

# 等离子堆焊镍包 SiC<sub>p</sub> 增强钴基覆层的组织分析

潘成刚<sup>1</sup> 肖琴<sup>1</sup> 杨虎群<sup>1</sup> 马文超<sup>1</sup> 常庆明<sup>1</sup> 王华昌<sup>2</sup>

(1. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室; 2. 武汉理工大学材料科学与工程学院)

**摘要** 为了降低等离子堆焊过程中 SiC<sub>p</sub> 的烧损及改善 SiC<sub>p</sub> 的湿润性,采用改进的等离子喷焊枪在 H13 钢表面制备钴基镍包 SiC<sub>p</sub> 陶瓷增强复合堆焊层。用 XRD 对覆层的物相进行了鉴定;用 OM 和 SEM 分析了堆焊层组织;用显微硬度计测试了堆焊层的显微硬度。结果表明,堆焊层组织由结合区的胞状晶组织及涂层区的树枝晶以及一些颗粒相组成;堆焊层主要由 Cr、Co 等元素的硅化物和 Cr 的碳化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>)及 Co 的固溶体组成,并在堆焊层顶层发现有少量的 SiC<sub>p</sub>;显微硬度从表面向基体逐渐降低,呈梯度分布,堆焊层表面平均硬度(HV)可达 800。

**关键词** 等离子堆焊;钴基堆焊层;显微组织;镍包 SiC<sub>p</sub>

**中图分类号** TQ455;TG146.1<sup>+</sup>47

**文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2016.08.002

## Microstructure Analysis of Plasma Hardfacing Co-based Coating Reinforced by Nickel Coated Silicon Carbide

Pan Chenggang<sup>1</sup>, Xiao Qin<sup>1</sup>, Yang Huqun<sup>1</sup>, Ma Wenchao<sup>1</sup>, Chang Qingming<sup>1</sup>, Wang Huachang<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology; 2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology)

**Abstract:** In order to decrease the burning loss of SiC<sub>p</sub> and improve the wettability of SiC<sub>p</sub> in PTA welding process, the Co-based overlaying coating reinforced by nickel coated silicon carbide particles on H13 steel surface was prepared with the modified plasma gun. Coating phases were identified by XRD. Microstructure of coating was observed by OM and SEM. Microhardness of coating was tested by microhardness tester. The results show that coating is composed of cellular crystals in bonding area, the dendrites in coating area and some particle phase. Hardfacing layer is mainly composed of the silicides of Cr and Co, Cr carbides such as Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, solid solution of Co, and a small amount of SiC at the top of hardfacing layer. Microhardness of coating is decreased gradually from the surface to the substrate, and exhibits the gradient distribution. The average microhardness of surface reaches 800 HV.

**Key Words:** Plasma Hardfacing, Co-based Coating, Microstructure, Nickel Coated Silicon Carbide

金属基复合材料因具有高强度、高模量、良好的耐高温强度、耐磨损、较小的热膨胀系数、尺寸稳定性好等优点,在航空航天、军事领域及汽车、电子仪表等行业得到广泛应用<sup>[1]</sup>。采用在高强韧性金属材料表面制备具有耐高温、耐磨等性能的金属基复合材料是一种经济有效的方法。主要方法有气相沉积<sup>[2]</sup>、化学镀<sup>[3]</sup>、离子注入<sup>[4]</sup>或渗碳、渗氮<sup>[5]</sup>、盐浴处理<sup>[6]</sup>、激光表面处理<sup>[7]</sup>、等离子堆焊<sup>[8]</sup>等。其中等离子堆焊具有焊层厚度易控制、工件变形小、组织均匀、缺陷少、基体与涂层结合强度高优点。但是在制备金属基复合层过程中,陶瓷颗粒在高温下会发生分解。如 SiC<sub>p</sub> 虽然具有高硬度、高强度等特性,但是在高温下极易熔解甚至分解,很难保持初

始颗粒形态,从而失去颗粒增强作用。MAJUMDAR J D 等<sup>[9]</sup>利用激光同步送粉/熔覆工艺熔覆 SiC<sub>p</sub> + AI-SI316L 不锈钢粉,发现 SiC<sub>p</sub> 分解严重。ABBAS G 等<sup>[10]</sup>采用同样的工艺熔覆 20% 的 SiC<sub>p</sub> + 不锈钢粉时,发现 SiC<sub>p</sub> 完全分解。激光熔注技术(Laser Melt Injection, LMI)能够避免高能激光对陶瓷颗粒直接加热,并能最大限度地保持颗粒原有形态,从而得到陶瓷颗粒嵌入式的复合焊层<sup>[11]</sup>。郭面焕等<sup>[12]</sup>、刘德健等<sup>[13]</sup>结合激光熔注和等离子喷涂的优点制备了陶瓷涂层,提出了等离子熔注技术(Plasma Melt Injection, PMI),采用等离子弧对基体表面加热熔化形成熔池,用等离子喷涂枪从熔池后部将增强陶瓷颗粒注入熔池中,获得结合良好、

收稿日期:2016-02-10;修改稿收到日期:2016-03-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51375353);省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室青年基金资助项目(2014QN03)

第一作者简介:潘成刚,男,1976 年出生,副教授,武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室,武汉(430081),电话:027-68862234, E-mail:pcg2000@163.com

耐磨性高的熔注层,但存在工艺重复性不好的问题。随后,PMI 技术引入到等离子堆焊领域<sup>[14]</sup>。用 PMI 向低碳钢基体熔注 WC<sub>p</sub> 陶瓷,得到 WC<sub>p</sub> 增强层<sup>[15]</sup>。在 45 钢上采用等离子枪送粉方式制备了 WC<sub>p</sub> 增强镍基覆层<sup>[16]</sup>。

本课题在 SiC 粉体表面化学镀一层镍以改善其浸润性及减少与高温等离子焰的直接作用。采用改进后的等离子喷焊机<sup>[17]</sup>,在 H13 热作模具钢表面制备镍包覆 SiC 增强钴基堆焊层;并对堆焊层的微观组织和显微硬度进行了分析探讨。

### 1 试验方法

选用的基体材料为 4Cr5MoSiV1(H13 钢)热作模具钢,其成分见表 1;选用的合金粉为 Stellite6 钴基粉末,粒度为 -100~+325 目,其主要成分见表 2,硬度(HRC)为 38;陶瓷增强相为 SiC<sub>p</sub>,其粒度为 250~350 μm。将基体试样加工成尺寸为 230 mm×90 mm×16 mm,为减少堆焊过程中应力集中的产生,将试样表面及边角部位进行打磨处理。试样经过应力缓解、真空硬化、回火处理和二次回火处理后,其表面硬度(HV)达到 450。为防止 SiC<sub>p</sub> 在堆焊时分解,采用化学镀的方法进行包覆镍预处理<sup>[18]</sup>,其包覆后的形貌见图 1,所得包覆层厚度约为 6.5 μm。堆焊前将基材放置在 350 °C 箱式电阻炉预热,随后打磨掉氧化皮,迅速进行堆焊。

表 1 H13 钢的化学成分 %

w <sub>B</sub>				
C	Si	Mn	Cr	
0.32~0.45	0.80~1.20	0.20~0.50	4.75~5.50	
Mo	V	S	P	Fe
1.10~1.75	0.80~1.20	≤0.03	≤0.03	余量

表 2 Stellite6 合金的化学成分 %

w <sub>B</sub>								
C	Si	Mn	Cr	Mo	W	Ni	Fe	Co
1.15	1.10	0.50	29.00	1.00	4.00	3.00	3.00	余量

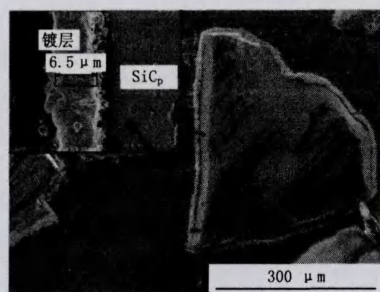


图 1 镍包覆 SiC<sub>p</sub> 断面形貌

采用 LU-F400-D400-CNC 堆焊机制备钴基 SiC<sub>p</sub> 复合层。对焊枪结构进行了改进<sup>[17]</sup>,焊枪同轴送钴基自熔合金粉末,枪外送镍包 SiC<sub>p</sub> 粉末,见图 2。采用改

进的等离子设备进行堆焊处理,单道堆焊,堆焊宽度为 6.5 mm,堆焊层厚度为 3 mm,在测试时,打磨掉顶部约 0.5 mm 厚的缺陷层。工作电流为 130 A,工作电压为 30 V,Ar 气为保护及电离气体,外送粉量为 7 g/min、外送粉气量为 5 L/min。钨极直径为 4 cm,喷嘴距工件表面 8~10 mm,焊枪行走速度为 45 mm/min,焊枪摆频为 23 次/min。

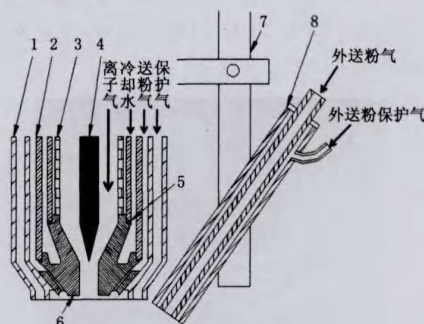


图 2 改进后等离子喷枪结构

1. 保护气罩 2. 焊枪枪体 3. 陶瓷衬套 4. 钨极 5、6. 喷嘴 7. 固定夹具 8. 外送粉喷嘴

完成堆焊后,垂直于堆焊道截取试样,将试样进行切割、抛光,最后用王水腐蚀 10 s。采用扫描电镜对堆焊层的组织、形貌及成分进行分析。采用 X 射线衍射仪(XRD)分析焊层物相。采用显微硬度计测试焊层截面从基材到堆焊层的显微硬度,载荷为 0.50 N,离表面同距离内测试 5 个点,取其平均值。

### 2 试验结果及讨论

#### 2.1 XRD 物相分析

图 3 为堆焊层表面的 XRD 图谱。由图 3 可知,堆焊层中含有大量 Cr 的硅化物(CrSi)和碳化物(Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>),大量 Co 的固溶体和硅化物 CoSi 以及少量的 W<sub>2</sub>C,另外,在堆焊层表面还发现有少量的 SiC<sub>p</sub>,这些化合物存在于枝晶间的共晶体中。等离子堆焊的非平衡性引起的过饱和固溶、晶格畸变等使得堆焊层中的一些相的主要衍射峰对应的面间距非常接近,甚至重合,使物相分辨困难。从 XRD 图谱中还发现有少量 SiC<sub>p</sub>。

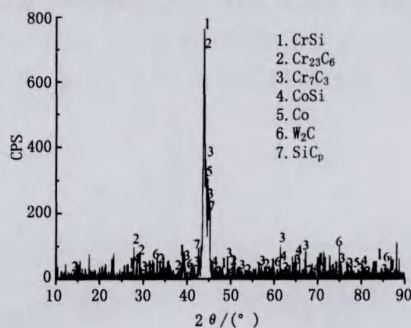


图 3 Ni 包 SiC<sub>p</sub> 堆焊层表面 XRD 谱

的存在,这也说明 Ni 包覆  $SiC_p$  对其分解有一定的保护作用,而大部分的  $SiC_p$  还是在高温下分解。 $SiC_p$  分解后产生的 Si 原子就会与 Cr、Co 等形成硅化物,而 C 会与 Cr、Fe、W 等金属元素形成碳化物。

## 2.2 组织结构分析

图 4 为堆焊层横截面宏观形貌。可以看出,堆焊层厚度约为 2.5 mm,结合处呈现曲折的条状带,说明在基体表层形成过程中,基体和堆焊层中的元素发生了相互扩散,形成良好的冶金结合。

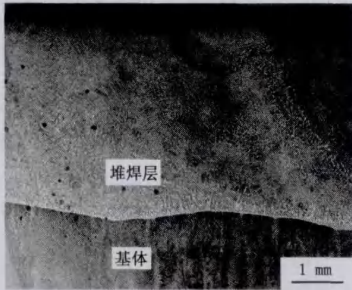
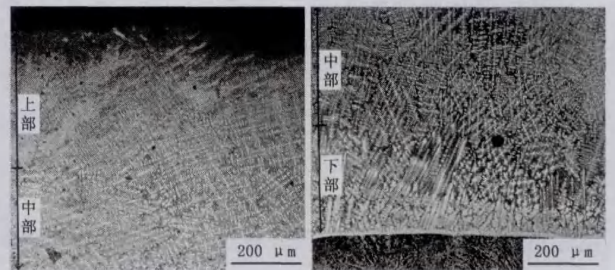


图 4 堆焊层金相低倍组织

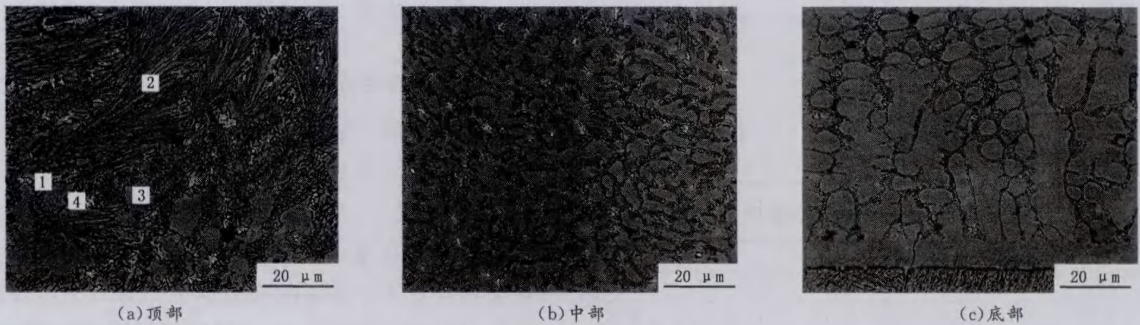
图 5 为堆焊层截面中上部和中下部的显微组织。可以看出靠近堆焊层底部,由于温度梯度大,凝固速度小,凝固组织以低速平界面外延生长,故底部呈平面晶生长,随着凝固界面的推移,液相温度梯度逐渐减小。由于合金元素含量较高,形成少量成分过冷,凝固界面长出许多平行束状的晶芽胞,凸入过冷的液相,并继续向前成长,凸起的晶芽胞向侧面亚晶界排出溶质,使亚

晶界的液相线温度下降,于是在晶粒内形成了胞状晶。在胞状晶前沿出现垂直于界面定向生长的树枝晶区。这是由于在胞状晶的前沿溶质富集而出现成分过冷,导致树枝晶的生长。一般靠近熔池底部中心的界面可见垂直于界面生长的枝晶束,而远离中心区域的界面树枝晶生长方向比较杂乱。从图 5b 中可以看出垂直于界面的树枝晶,在中部和上部的树枝晶生长方向比较杂乱。继续往表面,由于温度梯度与结晶速度的比值越来越小,枝晶变得越来越小。在表面由于空气对流冷却等因素,通过基体和周围环境散热,晶体会出现择优取向生长,因此,离表面近的组织会出现枝晶生长方向紊乱区,并且熔池表面处的结晶速度快,所以得到的组织较细小。



(a)堆焊层中上部 (b)堆焊层中下部  
图 5 堆焊层截面金相显微组织

图 6 为堆焊层截面不同区域的 SEM 形貌。从图 6a 可知,顶部组织不均匀,有呈条状的组织,也有呈颗粒状的,并且颗粒大小不均匀。在接近焊层表面的地

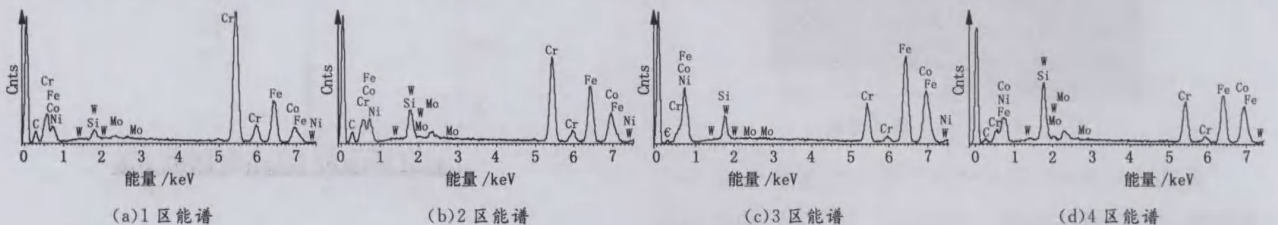


(a)顶部 (b)中部 (c)底部  
图 6 堆焊层截面 SEM 形貌

方,发现有呈“三角形”的组织(图 6a 中圆圈处),该“三角形”组织形态与试验所用的 Ni 包覆  $SiC_p$  形态相似。

图 7 为堆焊层顶部的能谱分析。从图 7a、图 7b 可知,颗粒相 1 和枝状相 2 富含 Cr、Fe 元素,同时 C 的相

对含量比较高,属于 Cr、Fe 的碳化物。相对于枝状相 2,颗粒相 1 中含有较高的 Cr 元素,可推测颗粒相 1 的 Cr 的碳化物为  $Cr_{23}C_6$ ,而枝状相 2 中的 Cr 相对含量较低,Fe 的含量较高,可推测为 Cr、Fe 的碳化物即  $M_7C_3$



(a)1 区能谱 (b)2 区能谱 (c)3 区能谱 (d)4 区能谱  
图 7 堆焊层截面顶部组织的 EDS 分析

(M=Cr、Fe);基相 3 主要为 Co 的固溶体,其中固溶有 Fe 等元素。白亮组织 4 中 W、Si 的相对含量较高,且含有一定量的 Co、Cr 等元素,说明其组织为主要含有 W 的硅化物和碳化物以及 Cr 和 Co 的硅化物。

综上所述,堆焊层组织主要是由碳化物、硅化物和钴的固溶体组成。而且从焊层顶部到焊层底部,Si 元素的含量越来越低。这是因为,SiC 的密度很小,容易上浮。堆焊层的分层有益于提高其性能,在焊层的中上部含有大量的碳化物,有效提高了堆焊层表面性能,而且碳化物大部分分布在焊层中上部,对焊层底部与基体结合力的影响很小,使得堆焊层与基体的结合强度很高。

### 2.3 硬度分析

图 8 为距堆焊层表面不同距离处的显微硬度。可以看出,堆焊层表层附近的硬度(HV)最高可达 850,平均显微硬度(HV)达 800。这表明利用等离子枪外熔注制备的陶瓷金属基堆焊层能够使表面获得较高的显微硬度。

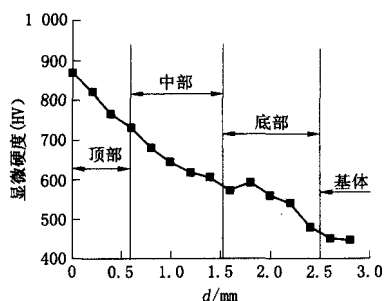


图 8 堆焊层截面显微硬度分布曲线

堆焊层顶部因注射进的 SiC<sub>p</sub> 数量较多,生成了大量的硅化物和碳化物,使得堆焊层顶部硬度最高;堆焊层中部组织为较粗大的枝晶,同时 SiC<sub>p</sub> 克服熔池界面张力而抵达覆层中部的量减少<sup>[19]</sup>,生成的硅化物和碳化物数量减少,导致其硬度有所下降;靠近结合面处的堆焊层由于受到基体的稀释,同时 SiC<sub>p</sub> 很少抵达熔池底部,导致硬度大幅度下降而直至接近基体硬度。

### 3 结论

(1) 采用改进的等离子喷枪制备了镍包 SiC<sub>p</sub> 陶瓷增强钴基复合焊层,能够减少 SiC<sub>p</sub> 陶瓷增强相在高温下的分解,从而改善陶瓷粉末在堆焊中的利用率。

(2) 堆焊层表面组织分布不均匀,晶粒差别较大;中部组织分布均匀,且组织主要呈树枝晶状,底部组织主要以胞状晶组织为主。

(3) 堆焊层主要由 Co 的固溶体和 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>、M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> (M=Fe、Cr) 和 W<sub>2</sub>C 以及 Cr、Co 的硅化物等组成,表层还存在少量的 SiC<sub>p</sub>。

(4) 镍包覆 SiC<sub>p</sub> 增强钴基堆焊层截面显微硬度呈

梯度分布,堆焊层表面平均硬度(HV)可达 800,H13 钢表面的硬度得到了很大的提高。

### 参考文献

- [1] 严有为,魏伯康,林汉同,等. 金属基原位(In Situ)复合材料的研发现状及发展趋势(上)[J]. 特种铸造及有色合金, 1998(1):47-49.
- [2] DOBRZAŃSKI L A, POŁOK M, ADAMIAK M. Structure and properties of wear resistance PVD coatings deposited onto X37CrMoV5-1 type hot work steel[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 164(20):843-849.
- [3] 毕虎才,卫英慧,侯利锋,等. 压铸镁合金化学镀 Ni-P 的沉积过程[J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(10):1 661-1 664.
- [4] SHIVPURI R, CHU Y L, VENKATESAN K, et al. An evaluation of metallic coatings for erosive wear resistance in die casting applications[J]. Wear, 1996, 192(95):49-55.
- [5] 郭海祥. 压铸模 NQN 复合强化[J]. 模具工业, 2000(4):49-51.
- [6] 张吉秀,胡津,孔令超. 激光表面处理对金属基复合材料耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2005, 38(11):40-43.
- [7] 黄华梁,玉如峰. 激光表面处理提高齿轮的接触疲劳强度[J]. 中国机械工程, 1994(1):21-24.
- [8] 字文利,刘秀丽,李伟华. 等离子堆焊 Ni 基合金粉末熔覆层性能研究[J]. 金属热处理, 2006, 31(10):41-43.
- [9] MAJUMDAR J D, LI L. Studies on direct laser cladding of SiC dispersed AISI 316L stainless steel[J]. Metallurgical & Materials Transactions, 2009, A40(12):3 001-3 008.
- [10] ABBAS G, GHAZANFAR U. Two-body abrasive wear studies of laser produced stainless steel and stainless steel + SiC composite clads[J]. Wear, 2005, 258(1):258-264.
- [11] SCHAEFER R J, AYERS J D, TUCKER T R. Surface hardening by particle injection into laser melted surface: U. S. Patent 4, 299,860[P]. 1981-11-10.
- [12] 郭面焕,段志林. 熔-喷 ZrO<sub>2</sub>+WC 陶瓷涂层组织结构[J]. 焊接学报, 2004(1):13-16.
- [13] 刘德健,陈彦宾,李福泉,等. 激光熔注法制备 WC 颗粒增强金属基复合材料层[J]. 中国激光, 2008, 35(7):1 083-1 086.
- [14] ZHAO M, LIU A, GUO M, et al. WC reinforced surface metal matrix composite produced by plasma melt injection[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3): 1 655-1 659.
- [15] LIU A, GUO M, HU H. Improved wear resistance of low carbon steel with plasma melt injection of WC particles[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2010, 19(19):848-851.
- [16] 李连颖,杜晓东,宋自力,等. 后送粉角度对等离子喷焊 WC 颗粒增强 Ni 基涂层组织的影响[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34(4): 57-60.
- [17] 周雪,何鹏,潘成刚,等. 等离子堆焊镍包 SiC<sub>p</sub> 增强镍基的组织及磨损性能[J]. 材料保护, 2014, 47(12):13-17.
- [18] 李书林,周雪,王华昌,等. 热应力缓解型梯度热锻模用镍包 SiC<sub>p</sub> 复合粉体的制备[J]. 中国机械, 2014 (9): 116-119.
- [19] HE P, HUANG S, HUANG Z, et al. Carbide reinforced Ni-Cr-B-Si-C composite coating on 4Cr5MoSiV1 steel by comprehensive plasma melt injection method[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 266: 134-145.

(编辑:刘 卫)