

# 微米 WC 增强 Ni60 合金高频感应熔覆 涂层耐磨性能

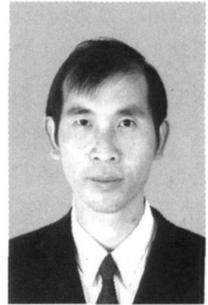
贺定勇, 许静, 马然, 蒋建敏\*

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)

**摘 要:** 采用高频感应熔覆方法在 Q235 低碳钢基体上制备了不同含量的微米 WC 增强 Ni60A 合金复合涂层。用 MLS-225 型湿砂橡胶轮磨粒磨损试验机评价了涂层的耐磨性能, 利用 SEM, XRD 观察并分析了涂层的显微组织和磨损表面形貌。结果表明, 在相同试验条件下, 涂层的硬度和耐磨性随 WC 含量的增加而提高, 当 WC 含量少于 30% 时, WC 分布不均匀, 主要集中于涂层的中部, 涂层中  $Cr_7C_3$  相以粗大的六方状和长条状存在, 不利于涂层耐磨性的提高; 当 WC 含量达到 50% 时, Ni 基合金中加入 WC 的含量达到了合适比例, 耐磨性最佳, 相对耐磨性为 Ni60A 涂层的 6.5 倍; 当 WC 含量达到 60% 时, 涂层的硬度最高, 但出现了较多的孔洞, 大量未熔的 WC 颗粒在磨粒的反复作用下剥落形成了大的剥落坑, 导致耐磨性下降。涂层与基体实现了冶金结合, 涂层的磨损机制主要为轻微的塑性切削和硬质相的脆性剥落。

**关键词:** 高频感应熔覆; 微米 WC; Ni 基合金; 耐磨性能

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2008)08-0001-04



贺定勇

## 0 序 言

WC 硬质颗粒具有高熔点、高硬度、耐腐蚀并能很好地被铬、镍、铁等金属熔体润湿等特点。在 Ni 基自熔合金粉末中加入一定量的 WC 硬质颗粒制备耐磨、耐蚀高性能复合涂层在金属表面强化技术中广泛应用。目前制备 Ni 基微米 WC 耐磨复合涂层的方法主要集中在热喷涂、激光熔覆、真空钎焊技术等<sup>[1-3]</sup>, 但在应用上存在着一定的局限性。而感应熔覆技术具有加热速度快、对基体热影响小、涂层氧化烧损小、与基体间有明显的冶金结合带、成本低、以及工艺灵活等优点, 因此具有很好的应用前景。采用高频感应熔覆微-纳米 WC 增强 Ni 基复合粉末制备复合涂层可提高材料的耐磨、耐蚀性能<sup>[4]</sup>。报道称, 采用高频感应熔覆 Ni 基 WC 复合涂层的表面形貌、表层硬度、耐磨性、耐蚀性均优于激光熔覆涂层和氧乙炔喷焊涂层<sup>[5]</sup>。而研究微米 WC 含量对感应熔覆 WC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层磨损机理的影响规律的报告较少。作者采用高频感应熔覆方法在 Q235 低碳钢基体上制备了不同含量(质量分

数: 0, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%) 的微米铸造 WC 颗粒增强 Ni60A 合金耐磨复合涂层。对涂层的显微组织和相成分进行了分析, 研究了 WC 含量对复合涂层显微组织、硬度和耐磨粒磨损性能的影响, 探讨了涂层的磨损机理。

## 1 试验方法

### 1.1 试验材料及涂层制备

试验用基体材料为 Q235 钢, 熔覆涂层材料为 DG-Ni60A 自熔性合金粉末和 GZ-400fWC 微米铸造碳化钨粉末。Ni60A 自熔性合金粉末的粒度 48~106  $\mu\text{m}$ , 化学成分(质量分数, %)为: C 0.5~1.0, Cr 14~19, B 3.5~5.0, Si 3.0~4.5, Fe<5, 余量为 Ni。GZ-400fWC 微米铸造碳化钨粉末粒度为 38~75  $\mu\text{m}$ 。涂层制备前, 先将基体 Q235 钢表面用棕刚玉进行喷砂处理, 后置于丙酮中进行超声波清洗, 去除表面的氧化膜和油污。WC 粉末按不同比例与 Ni60A 粉末充分混合均匀, 并将按 1:3 比例调配的松香和松节油粘接剂与混合粉末制成膏状物, 涂敷在尺寸为 57 mm×25 mm×5 mm 的基体上。将预制试样放入 DF206 电热干燥箱内加热烘干, 加热温度为 200  $^{\circ}\text{C}$ , 保温 2 h, 使粘结剂挥发。感应熔覆试验

收稿日期: 2007-11-19

基金项目: 北京市属市管高等学校人才强教计划资助项目

\*参加此项研究工作的还有王智慧

在 SP-35(A)B 高频感应设备上, 试验过程中通 Ar 保护试样, 以避免加热过程中发生氧化, 涂层厚度为 0.8 ~ 1.2 mm。A<sub>0</sub> ~ A<sub>5</sub> 六组试样成分配比为: A<sub>0</sub> 全部为 Ni60A; A<sub>1</sub> ~ A<sub>5</sub> 中 WC 含量 (质量分数, %) 分别为 20, 30, 40, 50 和 60, 余量为 Ni60A。高频感应熔覆工艺参数为: 电流 68 ~ 69 A, 功率 15 ~ 16 kW, 频率 36 ~ 37 kHz, 气流量 10 L/min, 加热时间 22 s, 线圈匝数 3。

## 1.2 分析测试方法

用装配 EDS 附件的 FEI Quanta 200F-EDAX 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 观察分析涂层的组织及磨痕形貌。用 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的相组成, 衍射条件为 CuK $\alpha$ 1 靶, 35 kV 和 35 mA。采用 TH320 型全洛氏硬度计测量试样表面的洛氏硬度, 试样经打磨、抛光, 根据国家标准 GB86402-88 规定, 采用 N 标尺 (金刚石圆锥压头), 总载荷 441.3 N (HR45N), 加载时间 5 s, 保荷时间 3 s, 每个试样连续测定 5 个点, 取其平均值, 两压痕中心距离或任一压痕中心距试样边缘的距离不小于 3 mm。并用 HXD-1000 型数字式显微硬度计测定涂层的显微硬度, 载荷 100 N, 加载 15 s, 测 5 个点, 取其平均值。在 MLS-225 型湿砂橡胶轮磨粒磨损试验机上进行磨粒磨损试验。试验参数如下: 橡胶轮转速 240 r/min, 橡胶轮直径 178 mm, 橡胶轮硬度 60 (邵尔硬度), 磨料为 40 ~ 70 目的石英砂, 在载荷为 100 N 下先预磨 1 000 r, 然后精磨 2 000 r。在磨损试验前后, 用丙酮溶液在超声波清洗仪中清洗 3 ~ 5 min, 待完全干燥后用精度为万分之一的塞多利斯 BS224S 型电子天平称重, 取 3 个试样的平均值, 来衡量材料的耐磨性能。并与 A<sub>0</sub> 试样进行对比, 以对比件磨损失重与测量件磨损失重之比作为其相对耐磨性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层显微组织特征

图 1 是 A<sub>4</sub> 涂层的 XRD 结果。高频感应熔覆 WC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层中主要由 WC, W<sub>2</sub>C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Cr<sub>7</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>Si 及 Ni<sub>3</sub>Fe 等相组成。A<sub>1</sub> ~ A<sub>5</sub> 涂层的 XRD 衍射图谱与图 2 相似。

图 2 为 A<sub>3</sub> 涂层的截面形貌背散射 SEM 形貌。在 WC 含量相对较少的 A<sub>1</sub> ~ A<sub>3</sub> 涂层中, 即当 WC 含量小于 30% 时, WC 颗粒分布不均匀, 主要集中于涂层的中部, 在靠近界面处的 WC 较少, 这是由于在感应加热时, 界面处的强涡流突变使得低熔点的 Ni 基

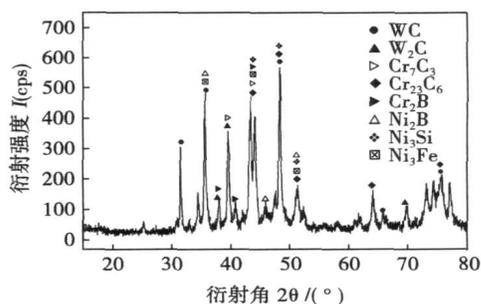


图 1 A<sub>4</sub> 涂层的 XRD 图谱

Fig 1 XRD spectra of A<sub>4</sub> coating

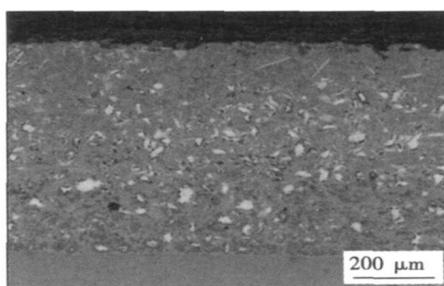


图 2 A<sub>3</sub> 涂层的截面形貌背散射 SEM 形貌

Fig 2 Cross sectional BSEM of A<sub>3</sub> coating

合金首先熔化, 熔烧过程中容易下渗, 尚未溶解的 WC 颗粒在电磁力的搅拌作用下有上浮的趋势, 涂层快速凝固过程中, 在表面张力和 WC 颗粒与粘结相 Ni60A 合金的密度差的综合作用下, WC 颗粒又发生了沉降, 使得表层的 WC 含量减少, 最终形成了 WC 颗粒集中于涂层中部的分布不均匀现象, 对耐磨性不利。

而当 WC 含量大于 40% 时, WC 颗粒在整个涂层中均匀分布, 图 3 为 A<sub>5</sub> 涂层的截面形貌背散射 BSEM 形貌。从图 3 还可以看出, 涂层分三个区: 自上而下依次为涂层、界面处的灰带 (0.5 ~ 10 μm) 和

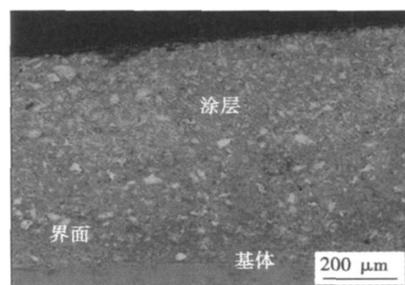


图 3 A<sub>5</sub> 涂层的截面形貌背散射 BSEM 形貌

Fig 3 Cross sectional BSEM of A<sub>5</sub> coating

基体。感应加热时,由于涂层与基体材料的差异,涡流在涂层与基体的热传递中使得涂层顶部和底部同时熔化<sup>[9]</sup>。对图 3 中灰带进行 EDS 分析,其成分(质量分数,%)为: B 0.76, C 0.25, Si 1.65, W 7.24, Cr 3.58, Fe 60.99, Ni 25.44。表明界面灰带主要为富镍的 Fe 基固溶体<sup>[7]</sup>。据此可知涂层与基体发生了元素扩散,涂层与基体实现了冶金结合。同时也看到,涂层中靠近界面处有少量气孔,这是由于在高温下,涂层中残留气体的上浮速度小于液态合金的冷却速度形成的。

## 2.2 涂层的磨粒磨损机理

表 1 为涂层的洛氏硬度磨粒磨损测试结果。可见,涂层的硬度和耐磨性随 WC 含量的增加而提高。加入 WC 涂层的相对耐磨性为 Ni60A 涂层的 2~6 倍,当 WC 含量达到 50% 时,涂层的磨损失重最少,耐磨性最好,相对 Ni60A 涂层提高了 6.5 倍。当 WC 含量达到 60% 时,耐磨性有所下降。

表 1 涂层的洛氏硬度及磨粒磨损测试结果

Table 1 Rockwell hardness and abrasive wear result of coatings

编号	洛氏硬度 HRC	平均磨损失重 $\Delta m/g$	相对耐磨性 $\epsilon$
A <sub>0</sub>	52.56	0.24097	1.0
A <sub>1</sub>	54.02	0.10587	2.3
A <sub>2</sub>	54.78	0.07013	3.4
A <sub>3</sub>	55.86	0.05650	4.3
A <sub>4</sub>	58.92	0.03723	6.5
A <sub>5</sub>	62.70	0.04280	5.6

图 4a 为 A<sub>0</sub> 涂层的磨损表面形貌,其中存在着粗大的六方状和长条状相,经 XRD 和 EDS 分析认为是 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 相,其显微硬度达 1476 HV0.1,这些粗大的组织容易在其周围产生较大的塑性变形,形成应力集中,是裂纹萌生与扩展源,容易使硬质相破碎并脱离基体,导致涂层耐磨性能严重下降。因此在熔覆过程中应避免因过热造成 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 过分长大。A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> 涂层中加入的 WC 较少,在感应加热涡流的搅拌作用和少量 WC 的阻碍作用下,形成了许多网状支架结构,在磨损过程中,被碾碎的硬质颗粒剥落后有少量残留于这些网状支架结构间的孔洞处。磨损过程中,涂层中的 WC 硬质颗粒并没有起到保护 Ni 基体的作用,当磨粒以锐角切削涂层时,在涂层中 Ni 基体上留下划痕、塑性变形沟槽,以及 WC 剥落后留下的大小不一的剥落坑,如图 4b, c 所示。图 4d, e 为 A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> 涂层的 SEM 形貌,可以看出,WC 与 Ni 基合金达到了良好的配合,WC 颗粒均匀镶嵌在 Ni 基合金中。磨粒在较软的 Ni 基体上留下了塑性变形犁沟,

随着 WC 加入量逐渐增多,磨损表面的犁沟逐渐变浅和减少,磨损失重减少。在载荷和磨料的冲击作用下受压的硬质磨粒与硬质颗粒 WC 碰撞并在随后的磨损过程中一起运动,使得犁沟中断,表现出不连续性。当 WC 含量达到 60% 时,如图 4f 所示的 A<sub>5</sub> 涂层,涂层中的硬质相含量最多,因此洛氏硬度也最大,但此时涂层中 Ni 基合金量相对较少,形成涂层时 Ni 基合金对硬质相的粘结作用明显降低,孔隙率增大,大量未熔的 WC 硬质颗粒受基体的锚固作用也明显下降,在磨粒磨损条件下,凸起的 WC 颗粒容易被石英砂切削剥离基体。尖角 WC 颗粒边缘易产生应力集中,在锐角硬质磨粒的反复推挤下,裂纹萌生扩展后剥落,形成大的剥落坑。可见混合粉末中 WC 含量不能过高,否则将降低涂层的耐磨性。涂层的磨损机制主要为轻微的塑性切削和硬质相的脆性剥落。

一般而言,硬质颗粒的抗磨粒磨损性能主要由复合涂层中的硬质颗粒间的距离决定。硬质颗粒对粘结相的保护作用随硬质颗粒间距离的减小而增强<sup>[8]</sup>。同时硬质相的尺寸、分布和形态对微裂纹产生和扩展同样起着重要的作用。硬质相和基体的良好匹配能够有效阻止磨粒的切削磨损,有利于涂层耐磨性的提高。因此只有在 Ni 基合金中加入 WC 的含量达到合适比例时(WC 含量为 50% 的 A<sub>4</sub> 涂层),WC 与 Ni 基合金才能达到最好的匹配结合。高频感应熔覆 Ni60A+WC 合金粉末在快速熔覆和冷却的过程中,WC 颗粒被熔融的 Ni 基合金良好的润湿,均匀的分布在 Ni 基体中。A<sub>4</sub> 涂层在磨损时,Ni 基材料起支撑和粘结硬质相的作用,其中存在的多种硬质相 WC, W<sub>2</sub>C, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等碳化物强化相和硼化物 Cr<sub>2</sub>B 强化相等都具有极高的硬度,还有硅在 Ni 基合金形成的固溶体强化相 Ni<sub>3</sub>Si 都是抗磨损的主体,对 Ni 基合金产生了很好的颗粒强化作用,有效阻止位错运动和裂纹的扩展。WC 与 Ni 的硅化物和铬的碳化物和硼化物等,都可以与 Ni 基合金形成牢固结合,这使得 WC 颗粒在磨损过程中不易松动、脱离,有效的抵御了外来硬质磨粒的犁切作用,使外来磨粒钝化。并且当 WC 含量增多时,硬质颗粒间的平均自由程逐渐变短,外来磨粒可以轻易的翻越涂层中弥散的硬质颗粒,从而减少了磨损量,提高了耐磨性。另外在 A<sub>0</sub> 涂层中粗大的 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 在 A<sub>4</sub> 涂层中表现为短小的六方状和长条状、棒状,这是因为在感应加热过程中,涂层内部的 WC 陶瓷颗粒阻碍涡流的运动,使得涂层的涡流强度有所下降,涂层内部热输入较 A<sub>0</sub> 涂层的小,有效的阻止了 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 的过分

长大,以这种形式存在的硬质颗粒就不容易脱离基体,并且具有一定的韧性,也大大提高了涂层的耐磨

性。在上述几种因素的共同作用下,使得  $A_4$  涂层的耐磨性达到了最佳效果。

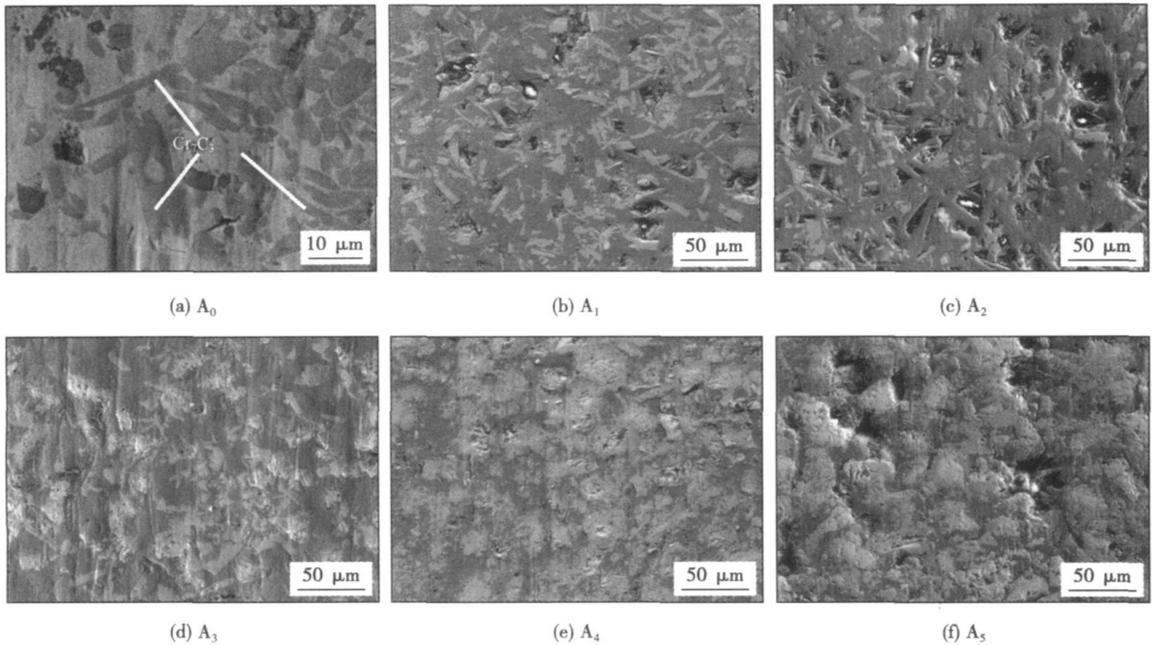


图 4 涂层磨损表面的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of wear surface of the coating

### 3 结 论

(1) 采用高频感应熔覆方法制备的微米 WC 颗粒增强 Ni 基合金复合涂层,涂层与基体实现了冶金结合。

(2) 涂层的硬度和耐磨性随 WC 含量的增加而提高,当 WC 含量达到 50% 时, Ni 基合金中加入 WC 的含量达到了合适比例,耐磨性最佳,相对耐磨性为 Ni60A 涂层的 6.5 倍;当 WC 含量达到 60% 时,涂层的硬度最高,但耐磨性下降。

(3) 涂层中多种硬质相的存在,起到了强化基体的作用。复合涂层的磨损机制主要为轻微的塑性切削和硬质相的脆性剥落。

#### 参考文献:

[1] Harsha S, Dwivedi D K, Agrawal A. Influence of WC addition in Co-Cr-W-Ni-C flame sprayed coatings on microstructure, microhardness and wear behaviour[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201

(12): 5766-5775.

- [2] Huang S W, Samandi M, Brandt M. Abrasive wear performance and microstructure of laser clad WC/Ni layers[J]. Wear, 2004, 256(11-12): 1095-1105.
- [3] Lu Shanping, Kwon Ohyang, Guo Yi. Wear behavior of brazed WC/NiCrBSi(Co) composite coatings[J]. Wear, 2003, 254(5-6): 421-428.
- [4] 王振廷, 陈华辉. 感应熔敷微米-纳米复合材料涂层组织及摩擦磨损特性研究[J]. 金属热处理, 2005, 30(7): 43-46.
- [5] 韩桂泉, 张增志, 付跃文. 高频感应熔涂 NiCrBSi 合金涂层的组织与性能研究[J]. 润滑与密封, 2006(6): 95-97.
- [6] Zhang Zengzhi, Han Guiquan, Fu Yaowen, et al. Study on GNi-WC25 coating by high frequency induction cladding[J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2002, 12(2): 158-162.
- [7] 向兴华, 穆晓冬, 刘正义, 等. Ni 基自熔合金涂层与钢基材的界面形态及其作用[J]. 焊接学报, 2002, 23(3): 45-48.
- [8] 赵敏海, 刘爱国, 郭面焕. WC 颗粒增强耐磨材料的研究现状[J]. 焊接, 2006(11): 26-47.

作者简介: 贺定勇, 男, 1970 年出生, 工学博士, 副教授。研究方向为材料表面工程和焊接材料。发表论文 50 余篇。

Email: dyhe@bjut.edu.cn

## MAIN TOPICS, ABSTRACTS & KEY WORDS

**Wear resistance properties of micron-WC reinforced Ni60 coating by high frequency induction cladding** HE Dingyong, XU Jing, MA Ran, JIANG Jianmin, WANG Zhihui (School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). p1-4

**Abstract:** The tungsten carbide (WC) reinforced Ni60A alloy composite coatings were prepared on Q235 mild steel by high frequency induction cladding. Abrasive wear resistance was carried out with MLS-225 wet sand/rubber wheel tester. The microstructure and wore surface of coatings were studied by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD) were applied to investigate the phase composition. The results showed that the hardness and abrasive wear resistance of the coating increase with addition of WC content in the same condition. When WC is less than 30% fraction, WC were not distributed uniformly, mainly dispersed in the central of the coating, while  $Cr_7C_3$  was in large elongated, polyhedral shape which reduce the wear resistance. Coating has the best abrasive wear resistance which is 6.5 times higher than Ni60A coating due to the optimal matching between WC and Ni alloy with 50% WC addition. While the results with 60% WC showed the highest hardness, porosity and the lower wear resistance. Partial melting of WC particles were peeled out under successive abrasive grains which created the large cavities and pits in the coating. The composite coating was metallurgical bonded to the substrate. Predominant wear mechanism of the coating was brittle peeling of hard phases and less micro-ploughing.

**Key words:** high frequency induction cladding; micro-WC; Ni-based alloy; wear resistance

**Optimum design of cadmium free silver-based filler metal coated 20% Ag** LI Zhuoran, LIU Bin, FENG Jicai (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p5-8

**Abstract:** According the demand of the melting temperature and distribution phase of silver-based filler metal, the content of each element is calculated and optimized by phase diagram, then the result is adjusted and discussed according to the distribution phase and temperature of filler metal, and the optimal range of each element is as following: Ag: 19%-20%, Cu: 38.2%-42.9%, Zn: 31%-33%, Sn: 4.5%-6.5%, respectively. By the analysis of microstructure and X-ray diffraction, the silver-based filler metal is consisted of eutectic structure, tin bronze and silver solid solution, and its melting temperature and strength can be equivalent to that of the BAg30CuZrSn filler metal.

**Key words:** silver-based filler metal; phase diagram; optimum design; microstructure

**Effect of filler metal thickness on creep for stainless steel plate-fin structure** JIANG Wenchun, GONG Jianming, CHEN Hu, TU Shandong (College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China). p9-12

**Abstract:** The finite element (FE) creep analysis of stainless steel plate-fin structure was performed by FE-program ABAQUS. The focus was placed on the effect of filler metal thickness on creep strain. The results show that the filler metal thickness has great effect on creep at elevated temperature. The complex residual stress was generated in the plate-fin structure due to the material mismatching between base metal and filler metal. The residual stress was changed with the filler metal thickness changing, which causes the creep change. In the filler metal, the brazed residual stress is decreased with the filler thickness increasing, which leads to the creep strain decreasing. In the fin, the filler metal thickness has little effect on creep strain because the brazed residual stress is not affected by filler metal thickness. In the plate, the creep strain is decreased due to the brazed residual stress decreasing with filler metal increasing. This work provides a reference for the high temperature strength design of stainless steel plate-fin structure.

**Key words:** stainless steel plate-fin structure; filler metal thickness; creep; finite element

**Application of fourier transform in extraction of molten pool image character** GAO Xiangdong, ZHAO Chuanmin, BAI Tianxiang, DING Dukun (School of Mechanical & Electrical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China). p13-16

**Abstract:** It is prerequisite to accurately extract the character of molten pool image for analyzing the welding quality. Frequency method of image processing has more advantages compared with the traditional spatial methods. The disadvantage of the later is sensitive to noises which can be overcome by the new method. The image character can be sharpened by image processing frequency methods. First, the Median-Winner filtering was used to eliminate the noises of the molten pool images. Then, the Butterworth high-pass filter based on the Fourier transform was used to strengthen the molten pool image. Also, the high frequency enhancement filtering arithmetic was applied to compensate the molten pool images. The molten pool images were processed by histogram equilibration. Finally, the Canny edge detection algorithm and erosion operation of mathematical morphology were applied to detect the molten pool edge. The experimental results showed that the improved high frequency enhancement method combined with the image processing spatial methods were effective to extract the molten pool image character.

**Key words:** molten pool image; Fourier transform; frequency