

激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂ 复合涂层 *

周 芳, 朱 涛, 何良华

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘 要: 为了提高材料表面的强度及耐磨性, 在 Fe901 自熔性合金粉末中添加了不同比例的 (TiO₂ + B₄C + C + Al) 混合粉末, 采用激光熔覆技术在 45 钢表面成功制备了 TiC-TiB₂ 增强复合涂层。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、显微硬度计和磨损试验机对复合涂层的相组成、显微组织形貌及力学性能进行了分析, 同时对反应体系进行了热力学计算。结果表明: 复合涂层与基材呈冶金结合, 无气孔、裂纹等缺陷。反应体系满足原位合成 TiC 和 TiB₂ 的热力学条件。涂层物相由 α -Fe、TiC、TiB₂ 和 (Fe, Cr)₇C₃ 组成。细小的方块状 TiC 颗粒和长条状 TiB₂ 均匀弥散分布于涂层基体上, 可起到进一步细化组织及沉淀强化的作用。添加 (TiO₂ + B₄C + C + Al) 混合粉末后, 涂层组织明显细化且树枝晶数量减少, 并且随着添加量增多, 组织越细小。TiC-TiB₂ 增强复合涂层显微硬度在 720~760 HV_{0.2} 之间, 比不含 TiC-TiB₂ 的涂层提高了 30% 左右, 耐磨性明显提高, 混合粉末添加质量分数为 50% 时耐磨性最好。

关键词: 激光熔覆; 复合涂层; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)06-0029-06

In-situ Synthesized TiC-TiB₂ Composite Coatings Prepared by Laser Cladding

ZHOU Fang, ZHU Tao, HE Liang-hua

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025)

Abstract: To increase the strength and wear resistance of material surface, adding mixed-powder with different mass fraction into Fe901 self-fluxing alloy powder, the composite coatings reinforced by TiC-TiB₂ were successfully prepared on 45 steel surfaces by laser cladding. The mixed-powder was the mixture of TiO₂, B₄C, C and Al. The phases, microstructure and mechanical properties were analyzed by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscopy (SEM), microhardness tester and wear tester. The thermodynamics of each reaction in the system was calculated. The results show that, the interfaces of composite coatings and their substrate material are metallurgically bonded, and the coatings are uniform and dense without cracks and pores. In-situ synthesizing, the phases of TiC and TiB₂ are thermodynamically possible. The composite coatings are composed of α -Fe, TiC, TiB₂ and (Fe, Cr)₇C₃. The fine block-shaped TiC particles and strip-shaped TiB₂ uniformly disperse in the matrix of coatings. They can fine the microstructure further and play the role of precipitation-strength. The size of microstructure and the amount of dendrite decrease markedly after adding the mixed-powder. The more the mixed-powder is, the finer the microstructure becomes. The average microhardness values of the coatings reinforced by TiC-TiB₂ are between 720 HV_{0.2} and 760 HV_{0.2}, which are 30% higher than that of the coating without TiC-TiB₂, and their abrasion resistances increase obviously. The lowest mass loss can be obtained when the mass fraction of mixed-powder is 50%.

Key words: laser cladding; composite coatings; microstructure; mechanical properties

收稿日期: 2013-09-04; **修回日期:** 2013-10-24; **基金项目:** * 贵州省教育厅自然科学研究项目 (黔教科 (2011)044); 贵阳市科技特派员计划项目 (筑科合同 [2011207]26)

作者简介: 周芳 (1974-), 女 (土家), 贵州铜仁人, 副教授, 博士生; **研究方向:** 材料表面改性

网络出版日期: 2013-11-07 14:56; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20131107.1456.004.html>

引文格式: 周芳, 朱涛, 何良华. 激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂ 复合涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 29-34.

0 引言

轧机导辊等零部件长期在高温环境中工作,工作环境恶劣,不仅需要耐高温,还要受到来自热钢件的冲击和摩擦作用,常常因表面磨损等原因而失效。

金属基复合材料(MMC)综合了陶瓷相的高强度、高硬度、优异的高温稳定性以及金属基体良好的塑韧性,具有非常优良的力学性能。而利用激光熔覆技术制备的金属基陶瓷复合涂层具有结合强度高、致密度高、稀释度低、组织细小等特点,并且其表面硬度和耐磨性能突出^[1-2],是一种延长金属材料使用寿命的有效途径,有着广阔的应用前景。常用的陶瓷增强相有 SiC、TiC、Al₂O₃、WC、TiB₂ 等。其中 TiC 和 TiB₂ 均具有高熔点、高硬度、较低的相对密度、优良的化学稳定性,与钢液的润湿性良好,是理想的陶瓷增强相,并已获得应用^[3-4]。原位反应技术是通过自生反应放热,各元素或组元间原位合成化合物,这种方法既克服了传统加入方法中陶瓷相和基体间润湿性差、结合力弱等缺点,也避免了陶瓷相在作为增强相的同时产生裂纹,使基体与陶瓷相之间界面干净,且陶瓷相组织均匀细小,制备的复合材料的性能明显优于外加陶瓷颗粒法。它的发展为工程材料制备耐磨、耐蚀等性能的表面涂层开辟了广阔的应用前景^[5-7]。

文中采用激光原位合成技术,以 Fe901-TiO₂-B₄C-C-Al 为反应体系,在 45 钢表面原位合成制备了 TiC-TiB₂ 增强铁基复合涂层,并对涂层的组织和力学性能进行了研究。

1 试验材料与方法

熔覆基材为正火态的 45 钢,尺寸为 100 mm×35 mm×10 mm。熔覆粉末为市售 Fe901 合金粉末与 M 混合合金粉末。Fe901 合金粉末的化学成分如表 1 所示,M 混合合金粉末中 TiO₂:B₄C:C:Al=3:0.5:1.5:4(摩尔比),粉末粒度均为 45~105 μm。将 Fe901 合金粉末与 M 混合合金粉末按表 2 的比例进行配比,并放入玛瑙研钵中,充分搅拌,待均匀后放入 120 ℃的烘干箱中烘烤 2 h,取出待用。

采用 TJ-HL-5000 型 5 kW CO₂ 激光器进行多道熔覆,预置合金层厚度为 1 mm,激光功率为 1.8 kW,扫描速度为 4 mm/s,光斑直径为

3 mm,搭接率为 30%,熔覆时用氩气保护熔池。用 OLYMPUS-GX51 型金相显微镜和配有能谱仪的 JSM-5000 扫描电镜对熔覆层进行显微组织观察和微区成分分析,用 D/Max-2200 型全自动 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析,加速电压为 45 kV,管流 40 mA,Cu/kα 靶。采用 HV-1000 显微维氏硬度计测量熔覆层剖面显微硬度,选用的载荷为 1.96 N,加载时间为 20 s,同一厚度区域平行测量 3 个点取平均值。磨损试验采用 MMS-2A 微机控制摩擦磨损试验机,压力为 500 N,转速为 200 r/min,磨损时间 20 h。每种涂层取 3 块试样磨损的平均值作为该涂层的磨损值。

表 1 Fe901 合金粉末成分(质量分数/%)

Table 1 Composition of Fe901 alloy powder (w/%)						
Element	C	Si	B	Cr	Mo	Fe
Content	0.5	1.2	1.6	13	0.8	Bal.

表 2 激光熔覆粉末成分(质量分数/%)

Table 2 Composition of powders for laser cladding (w/%)		
Sample	M(TiO ₂ +B ₄ C+C+Al)	Fe901
H0	0	100
A1	40	60
A2	50	50
A3	70	30

2 试验结果与分析

2.1 涂层物相分析

分别对 A 组试样涂层进行物相分析,结果表明,各涂层的 X 射线衍射结果大致相似。图 1 为

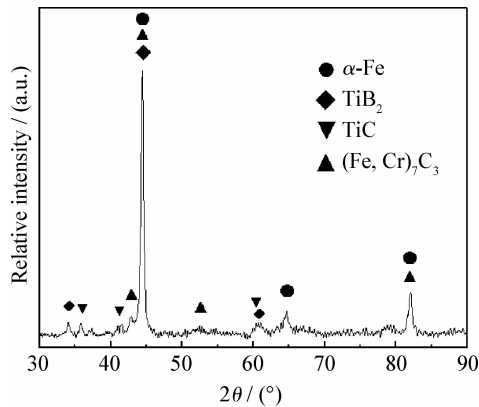


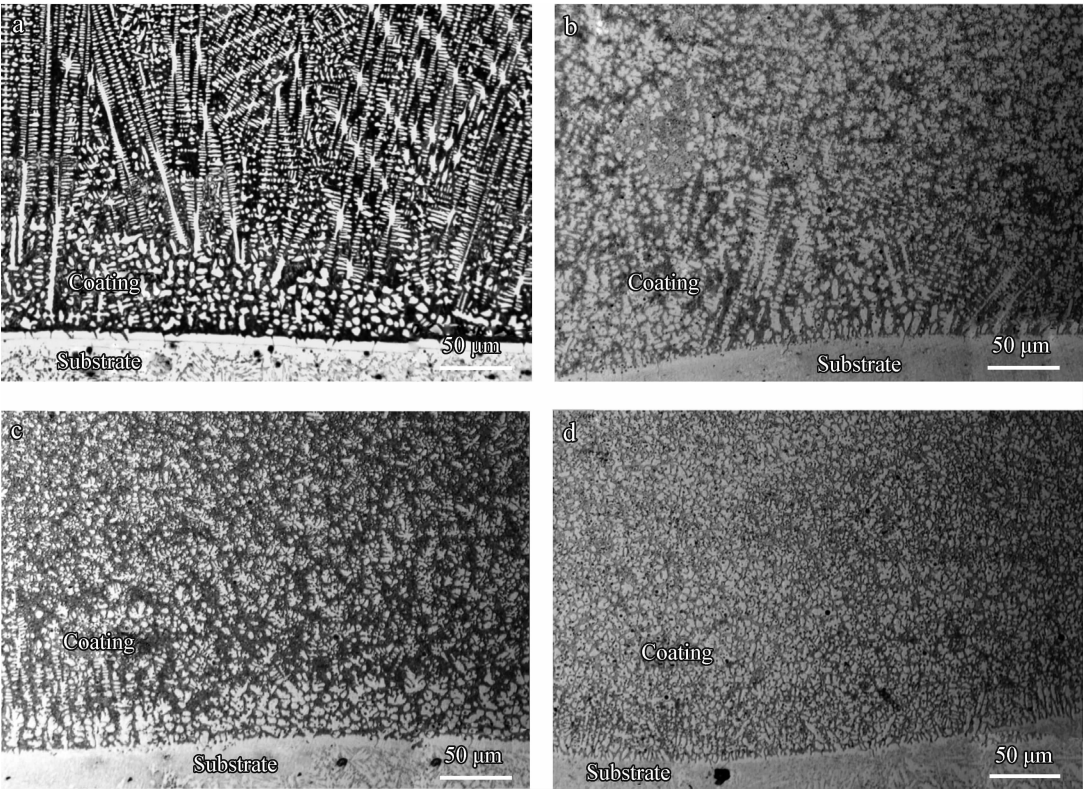
图 1 A2 涂层的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of the A2 coating

A2 涂层的 X 射线衍射谱,其物相主要由 α -Fe、TiC、TiB₂ 和 (Fe,Cr)₇C₃ 构成。TiC 和 TiB₂ 的衍射峰清晰可见,未见 TiO₂、B₄C、Al₂O₃ 及 Al₂O₃ 的衍射峰出现,说明激光熔覆过程中大部分反应物已发生分解与合成反应,生成了新相 TiC 和 TiB₂。而反应生成的 Al₂O₃ 由于重量轻,与钢基体之间的物理性能差别较大,润湿性差,在激光熔覆过程中,由于熔池的对流搅动,易上浮于熔池表面以浮渣形式排出,导致涂层中 Al₂O₃ 的含量较低,因此未能检测出 Al₂O₃ 的衍射峰。

2.2 涂层显微组织

H0 和 A 组试样涂层的显微组织均为典型的熔覆组织,各涂层与基材间均有明显的白亮带,呈冶金结合,无气孔、裂纹等缺陷。从涂层的结合区到表层,随着液固界面前沿成分过冷的增大,依次出现胞状晶、树枝晶和等轴晶。图 2 为各涂层结合区与中部的显微组织,比较各图可发现,未添加 M 合金粉末的 H0 涂层组织中树枝晶较发达。而添加 M 合金粉末的 A 组试样涂层组织中树枝晶不明显,并且随着 M 合金添加量的增加(A1 至 A3),



(a) H0 (b) A1 (c) A2 (d) A3

图 2 复合涂层截面金相组织

Fig. 2 Cross section morphologies of the composite coatings

组织越细小。

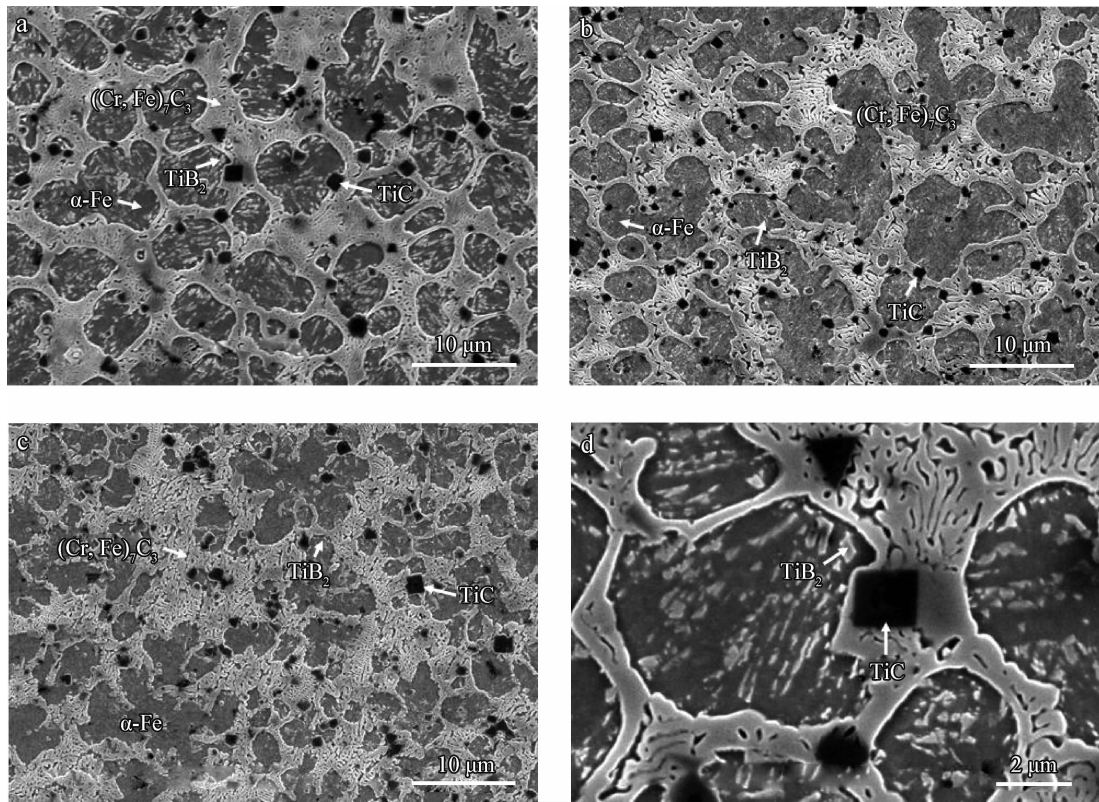
进一步观察 A 组试样的 SEM 形貌(图 3)可发现,各熔覆层组织中,均在灰色 α -Fe 基体上分布有黑色块状颗粒、白色长条及共晶组织。分别对块状黑色颗粒、白色长条形及共晶组织进行定点能谱分析,发现黑色颗粒、白色长条均富含 Ti,共晶组织富含 Cr 和 Fe。结合熔覆层 XRD 分析结果,表明这些颗粒即为激光熔覆过程中反应生成的 TiC 及 TiB₂。这些高熔点的细小硬质陶瓷相,可作为异质形核核心,有利于等轴晶的生成,阻

碍了树枝晶在热流方向的单向延伸,从而改变枝晶形态,使得涂层组织中树枝晶数量减少,组织细小。

TiC 与 TiB₂ 具有较高的熔化焓, $\Delta H_m/T_m$ 也较大,因此具有较高的 Jackson 因子,凝固过程中固/液界面光滑,均为典型的小平面相,晶体的生长方式呈各向异性并遵循二维平面堆砌生长的规律^[8]。但它们又具有不同的晶格结构,TiC 为面心立方结构,Ti 和 C 原子呈中心对称结构,C 原子填充于八面体间隙位置中,这导致 TiC 形核时,在对称晶面的生长速度相同,容易形成对称结

构^[9]。而 TiB_2 为密排六方结构,密排面为(0001)面,长大时易沿 c 轴方向择优生长,形成以六边形

面为表面的晶体,在微观组织形貌上多呈现长条状或棒状。

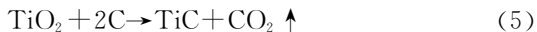
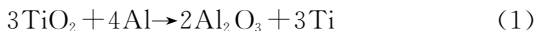


(a) A1 (b) A2 (c) A3 (d) Enlargement of A1

图 3 复合涂层不同倍率下的形貌

Fig. 3 Morphologies of the composite coatings under different magnification

对于 $\text{Fe901-TiO}_2\text{-B}_4\text{C-C-Al}$ 体系,将发生如下主要反应:



根据 $\Delta G_T^\theta = \Delta H_{T_0}^\theta - T\Delta\Phi_T$, 其中 $\Delta\Phi$ 为任一反应的吉布斯自由能函数的变化, $\Delta\Phi_T = \sum (n_i\Phi_{i,T})_{\text{生成物}} - \sum (n_i\Phi_{i,T})_{\text{反应物}}$ 。当参考温度 T_0 为 298 K 时,则可根据无机物质热力学数据表查得的 $\Delta H_{T_0}^\theta$ 及 $\Phi_{i,T}$ 求得 ΔG_T^θ ^[10],其计算结果如图 4 所示。

由图可见,式(1)、式(2)与式(3)反应方程的 ΔG_T^θ 在 300~2 500 K 温度区间一直为负值,这说明在该温度区间这 3 个反应从热力学角度来说均

可能发生。式(4)与式(5)反应则分别在温度达到 2 000 K 及 2 200 K 时 ΔG_T^θ 才变为负值,说明这两个反应只有当温度达到很高时才能发生。已有学者研究表明^[11], TiO_2 与 Al 在温度 1 323.7 K 时就会开始发生反应。在激光熔覆过程中,涂层在高能激光束的照射下很快升温, TiO_2 与 Al 开始发生反应并同时放出大量热,使得该反应继续迅速进行,并消耗掉大部分的 TiO_2 与 Al,少量未反应的 Al 则固溶于基体中。反应生成的 Al_2O_3 比重很轻,如前所述,易上浮至熔池表面而排出。熔池内的对流搅动也加速了熔池中各种化学成分的扩散和相互碰撞,有利于熔池中原位合成反应的进行。反应生成的 Ti 与 B_4C 和 C 直接发生反应生成 TiC 及 TiB_2 。余下少量 TiO_2 会在高温下与 C 继续反应,最后生成少量的 TiC,同时生成的 CO 与 CO_2 气体也会很少,这对提高涂层质量是有利的,因此该反应体系在热力学分析中是可行的。

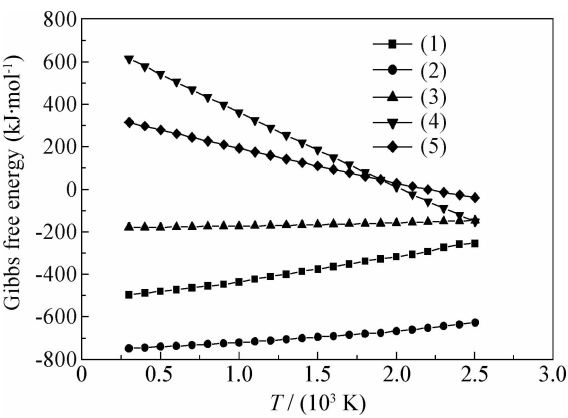


图 4 体系各反应的自由能-温度曲线
Fig. 4 Graphs of Gibbs free energy and temperature of the reactions in system

2.3 力学性能

图 5 和图 6 分别是各复合涂层的显微硬度和磨损试验结果。可以看出,A 组涂层的显微硬度和耐磨性能都较 H0 的有所提高。A 组试样的显微硬度相差不大,平均硬度在 720~760 HV_{0.2},比 H0 的平均显微硬度(590 HV_{0.2})提高了 30%左右。A 组试样的磨损失重在 0.62~0.81 mg,而 H0 的磨损失重在 1.21 mg,失重最少的 A2 的耐磨性比 H0 提高约 1 倍。如前所述,A 组试样在激光熔覆过程中原位合成了陶瓷增强相 TiC 及 TiB₂,它们既细化组织,又起到沉淀强化作用。同时由于激光熔覆的快速加热及冷却,造成凝固过程中组织的不均匀收缩会形成大量位错,TiC、TiB₂ 的存在将阻碍金属基体中位错的运动,从而显著提高了 A 组试样涂层的显微硬度和耐磨性能。同时还可以看出,A3 试样的涂层耐磨性能并非最好,这是由于 A3 试样涂层中生成的陶瓷相过

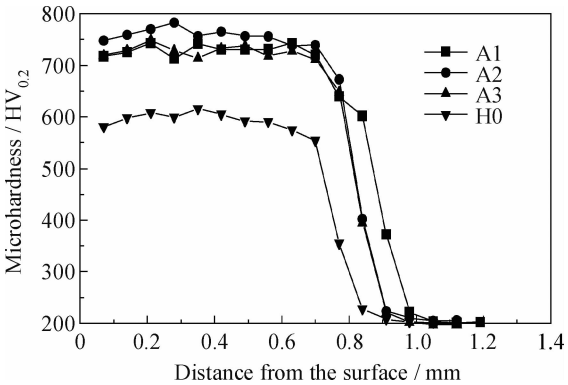


图 5 熔覆涂层的显微硬度
Fig. 5 Microhardness distribution of the cladding coatings

多,受到基体的锚固作用会逐渐下降,在磨损试验过程中可能会出现脆性剥离,从而降低涂层的耐磨性能^[12]。

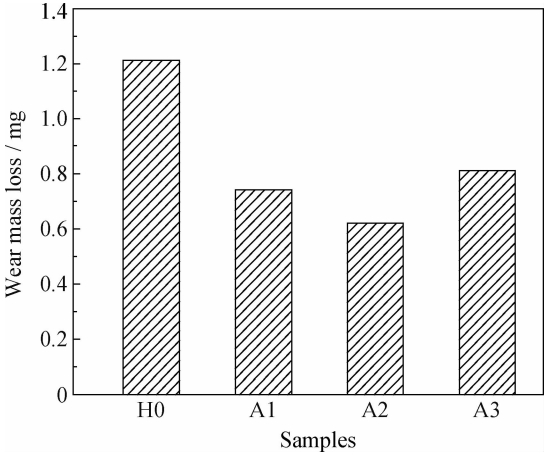


图 6 涂层磨损失重
Fig. 6 Wear mass loss of the coatings

3 结 论

- (1) 以 Fe901-TiO₂-B₄C-C-Al 为反应体系,在 45 钢表面激光熔覆制备了 TiC-TiB₂ 增强复合涂层,涂层与基体间为冶金结合,无气孔、裂纹等缺陷。
- (2) 涂层为典型的激光熔覆组织,其物相由 α-Fe、TiC、TiB₂ 和 (Fe,Cr)₇C₃ 等组成,细小的 TiC、TiB₂ 弥散分布在基体上,起到细化组织和沉淀强化的作用。(TiO₂+B₄C+C+Al)混合粉末添加越多,组织越细小。
- (3) TiC-TiB₂ 增强复合涂层的平均硬度在 720~760 HV_{0.2},比不含 TiC-TiB₂ 的涂层提高了 30%左右,耐磨性则可提高约 1 倍。(TiO₂+B₄C+C+Al)混合粉末添加量为 50%时耐磨性最好。

参考文献

[1] 刘宗德,董世运,白树林. 颗粒增强金属基复合材料涂层的制备及其特性与应用 [J]. 复合材料学报, 2013, 30(1): 1-13.

[2] 戎磊,黄坚,李铸国,等. 激光熔覆 WC 颗粒增强 Ni 基合金涂层的组织与性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(6): 40-44, 50.

[3] Wang X H, Pan X N, Du B S, et al. Production of in situ TiB₂+TiC/Fe composite coating from precursor containing B₄C-TiO₂-Al powders by laser cladding [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(6): 1689

-93.

[4] Wang Z T, Zhou X H, Zhao G G. Microstructure and formation mechanism of in-situ TiC-TiB₂/Fe composite coating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2008, 18(4): 831-835.

[5] 文向东, 陈志勇, 朱卫华, 等. 激光原位熔覆制备 TiC/TiB 硬质陶瓷复合涂层 [J]. 激光与红外, 2013, 43(4): 371-375.

[6] 杜宝帅, 邹增大, 王新洪, 等. 激光熔覆原位自生 TiB₂-TiC/FeCrSiB 复合涂层研究 [J]. 应用激光, 2007, 27(4): 269-272.

[7] 刘军, 卢胜勇, 李芳芳. 氩弧熔敷原位合成 TiC 颗粒增强金属基复合材料涂层组织及耐磨性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(5): 45-48.

[8] 陈瑶, 王华明. MC 碳化物非平衡凝固液/固界面结构及生长机制 [J]. 金属学报, 2003, 39(3): 254-258.

[9] 金云学, 李庆芬. 钛合金中 TiC 晶体的配位多面体生长基

元与生长习性 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(6): 1249-54.

[10] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.

[11] Wang X H, Zhang M, Du B S. Fabrication in situ TiB₂-TiC-Al₂O₃ multiple ceramic particles reinforced Fe-Based composite coatings by gas tungsten arc welding [J]. Tribology Letters, 2011, 41(1): 171-176.

[12] 贺定勇, 傅斌友, 蒋建敏, 等. 含 WC 陶瓷相电弧喷涂层耐磨粒磨损性能的研究 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27(2): 116-120.

作者地址: 贵州省贵阳市花溪区 550025
贵州大学材料与冶金学院
Tel: (0851) 3827 683
E-mail: zhoufang_1974@sina.com

• 学术动态 •

2013 世界再制造峰会圆满召开

2013 年 12 月 2~4 日,以“产学研携手筑梦再制造”为主题的 2013 世界再制造峰会在上海成功召开。峰会由再制造技术重点实验室主办,徐滨士院士担任峰会主席,约 200 名学者出席,其中来自德国、英国、美国、芬兰及瑞典的外宾约 80 人。

国家发展改革委资源节约和环境保护司领导、工业和信息化部节能与综合利用司领导出席峰会并发表了重要讲话。峰会邀请了众多国内外再制造领域知名专家,如德国拜罗伊特大学欧洲再制造中心主任 Rolf Steinhilper 教授、美国罗彻斯特理工学院再制造与资源回收中心 Nabil Nasr 博士、国际汽车零部件再制造协会主席 Joe Kripli 先生,以及卡特彼勒亚洲有限公司(新加坡)经理 Daniel Walerius 先生、德国 Bucker Unternehmens 集团执行官 Clemens Ortgies 先生、康明斯公司总经理 Shawn K. Zwicker 先生等世界知名企业家。与会代表畅谈了近年来在再制造领域取得的最新研究成果,深入探讨了再制造在中国面临的机遇与挑战,并就促进再制造产业发展的相关话题进行了讲座,通过交流互动引起诸多启迪和思考,为加快我国再制造产业发展积累了经验。峰会同期举行了再制造国际展,来自国内外约 50 家再制造企业展示了最新的再制造产品。

继 2011、2012 年再制造国际论坛成功举办之后,此次峰会是国际最高学术水平的再制造国际会议。峰会的召开在加快再制造产业在中国的发展、推动中国再制造产业与国际再制造产业的接轨等方面有着重要意义。今后,峰会的举办将实现机制化,由中国、德国、美国三方担任联合主席,轮流在美洲、欧洲和亚洲举办,其目的是凝聚国际再制造科研院所和企业代表交流再制造最新发展,研讨再制造在中国面临的机遇和挑战。

(郭伟玲 供稿)