

Nb 对等离子熔覆 NbC-WC/镍基复合涂层的组织性能的影响

梁 斌,李 敏,薛均贤,陈琳琳,国增磊

(山东科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266590)

摘要:采用等离子熔覆技术成功制备了不同(Nb+C)/WC比例的镍基复合涂层,借助高分辨扫描电镜、X射线衍射仪、显微硬度计、室温干滑动摩擦磨损试验机、三维形貌仪对复合涂层的组织及力学性能进行了表征。实验结果表明,涂层底部区域存在未熔 WC 颗粒,随着 Nb 含量的增加,WC 的溶解行为得到促进;涂层由 NbC、WC、 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 和 M_{23}C_6 组成;当 $n(\text{Nb}+\text{C}):n(\text{WC})=2:2$ 时,涂层拥有较高的显微硬度($\sim 750 \text{ HV}_{0.1}$)、较好的耐磨性能和相对光滑平整的磨损形貌;随着 Nb 的添加,涂层的磨损机制由粘着磨损转变为粘着磨损和磨粒磨损。

关键词:等离子熔覆;碳化钨;碳化钽;镍基复合涂层;显微组织演化;磨损性能

中图分类号: TG142

文献标志码: A

Effects of Nb on microstructure properties of NbC-WC composite coatings by plasma cladding

LIANG Bin, LI Min, XUE Junxian, CHEN Linlin, GUO Zenglei

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: Ni-based composite coatings with different (Nb+C)/WC ratios were successfully prepared by plasma cladding. The microstructure and mechanical properties of the composite coatings were characterized by high resolution scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, microhardness tester, room temperature dry sliding friction and wear experimental equipment and three-dimensional morphology tester. The experimental results show that unmelted WC particles exist at the bottom of the coating and the dissolution behavior of WC is promoted with the increase of Nb content. The coatings is composed of NbC, WC, $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ and M_{23}C_6 . When the molar ratio of (Nb+C) and WC is 2:2, the coating shows a higher microhardness ($\sim 750 \text{ HV}_{0.1}$), better wear-resisting property, and relatively smooth wear morphology. With the addition of Nb, the wear mechanism of the coatings change from adhesive wear into adhesive wear and abrasive wear.

Key words: plasma cladding; WC; NbC; Ni-based composite coating; microstructure evolution; wear properties

在实际的工业生产中,金属材料因为其较低的成本、较好的韧性及塑性被广泛应用。但是金属材料硬度较低、耐磨性较差,而陶瓷增强金属基复合涂层具有良好的耐磨性和塑性,在陶瓷颗粒增强金属基复合涂层材料中,WC 因其具有较高的硬度、较高的熔点($2\ 600\sim 2\ 850\text{ }^\circ\text{C}$)、与 Ni 等金属存在良好的润湿性,常以增强相的形式引入金属基复合涂层,以补足母材性能短板,提高其综合性能^[1-4]。

Li 等^[5]采用冷喷涂技术制备双尺度 WC-Co 基复合涂层,研究涂层的微观组织和综合性能,发现大尺度 WC 颗粒的存在提高了涂层的硬度,小尺度 WC 颗粒分布均匀,有利于提高涂层抵抗变形的能力,双尺度 WC-Co 基复合涂层具有良好的综合性能。虽然 Co 基和 WC 有着较好的润湿性,但 Co 基材料一般具有毒性,不利于生产安全。Xiao 等^[6]制备了激光熔覆 WC 增强 Fe 基复合涂层,探究了 WC-Fe 复合涂层的耐磨机制和 WC 的分解机制,发现 WC-Fe 复合涂层的耐磨机制以磨粒磨损和粘着磨损为主,随着 WC 含量的增

收稿日期:2022-01-09

作者简介:梁 斌(1997—),男,山东邹城人,硕士研究生,主要从事于等离子熔覆金属基复合涂层方面的研究。

李 敏(1970—),女,山东兖州人,教授,博士,主要从事等离子束表面冶金、湿法冶金、耐磨蚀材料的制备、表征及应用等方面的研究,本文通信作者。E-mail:kd_limmin@126.com

加,复合涂层的磨损机制由粘着磨损向磨粒磨损转变。Peng 等^[7]采用等离子熔覆技术制备 WC 增强高熵合金复合涂层,探究不同 WC 类型对涂层组织的影响,实验结果表明,由于 WC 曲率半径的不同,WC 颗粒在球形 WC 增强复合涂层中溶解机制为扩散-溶解,其附近区域生成块状组织;在多角 WC 增强复合涂层中,WC 颗粒溶解机制为脱碳-氧化,其附近区域生成较多的鱼骨状组织。Bodrova 等^[8]通过真空烧结制备了 TiC、VC、WC 多元增强相块体材料,探究并分析了其结构和组织的变化。Zhang 等^[9]通过等离子熔覆技术在 Q235 钢基体上制备 TiC/WC 双相复合涂层,研究 Ti 元素对 WC 溶解的影响,发现随着 TiC 的增加,WC 的溶解得到促进,晶粒得到细化且分布更加均匀,从而提高了涂层的耐磨性能。Gao 等^[10]通过烧结工艺制备了掺杂 NbC 的 WC-Co 硬质合金,结果表明 NbC 的添加促进了 WC 的溶解。

本实验通过等离子熔覆技术在 Q235 钢基础上制备了 NbC-WC 镍基复合涂层,研究 Nb 元素对 WC 在镍基中的溶解扩散行为的影响,分析 NbC-WC 增强 Ni 基复合涂层的磨损形式和耐磨机理,构建韧性及耐磨性良好的 WC-Ni 基涂层体系,为后续研究和工业化生产提供参考。

1 实验材料及方法

表 1 列出了不同样品的原料粉末配比。复合粉体由 Ni50、镍包石墨(25% C)、Nb 粉(99.9%)和多角 WC 陶瓷颗粒组成。Q235 钢作为熔覆基体,粉体混合后在青岛海纳 DRF-3 等离子熔覆设备上熔覆处理。熔覆电流 120 A,熔覆电压 35 V,扫描速度 120 mm/min,送粉速度 220 g/min,保护气氛为氩气。

表 1 不同样品的粉末配比
Table 1 Powder ratios of different samples

试样编号	$n(\text{Nb}+\text{C}) : n(\text{WC})$	$n(\text{Nb}) : n(\text{C})$	Nb/%	镍包石墨/%	WC/%	Ni50
C1	—	—	0	0	40	剩余量
C2	1 : 3	1 : 1	8.86	4.59	30	剩余量
C3	2 : 2	1 : 1	17.71	9.14	20	剩余量
C4	3 : 1	1 : 1	26.57	13.72	10	剩余量

采用 Nova Nano SEM450 场发射扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)和能谱仪(energy disperse spectroscopy, EDS)分析显微组织及微区成分;利用 D/Max2500PC X 射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)分析涂层相组成;用 FM-700 显微硬度计测试涂层硬度,载荷 100 g,时间 10 s;采用 UMT-3 多功能试验机进行常温干滑动摩擦磨损试验,载荷 50 N,磨球 Al_2O_3 ,滑动速度 10 mm/s,磨损时间 1 800 s;用 Zeta-20 三维形貌仪分析涂层磨损体积并计算磨损率。磨损率由公式 $w = V/(Ftv)$ ^[11] 得到,其中 w 为磨损率, mm^3/Nm ; V 为磨损量, mm^3 ; F 为工作载荷, N; t 为加载时间, s; v 为滑动速度, m/s。

2 结果与讨论

2.1 相结构分析

图 1 是不同含量的 (Nb+C)-WC 增强镍基复合涂层的 XRD 图谱。涂层 C1(40% WC)物相主要为 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 、NbC 和 M_{23}C_6 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{W}, \text{Nb}$)。随着 Nb 元素的添加,涂层 C2~C4 中 NbC 衍射峰出现,且随着 Nb 元素含量的增多, NbC 衍射峰相对强度明显升高。涂层 C2~C4 中 M_{23}C_6 衍射峰均存在左偏现象,这是由于涂层中 Nb 及 W 原子半径较大, Fe、Ni、Cr 等原子较小,导致晶格常数增大。根据布拉格方程,晶格常数增大,衍射峰将向小角度方向迁移^[12]。XRD 衍射图谱未能发现 WC 及 W_2C 的衍射峰,这是由于涂层中 WC 沉积在涂层的底部,故而表面的 XRD 图谱检测不到 WC 衍射峰。

2.2 显微组织分析

图 2 是涂层的微观组织形貌(低倍二次电子像)。如图所示,涂层 C1 和 C2 存在大量不规则 WC 颗粒,这些 WC 颗粒多沉积于涂层底部,出现了“沉底现象”^[13]。一般认为,“沉底现象”与熔池的粘度有关。影响

熔池粘度的主要因素是温度,熔池温度越高,熔池粘度越低。较低的熔池粘度有利于各组分在熔池中的扩散,加快合金粉末在熔池中的运动频率。在本实验中,等离子束流提供了较高的热输入,熔池温度较高,熔池粘度得到降低,而 WC 颗粒密度较高,更易在重力的作用下沉积到熔池底部,发生“沉底现象”。涂层 C3 外加 WC 含量相对较少,随着 Nb 的增加,大部分 WC 颗粒被分解,少部分未完全溶解的 WC 颗粒主要分布于涂层的中下部区域,其未熔 WC 颗粒边缘存在 WC 的分解和 W 的扩散。此外,涂层的顶部区域 Nb 与 C 反应,生成 NbC。涂层 C4 外加 WC 含量进一步减少, Nb 含量增加,几乎全部的 WC 颗粒被溶解,增强相主要为 NbC 和合金碳化物。

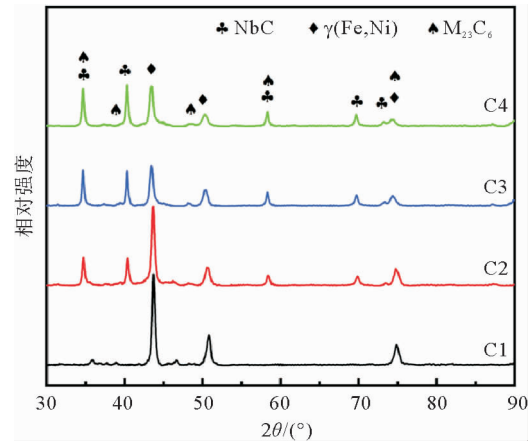


图 1 试样表面 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of coatings

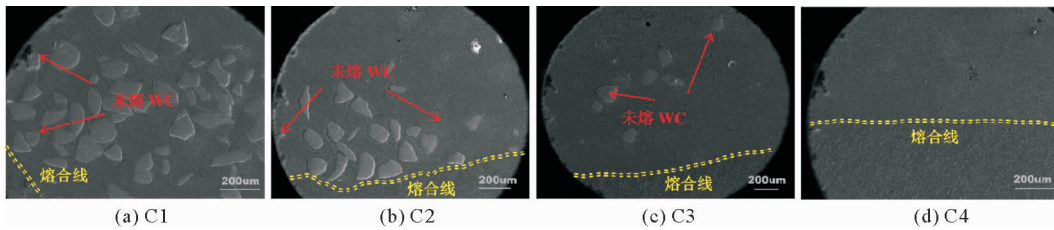
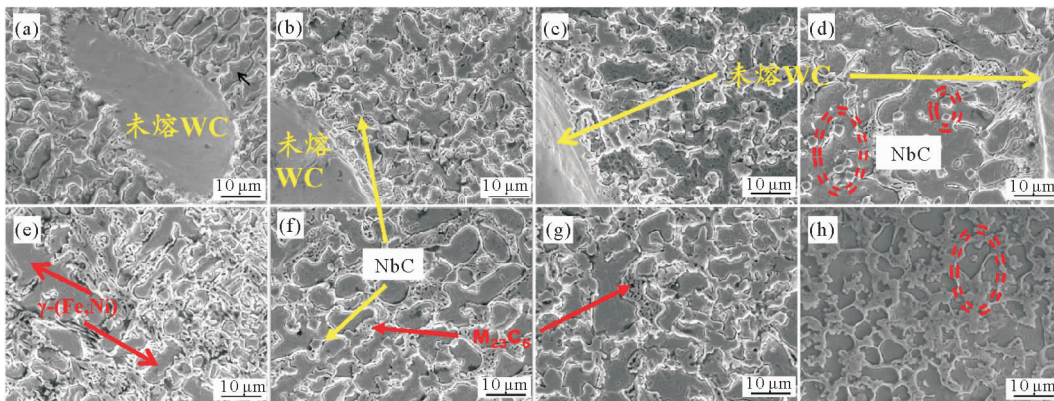


图 2 涂层的微观组织形貌

Fig.2 Microstructure morphology of coatings

为进一步分析反应生成相,探讨涂层微观结构和熔池凝固顺序,图 3 给出了涂层 C1~C4 的高分辨扫描图(二次电子像)。如图 3(a)和图 3(e)所示,涂层 C1 由 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 、多元碳化物以及未熔 WC 颗粒构成。未熔 WC 颗粒附近区域存在 W 元素的扩散。当 $n(\text{Nb}+\text{C}) : n(\text{WC})=1 : 3$ 时,涂层 C2 由大尺度未熔 WC 颗粒、 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 、不规则 NbC 和 M_{23}C_6 组成,如图 3(b)和图 3(f)所示。当 $n(\text{Nb}+\text{C}) : n(\text{WC})=2 : 2$ 时,如图 3(c)和图 3(g)所示,涂层 C3 由少量未熔 WC 颗粒、 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 、 M_{23}C_6 和 NbC 组成,NbC 均匀分布在涂层内部,有利于提高涂层的承载能力。图 3(d)和图 3(h)是涂层 C4 的 SEM 图片,可见,涂层由 $\gamma(\text{Fe},\text{Ni})$ 、 M_{23}C_6 、NbC 和极少量未熔 WC 组成,NbC 呈团簇状,推测与 Nb 含量有关。随着 Nb 的增加,反应生成 NbC 晶粒尺寸降低,晶粒表面能增大;为降低表面能,后生成 NbC 倾向于在先析 NbC 表面结晶长大,形成团簇状结构。



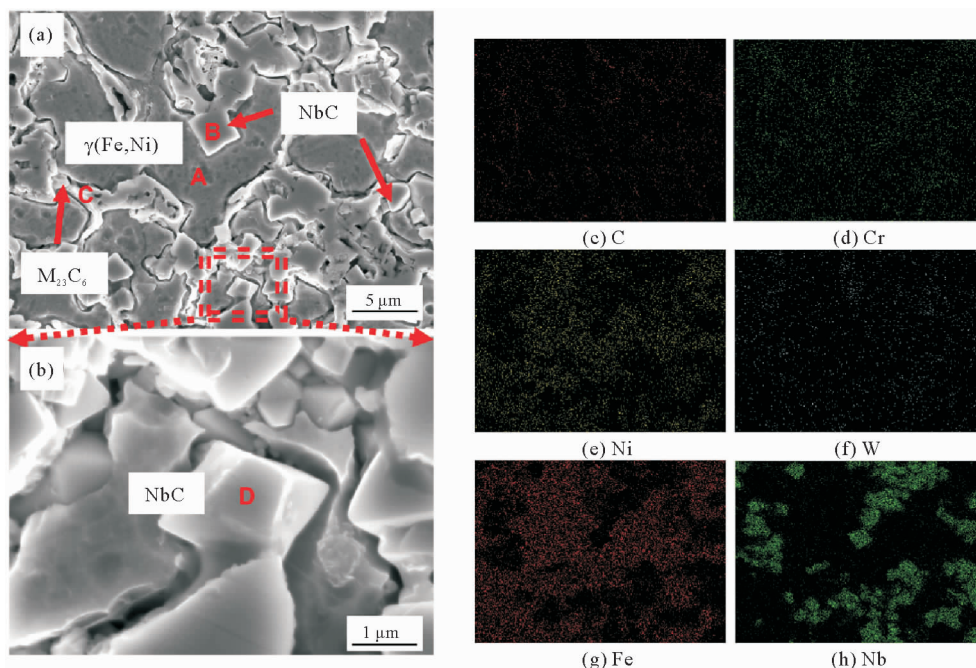
(a)-(d) 未熔 WC 区域;(e)-(h) 远离未熔 WC 区域

图 3 涂层的高分辨扫描图

Fig. 3 High resolution scanning images of coatings

图 4(a)是涂层 C3 远离 WC 区域的高分辨扫描照片,将图 4(a)放大得到图 4(b)。C3 表面显微结构由

灰色基体、浅灰色块体和亮白色结构构成。图 4(c)~图 4(h)及表 2 分别是涂层 C3 的 EDS 能谱和元素面分布。表 2 表明灰色块状结构主要由 Nb 元素和 C 元素组成,结合 XRD 衍射峰可以确定为 NbC 相;亮白色结构存在多种金属元素和碳元素,结合 XRD 衍射峰可以确定为 $M_{23}C_6$ 。图 4(c)~图 4(h)展示了图 4(a)元素的分布情况,发现 Nb 元素主要以 NbC 的形式存在,部分 Nb 原子固溶到合金碳化物生成 $M_{23}C_6$ 相。



(a) 远离 WC 区域; (b) (a) 图虚线区域的放大; (c)-(h) (a) 图微区成分面扫

图 4 试样 C3 的高分辨扫描照片

Fig. 4 High-resolution scanning images of C3

表 2 C3 试样微区成分的 EDS 分析(原子百分比)

Table 2 EDS analysis of microcomponents of C3 (atomic percent)

标记	C	Si	Cr	Fe	Ni	W	Nb	%
A	33.54	1.58	2.56	40.11	21.34	0.87	—	
B	75.62	—	—	0.88	—	0.8	22.71	
C	42.91	—	4.88	38.88	11.44	1.13	0.75	
D	79.09	—	0.37	0.94	—	1.03	18.57	

综上所述,熔池的反应及凝固过程为:合金粉末被加热在基底金属表面形成熔池,部分 WC 溶解,WC 分解生成 W 原子和 C 原子,Nb 原子与 C 原子率先反应生成先析 NbC,NbC 的存在促使 WC 附近形成贫碳区,进一步促进了 WC 的溶解。伴随熔池的快速冷却和 WC 的溶解,NbC 相未来得及长大,W 原子及其他金属原子在先析 NbC 附近生成多元碳化物 $M_{23}C_6$,最后在 NbC 及 $M_{23}C_6$ 相附近形成连续桥接共晶组织。

2.3 显微硬度分析

图 5 显示了涂层在 100 g 的载荷下沿涂层截面的显微硬度分布。一般来说,增强相的种类、形态、含量以及分布是影响涂层显微硬度的主要因素。涂层 C1~C4 相对基底金属硬度均有所提高。涂层 C3 硬度相对较高,约为基体材料的 3.25 倍,为 750 HV_{0.1},这是因为涂层表面均匀生成了 NbC 及一些金属碳化物作为硬质颗粒点,这些硬质颗粒起到了弥散强化和第二相强化的作用,从而提高了材料表面的硬度。涂层 C1 和 C2 的底部硬度异常升高,与未熔 WC 颗粒的分布有关。由于 WC 密度和熔点较高,等离子熔覆过程中熔池冷却速率较快,因此大部分 WC 颗粒沉积到熔池底部,涂层底部呈现较高的硬度;涂层 C3 和 C4 中外加 WC 含量较少,大部分 WC 颗粒溶解,少量未熔 WC 颗粒尺度较小,分布较为稀疏,不存在明显的沉底现象。涂层底部区域主要为基体相和合金碳化物,且涂层熔合线附近存在稀释,因此未出现底部区域硬度异常升高的现象,与图 2 所示 SEM 结果相符。

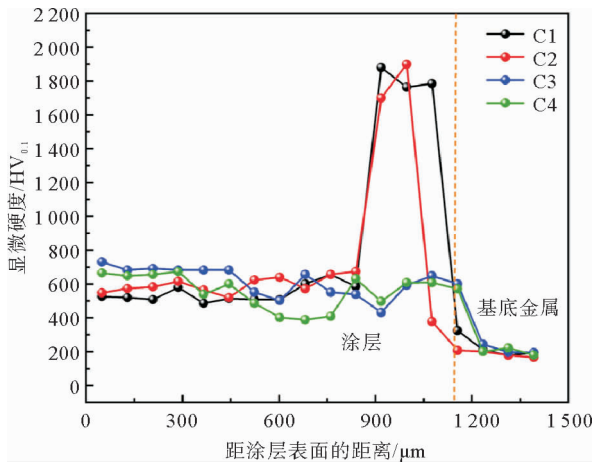


图5 涂层显微硬度及其沿涂层截面的分布图

Fig. 5 Microhardness and its distribution along section of coatings

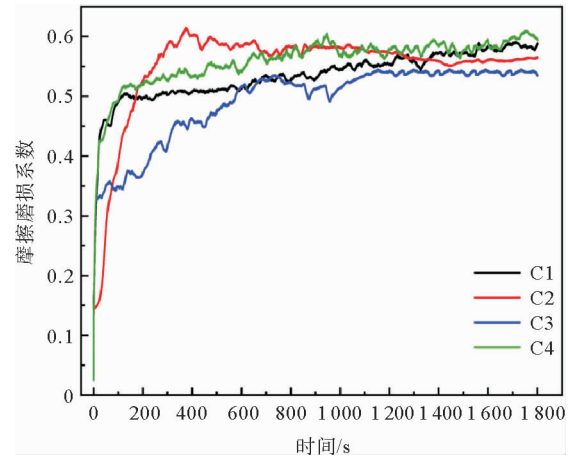


图6 涂层的摩擦系数曲线

Fig. 6 Friction coefficient curve of coatings

2.4 耐磨性能评价

图6给出了涂层在室温干滑动往复摩擦磨损实验的摩擦系数曲线。数据显示摩擦系数均在0.5~0.6波动。在滑动速度10 mm/s,磨损时间1800 s的实验条件下,涂层C3表现为较低的摩擦系数,在0.5附近波动。图7是不同涂层在室温干滑动往复摩擦磨损实验的磨损率。涂层C3表现为较低的磨损率,综合考虑磨损率及摩擦磨损系数,可以确定涂层C3拥有相对较优的耐磨性能。值得注意的是,涂层C2显微硬度高于C1,但C2的耐磨性要劣于C1。这是因为涂层C2表面形成略微粗大的共晶组织,降低了涂层表面强度。当涂层受到外加载荷时,涂层表面容易产生剥落,剥落的硬质颗粒夹于两摩擦副之间,形成三体磨粒磨损,导致涂层表面产生较深的犁沟,涂层磨损率增加。

当Nb含量较多时,涂层C3及C4中WC颗粒基本溶解,碳化物的空间分布构造决定涂层的耐磨性能。当 $n(\text{Nb}+\text{C}) : n(\text{WC}) = 2 : 2$,涂层C3表面形成 M_{23}C_6 骨架,NbC颗粒均匀分布在骨架内部,复合结构的存在提高了材料的塑韧性,一定程度上提高了材料抵抗变形的能力,提高了涂层的耐磨性能。图8为室温摩擦磨损实验后涂层的磨损痕迹。涂层C1磨损表面形貌存在粘连层和剥落层,表面较为粗糙;C2表面除剥落区外,还存在较多犁沟;C3表面较为光滑和平整,未发现明显的剥落,存在少量的犁沟;C4发现较大面积的剥落,存在少量的犁沟。所有涂层均存在不同程度的粘着磨损现象,涂层C2、C3、C4还存在磨粒磨损现象。涂层C3、C4的表面存在增强相NbC及 M_{23}C_6 桥接分布,起到了第二相强化的作用,提高了材料的硬度,材料的耐磨性能也有所提高。

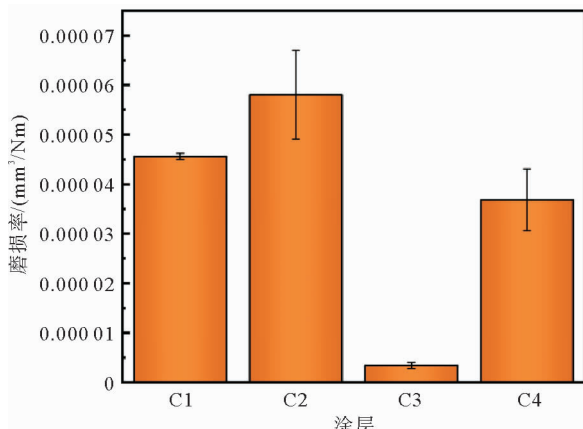
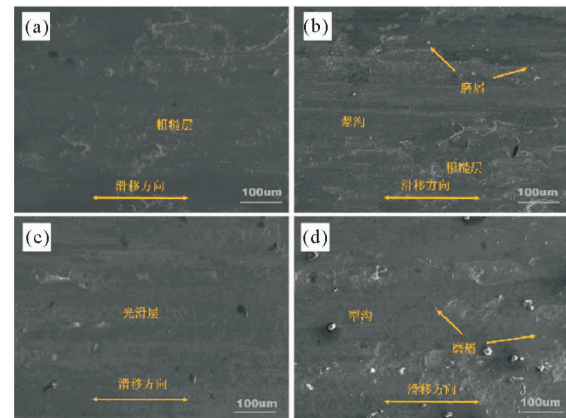


图7 不同(Nb+C)/WC比例涂层磨损率柱状图

Fig. 7 Wear rates of coatings with different (Nb+C)/WC ratios



(a) C1;(b) C2;(c) C3;(d) C4

图8 涂层磨损形貌

Fig. 8 Wear morphology of coatings

3 结论

1) 采用等离子熔覆技术成功在 Q235 钢上制备了 WC-NbC 镍基复合涂层。Nb 作为异质形核点,促进了 WC 的分解,有利于 W 元素的均匀分布。

2) 涂层组织主要为 $\gamma(\text{Fe}, \text{Ni})$ 、WC、 M_{23}C_6 和 NbC。熔池粘度较低,WC 分布于涂层的底部。涂层呈现连续桥接的微观共晶组织及单独增强相颗粒。

3) 随着 Nb 含量的增加和 WC 含量的减少,涂层表面硬度呈先上升后下降的趋势,当 $n(\text{Nb} + \text{C}) : n(\text{WC}) = 2 : 2$ 时,涂层硬度相对较高,为 $750 \text{ HV}_{0.1}$,是基体的 3.25 倍。

4) 在滑动速度 10 mm/s ,磨损时间 1800 s 的实验条件下,随着 Nb 含量的增加和 WC 含量的减少,增强 WC 镍基复合涂层耐磨性能先上升后下降,当 $n(\text{Nb} + \text{C}) : n(\text{WC}) = 2 : 2$ 时,涂层耐磨性能相对较优。耐磨机制主要为粘着磨损和磨粒磨损。

参考文献:

- [1] MUKHOPADHYAY A, BASU B. Recent developments on WC-based bulk composites[J]. Journal of Materials Science, 2010, 46(3): 571-589.
- [2] 张卫兵, 刘向中, 陈振华, 等. WC-Co 硬质合金最新进展[J]. 稀有金属, 2015, 39(2): 178-186.
ZHANG Weibing, LIU Xiangzhong, CHEN Zhenhua, et al. Latest development of WC-Co cemented carbide[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2015, 39(2): 178-186.
- [3] SHU D, LI Z, ZHANG K, et al. In situ synthesized high volume fraction WC reinforced Ni-based coating by laser cladding[J]. Materials Letters, 2017, 195: 178-181.
- [4] GENGA R M, ROKEBRAND P, CORNISH L A, et al. Roughing, semi-finishing and finishing of laser surface modified nickel bonded NbC and WC inserts for grey cast iron(GCI) face-milling[J/OL]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 86. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.105128.
- [5] LI X, LIU Y, WEI W, et al. Influence of NbC and VC on microstructures and mechanical properties of WC-Co functionally graded cemented carbides[J]. Materials & Design, 2016, 90: 562-567.
- [6] XIAO Q, SUN W L, YANG K X, et al. Wear mechanisms and micro-evaluation on WC particles investigation of WC-Fe composite coatings fabricated by laser cladding[J/OL]. Surface and Coatings Technology, 2021, 420. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127341.
- [7] PENG Y, ZHANG W, LI T, et al. Microstructures and wear-resistance of WC-reinforced high entropy alloy composite coatings by plasma cladding; Effect of WC morphology[J]. Surface Engineering, 2020, 37(5): 678-687.
- [8] BODROVA L, KRAMAR H, KOVALCHUK Y, et al. Structure formation of polycarbide-based TiC-VC(NbC)-WC/nano WC hard alloys[J]. Boundary Field Problems and Computer Simulation, 2019, 57: 35-40.
- [9] ZHANG M, LI M, CHI J, et al. Effect of Ti on microstructure characteristics, carbide precipitation mechanism and tribological behavior of different WC types reinforced Ni-based gradient coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 374: 645-655.
- [10] GAO Y, YAN M Y, LUO B H, et al. Effects of NbC additions on the microstructure and properties of non-uniform structure WC-Co cemented carbides[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 687: 259-268.
- [11] ZHANG M Y, LI M, WANG S F, et al. Effect of Nb on MC(M: Ti, Nb, Cr) precipitation and tribological behavior of TiC/Ni-based coating fabricated via plasma transferred arc[J/OL]. Materials Research Express, 2019, 6(11). DOI: 10.1088/2053-1591/ab4eaa.
- [12] 刘亮, 王灿明, 孙宏飞, 等. 激光熔覆 AlFeCrNiTiCu_x 系高熵合金涂层[J]. 山东科技大学学报(自然科学版), 2018, 37(2): 74-79.
LIU Liang, WANG Canming, SUN Hongfei, et al. AlFeCrNiTiCu_x High-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science), 2018, 37(2): 74-79.
- [13] 刘伟斌, 李新梅, 井振宇, 等. 激光熔覆镍基 WC 涂层的组织及性能研究[J]. 应用激光, 2021, 41(5): 961-967.
LIU Weibin, LI Xinmei, JING Zhenyu, et al. Microstructure and properties of laser cladding nickel-based WC coating[J]. Applied Laser, 2021, 41(5): 961-967.

(责任编辑:吕海亮)