

真空熔覆 WC 颗粒增强复合涂层中 WC 溶解行为的研究

Dissolution Behavior of WC in WC Reinforced Composite Coatings

王智慧, 杨爱弟, 张 田, 贺定勇
(北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100124)
WANG Zhi-hui, YANG Ai-di, ZHANG Tian, HE Ding-yong
(School of Materials Science and Engineering,
Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

摘要: 研究了真空熔覆条件下三种不同成分镍基 WC 复合涂层中 WC 颗粒的溶解行为。结果表明: Ni60A-WC 复合涂层中, WC 的溶解从边缘发生, 以复合碳化物 Fe_6W_6C 的析出为主; Ni25B-WC 复合涂层中, WC 溶解方式表现为整体的“疏松分离”、部分 WC 的桥接及团聚; Ni22AA-WC 复合涂层中, WC 仅发生局部的疏松溶解。WC 中 W、C 和基体中 W、C 含量的浓度差大, 基体中 Cr、Fe 含量高, 都会加速 WC 颗粒的溶解行为。
关键词: WC; 镍基; 溶解; 真空; 涂层
中图分类号: TG455 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)09-0056-04

Abstract: The dissolution behavior of WC in three different nickel matrix systems is investigated. The results show that the dissolution occurs at the rim of WC with the precipitation of Fe_6W_6C in Ni60A-WC coatings; WC are loosely separated, bridge-bonded and reunited to coarse carbide groups in Ni25B-WC coatings; in Ni22AA-WC coatings the WC are slightly dissolved in some locations. The larger concentration gradient of W and C between WC particles and matrix, and higher Cr and Fe contents will accelerate the dissolution of WC particles.
Key words: WC; nickel matrix; dissolution; vacuum; coating

硬质陶瓷相碳化钨具有高硬度, 高熔点(2800 ℃)、低热膨胀系数、优良的耐磨性和抗热冲击性等一系列独特的性能, 因此被广泛地用于颗粒增强耐磨复合材料。将碳化钨颗粒与镍基自熔合金粉末混合后采用真空熔覆的方法制备耐磨涂层, 由于涂层与基体可以实现冶金结合并且稀释率极低, 因而受到研究者的重视。单独的碳化钨颗粒在真空条件下加热至 1200 ℃, 一般不会发生任何转变和反应^[1], 但将其与金属基体混合熔融后, 可能就会发生溶解。不少研究者对于 WC 的溶解现象展开了一系列的研究^[2-7], 目前在堆焊、电冶熔铸、火焰喷涂、真空熔覆等过程中, 均发现了 WC/ 金

属基复合涂层中 WC 的溶解行为, 但却局限于某一特定的基体, 基体成分的变化对于 WC 溶解方式有何影响, 文献报道很少。故本工作通过改变镍基体的化学组成, 研究 WC 颗粒的溶解行为。

1 实验

实验材料: 铸造 WC(粒度 44~ 104 μ m); 镍基自溶性合金 Ni60A, Ni25B, Ni22AA 粉末, 粉末的成分及粒度见表 1; Q235 碳钢基体, 厚度 5mm。

表 1 镍基自熔性合金粉末的成分及粒度
Table 1 Chemical compositions and granularity of the Ni-based powders

Material	Mass fraction/ %						Granularity/ μ m
	C	B	Si	Cr	Fe	Ni	
Ni60A	0.6~0.8	3.0~4.0	4.0~5.0	14~16	≤ 5.0	Bal	48/100
Ni25B	≤ 0.1	1.0~2.0	3.0~4.0	—	≤ 8.0	Bal	44/100
Ni22AA	< 0.1	1.0~1.5	2.0~3.5	—	< 0.5	Bal	44/100

采用真空熔覆工艺制备含 40% (质量分数) WC 的镍基复合涂层。真空下试样加热到 1180 ℃, 保温一定时间, 随炉冷却, 涂层试样的组分及工艺条件见表 2。用光学显微镜、扫描电子显微镜观察涂层的微观组织形貌; 用 EDS 能谱仪和 XRD 衍射仪对涂层的化学成分及物相结构进行分析。

表 2 涂层试样的组分及工艺条件

Table 2 Components and heating condition of the coating samples

Sample	Component of coating	Heating condition
A	Ni60A+ 40% WC	1180 ℃, 6min
B	Ni60A+ 40% WC	1180 ℃, 30min
C	Ni25B+ 40% WC	1180 ℃, 30min
D	Ni22AA+ 40% WC	1180 ℃, 30min

2 实验结果及分析

2.1 涂层的组织形貌

图 1 为 Ni60A-WC 复合涂层(试样 A)的组织形貌。图中, 原本棱角分明的 WC 颗粒已变得“圆滑”, 一部分 WC 具有明显的“壳-核”结构, 另一部分 WC 则只能模糊地判断出其轮廓。高倍下(图 1b), 粗大的 WC 颗粒已发生了溶解现象, 其边缘处与中心处的组织完全不同, 即颗粒中心仍保持着原始 WC 的内部结构, 而边缘处则由许多细小的针状和粒状物质组成; 有的 WC 颗粒已完全溶解为小粒状相的聚集态。

图 2a, b, c 分别为 Ni60A-WC, Ni25B-WC 及 Ni22AA-WC 复合涂层的显微组织形貌。三个涂层试

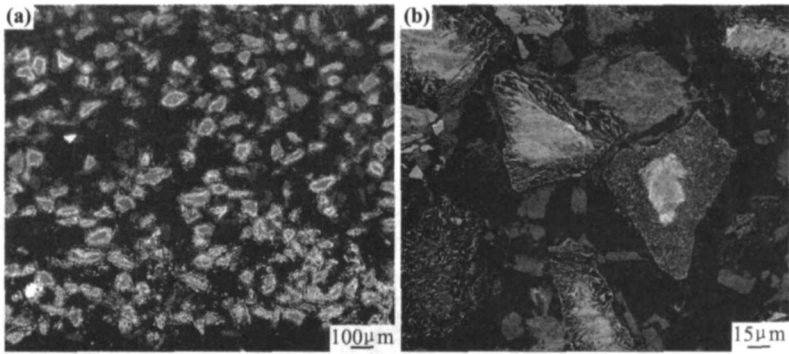


图 1 Ni60A-WC 复合涂层组织形貌(试样 A, SEM)
(a)整体形貌;(b)局部放大形貌

Fig. 1 Morphology of Ni60A-WC composite coating (sample A, SEM)
(a) microstructure on large scale; (b) microstructure at high magnify

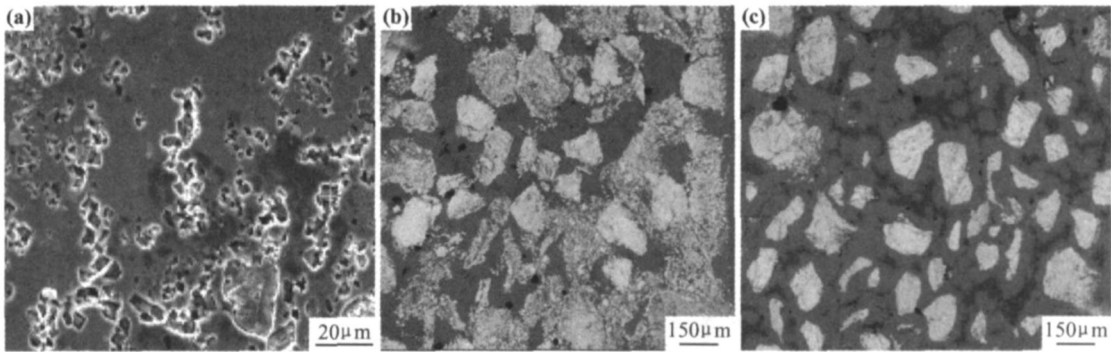


图 2 真空保温 30min 后复合涂层的组织形貌
(a) Ni60A-WC 涂层(SEM); (b) Ni25B-WC 涂层(BSE); (c) Ni22AA-WC 涂层(BSE)

Fig. 2 Microstructure of composite coatings for 30 min heating in vacuum
(a) Ni60A-WC coating (SEM); (b) Ni25B-WC coating (BSE); (c) Ni22AA-WC coating (BSE)

样均是在真空条件下高温保温 30min 后得到的。图 2a 与图 1a 相比, 涂层中已基本找不到原始的 WC 颗粒, 除极少量残留的 WC 外, 几乎全部被小的粒状相取代。说明了高温保温时间的延长, 将加速 WC 颗粒

的溶解。

图 2b 中, 白亮色的 WC 基本保持其原始形貌, 但已出现了疏松分离的迹象, 部分 WC 颗粒甚至还发生了相互毗邻和桥接现象, 这些都是 WC 的溶解所致。与图

2a 相比, 溶解程度较轻, 这可能是因为 Ni25B 基体中不含 Cr 元素的缘故。Cr 存在与基体中, 由于其与碳的亲合力比 W 大, 会降低 WC 的稳定性。Ni22AA-WC 涂层的组织示于图 2c, Ni22AA 基体成分中不含元素 Cr 且 Fe 的含量也很低, 因此涂层中个别 WC 仅

以疏松分离的方式溶解。对比三种不同镍基成分涂层中碳化物的显微硬度(见表 3), 由大到小依次为: Ni22AA-WC 涂层、Ni25B-WC 涂层、Ni60A-WC 涂层, 以上可初步说明镍基体中 Cr, Fe 元素的存在及其含量的增加, 可能会加速 WC 颗粒的溶解。

表 3 三种镍基涂层的显微硬度
Table 3 Micro hardness of three Ni-based coatings

Coating	Ni60A-WC	Ni25B-WC	Ni22AA-WC
Average hardness(HV)	742	1100	1320

3 颗粒溶解行为的讨论

形貌, 图中不同位置的 EDS 数据见表 4。真空熔覆后三种镍基涂层的 XRD 分析结果见表 5。

形貌的差异决定了 WC 颗粒在不同成分镍基体

图 3 为三种镍基复合涂层中典型的 WC 颗粒溶解

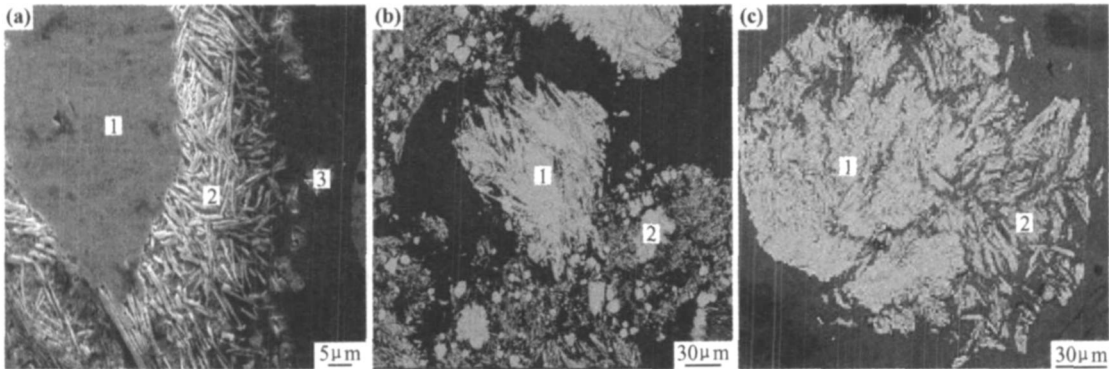


图 3 三种涂层中 WC 颗粒的形貌
(a) Ni60A-WC 涂层(SEM); (b) Ni25B-WC 涂层(BSE); (c) Ni22AA-WC 涂层(BSE)
Fig. 3 Morphology of WC particles in three coatings
(a) Ni60A-WC coating (SEM); (b) Ni25B-WC coating (BSE); (c) Ni22AA-WC coating (BSE)

表 4 三种涂层中不同点位置的 EDS 结果(质量分数/ %)
Table 4 EDS results of different points in three coatings(mass fraction/ %)

Coating	Point 1			Point 2			Point 3			
	W	Ni	Fe	W	Ni	Fe	W	Ni	Fe	Cr
Ni60A-WC	94.21	-	-	72.36	21.3	1.27	34.32	57.78	6.92	1.01
Ni25B-WC	86.29	11.22	2.49	82.67	15.2	6.13	7.39	70.18	20.18	-
Ni22AA-WC	78.71	20.37	-	41.36	57.27	1.37	15.01	82.73	2.86	-

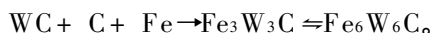
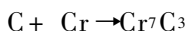
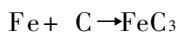
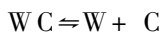
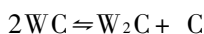
表 5 三种涂层的 XRD 物相分析结果
Table 5 XRD results of three coatings

Coating	Main component
Ni60A-WC	WC, W ₂ C, Cr ₇ C ₃ , Ni _{2.9} Cr _{0.7} Fe _{0.36} , Fe ₆ W ₆ C
Ni25B-WC	WC, FeNi ₃ , Fe _{3.57} W _{9.43} C _{3.54}
Ni22AA-WC	WC, FeNi ₃ (few), Fe _{3.57} W _{9.43} C _{3.54} (few)

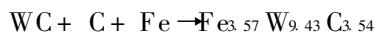
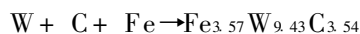
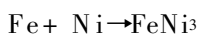
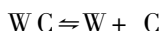
中的溶解方式也不同。Ni60A-WC 涂层中(见图 3a), WC 的溶解方式为: WC 中心不变, 边缘开始溶解析出

许多细长的纵横交错的针状相, 越靠近镍基体的部分, 针状相的分布越松散, 还出现了少量粒状物质。对 WC 颗粒的中心到边缘进行 EDS 成分分析(见表 4)发现成分中 W 的质量分数降低, Ni, Fe 的质量分数增加, 此外还出现了少量的 Cr 元素, 这说明 WC 中的 W, C 与镍基体中的元素等发生了相互扩散。此外, 由于 Ni, Si 等不能与 C 形成化合物, 而 Cr, Fe, W 等会与 C 发生反应, 形成的化合物主要由 Cr₇C₃, WC, W₂C 及 Fe-W-C 三元体系构成的 Fe₆W₆C(见表 5)。当试样在

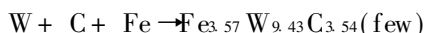
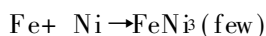
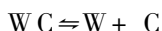
真空中加热到 1100℃以上并保温 30min 的过程中, 复合碳化物 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, 即在图 3a 中 WC 颗粒边缘析出的针状、粒状相, 它的形成是由涂层中亚稳态的 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 瞬间转变的^[8], WC 和 W 也从基体中的过饱和固溶体中析出。此过程可能发生的反应如下:



Ni25B-WC 涂层中(见图 3b), WC 颗粒的溶解方式: 部分 WC 颗粒仅发生“疏松分离”, 由大量的长杆状及粒状相构成, 硬度相对较高; 还有一部分 WC 的相界模糊^[9,10], 主要以粒状相的毗邻、桥接分布或许多粒子团聚态的形式存在, 硬度相对较低。经 EDS 分析, 长杆状相中除含有大量 W 外, 还存有少量 Fe; 而粒状相中的 Fe 含量则较多。说明真空熔融过程中, 同样存在着 WC 和基体元素的相互扩散。在随后冷却过程中, 以含 W 的复合碳化物 $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ 析出, 表现为 WC 中的 W 和 C 先后发生原子扩散、析出、团聚再长大等三个阶段。这些复合碳化物或分布在疏松的 WC 颗粒周围, 或独立存在于镍基体中。再加上 WC 界面附近存在多种元素的浓度梯度, W, C 与基体中的 Fe 会形成 $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ 并进一步团聚^[7]。此过程可能发生的反应如下:



Ni22AA-WC 涂层中(见图 3c), 由于基体成分中 Cr, Fe 元素的含量很少, WC 颗粒的溶解程度较轻, 其方式仅表现为 WC 颗粒边缘的组织疏松, 由平行排列的长杆状物质构成。越远离 WC 内部的长杆状相之间的间隙越大, 越能独立存在。经 EDS 分析(表 4), W 的含量逐渐降低, Ni 的含量逐渐增加, 同时基体中还出现了极少量的 Fe(< 3%), 可能来自母材碳钢, 因此涂层中也会有部分复合碳化物 $\text{Fe}_{3.57}\text{W}_{9.43}\text{C}_{3.54}$ 析出。以上说明此过程中同样伴随着扩散的发生, 可能发生的反应为:



WC 颗粒在上述三种不同镍基成分的复合涂层中均发生了溶解现象, 虽然具体方式不同, 但都伴随着扩散反应的进行。不同的溶解方式主要由被溶解碳化物

的热稳定性、溶解物质与基体界面扩散难易的程度决定。碳化物相热力学稳定性的差异导致了 Fe-W-C 三元体系复合碳化物的不同。WC 中的 W 和 C 与基体中 W, C 含量的浓度差越小, 溶解度越小, WC 的扩散速率越小, 因而大量 WC 能被保留下来且保持原始的内部成分和结构, 只有边缘棱角处或局部发生溶解。此外, 扩散过程还与基体的化学成分密切相关: 基体中的 Fe 容易与扩散进入基体的 W 和 C 以复合碳化物的形式形成缺 C 的 $\text{Fe}_m\text{W}_n\text{C}$ 相, 从而加速 WC 的溶解, 且 Fe 含量愈高, 扩散溶解愈快(图 3b, c); 而基体中 Cr 含量的增加也将会导致更多的新物相生成, 如 Cr 与 C, Fe, W 等生成新的脆性相, 消耗大量的 C 和 W, 促进 WC 颗粒溶解的持续进行, 从而使 WC 在基体中的溶解和相互扩散很难达到新的动力学平衡, 因此溶解会变的很显著。综上所述, 真空熔覆 WC 复合涂层, 在高温加热和保温过程中会发生 WC 颗粒的溶解现象, 严重的情况下, WC 几乎全部溶解, 产生的新相硬度低、脆性大, 这将破坏涂层的耐磨性, 因而必须严格控制加热温度和高温保温时间以防止 WC 的溶解。

4 结论

(1) WC 颗粒在 Ni60A-WC 复合涂层中, WC 具有明显的“壳-核”结构, 溶解过程中 WC 内部结构不变, 脆性相 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 在其边缘以针状、粒状相的形式析出。

(2) WC 颗粒在 Ni25B-WC 复合涂层(不含 Cr)中, 部分 WC 发生疏松分离, 另一部分 WC 则以粒状相的毗邻、桥接分布或许多粒子团聚态的形式存在。

(3) WC 颗粒在 Ni22AA-WC 复合涂层(不含 Cr, Fe)中, WC 的溶解程度较轻, 仅表现为颗粒边缘的组织疏松, 以长杆状相的形式存在。

(4) 镍基体成分对 WC 颗粒的溶解有一定的影响, 其中 Cr, Fe 含量的增加, 都可能会加速 WC 颗粒的溶解。

参考文献

- [1] 蒋业华, 李祖来, 叶小梅, 等. 碳化钨颗粒在 WC/Fe 基复合材料基体中的断裂和溶解[J]. 铸造, 2007, 56(5): 492.
- [2] 索进平, 冯涤. WC 颗粒在堆焊过程中溶解机理的研究[J]. 功能材料, 2003, 34(2): 221-223.
- [3] 尤显卿, 黄曼平. 电熔熔铸碳化钨钢结硬质合金的微观组织研究[J]. 矿冶工程, 2003, 23(2): 87-90.
- [4] YOON B K, LEE B A. Growth behavior of rounded (Ti, W) C and faceted WC grains in a Co matrix during liquid phase sintering[J]. Acta Materialia, 2005, 53(17): 4677-4685.

(下转第 63 页)

自然时效阶段 G. P 区的加工硬化率近似于平衡相 θ 相, 这些原因的综合作用使铝合金 2024 搅拌摩擦焊后接头抗拉强度很高。铝合金 6082 因具有良好的塑性变形能力, 低的屈服强度, 在搅拌摩擦焊接过程中可在更广的范围内进行转速与焊速的匹配, 接头抗拉强度跳动不大, 基本保持在母材抗拉强度的 86.79% ~ 91.29% 之间。对铝合金 7050, 转速在 400~ 800r/min 之间变化, 焊速在 40~ 100mm/min 之间变化时没有发现孔洞、咬合带、沟槽等缺陷, 但接头抗拉强度与基体材料抗拉强度的比值明显低于铝合金 2024 和 6082 的。因为对这种纯析出强化型铝合金, 强度的变化与硬度的变化成正比, 而硬度的变化不依赖于位错等的强化, 主要依赖于第二相对基体的强化作用, 焊核区、热机影响区按 Orowan 机制强化, 热影响区弹性应力场对位错的阻碍作用成为主要的强化机制。因为强化机制的不同, 热影响区往往成为该材料搅拌摩擦焊后接头强度的薄弱区域。

3 结论

- (1) 搅拌摩擦焊接铝合金 2024 时, 转速在 800~ 1200r/min 之间变化, 接头部位没有孔洞缺陷, 转速大于 1200r/min, 或小于 800r/min 时, 接头处都会出现孔洞缺陷, 但缺陷的出现并未严重削弱接头的抗拉强度。
- (2) 铝合金 6082 由于具有优良的塑性变形能力, 可在很大的范围内选择工艺参数, 而且接头的抗拉强度随工艺参数的改变没有大的改变。
- (3) 铝合金 7050-T 7451 在设计焊接参数范围内没有发现孔洞缺陷, 但相对基体而言接头的抗拉强度下降的程度比铝合金 2024 和 6082 都大。

(4) 不同铝合金搅拌摩擦焊后接头抗拉强度与基体抗拉强度的比值有很大的差异, 说明焊接参数并不能完全控制接头抗拉强度, 基体材料的其它性能如屈服强度、塑性变形能力以及基体的硬度都是影响接头性能不可忽视的因素。

参考文献

[1] DAWES C J, THOMAS W M. Friction stir process welds aluminum alloys[J]. Welding Journal (Miami, Fla), 1996, 75(3): 41-45.

[2] DAWES C J. Introduction to friction stir welding and its development[J]. Welding and Metal Fabrication, 1995, 63(1): 13-15.

[3] STEWARD W W. Welding of airframes using friction stir [J]. Air & Space Europf, 2001, 3(3/4): 64-66.

[4] 张田仓, 郭德伦, 陈沁刚, 等. 铝合金搅拌摩擦焊技术研究 [J]. 机械工程学报, 2002, 38(2): 127-130.

[5] 刘小文, 鄢君辉, 杜随更. LY12 搅拌摩擦焊技术 [J]. 焊接学报, 2001, 22(4): 55-57.

[6] JOEL J D. The friction stir welding advantage [J]. Welding Journal, 2001, 80(5): 30-34.

[7] WANG Xun hong, WANG Kua+she. Microstructure and properties of friction stir but+ welded AZ31 magnesium alloy[J]. Materials Science and Engineering, 2006, A431: 114-117.

[8] YANG Bang-cheng, TAN Jun-hui, SUTTON M A, et al. Banded microstructure in AA2024-T351 and AA2524-T351 aluminum friction stir welds[J]. Materials Science and Engineering, 2004, A364: 55-65.

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-16
作者简介: 金玉花(1971—), 女, 博士研究生, 现从事先进焊接技术方面研究工作. 联系地址: 兰州理工大学材料科学与工程学院(730050).
E-mail: lif@lut.cn

(上接第 59 页)

[5] 尤显卿, 马建国. 电冶熔铸 WC/ 钢复合材料中 WC 的溶解行为 [J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(9): 1363-1368.

[6] AHN S A, KANG S. Dissolution phenomena in the Ti(C0 7 N0 3)-WG-Ni system[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2008, (26): 340-345.

[7] 郭绍义, 李俊兴, 杨秋合, 等. 激光熔覆 WG-Ni/ TiC 涂层的组织合摩擦磨损性能研究[J]. 材料工程, 2008, (6): 72-75.

[8] 杨瑞成, 王夏冰, 王军民. WC/ 钢基合金不同热处理状态的微观特征[J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(3): 29-33.

[9] 刘富荣, 高谦, 高登攀, 等. 激光熔覆 WC 增强复合涂层开裂行为

分析[J]. 材料工程, 2003, (5): 37-39.

[10] 康进兴, 赵文珍. WC 对铜基和镍基喷焊覆层材料耐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2002, (3): 3-6.

收稿日期: 2008-06-02; 修订日期: 2008-07-12
作者简介: 王智慧(1956—), 男, 教授级高工, 工学硕士, 从事金属表面强化研究. 联系地址: 北京市朝阳区平乐园 100 号, 北京工业大学材料科学与工程学院(100124). E-mail: zhwang@bjut.edu.cn