doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.03.015

氩弧熔覆原位自生 $ZrC-ZrB_2$ 颗粒增强金属基涂层的组织与性能 *

王振廷,周立文

(黑龙江科技学院材料科学与工程学院,哈尔滨150027)

摘 要:以Zr粉、B₄C粉和Fe粉为原料,采用氩弧熔覆技术在Q345D钢基材表面原位合成了ZrC-ZrB₂颗粒增强铁基熔覆层,利用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、显微硬度计和摩擦磨损试验机对复合涂层显微组织和性能进行了观察分析。结果表明:在Q345D钢表面成功制备了ZrC-ZrB₂熔覆层,熔覆层与基体呈良好的冶金结合。涂层的显微硬度可达1200 HV_{0.1},涂层耐磨性为基体的9.86倍。

关键词:氩弧熔覆;原位生成;熔覆层;ZrC-ZrB₂颗粒 中图分类号:TG174.44 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-9289(2011)03-0074-04

Microstructure and Wear Resistance of In-situ Synthesis ZrC-ZrB₂ Particulate Reinforced Metal Matrix Composite Coating by Argon Arc Cladding

WANG Zhen-Ting, Zhou Li-Wen

(Department of Materials Science and Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology, Harbin 150027)

Abstract: Composite coating reinforced by $ZrC-ZrB_2$ particle was produced on the surface of Q345D steel by means of argon arc cladding technique with the powders of $Zr_{x}B_4C$ and Fe. The microstructure and properties of the coating were investigated and analyzed with SEM, X-ray diffraction, microhardness tester, friction and wear testing machine. The results show that there is a good metallurgical bonding between the coating and the substrate and the coating is uniform and almost defect free, which means cladding layer has higher hardness. The maximum hardness value of 1200 HV_{0.1}. At room temperature dry sliding wear test conditions, the cladding layer has good wear resistance, which is about 9.86 times than that of the matrix.

Key words: argon-arc cladding; in-situ synthesis; composite coating; ZrC-ZrB2 particles

0 引 言

颗粒增强金属基复合材料具有高的比强度、 比刚度,优良的高温力学性能和耐磨性,以及低 的线膨胀系数,是近年来备受关注的新型材料。 原位自生金属基复合材料消除了基体和强化相 间的界面不相容性,界面干净,无污染,热力学稳 定,并已在诸多要求耐磨性的领域获得了广泛应 用^[1-3]。原位自生金属基复合材料是近年来材料 领域研究的热点之一^[4-5]。目前颗粒增强相多采 用 $A1_2O_3$ 、ZrC、 ZrO_2 、MgO、 Si_3N_4 、 SiO_2 、BC、WC、 TIB_2 等^[6],文中所生成的金属基增强颗粒有 ZrC $-ZrB_2$ 。ZrC 具有较高熔点(3540 °C),密度为 6.66 g/cm³,显微硬度(2890 HV),作为强化相能 够直接阻止位错的移动或稳定晶界和亚晶界限

收稿日期:2011-03-15;修回日期:2011-04-28 基金项目:*黑龙江省教育厅重点基金资助项目(11511353) 作者简介:王振廷(1965-),男(汉),黑龙江鸡西人,教授,博士。 制可移动位错的滑移或攀移,能够提高材料磨损 抗力和强度^[7]。ZrB。熔点为 3245 ℃,密度为 6.12 g/cm³,显微硬度达 2300 HV^[8]。具有高熔 点、高硬度、高稳定性以及良好的导电性、导热 性、抗氧化性和抗化学腐蚀性,使以二硼化锆为 增强相制成的复合材料综合性能优异。Q345D 钢经常在民用工业装备中使用,常处于高温氧 化、热腐蚀、高温磨损等恶劣环境。如果能在强 韧的结构材料表面制备具有足够强韧性,同时兼 有高温抗氧化性,耐磨、组织致密与工件基体之 间完全冶金结合的复合涂层材料,无疑能适用上 述恶劣的使用环境。

氩弧熔敷原位合成技术是一项新技术,具有 氩弧热量集中,熔敷过程中无氧化,易操作等优 点^[9]。利用氩弧熔敷技术制备 ZrC-ZrB₂ 增强相 铁基熔覆层尚未见报道,文中以 Zr 粉、B₄C 粉和 Fe 粉为原料,采用氩弧熔敷技术,在 Q345D 钢表 面制得 ZrC-ZrB₂ 增强铁基的复合涂层,分析研 究了涂层的显微组织和耐磨性能。

1 试验材料及方法

选用 Q345D 钢作为基体材料。试样尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm,表面用砂轮机打去氧化 皮,并用无水乙醇和丙酮清洗除油去锈,干后待 用。熔敷材料选用 Zr 粉、B₄C 粉和 Fe 粉,配比为 1:0.4:0.6,其中 Zr 粉的纯度大于 99%,粉末尺 寸为5~15 μm,B4C 粉纯度大于 97%,粉末尺寸 为5~15 μm,Fe 粉的纯度大于 99%,粉末尺寸为 20~40 μm。

按一定的配比称量 3 种粉末,将称量好的 Zr 粉和 B₄C 粉末放在容器离心搅拌均匀,再将混合 粉末与 Fe 粉搅拌均匀,用粘结剂将上述混合粉 末调成糊状,涂敷在 Q345D 钢板试样表面上,涂 层厚度为 0.8~1.2 mm,待表面干燥后,将涂层 压实,压平,放置在通风处自然干燥,再用 DHG-970A 型电热恒温鼓风干燥箱在 140 ℃继续烘干 100 min,使涂层具有较高的强度,可以抵抗一定 的气流的吹力。用 MW3000 型 TIG 数字式焊接 机进行氩弧熔敷。其工艺参数为:电流130 A,氩 气流量 12 L/min,熔敷速度 8 mm/s,道熔敷宽度 5 mm。熔敷后降至室温,得到熔敷层试样。

利用 D-MAX 型 X-射线衍射仪对复合涂层 进行物相分析;用 MX-2600FE 扫描电子显微镜 观察组织形貌并进行分析;用 MHV2000 显微硬 度计对涂层显微硬度进行分析,最后用 MMS-2B 快速摩擦磨损试验机进行摩擦磨损性能测试,比 较 Q345D 钢和熔覆层的耐磨性。

2 试验结果与分析

2.1 复合涂层组织及相组成

图 1 为试样的氩弧熔敷复合涂层组织的 XRD 衍射分析结果。由于熔覆材料主要由 Fe、 Zr、C、B 元素组成,对衍射峰的标定表明:熔覆层 主要组成相为 α -Fe、ZrC、ZrB₂。衍射图中 ZrC 峰、ZrB₂峰的出现,说明经氩弧熔覆后,Zr 粉、 B₄C 粉原位反应生成了由 ZrC-ZrB₂颗粒增强的 铁基熔覆层。衍射图谱中没有发现 Fe-C 和 Fe-B 的衍射峰,说明在样品对应的粉末配比下,氩 弧熔覆过程中 Zr 与 B₄C 充分反应生成了增强相 ZrC 和 ZrB₂。





图 2 为复合涂层典型的 SEM 照片,图 3 熔 覆层中各相的能谱分析,从图中可以清晰的看 到熔覆层中均匀分布着针状、颗粒状和块状组 织,针状组织为 ZrB_2 、颗粒状为 ZrC、块状组织 为 α -Fe 基体、由图中可看到 ZrC 颗粒细小,形 状规则, ZrB_2 颗粒组织致密和粗大。ZrC、ZrB₂ 颗粒弥散分布在 α -Fe 基体上,起到了第二相强 化作用。



图 2 复合涂层的 SEM 照片 Fig. 2 SEM image of the composite coating

图 4 为复合涂层的横截面扫描电镜照片。 从图中可以看出组织生长由过渡区向熔覆区呈 现明显的定向凝固生长特征,且涂层与基材间的 结合为完全的冶金结合,结合界面良好,过渡区 无气孔和裂纹等缺陷。熔覆层中晶粒分布均匀, 所生成的晶粒细密,宏观质量完好,整体结构均 匀。在涂层中出现许多的小白点,是反应生成的 细小的陶瓷增强颗粒。熔覆区内组织细小均匀、 致密,呈弥散分布状态。涂层与基材的结合界面 呈白亮色,这是由于在涂层底部温度梯度很大, 而这里的生长速度又很小所致。



图 3 熔覆层中各相的能谱分析

Fig. 3 The energy spectrum of each phase of the composite coating

2.2 复合涂层性能分析

图 5 是 Q345D 钢和试样复合涂层在相同磨 损条件下的相对磨损失重柱状图。由图可见复 合涂层的磨损量比 Q345D 钢的磨损量低,表现出 较好的耐磨性,是 Q345D 钢的 9.86 倍,可见,经 氩弧熔覆处理后,基体材料 Q345D 钢常温耐磨性 能得到了大幅度地提高。复合涂层室温干滑动 磨损耐磨性优异的原因分析如下:氩弧熔覆复合 涂层的主要组成相为 ZrC、ZrB₂。这两种颗粒相 均具有很高的硬度,在摩擦过程中抗磨起到主导 作用,在接触应力作用下难以变形,只能轻微擦 滑磨损表面,氩弧熔覆过程中的快速凝固效应使 得涂层组织细小均匀,涂层材料在磨损过程中硬 质颗粒不致受外力作用而脱落。受上述因素的 影响,使氩弧熔覆复合涂层具备了优异的室温干 滑动磨损耐磨性能,这与显微硬度分布一致。



图 4 结合区 SEM 照片

Fig. 4 SEM of the cross-section of the composite coating



图 5 复合涂层与基体磨损失重比较

Fig. 5 Comparison of weight loss for Q345D steel and the composite coating

由图 6 可见,从熔覆层表层至熔覆层/基体 界面,显微硬度呈梯度下降分布。熔覆层的表 面硬度高达 1 200 HV_{0.1}左右,硬度分布在熔覆 层1.5 mm以内;从熔覆层表层到中间区域,硬 度基本保持在一个很高的水平;到达熔合线附 近后,硬度接近平稳,但热影响区硬度值仍然高 于基体。熔覆层这种显微硬度分布特征主要取 决于增强相的分布情况。在熔覆层表层,弥散 分布着大量的呈针状分布的 ZrC-ZrB₂ 和块状 ZrC 颗粒,因此熔覆层表层区域的显微硬度值最 高。沿熔深方向随着距离表面的距离增大,增 强颗粒密度减小,硬度降低,中间区域中增强颗 粒分布变化较大,因此硬度值下降很快;到熔合 线附近时,增强颗粒的稀少决定了硬度值下降 也非常快。



图 6 氩弧熔覆层显微硬度分布曲线 Fig. 6 Microhardness profile of the argon shield arc

图 7 示出了 $ZrC-ZrB_2$ 增强的氩弧熔覆层和 Q345D 钢与 GCr15 对磨的摩擦因数随滑动时间 的变化曲线(滑动时间 t = 3 600 s,法向载荷 F =200 N,滑动速度 v = 200 r/min)。实验结果表明: 熔覆层的平均摩擦因数明显低于 Q345D 钢的摩 擦因数,相同试验条件下 Q345D 钢磨损量是熔覆 层磨损量的 9.86 倍,说明复合涂层具有良好的 耐磨性能,氩弧熔覆层的摩擦因数在 0.4 ~ 0.5 左右,摩擦初始阶段的摩擦因数比稳定摩擦阶段 的摩擦因数略低一些。Q345D 钢的摩擦因数在 0.65 左右。





Fig. 7 The curves of friction coefficient with the variation of time

3 结 论

(1)利用氩弧熔敷技术,以Zr粉、B₄C粉和 Fe粉为原料制备原位合成ZrC-ZrB₂铁基熔覆 层。ZrC-ZrB₂熔覆层中晶粒分布均匀,并且与基 体的结合界面良好,没有裂纹,夹杂等缺陷。

(2) 呈针状分布的 ZrB₂ 和块状或花瓣状的 ZrC 颗粒弥散分布于熔覆层中。Zr 与 B₄C 充分 反应生成了增强相 ZrC 和 ZrB₂。

(3)复合涂层组织的显微硬度呈连续分布, 显微硬度从表层到基体逐层降低,表层显微硬度 最大可达到1200HV。复合涂层显示出较好的 耐磨性,是基体的9.86倍。在室温干滑动摩擦 条件下,涂层具有优异的耐磨性能。

参考文献

- [1] 曾晓雁,吴新伟,陶曾毅,等.激光熔覆 Ni-WC 金 属陶瓷层的耐磨性分析 [J].金属学报,1997,33
 (8):885-890.
- [2] 刘元富,王华明.激光熔敷Ti₅Si₃增强金属间化合物耐磨复合材料涂层组织及耐磨性研究[J].摩 擦学学报,2003,23(1):10-13.
- [3] 蔡海斌, 樊建中, 左涛, 等. 原位合成 TiB 增强钛
 基复合材料的微观组织研究[J]. 稀有金属,
 2006, 30(6): 808-812.
- [4] WU X L, Chen G N, Microstructural characteristics and wear properties of in situ formed TiC particle reinforced coatingby laser cladding [J]. ActaMetllurgicalSinica, 1998, 34(12): 1284-1288.
- [5] 董奇志,张晓宇,胡建东,等.激光熔覆 Ni 基 TiC 强化复合材料中内生 TiC 颗粒的生长机理 [J].应 用激光,2001,21(4):237-239.
- [6] 郝斌,王洪斌,蔡元华,等.颗粒增强金属基复合 材料制备工艺评述 [J].热加工工艺,2005,4: 62-66.
- [7] 张先胜, 冉广. 机械合金化的反应机制研究进展 [J]. 金属热处理, 2003, 28(6): 28-32.
- [8] Wang C R, Yang J M, Hoffman W. Thermal stability of refractory carbide/boride composites [J]. 2002, 74: 272-281.
- [9] 王振廷,孟君晟,赵国刚. 氩弧熔敷原位自生 TiC/60NiA 复合涂层的滑动磨损特性 [J]. 粉末冶金技术,2008,26(3):183-186.

作者地址:哈尔滨市松北区糖厂街1号 150027 黑龙江科技学院15公寓205舍 Tel:18903652980 E-mail:zzlw2011@163.com