

超高含量球形 WC 颗粒增强熔敷层的制备与组织分析

刘爱国¹, 王晓娟², 王微伟³

(1. 沈阳理工大学, 沈阳, 110159; 2. 上海电气电站设备有限公司上海汽轮机厂, 上海, 201108;

3. 江苏瑞米克金属技术有限公司, 常州, 213172)

摘要: 在预置了 NiCrBSi 涂层的低碳钢基体上, 用氩弧熔敷注射工艺制备了超高体积分数球形 WC 颗粒增强的熔敷层, 对熔敷层的组织进行了分析, 测量计算了 WC 颗粒体积分数, 对 WC 颗粒分解率进行了估计. 结果表明, 熔敷注射层组织由 (Fe, Ni) 固溶体、WC 颗粒、Fe₃W₃C、共晶组织构成. WC 颗粒在熔敷注射层中分布均匀, 体积分数高达 68.7%~76.6%, 相应的质量分数为 79.5%~85.2%. WC 颗粒分解率较低, 根据显微组织形态估计不高于 12.2%, 按 EDS 测量结果估计不高于 7.4%. 增加预置涂层厚度有助于 WC 颗粒体积分数的提高和分解率的降低.

创新点: (1) 用氩弧熔敷注射工艺制备了超高体积分数球形 WC 颗粒增强熔敷层.

(2) 所制备熔敷层中 WC 颗粒体积分数最高达 76.6%.

(3) 所制备熔敷层中 WC 颗粒分解率不高于 7.4% (质量分数).

关键词: 熔敷; 碳化钨颗粒; 体积分数; 显微组织

中图分类号: TG 444

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20200925001

0 序言

WC 颗粒硬度高、耐磨性好、与铁基材料结合好, 是钢铁类材料熔敷、堆焊强化的首选增强材料^[1]. 从大量的试验结果和实际使用情况看, 以 WC 颗粒作为增强材料的强化层, 其耐磨性和颗粒体积分数、尺寸、分布相关, 特别是随着颗粒的体积分数增加, 耐磨性明显增强^[2]. Flores 等人^[3]认为, 在低角度冲蚀工况下, WC 颗粒的体积分数最好达到 50% 以上. 但即使采用激光熔敷^[4]这样的先进方法, 要制备 WC 颗粒体积分数 50% 以上的强化层, 也是一件十分困难的事. 由于高能热源的作用, WC 颗粒在熔池中会发生分解^[5-6]. WC 颗粒分解, 一方面导致颗粒数量减少, 强化效果下降; 另一方面分解出的 W, C 进入熔池, 固溶在铁基体中, 或者以其它形态的碳化物形式析出, 导致强化层硬度增大、脆性增加, 在应力作用下容易产生裂纹, 从而使获得高 WC 颗粒含量的强化层变得十分困难.

Madadi 等人^[7]用钨极氩弧焊熔敷含 10%, 20%, 30% 和 40% (质量分数) WC 粉末的 Stellite 6 合金粉

末, 结果发现 WC 粉末也全部熔化到熔池中. WC 分解不仅降低了增强相颗粒的含量, 还容易导致缺陷的产生.

从已发表的文献可知^[7-12], 由于上述原因, 熔敷、堆焊层中的 WC 颗粒添加量无法超过 50% (体积分数). 要想提高熔敷、堆焊层中的 WC 颗粒含量, 必须阻止 WC 分解.

Just 等人^[8]指出, 决定碳化物和基体金属反应速度和程度的因素包括作用温度、作用时间、基体金属成分、碳化物比表面积、碳化物的体积分数. 其中最重要的就是作用温度和作用时间. 文中提出了氩弧熔敷注射工艺, 以避免碳化物颗粒和热源接触, 降低碳化物颗粒达到的最高温度及高温停留时间. 这一工艺为提高熔敷层中 WC 颗粒含量提供了可能性. 采用预置 NiCrBSi 涂层、氩弧熔敷注射球形 WC 颗粒工艺在低碳钢基体上制备了超高体积分数球形 WC 颗粒增强的熔敷层, 对熔敷层的显微组织、WC 颗粒体积分数及颗粒分解率进行了分析.

1 试验方法

试验用基体为 Q235 低碳钢板, 尺寸为 250 mm × 50 mm × 5 mm. 预置涂层粉末为 NiCrBSi 自熔合金

粉末,成分如表 1 所示. 粉末粒度范围为 5 ~ 45 μm. 注射用 WC 颗粒为钴基烧结球形 WC,成分如表 2 所示. 颗粒尺寸范围为 250 ~ 420 μm.

表 1 NiCrBSi 合金粉末成分 (质量分数, %)
Table 1 Composition of NiCrBSi alloy powder

Cr	Fe	Si	B	Ni
14.0 ~ 15.0	3.0 ~ 3.5	2.5 ~ 3.0	1.8 ~ 2.2	余量

表 2 WC 颗粒成分 (质量分数, %)
Table 2 Composition of WC particles

C	Co	Fe	Ti	O	W
≥ 5.5	3.5 ~ 4.0	≤ 0.5	≤ 0.5	≤ 1.0	余量

表 3 熔敷注射工艺参数
Table 3 Parameters of cladding and injection

熔化电流 <i>I</i> /A	基板移动速度 <i>v</i> /(mm·s ⁻¹)	保护气体流量 <i>Q</i> ₁ /(L·min ⁻¹)	载流气体流量 <i>Q</i> ₂ /(L·min ⁻¹)	注射喷嘴直径 <i>d</i> /mm	WC颗粒送粉率 <i>S</i> /(mg·s ⁻¹)	氩弧焊枪倾角 <i>α</i> /(°)	注射喷嘴倾角 <i>β</i> /(°)
80	3	7	5.3	3.4	300	15	20

2 结果与讨论

图 1 所示为熔敷注射层的 XRD 衍射图. 除了 (Fe, Ni) 固溶体基体金属和 WC 颗粒外, 熔敷注射层中还发现了其它相, 其中包括 Fe₃W₃C. Fe₃W₃C 是铁基板上熔敷添加 WC 颗粒的镍基自熔合金时熔敷层中的典型生成相. 熔敷注射层中存在 Fe₃W₃C, 说明涂敷层受到了基体的稀释, 而且 WC 颗粒发生了分解. 熔敷注射层中还发现了 (Cr, Co, Ni)₂₃C₆ 和 Ni₄B₃ 相. Fe₃Si 和 Fe₅Si₃ 则无法确定.

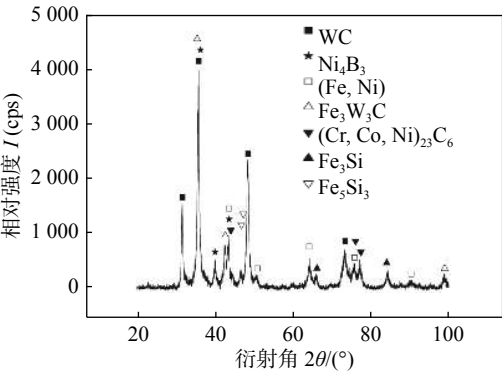


图 1 熔敷注射层的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD patterns of the cladded layer

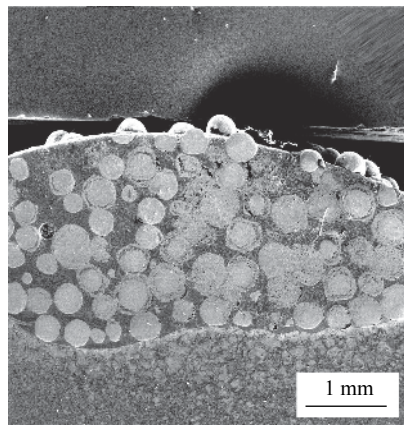
图 2 所示为预置了 0.2, 0.4 和 0.6 mm NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样的横截面形貌. 可以看到, 熔

对基体材料进行有机溶剂除油、清洗、干燥和喷砂处理. 采用火焰喷涂方法将 NiCrBSi 自熔合金粉末喷涂到基体上. 制备 3 组试板, 涂层厚度分别为 0.2, 0.4 和 0.6 mm. 随后对试板进行氩弧熔敷注射. 试板固定在可移动平台上, 采用氩弧焊枪对涂层进行熔化. 平台水平方向移动, 移动速度可调. 氩弧焊枪固定在平台上方, 向平台移动反方向倾斜一定角度. 点燃电弧, 熔化涂层, 随着平台移动, 形成带有拖尾的泪滴状熔池. 注射喷嘴和氩弧焊枪相对固定, 向平台移动方向倾斜一定角度, 喷嘴轴线指向熔池尾部. WC 颗粒由送粉器通过注射喷嘴送进, 以一定速度注射到熔池尾部. 送粉器载流气体为氩气. 熔敷注射工艺参数如表 3 所示.

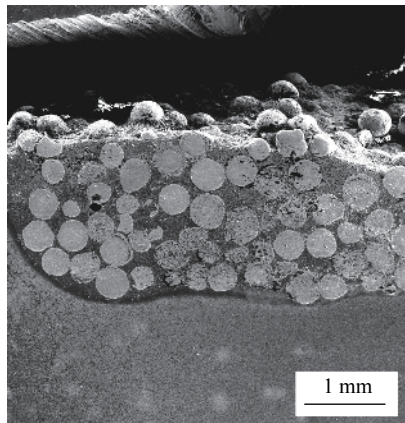
敷注射层中没有气孔和裂纹, 均匀分布着大量的 WC 颗粒. 采用 Image-Pro Plus 软件对图像中的 WC 颗粒含量进行了测量和计算, 结果如表 4 所示.

从计算结果看, WC 颗粒体积分数为 68.7% ~ 76.6%, 质量分数为 79.5% ~ 85.2%, 远高于文献中报道的数值. 在熔敷和堆焊过程中, 由于 WC 颗粒的分解, 熔敷层硬度会大幅度提高^[9], 在应力的作用下, 熔敷层中极容易出现裂纹. 另外加入的 WC 颗粒会显著降低熔池流动性, 气体不容易溢出, 也增大了产生气孔的倾向. 裂纹和气孔问题限制了能加入到熔敷粉末中的 WC 颗粒的量, 在熔池中的分解使熔敷层中的颗粒存留量进一步降低. 在文中的研究中, NiCrBSi 粉末涂层和基体一起被电弧熔化, 形成熔池. WC 颗粒从熔池尾部注射到熔池中, 避免了和电弧的直接接触, 分解量极小. 因此液态金属中 C 和 W 增加的量较小, 熔敷注射层韧性好, 不易形成裂纹. 液态 NiCrBSi 合金粘度低, 即使存在大量 WC 颗粒, 熔池仍然具有较好的流动性, 气体不易残留在熔池中. 因此熔敷注射层中不易产生裂纹和气孔.

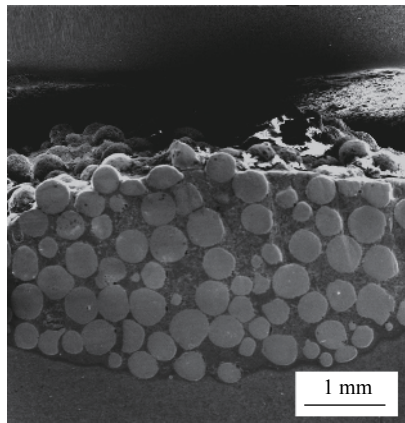
预置 0.2 mm NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样横截面显微组织如图 3 所示. 图 3a 所示为熔敷注射层底部, 图 3b 是图 3a 的局部放大. 熔敷注射层底部为亚共晶组织, 与 Madadi 等人^[7]制备的激光熔敷层组织相似, 只是枝晶方向不明显. 这意味着当大



(a) 0.2 mm



(b) 0.4 mm



(c) 0.6 mm

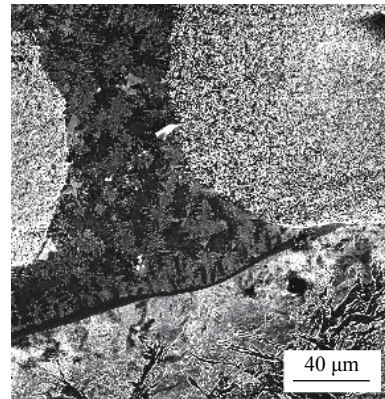
图 2 预置不同厚度 NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样横截面形貌

Fig. 2 Cross sections of the clad specimens with NiCrBSi pre-coatings of different thickness. (a) 0.2 mm; (b) 0.4 mm; (c) 0.6 mm

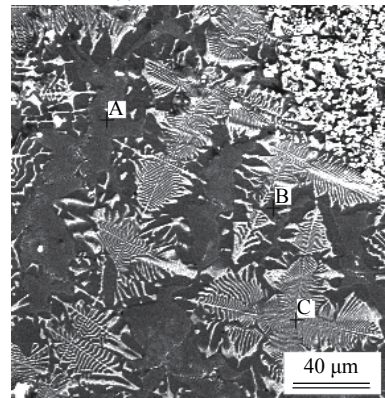
表 4 不同厚度预置涂层的熔敷注射层中 WC 颗粒的含量
Table 4 Contents of WC particles in the clad layers with pre-coatings of different thickness

预置涂层厚度 δ/mm	体积分数 $V(\%)$	质量分数 $w(\%)$
0.2	68.7	79.5*
0.4	69.3	79.9*
0.6	76.6	85.2*

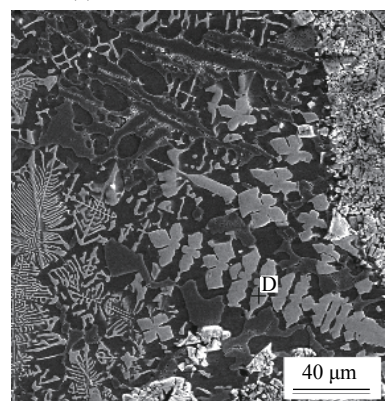
* 计算时取 $\rho_{\text{WC}} = 15.7 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{\text{熔敷注射层}} = 8.9 \text{ g/cm}^3$



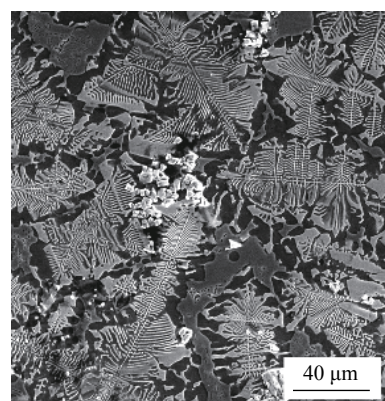
(a) 熔敷注射层底部



(b) 熔敷注射层底部局部放大



(c) 熔敷注射层中部



(d) 熔敷注射层上部

图 3 预置 0.2 mm NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样显微组织

Fig. 3 Microstructures of the clad specimen with 0.2 mm NiCrBSi pre-coating. (a) bottom part; (b) local enlargement of bottom part; (c) middle part; (d) upper part

量 WC 颗粒被注射到熔池中以后, 液态金属的凝固结晶行为发生了变化. 在熔敷过程中, 凝固过程从熔敷层/基体之间的界面开始, 朝向熔敷表面进行, 即与散热方向相反. 在 WC 颗粒周围, 由于颗粒的热沉作用, 枝晶方向为颗粒半径方向. 与激光熔敷金属结晶过程类似, 氩弧熔敷注射时, (Fe, Ni) 固溶体 (图 3b 中 A 点) 首先凝固结晶, 后结晶的液态金属中 W, Cr, Si, B, C 等元素含量增加, 当达到共晶成分时, 凝固结晶成 (Fe, Ni) 固溶体和碳化物/硼化物/硅化物的共晶混合物. 但在氩弧熔敷注射过程中, 当大量 WC 颗粒被注射到熔池中, 液态金属快速降温, 树枝晶没有充分时间发展, 没有生成大量垂直于熔合区的树枝晶.

WC 颗粒分解的程度, 可以通过 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 相的形态来进行粗略估计. 根据 Riabkina-Fishman 等人的研究^[10], $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 相的形态和熔敷层中的 W 含量直接相关.

与 Riabkina-Fishman 提出的 4 种组织比较可以看出, 熔敷注射层底部的组织和第二种相似, 该种组织由富 W 的铁基固溶体和共晶组织组成, 共晶组织则由鱼骨状碳化物枝晶和贫 W 的铁基固溶体构成. 这种组织中的 W 含量范围为 20%~35% (质量分数, 后文中均指质量分数). 根据给出的 W 含量范围, 可以按式 (1) 对注射的 WC 颗粒的分解率进行估算, 即

$$D_{\text{WC}} = \frac{100\% \cdot (100\% - C_{\text{WC}}) \cdot C_{\text{W}} \cdot \frac{A_{\text{W}} + A_{\text{C}}}{A_{\text{W}}}}{C_{\text{WC}} + 100\% \cdot (100\% - C_{\text{WC}}) \cdot C_{\text{W}} \cdot \frac{A_{\text{W}} + A_{\text{C}}}{A_{\text{W}}}} \quad (1)$$

式中: D_{WC} 是 WC 颗粒的分解率; C_{WC} 是按质量分数计量的熔敷注射层中剩余的 WC 颗粒含量; C_{W} 是按质量分数计量的熔敷注射层中 W 的含量; A_{W} 是 W 的原子量; A_{C} 是 C 的原子量. 按照 Riabkina-Fishman^[10] 给出的 W 含量范围, 估算出的 WC 颗粒的分解率为 5.2%~8.8%.

图 3c 为熔敷注射层中部的显微组织. 和底部组织不同, 在中部, 远离 WC 颗粒部位 (图中左下角) 为共晶组织, WC 颗粒附近则出现了块状碳化物. 出现块状碳化物, 对应着 Riabkina-Fishman 提出的第三种组织, 该组织由块状碳化物和共晶组织组成, 含 W 量范围为 35%~52%. 图 3d 所示为熔敷注射层上部的显微组织. 上部的显微组织和底部组织相似, 都是由富 W 的铁基固溶体和共晶组织组成. 从共晶组织所占比例来看, 上部的 W 含量比底部更高一些.

图 3b、图 3c 中的位置 A, B, C, D 为 EDS 测试位置, EDS 测试结果列于表 5 中. 从 EDS 测试结果看, 熔敷注射层底部的 W 含量低于 6.2% (图 3b 中 A, B, C 3 点的测试值见表 5), 据此估算出的 WC 颗粒的分解率小于 1.7%. 中部的 W 含量也不高于 29%, 据此估算出的 WC 颗粒的分解率小于 7.4%.

预置 0.4 和 0.6 mm NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样横截面显微组织分别如图 4 和图 5 所示. 预置 0.4 mm 涂层试样底部组织由 (Fe, Ni) 固溶体和共晶组织组成, 如图 4a 所示. 对应的 W 含量范围为 20%~35%, 相应的 WC 颗粒分解率为 5.1%~8.6%. 预置 0.6 mm 涂层试样底部组织几乎全部是共晶组织, 如图 5a 所示. 对应的 W 含量为 35%, 相应的 WC 颗粒分解率为 6.1%. 熔敷注射层中部为带有初生 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 碳化物的过共晶组织, 即 Riabkina-Fishman^[10] 提出的第三种组织, W 含量范围为 35%~52%. 据此估算, 预置 0.4 mm 涂层试样中部的 WC 颗粒分解率为 8.6%~12.2%; 预置 0.6 mm 涂层试样中部的 WC 颗粒分解率为 6.1%~8.8%. 熔敷注射层上部, 不考虑散落的 WC 颗粒, 其组织由 (Fe, Ni) 固溶体和晶界碳化物组成, 对应 Riabkina-Fishman^[10] 提出的第一种组织, 其 W 含量小于 20%, 据此估算的 WC 颗粒分解率为小于 3.6%. 预置不同厚度 NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样横截面不同位置的 WC 颗粒含量、典型显微组织及估计的

表 5 图 3b、图 3c 中所示位置的 EDS 测试结果 (质量分数, %)

Table 5 EDS results of locations shown in Fig. 3b and Fig. 3c

位置	W	Fe	Ni	Co	Si	Cr
A	2.4	86.2	7.5	0.6	0.9	2.3
B	0.5	85.8	10.5	1.9	0.3	0.9
C	6.2	79.4	10.4	0	2.1	1.8
D	29.0	48.2	14.3	1.5	5.1	1.8

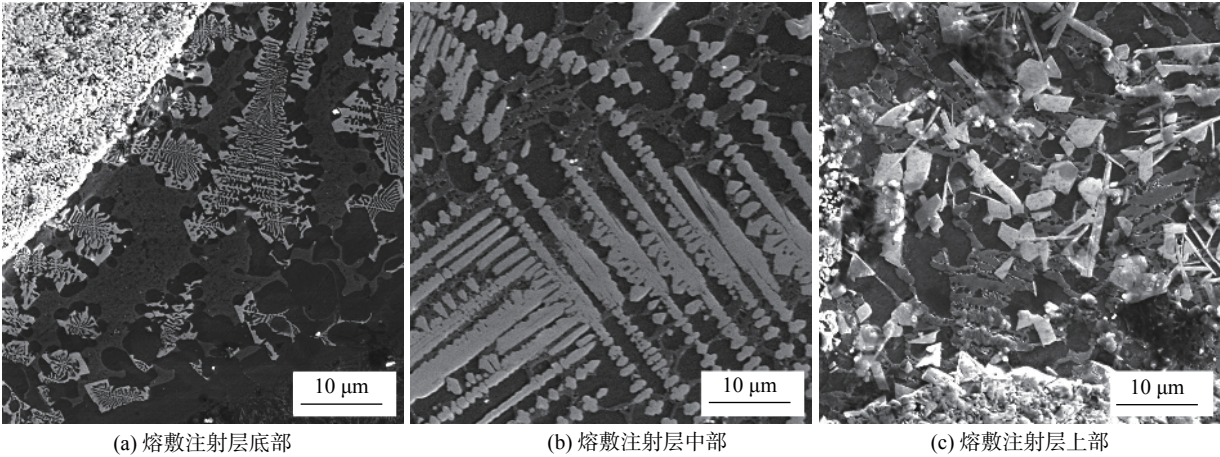


图 4 预置 0.4 mm NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样显微组织

Fig. 4 Microstructures of the cladded specimen with 0.4 mm NiCrBSi pre-coating. (a) bottom part; (b) middle part; (c) upper part

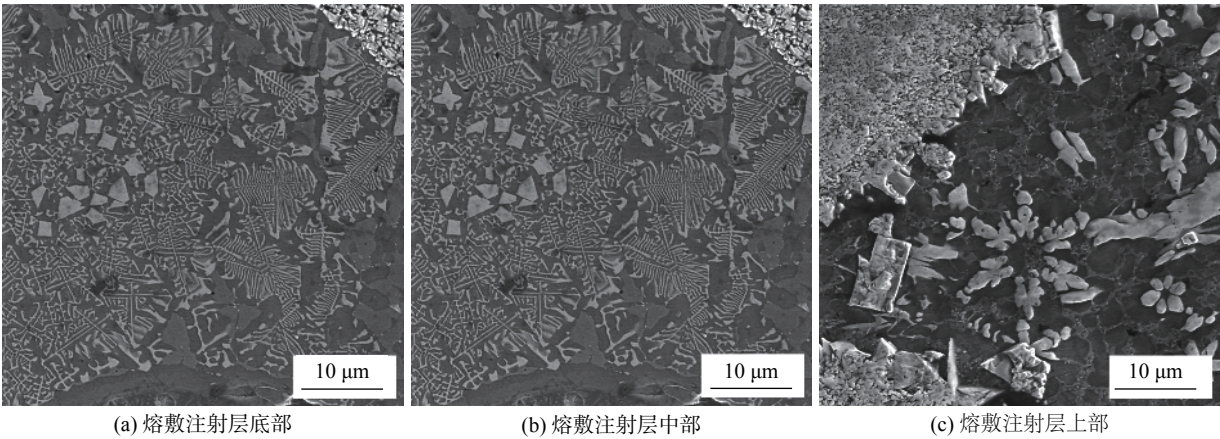


图 5 预置 0.6 mm NiCrBSi 涂层的熔敷注射试样显微组织

Fig. 5 Microstructures of the cladded specimen with 0.6 mm NiCrBSi pre-coating. (a) bottom part; (b) middle part; (c) upper part

WC 颗粒分解率总结如表 6 所示. 可以看出, 尽管熔敷注射过程中熔敷注射层冷却速度很快, 氩弧熔敷注射工艺制备的熔敷注射层中 WC 颗粒含量远高于传统的激光熔敷、等离子熔敷、堆焊工艺, 而且 WC 颗粒的分解率较低, 基体金属中没有溶入大量的 W、C 元素, 不易产生气孔、裂纹等缺陷.

表 6 熔敷注射层典型组织、WC 颗粒质量分数及 WC 颗粒分解率估计

Table 6 Typical microstructures and roughly estimated dissolution ratio of WC particles in the cladded layers

涂层厚度 δ/mm	位置	典型显微组织	WC 颗粒质量 分数 $w_1(\%)$	基体金属中 W 质量分数 $w_2(\%)$		分解的 WC 颗粒质量分数 $w_3(\%)$	
				EDS 测量	按文献[10]估计	EDS 测量	按文献[10]估计
0.2	底部	(Fe, Ni) 固溶体+共晶组织	79.5	<6.2	20 ~ 35	<1.7	5.2 ~ 8.8
	中部	共晶组织+初生碳化物	79.5	<29	35	<7.4	8.8
	上部	(Fe, Ni) 固溶体+共晶组织	79.5		20 ~ 35		5.2 ~ 8.8
0.4	底部	(Fe, Ni) 固溶体+共晶组织	79.9		20 ~ 35		5.1 ~ 8.6
	中部	共晶组织+初生碳化物	79.9		35 ~ 52		8.6 ~ 12.2
	上部	(Fe, Ni) 固溶体+晶界碳化物	79.9		<20		<3.6
0.6	底部	共晶组织	85.2		35		6.1
	中部	共晶组织+初生碳化物	85.2		35 ~ 52		6.1 ~ 8.8
	上部	(Fe, Ni) 固溶体+晶界碳化物	85.2		<20		<3.6

3 结论

(1) 在低碳钢基体上采用预置 NiCrBSi 自熔合金粉末氩弧熔敷注射球形 WC 颗粒工艺制备了 WC 颗粒体积分数高达 68.7%~76.6% 的熔敷注射层. 熔敷注射层无气孔、无裂纹. WC 颗粒在熔敷注射层中分布均匀.

(2) 熔敷注射层组织由 (Fe, Ni) 固溶体、未熔化的 WC 颗粒、Fe₃W₃C 和共晶组织构成.

(3) 根据显微组织形态估计 WC 颗粒分解率不高于 12.2%, 按 EDS 测量结果估计 WC 颗粒分解率不高于 7.4%.

(4) 增加预置涂层厚度有助于 WC 颗粒分解率的降低和体积分数的提高.

参考文献

- [1] 魏伟, 黄智泉, 张海燕, 等. 钒对铁基碳化钨耐磨堆焊层组织和性能的影响 [J]. 焊接学报, 2019, 40(6): 131–136.
Wei Wei, Huang Zhiquan, Zhang Haiyan, *et al.* Effect of vanadium on microstructure and performance of tungsten carbide hard-facing alloys[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(6): 131–136.
- [2] 井培尧, 王海军, 陈文刚, 等. 激光熔覆镍基碳化钨涂层的研究进展 [J]. 功能材料, 2021, 52(4): 83–88.
Jing Peiyao, Wang Haijun, Chen Wengang, *et al.* Research progress of laser cladding nickel base tungsten carbide coating[J]. Functional Materials, 2021, 52(4): 83–88.
- [3] Flores J F, Neville A, Kapur N, *et al.* An experimental study of the erosion-corrosion behavior of plasma transferred arc MMCs[J]. Wear, 2009, 267: 213–222.
- [4] He Yanan, Song Qiang, Sun Kang, *et al.* Microstructure and properties of in-situ chromium carbide composite coating by laser cladding[J]. China Welding, 2018, 27(4): 10–17.
- [5] Karsten Günther, Jean Pierre Bergmann. Understanding the dissolution mechanism of fused tungsten carbides in Ni-based alloys: An experimental approach[J]. Materials Letters, 2018, 213: 253–256.
- [6] Fazliana F, Aqida S N, Ismail I. Effect of tungsten carbide partial dissolution on the microstructure evolution of a laser clad surface[J]. Optics and Laser Technology, 2020, 121: 1–8.
- [7] Madadi F, Shamanian M, Ashrafizadeh F. Effect of pulse current on microstructure and wear resistance of Stellite6/tungsten carbide claddings produced by tungsten inert gas process[J]. Surface and Coating Technology, 2011, 205: 4320–4328.
- [8] Just C, Badisch E, Wosik J. Influence of welding current on carbide matrix interface properties in MMCs[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2010, 210: 408–414.
- [9] Amado J M, Tobar M J, Yáñez A, *et al.* Crack free tungsten carbide reinforced Ni(Cr) layers obtained by laser cladding[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 338–344.
- [10] Riabkina-Fishman M, Rabkin E, Levin P, *et al.* Laser produced functionally graded tungsten carbide coatings on M2 high-speed tool steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302: 106–114.
- [11] D'Oliveira A S C M, Tigrinho J J, Takeyama R. R Coatings enrichment by carbide dissolution[J]. Surface and Coating Technology, 2008, 202: 4660–4665.
- [12] Acker K V, Vanhoyweghen D, Persoons R *et al.* Influence of tungsten carbide particle size and distribution on the wear resistance of laser clad WC/Ni coatings[J]. Wear, 2005, 258: 194–202.
- 第一作者: 刘爱国, 博士, 教授; 主要研究方向为焊接新工艺、表面强化技术; Email: aiguoliu@tom.com.

(编辑: 高忠梅)

[上接第 90 页]

- [7] Qi Chaoqi, Zhan Xiaohong, Gao Qiyu, *et al.* The influence of the pre-placed powder layers on the morphology, microscopic characteristics and microhardness of Ti-6Al-4V/WC MMC coatings during laser cladding[J]. Optics and Laser Technology, 2019, 119: 1–10.
- [8] Han Xiao, Zhang Shen. Laser cladding Ni-Ti-Cr alloy coatings with different process parameters[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2019, 34(15): 1710–1718.
- [9] Ning Fuda, Hu Yingbin, Cong Weilong. Microstructure and mechanical property of TiB reinforced Ti matrix composites fabricated by ultrasonic vibration-assisted laser engineered net shaping[J]. Rapid Prototyping Journal, 2019, 25(3): 581–591.
- [10] 李俐群, 郝雨, 彭进. 表面张力对激光深熔焊熔池流动的影响 [J]. 焊接学报, 2019, 40(2): 13–19.
Li Liquan, Hao Yu, Peng Jin. Effect of surface tension on pool flow in laser penetration[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2019, 40(2): 13–19.
- 第一作者: 刘立君, 博士, 教授; 主要研究方向为机器人焊接和激光模具强化及修复再造技术; Email: 888liulijun@163.com.

(编辑: 郑红)