

钢表面颗粒增强熔覆层的组织和性能*

叶 诚 杜晓东 杨皓宇

(合肥工业大学材料科学与工程学院 合肥 230009)

摘要 采用预置法在 45 号钢表面制备 WC 颗粒增强熔覆层,研究了熔覆层的组织和性能,并与淬火态 Cr12MoV(59HRC)的耐磨性能进行比较,分析磨损机理并讨论 WC 颗粒的磨损现象。结果表明:熔覆层与基材之间结合良好并形成界面反应层;熔覆层组织分布均匀,表面弥散分布着大量 WC 颗粒;熔覆层的平均硬度比基材的高,耐磨性是基材 45 号钢的 18 倍,是淬火态 Cr12MoV 的 2 倍;在磨损实验中熔覆层的增强颗粒 WC 出现罕见的表面磨平和脆性脱落现象。

关键词 金属材料, 颗粒增强, 熔覆层, 组织, 界面反应, 耐磨性能

分类号 TG174.442

文章编号 1005-3093(2012)01-0055-06

Analysis of Microstructure and Properties of Particles Reinforced Cladding Layer on the Steel Surface

YE Cheng DU Xiaodong** YANG Haoyu

(School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

* Supported by National Key Basic Research and Development Program of China No.2011CB013402, the Innovation Foundation of Science and Technology No.09C26213404170, and the Key Project for Natural Science of Anhui Education Department No.KJ2009A094.

Manuscript received September 22, 2011; in revised form November 15, 2011.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (0551)2904702, E-mail:hfutdxd@126.com

ABSTRACT The WC reinforced cladding layer was prepared on the surface of 45 steel argon-arc cladding. The microstructure and properties of cladding layer were investigated. The wear mechanism of cladding layer and the appearance of WC reinforced particles in wear process were analyzed. The results show that the cladding layer is metallurgical bond with substrate and its structure disperses homogeneitely. There are lots of dispersing-distributed WC particles on the surface. And there is an interface reaction between WC particles and matrix. The average microhardness of the cladding layer is higher than that of substrate. The wear resistance of the cladding layer is 18 times higher than that of 45 matrix steel and is double that of the quenched Cr12MoV steel. The surface of the reinforced particles were polished rarely and spalled in wear process.

KEY WORDS metallic materials, particle reinforce, cladding layer, microstructure, interface reaction, wear resistance

金属基复合陶瓷材料具有陶瓷的高硬度、高耐磨等特性以及金属母材的高韧性、高延展性^[1-3]。在碳钢表面制作一层金属陶瓷,制成表层复合材料,可提高其在某些特殊条件下的使用寿命^[4,5]。应用等离子喷涂和激光熔覆等高能束熔覆技术可提高零件表面的耐磨性,但这些设备费用高,操作维护复杂^[6,7]。

钨极氩弧熔覆技术适用于表面熔覆和合金化处理,且具有能量适中、操作简单、成本低廉和结合牢固等优点^[8]。SiC、WC、TiC 的硬度、熔点高,可用作熔覆材料^[9-11],其中 WC 与 Fe 金属有良好的润湿性。本文采用氩弧熔覆技术将 WC 颗粒熔覆在 45 钢表面形成增强熔覆层,研究其组织和性能。

1 实验方法

1.1 熔覆层的制备

实验用基体材料为 45 号钢,试样尺寸为 50 mm×30 mm×8 mm。为了控制熔覆层厚度,用线切割机在基材试样表面切出宽 26 mm、深 0.5 mm 的沟槽。试验前用砂纸打磨试样,使其出现光亮金属光泽,用

* 国家九七三计划 2011CB013402、科技部创新基金 09C26213404170 和安徽省教育厅自然科学重点科研 KJ2009A094 资助项目。

2011 年 9 月 22 日收到初稿;2011 年 11 月 15 日收到修改稿。

本文联系人:杜晓东

丙酮清洗干净后待用。

熔覆材料为纯度 99.5% 的近球形 WC(5–10 μm) 粉末和少量自制有机粘合剂。

使用有机粘合剂将 WC 粉调成糊状预涂在基材的凹槽里, 压实使涂覆厚度为 0.5 mm。将涂覆后的试样阴干 24 h 后放入 30 $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱内干燥 2 h。实验中使用钨极氩弧焊机作为能量源, 将基材 45 号钢熔化形成熔池 (熔池温度大约 3000 $^{\circ}\text{C}$), 熔池被氩气包围, 在加热、反应过程中与空气隔离, 避免了合金元素的氧化和烧损。采用直流正接方法进行搭接烧熔, 道次重叠率为 40%–50%。将熔覆完成后的试样用石棉包裹, 放入保温炉随炉冷却。通过正交试验选取制备参数: 熔覆电流 70 A, 电压 20 V, 熔覆速度 135 mm/min, 保护气体流量 10 L/min。

1.2 熔覆层的组织观察和性能测试

用 MM6 大型金相显微镜观察熔覆层界面结合状况; 用 D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD) 结合能谱分析鉴定熔覆层的物相; 用 MH3 型显微硬度计测量熔覆层硬度及熔覆层与基材结合区附近硬度梯度, 载荷为 100 g, 加载时间为 10 s; 使用 MM-200 型磨损试验机, 采用室温环-块干滑动摩擦磨损方式进行磨损试验, 试样尺寸为 8 mm \times 8 mm \times 30 mm。对磨环为淬火态 GCr15 钢, 表面硬度 62–64HRC, 表面粗糙度 $\leq 0.2 \mu\text{m}$ 。摩擦磨损试验时间 60 min, 载荷为 30 kg, 运动线速度为 0.418m/s。用 JSM-6490LV 型 SEM 观察试样摩擦磨损表面形貌。使用精度为 0.1 mm 的读数显微镜测量试样上的磨痕宽度 b , 取 3 次测量数据的平均值。磨损体积量 (mm^3) 为

$$\Delta V = B[r^2 \arcsin(b/2r) - (b/2)\sqrt{r^2 - (b/2)^2}]$$

其中 B 为试样的宽度 (8 mm), b 为磨痕宽度 (mm), r 为对磨环的半径 (20 mm)。

2 结果与分析

2.1 试样熔覆层的显微组织

WC 颗粒形貌如图 1 所示, 熔覆试样的表面形貌如图 2 所示。

图 3 给出了氩弧熔覆 WC 增强复合涂层的截面和表面的显微组织。可以看出, 熔覆层组织呈现垂直于结合界面逆热扩散方向生长的特点, 具有典型的定向凝固特征, 熔覆层底部的枝晶有明显的向基材伸展特征 (图 3a)。过渡区无明显气孔和裂纹等缺陷, 涂层和基材的结合为良好的冶金结合。还可以看出, 熔覆层中有大量弥散分布的不规则白色颗粒存在, 有些颗粒呈团聚分布, 还存在一些灰色枝晶结成的网络状组织 (图 3b)。根据表 1 中的熔覆层表面微区能谱分析结果 (由于 C 原子序数低于 10, 测得结果不具有参

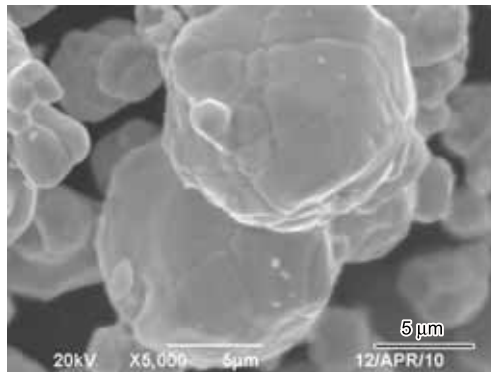


图 1 WC 颗粒初始形貌
Fig.1 Morphology of WC particles

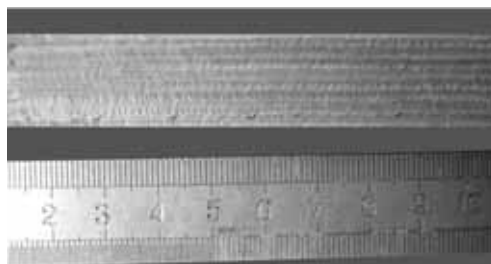


图 2 熔覆试样表面宏观形貌
Fig.2 Macrotophology of the cladding surface

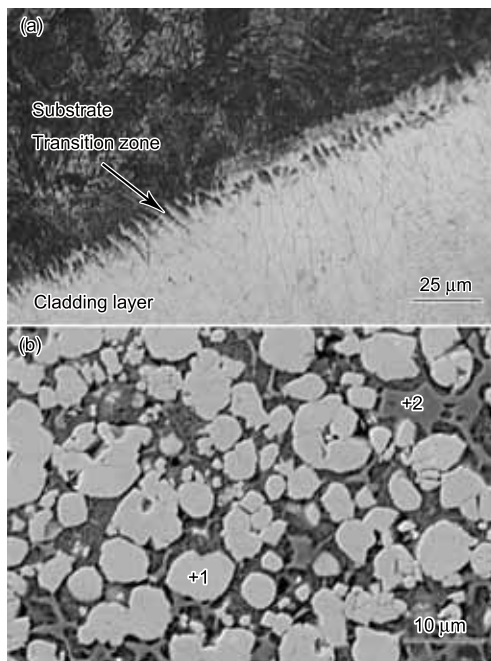


图 3 熔覆层截面和近表面的显微组织
Fig.3 Microstructure of cladding layer, (a) cross-section of cladding layer; (b) near-face of cladding layer

考价值, 故表 1 中没有列出) 和 XRD (图 4) 可判断, 白色不规则颗粒为 WC 颗粒, 灰色网络状组织主要

表 1 图 3 中各点的 EDS 分析

Table 1 EDS analysis of marked point in Fig.3

Test area	Atom fraction/%	
	W	Fe
1	100	—
2	44.12	55.88

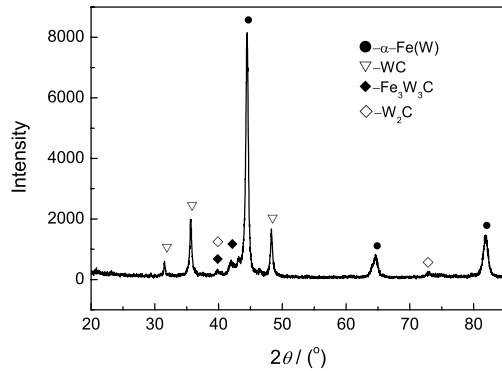


图 4 试样熔覆层 X 射线衍射图

Fig.4 XRD spectrum of cladding layer

为 Fe-W-C 三元化合物, 复合涂层的主要组成相为 WC、Fe(W) 固溶体、 Fe_3W_3C 三元化合物, 还有少量的 W_2C 存在。在氩弧熔覆过程中部分 WC 分解, 熔池处于非平衡状态, 成分不均匀, 且熔池高温停留时间短, 对流不充分, 而 W 原子扩散能力弱, 熔池中许

多地方 W 原子富集, 在富 W 贫 C 的区域重新结晶出 W_2C 相。

2.2 WC 颗粒的界面反应

从图 5 给出的 WC 颗粒界面反应区的元素线扫描图谱可以看出, WC 颗粒边缘发生了明显的溶解, 并在 WC 颗粒周围产生大约 $6.6 \mu m$ 厚过渡层, 并且颗粒边缘明显被“圆化”。界面反应过渡层主要有 W、Fe、C 三种元素, 且三者可反应生成金属间化合物, W、Fe、C 元素在整个界面反应层内浓度分布有所变化, 且局部形成小台阶分布。W 和 Fe 的含量与 WC 颗粒及周边熔覆层明显不同, 但变化梯度较为平缓。

界面反应层的形成是通过界面反应形成一定量的金属间化合物完成的。根据颗粒界面状态, 可将界面反应层处的金属间化合物层形成长大过程简化分为四个阶段: (1) 溶解与扩散阶段。氩弧加热使 WC 颗粒边缘发生局部熔化形成液态层, 但是 W 原子比重大、扩散激活能很高, 扩散能力远不如 C 原子, 且熔池在高温下停留时间短, 熔体没有均匀混合。因此, 在 WC 颗粒周围存在着大量高浓度 W 原子区, C 原子则因扩散能力强而不易富集; 另外, Fe 向液态 WC 薄层的扩散较少, 在 W 原子的富集区, W 原子的浓度远大于 C 原子和 Fe 原子的浓度。(2) 金属间化合物的形核阶段。WC 颗粒周围的成分和温度分布十分

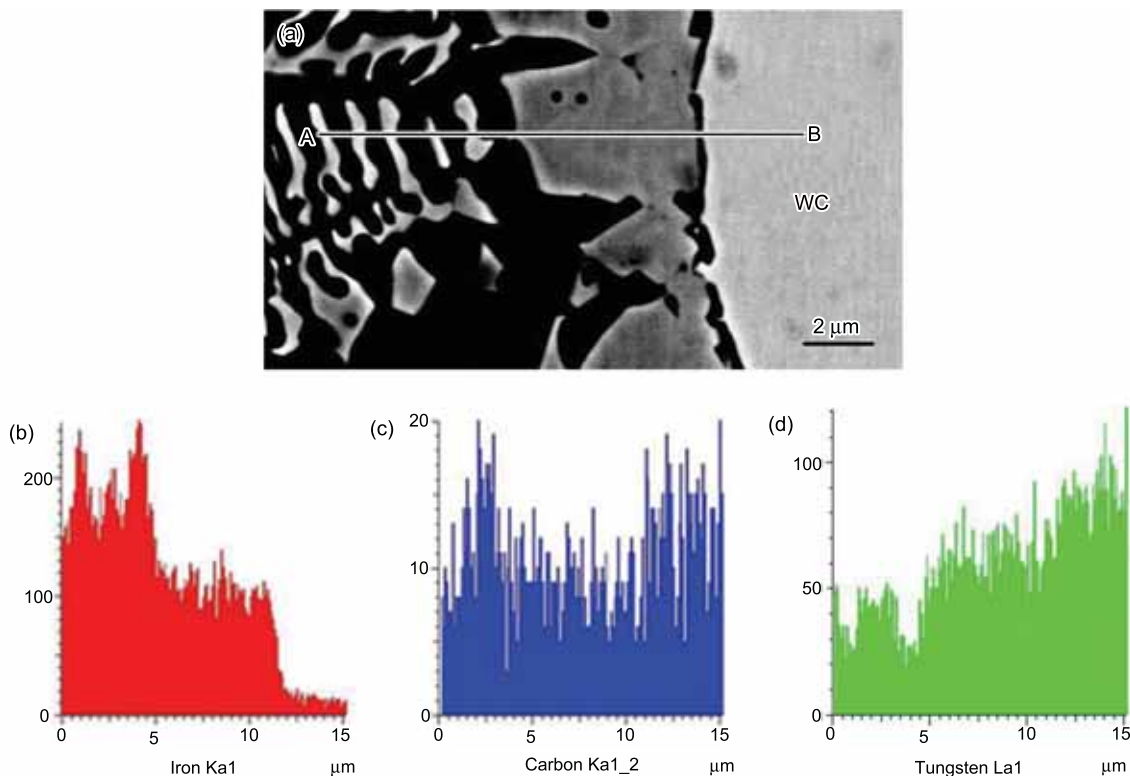


图 5 WC 颗粒界面反应区 (BSD) 及相应元素线扫描结果

Fig.5 Interface reaction area of WC particles (a) and line scan result of corresponding elements (b-d)

均匀,当满足成分起伏和能量起伏时,未熔或未全熔的 WC 颗粒在熔池的凝固过程中作为非均匀形核的优先结晶核心,界面产物依附其形核并逐渐进入长大阶段。(3) 金属基化合物长大阶段。与熔池中的熔体相比,WC 颗粒周围区域的温度较低,在形核初期,过冷区域小,碳化物以胞状晶形式长大;受温度梯度、浓度梯度共同作用的影响,生长方向与热流方向平行且相反,因此这些大大小小的晶粒沿着颗粒周围呈放射状向基体方向生长,形成齿状碳化物,最终在 WC 颗粒周围形成界面反应层。(4) 固相扩散阶段。随着温度的迅速降低,熔体金属逐渐凝固,元素的扩散减弱,少量的 Fe 继续向界面层扩散,进一步改变界面产物 ($Fe_xW_yC_z$) 的成分。

碳化钨的界面反应产生三方面的影响:第一,降低颗粒的粒度完整性和在复合层中的体积分数,削弱颗粒的增强效果;第二,对基体产生固溶强化和再结晶弥散强化作用,提高复合层基体的性能;第三,颗粒形成粗糙界面,颗粒与基体之间的接触面积加大,使结合强度进一步提高。碳化物颗粒的适度界面反应对颗粒体积含量影响不大,颗粒本体的粒形保持完整,而对基体的强化作用却比较明显。该界面反应层不仅使复合材料中硬质相 WC 颗粒与铁基的冶金结合,而且阻碍了 WC 颗粒在熔池中进一步溶解。因此,有利于提高复合材料的整体性能。

2.3 熔覆试样的性能

从图 6 可见,熔覆层显微硬度呈明显的阶梯分布。熔覆层近表面硬度最高,在基材区显微硬度最低,中间存在过渡区,随着与表层距离的增加硬度逐渐降低。熔覆层近表层的高硬度值来源于 WC、 W_2C 硬质相的强化作用以及呈弥散分布的细小颗粒状的碳化物的弥散强化和细晶强化作用。过渡区的硬度比基材的高,变化较为平缓,这是因为此区溶入的 W、C 等合金元素起到了固溶强化作用。

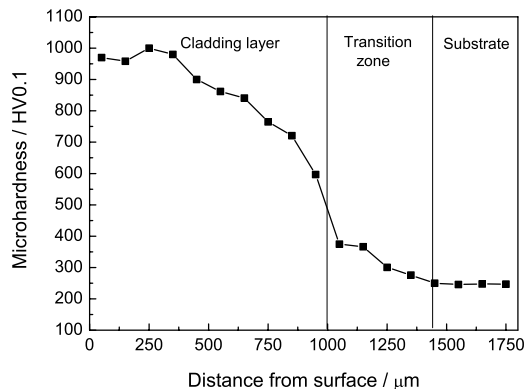


图 6 试样截面显微硬度分布曲线

Fig.6 Microhardness distribution of the layer's cross-section

图 7a 为熔覆试样磨损变化趋势图,每 15 min 测量一次磨痕宽度,并计算体积。可以看出,经过大约 30 min 的跑合期之后,磨损体积缓慢增加,已基本进入稳定磨损期。图 7b 为熔覆试样、Cr12MoV 和 45 钢 (调质) 在 MM-200 磨损试验机上干磨损 1 h 后的体积损失量对比图。可以看出,磨损试验 1 h 后,45 钢的体积损失达到约 25 mm^3 ,Cr12MoV 的体积损失达到约 3 mm^3 ,而熔覆试样的体积损失却不到 1.5 mm^3 ,可见试样的耐磨性能优于 Cr12MoV,明显优于基材 45 钢。复合材料试样的耐磨性约为 45 钢的 18 倍,Cr12MoV 的 2 倍,可见其耐磨性能大大提高。

3 磨损机理分析

本实验所用的 Cr12MoV 耐磨试样经过淬火 + 回火处理,硬度达到 59HRC。从图 8 可以看出,Cr12MoV 钢磨损表面有切屑被堆积冷焊的痕迹,是粘着磨损的表现。磨损表面明显的犁皱和划痕,还存在一些犁沟、剥落坑和碎屑,Cr12MoV 的主要磨损机理是粘着磨损。

试样干磨损 1 h 后的磨损区表面形貌 (图 9),与对比试样 Cr12MoV 的磨损形貌差异较明显。在试样磨损区存在一些犁沟、凹坑,且出现罕见的部分 WC 颗粒表面明显被磨平的痕迹 (图 9 中 * 号标出的 WC 颗粒),也存在少许欲脱落的 WC (图 9 中 + 号标出的

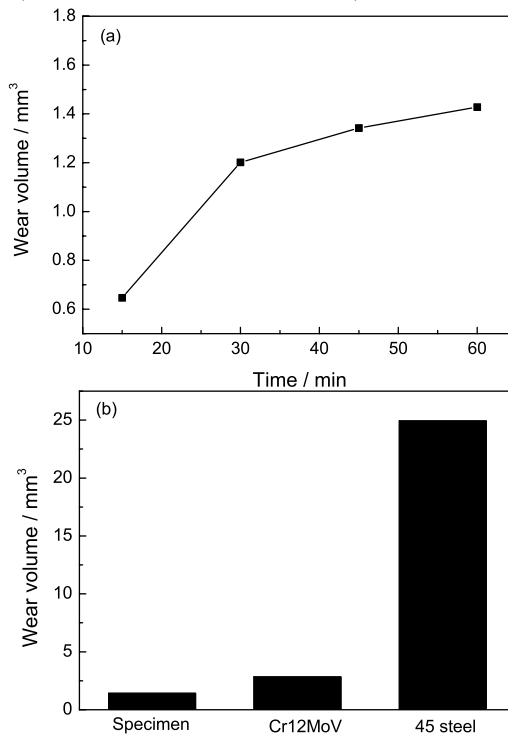


图 7 熔覆试样磨损变化趋势和熔覆试样与对比试样 1 h 后的磨损体积

Fig.7 Wear trend of clad specimen (a) and wear volume of each specimen (b)

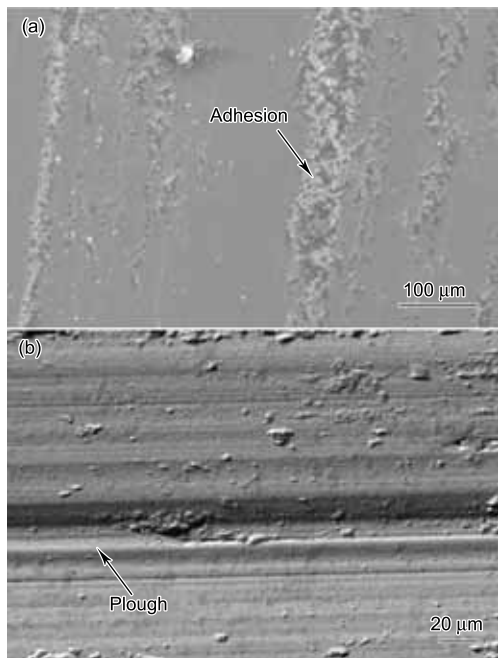


图 8 Cr12MoV 试样干磨损 1h 后的磨损面低倍 SEM 和磨损面高倍 BSE

Fig.8 Morphologies of Cr12MoV after 1 h dry wear. (a) Low magnification of worn surface (SEM), (b) high magnification of worn surface (BSE)

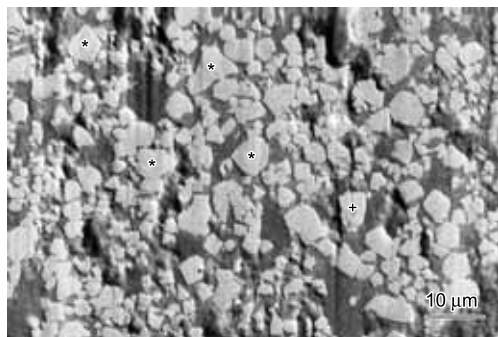


图 9 试样干磨损 1 h 后磨损的 WC 颗粒 (*) 和预脱落的 WC 颗粒 (+)

Fig.9 Morphology of sample after 1 h dry wear. (*) indicates worn WC particles; (+) indicates flaking-WC particles

WC 颗粒)。在磨损过程中 WC 颗粒保存较好,但是 WC 颗粒间的支撑组织(熔覆层基体)却磨损严重。出现上述现象的原因,在于颗粒增强涂层磨损机理的特殊性。

在磨损初期,对磨环与试样接触的表面并不平整,存在微凸体或较大的形貌起伏,并且 WC 颗粒与熔覆层基体处于同一平面,甚至是在熔覆层基体的下面。因此,发生磨损后,熔覆层表面的起伏被切削而发生剥落,体积损失较严重,这也是图 7a 中试样磨损量快速上升的主要原因。由于熔覆层组织致密,且粘结相韧性较好,颗粒和熔覆层基体结合良好,在对磨

环微凸体冲击力、切向力的作用下,熔覆层基体被显微切削而形成犁皱、犁沟,切削下的材料推挤在 WC 颗粒前沿,直至堆积体断裂,脱落形成磨料,由两体磨损变为三体磨损。由于 WC 颗粒的硬度较高,硬质相有效的抵御对磨环微凸体的切削,保护了熔覆层的基体,此即所谓的“阴影效应”^[12]。金属陶瓷的抗磨损性能决定于复合层的硬质陶瓷颗粒间的距离,距离越小,则陶瓷相对粘结相的保护效应就越强,基体材料得到良好保护并充分发挥基体材料的“支撑作用”。在“阴影效应”和“支撑效应”相互作用下,复合材料的磨损速率相对较低,进入稳定磨损期。

4 讨 论

4.1 WC 颗粒表面的磨平

在接触对磨环初期熔覆层的切削现象较严重,较软的表层基体很快磨损而凹下,从而使 WC 颗粒逐渐露出、凸起,承受对磨环的压力和磨损。另外, WC 周围的网络状组织(图 3b)等也具有很高的硬度,对 WC 颗粒有很好的固定作用。同时,熔覆层内的网络状组织也起到了绑定钉扎作用,不容易发生塑性变形以协调外加压力,因此突出的 WC 颗粒会被磨平。只有当 WC 颗粒被慢慢磨损到与熔覆层基体再一次相平时, WC 颗粒不再能保护基体,熔覆层基体重新开始被磨损切削。尽管 WC 的硬度很高,但在其表面出现了明暗相间的被磨平的痕迹(图 9* 号处),而这种颗粒表面被磨平现象的出现印证了颗粒与基体的结合强度很高,使增强颗粒 WC 保护基体的效果更加显著。

4.2 WC 颗粒的脆性脱落

熔覆层基体表面首先被切削,导致 WC 颗粒失去了基体的有效支撑。同时,摩擦表面和次表面的基体产生了较大的塑性变形,由此增殖的大量位错在基体和 WC 界面处塞积而形成应力集中。WC 颗粒塑性变形能力很低,不能通过塑性变形松弛应力集中,所以当应力集中和外加载荷叠加到一定值的时候, WC 颗粒的内部和与基体界面处会萌生微裂纹。随着磨损过程的进行,微裂纹进一步扩展,造成 WC 颗粒的脆性脱落而失去颗粒增强效果(图 9+ 号处为预脱落的 WC),加剧了复合材料的整体磨损。

5 结 论

1. 采用氩弧熔覆工艺在钢表面制备的 WC 颗粒增强复合涂层,与基材呈良好的冶金结合。熔覆层中孤立存在的 WC 颗粒较均匀分布于钢基体中,其间有少量网络状的 Fe-W-C 三元化合物,且 WC 颗粒与基体之间存在一定厚度的界面反应层。熔覆层的显微硬度分布呈梯度变化,近表层的最高,过渡区的硬度也比基体的高。

2. 复合涂层的磨损性能明显高于基材, 略高于对比试样 Cr12MoV。复合涂层的增强颗粒 WC 与基体结合牢固, 提高了抗磨性能, 其损耗形式为颗粒表面磨损和脆性脱落。

参 考 文 献

- 1 A.Mortensen, I.Jin, Solidification processing of metal matrix composites, *International Materials Reviews*, **37**(3), 101(1992)
- 2 V.C.Nardone, K.W.Prewo, On the strength of discontinuous silicon carbide reinforced aluminum composites, *Scripta Metallurgica*, **20**(1), 43(1986)
- 3 ZHANG Song, ZHU Jingpu, TAN Chaoxin, Laser coating of Ni based-WC alloy on 15MnV steel, *Materials Science Progress*, **4**(2), 168(1990)
(张 松, 朱荆璞, 谭朝鑫, 激光熔敷 Ni 基 WC 合金, 材料研究进展, **4**(2), 168(1990))
- 4 LIU Dejian, LI Liqun, LI Fuquan, CHEN Yanbinet, WCp/Fe metal matrix composites produced by laser melt injection, *Surface & Coatings Technology*, **202**(9), 1771(2008)
- 5 LI Fuquan, CHEN Yanbin, LI Liqun, Microstructure and wear property of surface modification layer produced by laser melt injection WC on Q235 steel, *Transactions of the China Welding Institution*, **31**(4), 28(2010)
(李福泉, 陈彦宾, 李俐群, Q235 钢表面激光熔注 WC 涂层的微观组织及耐磨性, 焊接学报, **31**(4), 28(2010))
- 6 Bertrand Ghislaine, Bertrand Pierre, Roy Priscille, Rio Catherine, Mevrel Remy, Low conductivity plasma sprayed barrier coating using hollow PSZ spheres: Correlation between thermo physical properties and microstructure, *Surface & Coatings Technology*, **202**(10), 1994(2008)
- 7 ZHOU Shengfeng, HUANG Yongjun, ZENG Xiaoyan, HU Qianwu, Microstructure characteristics of Ni-based WC composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding, *Materials Science and Engineering: A*, **480**(1-2), 564(2008)
- 8 LIN Yuanching, WANG Shiwei, LIN Yuchang, Analysis of microstructure and wear performance of WC-Ti clad layers on steel, produced by gas tungsten arc welding, *Surface & Coatings Technology*, **200**(7), 2106(2005)
- 9 Soner Buytoz, Microstructural properties of SiC based hardfacing on low alloy steel surface alloying, *Surface & Coatings Technology*, **200**(12-13), 3734(2006)
- 10 Soner Buytoz, Mustafa Ulutan, Mustafa Yildirim, Dry sliding wear behavior of TIG welding clad WC composite coatings, *Applied Surface Science*, **252**, 1313(2005)
- 11 X.H.Wang, S.L.Song, Z.D.Zou, S.Y.Qu, Fabricating TiC particles reinforced Fe-based composite coatings produced by GTAW multi-layers melting process, *Materials Science Engineering: A*, **441**(1-2), 60(2006)
- 12 ZHOU Xia, BAO Zhiyong, ZHOU Jiyang, MAO Jianzhen, Study on wear resistance of composite alloy reinforced with hard alloy grains for coal crusher, *Foundry*, **51**(10), 603(2002)
(周 霞, 鲍志勇, 周继扬, 毛健镇, 磨煤机用硬质颗粒复合合金材料的耐磨性, 铸造, **51**(10), 603(2002))