- 20 C. Wang, H. Liu, X. Zhang *et al.*. Effect of laser power and heat treatment process on microstructure and property of multi-pass Ni based alloy laser cladding coating [C]. *SPIE*, 2010, **7843**: 78430Y
- 21 Wang Chuanqi, Liu Hongxi, Zhou Rong *et al.*. Influence of tempering on microstructure and corrosion resistance of multi-pass Ni-based coatings on 45 steel prepared by laser cladding[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2011, **32**(7): 145~150
- 王传琦, 刘洪喜, 周荣等. 回火处理对多道 Ni 基熔覆涂层组织和耐蚀性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2011, **32**(7): 145~150
- 22 A. Hidouci, J. M. Pelletier, F. Ducoin *et al.*. Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **123**(1): 17~23
- 23 S. Anthonysamy, K. Ananthasiran, I. Kaliappan *et al.*. Gibbs energies of formation of chromium carbides [J]. *Metallurgical and Materials Transaction A*, 1996, **27**(7): 1717~1724
- 24 Li Qiang, Lei Tingquan, Meng Qingchang *et al.*. Transmission electron microscopy for microstructural characterization of the laser clad Ni-Cr-B-Si-C alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **26**(4): 372~378
李强, 雷廷权, 孟庆昌等. 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金涂层显微组织的透射电镜研究[J]. *中国激光*, 1999, **26**(4): 372~378
- 25 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, 徐锟, 袁晓敏等. 激光熔覆 Cr₃C₂/Co 基合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
- 26 C. H. Lee, K. O. Min. Effects of heat treatment on the microstructure and properties of HVOF-sprayed Ni\Cr-W-Mo-B alloy coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, **132**(1): 49~57
- 27 Wang Cunshan, Xia Yuanliang, Li Gang *et al.*. Microstructure and properties of broad-beam laser clad Ni60B + 30% WC composite coatings [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2001, **22**(2): 32~36
王存山, 夏元良, 李刚等. 宽带激光熔覆 Ni60B+WC 复合涂层的组织及性能[J]. *材料热处理学报*, 2001, **22**(2): 32~36
- 28 Q. Y. Hou, Z. Y. Huang, N. Shi *et al.*. Effects of molybdenum on the microstructure and wear resistance of nickel-based hardfacing alloys investigated using Rietveld method [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009, **209**(6): 2767~2772
- 29 Li Zhi, Qu Jingxin, Wu Zhongxing *et al.*. Study on microstructure and high temperature wear characteristics of a vacuum melting Ni-base alloy coating [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2000, (1): 7~12
李志, 曲敬信, 吴仲行等. 真空熔结镍基合金涂层的组织结构及其高温磨损特性[J]. *材料工程*, 2000, (1): 7~12
- 30 J. H. Chang, S. K. Tzenga, J. M. Chou *et al.*. Effect of dry sliding wear conditions on a vacuum induction melted Ni alloy [J]. *Wear*, 2011, **270**(3-4): 294~301