

# 激光熔覆 WC-Ni/ TiC 涂层的组织和摩擦磨损性能研究

Microstructure and Tribological Properties of Laser Clad WC-Ni/ TiC Composite Coatings

郭绍义, 李兴俊, 杨秋合, 杨金林, 孟凡英

(浙江理工大学 表面工程研究所, 杭州 310018)

GUO Shao-yi, LI Xing-jun, YANG Qiu-he, YANG Jin-lin, MENG Fan-ying

(Institute of Surface Engineering, Zhejiang Sci+tech University, Hangzhou 310018, China)

**摘要:** 采用 7kW 横流 CO<sub>2</sub> 激光器, 在 H13 钢表面激光熔覆制备了 WC-Ni/TiC 涂层。测量了熔覆层的显微硬度, 用扫描电镜(SEM)观测熔覆层的显微结构以及磨损形貌并进行分析, 对涂层的摩擦磨损性能进行研究。结果表明: 纳米 TiC 通过弥散强化和细晶强化, 提高了涂层的硬度和韧性, TiC 含量为 30% (质量分数) 时涂层的平均硬度为 HV1500。涂层耐磨性能是基体的 8~15 倍。

**关键词:** 激光熔覆; WC-Ni/TiC; 复合涂层; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** TG174 453 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008) 06-0072-04

**Abstract:** A 7kW continuous wave CO<sub>2</sub> laser was used to clad Ni-WC/TiC composite coatings on the surface of H13 steel substrates. The cross-section and surface morphologies of the coatings and wear tracks were observed with a JSM-5610 scanning microscope. The friction and properties were examined under dry sliding conditions using a WTM-1E type ball-on-disc machine. The wear mechanisms are discussed as well. The results showed that the WC-Ni/TiC composite coating has good wear resistance. The average surface microhardness of the coatings is HV1500 when the content of nano-TiC is 30% (mass fraction). The WC-Ni/TiC coatings wear resistance was a factor 8-15 times higher than that of unclad H13 steel.

**Key words:** laser cladding; WC-Ni/TiC; composite coating; tribological and wear behavior

金属加工模具的主要失效形式是磨损<sup>[1]</sup>, 为了推迟模具的磨损破坏, 要求模具钢具有良好的耐磨性。而利用表面改性技术赋予模具表面的超强性能, 是提高模具性能、延长模具使用寿命的经济有效的措施。作为一种新的表面改性技术, 激光熔覆在耐磨、抗蚀、热障等涂层制备方面显示出良好的应用前景<sup>[2,3]</sup>。而混入型纳米复合材料即将纳米粉体混入微米或亚微米的粉体中, 是制备强度和韧性都非常好的耐磨材料<sup>[4]</sup>。再利用激光熔覆能量密度高, 材料在激光作用下快速熔凝等特点, 能够控制涂层制备过程中的纳米晶粒长大, 有望制备高性能复合涂层, 提高模具寿命<sup>[5]</sup>。有关激光熔覆金属/ WC 和金属/ TiC 等金属基复合涂层的报道较多<sup>[6,7]</sup>, 文献<sup>[8]</sup>报道了平均显微硬度 HV650, 耐磨性是 H13 钢的 5~10 倍的 WC/Ni 熔覆层。但详细报道 WC-Ni/ TiC 复合涂层的还比较少。本工作介绍了激光熔覆 WC-Ni/ TiC 复合涂层的组织、硬度和摩

擦磨损性能。

## 1 实验

### 1.1 实验材料以及试样制备

为尽量避免 WC 的氧化分解, 同时提高 WC 与 Ni 之间的润湿性<sup>[9]</sup>, 熔覆材料选用 Ni 包 WC, 平均粒度 0.4~0.8 μm, 成分(质量分数, 下同)为 Ni35%, WC65%; 纳米 TiC, 平均粒度 40nm。基材为 H13 钢, 尺寸为 100mm×50mm×10mm, 表面抛光并用丙酮清洗干净备用。复合粉末中纳米 TiC 质量分数分别为 10%, 20%, 30%。将复合粉末用超声波共混, 采用预置方法用自制粘结剂将粉末涂覆在基材上, 预涂厚度 0.5mm, 对应试样编号 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup>。

### 1.2 实验方法

激光熔覆实验采用 7kW 横流 CO<sub>2</sub> 激光器。最终

选择的激光熔覆工艺参数为: 输出功率 2.8 kW、矩形光斑尺寸 9 mm × 2 mm、扫描速度 250 mm/min。激光熔覆时采用侧吹氮气保护。用 JSM-5610 型扫描电镜分析激光熔覆层的微观组织。用 HXS-1000A 数字式智能显微硬度计沿熔覆层横截面测量维氏硬度分布以及表面平均硬度。用 WTM-1E 型销-盘式摩擦磨损试验机测试熔覆层的摩擦磨损性能。实验参数为: 转速 1200 r/min, 载荷 250 g, 回转半径 3 mm, 对磨偶件硬度 HV 约为 2090 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷滚珠, 规格 3 mm。用精度 0.01 mg 的分析天平称量磨损量。

## 2 结果及分析

### 2.1 WC-Ni/TiC 涂层的显微组织

图 1 所示为试样平行于激光扫描方向的截面的扫描电镜照片。截面为典型的熔覆区、冶金结合区、热影响区和基材, 沿熔化深度方向其组织呈明显的不连续变化<sup>[10]</sup>, 在熔覆层上部观察到晶体沿扫描方向的反向定向生长, 这与激光熔覆温度场分布以及温度梯度方向比较吻合<sup>[11, 12]</sup>, 在激光辐照中心温度最高, 光斑扫描过后, 熔池温度迅速降低, 受加热历程影响, 峰值过后拖有一长尾, 即温度梯度方向不是垂直于表面, 而是呈一定角度, 这反映了激光熔覆快速加热快速冷却的特点。高温温度梯度决定了熔覆层定向凝固的细化组织。在最大温度梯度的表层处<sup>[12]</sup>, 因此形成无枝晶形式生长, 整体得到细小的胞状组织, 尺度大约 0.5 μm, 与熔覆层中的枝晶区域相比, 胞晶间析出相在数量上明显减少, 在尺度上更加弥散、细小, 有利于 WC/TiC 在 Ni 中的均匀分布。然后过渡为胞状枝晶至完全树枝晶, 晶粒也比较细小。大量初生固溶体枝晶间存在网状共晶组织, 主要成分是 WC/W<sub>2</sub>C/TiC。与基体相邻的是一个平面凝固薄层组织, 即冶金结合区, 由图 1 可见, 稀释率较低, 结合良好。

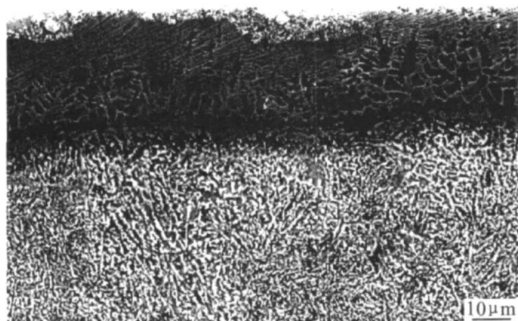


图 1 20% TiC 复合涂层的截面组织

Fig. 1 SEM micrograph showing microstructure of the section of 20% TiC composite coating

### 2.2 WC-Ni/TiC 涂层的硬度

涂层硬度分布如图 2 所示。比较 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 试样曲线, 涂层的硬度随 TiC 含量增加而提高。同一试样的熔覆层硬度最高, 冶金结合区其次, 热影响区最低。另外, 在熔覆层区间, 距离表面大约 0.035 ~ 0.090 mm 之间涂层硬度最高, 与靠近表面 0.015 mm 处测的硬度相差较大, 可能的主要原因是太靠近表面时, 测试过程中发现压痕不是标准的菱形, 而是细长的四方形, 从而对结果造成较大影响, 与真实值有较大误差; 其次, 表面部分组织与枝晶区的差别对硬度也有影响, 在 0.015 mm 处硬质相析出量比枝晶区的少, 对硬度提高效果相对较小, 综合上述两方面原因, 表层硬度值与熔覆层中部的差别显得较大。

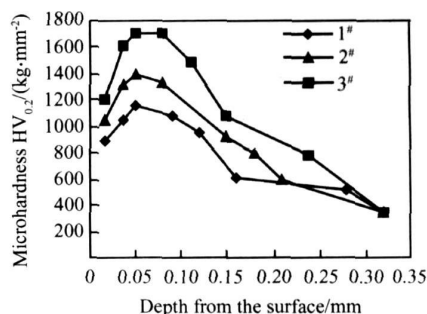


图 2 不同成分涂层显微硬度随深度变化曲线

Fig. 2 Microhardness-depth curves of different coatings

### 2.3 WC-Ni/TiC 涂层的摩擦学性能

滑动干摩擦下的摩擦磨损实验结果列于表 1。可见, 各种涂层与基体相比, 耐磨性都得到显著改善。当纳米 TiC 含量提高时, 涂层性能随着提高, 当达到 20% 后趋势减慢。纳米 TiC 含量为 30% 的试样磨损率约为 Ni/WC 涂层的 1/2。摩擦系数随着硬度提高而减小, 与基体相比明显降低, 但各种熔覆层之间差别较小, 摩擦系数与 TiC 含量关系不大。

图 3 为基体磨损形貌, 磨损表面粗糙, 呈现出典型的塑性变形、粘着、犁削、疲劳剥落特征。

各种涂层的磨损形貌如图 4 所示, 激光熔覆涂层与基体对比显示, 磨损机制有所变化, 主要是犁沟效应和微观切削机制, 基本没有粘着磨损。而激光熔覆涂层之间比较表明, 随着 TiC 含量提高, 塑性变形明显减弱。不加纳米 TiC 的 Ni/WC 涂层(图 4a), WC 晶粒比较大, 摩擦时开始磨损软的基体, 然后与硬质相 WC 发生碰撞, WC 粒子容易破碎而被驱逐掉, 而添加过后的涂层(图 4b, c, d)观测不到明显的 WC 颗粒, 这可归于纳米 TiC 的纳米化效应<sup>[4]</sup>, 微米 WC 晶粒经过

表 1 基体及不同配比涂层的摩擦磨损实验结果

Table 1 Wear test results of the substrate and composite coatings

Code	Substrate and laser clad coating	H V / ( kg mm <sup>-2</sup> )	Wear mass loss / mg	Wear rate / ( 10 <sup>-7</sup> g N <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	Friction coefficient
	H 13	250	6.07	8.95	0.68
	Ni-WC	1000	0.70	1.03	0.40
1 <sup>#</sup>	90% Ni-WC+ 10% TiC	1050	0.61	0.89	0.37
2 <sup>#</sup>	80% Ni-WC+ 20% TiC	1300	0.45	0.67	0.35
3 <sup>#</sup>	70% Ni-WC+ 30% TiC	1500	0.40	0.59	0.34

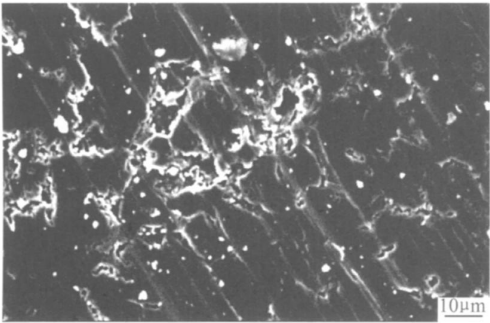


图 3 H13 钢基体磨损表面形貌

Fig. 3 SEM morphology of the worn surface of H13 steel

激热激冷过程细化成微细晶粒。但纳米 TiC 含量为 10% 时,黏结相 Ni 含量多,与 WC/ Ni 涂层相比硬度提高不明显,磨损表面有比较深的犁沟出现,呈显出明显的塑性变形,磨损的主导机制是犁削。当含量为 20% 和 30% 时,磨损表面比较平整、光滑,犁沟明显减少,主要磨损机制是轻微的微观切削。这是因为随着 TiC 含量提高,组织均匀,晶粒细小,硬度韧性均得到改善,抗塑性变形能力增强,微观切削受到限制。但达到 30% 时,出现了脆性剥落,其他观察者也观察到类似的磨损机制<sup>[8]</sup>。

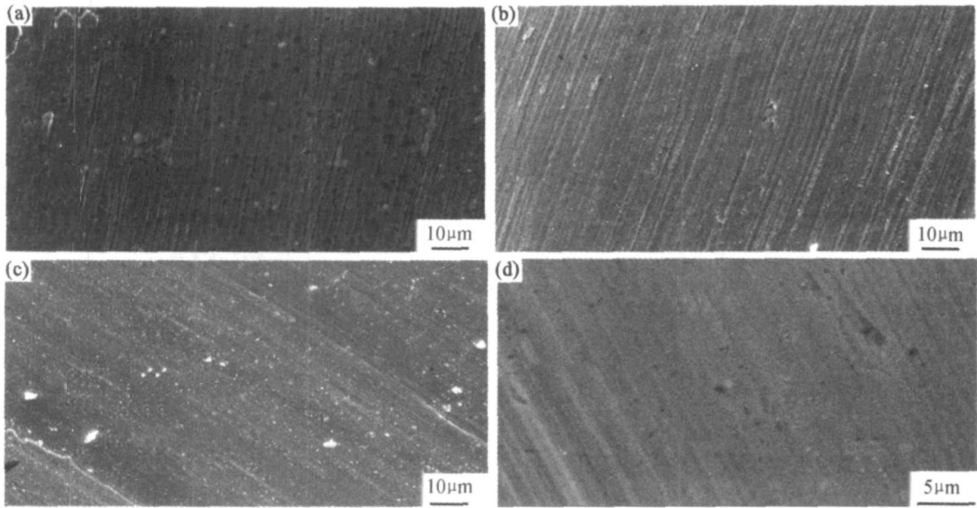


图 4 不同涂层磨损表面形貌 SEM 照片 (a) Ni/WC; (b) 90% Ni-WC+ 10% TiC; (c) 80% Ni-WC+ 20% TiC; (d) 70% Ni-WC+ 30% TiC

Fig. 4 SEM morphology of the worn surface of different composite coatings (a) Ni/WC; (b) 90% Ni-WC+ 10% TiC; (c) 80% Ni-WC+ 20% TiC; (d) 70% Ni-WC+ 30% TiC

3 结论

(1) 在 H13 基材上可以获得 0.2mm 厚, 致密均匀的 WG-Ni/TiC 涂层。纳米 TiC 通过弥散强化和细晶强化, 提高了涂层的硬度和韧性, TiC 含量为 30% 时涂层的平均硬度为 HV1500。

(2) WG-Ni/TiC 涂层的主要磨损机制有犁削作用引起的塑性变形、微观切削以及轻微的脆性剥落。但 TiC 的含量不同, 主导作用有所不同。涂层硬度越高, 耐磨性越好, 耐磨性能是基体的 8~15 倍。但综合性能以 TiC 含量 20% 较好。

(3) 所有涂层具有比基材明显低的摩擦系数。纳米 TiC 的加入能显著提高涂层耐磨性, 而对摩擦系数

影响较小。

#### 参考文献

- [1] 曲庆文, 邵淑玲. 模具设计中的摩擦学问题研究[J]. 润滑与密封, 2004, (2): 66–67.
- [2] 张大伟, 雷廷权, 李强. 激光熔覆金属表面改性研究进展(上)[J]. 中国表面工程, 1999, 12(3): 1–6.
- [3] 张大伟, 雷廷权, 李强. 激光熔覆金属表面改性研究进展(下)[J]. 中国表面工程, 1999, 12(4): 11–15.
- [4] 李言荣, 恽正中. 材料物理学概论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- [5] NAVASA C, CONDEA A, FERNANDEZA B J, et al. Laser coatings to improve wear resistance of mould steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 194: 136–142.
- [6] 孙荣禄, 杨贤金. 激光熔覆 TiC 陶瓷涂层的组织和摩擦磨损性能研究[J]. 光学技术, 2006, 32(2): 287–289.
- [7] 李景飞, 严密. TiC-Fe<sub>3</sub>C 对铸铁激光熔覆层耐磨性的影响[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(5): 339–342.

- [8] HUANG S W, SAMANDI M, BRANDT M. Abrasive wear performance and microstructure of laser clad WC/Ni layers[J]. Wear, 2004, 256: 1095–1105.
- [9] 董世运, 马运哲, 徐滨士, 等. 激光熔覆材料研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 5–9.
- [10] 王家金. 激光加工技术[M]. 北京: 中国计量出版社, 1992.
- [11] 关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998.
- [12] 应丽霞, 王黎钦, 陈观慈, 等. 3D 激光熔覆陶瓷/金属复合涂层温度场的有限元仿真与计算[J]. 金属热处理, 2004, 29(7): 24–28.

基金项目: 浙江省科技厅重点支持项目(2005C21044, 2007C21096)

收稿日期: 2007-05-08; 修订日期: 2007-11-08

作者简介: 郭绍义(1965), 男, 博士, 教授, 主要从事摩擦学和材料微结构方面的研究, 联系地址: 杭州浙江理工大学表面工程研究所(310018). E-mail: syguo@163.com

(上接第 52 页)

(4) 采用粉末埋烧可以达到降低气孔率、提高致密度的作用, 高 SiC 组分试样采用埋烧抑制氧化的效果不明显。

#### 参考文献

- [1] EUGE M. Alumina ceramics for ballistic protection part I[J]. American Ceramic Society Bulletin, 2006, 85(3): 62–65.
- [2] 陈小伟, 陈裕泽. 脆性陶瓷靶高速侵彻/穿甲动力学研究进展[J]. 力学进展, 2006, 36(1): 85–102.
- [3] 黄良钊. 抗弹陶瓷的特殊耗能机制研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24(5): 3–6.
- [4] 王宏志, 高濂, 郭景坤. SiC 颗粒尺寸对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC 纳米复合陶瓷的影响[J]. 无机材料学报, 1999, 14(4): 679–683.
- [5] SCITI D, VICENS J, BELLOSI A. Microstructure and properties of alumina-SiC nanocomposites prepared from ultrafine powders[J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 3747–3758.
- [6] BARON B, KUMAR C S, GONIDEC L. Comparison of different alumina powders for the aqueous processing and pressureless sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC nanocomposites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2002, 22: 1543–1552.
- [7] GALUSEK D, SEDLACEK J, RIEDEL R. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC composites prepared by warm pressing and sintering of an organosilicon polymer-coated alumina powder[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2007, 27: 2385–2392.
- [8] 韩亚苓, 钱全刚, 蒋玉齐. 无压烧结 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米陶瓷的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(1): 76–79.

- [9] 武七德, 董元丰. 碳化硅材料的氧化及抗氧化研究[J]. 陶瓷科学与艺术, 2002, 1: 7–13.
- [10] 韩亚苓, 矫义来, 李伟. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复合陶瓷中 SiC 粉料的氧化现象[J]. 沈阳工业学报, 2007, 29(2): 130–134.
- [11] SCITI D, BELLOSI A. Oxidation behaviour of alumina-silicon carbide nanocomposites[J]. Journal of Material Science, 1998, 33: 3823–3830.
- [12] 朱练平, 夏光华. 碳化硅粉体的氧化动力学行为[J]. 中国陶瓷工业, 2002, 9(6): 30–32.
- [13] 常春, 陈传忠, 孙文成. SiC 的高温抗氧化性分析[J]. 山东大学学报(工学版), 2002, 32(6): 581–585.
- [14] 蔡舒, 彭珍珍, 冯杰. 常压烧结制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 纳米复合陶瓷及其显微结构的研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2004, 27(5): 10–13.
- [15] CAI Shu, PENG Zhen-zhen, FENG Jie, et al. Surface oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposite: phase transformation and microstructure[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(4): 429–433.
- [16] HUE F, JORAND Y, DUBOIS J, et al. Analysis of the weight loss during sintering of silicon carbide whisker-reinforced alumina composites[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1997, 17: 557–563.

收稿日期: 2007-08-28; 修订日期: 2007-12-05

作者简介: 龙知洲(1983), 男, 硕士研究生, 现从事陶瓷基复合材料方面的研究, 联系地址: 北京市海淀区北京航空航天大学 104 教研室(100083)。