

文章编号: 1004 - 0609(2003)01 - 0157 - 05

工艺参数对 SHS - 铸造钢基表面 TiC-Fe 梯度复合涂层结构的影响^①

严有为¹, 刘生发², 范晓明², 傅正义³, 魏伯康¹

(1. 华中科技大学 模具技术国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 武汉理工大学 材料科学与工程学院, 武汉 430070;
3. 武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘 要: 将自蔓延高温合成(SHS)技术与铸造工艺结合起来, 制备了铸造钢基表面 TiC-Fe 梯度复合材料, 研究了钢液的浇注温度、TiC-Fe 预制块的组成及其相对密实度等工艺参数对梯度复合涂层结构的影响。结果表明: 在保证预制块能被浇注的钢液直接点燃的条件下, 适当提高钢液的浇注温度、降低预制块的密实度均有利于梯度复合涂层的形成; 而且在预制块中掺入适量的低熔点金属稀释剂不仅可降低合成 TiC 颗粒的尺寸, 而且也有利于梯度复合涂层的形成。梯度复合涂层的形成与钢液向预制块中的渗透、预制块中 Fe 和低熔点稀释剂的熔化以及合成的 TiC 颗粒向钢液中的扩散等作用有关。

关键词: 铸造; 自蔓延高温合成; TiC-Fe 涂层; 梯度复合; 工艺参数

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

为了提高零件的耐磨、耐热、耐腐蚀等性能, 在零件的表面或特殊部位获得特殊性能涂层是一种经济、有效的措施之一。目前, 制备表面涂层的主要工艺有热喷涂^[1]、激光熔覆^[2]和铸渗^[3]等。相对来说, 铸渗工艺能在零件的铸造成形过程中, 一次获得所需的特殊性能层, 具有节能、节材、工艺简便等优点。但是, 由于被涂覆的硬质颗粒(如常用的 WC、B₄C 等)与浇注的合金液润湿性较差, 用铸渗法获得的涂层往往存在厚度较浅、铸造缺陷较多等问题^[4]。另外, 由于涂层与基体在物理和力学性能上存在较大的差异, 当零件承受循环载荷和热应力时, 裂纹往往在涂层与基体的界面结合处萌生和发展, 从而导致涂层的碎裂和剥落。因此, 获得一个结构和性能均能由表及里呈梯度变化的复合涂层, 无疑会缓和甚至消除涂层与基体之间的界面应力, 使两者具有更高的界面结合强度^[5, 6]。

本文作者将自蔓延高温合成(SHS)技术和铸造工艺结合起来, 在铸造过程中, 利用钢液浇注的高温直接点燃置于铸型特定部位的 TiC-Fe 预制块, 以同步合成铸造钢基表面 TiC-Fe 金属陶瓷梯度复

合材料, 并着重研究工艺参数对梯度复合涂层形成的影响。

1 实验

制备预制块的原料粉末包括 Ti 粉(99.0%, < 57 μm)、C 粉(< 1 μm)和 Fe 粉(98.5%, < 20 μm)。初步的研究表明, 当 TiC-Fe 预制块中 Fe 的含量大于 50%(质量分数, %, 下同)时, 浇注温度高于 1 600 °C 的钢液也难以点燃该预制块, 即不能合成所需的 TiC-Fe 金属陶瓷涂层。因此, 本文作者以 TiC-30%Fe 为预制块的基本成分, 研究钢液的浇注温度、预制块的相对密实度对涂层结构的影响; 在此基础上, 在预制块中掺入 5% 的某一低熔点金属稀释剂, 研究稀释剂对梯度复合涂层形成的影响。

将原料粉末在混料机上干混 12 h 后, 在钢模中冷压成相对密实度为 30%~70% 的预制块(尺寸 d40 mm × 10 mm)。为了有利于预制块反应时气体的排放, 在树脂砂型腔(尺寸 d40 mm × 80 mm)的底部铺设一层厚度约为 5 mm 的石英砂(平均粒度

① 基金项目: 华中科技大学“人才引进”基金(001A66)和材料复合新技术国家重点实验室开放基金(9908)

收稿日期: 2002-04-08; 修订日期: 2002-06-23 作者简介: 严有为(1965-), 男, 副教授, 博士

通讯联系人: 严有为, 副教授, 博士, E-mail: wutpds@public.wh.hb.cn

175 μm)。然后, 将经过 150 °C、0.5 h 脱水处理的预制块置于石英砂层的上面。在中频感应电炉中熔炼 45# 钢, 当其温度升至 1 550 °C 以上时, 浇注铸型。为了保证钢液的平稳充填和铸件的补缩, 设计了合适的浇注系统和补缩冒口。当铸件凝固后, 将其沿纵向进行线切割, 获得微观分析用试样。采用 D/MAX IIIB 型 X 射线衍射仪分析涂层的相组成, 用光学显微镜和 JSM - 35CF 型扫描电镜分析不同工艺条件下获得的表面复合材料的界面结构。

2 结果与讨论

2.1 钢液浇注温度的影响

对于相对密度为 50% 的 TiC-30% Fe 预制块, 当钢液的浇注温度为 1 550 °C 时, 合成的涂层结构及其物相分析的结果分别如图 1 和图 2 所示。

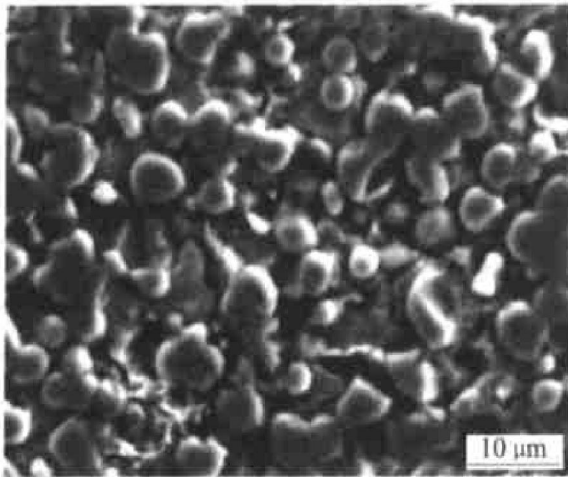


图 1 合成的金属陶瓷涂层的结构

Fig. 1 Microstructure of coating (SEM)

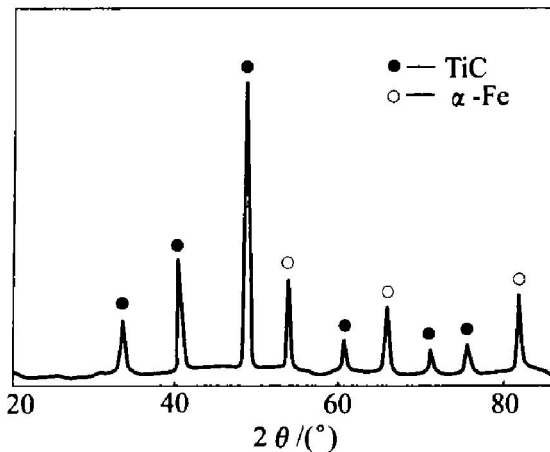


图 2 涂层的 X 射线衍射物相分析结果

Fig. 2 XRD pattern of synthesized coating

由图 1 可见, 合成的涂层由 TiC 和 Fe 两相组成, TiC 呈近球状均匀分布, 而 Fe 则作为粘结相将

TiC 颗粒粘结起来, 形成典型的 TiC-Fe 金属陶瓷结构。由此说明, 当浇注温度 $\geq 1 550$ °C 时, 预制块能被钢液直接点燃而形成 TiC-Fe 金属陶瓷涂层。但是, 钢液的浇注温度对涂层与基体的界面结构有明显的影响, 如图 3 所示(图中左边为合成的涂层, 右边为钢的基体)。在较低的浇注温度下(如 1 550 °C), 涂层与基体的界面是平直的(见图 3(a)); 而在较高的浇注温度下(如 1 650 °C), 涂层与基体之间存在一个过渡区, 在该过渡区中亦存在较多的 TiC 粒子(见图 3(b))。研究表明^[7, 8], TiC-30% Fe 系发生 SHS 反应的点火温度(T_{ig})和燃烧温度(T_c)分别为 1 100 °C 和 1 967 °C。由于钢液的浇注温度($\geq 1 550$ °C)高于预制块发生 SHS 反应的点火温度, 因此钢液浇到铸型中后, 能直接引燃预制块的 SHS 反应, 合成所需的 TiC-Fe 金属陶瓷涂层。在预制块发生 SHS 反应的过程中, 其燃烧温度(1 967 °C)高于其中 Fe 粉的熔点(1 529 °C), 从而导致 Fe 粉的熔化^[7, 8]。预制块中液态 Fe 的存在, 一方面可对涂层中的孔隙进行充填和补焊, 有利于致密涂层的获得; 另一方面相对减轻了对合成 TiC 颗粒的束缚, 有利于 TiC 颗粒向钢基体中的扩散。当钢液的浇注温度较低时, 预制块中熔化的液态 Fe 和浇注到铸型中的钢液均在较短的时间内凝固, 上述 TiC 颗粒的扩散作用很小, 故合成的涂层与基体的界面较平整, 如图 3(a) 所示。但在较高的浇注温度下, 铸型中的钢液以及预制块中熔化的 Fe 能以液态保持相对较长的时间, 这均有利于合成的 TiC 颗粒向钢液中的扩散迁移; 加之在钢液的对流作用下, 预制块靠近钢液的表层会发生溃散, 从而导致其中的 TiC 颗粒卷入到钢液中。因此, 在最终获得的表面复合材料中, 在与涂层结合的钢基体中存在一个弥散有大量 TiC 颗粒的过渡层, 如图 3(b) 所示。进一步的分析发现, 在较低的浇注温度(1 550 °C)下, 合成的涂层厚度基本与原预制块的厚度相当, 而在高的浇注温度(1 650 °C)下, 涂层的厚度要比原预制块的厚度小 2 mm 左右, 且钢基体中 TiC 颗粒的弥散层高达 10~ 15 mm。这进一步说明浇注的高温钢液可能导致了预制块的表层溃散。因此, 为了获得具有梯度界面结构的表面复合材料, 应选择合适的浇注温度并保证钢液对铸型的平稳充填。

2.2 预制块密实度的影响

在钢液的浇注温度为 1 600 °C 的条件下, 当 TiC-30% Fe 预制块的相对密度分别为 30% 和 70% 时, 所得表面复合材料的界面结构如图 4 所示。当

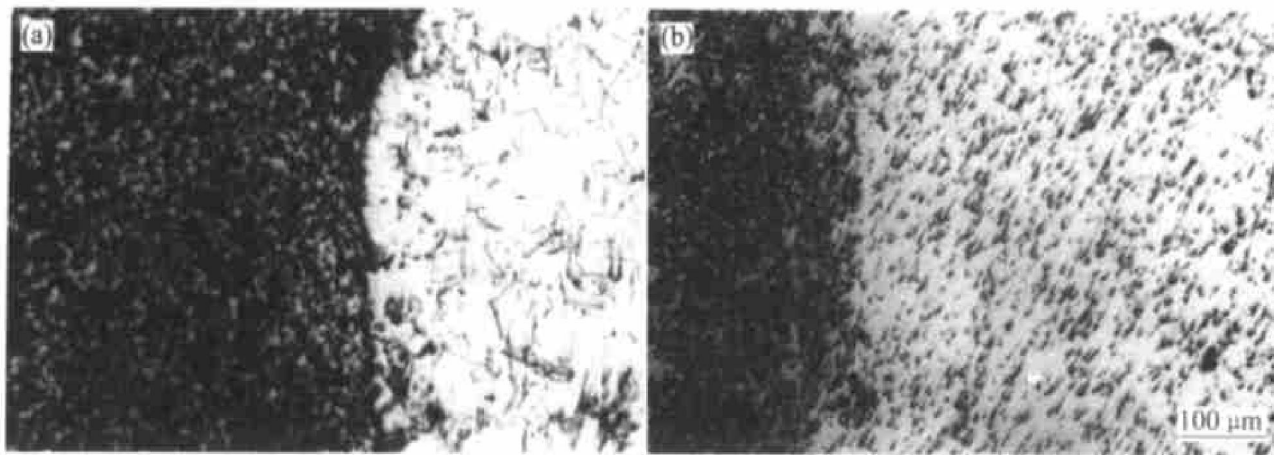


图 3 钢液的浇注温度对表面复合材料界面结构的影响

Fig. 3 Effect of pouring temperature of liquid steel on interfacial structure between synthesized coating and steel substrate

(a) —1 550 °C; (b) —1 650 °C (not etched specimens)

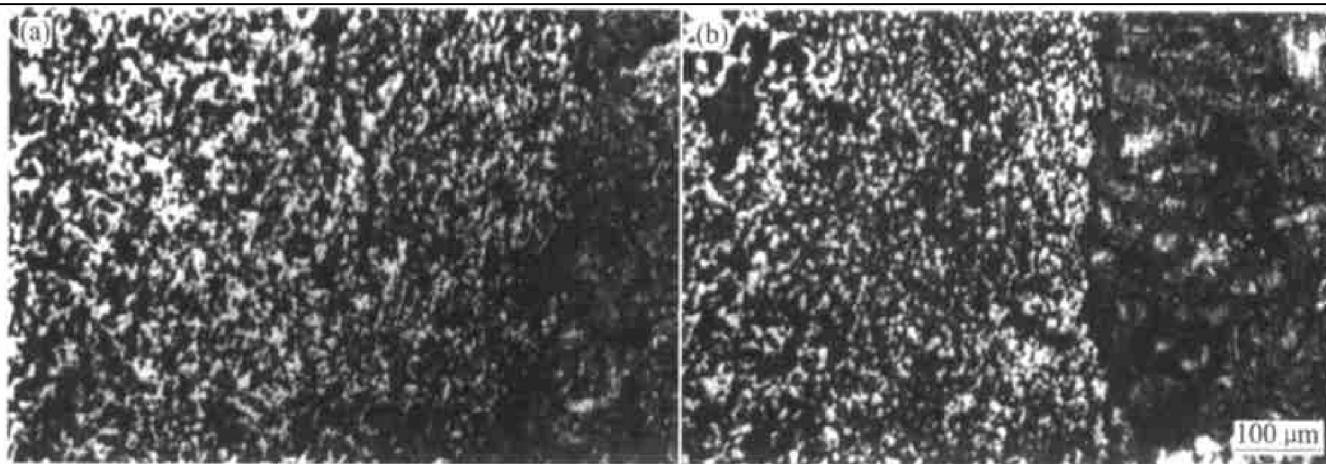


图 4 预制块的密实度对表面复合材料界面结构的影响

Fig. 4 Effect of relative green density of preform on interfacial structure between synthesized coating and substrate

(a) —30%; (b) —70% (etched specimens)

预制块的密实度为 30% 时, 浇注的钢液在静压头的作用下可向预制块中的孔隙中渗透^[9], 然后在钢液的高温作用下, 引燃预制块的 SHS 反应而合成金属陶瓷涂层。钢液向预制块中的渗透相对增加了预制块中的含 Fe 量, 从而使预制块在发生燃烧合成反应过程中, C、Ti 原子的扩散距离和阻力增大, 最终导致合成的 TiC 颗粒尺寸降低^[10, 11]。但是, 钢液向预制块中的渗透作用由强至弱, 故在合成的涂层中, 沿着至基体的方向(即图 4 中从左至右), TiC 颗粒的数量和尺寸均呈梯度递减, 直至与钢基体实现较好的梯度复合, 如图 4(a) 所示。当预制块的密实度较大(70%) 时, 一方面预制块中存在较少的孔隙, 使钢液向预制块中的渗透作用减弱。另一方面, 较密实的预制块具有相对高的导热系数, 且发生 SHS 反应需要较长的点火时间^[12, 13], 前者相对增加了浇注钢液的冷却速度, 后者导致点燃预制

块的钢液具有较低的温度, 从而使低温钢液向预制块中的渗透作用及合成的 TiC 颗粒向钢液中的扩散作用进一步受到限制。因此, 在合成的涂层中, TiC 颗粒的数量和尺寸在厚度方向上没有明显的变化, 且与钢基体的结合界面较为平整, 如图 4(b) 所示。由此可见, 在保证预制块在搬运、放置过程中不易溃散且能被浇注的钢液引燃的条件下, 采用较低密实度的预制块有利于获得梯度复合结构的表面复合材料。

2.3 预制块中低熔点金属稀释剂的影响

为了获得表面梯度复合材料, 研究了 TiC-30% Fe 预制块中掺加低熔点金属稀释剂对梯度复合涂层形成的影响(浇注温度 1 600 °C, 预制块相对密实度 50%), 其结果如图 5 所示。当预制块中没有掺加稀释剂时, 合成的涂层中 TiC 颗粒的尺寸

较大，且涂层与基体的结合界面较为平整，如图 5 (a) 所示。当预制块中掺加 5% 的低熔点金属稀释剂时，这些金属稀释剂吸收预制块反应时放出的热量，使预制块的燃烧温度降低。研究表明^[13]，在 SHS 过程中，反应体系的燃烧温度越低，其合成产物的晶粒尺寸越小。因此，图 5(b) 所示合成的涂层中 TiC 颗粒的尺寸要明显小于图 5(a) 所示 TiC 颗粒的尺寸。另外，预制块发生 SHS 反应时放出的热量足以使这些低熔点金属稀释剂熔化，并在钢液热能的补充作用下，熔化后的低熔点金属能以液态保持较长的时间。这样，在靠近钢液的预制块表层中，合成的金属陶瓷可能在一定的时间内处于一种熔融状态，并与邻近的钢液形成一个很大的 TiC 浓度梯度。结果，TiC 颗粒向钢液中扩散，同时钢液向涂层中融合迁移，形成一个 TiC 颗粒的数量和尺寸均呈梯度分布的界面结合层，如图 5(b) 所示。因此，在预制块中掺加低熔点的金属稀释剂，不仅可降低涂层中 TiC 颗粒的尺寸，而且有利于梯度复合

界面的形成。

根据上面的研究结果，制备铸造钢基表面梯度复合材料的工艺条件可优选如下：钢液的浇注温度 1 600 ℃、预制块的组成为 TiC-30% Fe-5% 低熔点金属稀释剂、预制块的相对密实度 50%。图 6 所示为在该工艺条件下获得的表面复合材料距外表面不同部位处的显微结构。由于预制块在 SHS 过程中产生的气体能顺利地排放到预置其下的松散石英砂层中，且得到了高温钢液的浸渗和液态低熔点金属稀释剂的充填，因此，合成的涂层中未发现明显的气孔和夹杂，且由表及里 TiC 颗粒的数量和尺寸均呈梯度递减，表现出较明显的梯度复合的特征。这种梯度结构的表面复合材料既保留了钢基体良好的韧性，又兼有金属陶瓷高的耐磨性，且两者之间具有较高的界面结合强度。因此，这种材料适合制备在大冲击载荷和热循环应力条件下工作的耐磨零件，有关这方面的内容将另文介绍。

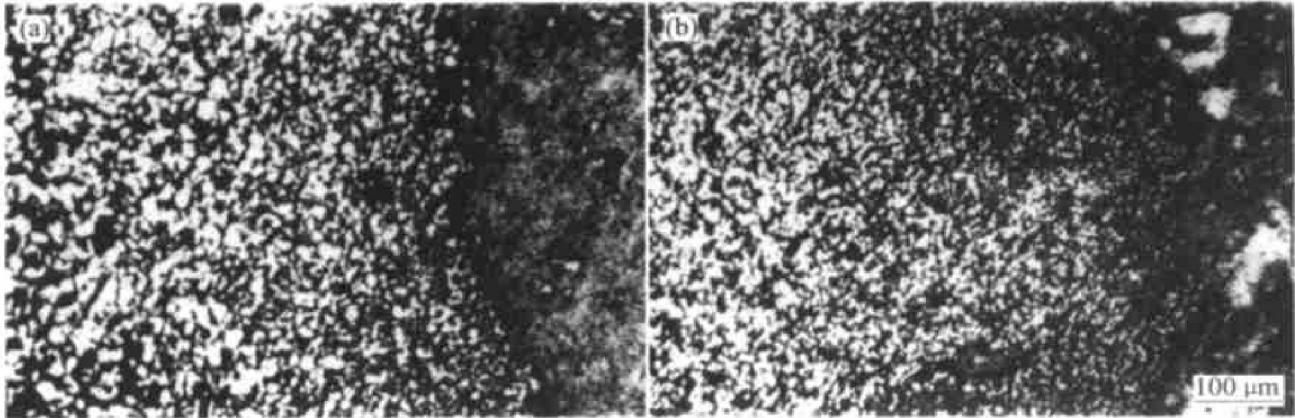


图 5 预制块中低熔点金属稀释剂对表面复合材料界面结构的影响

Fig. 5 Effect of adding amount of diluents in preform on interfacial structure of coating/substrate (a) —0; (b) —5% (etched specimens)

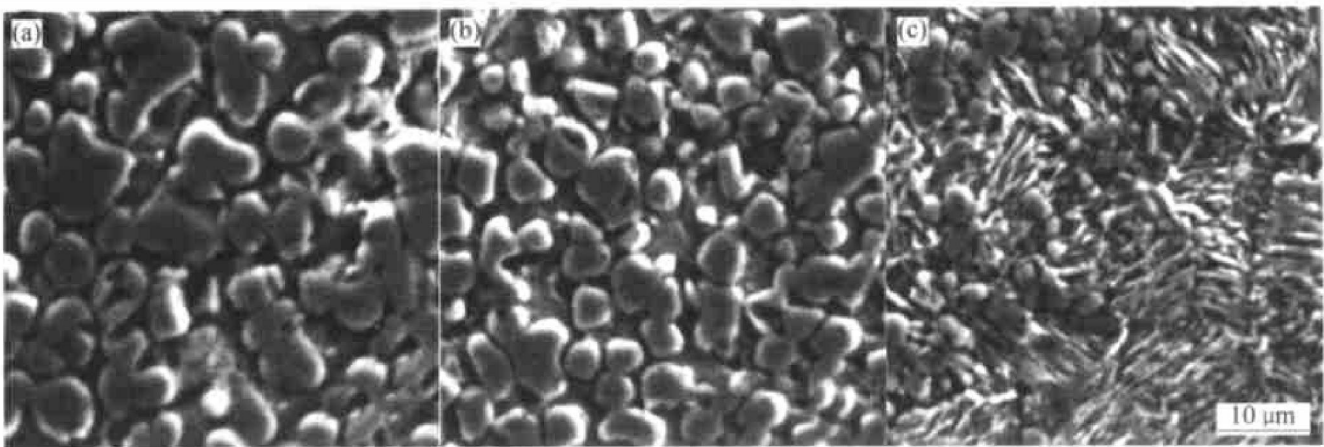


图 6 涂层不同部位处的显微结构(SEM)

Fig. 6 SEM photographs of synthesized coating at different distances from outside surface (a) —2 mm from outside surface; (b) —6 mm from outside surface; (c) —10 mm from outside surface

REFERENCES

- [1] Nerz J, Kushner B, Rotoloco A. Microstructural evaluation of WC-Co coatings [J]. *J Therm Spray Technol*, 1992, 1(2): 147 - 152.
- [2] Molian P A, Hualun L. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance [J]. *Wear*, 1989, 130(2): 337 - 352.
- [3] Davis L G, Magay J G. Cast-in-place hardfacing [J]. *Trans AFS*, 1981, 89: 385 - 402.
- [4] 张晓玲, 秦绪波, 孟庆华, 等. 无压渗透法制备铸造表面复合材料[J]. *复合材料学报*, 1999, 16(3): 57 - 61. ZHANG Xiao-ling, QING Xu-bo, MEN Qing-hua, et al. Casting of surface composite with a pressureless permeating method [J]. *Acta Composite Mater Sinica*, 1999, 16(3): 57 - 61.
- [5] XIONG Hua - ping, ZHANG Lian - meng, SHEN Qiang, et al. Fabrication of Mo-Ti functionally graded material [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1999, 9(3): 582 - 585.
- [6] YANG Zhong-min, ZHANG Lian-meng, SHEN Qiang, et al. Preparation of Ti-Mo system functionally graded materials by co-sedimentation [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(6): 233 - 235.
- [7] Saidi A, Chrydanthou A, Wood J V, et al. Characteristics of the combustion of TiC and Fe-TiC composites [J]. *J Mater Sci*, 1994, 29(9): 4993 - 4998.
- [8] Fan Q C, Chai H F, Jin Z H. Mechanism of combustion synthesis of TiC-Fe cermets [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(1): 115 - 122.
- [9] Xi X M, Yang X F. Spontaneous infiltration of Al-Si alloy into SiC preforms in air [J]. *J Am Ceram Soc*, 1996, 79(1): 103 - 108.
- [10] Feng H J, Moore J J, Wirth D G. Combustion synthesis of ceramic-metal composite materials [J]. *Metall Trans A*, 1992, 23A(9): 2373 - 2379.
- [11] 张幸红, 韩杰才. Ni 量对 SHS/PHIP TiC-Ni 金属陶瓷的影响[J]. *复合材料学报*, 1999, 16(4): 24 - 29. ZHANG Xing-hong, HAN Jie-cai. Influence of Ni content on TiC-Ni cermets by SHS/PHIP [J]. *Acta Composite Mater Sinica*, 1999, 16(4): 24 - 29.
- [12] Han J C, Zhang X H, Wood J V. In situ combustion synthesis and densification of TiC-xNi cermets [J]. *Mater Sci Eng A*, 2000, 280(2): 328 - 333.
- [13] Fu Z Y, Yuan R Z, Munir Z A. Fundamental study on SHS preparation of TiB₂-Al composites [J]. *Inter J SHS*, 1992, 1(1): 119 - 123.

Effects of technological parameters on microstructure of TiC-Fe cermet graded composite coating on cast steel substrate by SHS casting route

YAN You-wei¹, LIU Sheng-fa², FAN Xiao-ming², FU Zheng-yi³, WEI Bo-kang¹

(1. State Key Lab of Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

3. State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: A TiC-Fe cermet graded composite coating on a cast steel substrate was successfully fabricated by an SHS-casting route. The effects of technological parameters, such as pouring temperature of liquid steel, composition of TiC-Fe preform and its relative green density, on the microstructure of the coating were emphatically studied. The results show that, under the condition of ensuring the preform to be ignited, properly increasing the pouring temperature of liquid steel and decreasing the green density of the preform are favorable to the formation of the graded composite coating. Furthermore, adding a kind of metal diluents with lower melting point into the preform not only can decrease the size of the synthesized TiC particles, but also is more advantageous for the formation of the graded composite coating. It is considered by analysis that the formation of the graded composite coating is related to the combined effects of the infiltration of the melt into the preform, the fusion of Fe powders and the diluents in the preform, and the converse diffusion of the synthesized TiC particles into the poured melt.

Key Words: casting; SHS; TiC-Fe cermet coating; graded composite; technological parameter

(编辑 何学锋)