

doi:10.12068/j.issn.1005-3026.2024.07.006

激光熔覆(Ti,W)C增强镍基涂层的性能

杨尚武¹, 瞿海霞², 黎恒君³, 刘常升¹

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 宝山钢铁股份有限公司 中央研究院, 上海 200000;
3. 广东腐蚀科学与技术创新研究院, 广东 广州 510530)

摘要: 为了提高热轧高速钢工作辊的耐磨性,通过激光熔覆技术,在球墨铸铁基体上制备了(Ti,W)C质量分数分别为0%,10%,20%,30%的Inconel 625合金涂层.研究了(Ti,W)C颗粒对涂层微观结构、硬度和耐磨性的影响.(Ti,W)C颗粒均匀分布在涂层中,并与Inconel 625有良好的结合;涂层的硬度随着(Ti,W)C颗粒含量增加从HV_{0.2}280提高到HV_{0.2}424;在摩擦磨损过程中,(Ti,W)C颗粒作为硬质相抑制了磨损中基体材料的局部塑性变形,质量分数30%(Ti,W)C颗粒的Inconel 625合金涂层磨损量仅为0.015 mm³,平均摩擦系数为0.0616.证明添加适量的(Ti,W)C颗粒会显著提高Inconel 625合金涂层的硬度及耐磨性,并降低了摩擦系数.

关键词: 激光熔覆;(Ti,W)C颗粒;Ni-(Ti,W)C涂层;微观结构;硬度;耐磨性

中图分类号: TG 174.4 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)07-0953-08

Properties of (Ti,W)C Particles Reinforced Ni-based Coating by Laser Cladding

YANG Shang-wu¹, QU Hai-xia², LI Heng-jun³, LIU Chang-sheng¹

(1. School of Materials Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Central Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 200000, China; 3. Institute of Corrosion Science and Technology, Guangzhou 510530, China. Corresponding author: LIU Chang-sheng, E-mail: cslu@mail.neu.edu.cn)

Abstract: In order to improve the wear resistance of hot-rolled high speed steel work rolls, Inconel 625 alloy coatings with 0%, 10%, 20%, and 30% (Ti, W)C content were prepared on ductile iron substrate by laser cladding technology. The effect of (Ti, W)C particles on the microstructure, hardness and wear resistance of the coatings was investigated. The (Ti, W)C particles are uniformly distributed in the coating, and have a good combination with the Inconel 625. The hardness of the coating increases from HV_{0.2}280 to HV_{0.2}424 with the increase of the (Ti, W)C particle content. In the process of friction and wear, the (Ti, W)C particles, as hard phases, inhibit the local plastic deformation of the material during wear. The wear amount of Inconel 625 alloy coating containing 30% (Ti, W)C particles is only 0.015 m³, and the average friction coefficient is 0.0616. It has been proved that the hardness and wear resistance of Inconel 625 alloy coating are significantly improved and the friction coefficient is reduced by adding a reasonable amount of (Ti, W)C particles.

Key words: laser cladding; (Ti, W)C particles; Ni-(Ti, W)C coating; microstructure; hardness; wear resistance

热轧高速钢工作辊的价值较高,提高其耐磨性是钢铁工业的一个重要课题.为了降低因摩擦

造成的损耗,通常采用表面改性技术提高其耐磨性和使用寿命.目前表面处理技术主要有堆焊、

收稿日期: 2023-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771051)

作者简介: 杨尚武(1997-),男,山西朔州人,东北大学硕士研究生; 刘常升(1963-),男,内蒙古奈曼旗人,东北大学教授,博士生导师.

热喷涂、等离子熔覆和激光熔覆等^[1].激光熔覆是激光、计算机及材料等领域融合的技术.因为其沉积效率高、冷却快、稀释率小以及冶金结合等优点,被广泛应用于制备耐磨、耐蚀以及耐高温涂层^[2-3].激光熔覆中,粉末的种类配合工艺参数决定了涂层的性能^[4].目前针对激光熔覆制备高硬耐磨涂层粉末的设计主要集中在引入第二相强化颗粒^[5-6]、引入不同含量的稀土元素^[7]、梯度材料设计^[8]以及原位生成强化相^[9]等. TiC 和 WC 广泛用作金属基复合涂层的增强材料,有利于提高工件的耐磨性,然而其密度与黏结相存在较大的偏差,严重制约了其应用^[10-11].在制备 TiC 增强 Ni 基体($\sim 8.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)激光熔覆厚涂层的过程中,相对较轻的 TiC 颗粒($\sim 4.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)会在涂层的上部,造成涂层的性能分布不均匀^[12-13];相反, WC($\sim 15.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)倾向于向涂层和基体界面处下沉,同样会导致涂层界面处裂纹的萌生.

根据 TiC-WC 相图^[14-15],这两种碳化物是互溶的, TiC 可以溶解一定量的 WC,从而调节 (Ti, W)C 的密度. (Ti, W)C (19~21 GPa) 的硬度接近于 TiC (18~23 GPa) 的硬度,而其断裂韧性高于 TiC^[16-17]. (Ti, W)C 增强复合材料具有比纯 TiC 增强复合材料更好的机械性能,所以 (Ti, W)C 也是合金中优良的增强材料.因此,必须获得均匀分布的 (Ti, W)C 增强体,以避免 TiC 或 WC 颗粒在厚镍基体涂层中的不均匀分布.

已有的多数研究集中在 TiC 或 WC 颗粒增强金属基复合材料的耐磨性上^[18-20],对于 (Ti, W)C 增强镍基涂层很少有研究.本文以热轧高速钢工作辊为基体,采用 (Ti, W)C 作为强化颗粒, Inconel 625 粉末作为涂层基体材料,配合优化之后的激光熔覆工艺参数,研究不同含量 (Ti, W)C 的 Inconel 625 合金涂层的显微硬度、耐磨性等性能.

1 材料及方法

1.1 试验材料

采用球墨铸铁 (100 mm×100 mm×10 mm) 作为基体,其化学成分如表 1 所示,基体组织为珠光体,少部分游离铁素体.在进行激光熔覆之前,对所有基板用 180#~600# 的砂纸打磨,用无水乙醇在超声设备中清洗并干燥备用.使用 Inconel 625 合金和 (Ti, W)C 的两种粉末混合物作为涂层的材料. (Ti, W)C 是通过相等质量的 WC 和 TiC 的烧结反应形成的固体颗粒,其密度接近镍基涂层. Inconel 625 合金化学性质稳定,具有优越的机械性能,适合作为 Ni-(Ti, W)C 涂层的金属黏结相使用.混合粉末中 (Ti, W)C 质量分数为 0%, 10%, 20%, 30%, 用行星式球磨机混合均匀后,试验前放入 100 °C 的干燥箱干燥 3 h.两种粉末的化学成分如表 2 和表 3 所示,显微形貌如图 1 所示.

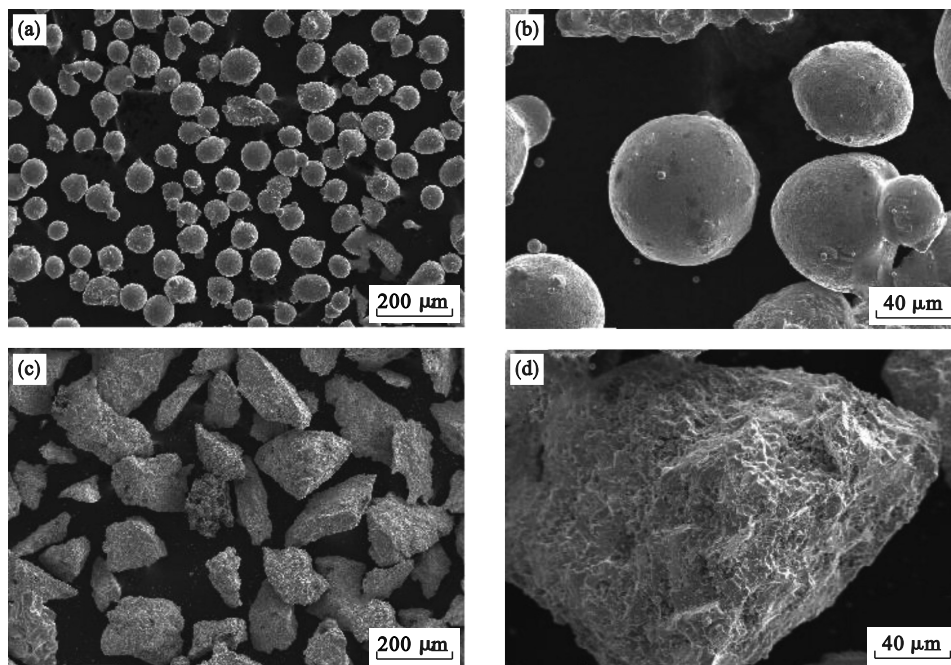


图 1 Inconel 625 合金粉末和 (Ti, W)C 粉末的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphology of the Inconel 625 alloy powder and (Ti, W)C powder
(a)(b)—Inconel 625; (c)(d)—(Ti, W)C.

表 1 球墨铸铁化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of ductile iron (mass fraction) %

Mo	C	Si	Mn	P	Cu	Ni	Fe
0.61	3.59	2.06	0.22	0.3	1.15	1.06	余量

表 2 Inconel 625 涂层粉末化学成分(质量分数)
Table 2 Chemical composition of Inconel 625 coating powders (mass fraction) %

C	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	W
—	58.0	20.0	8.0	3.0	<5.0	—	—

表 3 (Ti,W)C 涂层粉末化学成分(质量分数)
Table 3 Chemical composition of (Ti,W)C coating powders (mass fraction) %

C	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti	W
12.6	—	—	—	—	—	40.0	47.0

1.2 涂层制备

本文使用的是镭明激光 LiM-S0420 增材制

造设备,同轴送粉制备涂层示意图如图 2 所示.通过对激光熔覆工艺参数的优化,获得如表 4 所示最优工艺参数.通过在球墨铸铁基板上熔覆两层熔覆层,获得厚度约为 3 mm 的涂层.制备出 0%, 10%, 20%, 30% 4 种 (Ti, W)C 质量分数的涂层,制备的涂层标号分别为 A-0, A-10, A-20, A-30.

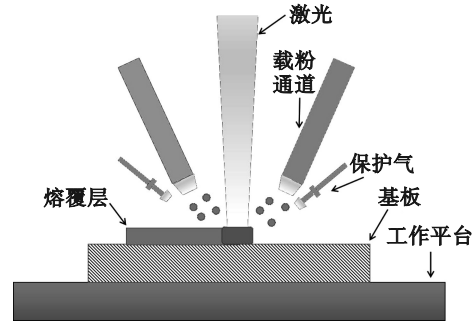


图 2 激光熔覆示意图

Fig. 2 Schematic diagram of laser cladding

表 4 Ni-(Ti,W)C 涂层激光熔覆工艺参数

Table 4 Parameters of laser cladding process of Ni-(Ti,W)C coating

样品	激光功率	扫描速度	送粉量	熔覆长度	载粉气流	搭接率/%	预热温度
	W	mm·min ⁻¹	r·min ⁻¹	mm	L·min ⁻¹		°C
A-0	1000	400	2	80	6	40	200
A-10	1000	400	2	80	6		
A-20	1200	400	2	80	8		
A-30	1200	400	2	80	8		

1.3 显微组织观察和物相分析

通过光学显微镜(OM, ZEISS, 德国)和扫描电镜(SEM, VE-9800SR, 日本)观察涂层的微观结构.通过扫描电镜 VE-9800SR 配备的能谱仪(EDS)对样品合金元素含量和元素分布进行分析.通过 X 射线衍射分析物相,参数条件为:Cu 靶,加速电压为 30 kV,电流为 30 mA,测试角度为 15°~85°,扫描速度为 2°/min,扫描步长为 0.02°,用 Jade 软件对物相组成进行分析.

1.4 显微硬度和摩擦磨损试验

通过 Innovatest 的 FALCON 507 维氏硬度计测量不同样品的显微硬度,每个试样测 3 组平行数据并取平均值.通过 Falex Block-on-Ring 试验机,以环-块滑动摩擦形式,在浸油润滑条件下,开展涂层的磨损性能研究.环块摩擦磨损原理图如图 3 所示.

本次试验中,摩擦副是 M2 高速钢(W6Mo5Cr4V2)制备的标准环.摩擦磨损试验工艺参数为:载荷 200 N,转速 500 r·min⁻¹,时长 20 min.磨损体积计算公式见式(1).

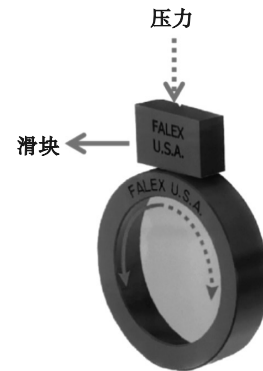


图 3 环块摩擦磨损试验机

Fig. 3 Block-on-ring test machine

$$V = \frac{D^2 d}{8} \left[2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin \left(2 \sin^{-1} \frac{b}{D} \right) \right] \quad (1)$$

式中:V 为磨损体积,mm³;D 为环块试样直径,mm;d 为块状试样宽度,mm;b 为磨痕平均宽度,mm.

2 结果和讨论

2.1 微观结构

通过金相显微镜观察如图 4 所示 4 种不同配

比粉末制得的涂层,未发现气孔和裂纹缺陷,涂层厚度约 3 mm,图 4b~图 4d 中可以看到 (Ti,W)C 颗粒在涂层中的分布情况,随着其含量的增加,

(Ti,W)C 颗粒均匀分布在涂层中,并且 (Ti,W)C 颗粒的形状和尺寸与原始颗粒相似,没有发生很大的变化.

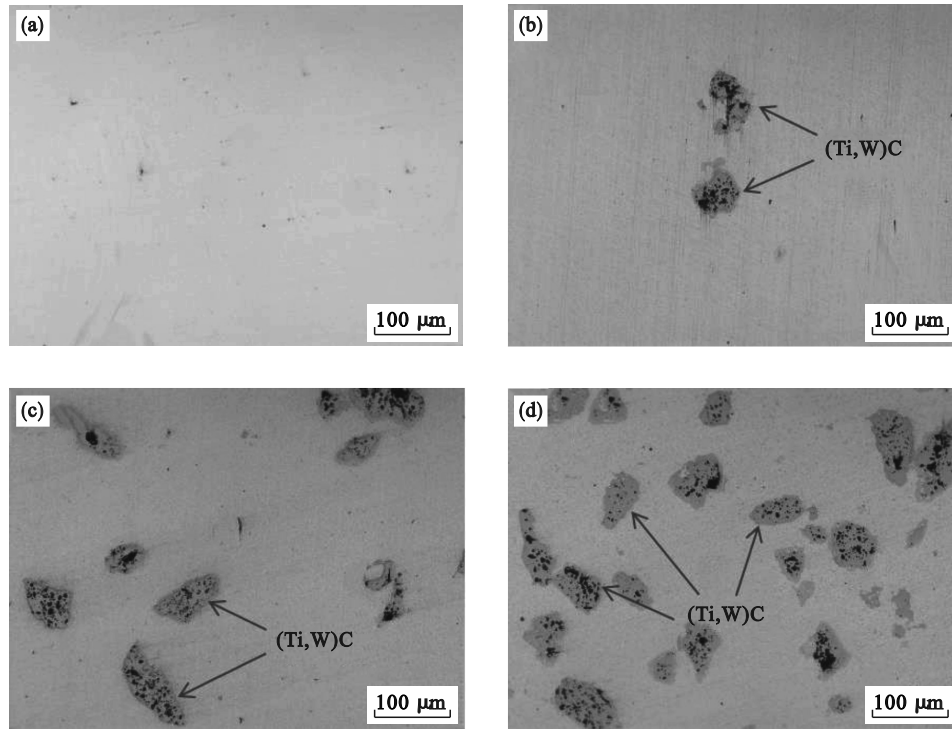


图 4 不同 (Ti,W)C 含量涂层微观结构

Fig. 4 Microstructure of coating with different (Ti,W)C contents

(a)—A-0; (b)—A-10; (c)—A-20; (d)—A-30.

如图 5a 所示,通过 SEM 对 (Ti,W)C 颗粒周围涂层的微观结构进行观察, (Ti,W)C 颗粒与 Inconel 625 合金涂层形成了过渡层,存在核-壳结构. EDS 能谱分析如图 5b~图 5g 所示,在过渡

层附近 Ni, Fe, Cr 元素都有分布,并且 Ti, W 有向熔覆层扩散的现象,说明在熔覆过程中 (Ti,W)C 颗粒存在部分溶解. 同时根据图 5f 可知,熔覆层中存在 TiC 微小颗粒.

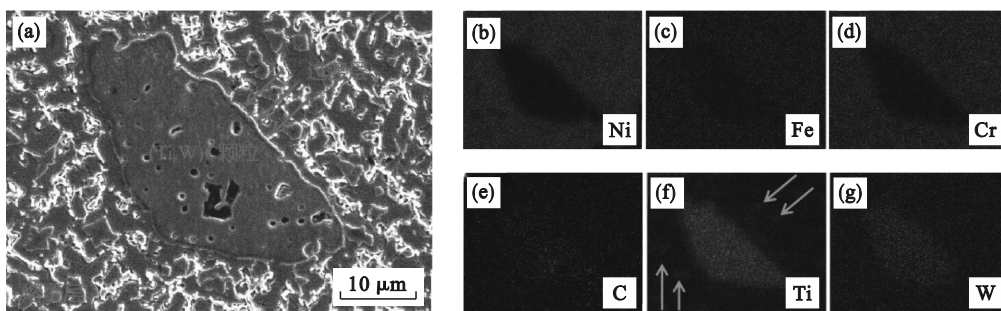


图 5 (Ti,W)C 颗粒周围元素分布

Fig. 5 Distribution of elements around the (Ti,W)C particle

(a)—Ni-(Ti,W)C 涂层 SEM; (b)~(g)—EDS 元素分布.

2.2 物相分析

图 6 为 A-0, A-10, A-20, A-30 四种涂层 X 射线衍射图谱. 根据 Jade 标定, 存在 (Ni, Fe) 固溶体、(Ti,W)C 相以及少量 TiC. 同时随着 (Ti,W)C 含量的增加, (Ti,W)C 衍射峰的强度逐渐变强.

少量 TiC 的存在证明 (Ti,W)C 颗粒发生了部分溶解.

2.3 (Ti,W)C 含量对涂层的性能的影响

图 7 和图 8 所示为不同 (Ti,W)C 颗粒含量镍基涂层的硬度. 为了准确反映 (Ti,W)C 颗粒含量

对涂层硬度的影响,检测时避开了(Ti,W)C颗粒.由图8可知,随着(Ti,W)C颗粒含量的增加,涂层的平均硬度明显变大,熔覆层平均显微硬度从280提高到424,这主要是因为硬质(Ti,W)C相的强化和微小TiC颗粒的弥散强化.

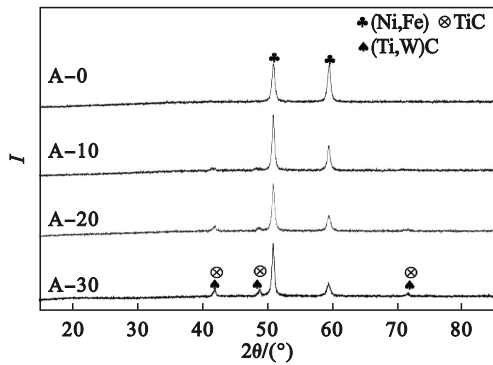


图 6 涂层试样的XRD衍射图谱

Fig. 6 XRD patterns of the coating samples

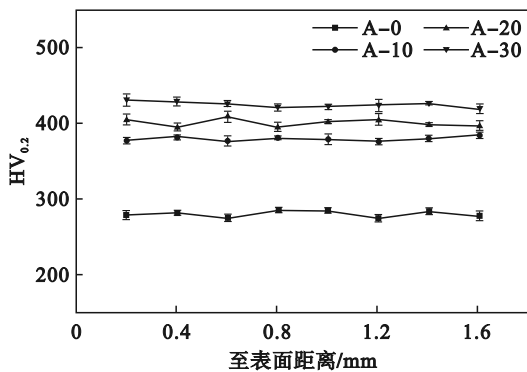


图 7 涂层试样的显微硬度

Fig. 7 Microhardness of the coating samples

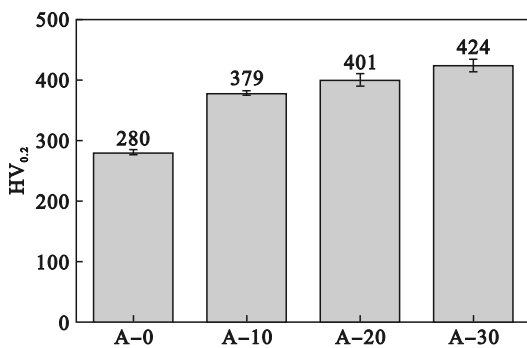


图 8 涂层试样的平均显微硬度

Fig. 8 Average microhardness of the coating samples

图9为不同(Ti,W)C颗粒含量镍基熔覆层在常温下的摩擦系数随时间的变化.在开始阶段由于滑块表面不平整的影响,摩擦系数波动比较严重,随着摩擦磨损试验的进行,环与块之间的接触面积增大,摩擦系数趋于稳定.A-0与A-10在400 s后摩擦系数趋于稳定,A-20和A-30在50 s

左右摩擦系数趋于稳定,证明(Ti,W)C颗粒作为第二相颗粒能够阻止副摩擦系中磨粒切入熔覆层,降低了磨粒磨损;同时,(Ti,W)C颗粒与Ni基黏结相形成核-壳结构,保证了(Ti,W)C颗粒在摩擦磨损过程中不会脱落.A-0,A-10,A-20,A-30的平均摩擦系数分别为0.076 2,0.070 5,0.065 1,0.061 6,随着(Ti,W)C颗粒含量的增加,平均摩擦系数降低.

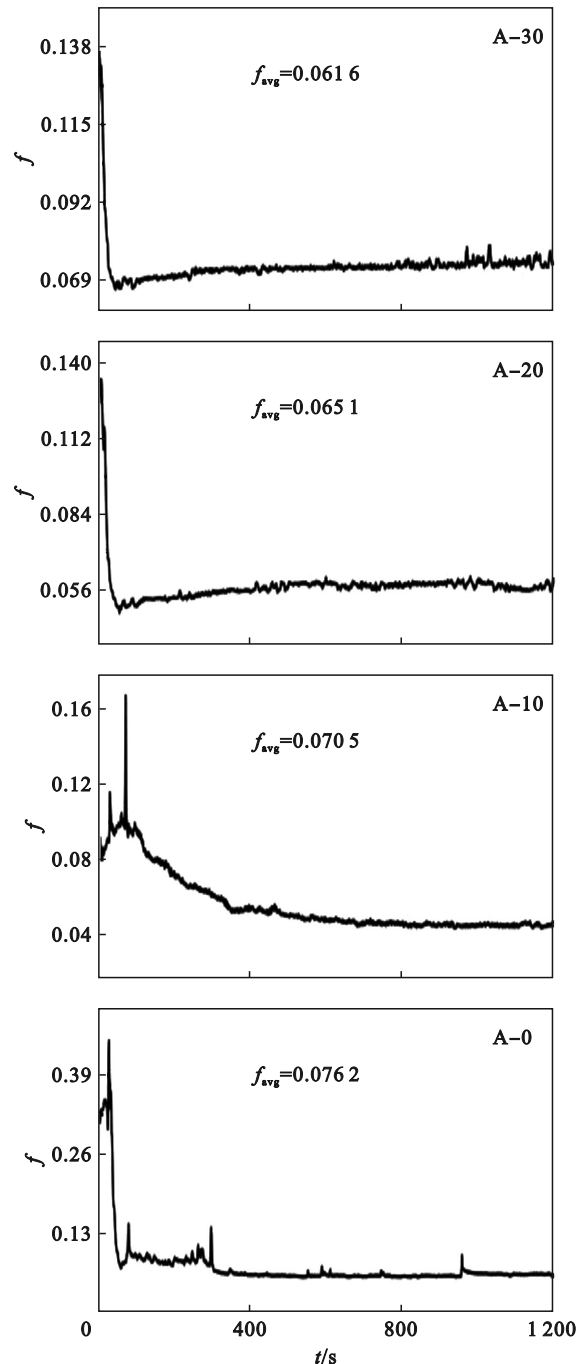


图 9 涂层试样的摩擦系数

Fig. 9 Friction coefficient of the coatings

图10为不同(Ti,W)C颗粒含量镍基涂层磨损轨迹剖面图.A-30涂层的磨损剖面最浅最窄,

说明在同一摩擦磨损的试验条件下, A-30 的耐磨性能最好, 磨损体积最小, 证明 (Ti, W)C 颗粒对提高涂层耐磨性能作用显著. 图 11 是涂层的磨损体积, 材料的磨损体积是对于材料耐磨性评价的最直接表征. 质量分数 30% (Ti, W)C 颗粒镍基涂层磨损体积为 0.015 mm³, 比 20% (Ti, W)C 颗粒镍基涂层少 2 倍, 比 10% (Ti, W)C 颗粒镍基涂层少 4 倍, 比不添加强化颗粒镍基涂层少 16 倍.

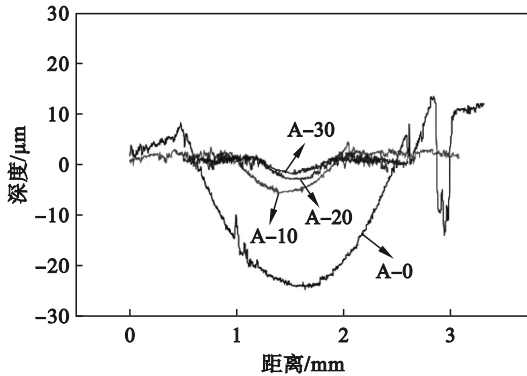


图 10 涂层磨损轨迹剖面图
Fig. 10 Profile of wear track of coatings

图 12 为涂层 3D 磨损形貌. 由图 12a 可知, 未添加 (Ti, W)C 颗粒的镍基涂层磨痕宽度和深度最大. 随着 (Ti, W)C 颗粒在镍基涂层中的含量逐渐增加, 其磨痕宽度和深度逐渐变小. 通过对比 A-0 和 A-30 涂层的 3D 磨损形貌, 可以很直观

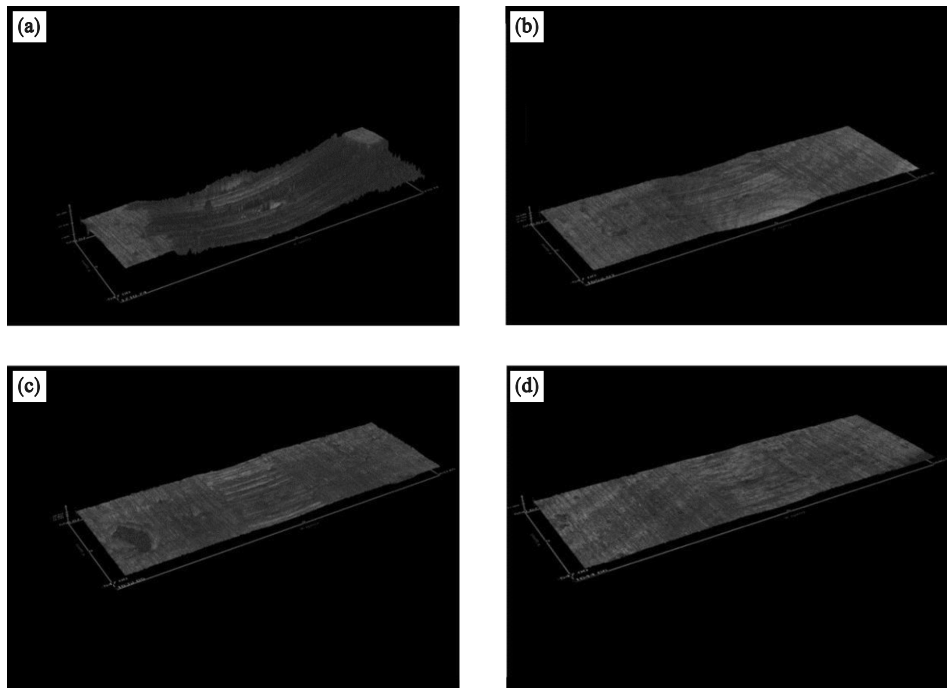


图 12 涂层 3D 磨损形貌
Fig. 12 3D wear morphology of the coatings
(a)—A-0; (b)—A-10; (c)—A-20; (d)—A-30.

看到 (Ti, W)C 颗粒对于镍基涂层耐磨性能的提升.

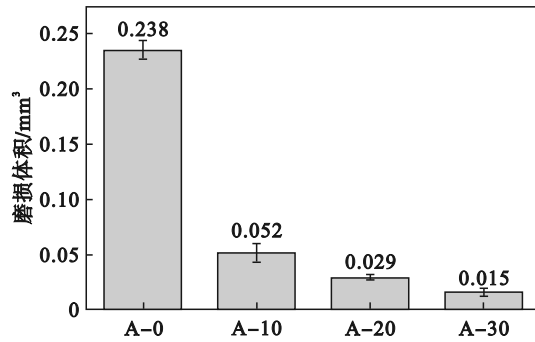


Fig. 11 Wear volume of coatings
图 11 涂层的磨损体积

图 13 为涂层磨损表面的 SEM 形貌. 图 13a 为未添加 (Ti, W)C 颗粒镍基涂层磨损后的 SEM 图, 表面磨损较为严重, 其平均硬度较低, 为 HV_{0.2}280, 在后续的摩擦磨损过程中高硬耐磨的摩擦副将黏着在涂层表面的材料拉起, 使其存在明显的犁沟、磨损颗粒以及磨损颗粒脱落后凹坑. 图 13b~13d 为添加不同含量 (Ti, W)C 颗粒的镍基涂层磨损后的 SEM 图, (Ti, W)C 颗粒作为硬质相抑制了摩擦磨损中材料的局部塑性变形, 显著提高了材料的耐磨性, 磨损表面较为光滑, 并且划痕和犁沟比较浅, 磨损区域呈现光滑研磨状态, 主要为磨粒磨损.

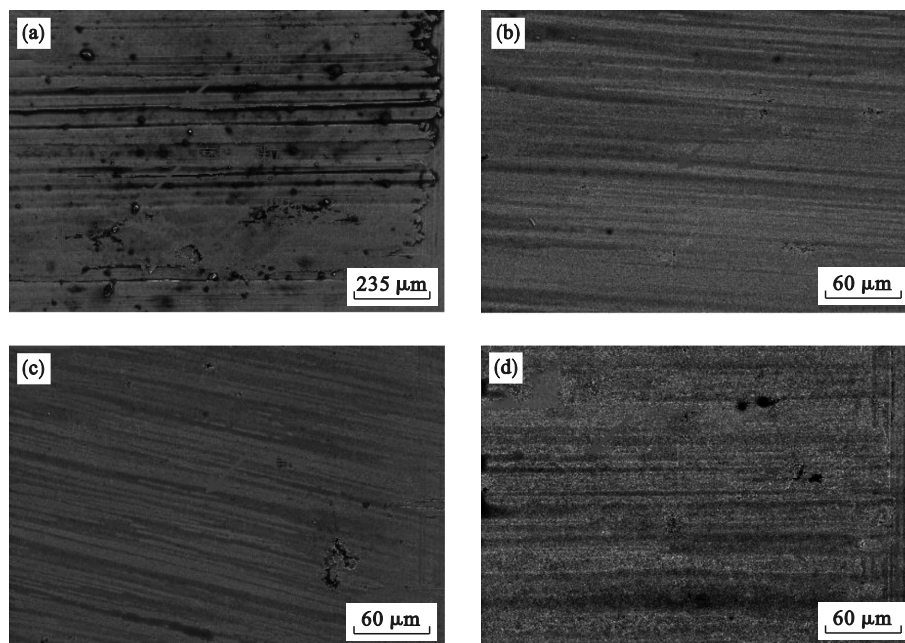


图13 涂层磨损表面形貌图

Fig. 13 Wear surface morphology of the coatings

(a)—A-0; (b)—A-10; (c)—A-20; (d)—A-30.

3 结 论

1) 采用激光熔覆技术在球墨铸铁上熔覆(Ti,W)C颗粒强化镍基涂层,(Ti,W)C颗粒均匀分布,获得无缺陷高质量涂层.

2) 涂层硬度从 $HV_{0.2}280$ 提高到 $HV_{0.2}424$,主要是因为硬质相(Ti,W)C的强化和微小TiC颗粒的弥散强化.

3) 添加(Ti,W)C颗粒的镍基涂层磨损机制主要为磨粒磨损.30%(Ti,W)C质量分数的镍基涂层磨损体积为 0.015 mm^3 ,比不添加强化颗粒的镍基涂层低16倍,(Ti,W)C颗粒对镍基涂层耐磨性能提升显著.

参考文献:

- [1] 宋阳,朱世根,渠彬,等.轧辊表面修复与强化的技术途径[J].机械设计与制造,2005,8:113-115.
(Song Yang, Zhu Shi-gen, Qu Bin, et al. Methods to repair and strengthen surface of the roll[J].*Machinery Design and Manufacture*,2005,8:113-115.)
- [2] Mostajeran A, Shoja-Razavi R, Hadi M, et al. Evaluation of the mechanical properties of WC-Feal composite coating fabricated by laser cladding method [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*,2020,88:105199.
- [3] 袁庆龙,冯旭东,曹晶晶,等.激光熔覆技术研究进展[J].材料导报,2010,24(3):112-116.
(Yuan Qing-long, Feng Xu-dong, Cao Jing-jing, et al. Research progress in laser cladding technology [J]. *Materials Reports*,2010,24(3):112-116.)
- [4] Khanna A S, Kumari S, Kanungo S, et al. Hard coatings based on thermal spray and laser cladding[J].*International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*,2009,27(2):485-491.
- [5] Zhang Z H, Wang X, Zhang Q Q, et al. Fabrication of Fe-based composite coatings reinforced by TiC particles and its microstructure and wear resistance of 40Cr gear steel by low energy pulsed laser cladding [J]. *Optics and Laser Technology*,2019,119:105622.
- [6] Wang W C, Li J X, Ge Y, et al. Structural characteristics and high-temperature tribological behaviors of laser clad NiCoCrAlY-B4C composite coatings on Ti6Al4V alloy [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,2021,31(9):2729-2739.
- [7] Zhao N, Tao L, Guo H, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad Ni-based coatings with nanometer La_2O_3 addition [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*,2017,46(8):2092-2096.
- [8] Lu S S, Zhou J S, Wang L Q, et al. Effect of V and Cr transition layers on microstructure and mechanical properties of Ni-based coating on titanium alloy fabricated by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*,2021,405:126734.
- [9] Hu D W, Liu Y, Chen H, et al. Microstructure and properties of in-situ synthesized $\text{Ni}_3\text{Ta-TaC}$ reinforced Ni-based coatings by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*,2021,405:126599.
- [10] Liu H, Liu J, Chen P J, et al. Microstructure and high temperature wear behaviour of in situ TiC reinforced AlCoCrFeNi-based high-entropy alloy composite coatings fabricated by laser cladding [J]. *Optics and Laser Technology*,2019,118:140-150.
- [11] 吴孝泉,尧登灿,张道达,等. AISi7Mg 铝合金表面激光熔覆 WC 增强镍基合金熔覆层的组织与性能[J]. 机械工程材料,2021,45(9):67-72.
(Wu Xiao-quan, Yao Deng-can, Zhang Dao-da, et al. Microstructure and properties of laser cladding WC reinforced Ni-based alloy cladding layer on AISi7Mg aluminum alloy surface [J]. *Materials For Mechanical Engineering*,2021,45(9):67-72.)

(下转第1019页)