

60 % wt WC 镍基涂层组织及耐磨性研究

崔 静¹, 李洪威², 杨广峰¹

(1. 中国民航大学航空工程学院, 天津 300300;
2. 中国民航大学交通科学与工程学院, 天津 300300)

摘要:为提高 AF1410 钢的耐磨性,通过激光熔覆技术在其表面制备了 WC 含量为 60 % 的 NiCrBSi 涂层,利用扫描电镜, X 射线衍射, 摩擦磨损, 硬度等实验评价涂层的微观组织, 硬度和耐磨性。结果表明:涂层内的典型物相是 WC, W₂C 等含钨碳化物树枝晶以及树枝晶间隙内颗粒状分布的 γ -(Ni, Fe) 固溶体和 M₂₃C₆, M₇C₃ 等碳化物。涂层硬度和耐磨性得到有效增强, 其最小平均磨损率达到 $8.78 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相对基体减少了近 60 倍。

关键词:激光熔覆; NiCrBSi-WC 涂层; 显微组织; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TN247; TG115.28 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-5078.2023.11.009

Study on microstructure and wear resistance of 60 % wt WC nickel-based coating

CUI Jing¹, LI Hong-wei², YANG Guang-feng¹

(1. School of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;
2. School of Transportation Science and Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

Abstract: In order to improve the wear resistance of AF1410 steel, a NiCrBSi coating with 60 % WC is prepared on its surface by laser cladding. The microstructure, hardness and wear resistance of the coating are evaluated by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, friction and wear tests and hardness tests. The results show that the typical phases within the coating are tungsten carbide dendrites such as WC and W₂C, as well as particles distributed in the dendrite gap γ -(Ni, Fe) solid solution and M₂₃C₆, M₇C₃ and other carbides. The hardness and wear resistance of the coating are effectively improved, and its minimum average wear rate reaches 8.78×10^{-8} , which is nearly 60 times less than that of the substrate.

Keywords: laser cladding; NiCrBSi-WC coating; microstructure; hardness; wear resistance

1 引言

AF1410 是一种损伤容限超高强度马氏体钢,是飞机起落架的重要钢材之一,也适用于飞机上的承力梁、连接件和平尾大轴等结构^[1-2],其使用过程中承受严重的摩擦磨损,因此有必要探索改进涂层技术以提升该种钢材对应关键零件表面的耐磨性能。

激光熔覆技术生产的涂层具有稀释率低、热影响区窄、晶粒细小等优点^[4]。镍基碳化钨涂层由于引入高硬度的陶瓷相 WC 兼具优良的耐磨性和耐蚀性, Ma Qunshuang 等人^[5]采用宽带激光熔覆技术制备 WC 颗粒增强的 Ni60 复合涂层,发现一种由内陶瓷颗粒和细小层状共晶组成的有芯共晶结构。内部

基金项目:国家自然科学基金面上项目(No. 52076212);中央高校基本科研业务费项目(No. ZXH2012D011);天津市研究生科研创新项目(No. 2021YJSS123);中国民航大学研究生科研创新项目(No. 2021YJS051)资助。

作者简介:崔 静(1982-),女,博士,副教授,主要研究方向为激光增材与表面改性技术。E-mail:820792738@qq.com

收稿日期:2022-11-18

陶瓷为 W_2B_5 硼化物,层状共晶为 $(Cr, W)_{23}C_6$ 和 $\gamma-(Ni, Fe)$ 的混合物。对于涂层的力学性能,由于 WC 颗粒的高硬度和二次碳化物的生成,复合涂层的硬度一般高于基材,在摩擦磨损实验中表现出更低的摩擦系数和磨损率从而增强涂层的耐磨性。Xingchen Yan 等人^[6]在 PH 13-8 Mo 钢表面制备了 20% WC 含量的 NiCrBSi 涂层,测得其最低平均磨损系数为 0.28,最低磨损率为 $3.92 \pm 0.72 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(N \cdot m)$,然而采用激光熔覆在 AF1410 钢表面制备镍基增强涂层的防护应用却相对较少。

表 1 粉末化学成分(wt. %)

Tab.1 Chemical composition of the powder(wt. %)

Element	W	WC 60 %				NiCrBSi 40 %		
		C	Ni	Cr	Si	B	Fe	C
52052	Bal	3.8	Bal	6.8 ~ 8.3	3.1 ~ 3.9	1.4 ~ 1.9	<0.3	0.1 ~ 0.4

2.2 实验设计

AF1410 基体用砂纸打磨,酒精清洗后预热至 150 °C 开始熔覆;激光制造过程使用连续模式光纤激光器、六轴工业机器人和同轴送粉移动式激光熔覆系统(MobilMRO-2)进行,加工工艺参数设定为:保护气体(氮气)流量 7/15 L/min,光斑直径 3.5 mm,搭接率 40%。加工完毕后放入保温箱缓慢冷却。涂层加工参数包括激光功率和扫描速度如表 2 所示。激光熔覆工艺示意图^[4]如图 1(a),所选粉末如图 1(b)所示。

表 2 激光加工参数

Tab.2 Laser processing parameters

Sample	Power/W	Scanning speed/ (mm · s ⁻¹)	Line energy/ (J · mm ⁻¹)
1#	2800	10	280.00
2#		12	233.33
3#		14	200.00
4#		16	175.00

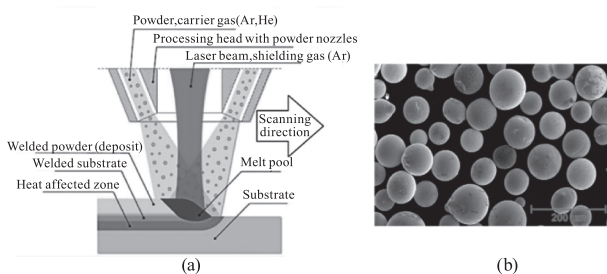


图 1 同轴送粉激光熔覆过程及 52052 粉末

Fig.1 Coaxial powder feeding laser cladding process and 52052 powder

本实验选取 WC 含量为 60% 的 NiCrBSi 粉末,采用激光熔覆技术在 AF1410 钢表面变扫描速度制备镍基 WC 涂层,主要讨论了该含量 WC 下涂层内显微组织,硬度及耐磨性,希望对激光熔覆技术在 AF1410 钢表面强化领域的应用提供进一步理论支撑。

2 材料及实验设计

2.1 实验材料

采用半圆形直径 55 mm,厚 9 mm 的 AF1410 钢基材和商用牌号为 52052 的 NiCrBSi-WC 粉末(ASTM B214),粉末的化学成分见表 1。

2.3 性能测试及组织观察

试样横截面抛光后利用金相刻蚀剂($HNO_3:HCl:HF=1:1:1$)蚀刻,使用超声波清洗机(CS-602)清洗样本以避免污染。利用扫描电子显微镜(SEM Hitachi S-3400N)及配套能谱仪(Energy Dispersive Spectrometer,EDS)观察微观结构并检测元素种类及含量。使用显微硬度仪(HVS-1000)沿涂层横截面从顶部向下至基体间隔 150 μm 打点测量显微硬度,载荷 0.1 gf,重复测量三次取平均值。对摩擦学测试所用试件打磨至抛光,以 Si_3N_4 (1400HV) 作为对磨球,在用酒精清洗冷风吹干后使用 MPX-3G 销盘摩擦磨损试验机分别依次测试 AF1410 钢基材、经激光加工涂层试件的摩擦系数曲线。测试参数:载荷 50 N,摩擦半径 1.5 mm,转速 600 r/min,测试时间 60 min,环境温度 8 ~ 16 °C。测试完毕后采用配套探针式磨痕测量仪测量对应磨损体积。

3 分析与讨论

3.1 XRD 物相分析

图 2 为熔覆层组织的 X 射线衍射图,可知熔覆层主要的物相为 WC、 W_2C (亚稳态相)等碳化物及 $\gamma-(Ni, Fe)$ 固溶体,此外还有少量 $M_{23}C_6$ 和 M_3C_7 碳化物。普通激光熔覆的熔池中的典型温度约为 1800 ~ 2300 °C,熔池内硬质相的溶解与析出反应式如(1)~(6)。热力学条件下的吉布斯自由能判据表明^[7],WC 的标准吉布斯自由能变化在 2000 K 时

约为 -33 kJ/mol, 原位生成 W_2C 的倾向大于生成 WC。吉布斯自由能变化为负, 表明反应是自发的, 理论上可能出现 WC 与 W_2C 共存的状态, 这与检测结果相符。各参数下衍射峰形态高度相似, 可见扫描速度不影响生成物相。由 W - C 二元相图可知, W 和 C 在 Ni 溶液中溶解度有限^[8], 当温度从 2300 °C 开始下降, 一定含量的 W 和 C 首先会从 Ni 溶液中析出, 从而原位生成亚稳态 $\beta W_2C/\alpha WC$ 。

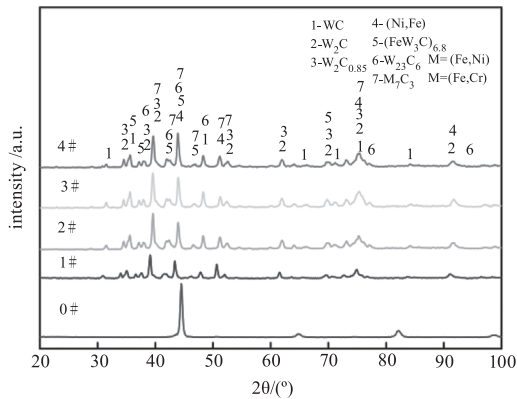
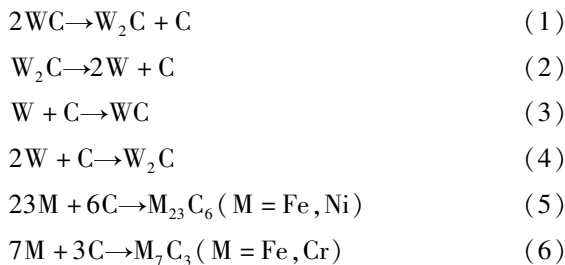


图2 涂层 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD diffraction pattern of coating



3.2 显微组织

各试件显微组织形态相似, 以 2# 涂层为例, 图 3 给出了该涂层典型显微组织照片, 涂层底部主要为鱼骨状共晶组织和内部含暗黑色颗粒的蜂窝状组织。向上观察如图 3(c), 涂层的基本微观组织以树枝晶与暗黑色颗粒为主, 枝晶区占据整个涂层的大部分, 主要组成为密集的胞状或等轴树枝晶。在涂层的表面枝晶形态变为条状矩形(图 3(c))并在 WC 颗粒周围沿边缘呈放射状外延生长。

3.3 EDS 元素检测

涂层中部等轴/胞状枝晶区某位置局部点扫元素检测结果如图 4。可知点 1 几乎全部由 C 元素组成, 点 3 和点 4 含量最多的元素均为 W, C, 虽然在电子显微镜下呈现出两种不同的物相(块状和枝晶状), 但它们的各元素组成和占比十分相似。点 2 和点 5 分别对应类似暗黑色颗粒状和蜂窝壁状的两

种物相, 它们所含的主要元素均为 Ni, Fe, C, 点 2 暗黑色颗粒状物相比点 5 Ni 元素更多而 C 元素更少。Cr 元素主要存在于块状碳化物, 枝晶和蜂窝壁状物相中(点 3, 点 4, 点 5), 其中 Cr 元素在块状碳化物中的含量最高, 已经接近合金的名义成分。

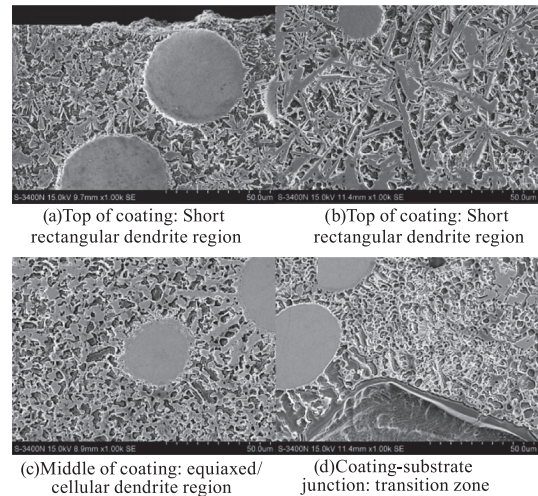


图3 2#试件涂层横截面各个部位显微组织

Fig. 3 Microstructure of coating cross section of 2# test piece

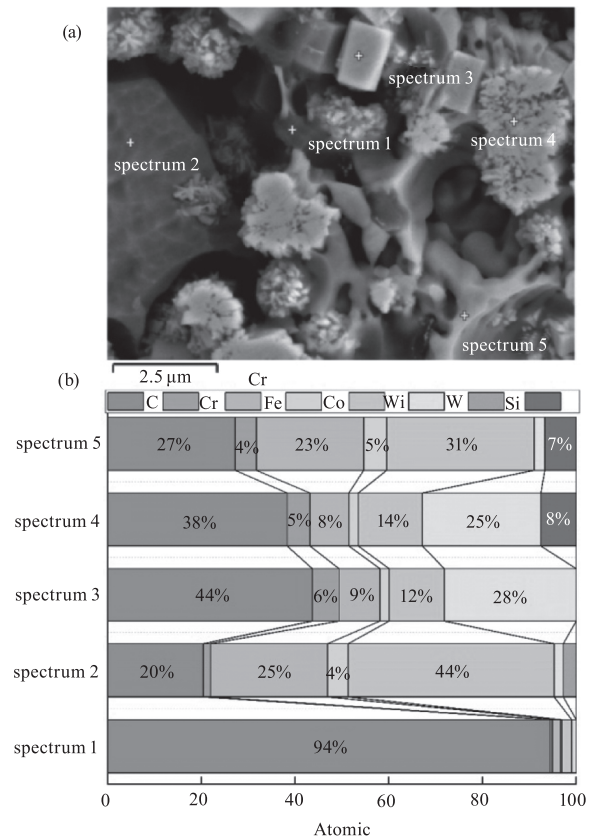


图4 涂层中部枝晶区局部点元素检测结果

Fig. 4 Inspection results of local point elements in dendrite zone in the middle of the coating

结合 XRD 分析结果可知, 涂层主要的物相为二次生成的 W_2C 枝晶、WC 矩形条状枝晶, $\gamma - (Ni, Fe)$

固溶体颗粒及各种具有不规则形态的 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 型碳化物。WC 的在高温下产生热损伤,其边界遭到侵蚀,靠外的部分溶解为游离的 W 和 C 原子,然后随浓度梯度不同析出碳化物枝晶。Ni, Fe 的原子半径接近有较好的冶金相容性,在凝固的过程中优先形成以 Ni 元素为主体的 γ -(Ni, Fe) 奥氏体并不断从熔融状态的熔池中吸收 Ni 原子长大,并呈暗黑色颗粒状形态。剩余的 Ni, Fe, Cr 和部分 C 原子则沿形成的 γ -(Ni, Fe) 晶粒边析出 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 。

根据经典的快速凝固理论^[9],涂层的微观特征主要由温度梯度与凝固速率的比值 G/R 决定。涂层-基底交界处 G/R 较大,形成平面晶冶金结合带,向上温度梯度逐渐减少,凝固速率逐渐加快, G/R 值减小,涂层内组织呈树枝晶生长。考虑到空气的导热系数低于金属基底,在涂层顶部略靠下的位置生成的含 W 碳化物颗粒尖端有足够时间形核长大成具有大宽高比的矩形条状枝晶。沿涂层顶部向下,熔池中随温度梯度逐渐减小,由于更快的冷却速度导致的成分过冷,更多形成了尺寸较小的树枝晶/胞状树枝晶。

由于残余 WC 颗粒的热传导能力远高于 NiCrB-Si,残余 WC 颗粒为非均匀异质形核提供了形核点, W 原子和 C 原子依附 WC 颗粒周围更容易形核从而沿半径方向向外辐射状析出,使得 WC 颗粒呈锯齿状或花瓣状。WC 属于不等轴晶系,在液相凝固过程中 WC 的通过溶解-析出机理长大时具有方向性,因此凝固后 WC 颗粒尺寸较大且呈现矩形状的棱角^[10]。

3.4 硬度

沿涂层深度方向平均硬度分布情况如图 5 所示(避开 WC 颗粒),可知显然涂层硬度高于基体,与基体相比,涂层的硬度平均提高了约 46%,其硬度强化机制主要包括首先析出的含 W 碳化物如 $WC/W_2C/WC_{0.85}$ 等诱导的晶粒细化,以及溶解的 W、Cr 等大原子固溶在 γ -(Ni, Fe) 引起晶格畸变产生的固溶强化;晶界析出的 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 等硬质相碳化物也对硬度的提升做出了贡献^[11]。涂层表面硬度较高,过度区靠近基底处硬度开始快速下降,这很可能与 AF1410 钢中的 Fe 元素混入从而降低了含 W 碳化物的比例有关,在低扫描速度的情况下(1#和 2#),硬度下降区间较窄,而 3#和 4#件硬度在距离基底 250 μ m 左右就开始下降,这意味着高扫描速度 Fe

稀释的程度较大,不利于涂层整体硬度的提升。

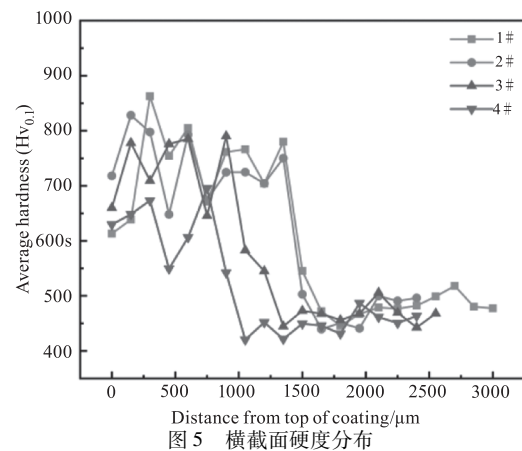


图 5 横截面硬度分布

Fig. 5 Cross section hardness distribution

3.5 摩擦学性能

图 6(a) 给出了摩擦磨损实验的宏观示意图,图 6(c) 为测试的摩擦系数结果。摩擦系数是表征材料耐磨性能的关键特征之一,主要和材料表面粗糙度有关^[12]。纵观摩擦系数曲线,基体在 1500 转以后进入稳定磨损阶段,而涂层的摩擦系数曲线的“振幅”远大于基体,并且总体上来看仍然不断的起伏,这是涂层表面残余 WC 颗粒的分布不均导致的。对磨球旋转一周,凸出的 WC 颗粒与对磨球激烈的碰撞导致接触面的摩擦系数较大,离开 WC 颗粒后摩擦系数瞬间减小。如图 6(b) 当破碎的 WC 颗粒和硬质相磨屑粘连到磨痕上发生加工硬化后,摩擦系数波动减小,直至硬质层和 WC 颗粒脆化脱落,新的 WC 颗粒暴漏出来,进入下一个循环周期。尽管每一个阶段持续时间不同, NiCrBSi-WC 涂层的摩擦系数曲线整体均呈波动较大—较平稳—波动较大的阶段周期循环(图 6(c))。

磨损率的计算公式如式(7)^[13],图 6(d) 给出了基体和各涂层平均摩擦系数和磨损率。可知,在当前激光器参数下,涂层的平均摩擦系数处于在 0.45~0.5 之间且小于基体,高于 Xingchen Yan 等人制备 20% WC 含量 NiCrBSi 涂层的最低平均摩擦系数。随扫描速度改变平均摩擦系数略微增加,磨损率先增大后减小。NiCrBSi-WC 涂层的耐磨性相对于 AF410 钢基体得到了极大增强,每个涂层的磨损率平均较基体减少 30 倍,达到 $2.02 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,功率 2800 W, 10 mm/s 参数下涂层的平均磨损率较基体减少近 60 倍达到 8.78×10^{-8} 的量级,约为 20% WC 含量 NiCrBSi 涂层最低磨损率的 44 倍。

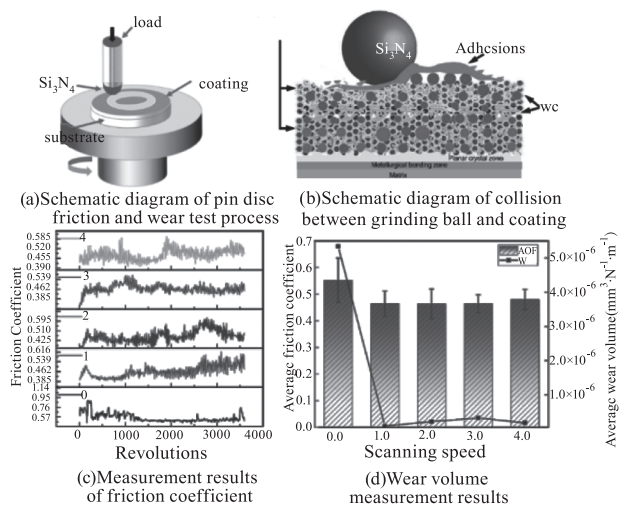


图6 摩擦学实验结果

Fig. 6 Results of tribology experiment

$$W = \frac{V}{N \times L} \quad (7)$$

式中, V 为平均磨损体积 (mm^3); N 为施加载荷 (N); L 为磨痕长度。

4 结论

本文在 AF1410 钢表面激光熔覆 WC 含量 60% NiCrBSi 涂层, 分析其显微组织, 硬度和耐磨性。得到以下结论:

(1) 镍基涂层物相主要以呈现为树枝晶形态的 WC、 W_2C 、 $WC_{0.85}$ 等含钨碳化物以及在树枝晶间隙呈现为暗黑色颗粒的 $\gamma - (\text{Ni}, \text{Fe})$ 为主, 夹杂有少量 $M_{23}C_6$ 、 M_7C_3 。

(2) 涂层的硬度和耐磨性得到了极大增强, 摩擦系数有所降低, 最优平均磨损率相对基体减少了近 60 倍达到 $8.78 \times 10^{-8} \text{mm}^3 / (N \cdot \text{m})$ 。

参考文献:

[1] Li Jiang, Li Bo, Jiao Yao, et al. Research on surface protection process of AF1410 ultra-high strength steels [J]. New Technology New Processes, 2020, (8): 23-26. (in Chinese) 李江, 李博, 焦遥, 等. AF1410 超高强度钢表面防护工艺研究 [J]. 新技术新工艺, 2020, (8): 23-26.

[2] Zhang K, Dong W, Lu S. Transformation plasticity of AF1410 steel and its influences on the welding residual stress and distortion; experimental and numerical study [J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 821: 141628.

[3] Quispitupa A, Shafiq B, Suarez O M, et al. Corrosion fatigue of high-strength aircraft structural alloys [J]. Journal of Aircraft, 2006, 43(3): 787-792.

[4] Zhu L, Xue P, Lan Q, et al. Recent research and development status of laser cladding: a review [J]. Optics & Laser Technology, 2021, 138: 106915.

[5] Ma Q, Li Y, Wang J, et al. Microstructure evolution and growth control of ceramic particles in wide-band laser clad Ni60/WC composite coatings [J]. Materials & Design, 2016, 92(Feb.): 897-905.

[6] Yan X, Chang C, Deng Z, et al. Microstructure, interface characteristics and tribological properties of laser clad NiCrBSi-WC coatings on PH 13-8 Mo steel [J]. Tribology International, 2021, 157: 106873.

[7] Shu D, Li Z, Zhang K, et al. In situ synthesized high volume fraction WC reinforced Ni-based coating by laser cladding [J]. Materials Letters, 2017, 195: 178-181.

[8] Shu D. Study on in-situ synthesized mechanism and property of tungsten carbide reinforced Ni-based coating by laser cladding [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017. (in Chinese) 疏达. 激光熔覆碳化钨增强镍基涂层的原位合成机制及性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2017.

[9] Tiller W A, Jackson K A, Rutter J W, et al. The redistribution of solute atoms during the solidification of metals [J]. Acta Metallurgica, 1953, 1(4): 428-437.

[10] Yu Jinchuan, Luo Binghui, Bo Zhenhai, et al. Microstructure and properties of cemented carbides prepared with iron and nickel for substituting cobalt [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2015, 20(6): 844-851. (in Chinese) 余金川, 罗兵辉, 柏振海, 等. 铁镍替代钴硬质合金的微观结构与性能 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2015, 20(6): 844-851.

[11] Cheng Gailan, Feng Jinguang, Chen Zhengxue, et al. Red hardness of laser clad CoMoN/WC composite coating on W18Cr4V high speed steel [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2020, 40(5): 432-436. (in Chinese) 程改兰, 冯金广, 陈正学. 刀具用 W18Cr4V 钢表面激光熔覆 CoMoN/WC 涂层组织与红硬性分析 [J]. 真空科学与技术学报, 2020, 40(5): 432-436.

[12] Ding Yaru, Chen Furong. Effect of A-UIT on the friction and wear properties of 7075 aluminum alloy laser welded joint [J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 235-243. (in Chinese) 丁亚茹, 陈芙蓉. A-UIT 复合处理对 7075 铝合金激光焊接头摩擦磨损性能的影响 [J]. 表面技术, 2021, 50(4): 235-243.

[13] Wang T, Wen B, Kan Z, et al. Wear behavior of different materials applied on horizontal mixer blades used in the processing of total mixed rations [J]. Transactions of the ASABE, 2019, 62(6): 1743-1753.