

# 等离子堆焊镍包碳化硅 增强镍基层的组织及磨损性能

周雪<sup>1a</sup>, 何鹏<sup>1a</sup>, 潘成刚<sup>2</sup>, 邹隽<sup>1a,1b</sup>, 黄尚宇<sup>1a</sup>, 胡建华<sup>1a</sup>, 李友成<sup>1a</sup>, 王华昌<sup>1a</sup>, 程旭东<sup>1a,1b</sup>

(1. 武汉理工大学 a. 材料科学与工程学院, b. 材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070;

2. 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**[摘要]** 为了提高镍基堆焊层的耐磨性能,采用改进型等离子堆焊枪,从等离子焰尾部将镍包碳化硅陶瓷粉末注入堆焊熔池,在4Cr5MoSiV1模具钢表面制备碳化物陶瓷增强复合焊层。X射线衍射分析表明采用枪外熔注制备的堆焊层组织中含有大量原位生成的碳化物和大量的硅化物与硼化物;金相显微分析表明堆焊层颗粒状碳化物组织分布均匀,碳化物粒度沿焊层表面至堆焊界面依次减小;常温及高温摩擦磨损试验表明制备的堆焊层具有较高的显微硬度与优异的耐高温磨损性能。

**[关键词]** 等离子堆焊; 镍基堆焊层; 改进型焊枪; 焊层组织; 镍包碳化硅; 高温磨损

**[中图分类号]** TQ455 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1001-1560(2014)12-0013-05

## 0 前言

影响热锻模使用寿命的因素包括机械断裂、热疲劳损伤、塑性变形以及磨损等。其中,磨损是最主要的因素。对模具进行表面强化处理,增强其耐磨性,有助于提高其使用寿命<sup>[1]</sup>。目前,从表面处理方面增强热锻模耐磨性的方法较多,如激光表面处理<sup>[2]</sup>、等离子堆焊<sup>[3]</sup>、离子渗氮<sup>[4]</sup>、盐浴处理<sup>[5]</sup>、化学气相沉积、物理气相沉积<sup>[6]</sup>等。其中,等离子堆焊技术(PTA)具有沉积效率高、易获得非平衡相组织、能制备大厚度覆层、操作简单,且镀层具有优良的微观结构、与基体结合良好等优点,受到了锻压界广泛的关注<sup>[3,7]</sup>。

碳化物陶瓷增强金属基复合焊层因陶瓷增强、金属增韧,是理想的热锻模增强材料<sup>[8]</sup>。然而,采用等离子堆焊制备陶瓷增强复合焊层和激光表面处理时,由于焰心或光斑中心温度远高于所加陶瓷的熔点,会导致大部分增强陶瓷发生氧化,甚至分解,产生大量气体,使焊层严重缺陷。“激光熔注技术(LMI)”能避免高能激光束对陶瓷直接加热,最大限度地保持陶瓷

颗粒原有形态,得到一种陶瓷颗粒嵌入式的复合焊层<sup>[9-12]</sup>,该技术同样被用于等离子堆焊领域,称为等离子熔注技术(PMI),如采用PMI向低碳钢基体熔注WCp陶瓷,在其表面得到了WCp增强层<sup>[13]</sup>;采用等离子枪外后送粉方式,在45钢表面制备了WC增强镍基焊层<sup>[14]</sup>。

本工作进一步改进等离子焊枪送粉方式,采用焊枪内同步送金属粉,焊枪外向熔池尾部注射碳化硅陶瓷粉的方法制备镍包碳化硅增强镍基堆焊层;采用化学镀技术对碳化硅粉体进行包覆镍处理,减缓熔注过程中高温等离子焰对碳化硅的直接作用,提高了其浸润性,最大限度地发挥碳化硅对焊层的增强作用;对焊层微观组织、显微硬度及高温磨损性进行了表征,以期对锻模表面等离子堆焊强化技术提供参考。

## 1 试验

### 1.1 基材前处理

基材选用国产4Cr5MoSiV1(H13)模具钢,其成分(质量分数):0.320% C, 0.930% Si, 0.320% Mn, 0.030% S, 0.006% P, 4.700% Cr, 0.120% Ni, 0.090% Cu, 0.350% V, 1.210% Mo, 余量Fe。将基材加工成230 mm × 90 mm × 16 mm,并对表面及边角进行打磨以减少焊接过程中的应力集中点及提高堆焊层的平整性。之后作图1的热处理,使表面硬度达42~45 HRC,满足实际生产使用性能要求。

[收稿日期] 2014-07-05

[基金项目] 国家自然科学基金(51375353);武汉理工大学自主创新项目(WHUT 2012-ZY-012)资助

[通信作者] 潘成刚(1976-),副教授,博士,从事工模具寿命研究,电话:027-68862234, E-mail: pcg2000@163.com.

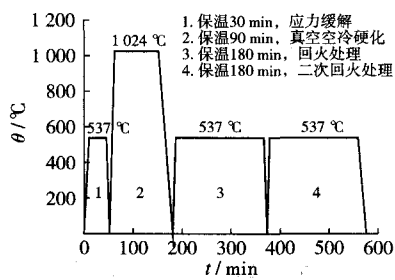


图1 4Cr5MoSiV1 堆焊前热处理工艺

## 1.2 堆焊设备及方法

堆焊层材料选用粒度为  $-150 \sim +320$  目的 Ni60A 合金粉末,成分(质量分数):0.5%~1.0%C,3.0%~4.5%B,3.5%~5.5%Si,15.0%~20.0%Cr, <5.0%Fe,Ni 为余量。增强相碳化硅陶瓷粉粒度为  $250 \sim 350 \mu\text{m}$ ,焊前对其化学镀包覆镍<sup>[15]</sup>,包覆后的形貌见图 2,包覆层厚约  $6.5 \mu\text{m}$ 。

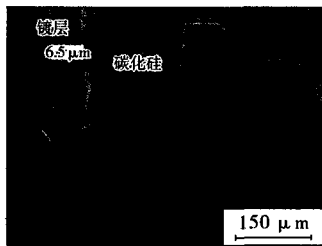


图2 包覆型碳化硅断面形貌

设备为 LU-F400-D400-CNC 堆焊机,图 3 为改进型焊枪结构。图 4 为改进型等离子焊枪外熔注示意。

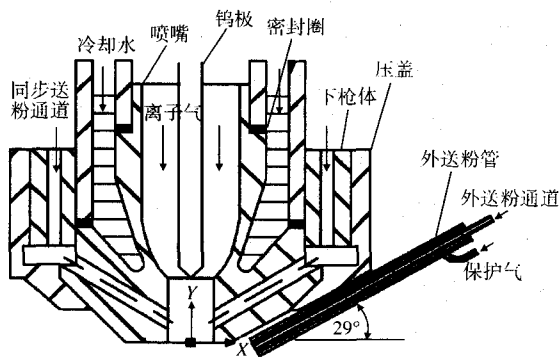


图3 改进型等离子焊枪结构

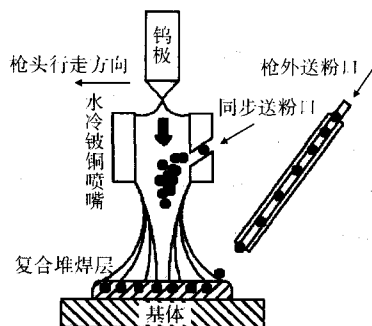


图4 等离子堆焊枪外熔注示意

表 1 为等离子堆焊工艺参数。其中  $M$  为送粉量,  $Q_1, Q_2, Q_3$  分别为送粉气、保护气、离子气流量(3 种气体均为 99.99%Ar),  $\phi$  为钨极直径,  $H$  为喷嘴与工件之间垂直高度,  $\lambda$  为焊枪摆幅,  $v$  为焊枪行走速度,  $\gamma$  为焊枪摆频(即每分钟的摆动次数),  $U$  为非转移弧电压,  $I$  为非转移弧电流(直流)。

表 1 等离子堆焊工艺参数

送粉方式	$M/$ ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$Q_1/$ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$Q_2/$ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\phi/\text{cm}$	$H/\text{mm}$	$Q_3/$ ( $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ )
同步送粉	7	5	3	4	8~10	-
枪外送粉	3	4	-	-	-	10
送粉方式	$\lambda/\text{cm}$	$v/$ ( $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$\gamma/$ ( $\text{c} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$U/\text{V}$	$I/\text{A}$	
同步送粉	22	45	23	30	130	
枪外送粉	-	-	-	-	-	

## 1.3 测试表征

采用 Axio Scope A1 型光学显微镜对焊层进行金相分析。采用 Rigaku D/Max - RB 型 X 射线衍射仪(XRD)分析焊层物相。采用 200HVS-5 型维氏硬度计测试焊层表面和截面的显微硬度,载荷 5 N,保压时间 10 s,离表面同一距离内测试 5 个点,取平均值;压痕间的间距保持 0.15 mm。

在 HT-1000 型球块滑动式高温摩擦试验机上测试焊层在常温与  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  下的耐磨损性能,测试方式为球块滑动摩擦方式,载荷为 20 N,电机转速 900 r/min,时间 20 min。将焊层试样加工成测试块,尺寸为  $\phi 18 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ ,焊层厚度为 2 mm。对磨球为  $\phi 6 \text{ mm}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其中心距试样心部轴线 2 mm。以不含碳化硅的 Ni60A 焊层为对比试样。磨损质量损失采用万分之一精度的 Sartorius BSA 124S 电子分析天平测量,体积损失按公式(1)进行计算<sup>[16]</sup>。由于设备可能存在的磨痕半径偏差,对磨损后的磨痕宽度及实际磨痕半径采用光学显微镜与专业图像分析软件进行多次测量取平均值,最终磨率均转化为单位磨损距离内的磨损量,以尽量减小仪器误差。

$$V = \frac{D^2 L}{8} [2 \sin^{-1} \frac{b}{D} - \sin(2 \sin^{-1} \frac{b}{D})] \quad (1)$$

式中  $V$  ——磨损体积,  $\text{mm}^3$   
 $D$  ——对磨球直径,  $\text{mm}$   
 $L$  ——磨损距离,  $\text{mm}$   
 $b$  ——磨痕宽度,  $\text{mm}$

采用 ULTRAPLUS-43-43 型扫描电镜(SEM)及其附带的能谱仪分析磨损后的磨痕微观形貌及成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 焊层物相

图5为镍包碳化硅增强镍基堆焊层表面的XRD谱。由图5可知:堆焊层含有大量的硅化物( $\text{Cr}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ),还有部分碳化物( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ )和硼化物( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{Cr}_2\text{B}$ ),未发现碳化硅与基相镍的物相。这表明等离子堆焊过程中,即使采用了枪外熔注和化学包覆,增强陶瓷在金属熔池中仍难以维持原形态,碳化硅与焊层中基相金属镍发生反应,生成了大量硅化物、碳化物与硼化物,其最主要的原因是碳化硅与镍属于热力学不稳定体系<sup>[17]</sup>,两者在液态熔池温度下极易发生反应。

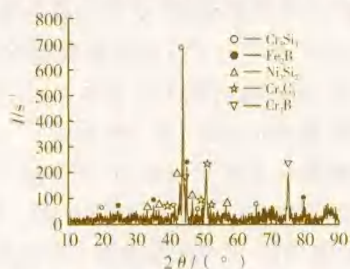


图5 镍包碳化硅增强镍基堆焊层表面的XRD谱

### 2.2 焊层微观组织

图6为镍包碳化硅增强镍基堆焊层不同部位的金相组织。

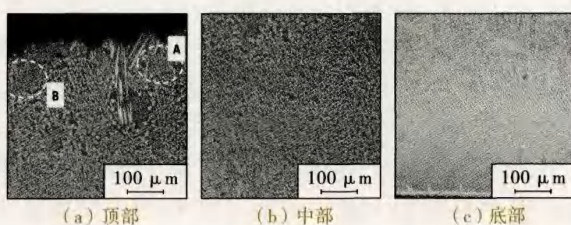


图6 镍包碳化硅增强镍基堆焊层不同部位的截面金相组织

由图6可知:焊层顶部生成了大量碳化物,其整体上分布比较均匀,但局部粒径大小有差异,部分碳化物颗粒明显生长过快,且表现出一定的择优取向,如6a中A处 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 碳化物颗粒较大,B处颗粒细小,焊层中部 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 碳化物粒径有所下降,分布仍保持均匀,还出现了少许白亮色富镍基体组织;焊层底部物相组织中出现了白亮色富镍基体组织,其晶界分布有大量的细小共晶碳化物、硼化物与硅化物,同时焊层与基体的界面平直,呈现典型的堆焊冶金结合界面。在焊层顶部,鲜见基相纯镍组织,表明在焊层顶部镍全部与硅反应生成硅化物 $\text{Ni}_3\text{Si}_2$ ,其原因:一方面焊层顶部大量碳化硅发生熔解产生富硅区,另一方面熔池中生成的低熔轻质硼硅化物也易于上浮,造成了焊层顶部硅化物富集,这与XRD谱吻合。由此可见:采用枪外熔注与化

学包覆能有效避免陶瓷被等离子焰直接分解,提高了增强相粉末在熔池中的利用率;被注入熔池的碳化硅与液态镍合金在熔池中原位反应,生成大量碳化物颗粒及共晶硅化物、硼化物。

焊层顶部生成了大量大颗粒碳化物,这是由于碳化硅与镍是热力学不稳定体系,在堆焊熔池温度下,碳硅键很快断裂,与镍生成硅化物,并析出碳,镍的熔点是 $1453\text{ }^\circ\text{C}$ ,碳化硅则是 $2700\text{ }^\circ\text{C}$ 直接升华,因而在熔池中,包覆在碳化硅表面的镍合金首先熔化,然后与碳化硅发生反应,在碳化硅表面生成硅化镍,反应析出的碳则与熔池中铬元素化合,在碳化硅表面原位生成了碳化铬;随后熔池中的合金液继续与碳化硅反应,为最初形成的碳化铬晶核提供生长所必须的碳元素,而其中部分处于有利生长条件的碳化铬会出现择优生长,导致部分碳化铬粒径较大;在等离子堆焊过程中,虽然等离子焰对熔池有一定的搅拌作用,使得焊层中组织能均匀分布,但碳化硅密度( $3.2\text{ g/cm}^3$ )远小于镍基合金的密度(参考纯镍的 $8.85\text{ g/cm}^3$ ),故碳化硅在被注射进熔池后会受到熔池浮力与黏滞阻力的阻碍作用,使得碳化硅进入焊层的数量在深度方向上会呈现递减趋势,即焊层越深处,碳化硅进入越困难,进入的数量越少。

在熔池中部,由于一方面注射进入的碳化硅数量下降,另一方面冷速也相对顶部与底部较慢,使得碳化硅熔解后析出的碳与硅能充分在熔池中扩散,同时原位生成的碳化物也部分熔解,这就是中部组织分布均匀、碳化物颗粒相对顶部组织变小的原因。

对于底部组织,由于能注射进入底部的碳化硅数量继续减少,加之熔池冷速过快,大部分熔解的碳化物来不及在晶界析出,也不利于碳化物、硅化物与硼化物长大,导致底部碳化物、硅化物晶粒细小。焊层的分层结构对提高其性能有积极作用,因为一方面焊层中上部含有大量原位碳化物,能有效提高焊层表面性能;另一方面因碳化物大部分分布于焊层中上部,进而对焊层底部与基体的结合力影响小,焊层与基体结合牢固。

### 2.3 焊层微观硬度

图7为镍包碳化硅增强镍基堆焊层的显微硬度。

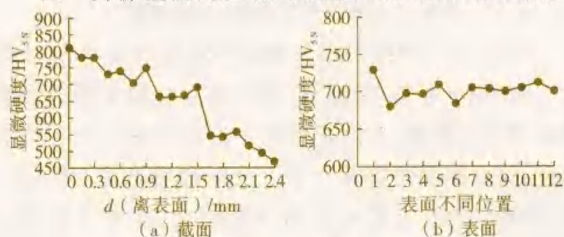


图7 镍包碳化硅增强镍基堆焊层不同部位的截面及表面显微硬度

从图7可以看出:焊层顶部显微硬度最高达800 HV<sub>5N</sub>,表面平均显微硬度达700 HV<sub>5N</sub>。这表明枪外熔注射制备碳化硅增强镍基堆焊层可以获得较高的表面硬度;微观组织硬度沿焊层深度方向呈现规律性递减,一方面是由于焊层中原位生成和熔解析出的碳化物粒径沿深度方向递减;另一方面可能是基体中的铁元素扩散进焊层,稀释组织造成了靠近基体侧硬度下降。

## 2.4 焊层磨损性能

图8为不含碳化硅的Ni60A及镍包碳化硅增强镍基堆焊层及基材在常温及600℃下的磨损率。图8a表明镍包碳化硅增强镍基堆焊层的耐常温磨损能力最好,由于在高温下可能存在氧化,导致质量增加,因此以质量变化作为唯一标准来衡量高温磨损性能是不准确的。图8b显示镍包碳化硅增强镍基堆焊层也表现出了较好的抗高温磨损性能。

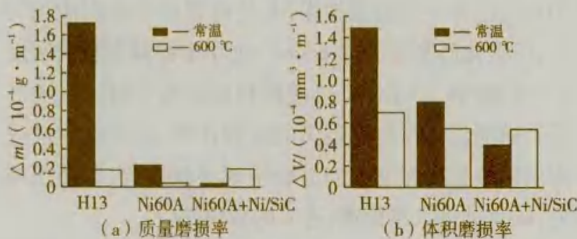


图8 2种堆焊层及基材在常温及600℃下的磨损率

图9为2种堆焊层及基材在常温与600℃下的摩擦系数。由图9可知:无论是常温还是高温条件下,2种堆焊层均具有最低的摩擦系数和良好的耐磨性;高温条件下,H13,Ni60A的摩擦系数随摩擦时间的增加突然下降后又趋于稳定,这可能是由于高温下堆焊层发生了氧化,而Ni60A+Ni/SiC则未发生太大改变,表明它拥有较好的高温性能。

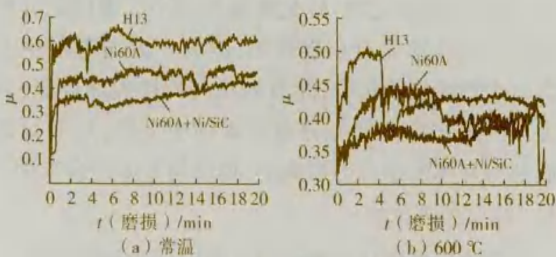


图9 2种堆焊层及基材的摩擦系数

图10为2种堆焊层及基材磨损后磨痕的SEM形貌。由图10可知:常温下,H13磨损机制主要为磨粒磨损和黏着磨损,在磨损过程中磨痕区域发生了轻微氧化,这可能是摩擦热与氧气共同作用造成(图10a)的;Ni60A的磨痕相对于H13较宽大,主要为黏着磨损,同时在磨痕中发现了磨球Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的成分(图10b),一方面这表明磨损过程中对磨球也发生了损伤,

产生的磨屑嵌入了Ni60A磨痕中,这很好地解释了图8a中Ni60A的常温磨损质量远小于H13的原因;另一方面,对磨球发生磨损,将使得与Ni60A配对的摩擦表面变粗糙,造成了Ni60A磨痕相对H13宽大的结果;在Ni60A的新鲜犁沟内(见10b中的1区)能谱分析未发现氧元素,表明常温下Ni60A具备一定的抗氧化能力;Ni60A+Ni/SiC在常温下的磨痕展现出轻微的磨粒磨损形貌,无论是新鲜的犁沟还是其他区域均未发现对磨球元素,均显示了极好的耐磨粒磨损与抗黏着磨损性能,这主要是因为碳化硅的加入,使堆焊层中上部原位生成了大量的Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>,这些Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>颗粒对焊层进行了强化,提高了其抗擦伤能力,同时也改变了堆焊层的表面性质,降低了焊层表面能,使其抗黏着磨损能力提高;高温下,H13表现出了典型的磨粒磨损形貌,磨痕表面除了新鲜的犁沟内(图10d中的2区)未发现氧元素,其他区域(图10d中的1区)均形成了一层氧化膜,表面黏附的磨屑也主要为氧化物(图10d中的3区),表面氧化膜的形成能适度发挥减摩作用,这恰能很好地解释图9b中H13与Ni60A摩擦系数突然减小再趋于稳定的现象;Ni60A在高温下,磨痕表面几乎全部发生了氧化,形成了氧化膜,展现出了相对H13略轻微的磨粒磨损形貌;Ni60A+Ni/SiC高温下则展现出了极轻微的磨粒磨损形貌,值得注意的是,通过高温下Ni60A+Ni/SiC与Ni60A的体积磨损量结果可知它们的磨痕宽度相近(图8b);从图10f中可以看出,对磨球发生了磨损,产生了氧化铝磨屑,一方面磨屑未嵌入磨痕中,表明Ni60A+Ni/SiC具有较好的高温硬度;另一方面,也表明对磨球Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>发生了损伤,进而摩擦表面变粗糙,磨痕变宽,这恰好说明了图9b高温摩擦系数缓慢增加的现象,也解释了图8b中虽然Ni60A+Ni/SiC与Ni60A磨痕宽度相差不大,但实际上Ni60A+Ni/SiC的高温磨损性能是要优于Ni60A的原因。

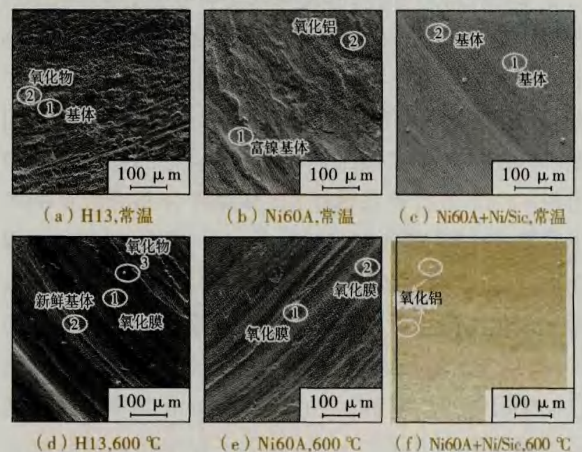


图10 2种堆焊层及基材磨痕的SEM形貌

图 11 为 Ni60A + Ni/SiC 堆焊层高温磨损后的扫描电镜背散射(BSE)形貌:1 区块状组织为  $Cr_7C_3$ , 2 区浅灰黑色组织主要为硅化物, 3 区则为富镍基体, 4 区则是富氧区域, 这可能是在高温磨损过程中试样表面富镍基体区域发生了局部氧化。焊层中较大的原位生成的  $Cr_7C_3$  可能是焊层耐磨性能显著提高的原因。

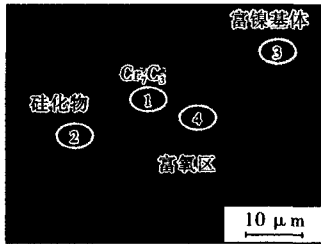


图 11 Ni60A + Ni/SiC 堆焊层高温磨损后的 BSE 形貌

### 3 结论

(1) 采用等离子枪外熔注镍包碳化硅的方法制备陶瓷增强金属基复合焊层, 能有效避免等离子焰对碳化硅增强相的高温分解, 提高了陶瓷粉末在堆焊层中的利用率。

(2) 制备的镍包碳化硅增强镍基堆焊层中, 碳化硅与金属镍发生反应, 生成了大量硅化物 ( $Cr_5Si_3$ ,  $Ni_3Si_2$ )、部分碳化物 ( $Cr_7C_3$ ) 与硼化物 ( $Fe_2B$ ,  $Cr_2B$ )。焊层具有均匀的碳化物增强组织, 且颗粒粒径沿焊层表面至堆焊界面依次减小。焊层表面原位生成的碳化物颗粒粒径大, 数量多; 中部组织分布均匀, 碳化物颗粒相对顶部组织变小; 底部碳化物则以细小共晶形态存在, 分布于堆焊层基相镍的晶界之中。

(3) 镍包碳化硅增强镍基堆焊层显微硬度平均达  $700 HV_{5N}$ , 最高达  $800 HV_{5N}$ ; 拥有较好的抗磨粒与耐黏着磨损性能, 常温、高温下磨损性能均明显高于国产 H13 钢与 Ni60A 堆焊层; 该复合堆焊层可用于热锻模表面特定区域的强化, 来提高锻模耐磨性能, 增加模具使用寿命。

### [ 参 考 文 献 ]

[ 1 ] 赵一平. 提高热模锻生产中的模具使用寿命[J]. 锻压技术, 2000, 25(6): 45~47.  
 [ 2 ] Cong D L, Zhou H, Ren Z N, et al. Thermal fatigue resistance of hot work die steel repaired by partial laser surface remelting and alloying process[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2014, 54:55~61.  
 [ 3 ] 潘成刚, 王化昌, 王洪福, 等. 不同 Ni60-SiC 比例及厚度等离子熔覆层的组织及性能[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 53~55.  
 [ 4 ] Paschke H, Weber M, Braeuer G, et al. Optimized plasma

nitriding processes for efficient wear reduction of forging dies [J]. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2012, 12(4/5):407~412.

- [ 5 ] Oliveria C K N, Riofano R M M, Casteletti L C. Formation of carbide layers on AISI H13 and D2 steels by treatment in molten borax containing dissolved both Fe-Nb and Fe-Ti powders [J]. Materials Letters, 2005, 59(14/15):1 719~1 722.  
 [ 6 ] Navinsek B, Panjan P, Urankar I, et al. Improvement of hot-working processes with PVD coatings and duplex treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142~144: 1 148~1 154.  
 [ 7 ] Birol Y, Kayihan A B. Thermal Fatigue Testing of Plasma Transfer Arc Stellite Coatings on Hot Work Tool Steels under Steel Thixoforming Conditions [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(11):3 277~3 283.  
 [ 8 ] 潘成刚, 王化昌, 王洪福, 等. 热锻模表面激光熔覆 Ni60-Cr3C2 金属陶瓷的热物性参数研究[J]. 中国表面工程, 2010, 23(4):35~38.  
 [ 9 ] Schaefer R J, Ayers J D, Tucher T R. Surface hardening by particle injection into laser melted surface: US, 4299860 [P]. 1981-11-10.  
 [ 10 ] Abboud J H, West D R F. Microstructure of Titanium Injected with SiC Particles by laser Processing [J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10(19):1 149~1 152.  
 [ 11 ] Pei Y T, Ocelik V, De Hosson J Th M. SiCp/Ti6Al4V Functionally Graded Materials Produced by laser melt injection [J]. Acta Mater, 2002, 50(8):2 035~2 051.  
 [ 12 ] Li L Q, Liu D J, Chen Y B, et al. Electron microscopy of reaction layers between single crystal WCp and Ti6Al4V after laser melt injection [J]. Acta Materialia, 2009, 57(12):3 606~3 614.  
 [ 13 ] Zhao M H, Liu A G, Guo M H, et al. WC reinforced surface metal matrix composite produced by plasma melt injection [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3/4): 1 655~1 659.  
 [ 14 ] 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]. 兵器材料与工程, 2011, 34(4): 57~60.  
 [ 15 ] 李书林, 周雪, 王华昌, 等. 热应力缓解型梯度热锻模用镍包碳化硅复合粉体的制备[J]. 中国机械, 2014(9): 116~118.  
 [ 16 ] ASTM G77 - 1993, Standard Test Method for Ranking Resistance of Materials to Sliding Wear Using Block-on-Ring Wear Test[S].  
 [ 17 ] Bächli A, Nicolet M A, Baud L, et al. Nickel Film on (001) SiC: Thermally Induced Reactions [J]. Materials Science and Engineering: B, 1998, 56(1/2):11~23.