

超高速激光熔覆镍基WC涂层的显微结构与耐磨性能

张煜¹ 娄丽艳^{1,2} 徐庆龙¹ 李岩¹ 李长久¹ 李成新¹

1 西安交通大学金属材料强度国家重点实验室 西安 710049

2 天津职业技术师范大学机械工程学院 天津 300222

摘要 采用超高速激光熔覆技术制备了镍基WC涂层,通过SEM、EDS和XRD等对比研究了超高速与低速激光熔覆镍基WC涂层的表面形貌、组织结构与耐磨性能。结果表明,相较于低速激光熔覆,超高速激光熔覆热输入更小、冷却速率更高,制备的镍基WC涂层拥有更好的表面质量;同时,有效减小了基体元素对涂层的稀释,显著降低了WC颗粒的热损伤,使得涂层中碳化物的析出与孔隙生成得到抑制,Wc陶瓷颗粒均匀分布,进而显著降低涂层残余应力,避免涂层中裂纹的产生;超高速激光熔覆镍基WC涂层耐磨性能更为优良,磨损机制为磨粒磨损。

关键词 超高速激光熔覆,镍基WC涂层,显微结构,耐磨性能

中图分类号 TG456.7

文章编号 0412-1961(2020)11-1530-11

Microstructure and Wear Resistance of Ni-Based WC Coating by Ultra-High Speed Laser Cladding

ZHANG Yu¹, LOU Liyan^{1,2}, XU Qinglong¹, LI Yan¹, LI Changjiu¹, LI Chengxin¹

1 State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

2 School of Mechanical Engineering, Tianjin University of Technology and Education, Tianjin 300222, China

Correspondent: LI Chengxin, professor, Tel: (029)82665299, E-mail: licx@mail.xjtu.edu.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2018YFB2002000) and Tianjin Natural Science Foundation (No.19JCQNJC03800)

Manuscript received 2020-01-21, in revised form 2020-06-21

ABSTRACT Steel materials are highly sourced construction materials owing to their robust mechanical properties, and they are widely used in the construction industry for building bridges, tunnels, skyscrapers, towers, ship-metal parts, and other industrial metal applications. However, as steel has poor surface wear resistance, parts are susceptible to failure due to friction damage. To improve the surface wear resistance of steel materials, Ni-based WC coating was prepared by ultra-high-speed laser cladding. Using low-speed laser cladding as a reference, the surface morphology, microstructure, and wear resistance of ultra-high-speed laser cladding of Ni-based WC coatings were studied using SEM, EDS, and XRD, respectively. Experimental results revealed that the Ni-based WC coating prepared by ultra-high-speed laser cladding exhibited better surface quality compared with that prepared by low-speed laser cladding. Comparatively, ultra-high-speed laser cladding requires a smaller heat input and a faster cooling rate. However, the dilution rate of the coating is significantly reduced. In addition, ultra-high-speed laser clad-

资助项目 国家重点研发计划项目No.2018YFB2002000和天津市自然科学基金项目No.19JCQNJC03800

收稿日期 2020-01-21 定稿日期 2020-06-21

作者简介 张煜,男,1994年生,硕士生

通讯作者 李成新,licx@mail.xjtu.edu.cn,主要从事防护与功能涂层等方面的研究

DOI 10.11900/0412.1961.2020.00033

ding significantly reduces thermal damage in the WC coating; it inhibits the precipitation of carbides and formation of porosities and promotes the uniform distribution of the WC in the coating, thereby significantly reducing stress localization in the coating and also inhibits crack nucleation in the coating. Because of the reduction of porosities, cracks, and other surface defects in the coating and uniform distribution of WC particles, the Ni-based WC coating prepared by ultra-high-speed laser cladding possesses better wear resistance than that prepared by low-speed laser cladding, and the wear mechanism is abrasion.

KEY WORDS ultra-high speed laser cladding, Ni-based WC coating, microstructure, wear resistance

钢铁材料具有资源丰富、成本低、易加工、质量稳定、综合力学性能良好等优点,在船舶、机械、航空航天等行业运用广泛,但其表面耐磨性不高,易产生粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损等,引起摩擦损伤、阻力增大、噪声污染等问题,导致材料损伤或失效,影响零部件正常使用^[1,2]。在钢铁材料表面制备耐磨涂层,是工业上提高其耐磨性的常用方法。金属基陶瓷复合涂层兼具金属的高塑韧性、高强度与陶瓷相的高硬度、高耐磨、高熔点,同时,金属相作为陶瓷和基体之间的结合,具有过渡和缓冲作用,能有效降低残余应力和开裂倾向,被认为是最有潜力的涂层。其中,WC 颗粒熔点高、硬度高、与铁基金属的润湿角为零、稳定性好^[3],是常用的陶瓷硬质相颗粒,而镍基合金对 WC 润湿性好^[4]。因此,耐磨性能优异、价格适中的 WC 增强镍基涂层应用广泛^[5]。

目前制备耐磨涂层的常用方法为热喷涂、化学粘接和激光熔覆。其中激光熔覆制备的涂层与基体呈高强冶金结合,组织细小致密,熔池的快速冷却还可起到细晶强化的作用,有利于涂层耐磨性能的发挥。近年来,激光熔覆作为绿色制造技术在耐磨涂层的研究应用逐渐增多。戎磊等^[6]在 CCS-B 钢板上以 6 kW 的激光功率,8.3 mm/s 的线速度,6 g/min 的送粉速率制备了厚度 560~1420 μm 的镍基 WC 涂层。结果表明,WC 颗粒溶解后会析出树枝状、块状、粒状等形态碳化物,熔覆层硬度比基体提高 5 倍以上。斯松华等^[7]在 A3 钢板上以 1.8~2.6 kW 的激光功率,40 mm/s 的线速度制备了厚度为 2000 μm 的镍基 WC 涂层。结果表明,激光功率对 WC 陶瓷颗粒的分布与热分解有着显著影响,且 WC 颗粒的加入提高了熔覆层合金元素的固溶度与显微硬度,同时增大熔覆层稀释率。王开明等^[8]在 Q235 钢板上以 1~3 kW 的激光功率,4 mm/s 的线速度制备了厚度 1902~2846 μm 的镍基 WC 涂层。涂层稀释率均大于 25%,随着激光功率的增加,涂层的熔深与稀释率增大,且 WC 颗粒的溶解量增加,与其它元素相互作用形成共晶物。传统方法中采用低速激光熔覆制备镍基 WC 耐磨涂层时,由于熔池存在时间较长,WC 过热分解严重,且 WC 颗粒分布不均,易造

成应力集中,产生裂纹^[8-10],并降低涂层断裂韧性和耐磨性^[11,12]。

近年来,德国弗劳恩霍夫激光研究所(Fraunhofer ILT)与德国亚琛联合科技公司(A Cunity)提出了超高速激光熔覆技术^[13,14]。该技术通过对熔覆头的精巧设计,实现了粉末焦平面与激光焦平面的最佳耦合,使激光能量大部分作用于工件上方的粉末。因此,与传统激光熔覆相比,超高速激光熔覆能够在极高的线速度下实现粉末的充分熔化,并形成与基体呈冶金结合的高质量涂层,熔覆速度最高可达 200 m/min^[15],而低速激光熔覆一般小于 2 m/min^[16,17]。根据不同研究机构对超高速激光熔覆的研究,该技术一般具有以下特征:(1)超高速激光熔覆涂层稀释率显著低于低速激光熔覆,最低可达 1% 以下,基体熔化厚度可低于 10 μm ;(2)超高速激光熔覆层厚度可低于 50 μm ;(3)通过调整粉末速度,超高速激光熔覆可实现 360°全角度熔覆;(4)超高速激光熔覆涂层表面粗糙度不经重熔可降低至约 10 μm ;(5)超高速激光熔覆粉末利用效率可超过 90%。

作为一种新兴的绿色高效的先进制造技术,超高速激光熔覆技术提出后立刻引起了国内外学者的广泛研究和关注。Schopphoven 等^[18]采用超高速激光熔覆工艺在铬镍钢基体上制备出厚度为 20~250 μm 的无孔无裂纹涂层,并研究了扫描速度、送粉速率等不同工艺参数对涂层厚度的影响。李俐群等^[19]对比了超高速激光熔覆与低速激光熔覆 431 不锈钢涂层的微观组织与耐蚀性能。结果表明,超高速激光熔覆涂层的晶粒更加细小、均匀,更有利于提高涂层的耐蚀性能。澹台凡亮等^[20]利用高速激光熔覆工艺在 27SiMn 液压支架制备的合金涂层平整均匀,硬度及耐蚀性能均超过低速激光熔覆制备的涂层。

超高速激光熔覆对基体热作用小,稀释率低,为高效制备陶瓷颗粒分布均匀、应力集中小、无裂纹的金属基陶瓷耐磨薄涂层提供了一种新思路。本工作基于超高速激光熔覆这一新方法,以 45 钢为基体,制备镍基 WC 耐磨涂层,表征了涂层的微观组织结

构、表面形貌及耐磨性能。并与低速激光熔覆镍基WC涂层进行对比,研究分析超高速与低速制备工艺下涂层组织结构特征,讨论涂层磨损机理。

1 实验方法

实验所用基材为直径60 mm、长300 mm、壁厚6 mm的45钢管,熔覆前用砂纸打磨并用酒精清洗。熔覆材料为粒度50~150 μm 的Hegenas LC-WC-60粉末,WC含量为30% (质量分数)。熔覆前将粉末置于干燥箱中干燥,温度120 $^{\circ}\text{C}$,时间30 min。

采用最大输出功率为6 kW的MFM-6000W多模连续光纤激光器及自行设计的超高速激光熔覆环形同轴送粉头(粉末利用效率可超过85%)开展超高速激光熔覆实验。采用最大输出功率2.5 kW的RFL-A2500D激光器开展低速激光熔覆实验。激光器光斑输出均为直径2 mm的圆形光斑,送粉气与保护气均采用Ar气(纯度>99.9%)。

根据前期工艺实验结果,为获取质量优异的熔覆涂层,超高速激光熔覆线速度设定为13.6 m/min,激光功率设定为1.5 kW,送粉速率设定为2.5 r/min。低速激光熔覆一般采用0.3~1.8 m/min的线速度,本研究中线速度设定为1.2 m/min,其它工艺参数与超高速激光熔覆一致。具体实验参数如表1所示,其中No.1为超高速激光熔覆参数,No.2为低速激光熔覆参数。

分别将No.1与No.2取样镶嵌后打磨抛光,并用王水(浓HCl、浓HNO₃体积比3:1)腐蚀15 s。采用S-3400型扫描电子显微镜(SEM)观察粉末形态、涂层显微组织与试样磨损形貌的二次电子(SE)像或背散射电子(BSE)像。采用D8 ADVANCE A25型X射线

衍射仪(XRD)对涂层物相进行分析。采用K9700K彩色3D激光显微镜测量熔覆涂层的3D表面形貌及粗糙度。使用与S-3400型SEM配套的能谱仪(EDS)表征涂层的组织成分与元素分布。显微Vickers硬度测试依照GB/T 4340.1-2009标准开展,采用HV-1000显微硬度仪测试涂层到基体的硬度(沿层深方向每隔40 μm 测一次显微硬度,实验载荷0.5 N,保荷时间15 s)。在测试进行到WC颗粒处时将测试位置平移至无WC颗粒的涂层位置处,以防WC颗粒的高硬度对硬度曲线绘制造成干扰。采用MMW-1摩擦磨损试验机测试涂层与基体的耐磨性。试样切割为直径5 mm、长15 mm的圆柱,对磨盘材料为GCr15,硬度为61~64 HRC (实验载荷50 N、转速100 r/min、时间30 min)。实验前后将试样放入酒精中超声清洗5 min,晾干以后使用精度为0.01 mg的XS205型天平称量磨损前后的试样质量,计算磨损失重。

2 实验结果

2.1 粉末形貌与成分

Hegenas LC-WC-60粉末形貌如图1所示。可见,Hegenas LC-WC-60粉末为Ni-Cu合金与WC颗粒的混合粉末,粉末形貌为球形,能够保证较好的流动性。采用EDS测试的Hegenas LC-WC-60合金粉末成分如表2所示。

2.2 涂层表面形貌

No.1与No.2镍基WC涂层的表面形貌与粗糙

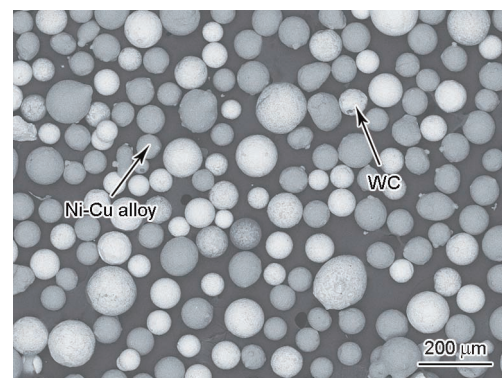


图1 Hegenas LC-WC-60粉末形貌的BSE像
Fig.1 Backscattered electron (BSE) image of Hegenas LC-WC-60 powders

表1 超高速及低速激光熔覆实验参数

Table 1 Experimental parameters of ultra-high speed and conventional laser cladding

No.	Power kW	Linear velocity $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Powder feeding rate $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$	Carrier gas $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$
1	1.5	13.6	2.5	5
2	1.5	1.2	2.5	5

表2 Hegenas LC-WC-60合金粉末成分

Table 2 Composition of Hegenas LC-WC-60 alloy powder

Powder	(mass fraction / %)					
	C	Ni	Si	W	Sr	Cu
WC	17.21	—	3.32	72.93	6.54	—
Ni-Cu alloy	—	63.55	—	—	—	36.45

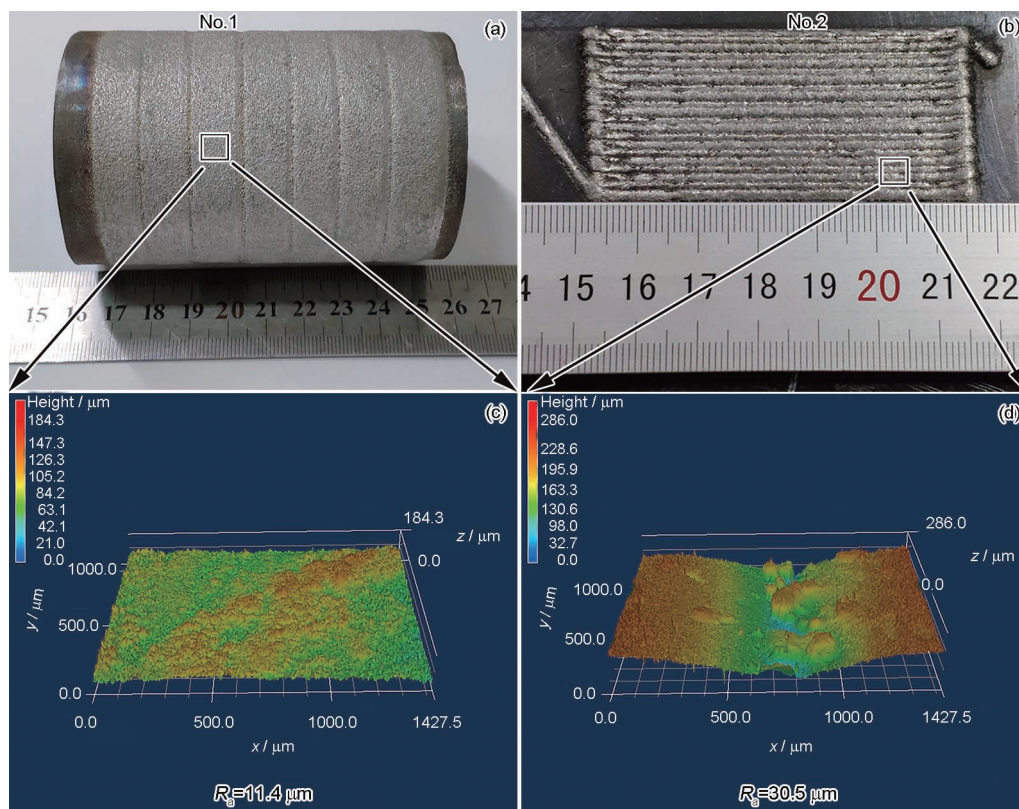
度如图2所示。No.1 和 No.2 试样的表面粗糙度(R_a) 分别为 11.4 和 30.5 μm 。这是由于在其它工艺参数相同的情况下,低速激光熔覆线速度更低,相同距离内参与成形的粉末更多,熔高更高,道次之间的搭接更为明显。同时,在低速激光熔覆过程中,激光能量大部分作用于基体,粉末在到达熔池前未充分受热熔化,熔覆过程中更易出现粘粉现象,增大涂层表面粗糙度。而超高速激光熔覆过程中,激光能量绝大部分作用于粉末,Ni-Cu 合金充分受热,以液态形式注入熔池,涂层表面更为光滑,粗糙度更低。因此使用超高速激光熔覆在提升效率的同时可极大减小后续加工过程中的切削量。

2.3 涂层组织结构

No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层断面 BSE 像和过渡区元素 EDS 分析如图3所示。由图3a可知,No.1 涂层厚度为 280 μm ,涂层均匀致密,无孔隙、裂纹等缺陷,WC 颗粒分布较为均匀。图3c表明,No.2 涂层厚度为 850 μm ,涂层熔深、熔宽都更大,WC 颗粒分布不均匀,且存在数量众多、大小不一的孔隙,析出较多碳化物。文献[9,10]指出,均匀分布的 WC 颗粒有利于提高涂层的耐磨性能并降低涂层开裂倾向。对涂层主要元素 Fe、Ni、Cu 元素进行 EDS 线扫描显示,

No.1 中涂层与 45 钢基体的元素过渡区为 5 μm (图3b),而 No.2 的元素过渡区达 60 μm (图3d),为超高速激光熔覆试样(No.1)的 12 倍。元素过渡区越小,表明基体在熔覆过程中熔化越少。这是由于低速激光熔覆中激光能量更多作用于基体,且线速度更低,基体熔化量更多,使得涂层稀释率增大。No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层断面 EDS 面扫描成分分析如表3所示。No.1 的扫描面积为 0.5 mm^2 ,No.2 的扫描面积为 0.8 mm^2 。No.2 的镍基 WC 涂层相较于 No.1,涂层中基体元素 Fe 含量(质量分数,%,下同)由 1.51 上升至 28.31, W 含量则由 42.49 降低至 34.84, Si、Ni、Cu、Sr 的质量分数也出现不同程度的下降,表明 No.2 的镍基 WC 涂层受到了基体较为严重的稀释。

No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层显微组织的 SEM 和 BSE 像如图4所示。图4a和 b 表明,在 No.1 涂层中,WC 颗粒受到的热损伤很小,未在涂层中观察到明显的碳化物,其组织由快速凝固产生的细小枝晶和枝晶间共晶相组成。图4c和 d 表明,No.2 在较大的热输入下,落入熔池中的 WC 颗粒受到严重热损伤,溶解明显并在 WC 颗粒周围和涂层不同位置析出不同形貌的碳化物。图4中不同点 EDS 成分分析如表4所示。No.1 涂层中,WC 颗粒周边的枝晶(C)富含



Color online

图2 No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层的表面形貌与粗糙度

Fig.2 Surface morphologies (a, b) and roughness (R_a) (c, d) of No.1 (a, c) and No.2 (b, d) Ni-based WC coatings

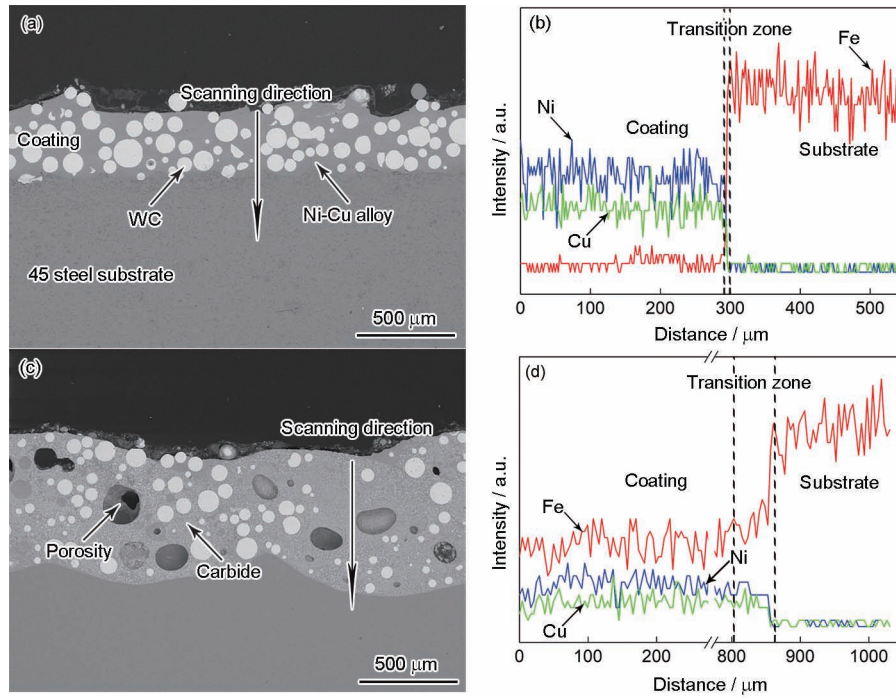


图3 No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层断面 BSE 像与过渡区元素 EDS 分析

Fig.3 BSE images (a, c) and corresponding EDS analyses of elements in transition zone (b, d) of No.1 (a, b) and No.2 (c, d) Ni-based WC coatings

表3 No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层 EDS 面扫成分分析

Table 3 EDS plane scanning composition analyses of No.1 and No.2 Ni-based WC coatings (mass fraction / %)

No.	C	Si	Fe	Ni	Cu	Sr	W
1	3.57	1.33	1.51	36.58	11.90	2.63	42.49
2	5.24	0.49	28.31	22.91	7.83	0.37	34.84

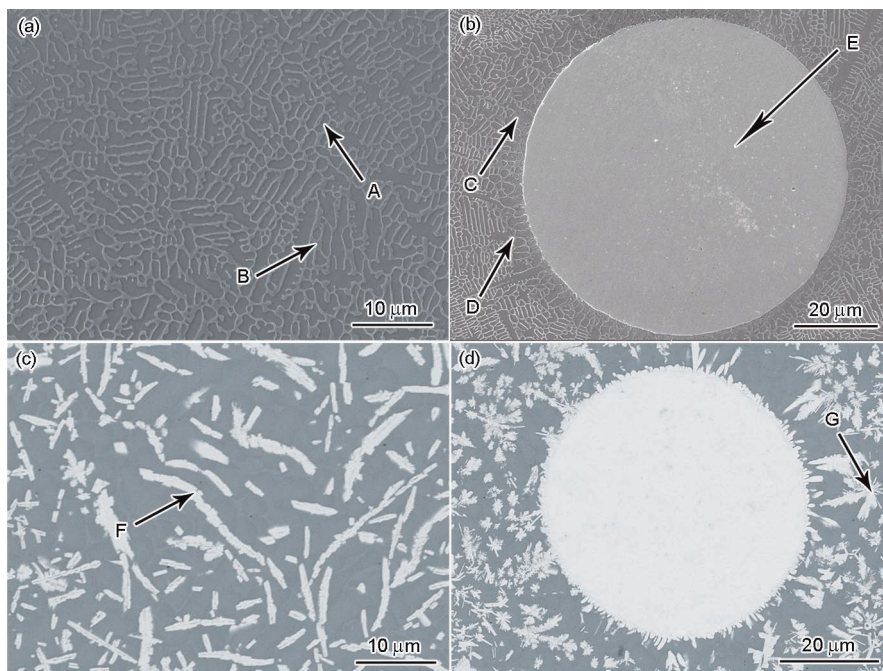


图4 No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层显微组织的 SE 和 BSE 像

Fig.4 Secondary electron (SE) (a, c) and BSE (b, d) images of the microstructure of No.1 (a, b) and No.2 (c, d) Ni-based WC coatings

表4 图4中不同点EDS成分分析

Table 4 EDS analyses of the elements at different points in Fig.4

Point	(mass fraction / %)					
	C	Si	Fe	Ni	Cu	W
Dendrite (A)	22.51	0.99	—	49.27	27.23	—
Eutectic (B)	17.06	2.27	—	63.15	17.51	—
Dendrite (C)	17.13	1.35	—	49.21	23.88	8.43
Eutectic (D)	—	—	—	65.32	34.68	—
White carbide (E)	22.47	—	—	—	—	77.53
Bar-like carbide (F)	5.81	—	10.32	6.37	0.81	76.68
Flocculent carbide (G)	21.93	—	8.93	4.45	—	64.70

Ni、Cu, 并含有 C、W, 及少量的 Si; 共晶相(D)富含 Ni、Cu, 表明 WC 颗粒发生了轻微的热分解。同时, 合金元素 W 固溶于枝晶中, 在保持 WC 结构完整性的同时, 提高了 WC 颗粒与 Ni-Cu 合金的结合强度, 有利于其耐磨性能的发挥。远离 WC 颗粒的枝晶(A)富含 Ni、Cu、C 及少量的 Si; 共晶相(B)富含 Ni, 且含有 C、Cu 及少量的 Si, 二者都不含 W 元素。表明 WC 颗粒的热分解很轻微。No.2 涂层中, 远离 WC 颗粒的条状碳化物(F)富 W, 含有较高的 Fe、C、Ni 和少量的 Cu。白色圆球状组织为 WC 相, 周围絮状碳化物(G)富 W、C, 且含有较高浓度的 Ni 与 Cu。距离 WC 颗粒越远, 析出碳化物中 W、C 含量越低, Ni、Cu 含量更高。No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层的 XRD 谱如图 5 所示。可知, No.2 相较于 No.1, 涂层中含有更多的碳化物, 表明 No.2 涂层中 WC 颗粒发生了较为严重的热分解。

2.4 涂层硬度与耐磨性

No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层显微硬度分布如图 6 所示(不包括 WC 颗粒)。从左到右分别为 No.1 与 No.2 中 Ni-Cu 合金、热影响区及基体的硬度分布曲线。No.2 涂层中 Ni-Cu 合金的硬度高于 No.1, 这是因为 No.2 中 Ni-Cu 合金析出较多的碳化物, 使其硬度得到较大提高。No.2 的热影响区为 180 μm , No.1 为 60 μm , No.2 的热影响区宽度是 No.1 的 3 倍, 表明低速激光熔覆对基体的热输入更大。

No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层的摩擦系数和磨损失重如图 7 所示。经过 30 min 销盘磨损后, 45 钢基体的磨损失重达 127.70 mg, 而 No.1 为 0.68 mg, No.2 为 1.03 mg, 磨损失重均显著减小, 表明激光熔覆制备的镍基 WC 涂层确实能够大幅提高基体的耐磨性能。No.2 的磨损失重比 No.1 高出 51%, 表明超高速激光熔覆制备的镍基 WC 涂层拥有更好的耐磨性能。WC 陶瓷增强颗粒的硬度远高于

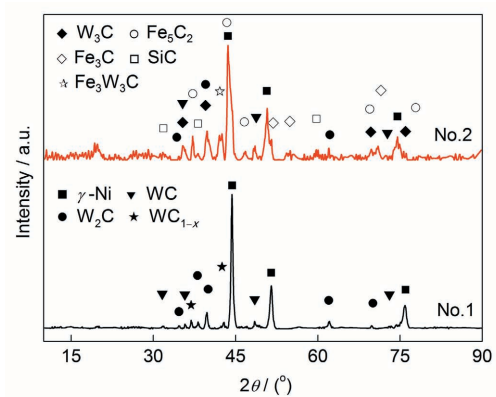


图5 No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层的 XRD 谱

Fig.5 XRD spectra of No.1 and No.2 Ni-based WC coatings

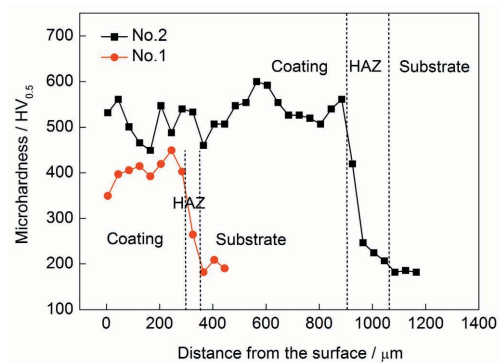


图6 未包括 WC 颗粒的 No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层显微硬度分布

Fig.6 Microhardness distributions of No.1 and No.2 Ni-based WC coatings without WC particles (HAZ—heat affected zone)

GCr15 (61~63 HRC)。因此在削盘磨损实验中, WC 颗粒表面的凹凸能够划伤并研磨 GCr15 圆盘, 使摩擦系数增加^[21]。No.1 的摩擦系数为 0.57, No.2 为 0.47, 无 WC 颗粒的 45 钢基体最低, 为 0.42。也表明超高速激光熔覆制备的镍基 WC 涂层中的 WC 含量更高, 分布更为均匀, 耐磨性能更优良。

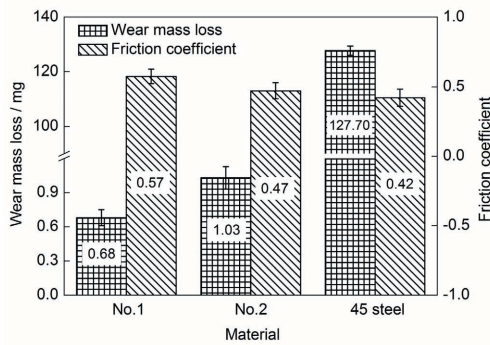


图7 No.1、No.2 镍基 WC 涂层与 45 钢基体的摩擦系数和磨损失重

Fig.7 Friction coefficient and wear mass loss of No.1, No.2 Ni-based WC coatings and 45 steel substrate

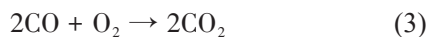
3 分析讨论

3.1 镍基 WC 涂层孔隙的产生与抑制

No.1 与 No.2 镍基 WC 涂层断面 BSE 像如图 3a 和 c 所示。No.2 的涂层中存在数量众多且大小不一的孔隙，而 No.1 的涂层致密，无孔隙生成。在低速激光熔覆过程中，过高的热输入将导致 WC 颗粒溶解，以石墨形式析出 C^[22]：



WC 颗粒溶解析出的 C 在高温下与大气中的 O₂ 反应生成 CO 和 CO₂^[22]：



激光熔覆具有快速加热和快速凝固的特点，在快速凝固过程中，若气泡没有足够的时间从熔池中逃逸，凝固以后将在涂层中生成孔隙。低速激光熔覆过程中 WC 颗粒发生较为严重的热分解，并以石墨的形式析出 C 和其它数量众多的碳化物，C 在高温下与大气中的 O₂ 反应生成 CO 和 CO₂ 气泡^[23]。同时，析出的碳化物增加气泡运动的阻力，导致熔池快速凝固过程中气泡来不及逸出，被捕获以后生成孔隙。超高速激光熔覆过程中 WC 颗粒热分解轻微，有效降低了涂层中的 C 含量。如表 3 所示，No.1 涂层中 C 含量为 3.57，较 No.2 的 5.24 降低 30% 以上。因此超高速熔覆过程中 C 与 O₂ 反应生成 CO 和 CO₂ 这一过程得到抑制，所以 No.1 中无孔隙生成。

3.2 镍基 WC 涂层裂纹的产生与抑制

已有研究结果^[24,25]表明，金属基陶瓷复合涂层开裂的根本原因是涂层中残余应力大于涂层强度。Zhou 等^[26]认为，残余应力由收缩应力与热应力组成。

激光熔覆的快速凝固过程导致了收缩应力的产生，而对收缩应力影响最大的是凝固过程中由固相线到室温因体积收缩而引起的显微组织应力^[27]。45 钢基体与熔覆材料的主要物理性能参数如表 5^[28]所示。WC、Ni-Cu 合金与 45 钢 3 者在熔点、热膨胀系数等方面存在较大差异，在激光熔覆较高的温度梯度下将导致热应力产生，其计算公式如下^[24]：

$$\delta_T = \frac{E_s E_c t_s (\alpha_c - \alpha_s) \Delta T}{(1 - \nu)(E_s t_s + E_c t_c)} \quad (4)$$

式中， δ_T 为热应力， E_c 和 E_s 分别是涂层和基体的弹性模量， t_c 和 t_s 分别是涂层和基体的高度， α_c 和 α_s 分别表示涂层和基体的热膨胀系数， ΔT 是熔覆材料的凝固温度与基体温度之间的差值， ν 为 Poisson 比。

No.2 镍基 WC 涂层中裂纹的 BSE 像如图 8 所示。图 8a 为 No.2 涂层中碳化物/WC 周围的裂纹。No.2 在凝固过程中 WC 颗粒分布不均匀并析出不同形状的碳化物。在 WC 颗粒分布密集的区域热膨胀系数小，WC 颗粒分布稀疏的地方热膨胀系数较大，由式(4)可知，WC 颗粒不均匀分布使涂层热应力增大。此外，碳化物的析出一方面增大了涂层中的显微组织应力，另一方面，不同形状的碳化物，尤其是棒状碳化物，会降低合金与碳化物之间的润湿性，提高涂层的裂纹敏感性。因此当残余应力大于涂层的强度以后，裂纹萌生。

图 8b 为 No.2 涂层中孔隙周围的裂纹。No.2 涂层中存在大小不一且数量众多的孔隙，而涂层中孔隙的大小与分布对涂层的强度有着显著影响，激光熔覆镍基 WC 复合涂层的强度(S)可计算如下^[26]：

$$S = \sqrt{\frac{4G_c E_0 (1 - P)^m}{(L + 2R)}} \quad (5)$$

式中， G_c 是表面断裂能， E_0 是没有孔隙的涂层的弹性模量， P 是涂层中孔隙的体积分数， m 是取决于材料性质的常数， L 和 R 分别为裂纹长度和裂纹半径。式(5)表明，孔隙的存在导致 P 增大，从而降低涂层强度。此外，孔隙将引起应力集中，诱发裂纹的形核与扩展^[29,30]。综上，低速激光熔覆在制备镍基 WC 涂层的过程中热输入较大：一方面加剧 WC 颗粒的不均匀分布；另一方面增加 WC 颗粒的热损伤，促进涂层中碳化物的析出与孔隙的生成。因此涂层残余应力增加，开裂倾向加大。

No.1 涂层中没有观察到裂纹的生成，相较于 No.2，极大抑制了涂层中裂纹的产生。超高速激光熔覆低的热输入与较高的线速度能够提高熔池的冷却速率，从而缩短熔池内的搅拌和对流时间^[31]。为

表 5 45 钢基体与熔覆材料的物理性能参数^[28]
Table 5 Physical properties of 45 steel substrate and coating materials^[28]

Material	Density $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Melting point K	Thermal expansion coefficient / (10^{-6}K^{-1})	Thermal conductivity $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
WC	15.7	3049	5.2~7.3	121
Ni-Cu alloy	8.84	1573~1623	14.0	25.96
45 steel	7.85	1763	11.2	51.9

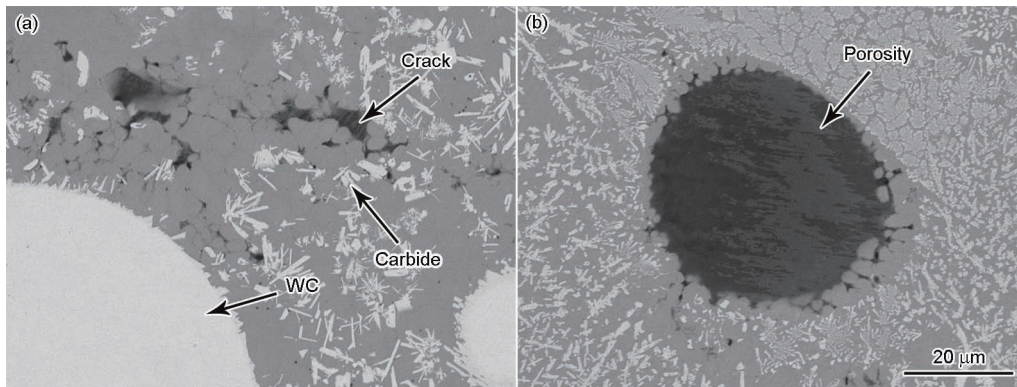


图 8 No.2 镍基 WC 涂层中裂纹的 BSE 像

Fig.8 BSE images of cracks around carbides (a) and cracks around porosity (b) in No.2 Ni-based WC coating

了便于计算,熔池中的搅拌与对流时间(τ)可以用基体和复合粉末与激光束的相互作用时间来描述^[27]:

$$\tau = \frac{K}{V_s} \quad (6)$$

式中, K 表示纵向光斑尺寸,即平行于激光扫描速度方向的光斑尺寸; V_s 为激光扫描速率。

No.1 采用直径为 2 mm 的圆形光斑,扫描速度为 13.6 m/min,其 τ 为 0.009 s。No.2 光斑尺寸形状相同,扫描速度为 1.2 m/min, τ 为 0.1 s。No.2 的熔池搅拌对流时间是 No.1 的 11 倍。因此,不同于低速激光熔覆,超高速激光熔覆没有足够的时间促使 WC 颗粒重新分布并下沉到复合涂层的底部,因此 WC 颗粒在涂层内部分布均匀。由式(4)可知,WC 颗粒的均匀分布能够显著降低涂层的热应力,防止开裂。同时,超高速激光熔覆由于激光能量大部分作用于粉末且线速度较高,热输入更小,WC 颗粒热损伤较小,涂层中碳化物数量更少,因而显微组织应力降低。通过控制热输入,能够有效抑制涂层中孔隙生成。由式(5)可知,减少涂层中的孔隙能够提高涂层的强度,并且消除由于孔隙引起的应力集中,防止裂纹形核与扩展。综上,超高速激光熔覆在制备镍基 WC 涂层的过程中,通过减少基体热输入:一方面缩短熔池对流与搅拌时间,促使 WC 颗粒均匀分布;另一方面降低 WC 颗粒的热损伤,抑制碳化物与孔隙的生成。因此显著降低涂层的残余应力,抑制裂纹

产生。

3.3 镍基 WC 涂层磨损机制

45 钢基体的表面磨损 SEM 像如图 9a 和 b 所示。图 9a 表明,45 钢磨损试样表面发生较为严重的磨损。从图 9b 可知,45 钢基体磨损后发生较为明显的塑性变形、微犁与分层现象,这主要是由黏着磨损、磨粒磨损以及分层磨损引起的^[32-35]。GCr15 的硬度远高于 45 钢,在磨损过程中,能够压入 45 钢基体表面,使接触区域发生塑性变形。随着磨损过程的进行,摩擦热使局部的接触区域达到很高的温度,并将某些位置焊合起来。在切应力的作用下,该区域被剪断并产生磨屑,磨屑在法向力的作用下如同刀具一样,对材料表面进行切削,产生犁沟。在磨损过程中磨痕亚表面产生的位错遇到阻碍,如晶界、夹杂物等,将会堆积或形成微裂纹,微裂纹进一步聚合形成平行于表面的连续裂纹,最终导致 45 钢整片剥落,出现分层磨损。

No.1 图层的表面磨损 SEM 像如图 9c 和 d 所示。如图 9c,对于超高速激光熔覆,极低的热输入保证了 WC 颗粒的完整,较快的冷却速率则保证了 WC 颗粒分布均匀。因此在磨损过程中,均匀分布且具有极高硬度的 WC 颗粒能够减小 GCr15 对磨盘与镍基 WC 涂层的接触面积,使磨损仅在 WC 颗粒与 GCr15 对磨盘之间发生。在此过程中,WC 颗粒作为硬质相,而 Ni-Cu 合金作为软基体,起着包裹与支撑 WC

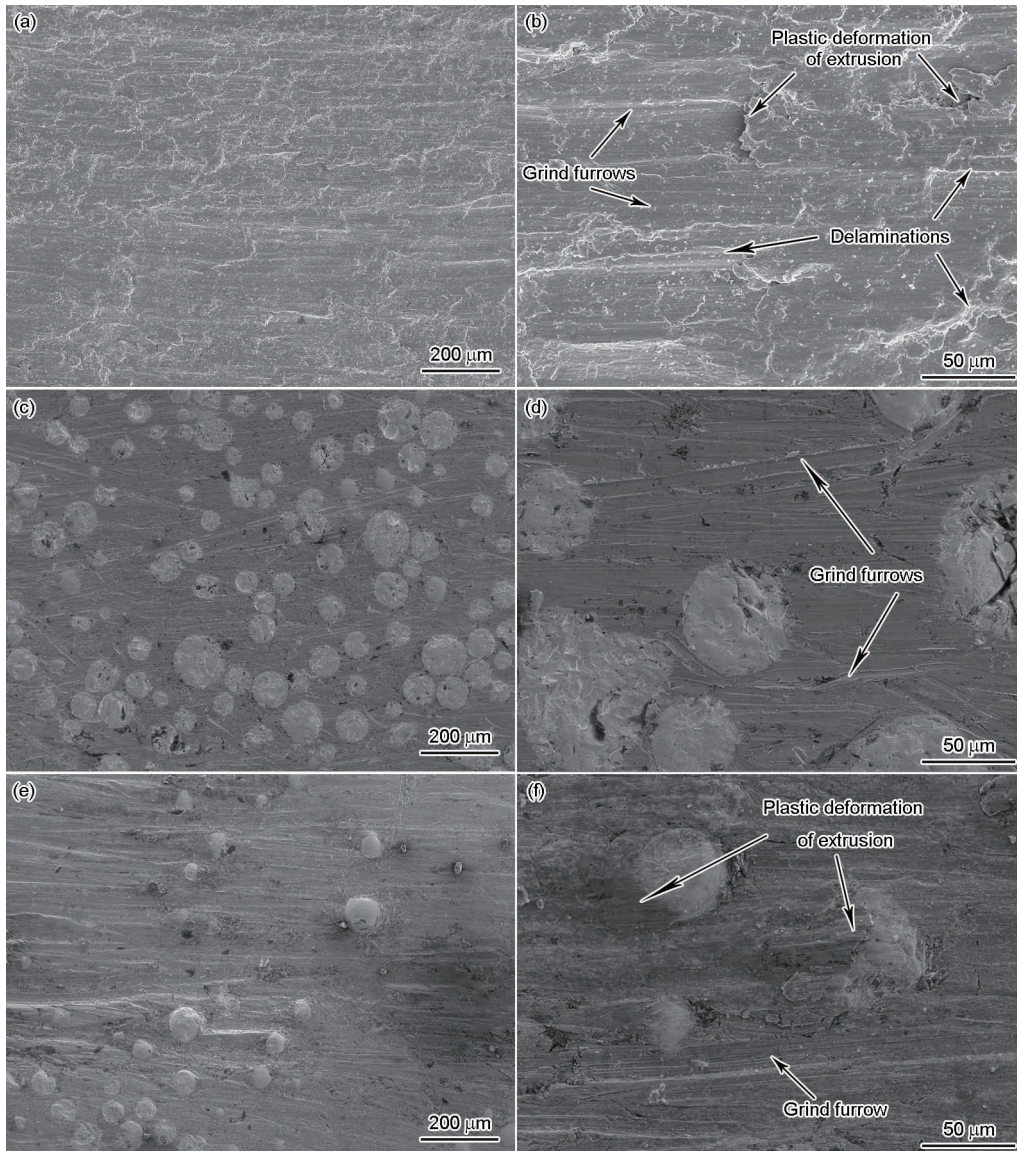


图9 No.1、No.2 镍基 WC 涂层与 45 钢基体的表面磨损 SE 像

Fig.9 Low (a, c, e) and high (b, d, f) magnified wear SE images of 45 steel substrate (a, b), No.1 (c, d) and No.2 (e, f) Ni-based WC coatings

颗粒的作用,较硬的 WC 颗粒能够延长涂层承受磨损的时间,提高 45 基体的耐磨性能^[36,37]。随着磨损进行,WC 颗粒能够刺穿并研磨 GCr15 对磨盘,并产生磨屑,WC 颗粒在此过程中由于碰撞产生破碎与剥落。随着磨损碎片的增加,WC 与 GCr15 盘之间的磨损逐渐变为熔覆层-磨屑-GCr15 盘三者之间的磨粒磨损^[38],并在 Ni-Cu 基体上划出如图 9d 所示的犁沟。

No.2 的表面磨损 SEM 像如图 9e 和 f 所示。如图 9e,对于低速激光熔覆,过大的热输入一方面使一定量的 WC 颗粒热分解以后生成碳化物导致 WC 颗粒减少^[39,40],另一方面增加熔池的对流与搅拌时间造成 WC 陶瓷颗粒分布不均匀。虽然由于涂层中碳化物的生成导致 Ni-Cu 合金的硬度得到提高,但相较于超高速激光熔覆,更少且不均匀分布的 WC 颗粒

以及孔隙、裂纹等缺陷仍然导致其磨损失重较超高速激光熔覆高出 51%。如图 9f 所示,除了有较为明显的磨粒磨损以外,在 WC 颗粒分布较为稀疏的区域,WC 颗粒的支撑作用并不明显,GCr15 对磨盘与镍基 WC 涂层发生接触,涂层表面发生较为明显的塑性变形,并产生轻微磨屑,此时磨损机制为磨粒磨损与黏着磨损并存。

综上,相较于低速激光熔覆,超高速激光熔覆中 WC 颗粒分布更均匀,同时热损伤较小,抑制了碳化物与孔隙的生成,显微结构未发现裂纹产生,对耐磨性能的提升有一定的促进作用。

4 结论

(1) 采用超高速激光熔覆制备了 280 μm 的致密

镍基 WC 涂层,与低速激光熔覆相比,超高速激光熔覆涂层表面质量更好, No.1 涂层表面粗糙度为 $11.4 \mu\text{m}$, 而 No.2 涂层表面粗糙度为 $30.5 \mu\text{m}$ 。

(2) 与低速激光熔覆相比,超高速激光熔覆作用于基体的能量显著降低, No.1 热影响区为 $60 \mu\text{m}$, 而 No.2 为 $180 \mu\text{m}$; 同时, No.1 中涂层与 45 钢基体的元素过渡区 $5 \mu\text{m}$, 涂层中基体元素 Fe 含量(质量分数, %) 仅为 1.51, 而 No.2 为 28.31。在保证涂层与基体冶金结合的同时,超高速激光熔覆极大抑制了基体元素对涂层的稀释。

(3) 与低速激光熔覆相比,超高速激光熔覆有效抑制了镍基 WC 涂层中 WC 颗粒的热损伤,减少了涂层中碳化物的析出,抑制了孔隙的形成。同时,更快的冷却速率避免了 WC 颗粒沉底现象的发生,促进 WC 颗粒分布均匀,使得超高速激光熔覆镍基 WC 涂层中残余应力显著降低,避免裂纹产生。

(4) 超高速激光熔覆镍基 WC 涂层中碳化物的析出得到有效抑制, Ni-Cu 合金的硬度低于低速激光熔覆。由于涂层中孔隙、裂纹等缺陷减少, WC 颗粒分布均匀,超高速激光熔覆镍基 WC 涂层耐磨性能更为优良。 No.1 涂层磨损机制主要表现为磨粒磨损, 而 No.2 涂层主要为磨粒磨损并伴有轻微黏着磨损。

致谢 感谢东莞市华鑫激光科技有限公司罗雄光在镍基 WC 涂层制备过程中提供的帮助。

参 考 文 献

- [1] Liu Q, Lin N M, Zou J J, et al. Recent developments in improving tribological behaviors of iron and steel via surface texturing [J]. Surf. Technol., 2016, 45(5): 41
(刘强, 林乃明, 邹娟娟等. 改善钢铁材料摩擦学行为的表面织构研究现状 [J]. 表面技术, 2016, 45(5): 41)
- [2] Zhang Q. Manual on Wear of Metals and Wear Resistance of Metallic Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 22
(张清. 金属磨损和金属耐磨材料手册 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 22)
- [3] Zhao M H, Liu A G, Guo M H. Research on WC reinforced metal matrix composite [J]. Weld. Joining, 2006, (11): 26
(赵敏海, 刘爱国, 郭面焕. WC 颗粒增强耐磨材料的研究现状 [J]. 焊接, 2006, (11): 26)
- [4] Wu P, Zhou C Z, Tang X N. Wear characteristics of Ni-base alloy and Ni/WC coatings by laser cladding [J]. Acta Metall. Sin., 2002, 38: 1257
(吴萍, 周昌炽, 唐西南. 激光熔覆镍基合金和 Ni/WC 涂层的磨损特性 [J]. 金属学报, 2002, 38: 1257)
- [5] Wang K M, Lei Y P, Fu H G, et al. Effect of power on microstructure and hardness of laser cladding Ni-based WC coating [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2017, 46: 3474
(王开明, 雷永平, 符寒光等. 功率对激光熔覆 Ni 基 WC 涂层组织与硬度的影响 [J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46: 3474)
- [6] Rong L, Huang J, Li Z G, et al. Microstructure and property of laser cladding Ni-based alloy coating reinforced by WC particles [J]. China Surf. Eng., 2010, 23(6): 40
(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)
- [7] Si S H, Yuan X M, Xu K, et al. Effect of laser power on microstructures and wear properties of WCP/Ni metal ceramics coating [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2004, 24: 183
(斯松华, 袁晓敏, 徐锬等. 激光功率对激光熔覆 WCP/Ni 基金属陶瓷涂层的组织与磨损性能的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24: 183)
- [8] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. Influence of heat treatment on the abrasive wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 1998, 105: 13
- [9] Shu D, Li Z G, Zhang K, et al. In situ synthesized high volume fraction WC reinforced Ni-based coating by laser cladding [J]. Mater. Lett., 2017, 195: 178
- [10] Liu F R, Gao Q, Gao P D, et al. Cracking analysis of WC reinforced composites coating by laser cladding [J]. J. Mater. Eng., 2003, (5): 37
(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)
- [11] Ma Q S, Li Y J, Wang J, et al. Investigation on cored-eutectic structure in Ni60/WC composite coatings fabricated by wide-band laser cladding [J]. J. Alloys Compd., 2015, 645: 151
- [12] Leunda J, Sanz C, Soriano C. Laser cladding strategies for producing WC reinforced NiCr coatings inside twin barrels [J]. Surf. Coat. Technol., 2016, 307: 720
- [13] Schopphoven T, Gasser A, Backes G. EHLA: Extreme high-speed laser material deposition [J]. Laser Tech. J., 2017, 14: 45
- [14] Kelbassa I, Gasser A, Meiners W, et al. High speed LAM [A]. International Photonics and Optoelectronics Meetings [C]. Washington: OSA Technical Digest, 2012: 3386
- [15] Li L Q, Shen F M, Zhou Y D, et al. Comparative study of stainless steel AISI 431 coatings prepared by extreme-high-speed and conventional laser cladding [J]. J. Laser Appl., 2019, 31: 042009
- [16] Cui G, Han B, Cui N, et al. Effects of scanning speed on microstructure and properties of laser cladding Ni-based WC alloy coating [J]. China Surf. Eng., 2014, 27(4): 82
(崔岗, 韩彬, 崔娜等. 扫描速度对激光熔覆 Ni 基 WC 合金涂层组织与性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 82)
- [17] Song L J, Zeng G C, Xiao H, et al. Repair of 304 stainless steel by laser cladding with 316L stainless steel powders followed by laser surface alloying with WC powders [J]. J. Manuf. Processes, 2016, 24: 116
- [18] Schopphoven T, Gasser A, Wissenbach K, et al. Investigations on ultra-high-speed laser material deposition as alternative for hard chrome plating and thermal spraying [J]. J. Laser Appl., 2016, 28: 022501
- [19] Li L Q, Shen F M, Zhou Y D, et al. Comparison of microstructure

- and corrosion resistance of 431 stainless steel coatings prepared by extreme high-speed laser cladding and conventional laser cladding [J]. *Chin. J. Laser.*, 2019, 46: 1002010
(李俐群, 申发明, 周远东等. 超高速激光熔覆与常规激光熔覆 431 不锈钢涂层微观组织和耐蚀性的对比 [J]. *中国激光*, 2019, 46: 1002010)
- [20] Tantai F L, Tian H F, Chen F, et al. Discussion on application of high-speed laser cladding on 27SiMn hydraulic support column [J]. *New Technol. New Process*, 2019, (3): 52
(澹台凡亮, 田洪芳, 陈峰等. 高速激光熔覆在 27SiMn 液压支架立柱上的应用探讨 [J]. *新技术新工艺*, 2019, (3): 52)
- [21] Jing Z J, Zhou H, Zhang P, et al. Effect of thermal fatigue on the wear resistance of graphite cast iron with bionic units processed by laser cladding WC [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2013, 271: 329
- [22] Paul C P, Alemohammad H, Toyserkani E, et al. Cladding of WC-12Co on low carbon steel using a pulsed Nd:YAG laser [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, A464: 170
- [23] Lee C, Park H, Yoo J, et al. Residual stress and crack initiation in laser clad composite layer with Co-based alloy and WC+NiCr [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 345: 286
- [24] Kadolkar P B, Watkins T R, de Hosson J T M, et al. State of residual stress in laser-deposited ceramic composite coatings on aluminum alloys [J]. *Acta Mater.*, 2007, 55: 1203
- [25] Jendrzewski R, Śliwiński G, Krawczuk M, et al. Temperature and stress fields induced during laser cladding [J]. *Comput. Struct.*, 2004, 82: 653
- [26] Zhou S F, Zeng X Y, Hu Q W, et al. Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 255: 1646
- [27] Zhou S F, Huang Y J, Zeng X Y. A study of Ni-based WC composite coatings by laser induction hybrid rapid cladding with elliptical spot [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254: 3110
- [28] LU Y S, Guo C S, Ma T S, et al. Technical Manual of Mechanical Manufacturing Process Materials [M]. Beijing: China Machine Press, 1993: 477
(陆燕荪, 郭春生, 马铁山等. 机械制造工艺材料技术手册-下册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1993: 477)
- [29] Bowie O L. Analysis of an infinite plate containing radial cracks originating at the boundary of an internal circular hole [J]. *J. Math. Phys.*, 1956, 35: 60
- [30] Alam M M, Kaplan A F H, Tuominen J, et al. Analysis of the stress raising action of flaws in laser clad deposits [J]. *Mater. Des.*, 2013, 46: 328
- [31] Shen F M, Tao W, Li L Q, et al. Effect of microstructure on the corrosion resistance of coatings by extreme high speed laser cladding [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2020, 517: 146085
- [32] Chen H H, Xu C Y, Chen J, et al. Microstructure and phase transformation of WC/Ni60B laser cladding coatings during dry sliding wear [J]. *Wear*, 2008, 264: 487
- [33] Suh N P. An overview of the delamination theory of wear [J]. *Wear*, 1977, 44: 1
- [34] Suh N P. New theories of wear and their implications for tool materials [J]. *Wear*, 1980, 62: 1
- [35] Dong X, Jahanmir S, Ives L K. Wear transition diagram for silicon carbide [J]. *Tribol. Int.*, 1995, 28: 559
- [36] Sun N, Shan H Y, Zhou H, et al. Friction and wear behaviors of compacted graphite iron with different biomimetic units fabricated by laser cladding [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 258: 7699
- [37] Wu C F, Ma M X, Liu W J, et al. Study on wear resistance of laser cladding Fe-based composite coatings reinforced by in-situ multiple carbide particles [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2009, 45: 1013
(吴朝锋, 马明星, 刘文今等. 激光原位制备复合碳化物颗粒增强铁基复合涂层及其耐磨性的研究 [J]. *金属学报*, 2009, 45: 1013)
- [38] Wan M Q, Shi J, Lei L, et al. A comparative study of the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of Ni- or Fe- based composite coatings by laser cladding [J]. *J. Mater. Eng. Perform.*, 2018, 27: 2844
- [39] Zhu S M, Zhang Y D. The microstructure and wear-resistant properties of laser cladding Ni-Based WC alloy on Q345 steel surface [J]. *Appl. Mech. Mater.*, 2014, 556-562: 189
- [40] Wu X W, Zeng X Y, Zhu B D, et al. Heat damage of laser clad Ni-based WC coating [J]. *Acta Metall. Sin.*, 1997, 33: 1282
(吴新伟, 曾晓雁, 朱蓓蒂等. 镍基 WC 金属陶瓷激光熔覆涂层的熔化烧损规律 [J]. *金属学报*, 1997, 33: 1282)

(责任编辑: 毕淑娟)