

原位生成 Ti(C,N)/Fe 基复合熔覆层的微观结构^{*}

齐勇田¹, 邹增大²

(1. 包头职业技术学院, 内蒙古 包头 014030; 2. 山东大学 材料学院, 济南 250061)

摘 要: 用高能集中横流式的二氧化碳激光束作为诱导热源, 在铸钢表面进行改性处理, 形成了含有碳氮化钛增强粒子的铁基熔覆层。利用 X 射线衍射仪(XRD)、电子探针(EPMA)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDX)、透射电镜(TEM)和选区电子衍射花样(SAED)等手段对复合熔覆层的微观结构及它们中第二相粒子的成分、形貌和尺寸进行了分析和研究。试验结果表明: 先前加入的颗粒状 TiN 与石墨粉在激光熔覆过程中发生了化合反应, 原位生成了新的颗粒状 Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 强化相。复合熔覆层的基体组织由树枝胞状晶 α -Fe 和 Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 颗粒硬质相共同组成, 新相 Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 颗粒的形貌特征多呈不规则形状, 大小在 0.1~6.0 μm 之间, 它们较均匀地弥散分布在熔覆层 α -Fe 基体上。硬质相颗粒 Ti(C_{0.3}N_{0.7}) 与熔覆层基体 α -Fe 之间结合紧密, 界面干净光滑。

关键词: 碳氮化钛; 原位反应; 激光熔覆; 显微组织

中图分类号: TG159.9

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)04-0038-05

Microstructure of Fe-based Alloy Composite Coatings Reinforced by Ti(C,N) Particles Through Laser Cladding Technology

QI Yong-tian¹, ZOU Zeng-da²

(1. Baotou Vocational and Technical College, Baotou, Inner Mongolia 014030; 2. School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061)

Abstract: A new in-situ synthesis method is carried out to produce Fe-based alloy composite coating reinforced by Ti(C_{0.3}N_{0.7}) particle on the surface of cast steel through CO₂ laser cladding technology. X-ray diffraction (XRD) is used for phase identification that is in the composite coating. The microstructure of laser cladding layer is analyzed by means of electron probe microscopy analyzer (EPMA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-Ray spectrometer(EDX), transmission electron microscopy (TEM) and selected area electron diffraction(SAED). The results show that Ti(C_{0.3}N_{0.7}) particle is introduced by an in-situ metallurgical reaction of TiN particle and graphite powder during laser cladding process. The shape of Ti(C,N) particle is irregular, and they are dispersed evenly in the matrix. Size of particles is within 0.1~6.0 μm . The substrate of laser cladding layer contains martensite microstructure, which is fine dendritic and cell crystal. A new kind of phase named Ti(C_{0.3}N_{0.7}) particles are tightly bonded with α -Fe microstructure with a clean and smooth interface between them.

Key words: Ti(C_{0.3}N_{0.7}) particle; in-situ reaction; laser cladding; microstructure

0 引 言

近年来,激光熔覆与原位反应结合起来在工件表面制备金属基复合材料熔覆层是材料表面工程的研究热点。在激光熔覆技术中,原位生成或被添加在金属熔覆层中的陶瓷粉末有很多种类,如: WC、VC、VN、NbC、TiC 和 TiN 等^[1-3]。碳化钛和氮化钛这两种陶瓷粒子具有高强度、耐

高温、耐磨损以及颗粒小、易弥散分布等优良的力学性能和物理性能,因而在许多领域如化学工业、生物医药、机械工程及运动器械、冶金工业得到了广泛的应用。而碳氮化钛是一种新型的复合陶瓷粒子,是通过在氮化钛中加入元素 C 形成的。由于 Ti(C,N)陶瓷兼有 TiC 和 TiN 两者的许多优点,如较高的硬度、抗氧化能力强、更好的韧性等^[4-5],与单一 TiC 或 TiN 相比,它表现出更为优越的综合性能,因此它是一种具有广阔应用前景的难熔耐磨强化相^[6-7]。

目前,利用激光熔覆技术原位生成 Ti(C,N)

陶瓷颗粒增强相的研究还少有报道。文中通过加入细小的 TiN 颗粒和石墨粉末,再选用铁基合金粉作为熔覆层的基体,以激光为诱导热源,形成了含有碳氮化钛的铁基熔覆层,并对该复合熔覆层的微观组织特征进行了研究,为推广应用提供理论依据。

1 试验材料及方法

采用质量比 30% 的 TiN 和石墨粉末(摩尔比 1 : 1),与质量比为 70% 自行配制的铁基自熔合金粉末混合后作为熔覆层材料;以铸钢作为基体,表面经机械磨削加工,除去铁锈。铁基合金粉末的平均尺寸约为 100 μm (156 目)。氮化钛颗粒的平均尺寸为 40 μm (378 目),纯度 99.0%。

将氮化钛粉末、石墨及铁基合金粉末混合均匀后,用自制的粘结剂预先涂敷在铸钢基体上。预涂层厚约为 1.0 mm。纯氩气侧向保护,流量为 25~30 L/min,单道扫描。试验所用的工艺参数见表 1。

表 1 激光熔覆时工艺参数
Table 1 Parameters of laser cladding

激光功率	激光斑点直径	激光扫描速度
<i>P</i> / <i>W</i>	<i>D</i> / <i>mm</i>	<i>v</i> /(<i>mm</i> · <i>s</i> ⁻¹)
3500	3.0	5.0

采用 Rigaku D/max-rc 型 X 射线衍射仪器对熔覆层内的物相进行分析;熔覆层显微组织的观察在 JXA-8800R 型电子探针仪器上进行,并用电子探针 X 射线显微分析仪(EPMA)对熔覆层的微区进行化学成分分析;将熔覆层制成 TEM 薄膜试样,利用日立 H-800 型透射电子显微镜对熔覆层内部结构进行观察,并通过选区电子衍射花样(SAED)研究熔覆层内部的物相结构。

2 结果与讨论

2.1 熔覆层的相结构分析

熔覆层相结构的 X 射线衍射分析结果见图 1。由 XRD 图可知,熔覆层中主要含有 α-Fe 和 Ti(C_{0.3}N_{0.7})相。相比而言 α-Fe 的衍射峰最强,说明这种物相在熔覆层基体中含量高。Ti(C_{0.3}N_{0.7})新相的特征峰分别属于(111)、(200)、(220)、(311)和(222)衍射晶面,晶面不同,布拉格衍射峰的强度也有所差别,说明晶面的择优取向有所不同,其中(200)晶面的衍射峰强度最高。Ti(C_{0.3}N_{0.7})的生

成表明在激光熔覆过程中,氮化钛在高能量激光束的照射下发生了分解,高温条件下分解出来的 Ti 原子、N 原子与初始加入的 C 原子在熔覆层中重新化合生成了新的强化相 Ti(C_{0.3}N_{0.7})。

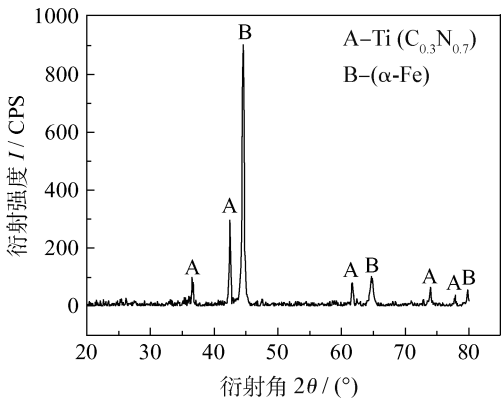


图 1 激光熔覆层 X 射线(XRD)衍射图
Fig.1 X-ray diffraction spectrum of the surface of the laser cladding layer

2.2 熔覆层中微区 EPMA 线扫描分析

图 2 为熔覆层中颗粒强化相的 Ti、C、N 三元素的线扫描分析图,在 SEM 上清晰可辨的相有胞状树枝晶和形状不规则的颗粒,颗粒组织细小。

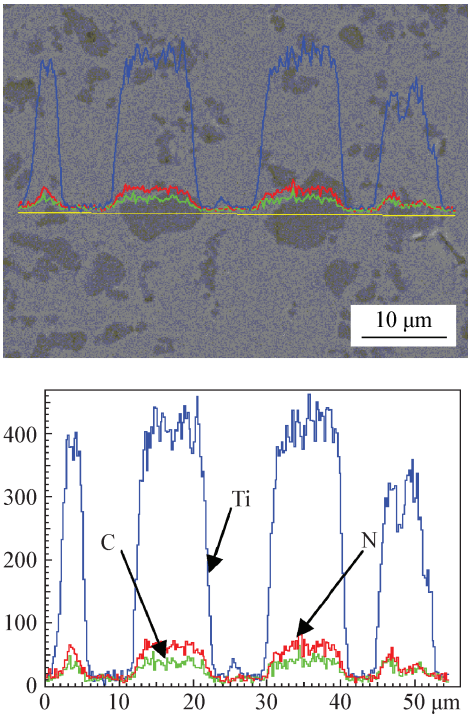


图 2 熔覆层背散射电子像及 Ti(C,N)粒子的 Ti、C、N 元素的线分布
Fig.2 Back scattered electron image of the laser cladding layer and the corresponding line distribution of Ti(C,N) particle

曲线的特征说明“黑色”颗粒相主要富含 Ti、N 和 C 三种元素,即这些含 Ti 的颗粒相既含有 N 原子,也含有 C 原子,表明硬质相为 Ti(C、N) 颗粒。激光熔覆快热、快冷的特性还使新生成的 Ti(C、N) 颗粒弥散分布在熔覆层基体中。由于激光熔覆加热和冷却速率非常快,在凝固界面从熔池底部逐渐向表面方向推进时,固液界面迁移的速率远大于 Ti(C、N) 颗粒分散的速率,这样快速推进的固液界面就会将 Ti(C、N) 颗粒捕获。从而使得 Ti(C、N) 能弥散分布在金属基体枝晶内,形成晶内型复合强化组织,对熔覆层的基体组织起着弥散强化作用。

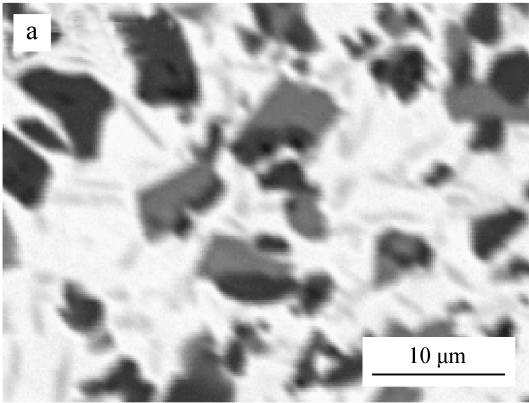
2.3 熔覆层中微区 EPMA 面扫描分析

为了进一步确定复合熔覆层中强化相的组成,利用 EPMA 对这些颗粒相的成分进行元素面分布行为分析,结果如图 3 所示。面扫描分析结果表明:这些含 Ti 的颗粒强化相既富含 N 元素,也富含 C 元素,在 Ti 富集的地方,N 和 C 元

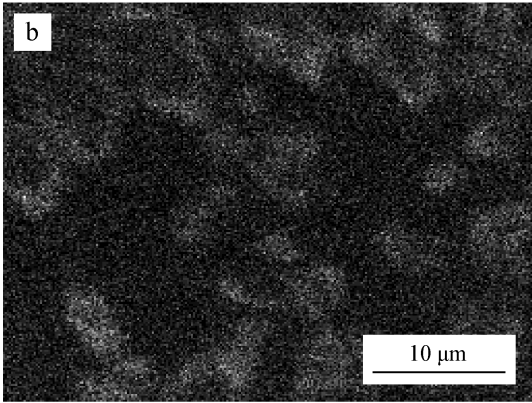
素也富集,表明第二相强化粒子主要是碳氮化钛的复合物。再经熔覆层 X 射线衍射分析表明:碳氮化钛的复合物主要以 $Ti(C_{0.3}N_{0.7})$ 的形式存在于熔覆层中。新相 $Ti(C_{0.3}N_{0.7})$ 的生成与 TiN 分解、新相 TiC 的形成、TiN 再析出密不可分。激光熔覆过程中,由于 C 的扩散速度非常快,TiN 的分解和 C 原子的扩散实际上在同时进行。在高能量激光束照射下初始加入的 TiN 发生了完全的分解,即 $TiN \rightarrow Ti + N$,形成了 Ti 和 N 两种原子,随后刚分解出来的 Ti、N 原子和 C 原子在高温下,再次发生化合反应,分别生成了新的陶瓷颗粒,即 $Ti + C \rightarrow TiC$, $Ti + N \rightarrow TiN$ 。相互固溶的 TiC 和 TiN 在熔池冷却过程中会以碳氮化钛复合物的形式析出,即 $TiC + TiN \rightarrow Ti(C、N)$ [7-8]。

2.4 熔覆层 SEM 显微组织

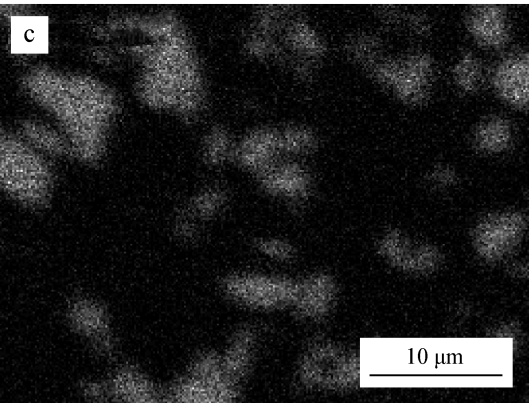
图 4 为熔覆层及基材结合面的 SEM 显微组织形貌图。从图中可看到熔覆层基体的生长方式主要为树枝胞状晶,“黑色”的颗粒即为 Ti(C、N)



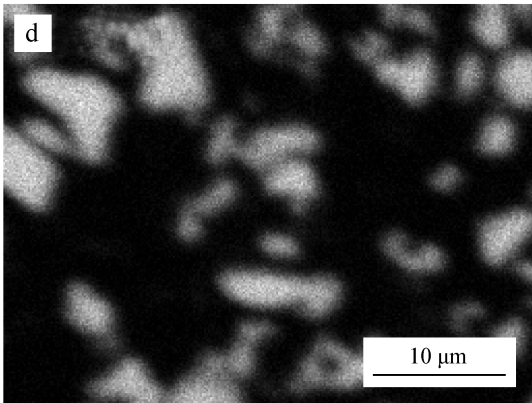
(a) 背散电子像



(b) C元素的面分布



(c) N元素的面分布



(d) Ti元素的面分布

图 3 熔覆层背散射电子像及 Ti(C、N) 粒子的 Ti、C、N 元素的面分布

Fig. 3 Back scattered electron image of the laser cladding layer and the corresponding area distribution of Ti (C、N) particle

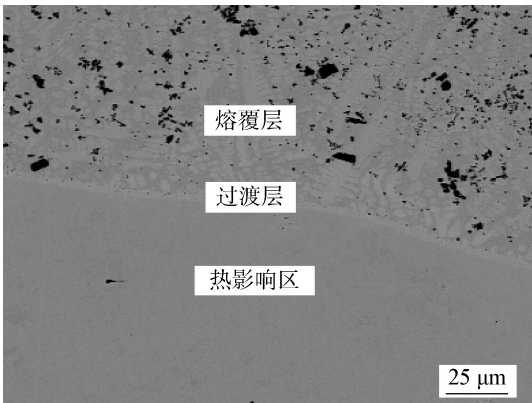


图 4 熔覆层与基体结合处的 SEM 图

Fig. 4 SEM micrographs of interface between the laser cladding layer and the substrate

增强相。在熔覆层与基材热影响区交界处存在一结合区,层厚为 1.0~2.0 μm,这是因为冷却时由基材热影响区外延生长而形成的一极薄的平面白亮带,它是熔覆层与基材之间冶金结合的标志。

图 5 是在高倍数下熔覆层中 Ti(C_{0.3}N_{0.7})颗粒增强相的形貌图,它不仅反映了 Ti(C_{0.3}N_{0.7})颗粒的特征,而且也显示出它们的弥散分布。激光熔覆层的组织是由铁基金属和在基体金属上分布着的 Ti(C_{0.3}N_{0.7})颗粒共同组成。由图 5 可以看出,Ti(C_{0.3}N_{0.7})颗粒的形貌多呈不规则形状,大小在 0.1~6.0 μm 之间。对熔覆层的基体用 EDX 能谱仪进行分析,结果表明,在基体 α-Fe 相中还固溶有其他合金元素,如 Si、Mo、Cr 等,如图 6 所示。

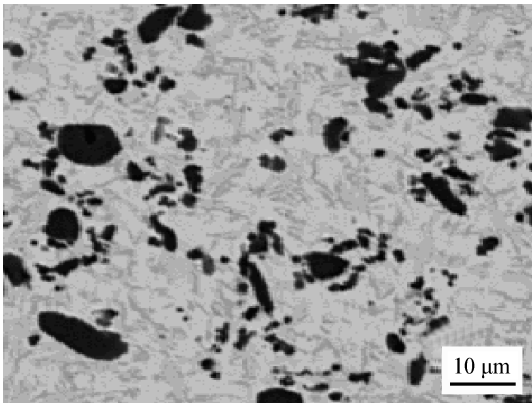


图 5 熔覆层中的 Ti(C,N)强化相粒子 SEM 形貌

Fig. 5 SEM micrographs of Ti (C,N) particle in the laser cladding layer on the substrate

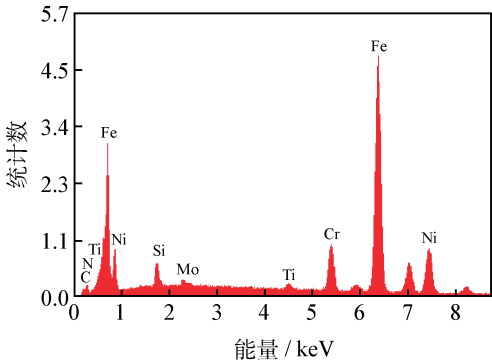
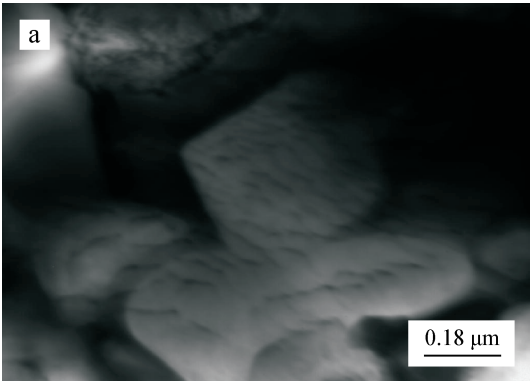


图 6 熔覆层 EDX 能谱分析

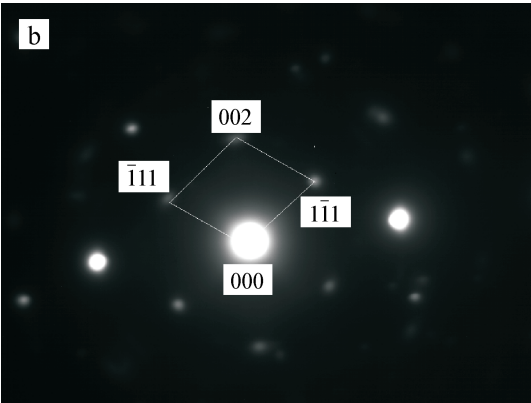
Fig. 6 EDX analysis of the cladding layer and Ti (C,N) particles

2.5 熔覆层 TEM 显微组织

金属陶瓷复合熔覆层中 Ti(C,N)相的晶体学特征如图 7 所示。由图 7(a)可以发现,熔覆层微观组织中有“亮白色”的颗粒状物质,它们较均匀地镶嵌在熔覆层基体中。对这些“亮白色”颗



(a) Ti(C、N)颗粒的TEM图



(b) Ti(C、N)颗粒相选区电子衍射

图 7 Ti(C,N) 颗粒 TEM 图及选区电子衍射斑点
Fig. 7 TEM morphologies and SAED of Ti(C,N) particles in the laser cladding layer

粒状物质进行 TEM 选区电子衍射斑点分析, 其结果见图 7(b)。标定表明, 块状颗粒为具有立方结构的 Ti(C,N)相, 其晶带轴为 $[110]$ 。

熔覆层中的颗粒相经过薄膜试样磨制后, 在平面 TEM 图像中主要是以菱形块和其它不规则块状的形态出现, 几颗尺寸较小些的块状 Ti(C,N)随机堆叠在一起, 边界整齐、清晰分明。硬质相 Ti(C,N)颗粒尺寸约在 $2.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ 之间, 如图 7(a)所示。在 Ti(C,N)颗粒相的内部存在条纹状衬度, 可能是等厚条纹, 表明其内部存在层错的亚结构。Ti(C,N)增强相颗粒内部存在这样的条纹, 这主要是因为激光熔覆过程中新颗粒强化相在生成时内部存在着较大的应力致使其内部发生了形变, 以至于形成了层错, 因此增强相 Ti(C,N)颗粒内部显示出平行条纹的特征。

细小的 Ti(C,N)颗粒与熔覆层基体之间结合紧密, 具有洁净的相面结构, 不存在反应层, 界面上无反应物和析出相存在, 这有利于提高硬质相与基体的结合强度, 增强陶瓷 Ti(C,N)颗粒抗剥落的能力。Ti(C,N)颗粒平均尺寸较小, 约在 $2.0 \mu\text{m}$ 左右, 它们牢固地附着在基体中。基体组织为体心立方晶体结构 $\alpha\text{-Fe}$ 相, 表明熔覆层的基体组织在冷却过程中发生了无扩散的马氏体相变。熔覆层基体含碳量较高, 激光熔覆时, 快速的冷却和凝固过程, 其冷却速度足以抑制扩散型相变的发生, 从而导致马氏体相变的发生。

3 结 论

(1) 在激光熔覆铁基粉末的过程中, 初始加入的 TiN 与石墨 C 粉发生了反应, 原位生成了新的颗粒状强化相 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 。

(2) 在熔覆层中 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 颗粒呈弥散分布, 形貌特征呈不规则形状或近似菱形颗粒, 尺寸大小在 $0.1 \sim 6.0 \mu\text{m}$ 之间。

(3) 复合熔覆层的基体组织由马氏体 $\alpha\text{-Fe}$ 初晶和 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 颗粒硬质相共同组成, 硬质相颗粒与熔覆层基体间结合紧密, 界面洁净光滑。

参考文献

[1] 任萍萍, 刘宁, 许育东, 等. TiC/TiN/ Al_2O_3 复合陶瓷的研究进展[J]. 合肥工业大学学报, 2004,

27(1): 75-79.

- [2] Wang X H, Zhang M, Zou Z D, et al. In-situ production of Fe-TiC surface composite coatings by tungsten-inert gas heat source [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200 (20-21): 6117-6122.
- [3] 郝 斌, 王洪斌. 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.
- [4] 王全兆, 刘越, 关德慧. TiN 含量对 Ti(C,N)/NiCr 金属陶瓷微观结构和力学性能的影响 [J]. 金属学报, 2005, 41(11): 1121-1126.
- [5] Cheng F T, Lo K H, Man H C. NiTi cladding on stainless steel by TIG surfacing process [J]. Surfacing and Coating Technology, 2003, 172 (2-3): 316-321.
- [6] 杨永强, 张翠红. 激光熔敷-激光氮化复合法制取 TiNi-TiN 梯度材料 [J]. 2006, 16(2): 213-218.
- [7] Xue Qi, Jin Yong, Hu dong-ping, et al. Study of TiC + TiN multiple films on type of 316L stainless steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2004, 25(5): 916-910.
- [8] Yang Y L, Zhang D, Kou H S. Laser clad TiCN coatings on the surface of titanium [J]. Acta Metallurgical Sinica, 2007, 20: 210-216.

作者地址: 内蒙古包头职业技术学院

014030

Tel: 131 3472 2876

E-mail: franck-shandong@sohu.com

• 学术动态 •

《新型功能材料制备工艺》出版

由李垚、唐冬雁和赵九蓬主编的《新型功能材料制备工艺》介绍了新型功能材料制备工艺的相关知识, 着重选择在各个领域典型的功能材料体系, 以其具体的制备方法、工艺流程、具体步骤为基本思路, 详细介绍各类功能材料。具体内容包包括新型功能材料的化学合成方法与原理, 新型功能陶瓷的制备工艺, 新型功能薄膜材料的制备工艺, 人工晶体, 功能高分子材料的制备工艺, 功能复合材料制备工艺。现已于 2011 年 1 月由化学工业出版社出版, 定价 49 元。

(王文字 供稿)