doi: 10.3788/LOP47.081403

原位生成 WB-CrB 增强镍基激光熔覆层

杨文超 晁明举 孙艳敏 杨 宁 田得雨

(郑州大学物理工程学院材料物理教育部重点实验室,河南郑州 450052)

摘要 采用激光熔覆技术,在45 # 钢表面制备原位生成 WB-CrB 颗粒增强镍基复合涂层。使用 X 射线衍射仪 (XRD)、金相显微镜、扫描电镜(SEM)和能量色散谱(EDS),对熔覆层的显微组织和物相构成进行分析,并对硬度、 摩擦性能进行测试。结果表明,在适当工艺条件下,原位生成 WB-CrB 颗粒增强镍基涂层形貌良好,涂层与基材呈 冶金结合。熔覆层底部组织为定向生长的 γ(NiFe)树枝晶,熔覆层中上部组织为 WB-CrB 颗粒相,均匀分布于 γ(NiFe)树枝晶基体中。熔覆层具有较高的硬度(平均硬度 HV_{0.3}1350)和良好的耐磨性,其摩损失重仅为纯 Ni60 熔 覆层的 1/7。大量 WB-CrB 复合颗粒的形成及其在涂层中的均匀弥散分布是熔覆层硬度和耐磨性提高的主要原因。 关键词 激光熔覆;原位生成 WB-CrB;显微组织;耐磨性

中图分类号 TN249; TG665 **OCIS** 140.339 0140.3470 **文献标识码** A

In-Situ Synthesis of WB-CrB Reinforced Ni-Based Coatings by Laser Cladding

Yang Wenchao Chao Mingju Sun Yanmin Yang Ning Tian Deyu (Key Laboratory of Material Physics, Ministry of Education, School of Physics Engneering Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450052, China

Abstract The in-situ WB-CrB reinforced Ni-based composite coating is synthesized by laser cladding on steel $45 \ddagger$ by prior to pasting. The microstructure and phase analyses are performed by X-ray diffractometer (XRD), optical microscope, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The microhardness and tribological properties of the coatings are also investigated. The results indicate that the coating epitaxial growing from the substrate with excellent bonding between the coating and substrate is ensured by the strong metallurgical interface. The microstructure at the bottom of the cladding layer mainly consists of orients dendrites of γ (NiFe). The microstructure at the middle and upper zones contains WB-CrB particles dispersed in the matrix of γ (NiFe). Compared with a pure Ni60 coating, the hardness of the WB-CrB complex particulate-reinforced composite coating is enhanced to HV_{0.3}1350. The wear and tear mass loss in a block on ring test against hardened steel is reduced by a factor of seven. This can be attributed to the presence of in-situ synthesized WB-CrB complex particles and their well distribution in the coating.

Key words laser cladding; in-situ synthesized WB-CrB; microstructure; wear resistance

1 引 言

由于原位自生增强相与金属基体具有浸润性好、界面结合牢固和增强相弥散分布等特征,因此将原位自 生与激光熔覆技术有机结合起来,可很好解决激光熔覆层增强相与金属基体界面浸润性和结合不牢等问 题^[1~4]。激光熔覆原位自生颗粒增强复合涂层的组织细化、增强相颗粒细小且弥散分布,其硬度、耐磨性等 均显著提高^[5~10]。硼化物具有高硬、耐磨和耐高温性能,广泛应用于耐高温、耐磨、耐蚀性部件或其他有特 殊要求的部件中^[11]。硼化钛^[12]、硼化锆^[13]具有较高的强度及耐磨性,常作为金属切削工具、钻头及喷嘴材

收稿日期: 2010-03-01; 收到修改稿日期: 2010-04-03

基金项目:河南省教育厅自然科学研究计划基金(2006140009)资助课题。

作者简介:杨文超(1983—),男,硕士研究生,主要从事激光表面改性技术方面的研究。E-mail: john411@126.com

导师简介: 晁明举(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事激光与物质相互作用和激光加工技术等方面的研究。 E-mail: chaomingju@zzu, edu. cn(通信联系人) 料。硼化铬^[14]在高温下强度大、耐热性及耐氧化性好,是很好的耐热合金材料。晁明举等^[15]以 V₂O₅, B₂O₃,C和 Ni60 粉末为原料,利用激光熔覆技术制备出 VC,VB 和 B₄C 复合颗粒增强镍基涂层,敬晓定 等^[14]制备的 CrB 颗粒增强镍基涂层,其强度和耐磨性均得到提高。WB 为黑色或灰色六方结晶粉末,相对 密度 15.2,显微硬度 3700 kg/mm²,熔点 2660 °C^[16],由于 WB 具有较高的硬度、良好的耐热和导热性及抗氧 化性,因而被广泛应用于火箭喷嘴涂层和喷气发动机涡轮叶片等耐热合金和精密铸型材料中,极大地提高了 其使用寿命。本文以 WO₃,B₂O₃,C和 Ni60 粉末的混合粉末为原料,利用激光熔覆技术,制备出原位生成 WB-CrB 颗粒增强的镍基涂层,并对其显微组织和耐磨性等进行研究。

2 实 验

实验用基材为热轧 45 # 钢,试样尺寸 100 mm×35 mm×20 mm,实验前将待涂敷面用砂纸打磨并用乙 醇清洗干净。实验用粉末为 WO₃(纯度 99.9%),B₂O₃(纯度 99.9%),石墨(C,纯度 99.85%)和 Ni60 粉末 (粒度-150~+320 目,成分如表 1 所示)。首先将 WO₃,B₂O₃,C 按反应式 2WO₃+B₂O₃+9C=2WB+ 9CO ↑ 的摩尔比进行配比,即 2:1:9摩尔比进行配比混合成(WO₃+B₂O₃+C)粉末,然后分别按 8%,12%, 16%,20%,24%(质量分数,下同)的比例将(WO₃+B₂O₃+C)加入到 Ni60 中,在 QM-ISP04 行星球磨机中 研磨 2 h,制备成混合均匀的实验用混合粉末。

表 I N	160 合金粉末成分

Table 1 Cor	nposition o	of Ni60	alloy	powder
-------------	-------------	---------	-------	--------

Element	С	Si	В	Cr	Fe	Ni
Mass fraction / ½	0.8~1.0	3.5~5.5	3~4.5	16	8~10	Bal.

激光熔覆采用预涂法。用酸纤维丙酮黏结剂将混合粉末预涂在试样表面,涂层厚度 0.8 mm,室温下自 然晾干。实验用激光器为 TJ-HL-5000 连续波 CO₂ 激光器,工作模式为多模,实验用工作台为西门子数控机 床。实验中激光束垂直入射样品表面,对预涂层进行单道和多道搭接激光熔覆。工艺参数:固定扫描速率 2 mm/s和离焦量 50 mm (到达样品表面的光斑直径 5 mm),激光功率分别为 1.4,1.6,1.8,2.0 和 2.2 kW, 多道搭接率为 40%。

将熔覆试样沿垂直于扫描方向线切割,用砂纸打磨并抛光,用体积分数为8%的FeCl。水溶液腐蚀。在 4XB-TV金相显微镜和JSM-6700F扫描电镜(SEM)下观察显微组织,利用扫描电镜附件Inca Energy能量 色散谱(EDS)测量元素谱线强度,进行成分分析。在HXD-1000显微硬度仪上测试显微硬度,载荷300g,加 载时间15s。利用X'Pert PRO型转靶X射线衍射仪(XRD)分析涂层的相构成。摩擦实验在MRH-3高速 环块摩擦磨损试验机上进行,上试样为12mm×12mm×19mm块,摩擦面(熔覆面)尺寸12mm×19mm, 下试样为标准环(GCr15),硬度HRC60.5。对磨环转动速度322r/min,持续时间900s,滑动总距离828m, 法向载荷300N,大气室温下无润滑滑动摩擦。使用分析天平(精度0.1mg)称量试块摩擦前后质量,计算 摩擦磨损失重。摩擦实验后立即在4XB-TV金相显微镜下观察其摩擦表面形貌。

3 实验结果与分析

3.1 熔覆层形貌

 $(WO_3 + B_2O_3 + C)$ 含量分别为8%,12%,16%,20%和24%的试样,在激光功率分别为1.4,1.6,1.8, 2.0和2.2 kW条件下,均能连续成形。图1(a)和(b)分别为Ni60+16%(WO_3 + B_2O_3 + C)和Ni60+20% (WO_3 + B_2O_3 + C)熔覆层的宏观形貌。(WO_3 + B_2O_3 + C)含量相同的各熔覆道表面形貌几乎不受激光功率 变化的影响,但宽度和厚度随着激光功率增大而分别略有增加和减小。这是因为随着入射激光功率的增加, 熔池温度升高,熔体流动性增大,熔池尺寸稍有增大,因而当熔体凝固后,熔覆道宽度稍有增大而厚度略有 减小。

图 2 为不同(WO₃+B₂O₃+C)含量的粉末在不同激光功率照射下形成熔覆层的平均硬度,在相同激光 功率下,当(WO₃+B₂O₃+C)含量从 8%增加到 16%时,熔覆层平均硬度增加;当(WO₃+B₂O₃+C)含量继





续增加到 20%,24%时,熔覆层硬度反而下降。分析认 为,当(WO₃+B₂O₃+C)含量从 8%增加到 16%时,熔覆 层中原位生成的 WB-CrB 颗粒增强相逐渐增多,因而熔 覆层硬度升高;但(WO₃+B₂O₃+C)含量过多(20%, 24%)时,再加上激光熔覆过程持续时间很短,容易造成 熔体中 WO₃,B₂O₃和C的反应不充分,从而产生氧化物 夹杂,使得熔覆层中的增强相含量相对降低,导致硬度下 降。在相同(WO₃+B₂O₃+C)含量下,熔覆层硬度随激 光功率增大先升后降,这是因为随着激光功率的增大,熔 池吸收更多的热量,传递给基材的热量也就越多,稀释度 增大,从而导致熔覆层硬度下降。综合形貌观察和硬度 测量,当(WO₃+B₂O₃+C)加入量为 16%,激光功率 2.0 kW时,熔覆层既有良好的形貌又有高的硬度。



图 2 不同激光功率照射下,各(WO₃+B₂O₃+C)含量熔 覆层的硬度分布 Fig. 2 Hardness distribution of coating containing

various content of ($WO_3 + B_2O_3 + C$) under different laser powers

3.2 显微组织

图 3(a),(b)和(c)分别为激光功率 2.0 kW,扫描速率 2 mm/s 条件下,Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+C) 熔覆层上部、中部和底部的 SEM 图像。熔覆层上部和中部的显微组织类似,均为细小非定向生长的树枝晶,且在枝晶间弥散分布大量的白色小颗粒相。熔覆层底部呈现快速定向凝固特征,涂层组织为逆热流方向 生长的树枝晶如图 3(c)所示。在涂层和基体间存在一厚度约 2 μ m 的白色亮带,表明其呈现冶金结合^[17]。图 4 为该试样的 XRD 图谱,主要由 WB,CrB,Cr₃C₂,FeB 和 γ (NiFe)固溶体等相组成。图 5 为图 3(b)中小 矩形的放大图像,主要包括了 3 种相:白色颗粒相、灰色条状相和深灰色相。

图 3 Ni60+16%(WO3+B2O3+C)熔覆层的SEM像。(a)上部;(b)中部;(c)底部

Fig. 3 SEM micrograph of upper (a), middle (b) and lower (c)zones in Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+C) coating 表 2为 EDS 成分分析结果,由于硼为轻质元素,EDS 对硼元素探测不敏感,故未列出硼的含量。由表 2看出,白色颗粒相(P1,P2)富含 Cr,还有较多的 W,Fe 和 Ni,结合 XRD 分析(图 4),应为 WB-CrB 复合相。 灰色条状相(P3)富含 C,Cr,可判断为 Cr₃C₂。WB,CrB 和 Cr₃C₂ 均为涂层的强化相,且 Cr 原子可部分地被 Fe 或 Ni 原子置换。深灰色相(P4)富含有大量的 Ni,Fe,而 Si,Cr 很少,结合 XRD 分析结果,应为 γ(NiFe) 固溶体,Cr 和 Si 固溶其中。γ(NiFe) 固溶体树枝晶构成熔覆层基体。

www. opticsjournal. net

www. opticsjournal. net

图 4 Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+C)熔覆层的 XRD 图谱 Fig. 4 XRD spectra of Ni60+16% (WO₃+B₂O₃+C) coating

Table2 Composition by EDS (atom fraction, $\%$)						
Spectrum	С	Si	Cr	Fe	Ni	W
P1			37.25	29.52	16.60	16.63
P2			36.83	28.13	17.60	17.44
P3	26.81		24.13	23.30	22.01	3.75
P4		6.63	3.84	24.45	65.08	

图 6 (a)白色颗粒相的 SEM 像(5000×); (b)~(d)W,Cr 和 B 元素的 EDS 面分布图 Fig. 6 (a) Enlarged SEM image of a white particle; (b)~(d) EDS area analyses about elements W, Cr and B, respectively

在激光熔覆过程中,Ni60+(WO₃+B₂O₃+C)混合粉末在高能密度的激光束辐照下熔化并形成熔池。 在熔池中,WO₃,Cr,B₂O₃与C发生反应而生成WB,CrB和Cr₃C₂。由于WB,CrB结构相似(均为CrB型), 晶格常数相近,有良好的化学相容性,因此凝固过程中WB,CrB相互依附生长形成WB-CrB颗粒复合相,首 先析出。图 6(a)为一放大 5000倍的白色颗粒相,图 6(b)~(d)为该颗粒相的面扫描元素分析。由图可知, W,Cr,B3种元素在颗粒内部分布均匀,表明其为WB-CrB复合相。当温度继续下降时,Cr₃C₂析出并生长 为条状相,剩余的合金熔液凝固成为 γ (NiFe)固溶体,形成熔覆层基体。由XRD分析可知熔覆层中还有少 量的 FeB形成,存在于 γ (NiFe)固溶体中。

由于 B₂O₃ 和石墨(C)粉末的密度较 Ni60 镍基合金粉末小得多,在熔池对流作用下,它们均有上浮的趋

势,且熔池中部和上部温度较底部高,更有利于合金元素的扩散和 WB-CrB 颗粒相的形成与长大,故熔覆层中上部有大量的 WB-CrB 颗粒生成,而底部几乎没有。

3.3 显微硬度

图 7 为在激光功率为 1.4,1.6,1.8,2.0 和 2.2 kW, 扫描速率 2 mm/s条件下,Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+ C)激光熔覆层横断面沿层深方向的硬度分布。其显微 硬度曲线均呈现阶梯分布,分别对应于熔覆层(CL)、过 渡区(BZ)、基体热影响区(HAZ)和基底。在激光功率为 2.0 kW时,熔覆层硬度在 HV_{0.3}1150~1550之间,平均 硬度为 HV_{0.3}1350,这是由于原位生成 WB-CrB 颗粒强 化的结果。在过渡区,由于颗粒增强相很少,且由于基材 对涂层的稀释作用,因此,熔覆层底部到界面之间的过渡

图 7 Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+C)熔覆层的显微 硬度分布曲线 Fig. 7 Microhardness distribution of Ni60+16% (WO₃+B₂O₃+C) coatings

区的硬度逐渐降低。在基体热影响区,从界面到基材内部区域,温度呈梯度分布,其硬度分布具备激光淬火的分布特征,随着距界面距离的增加,硬度逐渐从淬火硬度(HV_{0.3}400)逐渐降低到热轧 45 # 钢的原始硬度(约 HV_{0.3}200)。

3.4 摩擦实验

在载荷 300 N,持续时间 900 s,转速 322 r/min,大气环境干摩擦条件下,纯 Ni60 熔覆层和 Ni60+16% (WO₃+B₂O₃+C)熔覆层的摩损失重分别为 9.0 和 1.2 mg。与纯 Ni60 熔覆层相比,WB-CrB 颗粒增强镍基 熔覆层的摩损失重仅为纯 Ni60 熔覆层的 1/7,耐磨性明显提高。

图 8(a)和(b)分别为纯 Ni60 熔覆层和 WB-CrB 颗粒增强镍基熔覆层的摩擦表面形貌图,纯 Ni60 熔覆 层摩擦表面既有深的犁沟,又发生严重黏着,表面上布满块状磨屑脱落的痕迹和许多即将脱落的磨屑;而 WB-CrB 颗粒增强镍基熔覆层的摩擦表面相当平坦,无明显划痕和黏着痕迹,表明其具有优良的抵抗滑动摩 擦磨损能力。WB-CrB 颗粒增强镍基熔覆层中原位生成的 WB-CrB 增强相是其耐磨性得以大大提高的关键 因素。细小的 WB-CrB 颗粒很好地起着均匀载荷和减小摩擦力的作用,且 WB-CrB 颗粒具有很高的硬度, 使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,发生轻微的黏着磨损, 表现出优良的抗干滑动摩擦磨损能力,使得熔覆层的耐磨性大幅度提高。

图 8 Ni60 熔覆层(a)和 Ni60+16% ($WO_3 + B_2O_3 + C$) 熔覆层(b)的磨损表面形貌 Fig. 8 Wear and tear pattern of Ni60 (a) and Ni60+16%($WO_3 + B_2O_3 + C$) (b) coatings

4 结 论

在合适条件下,激光熔覆 Ni60+(WO₃+B₂O₃+C)合金粉末,可获得形貌良好的原位自生 WB-CrB 复合颗 粒增强镍基涂层。最佳工艺参数:(WO₃+B₂O₃+C)含量 16%,激光功率为 2.0 kW,离焦量为 50 mm,扫描速度 为 2 mm/s。Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+C)激光熔覆层底部组织为定向生长的 γ (NiFe)树枝晶,熔覆层中上部组 织为 WB-CrB 颗粒相和 Cr₃C₂ 条状相均匀分布于 γ (NiFe)树枝晶基体中。由于原位自生 WB-CrB 增强相与基 体具有良好的相容性,很好地起着颗粒强化作用,因而 Ni60+16%(WO₃+B₂O₃+C)熔覆层具有高的硬度 (HV0.31350)和良好的耐磨性,其摩损失重仅为纯 Ni60 熔覆层的 1/7。

参考文献

- 1 Deepak Raiput, Kathleen Lansford, Lino Costa et al.. Molybdenum-on-chromium dual coating on steel [J]. Surf. Coat. Technol., 2009, 203(9): 1281~1287
- 2 Jing Leizhu, Jihua Huang, Haitao Wang *et al.*. In-situ synthesis and microstructure of TiC-Fe36Ni composite coatings by reactive detonation-gun spraying [J]. *Mater. Lett.*, 2008,**62**(12-13): 2009~2012
- 3 Wei Lun, Chen Qinghua, Long Jinming *et al.*. Laser cladding in situ formed polyphase ceramic particle reinforced coating [J]. *Laser Technology*, 2002, **26**(4): 246~249

魏 仑,陈庆华,龙晋明 等.激光熔覆原位自生复相陶瓷颗粒增强涂层 [J].激光技术,2002,26(4):246~249

- 4 Danny P'ng, Pal Molian. *Q*-switch Nd: YAG laser welding of AISI 304 stainless steel foils [J]. *Mat. Sci. Eng. A*, 2008, **486**(1-2): 680~685
- 5 C. P. Paul, A. Khajepour. Automated laser fabrication of cemented carbide components [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2008, **40**(5): 735~741
- 6 Xu Bin, Lou Baiyang, Bai Wangjin *et al.*. Synthesis of SiC/Ni composite coatings by laser cladding and property of erosion resistance [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 147~150
- 徐 斌,楼白杨,白万金等.激光熔覆制备 SiC/Ni 基复合涂层及其耐冲蚀性能 [J]. 中国激光, 2008, 35(1): 147~150
- 7 A. Basu, J. Chakraborty, S. M. Shariff *et al.*. Laser surface hardening of austempered (bainitic) ball bearing steel [J]. Scripta Mater., 2007,56(10): 887~890
- 8 A Roy Choudhury, Tamer Ezz, Lin Li. Synthesis of hard nano-structured metal matrix composite boride coatings using combined laser and sol-gel technology [J]. Mat. Sci. Eng. A, 2007, 445-446: 193~202
- 9 Chao MingJu, Wang Wenli, Liang Erjun et al.. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(10): 1918~1922
- 10 I. Manna, J. Dutta Majumdar, B. Ramesh Chandra *et al.*. Laser surface cladding of Fe-B-C, Fe-B-Si and Fe-BC-Si-Al-C on plain carbon steel [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **201**(1-2): 434~440
- 11 Liu Ran, Xue Xiangxin, Jiang Tao *et al.*. The current situation and development of boron and borid [J]. *Materials Review*, 2006, **20**(6): 1~4
- 刘 然,薛向欣,姜 涛等.硼及其硼化物的应用现状与研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20(6): 1~4
- 12 Bao shuai Du, Zengda Zou, Xinhong Wang *et al.*. Laser cladding of in situ TiB₂/Fe composite coating on steel [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008,**254**(20): 6489~6494
- 13 H. Erdem Camurlu, Filippo Maglia. Self-propagating high-temperature synthesis of ZrB₂ or TiB₂ reinforced Ni-Al composite powder [J]. J. Alloy. Compd., 2009,478(1-2): 721~725
- 14 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
- 15 ChaoMingju, Zhang Xianhu, Yang Ning *et al.*. In-situ synthesized VC-VB-B₄C complex particulates reinforced Ni-based composite coating by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1723~1729
- 晁明举,张献虎,杨 宁等. 原位生成 VC-VB-B₄C 复合颗粒增强镍基激光熔覆层 [J]. 中国激光, 2008, 35(11):
 1723~1729
- 16 Le Zhiqiang, Bo Shengmin, Wang Guangjian. Handbook of Fine Inorganic Compounds [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2001. 766~767

乐志强,薄胜民,王光建.无机精细化学品手册 [M].北京:化学工业出版社,2001.766~767

17 Sen Yang, Na Chen, Wenjin Liu, *et al.*. Fabrication of nickel composite coatings reinforced with TiC particles by laser cladding [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **183**(2-3): 254~260