

铸造碳化钨粉末物性对激光熔覆陶瓷颗粒增强 Fe 基复合材料耐磨性能的影响

邹黎明, 刘辛, 王蕾, 谢焕文, 蔡一湘

(广东省科学院 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650)

摘要: 为研究铸造碳化钨粉末物性对激光熔覆陶瓷颗粒增强 Fe 基复合材料耐磨性能的影响, 将不同制备方法和粒径的铸造碳化钨粉末添加到 Fe 基合金粉中, 在 45 号钢表面进行激光熔覆以获得高硬度和高耐磨的合金化层。利用金相显微镜、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD)、硬度计分别分析了合金化层的显微组织、物相组成以及显微硬度。利用轮式磨损试验机测试了其常温下的耐磨性能, 并进行了比较。结果表明: 熔覆层主要由莱氏体组成, 碳化钨粉末的制备方法和粒径差异对复合材料的耐磨性能具有重要影响。等离子旋转电极雾化法制备的碳化钨粉末能起到最好的增强耐磨作用, 粒径细的碳化钨粉末比粒径粗的粉末增强耐磨效果要好。

关键词: 铸造碳化钨粉末; 激光熔覆; 磨损; 显微硬度

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1126-06

激光熔覆是一种利用高能激光对各类零件进行合金强化处理的新型表面改性技术。它通过在被涂覆基体表面上放置选择的熔覆层粉末材料, 采用激光照射后, 熔化并快速凝固形成与基体牢固冶金结合的表面合金层^[1-3]。处理后能显著提高其表面硬度和耐磨性, 延长零件使用寿命, 提高作业率, 达到增产降耗的目的。陶瓷颗粒增强基金属复合材料能将金属和陶瓷的优点有机结合起来, 是激光熔覆材料的发展方向之一。

铸造碳化钨陶瓷是一种耐磨性极佳的硬质材料, 与激光熔覆常用的 Fe 基、Ni 基合金润湿性良好, 作为陶瓷颗粒增强相在激光熔覆改性中被广泛应用和研究^[4-6]。目前, 对碳化钨陶瓷颗粒增强金属基复合材料合金层的研究主要集中在激光工艺参数及碳化钨体积分数对其微观组织及性能的影响^[7-13], 而作为增强相的碳化钨粉末物性对复合材料合金层性能的影响却很少见到相关研究报道。Fe 基合金粉末价格低廉, 与钢铁基体有较为相近的化学成分, 易于形成强度较高的结合面。在较快冷速下熔覆层的硬度、耐磨性也比较好, 所以 Fe 基合金粉末越来越多地应用于激光熔覆中^[14,15]。本研究通过在 Fe 基合金粉末中添加不同方法制备的铸造碳化钨粉末, 采用激光熔覆方法, 在 45 号钢表面制备熔覆层。研究了不同制备方法带来的碳化钨

粉末差异 (如形貌、粒径等) 对熔覆层微观结构、力学性能和磨损性能的影响。

1 实验

1.1 熔覆实验

实验所用基体为 45 号钢, 基体尺寸为 50 mm×80 mm×10 mm, 实验前采用砂轮将表面打磨平整, 并用丙酮超声波清洗干净。熔覆材料为 Fe 基合金粉末, 成分为 $Fe_{76.3}Cr_{15}Ni_5Si_2B_{1.5}C_{0.2}$, 粒度为 178 μm 。增强相为不同形貌和粒度的碳化钨粉末, 具体制备方法及其特性如表 1 所示。图 1 为 4 种不同碳化钨粉末的形貌。1#粉末为铸造碳化钨直接破碎, 因此为多角形。2#粉末为感应加热重熔法制备, 3#和 4#粉末为等离子旋转电极雾化法制备, 这 3 种粉末形状为球形。为了研究粉末粒径对熔覆层性能的影响, 3#和 4#粉末选用不同粒径。将 Fe 基合金粉末和碳化钨粉末按质量比为 7:3 的比例混合, 在 V 形混粉机中混合均匀, 然后于 100 $^{\circ}C$ 烘干 2 h 后用于激光熔覆送粉实验。实验采用沈阳大陆激光成套设备有限公司制造的 DL-LPIII 型激光数控加工机, 配备 DL-HL-T10000B 型高功率横流 CO_2 激光器, 多道搭接, 搭接率为 40%~60%。激光工艺参数为: 功率为 4.8~5 kW, 扫描速度 $v=500$ mm/min, 搭

收稿日期: 2016-02-19

基金项目: 国家国际科技合作专项 (2011DFR50740); 广东省战略性新兴产业核心技术攻关专项 (2011A091102007); 广州市科技计划专项 (2012J5100050); 广东省科学院科研平台环境与能力建设专项资金专项 (2016GDASPT-0209); 广州市科创委创新平台建设共享专项 (201509010003)

作者简介: 邹黎明, 男, 1980 年生, 博士, 广东省材料与加工研究所, 广东 广州 510650, 电话: 020-61086128, E-mail: leon.zou@163.com

表 1 实验用碳化钨粉末制备方法特性

No.	Preparation method	Shape	Particle size/ μm	Microhardness, $\text{HV}_{0.1}/\text{MPa}$
1#	Crushing	Polygonal	50~200	26 390
2#	Induction heating remelting	Spherical	70~140	28 370
3#	Plasma rotating electrode process	Spherical	150~180	30 250
4#	Plasma rotating electrode process	Spherical	220~250	29 940

表 2 实验所得粉末样品组成

Sample	Powder composition
S1	Fe based powder+30% 1# WC powder
S2	Fe based powder +30% 2# WC powder
S3	Fe based powder +30% 3# WC powder
S4	Fe based powder +30% 4# WC powder
S5	Fe based powder

接宽度为 4 mm, 同步 Ar 气保护, 熔覆层厚度约 1 mm. 表 2 为激光熔覆实验所得样品粉末组成明细。

1.2 性能测试

沿垂直于激光扫描方向横截面线切割出 10 mm×15 mm×5 mm 的样块, 打磨、抛光后采用 4% 的硝酸+乙醇溶液腐蚀。采用 Leica MEF4M 型金相显微镜及 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜观察熔覆层的显微组织; 使用 Bruker D8-Advance 型全自动 X 射线衍射仪对样品进行物相分析。

采用 Zwick/Roell Indentec 维氏硬度计测量熔覆层横截面硬度, 加载力为 2.94 N, 加载时间为 15 s. 常温摩擦磨损实验在 NUS-IS03 型轮式磨耗试验机 (日本 Suga Test Instruments Co.Ltd) 上完成, 摩擦试验样品尺寸为 50 mm×30 mm×4 mm, 载荷 30 N, 对磨件为 180# 的 SiC 砂纸, 每个样品与砂纸对磨 2400 次, 共计

摩擦距离为 24 m. 试样磨损前后都用丙酮进行超声波清洗, 然后再使用精度为 0.1 mg 的分析天平测量磨损量, 使用扫描电子显微镜观察样品磨损形貌。

2 结果与分析

2.1 相组成及微观结构

图 2 为 5 种样品表面激光熔覆层的 XRD 图谱。由图可见, 未添加碳化钨增强相的样品 (S5) 为 $\alpha\text{-Fe}$ 相。基体中加入碳化钨增强相后, 除了原有的 $\alpha\text{-Fe}$ 相外, 还有 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、WC、 W_2C 等相。 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 应该是碳化钨粉末在高温熔解后的 W、C 元素与 Fe 基合金粉末反应形成的碳化物, WC 和 W_2C 相来自于熔覆层中的碳化钨颗粒。

图 3 为熔覆层样品的微观结构, 4 种材料基体均为典型的莱氏体组织, 碳化钨粉末与基体形成牢固的

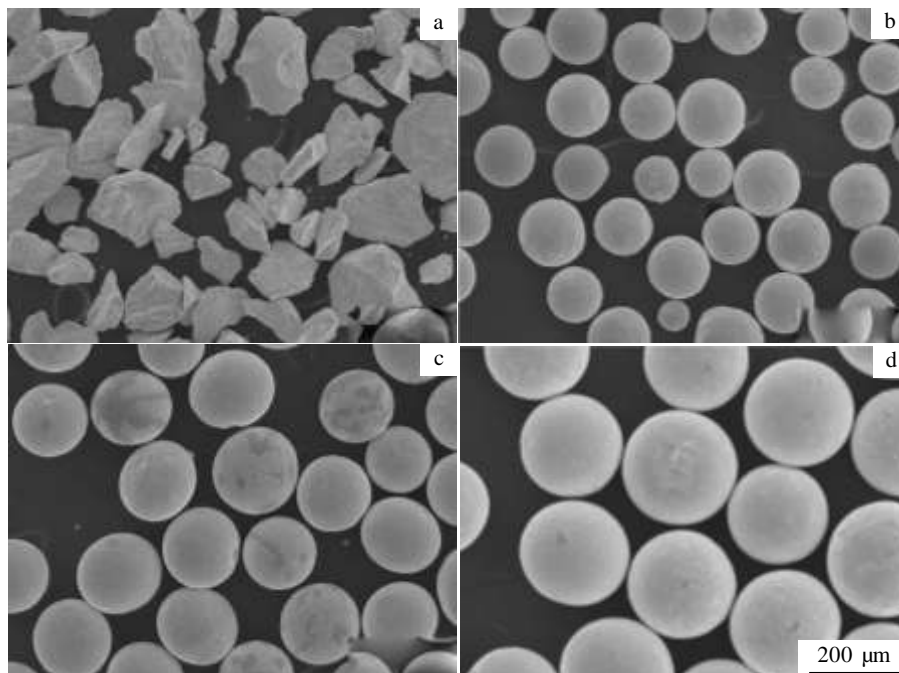


图 1 碳化钨粉末的形貌

Fig.1 Shapes of WC powders: (a) 1#, (b) 2#, (c) 3#, and (d) 4#

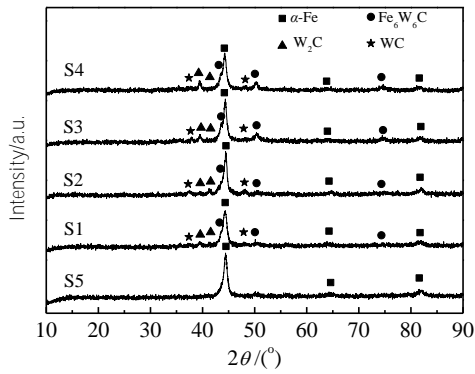


图 2 激光熔覆层样品 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of laser cladding layers

冶金结合。从图中还可以发现，在高温下，碳化钨颗粒部分熔解于基体中。如 S2 样品碳化钨颗粒粒径为 40~100 μm，S3 样品碳化钨颗粒粒径为 50~80 μm，S4 样品碳化钨颗粒粒径为 150~200 μm，比起对应的原始粉末粒径都要小。如图 3b 所示，部分碳化钨颗粒之间还形成粘连。S1 样品中碳化钨粉末为铸造后破碎，在铸造过程中会带来疏松和缩孔，因此图 3a 可见粉末内部存在孔隙。S2~S4 粉末由于存在重熔过程，因此粉末内部基本无孔隙。

图 4a 为 S2 熔覆样品经金相腐蚀后的扫描电镜照片，可见铁基粉末熔覆基体为莱氏体，在碳化钨粉末周边还存在另外一个相，根据 XRD 分析，应该为 Fe₆W₆C 相。图 4b 为图 4a 方框处放大及 W 元素的线扫描分布。

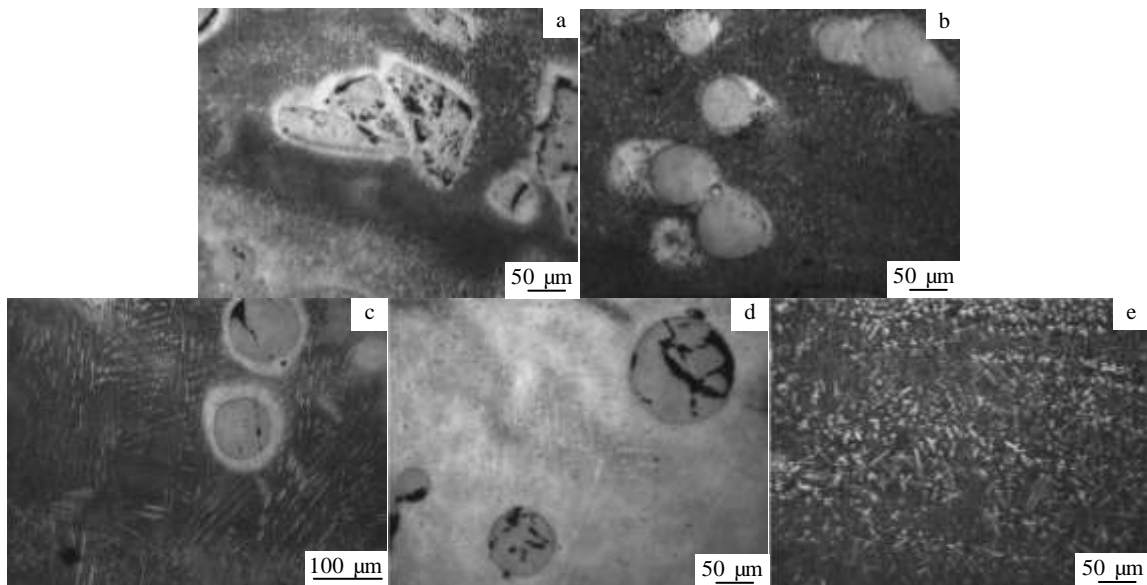


图 3 熔覆层样品的微观结构

Fig.3 Microstructures of laser cladding layers: (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, and (e) S5

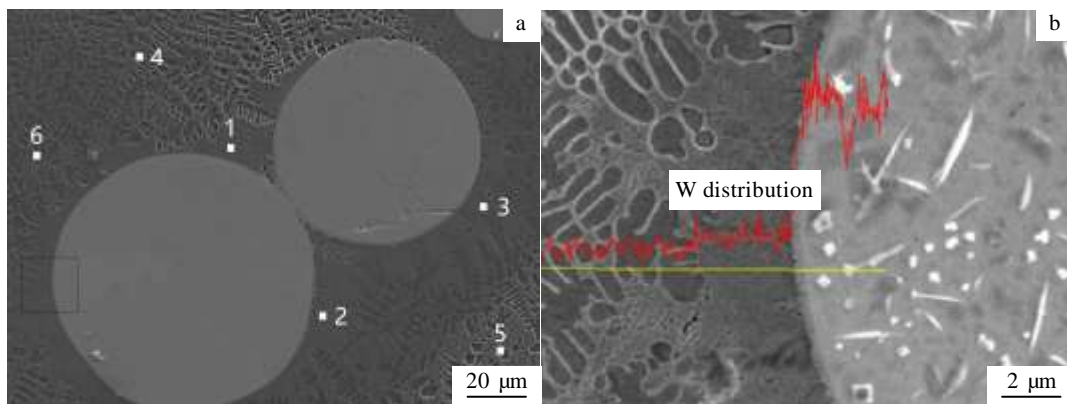


图 4 熔覆 S2 样品扫描电镜照片及 W 元素分布

Fig.4 SEM image (a) and element W distribution of magnified region (b) of S2 sample

可见, 离碳化钨颗粒越近, W 元素含量呈现增大趋势。碳化钨溶解后的 C 元素固溶情况也是如此。在该相的 1~3 处和铁基基体的 4~6 处进行显微硬度分析, 从表 3 可见, Fe_6W_6C 相的硬度要高于铁基基体的硬度, 这说明 W、C 元素的固溶提高了 Fe_6W_6C 相的硬度, 有利于增强熔覆层的耐磨性能。

2.2 显微硬度分布

图 5 为熔覆层横截面的显微硬度分布。由图可见, 熔覆层深度大约为 800 μm , 熔覆层至基体的硬度值呈下降趋势。熔覆层硬度为基体硬度的 3 倍以上, 这是因为激光熔覆层组织为晶粒细小、硬度高的莱氏体。此外, 添加碳化钨粉末熔覆层比纯 Fe 基合金熔覆层硬度都要高, 这是 W、C 元素固溶强化作用的结果, 另外还有生成的碳化物等硬质相使合金化层的硬度得到了显著提高^[16]。添加碳化钨粉末熔覆层的硬度从表层到基体是先升高后降低的趋势, 这是因为碳化钨粉末密度比 Fe 基合金粉大, 在送粉过程会沉积在中下部, 在熔覆过程中碳化钨溶解后的 W 和 C 也更多地固溶于中下部合金粉中, 造成熔覆层中下部硬度比表面层的要高。比较两种添加了等离子旋转电极雾化法制得的球形碳化钨的熔覆层, 碳化钨粒径小的 S3 样品比粒径大的 S4 样品总体硬度稍高, 这应该是粒径小的碳化钨颗粒在高温下更易溶解, 造成更多 W、C 元素固溶于合金基体粉中的原因。S2 样品由于含有较多粒度较小的碳化钨粉, 这些粉末更易溶解, 所以其硬度最高。

2.3 耐磨性能分析

图 6 为 5 种样品磨损实验后测得的磨损量对比。由图可见, 纯 Fe 基合金熔覆层 (S5) 的耐磨性能最差, 磨损量达到了 146.9 mg。碳化钨陶瓷增强相加入 Fe 基合金后, 其耐磨性能得到增强, 这是由 W、C 元素在熔覆高温下的固溶强化以及碳化钨颗粒的颗粒增强等因素共同作用所致^[17]。相比添加 3 种球形碳化钨粉

末, 添加非球形碳化钨粉末的合金 (S1) 耐磨性能要差, 磨损量达到 89.8 mg, 这是因为其作为增强相的碳化钨粉末硬度最低, 从而颗粒增强效果最差的缘故。等离子旋转电极雾化法制球形碳化钨 (3#、4#) 相比感应加热重熔法制备的球形碳化钨 (2#), 添加到合金后尽管熔覆层硬度要稍低, 但其耐磨性能要好, 这是因为该方法制备的碳化钨粉末硬度更高, 颗粒增强效果更好。也说明了在固溶强化和颗粒增强两种影响耐磨性能因素中, 碳化钨粉末的颗粒增强起到更大作用。对比两种不同粒径范围的等离子旋转电极雾化法制得粉末 (3#、4#), 发现细粉比粗粉更有利于增强合金的耐磨性能, 一方面是因为在等离子雾化制粉过程中, 细粉比粗粉的冷速更快, 导致其晶粒更细小, 硬度更高, 碳化钨粉末的颗粒增强效果更好。另一方面, 碳化钨粉末越细, 在激光熔覆过程中越容易在高温下溶解, 更多 W、C 元素固溶于合金基体粉中, 造成基体的硬度更高, 所以合金的耐磨性能越好。

图 7 为磨损实验后不同样品的磨痕形貌 SEM 照片。可见, 在 3 种熔覆层中, 纯 Fe 基合金熔覆层 (S5) 表面

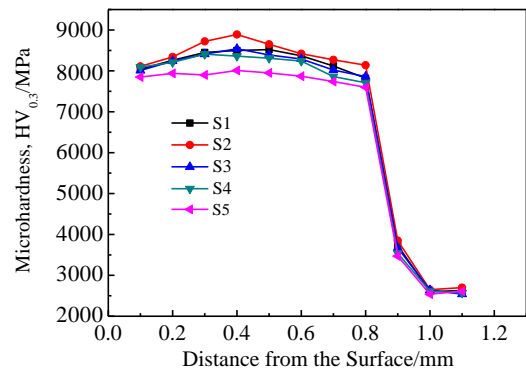


图 5 熔覆层横截面显微硬度梯度分布图

Fig.5 Microhardness distribution of laser cladding layers along depth

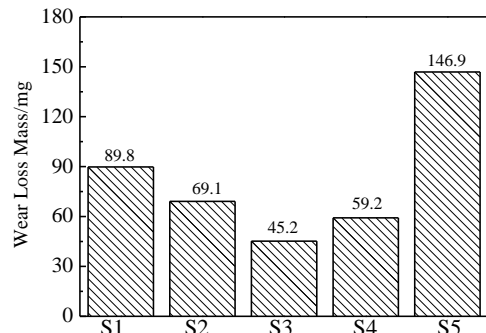


图 6 5 种样品摩擦实验后测得磨损量

Fig.6 Wear loss mass of the samples after wear experiments

表 3 图 4a 中 S2 样品激光熔覆层中碳化钨颗粒周围显微硬度分布

Table 3 Microhardness ($HV_{0.3}$) distribution around WC particles in laser cladding layer of S2 sample in Fig.4a

Location No.	Microhardness, $HV_{0.3}/MPa$
1	8920
2	8980
3	9030
4	8250
5	8210
6	8120

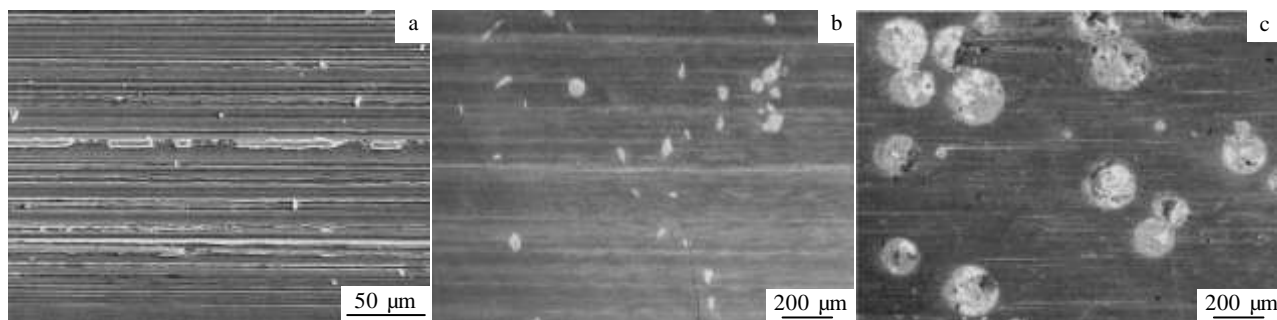


图 7 磨损实验后不同样品磨痕形貌 SEM 照片

Fig.7 SEM images of wear scar morphologies after wear experiments samples: (a) S5, (b) S1, and (c) S4

磨损最为严重，表面出现互相平行且连续的犁沟，这是在滑动摩擦的过程中，磨屑不断被剥落，受到切向力的作用，磨屑沿着摩擦表面产生相对运动，从而使摩擦表面受到剪切、切削作用，进而产生了沟槽，为典型磨粒磨损的特征。与纯Fe基合金熔覆层相比，添加了碳化钨增强相的合金熔覆层磨损要小得多。S1与S4样品表面较光滑，犁沟较浅，且无明显粘着磨损特征，这表明碳化钨的添加有效增强了合金熔覆层的耐磨性能。S4样品与S1样品相比，表面更加光滑，犁沟更浅，这说明与非球形的破碎铸造碳化钨相比，球形铸造碳化钨作为增强相添加后对合金熔覆层耐磨性能的改善更好。

3 结 论

1) Fe 基合金熔覆层微观组织为莱氏体。纯 Fe 基合金熔覆层由 α -Fe 相组成，添加碳化钨增强相后，熔覆层还包括 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 WC 、 W_2C 等相。

2) 碳化钨粉末在激光熔覆过程中部分熔解，熔解后的 W、C 元素固溶于 Fe 基基体或形成碳化物，有效增加了表面硬度，有利于提高其耐磨性能。合金熔覆层硬度最高为基体硬度的 3 倍以上，添加碳化钨粉末的熔覆层比纯 Fe 基合金熔覆层硬度都要高。

3) 碳化钨陶瓷增强相加入 Fe 基合金后，有效增强其耐磨性能。熔覆层耐磨性能由 W、C 元素的固溶强化和碳化钨粉末的颗粒增强等因素共同影响，颗粒增强起作用更大。在 3 种制备方法中，等离子旋转电极雾化法制得碳化钨粉末的增强耐磨效果最好，破碎法制得碳化钨粉末的增强耐磨效果最差。等离子旋转电极雾化法制得碳化钨粉末中，小粒径比大粒径增强耐磨效果要好。

参考文献 References

- [1] Dubourg L, Archambeault J. *Surf Coat Technol*[J], 2008, 202(24): 5863
- [2] Zuo Tiechuan (左铁钊). *21st Century Advanced Manufacturing: Laser Technology and Engineering*(21 世纪的先进制造: 激光技术与工程)[M]. Beijing: Science Press, 2007: 105
- [3] Zhang Jianbin(张建斌), Yu Dongmei(余冬梅). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 247
- [4] Nath S, Pityana S, Majumdar J D. *Surf Coat Technol*[J], 2012, 206(15): 3333
- [5] Tan Youhong(谭友宏), Liu Min(刘敏), Ma Wenyong(马文有). *Materials Research and Application*(材料研究与应用)[J], 2012, 6(2): 96
- [6] Qiu Xingwu(邱星武), Zhang Yunpeng(张云鹏), Liu Chungu(刘春阁). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(S2): 182
- [7] Wang Zhenting(王振廷), Chen Huahui(陈华辉). *Tribology*(摩擦学报)[J], 2005, 25(3): 203
- [8] Din Yangxi(丁阳喜). *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2009, 38(24): 93
- [9] Nin Shuang(宁爽), Bian Xiufang(边秀房), Tian Yongsheng(田永生) et al. *Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2008, 28(6): 422
- [10] Zhou Shengfeng(周圣丰), Dai Xiaoqing(戴晓琴), Zheng Haizhong(郑海忠). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2012, 48(7): 113
- [11] Wu P, Du H M, Chen X L et al. *Wear*[J], 2004, 257(1-2): 142
- [12] Guo C, Zhou J S, Chen J M et al. *Wear*[J], 2011, 270(7-8): 492
- [13] Wang L, Cai Y X, Liu X et al. *Advanced Materials Research* [J], 2013, 785-786: 910
- [14] Liu Yuelong(刘月龙), Si Songhua(斯松华). *Journal of Anhui*

- University of Technology (Natural Science)*(安徽工业大学学报: 自然科学版)[J], 2005, 22(4): 348
- [15] Wang Y F, Lu Q L, Xiao L J *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(2): 274
- [16] Majumdar J D. *Physics Procedia*[J], 2013, 41: 335
- [17] Tong X, Li F H, Kuang M *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(7): 3214

Effects of Cast Tungsten Carbide Powder on Wear Resistance of Laser Cladding Ceramic Particle Reinforced Iron Matrix Composite

Zou Liming, Liu Xin, Wang Lei, Xie Huanwen, Cai Yixiang

(Institute for Materials and Processes of Guangdong Province, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Tungsten carbide powders with different particle sizes were prepared by different methods, and then they were added into Fe alloy powders. The laser cladding technique was used to form an alloyed layer with high hardness and wear resistance on 45# steel with such mixed powders to study the effects of cast tungsten carbide powders on wear resistance of ceramic particle reinforced Fe matrix composites. The microstructure, phase composition and microhardness of the cladding layer were investigated by OM, SEM, XRD and hardness tester. Their wear resistance was tested by a wheel wear test machine. Results show that the cladding layer is mainly composed of ledeburite phase. The differences of tungsten carbide powders in preparation and grain size exert important effects on wear resistance of the cladding layer. The tungsten carbide powder prepared by plasma rotating electrode process plays a better role in increasing wear resistance while the fine tungsten carbide powder is superior to the coarse powder in it.

Key words: cast tungsten carbide powder; laser cladding; wear; microhardness

Corresponding author: Liu Xin, Ph. D., Senior Engineer, Institute for Materials and Processes of Guangdong Province, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China, Tel: 0086-20-61086128, E-mail: shaneliu118@163.com