

# 纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层组织结构 与抗磨粒磨损特性

唐康康, 丁彰雄, 李超

(武汉理工大学 能源与动力工程学院, 武汉 430063)

**摘要:** **目的** 研究纳米 WC 对 Ni 基合金喷熔层抗磨粒磨损性能的影响。**方法** 采用扫描电镜、X 射线衍射分析了氧乙炔火焰喷熔 Ni 基合金层和两种不同结构 WC 增强 Ni 基合金喷熔层的微观组织和相结构, 并通过磨粒磨损试验平台对三种涂层进行磨损性能测试。**结果** 纳米 WC 粉末的加入, 能有效提高喷熔层的宏观硬度。通过组织分析得出纳米 WC 增强 Ni 基喷熔层中除含有  $\gamma$ -(Ni,Cr) 固溶体、Cr 的碳化物、硼化物以及微米级 WC 颗粒之外, 还含有一定量的纳米 WC 团聚体和少量高硬度的  $W_2C$  相。磨粒磨损实验结果显示, 纳米 WC 增强 Ni 基喷熔层的磨损失重分别为 Ni60 和 NiWC35 涂层失重的 56% 和 73%。对比磨损后涂层的表面微观形貌可知, 纳米 WC 颗粒在涂层中能有效降低磨粒压入喷熔层的深度, 从而控制磨粒对喷熔层的犁削量。**结论** 纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层中含有的  $\gamma$ -(Cr,Ni) 固溶体、 $Cr_{23}C_6$ 、 $Cr_7C_3$ 、 $Cr_3Ni_2$  及未熔化的 WC 颗粒和 WC 脱碳形成的  $W_2C$  等硬质相, 使镍基自熔合金涂层的硬度有较大提高, 同时也大大提高了涂层的抗磨粒磨损性能。

**关键词:** 磨粒磨损; 纳米 WC; Ni 基合金; 喷熔层; 氧乙炔火焰喷熔

**中图分类号:** TQ138.1+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)08-0027-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.08.005

## Microstructure and Abrasive Wear Resistance of Nano-WC Reinforced Ni-based Alloy Spray-melted Coatings

TANG Kang-kang, DING Zhang-xiong, LI Chao

(School of Energy and Power Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430063, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study effects of Nano-WC on abrasive wear resistance of Ni-based alloy spray-melted coating. Microstructure and phase structure of Ni-based alloy spray-melted in oxyacetylene flame as well as WC-reinforced Ni-based alloy spray-melted coatings of two different structures were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). Meanwhile, wear resistance of the three coatings was tested using abrasive wear testbed. Addition of nano-WC powder could effectively improve macro hardness of spray-melted coating. Nano-WC reinforced Ni-based alloy spray-melted coatings contained not only  $\gamma$ -(Ni, Cr) solid solutions, Cr carbide, boride and micro-scale WC particles, but also a

收稿日期: 2017-02-12; 修订日期: 2017-03-12

Received: 2017-02-12; Revised: 2017-03-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51422507)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51422507)

作者简介: 唐康康 (1990—), 男, 硕士研究生, 研究方向为表面工程与再制造。

Biography: TANG Kang-kang (1990—), Male, Master, Research focus: surface engineering and remanufacturing.

通讯作者: 丁彰雄 (1961—), 男, 教授, 研究方向为表面工程与再制造。

Corresponding author: DING Zhang-xiong (1961—), Male, Professor, Research focus: surface engineering and remanufacturing.

certain amount of nano-WC particles and a small amount of high-hardness  $W_2C$  phase. The results of abrasive test showed that wear weight loss of nano WC-reinforced layer was 56% of that of NiWC35 coating and 73% of that of Ni60. Compared with surface microstructure of the worn coating, nano-WC particles in the coating could effectively reduce depth of abrasive particles impressed into the spray-melted layer, so as to control ploughing amount of the abrasive particles on the spraying layer. Generally, the by  $\gamma$ -(Ni,Cr) solid solutions,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_7C_3$ ,  $Cr_3Ni_2$ , unmelted WC particles and hardness phases such as  $W_2C$  formed by WC decarburization in the nano WC-reinforced Ni-based alloy spray-melted coating can greatly improve hardness and abrasive wear resistance of the coating.

**KEY WORDS:** abrasive wear; nano WC; Ni-based alloy; spray-melted and fused coatings; oxyacetylene-acetylene flame spray melting

磨损是机械设备的主要失效形式之一, 统计分析表明大约有 80% 的零件失效是由于各种形式的磨损引起的。其中, 磨粒磨损是造成现代工业设备及其零部件失效的重要原因之一, 它们广泛存在于船舶、能源、机械、冶金、建材与航空等领域<sup>[1]</sup>。实践表明表面涂层技术不但能够对失效零件进行修复与再制造, 节省材料和能源, 而且还能大幅度地提高零件表面的使用性能, 是一种简便、有效的技术手段<sup>[2]</sup>。近年来, Ni 基自熔性合金涂层和采用 WC 增强 Ni 基合金的复合涂层在提高材料表面耐磨性能方面正受到日益广泛的关注<sup>[3]</sup>。

Ni 基合金是耐磨材料中应用最广泛、技术最成熟的材料之一, 具有耐蚀、耐磨、耐热与抗氧化等性能<sup>[4]</sup>。于美杰<sup>[5]</sup>等人分析了 WC 增强 Ni 基涂层的组织结构和耐磨性能, 王群<sup>[6-7]</sup>等人分析了 WC 含量对 Ni 基 WC 喷熔层的显微组织和性能的影响, 研究表明当 WC 含量为 25% 时, 喷熔层的硬度最高, 抗磨损性能最优良。陈传忠<sup>[8-9]</sup>和李士同<sup>[10]</sup>等人对 Ni 基及 Ni 基 WC 涂层的显微组织结构进行了详细的分析。近年来, 有关纳米材料和涂层的研究受到了广泛的重视, 姚舜晖<sup>[11]</sup>研究了 HVOF 工艺制备的纳米 WC 增强 Ni 基合金涂层的显微组织、硬度与耐磨性能, 结果表明纳米 WC 增强 Ni 基合金涂层的硬度和耐磨性比传统 WC 增强 Ni 基合金涂层分别提高了 10% 和 20%。虽然采用氧乙炔火焰喷涂方法制备纳米 WC 增强 Ni 基合金涂层具有设备简单、工艺灵活、成本低及适合现场施工等特点, 但涂层孔隙率高, 涂层中粒子结合力低, 难以发挥纳米 WC 潜在的增强作用, 因此满足不了严重磨粒磨损工况的要求。氧乙炔火焰喷熔层为无孔隙的铸态结构, 粒子之间为冶金结合, 力学性能和耐磨性优良。相对于激光熔敷和等离子喷熔工艺, 氧乙炔火焰喷熔温度较低, 能避免纳米 WC 产生严重氧化脱碳, 从而有望使喷熔层获得优良的力学性能和优异的抗磨粒磨损性能<sup>[12]</sup>。但有关纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层组织、结构和耐磨性能的相关研究仍未见报道。

本文以 Ni60、NiWC35 和纳米 WC 增强 NiWC-35 粉末为喷熔材料, 采用氧乙炔火焰喷熔工艺, 制备 Ni 基合金和两种不同结构 WC 增强 Ni 基合金喷熔层。分析了三种喷熔层的组织、结构和硬度, 通过磨粒磨损试验, 比较了三种涂层的抗磨粒磨损性能, 并分析了其磨损机理以及纳米 WC 颗粒对 Ni 基合金喷熔层抗磨粒磨损性能的影响, 为纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔涂层在实际防磨设计中提供参考。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

试验中涂层材料分别以 Ni60、NiWC35 和 NiWC35-10 表示, 其中, Ni60 为商用 Ni 基自熔性合金粉末, 其化学成分见表 1。NiWC35 由 65% 的 Ni60 和 35% 的普通 WC 组成, Ni60 和 NiWC35 粉末粒度为 300 目。NiWC35-10 是由 90% 的 NiWC35 粉末和 10% 的纳米 WC-12Co 粉末混合而成, 纳米 WC-12Co 粉末形貌如图 1 所示, 粉末粒度为 10 ~ 45  $\mu m$ 。其中, 纳米 WC 颗粒尺寸范围为 200 ~ 300 nm。

表 1 Ni60 合金粉末的化学成分  
Tab.1 The chemical composition of Ni60 alloy powder

wt%					
C	B	Si	Cr	Fe	Ni
0.7 ~ 1.0	3.0 ~ 4.5	3.5 ~ 5.5	15.0 ~ 18.0	≤5.0	Bal.

### 1.2 涂层制备

试样为尺寸 58 mm×26 mm×7 mm 的 Q235 钢, 净化和喷砂处理之后, 使用 QH-2/h 型氧乙炔火焰喷熔枪采用“一步法”制备喷熔层。喷熔工艺参数为: 氧气压强 0.45 ~ 0.50 MPa, 乙炔压强 0.05 ~ 0.06 MPa, 基体预热温度 200 ~ 300  $^{\circ}C$ 。基体表面预热 250 ~ 300  $^{\circ}C$  时, 立刻喷一层厚度为 0.2 mm 的粉末, 喷粉距离为 150 ~ 200 mm。喷粉后将喷嘴与基体的距离调整为 10 ~ 20 mm, 对喷涂粉末重熔。喷粉与重熔的过程交替进行, 直到喷焊层达到预先设定的厚度 1 mm 左右。

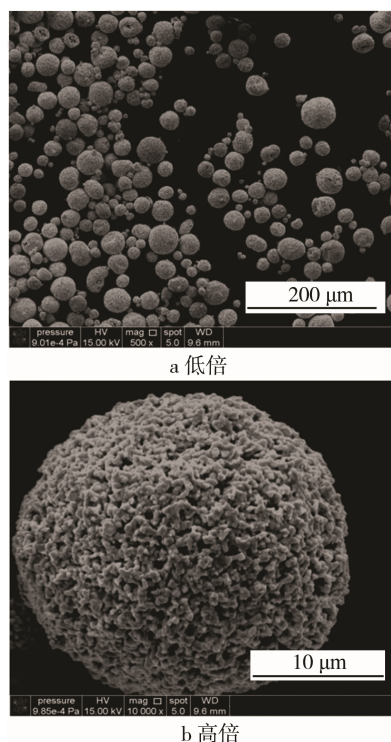


图 1 纳米 WC-12Co 粉末的形貌

Fig.1 The morphology of Nano WC-12Co powder: a) low power, b) high power

### 1.3 涂层硬度测试

涂层硬度采用洛氏硬度 (HRC) 来表征。由于 WC 增强 Ni 基合金喷熔层中存在多种显微组织结构, 不同的组织区域硬度也不同, 因此选取不同区域 10 个点测量硬度值, 并计算硬度的平均值和标准偏差。硬度的测量采用 HRS-150 型华银数显硬度计, 载荷为 150 g, 保持压力 10 s。

### 1.4 磨粒磨损性能试验

磨损试验在 MLH-30 型轮式磨粒磨损试验机上进行, 试验原理图见图 2。试验中采用 180 目的 SiC 砂纸粘贴在磨耗轮上, 砂纸上的 SiC 颗粒作为磨料与试样表面进行磨粒磨损。试验过程中试样和磨耗轮之间的压力为 29 N, 试样每往复运动一次, 磨耗轮转

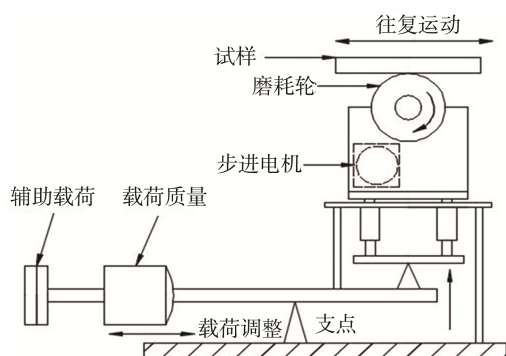


图 2 MLH-30 型轮式磨损试验机原理图

Fig.2 Schematic diagram of MLH-30 type wheel wear tester

动  $0.9^\circ$ , 往复运动 400 次为 1 轮试验。每个试样磨 4 轮, 每轮试验结束后更换砂纸, 并取下试样清洗干净、烘干称量, 最后将 4 轮磨损量相加得出总磨损量。

### 1.5 组织形貌及相结构表征

采用 D-max/2550 X 射线衍射仪和 MDI-Jade5.0 分析软件对 Ni 基合金喷熔层进行物相检测与分析。采用 FEI Quanta 250 型扫描电镜分别对纳米 WC-12Co 粉末、三种 Ni 基合金喷熔层截面和磨损后的涂层表面进行显微组织和形貌分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同 Ni 基合金喷熔层组织结构

图 3 和图 4 分别为 Ni60、NiWC35 和 NiWC35-10 喷熔层截面的微观组织结构和 X 射线衍射图谱。分析表明 Ni60 喷熔层的基体组织为含 Si、Ni、Cr 的 Ni 基固溶体  $\gamma$  相, 晶间有大量  $(\text{Fe}, \text{Ni})_{23}\text{C}_6$ 、Cr 的碳化物和硼化物等细小颗粒状化合物组成的共晶组织, 如图 3a 和图 4a 所示。该喷熔层组织细小, 硬质相的弥散程度较高<sup>[13]</sup>。

NiWC35 和 NiWC35-10 喷熔层均是由  $\gamma$ -(Ni,Cr)、 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2$ 、WC、 $\text{W}_2\text{C}$  及 Cr 的碳化物构成。从图 3b 中可以看到, NiWC35 喷熔层中无规律地分布着许多形状不规则的白色亮块组织, 通过分析能够确定这些组织为微米 WC。这是由于 WC 粉末熔点很高, 在氧乙炔火焰喷熔过程中很难熔化, 因此 WC 颗粒保持原有尺寸形状。同时, 涂层中含有硬度更高的  $\text{W}_2\text{C}$ 。这些硬质相对于提高涂层的硬度及耐磨性能具有积极的作用<sup>[14]</sup>。

从图 3c 中看出在纳米 WC 增强的 NiWC35-10 喷熔层中, 不仅存在尺寸大、不规则的微米级 WC 颗粒, 同时均匀弥散着很多尺寸和微米 WC 尺寸相当的白亮圆形颗粒。这些圆形颗粒为添加的纳米 WC-12Co 粉末, 由未分散开的纳米尺度 WC 和 Co 粘结相组成。这是由于氧乙炔火焰喷熔温度相对较低, 而且火焰冲击力度小, 因此团聚烧结在一起的纳米 WC 颗粒并没有均匀分散在涂层中, 而是以原有粉末颗粒的形态均匀分布在喷熔层中。它一方面增加了喷熔层的硬度, 同时提高了涂层的韧性<sup>[15]</sup>。

从图 4b 涂层 X 射线衍射图谱中分析看出, NiWC35-10 和 NiWC35 涂层结构中  $\gamma$ -(Ni,Cr) 固溶体、 $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2$  和 Cr 的碳化物组成相同, 而 WC 衍射峰具有明显的差异。NiWC35-10 涂层在衍射角度为  $25^\circ$ 、 $30^\circ$ 、 $50^\circ$  和  $78^\circ$  时均有 WC 的存在, 而 NiWC35 涂层只在  $50^\circ$  和  $78^\circ$  时具有 WC 相的衍射峰, 并且峰强较弱。由此说明纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层中的 WC 含量较高。

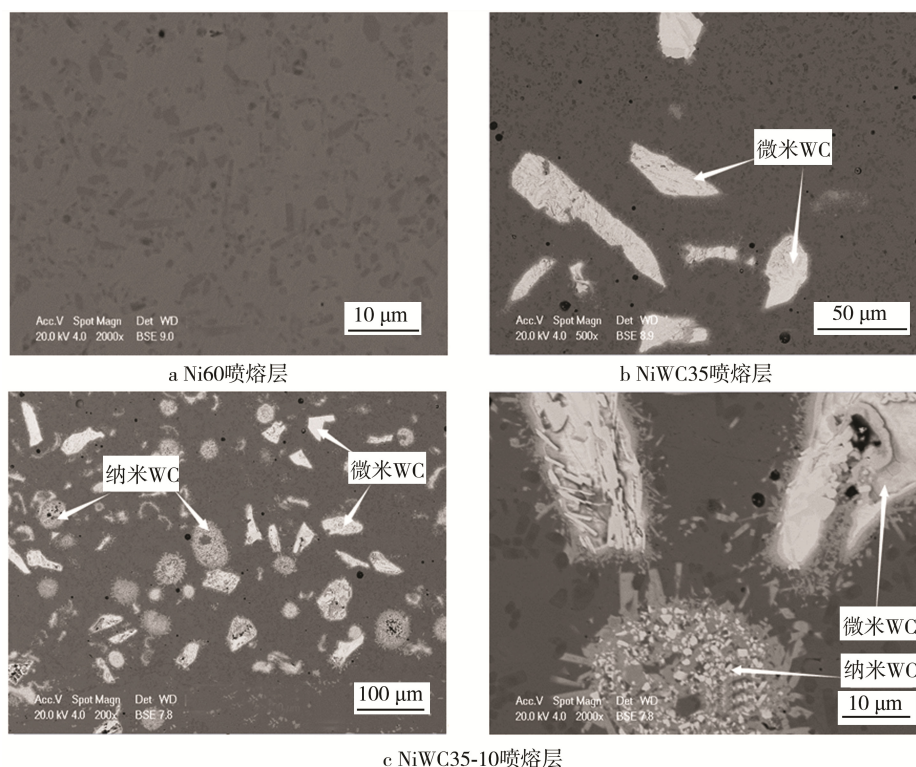


图3 不同Ni基合金喷熔层横截面组织结构

Fig.3 The cross-sectional microstructures of different nickel-based alloy coatings

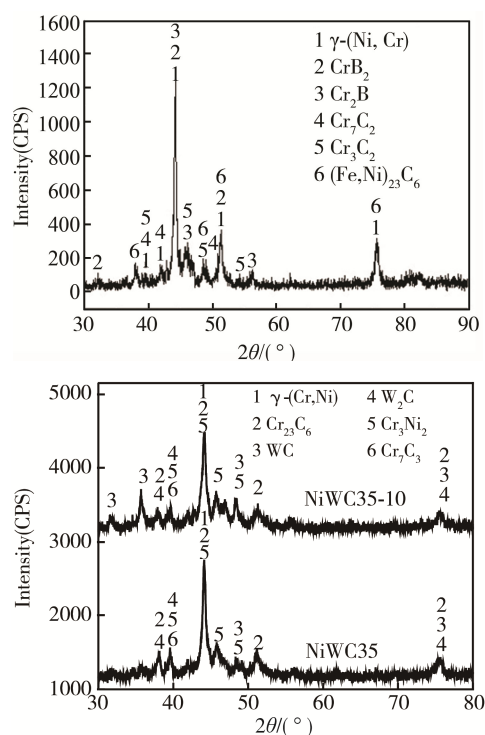


图4 不同Ni基合金喷熔层XRD图谱

Fig.4 The XRD patterns of different nickel-based alloy coatings

## 2.2 硬度分析

三种不同Ni基合金喷熔层平均硬度和相应的标

准偏差如图5所示。从图中可以看出,WC增强Ni基合金喷熔层的硬度高于Ni基合金喷熔层。其中,NiWC35-10喷熔层具有最高的硬度,这是因为在WC增强Ni基合金喷熔层中不仅WC含量最高,而且存在一定量的纳米WC颗粒,它对Ni基合金基体进一步起到弥散强化作用,从而提高了喷熔层的硬度。

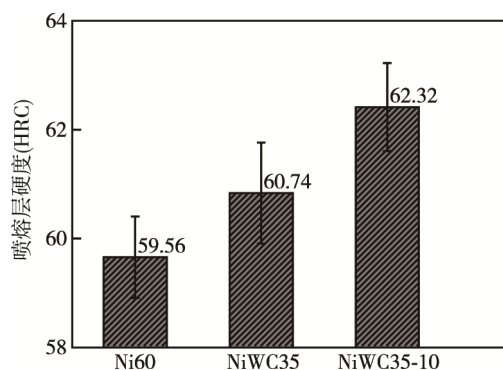


图5 不同Ni基合金喷熔层平均硬度值

Fig.5 Average Rockwell hardness of different nickel-based alloy coatings

## 2.3 不同Ni基合金喷熔层磨粒磨损性能

Ni60、NiWC35和NiWC35-10喷熔层磨粒磨损试验结果如图6所示,从图中可以看出,具有WC颗粒增强的NiWC35、NiWC35-10喷熔层的磨损量均比Ni60涂层低,并且加入了纳米WC的NiWC35-10喷



熔层磨损失重最低, 分别只有 Ni60 和 NiWC35 涂层磨损失重的 56% 和 73%。

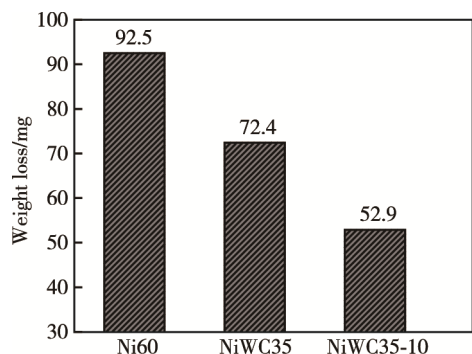
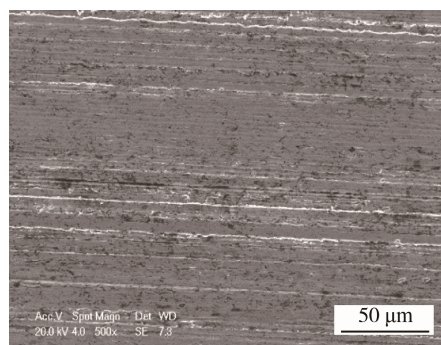


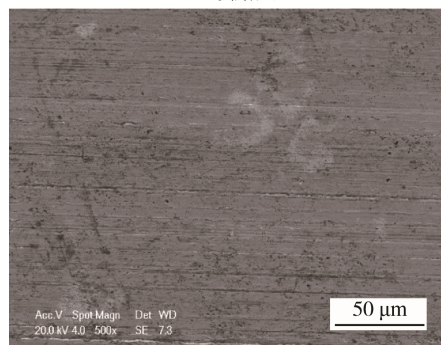
图 6 不同 Ni 基合金喷熔层磨粒磨损失重

Fig.6 The weight loss of abrasive wear of different nickel-based alloy coatings

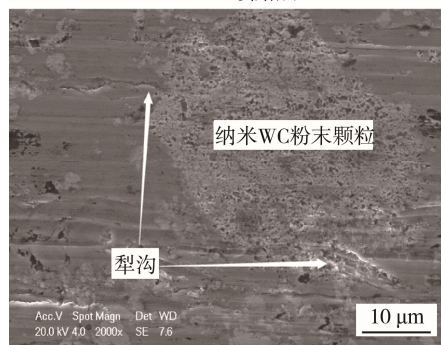
图 7 是 WC 颗粒增强 Ni 基合金喷熔层磨粒磨损后的表面形貌。从图 7a 中可以看出 NiWC35 喷熔层



a NiWC35 喷熔层 500 ×



b NiWC35-10 喷熔层 500 ×



c NiWC35-10 喷熔层 2000 ×

图 7 不同 Ni 基合金喷熔层磨粒磨损后表面形貌

Fig.7 Surface micrographs of different nickel-based alloy coatings after abrasive wear

表面有磨粒磨削后的犁沟和因材料塑性变形引起的白色唇边。相比于 NiWC35 涂层, NiWC35-10 喷熔层磨粒磨损后的表面犁沟更浅, 如图 7b 所示。这是因为 NiWC35-10 涂层中添加了 10% 的纳米 WC-12Co 粉末, 使涂层组织中均匀分散着更多的细小硬质 WC 颗粒, 进一步地提高了 NiWC35-10 喷熔层的硬度, 减轻了 SiC 磨粒的犁沟作用和喷熔层表面的塑性变形, 提高了喷熔层的耐磨性。同时, 从图 7c 可以看出, SiC 磨粒在 NiWC35-10 喷熔层表面产生犁沟的过程中, 遇到纳米 WC 颗粒时, 其犁沟深度明显降低或终止, 纳米 WC 颗粒表面的犁沟较浅。这说明 SiC 磨粒在磨损过程中遇到高硬度的纳米 WC 颗粒时, 其运动路线严重受阻, 阻碍其对涂层的进一步犁削, 从而涂层的磨损性能得到改善。

### 3 结论

1) 在纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层中,  $\gamma$ -(Ni,Cr) 固溶体上分布着大量的 WC、 $W_2C$ 、 $Cr_{23}C_6$  及  $Cr_7C_3$  等碳化物和  $Cr_3Ni_2$  等硬质相, 纳米 WC 的加入提高了 Ni 基合金喷熔层的硬度。

2) 纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层抗磨粒磨损性能分别比 Ni 基合金和普通 Ni 基 WC 合金喷熔层提高了 42.8% 和 21.7%, 具有更优良的抗磨粒磨损性能。

3) 纳米 WC 增强 Ni 基合金喷熔层具有优良的抗磨粒磨损性能的根本原因是, 涂层的组织结构中均匀分布着一定量的纳米 WC 粉末颗粒, 其能有效地改变磨粒的犁削路径, 减轻磨粒对涂层的犁削作用。

### 参考文献:

- [1] 袁成清. 磨损过程中的磨粒表面和磨损表面特征及其相互关系研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005: 1-77.  
YUAN Cheng-qing. Study of Surface Characteristics both of Wear Particles & Wear Components and Their Relationship in Wear Process[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005: 1-77.
- [2] VERICHEV S N, MISHAKIN V V, NUZHIDIN D A, et al. Experimental Study of Abrasive Wear of Structural Materials under the High Hydrostatic Pressure[J]. Ocean Engineering, 2015, 99: 9-13.
- [3] 董志红. WC/Ni 基合金复合涂层耐磨性研究[D]. 成都: 四川大学, 2004.  
DONG Zhi-hong. The Study of Wear Resistance of Tungsten/Nickel-based Alloy Composite Coatings[D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [4] LEECH P W, LI X S, ALAM N. Comparison of Abrasive Wear of a Complex High Alloy Hard Facing Deposit and WC-Ni Based Metal Matrix Composite[J]. Wear, 2012, s294-295(31): 380-386.
- [5] 于美杰, 王成国, 孙宏飞, 等. WC 增强镍基复合喷焊

- 层的组织与磨粒磨损性能研究[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(3): 116-127.
- YU M J, WANG C G, SUN H F, et al. Microstructure and Wear Performance of WC Reinforced Ni-based Composite Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27(3): 116-127.
- [6] 王群, 陈振华, 丁彰雄, 等. 镍基碳化钨喷焊层的组织与磨粒磨损性能研究[J]. 湖南大学学报, 2009, 36(4): 57-60.
- WANG Qun, CHEN Zhen-hua, DING Zhang-xiong, et al. Microstructure and Wear Performance of WC Reinforced Ni-based Spraying-welding Coating[J]. Journal of Hunan University, 2009, 36(4): 57-60.
- [7] 王群. 热喷涂/焊金属 WC 涂层组织性能及抗磨粒磨损行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2011: 13-14.
- WANG Qun. Microstructure Performace and Abrasive Wear Behavior of Metal Tungsten Carbide Coatings Deposited by HVOF and Oxygen-acetylene Flame Spray and Fuse[D]. Changsha: Hunan University, 2011: 13-14.
- [8] 陈传忠. WC/Ni60A 等离子喷涂层的相结构分析[J]. 材料研究学报, 2000, 14(2): 147-152.
- CHEN C Z. Structure of Phases in WC/Ni60A Composite Coating Sprayed by Plasma[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2000, 14(2): 147-152.
- [9] 陈传忠, 边洁, 王佃刚, 等. 熔覆工艺对 Ni60A 激光熔覆层微观组织的影响[J]. 应用激光, 2001, 21(6): 381-384.
- CHEN C Z, BIAN J, WANG D G. et al. Effect of Cladding Technology on Microstructure of Laser Clad Ni60A Coating[J]. Applied Laser, 2001, 21(6): 381-384.
- [10] 李士同, 王成国, 伦宁, 等. Ni60(WC)涂层的显微组织电子探针分析[J]. 电子显微学报, 2002, 21(5): 713-714.
- LI S T, WANG C G, LUN N, et al. The Electron Probe Analysis of Microstructure of Ni-based WC Coating[J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2002, 21(5): 713-714.
- [11] 姚舜晖, 苏演良, 高文显, 等. 纳米碳化钨增强镍基金热喷涂涂层的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学报, 2008, 28(1): 33-38.
- YAO Shun-hui, SU Yan-liang, GAO Wen-xian, et al. Tribological Performance of Nano-strutured WC Reinforced Ni-based Alloy HVOF Coatings[J]. Tribology, 2008, 28(1): 33-38.
- [12] 鲍明远, 孟凡吉. 氧乙炔火焰粉末喷涂和喷焊技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1993: 20-30.
- BAO Ming-yuan, MENG Fan-ji. Oxy Acetylene Flame Powder Spray and Spray Welding Technology[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 1993: 20-30.
- [13] SANG K, LI Y. Cavitation Erosion of Flame Spray Weld Coating of Nickel-base Alloy Powder[J]. Wear, 1996, 189 (189): 20-24.
- [14] 陈川辉, 张林进, 李庆棠, 等. Ni 基 WC 涂层组成及分布对耐磨性能的影响[J]. 南京工业大学学报, 2012, 34(6): 42-47.
- CHEN Chuan-hui, ZHANG Lin-jin, LI Qing-tang, et al. Effects of Composition and Distribution of Nickel Based-WC Coating on Wear Resistance[J]. Journal of NanJing University of Technology, 2012, 34(6): 42-47.
- [15] SAIPI U, SANJAY S, DAVID L H, et al. Effect of Carbide Grain Size on the Sliding and Abrasive Wear Behavior of Thermally Sprayed WC-Co Coatings[J]. Tribology Transactions, 1997, 40(3): 470-478.