

文章编号: 1004 - 0609(2004)08 - 1335 - 05

## 等离子熔覆原位合成 TiC 陶瓷颗粒增强 复合涂层的组织与性能<sup>①</sup>

吴玉萍<sup>1, 2</sup>, 林萍华<sup>1</sup>, 王泽华<sup>1</sup>

(1. 河海大学 材料科学与工程系, 南京 210098; 2. 东南大学 材料科学与工程系, 南京 210096)

**摘要:** 利用等离子熔覆技术, 在廉价的碳钢表面原位合成了 TiC/Ni 基复合材料涂层。借助金相显微镜、扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计对复合涂层的组织、结构、性能进行了测试。结果表明: 当 Ti+ C 含量为 10% ~ 20% 时, 熔覆层成形良好, 与基体呈冶金结合, 无裂纹、气孔等缺陷; 熔覆层的组织为  $\gamma$ -Ni 枝晶、 $M_{23}C_6$ 、CrB 及原位合成的 TiC 陶瓷颗粒, TiC 大部分呈球状, 少量呈方块状, 尺寸为 1~ 2  $\mu$ m, 靠近熔覆层底部的 TiC 颗粒比近表层的为小, 均弥散分布于熔覆层中; 熔覆层显微硬度达  $HV_{0.1}1000$ , 是碳钢基体的 4 倍。

**关键词:** 等离子熔覆; 原位合成; 组织; 复合涂层; TiC 颗粒

中图分类号: TG 142

文献标识码: A

## Microstructure and properties of in-situ synthesis of TiC particle reinforced composite coating by plasma cladding

WU Yurping<sup>1, 2</sup>, LIN Ping-hua<sup>1</sup>, WANG Zer-hua<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering,  
Hohai University, Nanjing 210098, China;  
2. Department of Materials Science and Engineering,  
Southeast University, Nanjing 210096, China)

**Abstract:** Plasma cladding technology was used for in-situ synthesis of TiC/Ni composite coating. The microstructure and properties of the coating were investigated by optical microscope, scanning electron microscope, X-Ray diffractometer, transmission electron microscope and microhardness tester. The results show that excellent bonding between the coating and the carbon steel substrate is ensured by the strong metallurgical interface, and the coating is uniform, continuous and almost defect-free when [Ti+ C] is varied from 10% to 20% after ball milling. The microstructure of the plasma-clad coating is mainly composed of  $\gamma$ -Ni dendrite,  $M_{23}C_6$ , CrB and TiC ceramic particle which is synthesized in-situ. Most of TiC particles are spherical and a small fraction are blocky. TiC particle size is 1~ 2  $\mu$ m. The particles at the bottom are smaller than those near the top of the coating, and dispersively distributed in the clad coating. The maximum hardness of the coating is  $HV_{0.1}1000$ , and 4 times of the microhardness of the steel substrate.

**Key words:** plasma cladding; in-situ synthesis; microstructure; composite coating; TiC particle

由于熔覆涂层技术能使金属的强韧性与陶瓷材  
料的高硬度、高耐磨性、高化学稳定性结合起来形

成复合材料, 使廉价的金属获得耐磨、耐蚀、耐高  
温等特殊性能, 尤其适合于在恶劣工况下工作的关

① 基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK2004117)

收稿日期: 2003 - 11 - 12; 修订日期: 2004 - 02 - 20

作者简介: 吴玉萍(1964 -), 教授, 博士研究生。

通讯作者: 吴玉萍, 教授; 电话: 025 - 83786226; E-mail: lmliu123@163.com

键部件的修复与硬化,有很好的应用前景。目前,已被广泛研究的熔覆技术有:激光熔覆<sup>[1, 2]</sup>、电子束熔覆及等离子熔覆<sup>[3~5]</sup>,其中激光熔覆技术研究最为活跃<sup>[6]</sup>。无论对于哪一种熔覆技术,如果陶瓷添加方式不当,陶瓷颗粒与基体的界面都会存在一些问题,如陶瓷相与基体润湿不良,存在界面反应,形成脆性相等<sup>[7, 8]</sup>,使得陶瓷与基体界面成为裂纹的发源地,影响复合涂层的整体性能。而陶瓷相原位合成法制备的金属基复合涂层,由于具有增强相热力学稳定、尺寸细小、分布均匀、界面洁净、与基体结合良好等特点,成为解决界面问题的有效方法<sup>[9, 10]</sup>。本文作者采用等离子熔覆技术,原位合成了TiC陶瓷颗粒增强复合涂层,并对涂层的组织、性能进行了分析。

## 1 实验

### 1.1 涂层成分及配比

实验用材料为Q235碳钢,试样尺寸为50 mm × 30 mm × 20 mm,表面除油去锈。预涂层粉末由Ni60B粉、钛粉、石墨粉组成。考虑到石墨粉与Ni60B粉中铬元素的化学作用,取 $x(\text{Ti}):x(\text{C})=1:1.2$ ,即 $w(\text{Ti}):w(\text{C})=47.90:14.4$ ,两种粉末的纯度均为99.8%,钛粉的平均粒度为8 μm,石墨粉的平均粒度为5 μm。用滚筒式球磨机在氩气保护下混制5 h(混合后的粉末记作[Ti+ C]),然后分别以5%、10%、15%、20%、25%、30%的配比与Ni60B均匀混合。Ni60B的组成为:Cr 16%~20%,B 3.8%~4.5%,C 1.0%~1.1%,Fe<5%,Ni余量;平均粒度为45~106 μm。用自制粘结剂将上述混合粉末调成糊状,涂覆于Q235试样表面,涂层厚度约为1.5 mm,于150 °C烘干。

### 1.2 实验方法

用自制弧光等离子体设备单道扫描,以免各道之间产生热影响,单道扫描宽度为7 mm,工作电流160 A,工作电压18 V,用氩气作为保护及电离气体,保护气体流量为1 m<sup>3</sup>/h,电离气体流量为0.8 m<sup>3</sup>/h,喷嘴离工件距离为3 mm,扫描速度为250 mm/min。

沿等离子体扫描的垂直方向截取金相试样,制成金相样品,分别在XJL-02A金相显微镜及JCSA-733型电子探针上进行组织观察。从熔覆层顶部线切割出厚度为0.5 mm的薄片,然后机械减薄至0.1 mm,再由GL-69D离子减薄仪减薄制成TEM样

品,用H8010型透射电镜对熔覆层中陶瓷相的形貌和结构进行分析。采用D/max-rB型X射线衍射仪对熔覆层的相结构进行测试,衍射条件为:CuKα衍射,电压40 kV,电流150 mA,扫描速度4(°)/min。用HX-1000型显微硬度计测量熔覆层的显微硬度,载荷为1 N,加载时间为5 s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TiC的原位合成

等离子体原位合成TiC的多少与预涂层中的成分配比关系密切。当[Ti+ C]<5%时,几乎看不出有TiC颗粒存在(见图1)。TiC在镍基熔体中的固溶度很大<sup>[11]</sup>,而在等离子体作用下,熔覆层熔凝速度很快,进一步增加了TiC在镍基熔体中的固溶度。因此,TiC几乎完全固溶,不能以TiC颗粒的形式析出;当[Ti+ C]=25%时,出现飞溅现象,涂层成形性变差;当[Ti+ C]≥30%时,无法形成涂层,这是由于Ti+ C→TiC的反应为剧烈的放热反应,涂层由于飞溅严重而难以形成。当[Ti+ C]为10%~20%时,TiC可以原位合成,且随着[Ti+ C]的增加,TiC的形成量亦增加。

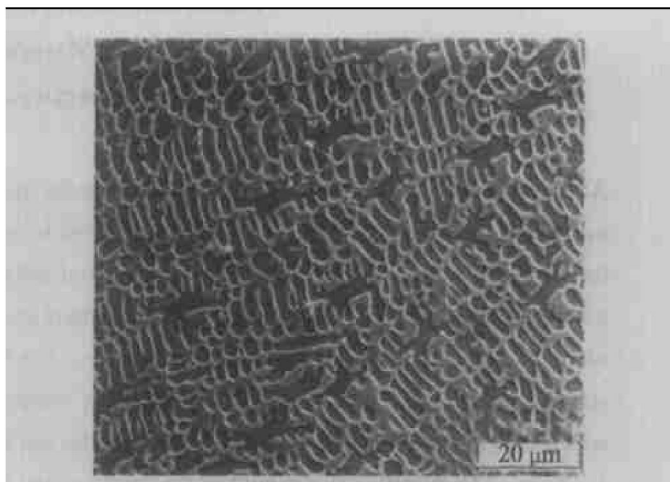


图1 [Ti+ C]=5%时熔覆层组织

Fig. 1 Microstructure of plasma clad coating([Ti+ C]=5%)

为了增加TiC的原位合成能力,钛粉与石墨粉预先经过了球磨。球磨过程中,颗粒不断细化和均匀化,从而增加了钛粉和石墨之间的接触面积,减小了两者在熔体中的扩散距离,使石墨与钛优先反应。同时,由于球磨过程中,钛粉与石墨粉颗粒的变形与断裂作用<sup>[12]</sup>,提高了元素的反应活性,促进反应的充分进行<sup>[13]</sup>,这都会增加等离子熔覆过程中TiC的原位合成能力。

## 2.2 熔覆层的相组成

图 2 所示为  $[Ti+ C] = 20\%$  的熔覆层的 X 射线衍射谱。谱线中除了出现  $\gamma$ -Ni(Cr)、TiC 的衍射峰外, 还有其他小峰。由于可能存在的物相的晶格常数相近, 同时, 等离子熔覆是一个快速熔化、快速结晶过程, 使各物相的固溶极限扩大, 产生晶格畸变, 晶格常数往往偏离平衡状态下的晶格常数, 使物相辨别困难。通过仔细分析比较并参考 PDF 卡, 确定熔覆层中的物相为  $\gamma$ -Ni、TiC、CrB、 $M_{23}C_6$ , 未发现钛和石墨的衍射峰, 说明熔覆层中已原位合成了 TiC 陶瓷颗粒。

## 2.3 熔覆层微观形貌

图 3 所示为  $[Ti+ C] = 20\%$  时, 等离子体原位合成 TiC 陶瓷颗粒增强复合涂层的形貌。整个熔覆层呈双凸透镜状, 层内未见裂纹、气孔等缺陷, 如图 3(a) 所示。在界面处, 基体晶界向结合带延伸, 说明熔覆层与基体呈良好的冶金结合。在本实验条件下, 由于等离子弧吹力、电磁搅拌、气体动力的共同作用, 熔体对流强烈, 未出现像激光熔覆层那样的白亮层<sup>[14]</sup>, 而是直接形成由胞状共晶组成的

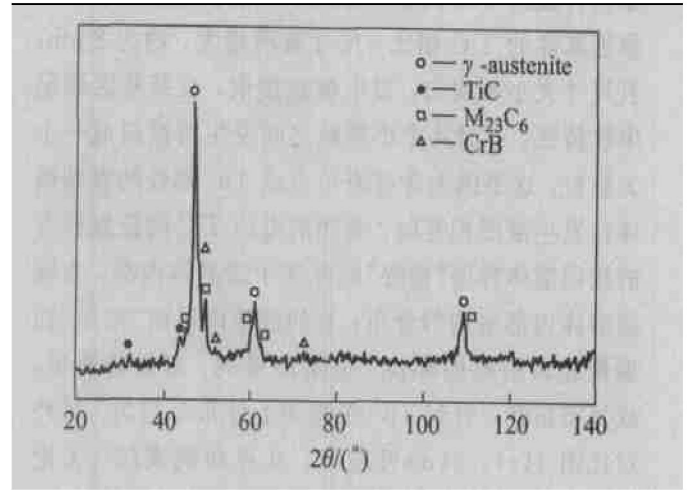


图 2 熔覆层 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD spectrum of cladded coating

结合带。结合带与热影响区的晶粒相互连接长大, 结合区两侧的显微组织相互延伸, 呈冶金结合。熔覆层组织主要由  $\gamma$ -Ni 奥氏体枝晶、枝晶间共晶(  $\gamma$ -Ni 奥氏体、 $M_{23}C_6$  和 CrB 等) 及原位合成的 TiC 颗粒(球状、方块状) 组成。靠近基体的熔覆层中, 原位合成的 TiC 陶瓷呈颗粒状, 尺寸约为  $1 \mu m$ , 弥散分布于枝晶上或枝晶之间; 靠近表层的熔覆层中,

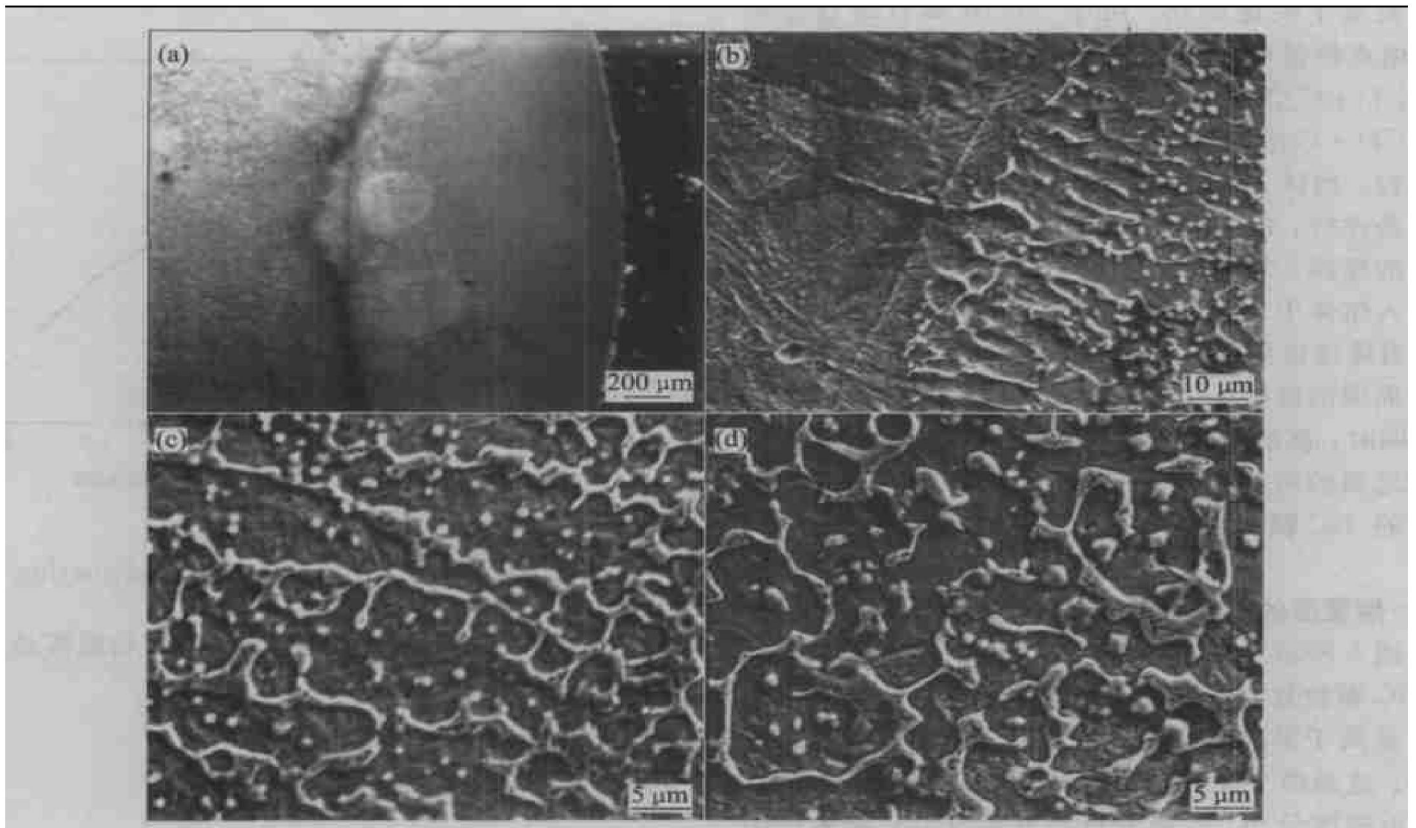


图 3  $[Ti+ C]$  为 25% 时的熔覆层组织

Fig. 3 Microstructures of plasma cladded coating ( $[Ti+ C] = 25\%$ )

(a) —Whole cladding coating; (b) —Interface at coating and substrate;  
(c) —Near bottom of coating; (d) —Near top of coating

原位合成的 TiC 陶瓷呈颗粒状, 极少数呈块状, 与靠近基体的 TiC 相比, 尺寸有所增大, 约为 2 μm, 且尺寸大小不均匀, 发生微观偏聚, 在某些区域呈串状特征, 有时几个小颗粒之间发生桥接组成一个大颗粒。这是因为含有原位合成 TiC 陶瓷的镍基熔体在发生液固相变时, 凝固前沿的 TiC 陶瓷颗粒有的被固溶体界面“捕捉”而存在于镍晶体内部, 在镍固溶体内部呈均匀分布; 有的被液固界面“推斥”而偏聚在最后凝固部位, 呈定向排列, 或呈花瓣形, 或呈搭桥状, 引起 TiC 在微观上分布不均匀。另外对比图 3(c)、3(d) 可看出, 从界面到表层, 无论 TiC 尺寸还是 TiC 的含量, 都有所增加, 说明 TiC 具有呈梯度分布的趋势, 这是因为陶瓷相与涂层合金的密度不同以及熔池中的流体流动引起 TiC 上浮而产生的<sup>[15]</sup>。

颗粒相的透射电镜形貌及其在[211]方向的电子衍射花样如图 4 所示。分析表明, 颗粒相为面心立方结构, 晶格常数为 0.438 nm, 进一步证实这些颗粒相就是 TiC 陶瓷, 且 TiC 与基体界面干净, 未发现明显的界面反应产物。

当等离子弧与预涂层作用时, 预涂层吸收大量的热而发生快速熔化, 由于 Ni60B 属自熔合金粉末, 熔点较低(1 027 °C), 首先被加热到熔化状态, 使得 [Ti+ C] 沉浸在镍基合金的熔体中。由于球磨后的 [Ti+ C] 混合粉末更有利于反应  $Ti + C \rightarrow TiC$  的进行, 当钛、碳在熔体中的质量分数达到反应的浓度条件时, 即通过原位反应合成 TiC。由于等离子弧的搅拌、气体动力及重力的作用, 部分钛或碳被卷入熔体中, [Ti+ C] 集团的理想配比会发生变化。当碳或钛供给不足时, 生成的 TiC 颗粒不断分散到周围的镍熔体中, 由于 TiC 与镍熔体的润湿性好, 同时, 高能等离子作用的时间短, 阻碍了 TiC 颗粒之间的聚集长大, 因此熔覆层中获得细小弥散分布的 TiC 颗粒。

#### 2.4 熔覆层的显微硬度

图 5 所示为 [Ti+ C] = 20% 时, 等离子原位合成 TiC 颗粒复合涂层的显微硬度曲线。熔覆层的硬度明显高于基体, 除表层外, 由表及里, 硬度逐渐减小。这是由于 TiC 原位合成后, 在镍基熔体中上浮, 近梯度分布, 导致硬度的梯度变化; 而表层由于等离子辐照时间长, 钛、石墨或 TiC 的烧蚀严重, 硬度有所下降。熔覆层的最高硬度约为 HV<sub>0.1</sub> 1000, 是碳钢基体的 4 倍。熔覆层与基体的显微硬度过渡平稳, 不发生突变, 这对于保持熔覆层与基

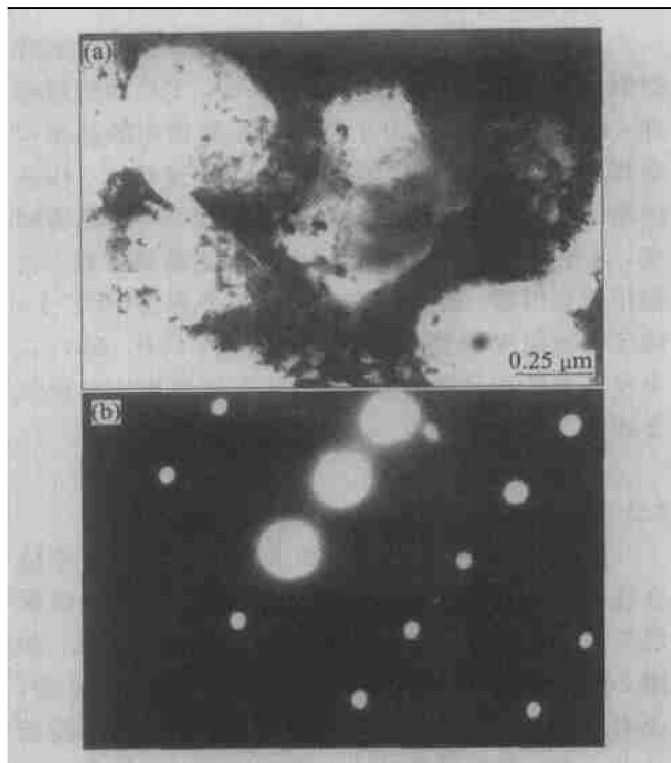


图 4 颗粒 TEM 形貌(a) 及电子衍射花样(b)  
**Fig. 4** TEM micrograph(a) and electron diffracton pattern(b) of TiC particles

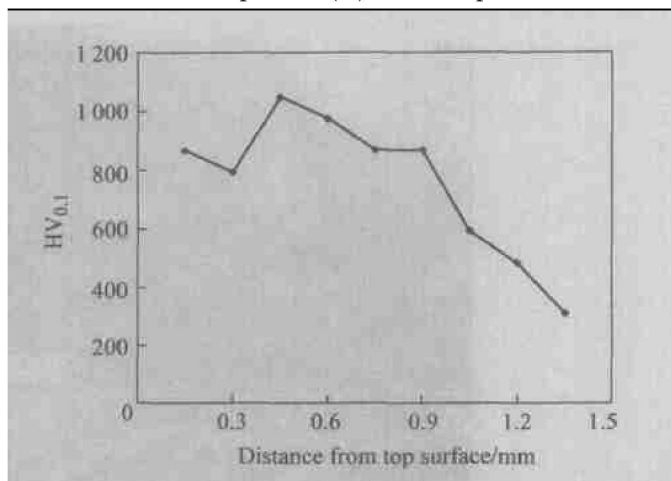


图 5 熔覆层显微硬度曲线  
**Fig. 5** Microhardness of clad coating

体的结合强度及避免熔覆层产生裂纹和脱落是非常重要的。

### 3 结论

- 1) 采用优化的等离子体熔覆工艺参数, 在廉价的金属材料表面成功地原位合成了 TiC 增强复合材料涂层。TiC 颗粒大部分呈球状, 少量呈方块状, 其尺寸为 1~ 2 μm。
- 2) 当 [Ti+ C] = 10% ~ 20% 时, 熔覆层成形良好, 与基体呈冶金结合, 无裂纹、气孔等缺陷。熔

覆层组织由  $\gamma$ -Ni 奥氏体枝晶、 $M_{23}C_6$ 、CrB 及颗粒状 TiC 组成。

3) 涂层硬度可达  $HV_{0.1}1000$ , 是碳钢基体的 4 倍。除最表层外, 由表及里, 显微硬度呈梯度分布, 保证涂层不会产生裂纹和脱落。

## REFERENCES

- [1] Cadenas M, Vijande R, Montes H J, et al. Wear behaviour of laser cladding and sprayed WC-Co coatings[J]. *Wear*, 1997, 212: 244 - 253.
- [2] 王存山, 夏元良, 李刚, 等. 宽带激光熔覆 Ni/WC 梯度复合涂层组织与性能[J]. *应用激光*, 2001, 21(3): 151 - 153.  
WANG Cun-shan, XIA Yuan-liang, LI Gang, et al. Microstructure and properties of Ni/WC gradient composite coating produced by broad beam laser cladding[J]. *Applied Laser*, 2001, 21(3): 151 - 153.
- [3] Yan M, Zhu W Z. Surface remelting of Ni-Cr-B-Si cladding with a micro-beam plasma arc[J]. *Surface and Coating Technology*, 1997, 92: 157 - 163.
- [4] Zhao C, Tian F, Peng H R, et al. Non-transferred arc plasma cladding of Stellite Ni60 alloy on steel[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 155: 80 - 84.
- [5] 吴玉萍. 压缩弧光等离子束熔覆层中晶相与非晶相[J]. *材料热处理学报*, 2002, 23(1): 11 - 14.  
WU Yu-ping. The crystal and amorphous phase in cladding layer by compressed arc plasma beam[J]. *Transactions of Material and Heat Treatment*, 2002, 23(1): 11 - 14.
- [6] Shepeleva L, Medres B, Kaplan W D, et al. Laser cladding of turbine blades[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 125: 45 - 48.
- [7] 吴玉萍. 等离子弧熔覆 Fe 基合金+TiC 涂层中的陶瓷相行为[J]. *焊接学报*, 2001, 22(6): 89 - 91.  
WU Yu-ping. The behavior and structure of TiC ceramic phase in Fe matrix alloy plasma-cladded layer[J]. *Transactions of The China Welding Institution*, 2001, 22(6): 89 - 91.
- [8] Pei Y T, Zuo T C. Gradient microstructure in laser clad TiC-reinforce Ni-alloy composite coating[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1998, A241(1 - 2): 259 - 263.
- [9] Lewis III D, Sing M, Fishman S. In situ composites[J]. *Advanced Materials and Processes*, 1995, 7: 29 - 31.
- [10] 张松, 张春华, 吴维史等. Ti6Al4V 表面激光熔覆原位自生 TiC 增强钛基复合材料及摩擦磨损性能[J]. *金属学报*, 2001, 37(3): 315 - 320.  
ZHANG Song, ZHANG Chun-hua, WU Wei-shi, et al. An in situ formed TiC particle reinforcement composite coating induced by laser melting on surface of alloy Ti6Al4V and its wearing performance[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(3): 315 - 320.
- [11] 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  
DONG Qi-zhi, ZHANG Xiao-yu, HU Jian-dong, et al. In-situ mechanism of TiC particles reinforced Ni matrix composite laser cladding layer[J]. *Applied Laser*, 2001, 21(4): 237 - 239
- [12] 马乃恒, 方小汉, 梁工英, 等. 激光熔覆原位合成 TiC<sub>p</sub>/Al 复合材料[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(6): 843 - 846.  
MA Nai-heng, FANG Xiao-han, LIANG Gong-ying, et al. In-situ synthesis of TiC/Al composite by using laser cladding[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(6): 843 - 846.
- [13] Hiraga H, Inoue T, Kamado S, et al. Fabrication of NiTi intermetallic compound coating made by laser plasma hybrid spraying of mechanically alloyed powders[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 139: 93 - 100.
- [14] Shangguang D, Ahuja S, Stefanescu D M. An analytical model for the interaction between particle and advancing solid/liquid interface[J]. *Metall Trans A*, 1992, 23A: 669 - 680.
- [15] 武晓雷, 陈光南. 激光形成原位 TiC 颗粒增强涂层的组织与性能[J]. *金属学报*, 1998, 34(12): 1284 - 1288.  
WU Xiao-lei, CHEN Guang-nan. Microstructural characteristics and wear properties of in situ formed TiC particle reinforced coating by laser cladding[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1998, 34(12): 1284 - 1288.

(编辑 何学锋)