

Ni60A+WC 增强梯度涂层中 WC 的溶解与碳化物的析出特征

Dissolving and Precipitating Characteristics of WC and Carbides in the Ni60A+WC Graded Coating

袁有录^{1,2}, 李铸国²

(1 湖北汽车工业学院 材料科学与工程学院, 湖北 十堰 442002;

2 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

YUAN You-lu^{1,2}, LI Zhu-guo²

(1 School of Materials Science and Engineering,

Hubei University of Automotive Technology,

Shiyan 442002, Hubei, China; 2 School of Materials

Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong

University, Shanghai 200240, China)

摘要: 采用等离子熔覆工艺制备了多层 Ni60A+WC 增强 Fe 基梯度涂层, 增强相 Ni60A+WC 比例按 10% (质量分数) 逐层递增, 研究了梯度涂层中 WC 颗粒的溶解及碳化物析出。结果表明: 等离子熔覆加热阶段梯度涂层各层中 WC 颗粒均发生溶解, 溶解的特征与 WC 大小及其内部缺陷有关, 据此可将 WC 的溶解分为扩散式、芯部溶解式、溃散式、及扩散-芯部溶解复合式四种类型; 在等离子熔覆凝固阶段, 各层均析出富 W 型碳化物, 析出位置及形貌与 Ni60A+WC 在每层的熔覆量有关, 随着熔覆量的增加, 富 W 型碳化物的析出特征依次为沿晶界呈网状→颗粒状→颗粒状+块状→小块状+簇团状→大块状+等轴状析出。析出的碳化物随着 Ni60A+WC 熔覆量的增加而增加且在各层中分布较均匀, 测得梯度涂层的宏观硬度随着层数的增加呈线性递增分布。

关键词: 等离子熔覆; 梯度涂层; WC 溶解; 碳化物析出

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2013.11.003

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2013)11-0012-08

Abstract: The dissolution and precipitation of WC in the multilayered Ni60A+WC reinforced Fe-based graded coating fabricated by Plasma cladding were studied, in which the content of Ni60A+WC increased by 10% mass fraction layer by layer. The results show that the dissolution of WC in each layer of the graded coating during the plasma cladding heating stage was closely related to the particle size and inner defect. The dissolution characteristics of WC are classified into four types: diffusing, core dissolution, crumbling, and diffusing complex core-dissolution. The shape characteristics of the precipitated W-rich carbides in the graded coating during the solidification process are relevant to the contents of Ni60A+WC. With the increasing of the contents for the Ni60A+WC from 10% to 50%, the shapes of W-rich carbides are transferred from reticulation, grain, grain mixed with block, block mixed with cluster to big block mixed with equiaxial structures, and the quantity of the precipitated W-rich carbides increased layer by layer. As a result, the hardness of the graded coating linearly increases gradually.

Key words: plasma cladding; graded coating; WC dissolution; carbide precipitation

在众多金属陶瓷基复合材料中, WC 尤其受到青睐。除了具有较高的硬度外, 还具有许多独特的性能, 如: 高熔点、高耐磨性、抗热冲击性好、热膨胀系数小及

耐腐蚀性好^[1]。作为增强颗粒, WC 被广泛用于刀具、汽轮机、球阀、挤压机螺杆、矿斗内衬、石油工业及耐磨材料^[2]。

同时,国内外许多研究发现 WC 颗粒在各种高温制备工艺中(如:烧结、熔铸、喷焊、熔覆等)都有脱碳和溶解现象,并与不同基体材料形成多种碳化物,如: W_2C , WC_{1-x} , M_3C , M_6C , $M_{12}C$, M_7C_3 , $M_{23}C_6$ 等。(a) 在用等离子熔覆法制备的 WC 增强 Ni 基复合涂层中,共晶 WC/ W_2C 比初生 WC 在 Ni 基中更容易发生溶解^[3],随着等离子熔覆电流的增加共晶 WC/ W_2C 的数量和直径都减小,析出碳化物增加,涂层的摩擦学性能降低^[2],另外,WC 颗粒在熔池中的溶解与熔池的凝固速率、粉末大小及粉末在熔池中的分布有关,熔池大则凝固时间长,会导致 WC 颗粒溶解增多^[4];(b) 在激光熔覆 WC 增强 Co 基和 Ni 基复合材料中,WC 的溶解度不仅与激光功率有关,还与颗粒尺寸及其在复合材料中的体积分数有关,体积分数高则复合材料的硬度高,析出的二次碳化物与初生碳化物相比硬度降低^[5,6];(c) 在 WC/钢基复合材料中,WC 与基体发生相互溶解,出现“贫铁”和“富铁”两种 WC 粒子,该粒子是以 WC 为核心的 M_6C 型复合碳化物^[7],随着 WC 含量的增加,析出碳化物从晶界逐渐转向晶内分布,对尺寸大的 WC,会与钢基形成一层合金反应层,该层会阻止 WC 颗粒在钢基中的进一步溶解^[8];(d) 在 WC/Al 复合材料中,W 和 C 原子向 Al 基体溶解和扩散,析出碳化物形成了含有十字花状、鱼骨状、蝶状的过共晶组织和块状先共晶组织^[9]。

上述研究可知,WC 颗粒在 Co,Ni,Fe,Al 基中均会发生溶解或反应,与不同基体材料之间发生相互扩

散,冷却时析出二次碳化物,造成复合材料或涂层性能变化。有关梯度涂层中 WC 颗粒的溶解及其对梯度涂层性能的影响需进一步深入研究与表征。本工作采用等离子熔覆工艺,制备了 Ni60A+WC 增强 Fe 基多层梯度功能涂层,研究了梯度涂层中 WC 颗粒的溶解特征,及溶解量的增长对析出碳化物组织形态的影响,拟合了增强相熔覆量与梯度涂层宏观硬度之间的对应关系。

1 实验方法与材料

实验采用等离子熔覆工艺在 Q235 基板(尺寸为: 100mm×55mm×5mm)上制备 Ni60A+WC 增强 Fe 基多层梯度涂层。涂层设计为六层,增强相 Ni60A+WC 与基体材料 Fe30 的粉末混合比例及化学组成见表 1 和表 2,粉末的外观形貌见图 1,等离子熔覆时的工艺参数为:电流 90A,电压 32V,离子气和保护气流量分别为 0.3L/min 与 1.2L/min,送粉量 20g/min,熔敷速率 40cm/min,喷嘴距基板 10cm。制备时,每层总供粉量保持 20g/min 不变。随着层数的增加,Ni60A+WC 粉末按 10%(质量分数,下同)逐层递增时基体材料 Fe30 按 10%递减。两种粉末分别装入两个独立的供粉装置,在氩气流的作用下同时进入一个三通管,被混合后送入具有同轴送粉的转移等离子弧枪中进行熔覆。熔池的温度变化用 IGA-5 型数显红外测温仪记录并存储(测温范围 250~2000℃)。

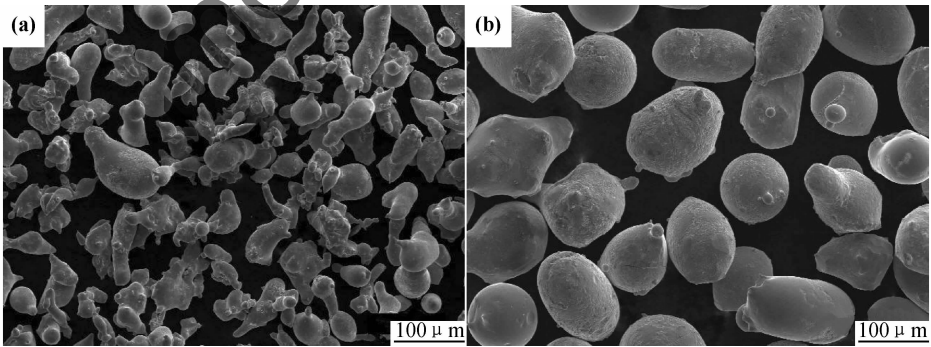


图 1 粉末的形貌及尺寸 (a)Fe30;(b)Ni60A+WC

Fig. 1 Morphology and size distribution of the powder (a) Fe30; (b) Ni60A+WC

表 1 梯度涂层各层成分设计(质量分数/%)

Table 1 Designed compositions in each layer of the graded coating (mass fraction/%)

Powder	Layer					
	1	2	3	4	5	6
Ni60A+WC	0	10	20	30	40	50
Fe30	100	90	80	70	60	50

涂层制备前对 Q235 基板表面进行喷砂处理,制备后用线切割横向切下试样,经过制样工序后进行组织及性能分析。采用 JSM6510A 扫描电镜观察微观组织形貌,配以 INCA X 射线能谱仪分析各组织元素成分及含量。用 DX-2700 X 射线衍射仪分析梯度涂层及各单层的物相组成,单层 XRD 的测量采用台阶

表 2 粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical composition of the powder (mass fraction/%)

Powder	C	B	Si	Cr	Fe	WC	Ni
Ni60A+WC	0.39-0.52	1.95-2.6	2.6-3.25	9.1-10.4	11.05	35	Bal
Fe30	0.1-0.3	1.2-1.8	2.5-3.5	4.0-8.0	Bal	0	20-35

法,即在每一涂层末端留一段长约 10mm 的台阶,当梯度涂层制备好后,沿台阶横向切下各涂层,磨平上表面后进行 XRD 测量。由于析出的块状碳化物尺寸大于维氏硬度计压头测量范围,而各层厚度大于洛氏硬度计压头范围,所以采用 HR-150 洛氏硬度计测量各层的宏观硬度。

2 实验结果与讨论

2.1 梯度涂层物相组成

图 2 所示为梯度涂层的 XRD 分析结果,衍射区为涂层的横截面(包括基板及涂层)。图 2 中按实际梯度涂层的制备顺序,由下至上分别为 Q235、第 1 层至第 6 层每层的衍射结果及梯度涂层和基板总的衍射结果。如表 1 所示,增强相 Ni60A+WC 的比例设计为逐层按 10%递增,从各层的 XRD 结果中可以看出,随着层数的递增,第 2 层至第 6 层中物相的衍射强度(含

量)逐渐增加,二者吻合较好,且由梯度涂层整体背散射图 3 中可以看出亮色区(含 W 量高)逐层递增,形成梯度分布。此外,通过对比各单层的 XRD 结果可知,各层物相的组成没有发生变化,随着 Ni60A+WC 熔覆比例的增加,各物相的含量逐层增加。

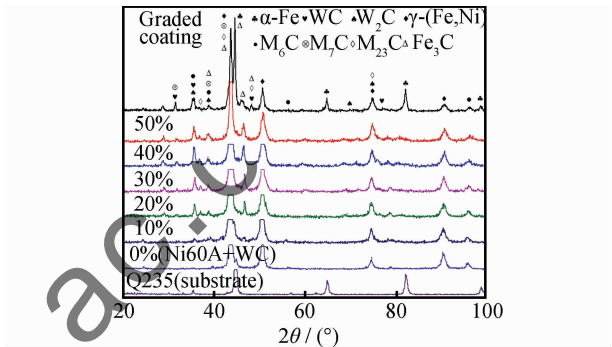


图 2 梯度涂层 XRD 衍射结果

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the graded coating

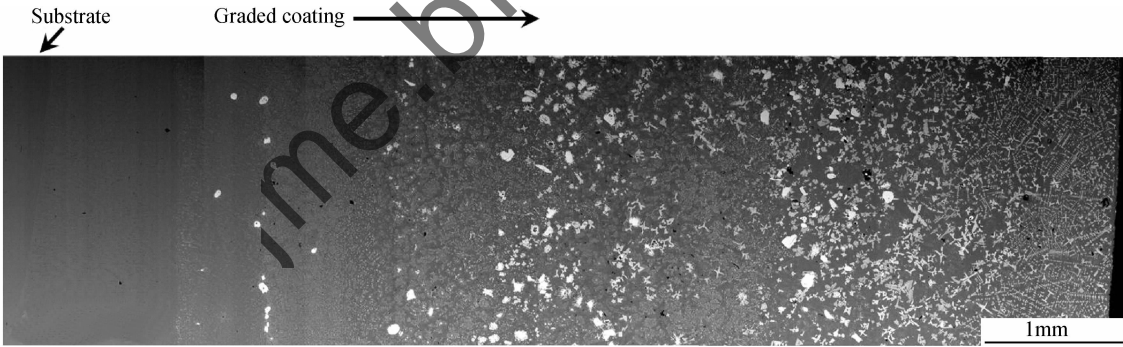


图 3 富 W 型碳化物在梯度涂层中的分布(背散射)

Fig. 3 BSE image of the distribution of W-rich carbides in the graded coating

基板 Q235 的主要物相为 α -Fe,而涂层基体材料 Fe30(第 1 层)的主要物相为 γ -(Fe, Ni)。随着 Ni60A+WC 的逐层增加,WC 的衍射强度也增加,说明 WC 并没有完全被溶解,有部分剩余,且剩余量逐层增加。另外,有多种复合碳化物形成,如: M_6C (Fe_3W_3C)为复杂立方点阵结构, M_7C_3 ($M=Fe,Cr,W$)为复杂六方点阵结构,以及 $M_{23}C_6$ ($M=Fe,Cr,W,Ni$)为复杂立方点阵结构,且衍射强度逐层增加,表明这些富 W 型碳化物随着层数的增加而增加。与图 3 中观察到亮色区的逐渐增多相吻合。

2.2 WC 颗粒在梯度涂层中的溶解特征

图 4 所示为梯度涂层中 WC 颗粒的溶解特征。目前,现有手段虽不能直接观察熔池中 WC 的溶解,但可通过未完全溶解的 WC 颗粒周围沉淀析出的富 W 型碳化物分布特征,来间接推断其溶解过程。WC 的熔化温度较高为 $(2776 \pm 10)^\circ C$ ^[5],且化学性质稳定。由此推断,熔池中的 WC 颗粒不应发生熔化。但是,试验结果表明,涂层中仅剩余了那些尺寸较大的 WC 颗粒,大部分颗粒已被 Fe 基熔体完全溶解,并以富 W

型碳化物形式析出(图 2, 3)。另据相关研究表明, WC 颗粒不仅在 Fe 基和 Ni 基熔池中发生界面反应,

产生溶解,且在 Fe 基中的溶解速率 $0.01s$, 大于其在 Ni 基中的溶解速率 $0.1s^{[10]}$ 。

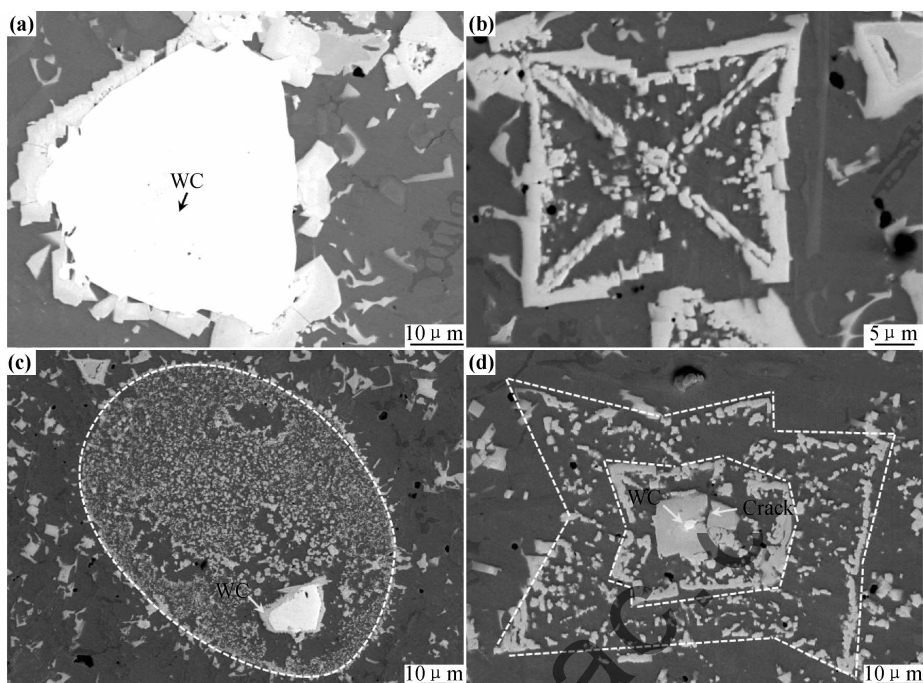


图 4 梯度涂层中 WC 溶解特征(背散射)

(a)溶解-扩散型;(b)芯部溶解型;(c)溃散-溶解型;(d)边缘溶解-芯部扩散复合型(即(a)与(b)复合溶解)

Fig. 4 BSE images of the characteristics of WC particles dissolution

(a)dissolving-divergent type;(b)core dissolved type;(c)crumbling-dissolving type;(d)mixed type of both (a) and (b)

图 5 为等离子熔覆梯度涂层时熔池温度随时间变化曲线。由图 5 可见,随着等离子弧的移近熔池温度快速升高,当弧移走后熔池温度缓慢降低。熔池最高温度接近 $1800^{\circ}C$, 其中在 $1235^{\circ}C$ 处有一等温线,此刻虽然熔池与周围空气及基板进行换热,但温度保持不变,是由于凝固潜热的释放抵消了周围空气带走得热量。测得熔池在液相区停留时间约为 $5s$,冷却速率约为 $120^{\circ}C/s$ 。与激光熔覆时的冷却速率 $10^3^{\circ}C/s$ 相比,等离子熔覆时熔池在高温区停留时间更长,WC 的溶解也更严重。

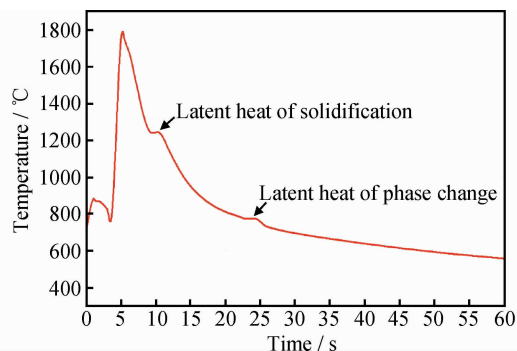


图 5 梯度涂层熔覆时熔池的温度变化

Fig. 5 Temperature change of the molten pool in the graded coating

图 6 为原始粉末中 WC 颗粒的外观形貌及内部质量。由图 6 可见,不仅 WC 颗粒的大小不均匀,而且在颗粒内、外部、或整体上存在大量的缺陷(孔洞或裂纹)。等离子熔覆时,在相同加热条件下,形状大小及缺陷特征不同的 WC 颗粒在熔池中的溶解特征也不相同。尺寸较小或缺陷较多的 WC 颗粒会被完全溶解,而尺寸大且无缺陷的 WC 颗粒溶解不完全,会在芯部残留一个未溶解的圆角形颗粒(图 4(a), (c), (d))。熔覆时 WC 与 Fe 基合金元素之间发生了相互扩散,冷却时会在 WC 颗粒周围沉淀析出合金含量不同的多复合碳化物,如: M_6C 和 $M_{23}C_6$ ($M=Fe, Cr, Ni, W$)^[2,6,7]。

由于 WC 颗粒的溶解会优先发生在表面曲率半径最小、表面能最高、热力学不稳定的尖角和颗粒表面处^[6]。所以,未完全溶解的 WC 颗粒(如图 4(a)所示)多为圆角形。与此同时,Fe 基中的合金原子会沿 WC 颗粒上的宏观缺陷或微观缺陷溶入 WC 中,这一过程为 WC 与基体之间相互溶解与扩散。在常用的涂层热熔制备工艺中(如:烧结、激光或等离子熔覆)该过程很难达到平衡。因此,WC 溶解后在基体中的分布是不均匀的,析出时由于合金元素含量不同,复合碳化物

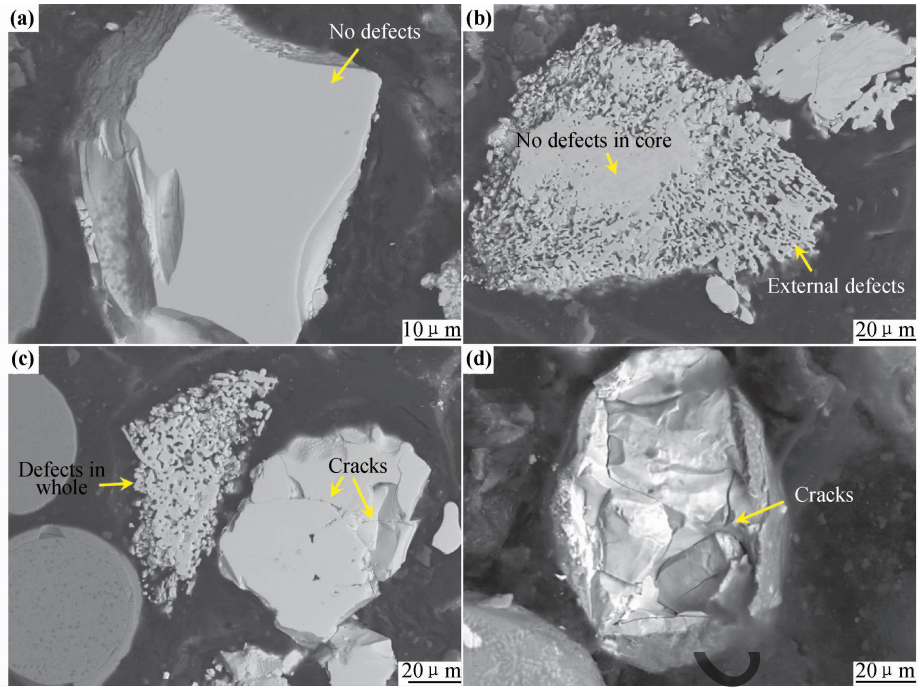


图 6 WC 颗粒内部缺陷分析 (a)无缺陷;(b)外部有缺陷;(c)内外均有缺陷;(d)内外存在较多宏观裂纹

Fig. 6 Internal defects analysis of the WC particles

(a)no defects particle;(b)having defects on the external;(c)defects in whole;(d)amount of macro cracks

形状也会不同。依据 WC 本身缺陷的不同,把等离子熔覆中 WC 颗粒在 Fe 基中的溶解分为四种类型,其特征对应于图 4(a),(b),(c),(d)。

图 4(a)所示的 WC 溶解为溶解-扩散型^[11];等离子熔覆时,高温熔池中不规则 WC 颗粒尖角和边缘处不断受到熔化的 Ni60A 及基体 Fe30 的侵蚀,相互之间的原子发生扩散。其结果使 WC 颗粒边缘或尖角处直接溶解进入合金熔体中,并在随后的冷却过程中以富 W 型 M_6C (如: Fe_3W_3C) 复合碳化物析出;另一方面,合金熔体中的元素 Fe, Cr, Ni 等向 WC 边缘扩散,在 WC 颗粒周围形成一个合金反应层(图 4(a))。其原因解释如下:

根据 Gibbs-Thompson 公式可知^[12]:

$$C_1/C_2 = \exp[3\sigma M ((1/r_1) - (1/r_2))/\rho RT] \quad (1)$$

式中: r_1 和 r_2 分别为第二相粒子的半径; σ 为第二相粒子的界面张力; M 为其分子量; ρ 为第二相粒子的密度; R 为气体普适常数; C_1 与 C_2 分别代表粒径为 r_1 和 r_2 ($r_1 > r_2$) 的第二相粒子在溶剂中的溶解度。(1)式表明,当其他条件相同时,第二相粒子在溶剂中的溶解度与其曲率半径的大小成指数规律变化,即 WC 颗粒上曲率半径较小的部位溶解度较大。因此, WC 颗粒的尖角优先溶解并扩散进入合金熔体中。同时, WC 周围合金熔液中的 Cr, Ni, Fe 等原子也向 WC 颗粒的边缘扩散。在凝固过程中,由于浓度梯度而形成

一个合金反应层并被保留下来。该层的存在会阻止 WC 在基体金属中的溶解^[8]。相似的溶解特征在激光熔覆 WC 增强 Fe 基涂层时也被发现^[13]。

图 4(b)所示的 WC 溶解为芯部溶解型:其原因可能是由于等离子熔覆时熔池中由于对流传热的不均匀,造成局部温度过高,原子扩散速率加快。对那些整体存在较多缺陷的 WC 颗粒(如图 6(c),(d)),由于缺陷处的溶解曲率半径更小,溶解速率会更快^[7]。在边缘溶解的同时,其表面显微或宏观缺陷处(孔洞、裂纹、位错、空位)优先被溶解,从而造成芯部先于边缘处溶解。

图 4(c)所示的 WC 溶解为溃散-溶解型:即边缘处发生溃散,芯部发生扩散-溶解。对那些外部存在较多宏观缺陷而内部为一个尺寸较大且无缺陷的 WC 颗粒(如图 6(b)),外部缺陷处优先被溶解,且溶解的较充分,从而析出的富 W 型碳化物分布也较均匀。由于熔池高温时间停留较短, WC 颗粒外部缺陷部分溶解时消耗了一定的时间,从而无缺陷的芯部边缘溶解较少,与基体金属形成一个相对较薄的合金扩散层。如图 4(c),芯部未溶 WC 颗粒边缘反应层厚度约为 $2 \sim 5 \mu m$,远小于图 4(a)所示无缺陷的 WC 颗粒溶解后与基体金属形成的反应层厚度(约为 $8 \sim 12 \mu m$)。

图 4(d)所示的 WC 溶解为边缘扩散与芯部溶解复合型:即在 WC 颗粒边缘发生了类似图 4(b)的芯部

溶解,而在芯部发生了类似图 4(a)的溶解-扩散。对那些被大量裂纹分离但宏观上仍保持为一完整颗粒的 WC(图 6d),在高温熔池中裂纹处优先发生溶解并开裂。WC 被分离为多个小块并同时独立溶解,形成与 4(b)相似的芯部溶解特征,如:析出碳化物的分布特征(图 4(d)虚线所示)与图 4(b)芯部溶解相似。无缺陷的 WC 颗粒芯部表现为图 4(a)所示的溶解-扩散,其边缘反应层的厚度约为 $10\sim 12\mu\text{m}$,芯部残留一个未完全溶解的圆形 WC 颗粒。且背散射照片显示其外围颜色较淡,说明与基体金属发生了类似图 4(a)所示的扩散反应。

2.3 碳化物在梯度涂层中的析出特征

梯度涂层中碳化物分布的整体情况如图 3 所示,为逐层递增分布,各层里碳化物的高倍组织特征如图 7 所示。图 7(a)至(f)分别为梯度涂层第 1 至 6 层中的典型组织,可以看出,随着层数增加(即 Ni60A+

WC 熔覆量增加),各层中析出的富 W 型碳化物大小、形状和分布明显不同。涂层中典型组织(图 7 中 A~H)对应的 EDS 能谱分析见图 8。

图 7(a)所示为第一层组织,该层中基体粉末 Fe30 为 100%,没有加入 Ni60A+WC,其组织特征为粗大树枝晶 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ (图 7(a)中 A)和枝晶间共晶 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})+\text{Fe}_3\text{C}$ (图 7(a)中 B)。随着增强相 Ni60A+WC 的加入,且当熔覆量小于 30%时,这种枝晶+共晶的组织特征几乎不变。但共晶的形貌有明显的变化:如第 2 层(图 7b, Ni60A+WC 含量为 10%)中出现两种颜色不同的共晶组织(图 7(b)中 B 和 C),EDS 结果显示(图 8 中 B 和 C)灰色共晶 B 中元素组成及含量与基体中的共晶成分接近,但亮色共晶 C 中 W 的含量明显较高,为富 W 型网状碳化物 $\text{M}_6\text{C}(\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C})$ 。当 Ni60A+WC 的熔覆比例增加到 20%时,涂层仍为枝晶+枝晶间共晶的组织特征。但无灰色共晶,涂层

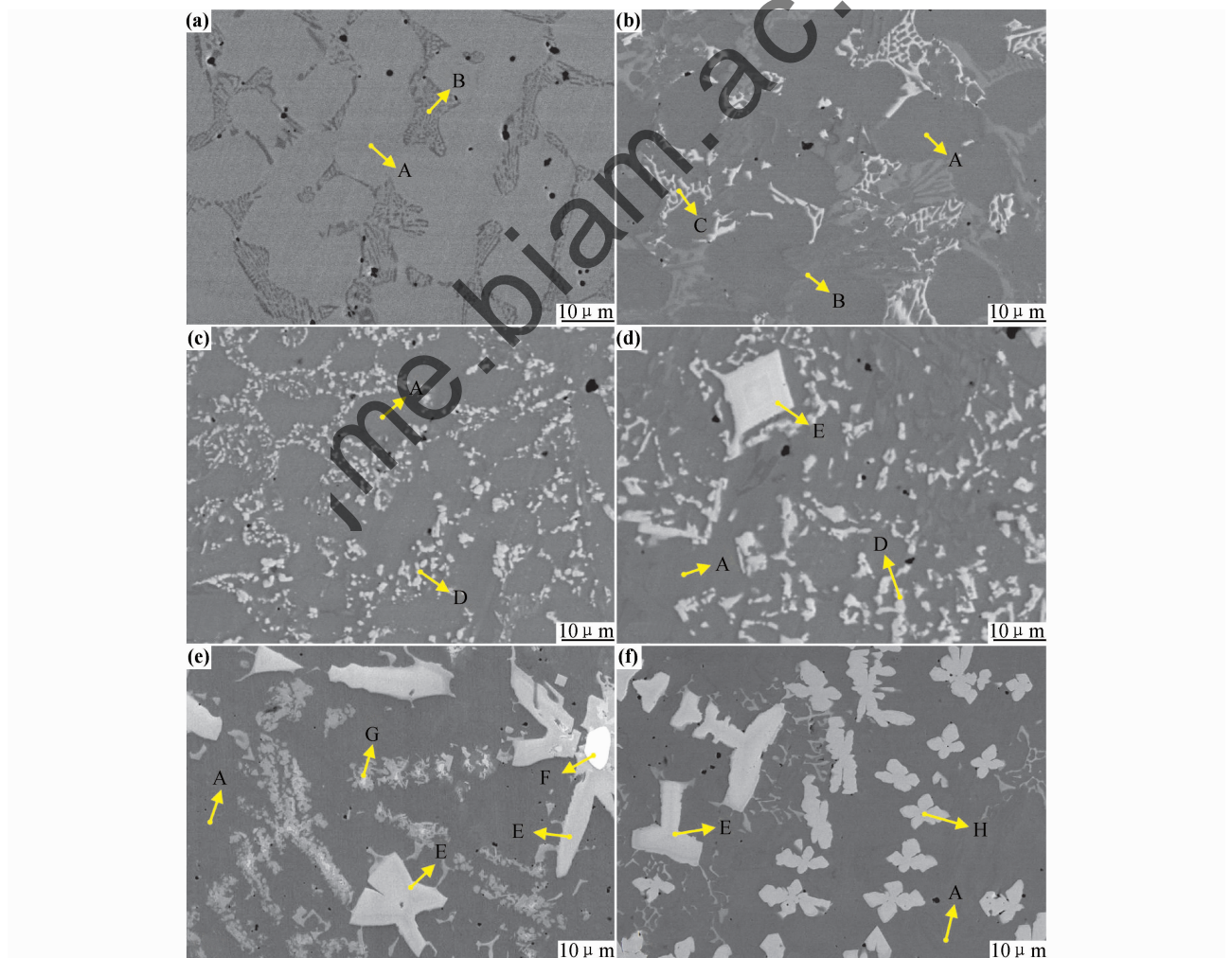


图 7 梯度涂层中析出碳化物的形貌特征(背散射),对应增强相 Ni60A+WC 的含量分别为 0%(a),10%(b),20%(c),30%(d),40%(e),50%(f)

Fig. 7 BSE images of the characteristics of carbides in the graded coating(mass fraction of Ni60A+WC) (a)0%;(b)10%;(c)20%;(d)30%;(e)40%;(f)50%

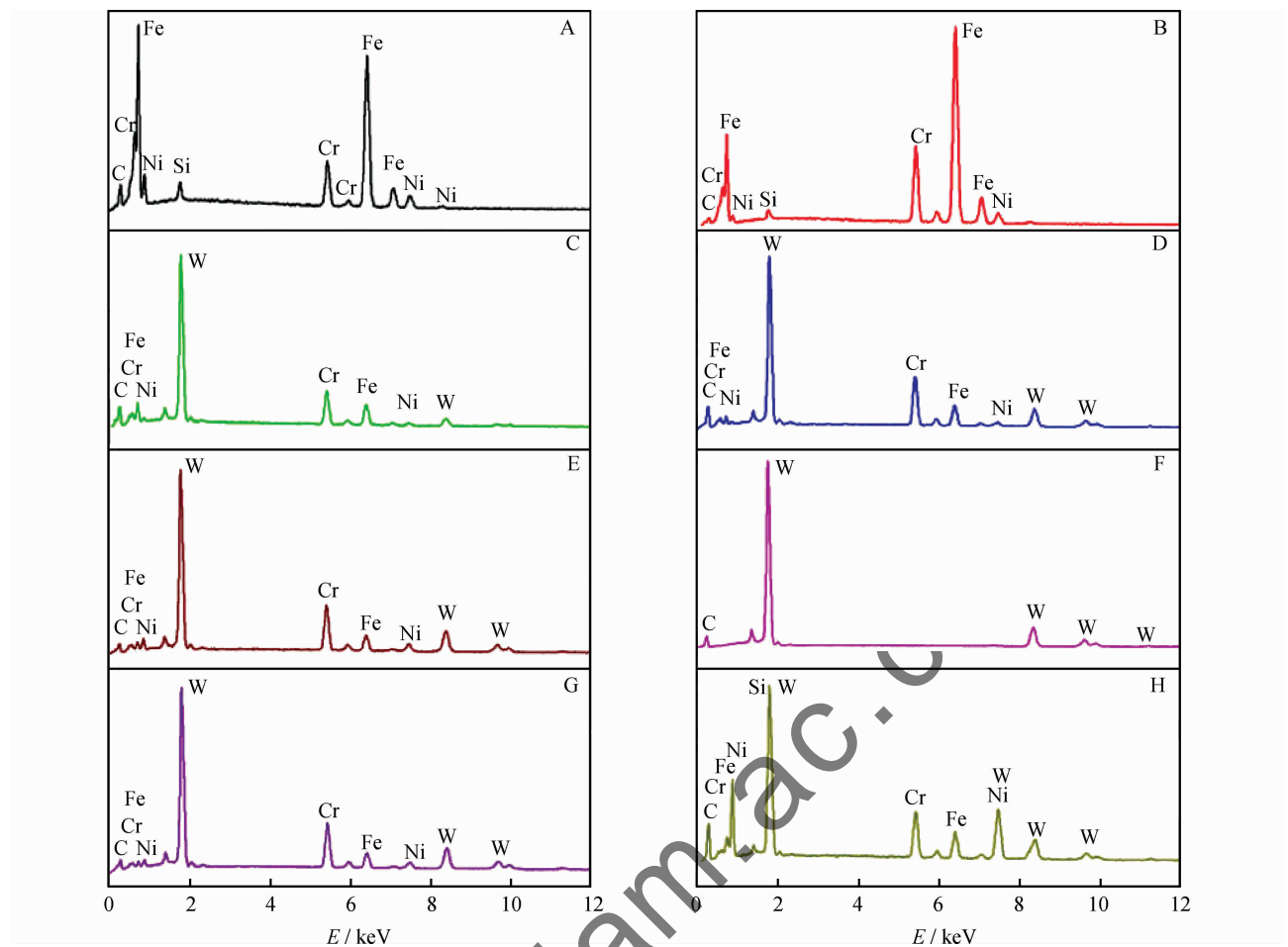


图 8 对应图 7 中标记为 A~H 组织的 EDS 能谱分析
Fig. 8 EDS analysis of the microstructure in fig. 7 marked by A-H

中只有亮色共晶组织 M_6C ,且碳化物的形貌由网状(图 7(b)中 C)转变为颗粒状(图 7(c)中 D)。EDS 结果显示颗粒状碳化物中的 W 与 Cr 的含量与网状碳化物相比明显增加。

图 7(d)所示,当 Ni60A+WC 的熔敷比例增加至 30%时,颗粒状共晶碳化物内析出了一种块状碳化物(图 7(d)中 E),EDS 结果显示块状碳化物中 W,Cr,Fe 的含量与周围的颗粒状共晶相比没有明显变化。可以推断,W 在共晶类碳化物中的含量会有一个极限值。当超过该值后,碳化物的生长特征将以小平面固-液界面形式生长方式析出块状碳化物。

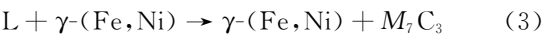
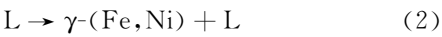
图 7(e)所示,当 Ni60A+WC 的含量增加至 40%时,涂层中析出碳化物的微观组织明显与前几层不同。没有出现枝晶+枝晶间共晶的组织特征,而是在基体上同时析出较多的具有小平面生长方式长大的块状和絮状碳化物 $M_6C(Fe_3W_3C$ 或 $Fe_2W_4C)$ 。EDS 结果显示(图 8 中 G)絮状碳化物的 W 和 Cr 的含量与块状碳化物(图 8 中 E)相比变化较小,可知当基体中 Ni60A+WC 比例超过某极限值时,合金元素含量上的微小

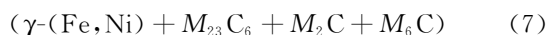
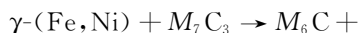
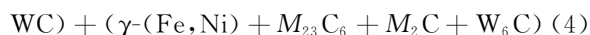
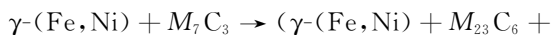
变化都会引起析出的复合碳化物在结构形貌上的较大差异。

图 7(f)所示,当 Ni60A+WC 的含量达到 50%时,梯度涂层中出现一种十字等轴状碳化物(图 7(f)中 H),其外形类似于等轴晶。EDS 结果表明,该十字等轴状碳化物中除了 W,Fe,Cr,Ni 外,另含有 11%的 Si。而在其他碳化物中并未出现 Si,可以判断 Si 会影响十字等轴状碳化物的析出,比如:影响其枝晶生长方向、析出温度、边缘生长速率、边缘曲率半径或其他。

2.4 梯度涂层中碳化物的转变机理

等离子熔覆 Ni60A+WC 增强 Fe 基多层梯度涂层时,随着增强相熔敷比例的增加,同时基体金属 Fe30 逐渐减少(详见表 1),涂层成分逐渐由亚共晶过渡为过共晶组织。参考 Gustafson^[14] 与武晓雷等^[15] 分别对激光熔覆 Fe-W-C 系合金相变的研究,以及本文试验结果,推断在梯度涂层中可能存在如下组织转变:





其中,式(2)~(4)为亚共晶组织转变过程,式(5)~(7)为过共晶组织转变过程。由于两者发生的组织转变机理不同,所以在梯度涂层 2 至 6 层内析出了两种形貌特征不同的碳化物(图 7(b)~(f))。析出的碳化物在形貌上转变特征为:网状共晶→颗粒状共晶→颗粒状+小块状→大块状+絮状初生碳化物→大块状+十字等轴状初生碳化物。

2.5 梯度涂层的硬度分布

梯度涂层的硬度分布如图 9 所示,每层测量三个不同点的洛氏硬度 HRC 值取平均,计算其标准偏差后绘制分布图。由图可知,随着 Ni60A+WC 熔覆比例的增加,梯度涂层的硬度呈线性递增。用最小二乘法求得二者的回归方程为 $y=30.3+54.3x$,其中 y 为各层的 HRC, x 为增强相 Ni60A+WC 的熔覆比例,模型的 F 检验 P 值为 $6.8\text{E}-7$ 远小于 0.05,表明该回归模型很好地表达了涂层的硬度值 HRC 与增强相 Ni60A+WC 熔覆比例之间的关系,即线性递增关系。

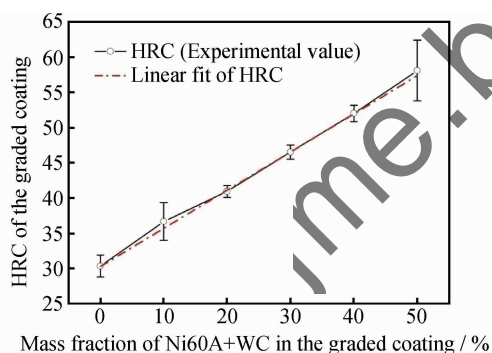


图 9 梯度涂层硬度分布

Fig. 9 Hardness distribution in the graded coating

3 结论

(1)WC 颗粒在 Fe 基梯度涂层中的溶解与其内外有无缺陷及缺陷的种类有关,据此可将溶解分为四种类型:(a)无缺陷的 WC 颗粒从尖角及边缘处发生扩散溶解;(b)内部有大量宏观缺陷且尺寸较小的 WC 颗粒在熔池中发生芯部溶解;(c)外部有大量缺陷且尺寸较大的 WC 颗粒,其内外部分别发生扩散和溃散溶解;(d)缺陷较多且尺寸较大 WC 颗粒的溶解兼有(a)和(b)两种溶解方式。

(2)梯度涂层中,富 W 型碳化物的析出特征与增强相 Ni60A+WC 的熔敷比例有关,当熔覆比例小于 30%时,涂层的组织特征为粗大树枝晶基体混合枝晶间共晶组织,共晶组织随着 Ni60A+WC 的增加,逐渐由网状转变为粒状及混合小块状特征。当熔敷比例大于 30%时,梯度涂层中析出多种具有小平面生长方式长大的块状初生碳化物,随着 Ni60A+WC 的增加,其形貌逐渐由小块状转变为大块状混合絮状及十字等轴状。

(3)WC 发生了溶解,且各析出碳化物与 WC 相比硬度均降低。由于析出的碳化物不仅数量增加,而且尺寸增大且析出后在涂层中的分布也较均匀,使梯度涂层的硬度逐层递增,并与 Ni60A+WC 熔敷比例满足线性递增关系 $y=30.3+54.3x$ 。

参考文献

- [1] NAM H, LIM J, KANG S. Microstructure of (W,Ti)C-Co system containing platelet WC[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(27-28): 7163-7167.
- [2] KATSICH C, BADISCH E. Effect of carbide degradation in a Ni-based hardfacing under abrasive and combined impact/abrasive conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(6): 1062-1068.
- [3] JONES M, WAAG U. The influence of carbide dissolution on the erosion-corrosion properties of cast tungsten carbide/Ni-based PTAW overlays[J]. Wear, 2011, 271(9-10): 1314-1324.
- [4] LIU Ai-guo, GUO Mian-huan, HU Hai-long. Distribution and dissolution of WC particles in surface metal matrix composites produced by plasma melt injection [J]. Surface Engineering, 2010, 26(8): 623-628.
- [5] 戎磊,黄坚,李铸国,等. 激光熔覆 WC 颗粒增强 Ni 基合金涂层的组织与性能[J]. 中国表面工程, 2010, 23(6): 40-44, 50. RONG Lei, HUANG Jian, LI Zhu-guo, et al. Microstructure and property of laser cladding Ni-based alloy coating reinforced by WC particles[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(6): 40-44, 50.
- [6] PRZYBYŁOWICZ J, KUSINSKI J. Structure of laser cladded tungsten carbide composite coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 109(1-2): 154-160.
- [7] 游兴河. WC 在 WC/50CrMo 钢复合材料中的溶解行为[J]. 复合材料学报, 1994, 11(1): 29-35. YOU Xing-he. Dissolving behaviour of WC/Steel composite material [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1994, 11(1): 29-35.
- [8] 尤显卿,马建国,宋雪峰,等. 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. YOU Xian-qing, MA Jian-guo, SONG Xue-feng, et al. Dissolution behavior of WC particle in WC steel matrix composites by electroslag melting and casting method[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(9): 1363-1368.

(2) 冷变形合金经 650℃ 再结晶退火, 合金仍由单一的 β 相构成, 随着退火时间的延长, 合金缺陷密度减少, 再结晶比例增高, 使合金的强度略有降低, 弹性模量有所升高, 塑性显著改善。

(3) Ti-35Nb-9Zr-6Mo-4Sn 合金经 85% 形变和 650℃ 退火 30~60min 后, 合金的强度和伸长率显著优于 TC4, 而其弹性模量仅约为 TC4 的 60%, 综合力学性能优异。

参考文献

- [1] WANG K. The use of titanium for medical applications in USA[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 213(1-2): 134-137.
- [2] VASSEL A, EYLON D, COMBERS Y. Beta Titanium Alloys [M]. Edition de la Revue de Metallurgie, 1993. 90-93.
- [3] ZHOU Y L, NIINOMI M, AKAHORI T. Decomposition of martensite α'' during aging treatments and resulting mechanical properties of Ti-Ta alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 384(1-2): 92-101.
- [4] LONG M, RACK H J. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective[J]. Biomaterials, 1998, 19(18): 1621-1639.
- [5] HUISKES R, WEINANS H, RIEBERGEN B. The relationship between stress shielding and bone resorption around total hip stems and the effects of flexible materials[J]. Clinical Orthopaedics and Related Research, 1992, 274: 124-134.
- [6] FROES F H, BOMBERGER H B. β -titanium alloys[J]. Journal of Metals, 1985, 7: 28-37.
- [7] KURODA D, NIINOMI M, MORINAGA M et al. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 243(1-2): 244-249.
- [8] 胡庚祥, 蔡珣. 材料科学基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2000. 125-140.
- [9] 李福泉, 魏连峰, 李朋群, 等. 激光-TIG 复合熔注制备 WC_p/Al 复合材料层的微观组织[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(4): 619-624.
- LI Fu-quan, WEI Lian-feng, LI Li-quan, et al. Microstructures of WC_p/Al metal matrix composites layer produced by hybrid laser-TIG melt injection[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2009, 19(4): 619-624.
- [10] BABU S, DAVID S, MARTUKANITZ R, PARKS K. Toward prediction of microstructural evolution during laser surface alloying[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2002, 33(4): 1189-1200.
- [11] 曾晓雁, 吴新伟, 陶曾毅, 等. 激光熔覆铸造 WC-Ni 基合金中 WC 颗粒的烧损机理与评估[J]. 金属学报, 1997, 33(8): 863-868.
- ZENG Xiao-yan, WU Xin-wei, TAO Zeng-yi, et al. Heat damage mechanisms and evaluation method of WC particles in laser clad WC-Ni composite coating[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1997, 33(8): 863-868.
- [12] ZHOU Sheng-feng, DAI Xiao-qin. Microstructure evolution of Fe-Based WC composite coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(24): 7395-7399.

- [9] SANDER B, RAABE D. Texture inhomogeneity in a Ti-Nb-based β -titanium alloy after warm rolling and recrystallization[J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 479(1-2): 236-247.
- [10] KHELFAOUI F, GUENIN G. Influence of the recovery and recrystallization processes on the martensitic transformation of cold worked equiatomic Ti-Ni alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 355(1-2): 292-298.
- [11] GUCLU F M, CIMENOGLU H. The recrystallization behaviour of CP-titanium[J]. Materials Science Forum, 2004, 467-470(1-2): 459-463.
- [12] GORELIK S S. Recrystallization in Metals and Alloys [M]. Moscow: MIR Publishers, 1981. 97-115.
- [13] HUMPHREYS F J, HATHERLY M. Recrystallization and related annealing phenomena [M]. Oxford: Pergamon, 1995. 118-126.
- [14] 姚泽坤, 郭鸿镇, 苏祖武, 等. 热力参数对 $\alpha+\beta$ 两相钛合金再结晶百分数和力学性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2000, 29(5): 340-343.
- YAO Ze-kun, GUO Hong-zhen, SU Zu-wu, et al. Effect of microstructure and recrystallization and mechanical properties of two phase ($\alpha+\beta$) Ti alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(5): 340-343.
- [15] 郭文渊, 孙坚, 李晓玲, 等. Ti-Nb-Ta-Zr-O 合金冷变形及再结晶组织[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(9): 1634-1638.
- GUO Wen-yuan, SUN Jian, LI Xiao-ling, et al. Microstructures of Ti-Nb-Ta-Zr-O alloy deformed and recrystallized[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(9): 1634-1638.

基金项目: 江苏省科技支撑计划项目 (BE2011778); 常州市科技支撑计划项目 (CE20115036)

收稿日期: 2012-11-28; 修订日期: 2013-06-10

作者简介: 戴世娟 (1982-), 女, 博士研究生, 研究方向为新型医用钛合金, 联系地址: 江苏省南京市江宁区东南大学材料科学与工程学院 423 室 (210089), E-mail: daishijuan_1982@163.com

- [13] 周圣丰, 曾晓雁. 激光感应复合快速熔覆 Fe 基 WC 涂层的显微组织特征[J]. 中国激光, 2010, 37(4): 1143-1146.
- ZHOU Sheng-feng, ZENG Xiao-yan. Microstructure characteristics of Fe-based WC composite coatings prepared by laser induction hybrid rapid cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(4): 1143-1146.
- [14] GUSTAFSON P. A thermodynamic evaluation of the C-Cr-Fe-W system [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1988, 19(10): 2547-2554.
- [15] 武晓雷, 陈光南. 激光熔覆 Fe-Cr-W-Ni-C 合金的微观组织及其演化[J]. 金属学报, 1998, 34(10): 1033-1038.
- WU Xiao-lei, CHEN Guang-nan. Microstructural characterization and evolution of laser clad Fe-based alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1998, 34(10): 1033-1038.

基金项目: 国家自然科学基金 (51171116); 科技部国际科技合作基金 (2009DFB50350); 湖北省教育厅科学技术研究项目 (Q20122304) 及博士科研基金 (BK201205)

收稿日期: 2012-06-29; 修订日期: 2013-04-09

作者简介: 袁有录 (1976-), 男, 讲师, 博士研究生, 从事金属材料表面强化研究, 联系地址: 湖北汽车工业学院材料学院 (442002), E-mail: botar@163.com