

激光熔覆 TiC 颗粒增强 Ni-Cr-B-Si-C 合金复合涂层的微观组织^①

李 强 雷廷权 王富耻* 欧阳家虎 杨德庄 周 玉

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001; * 北京理工大学机械工程学院)

摘 要 用连续波 CO₂ 激光在 45# 钢表面熔覆 TiC+ Ni-Cr-B-Si-C 复合涂层。微观组织分析表明: 在熔覆过程中, TiC 颗粒表面发生部分溶解, 当凝固时, 重新外延生长出 TiC, 并固溶基体元素; 与纯合金涂层相比, 复合涂层中 TiC 颗粒的加入导致基体组织为条状 CrB 相间分布在 Ni 固溶体构成的羽毛状簇团组织, 并伴有少量的 Ni 枝晶间 Ni+ M₂₃C₆ 共晶。

关键词 激光熔覆 TiC 颗粒 Ni 基合金 复合涂层

中图法分类号 TG156.9

很多文献已报导了激光熔覆技术较其它的常规表面改性技术的优点^[1-7]。近期激光加工方面的文献表明, 沉积含有各种体积分数硬质颗粒的复合涂层越来越受到关注^[8], 特别是碳化物-金属复合涂层在改善基材的磨损抗力方面显示出巨大的潜力^[9-12]。复合涂层中基体材料的选择基于应用和工艺要求, 而选择的碳化物必须在熔覆过程中既不熔化, 也不在基体中完全溶解, 并且保证基体和颗粒间良好的相容性。Ni-Cr-B-Si-C 合金是广泛使用的自熔表面硬化材料, 硬度高, 对基底的润湿性良好, 因此, 是理想的复合涂层基体材料; WC, TiC 因其良好的金属特性, 极高的硬度和耐磨性, 在耐磨应用中占有重要地位。但是, WC 是成分定比化合物(line compound), 形成自由焓低(35 kJ/mol), 热稳定性差, 在激光熔池中易溶解。取决于熔体中的 C 浓度, 溶解后的 WC 重新结晶析出的产物不同。在高 C 浓度环境下形成 WC, 在低 C 浓度下形成 W₂C 或者导致诸如 Co₃W₃C 和 Co₆W₆C 脆性相的形成^[10]。而与 WC 相比, TiC 因其很宽的固溶度范围和极高

的形成自由焓(184 kJ/mol) 具有更大的宽容性, 可与任何合金基体形成复合涂层, 热稳定性好, 工艺参数的选择范围大, 并且溶解的 TiC 重新凝固成 TiC, 而不会产生 WC 复合涂层中那种可能出现的脆性相^[10-12]。

TiC 颗粒的加入改变熔池中的能量、动量和质量传输条件, 从而影响其微观组织; 同时, 熔池流场、熔体粘度、陶瓷颗粒/基体合金密度差以及未熔和部分未熔的陶瓷相粒子与凝固前沿固/液界面间的交互作用, 决定了陶瓷颗粒的分布特征。TiC 粒子在激光熔池瞬态高温作用下的溶解与析出特性、在涂层中的分布特征以及其对基体合金微观组织形成的影响等方面的工作尚未见报导。本文旨在研究单道激光熔覆 TiC 颗粒增强 Ni-Cr-B-Si-C 复合涂层的微观组织以及涂层中 TiC 颗粒的行为。

1 试验方法

基底材料为 45# 钢, 其成分(%) 为 0.43C,

① 哈尔滨工业大学金属精密热加工国防科技重点实验室资助项目
李 强, 男, 35 岁, 博士研究生

收稿日期: 1997-07-14; 修回日期: 1997-11-19

0.52Mn, 0.22Si, 0.02S, 0.01P, 余 Fe。钢试样加工成长 70 mm, 宽 25 mm, 厚 10 mm 的矩形块。待熔覆面经磨削加工, 表面粗糙度 $R_a=0.2\text{ }\mu\text{m}$, 熔覆前用无水乙醇和丙酮清洗。增强相 TiC 颗粒尺寸呈 Gauss 分布, 表观平均粒径为 $5.1\text{ }\mu\text{m}$ (d_{50}), 总碳量为 19.85%, 游离碳小于 0.2%; 涂层粘结基体金属为 F102, 其颗粒尺寸小于 $104\text{ }\mu\text{m}$, 湿法化学分析表明其成分 (%) 为 0.8C, 16.0Cr, 12.0Fe, 4.5Si, 3.5B, 余 Ni。将体积分数为 70% 的 F102 与 30% TiC 粉末均匀混合后, 用粘结剂调成膏状, 然后手工均匀预置在基底上并在 327 K 下烘干。

激光熔覆用 Rofin-Sinar RS-1700SM 型 2.1 kW 轴流连续波 CO_2 激光器在 Ar 气保护下进行, 激光操作模式为 TEM_{10} 模。熔覆工艺条件如下: 预覆厚度 1.0 mm, 激光实际输出功率 $P=1.6\text{ kW}$, 光斑直径 $D=3.0\text{ mm}$, 光束相对基底的扫描速度 $V=0.2\text{ m/min}$ 。

使用 XRD (Rigaku Rotaflex D/max-rB), SEM (Hitachi S-570, 装有 Link ISIS 6566 能谱系统) 和 TEM (Philips CM12, 装有 EDAX 能谱系统) 分析涂层相构成、组织与结构。SEM 试样沿涂层横向截取, 经研磨抛光后用 30% HF + 70% HNO_3 (体积分数) 混合酸化学腐蚀。TEM 分析试样沿涂层高度中部平行于熔覆面线切割切取, 并经机械研磨后用离子减薄制得。

2 试验结果与分析

2.1 涂层的 XRD 相分析

图 1(d) 为 30% (体积分数) TiC + Ni-Cr-B-SiC 激光复合涂层的 XRD 结果, 同时也分别给出了 Ni-Cr-B-SiC 自熔合金原始粉末 (图 1(a)), Ni-Cr-B-SiC 激光涂层 (图 1(b)) 以及 TiC 原始粉末 (图 1(c)) 的 XRD 分析结果。由

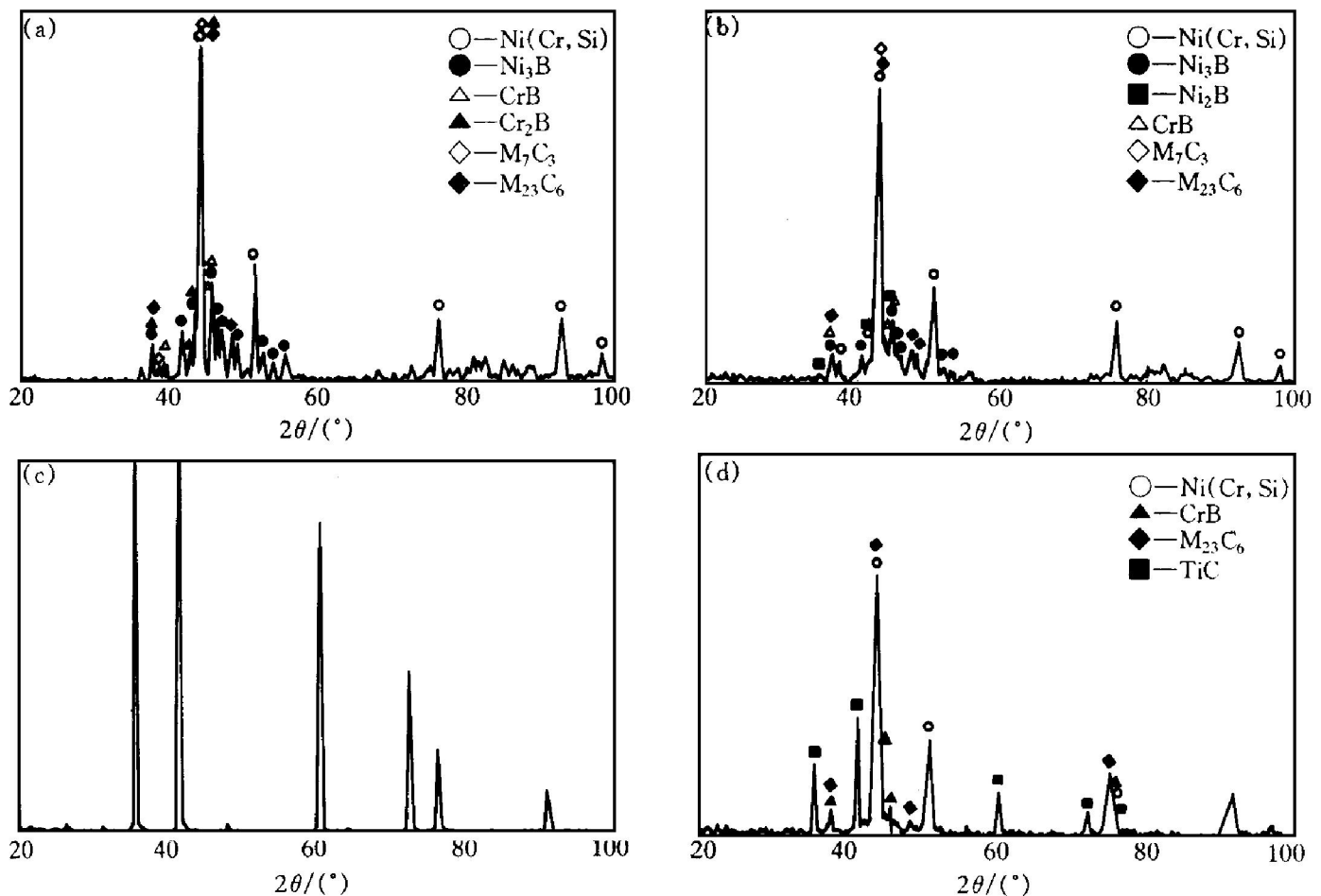


图 1 使用原始粉末和激光熔覆涂层的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffractograms of Ni-Cr-B-SiC starting clad powders (a), Ni-Cr-B-SiC clad (b), TiC starting powders (c) and TiC + Ni-Cr-B-SiC composite coating (d)

JCPDS 卡片标准衍射数据可知,涂层中可能出现相的主要衍射峰对应的面间距非常接近,甚至重合,加上激光熔覆的非平衡性质引起的固溶扩展、晶格畸变等,造成对衍射峰标定的困难;但通过仔细地比较分析并参照 TEM 的结果,可以确认原始粉末(图 1(a))及其激光涂层(图 1(b))中的主要相有 Ni 基固溶体, CrB, Cr₂B, Ni₃B 及碳化物 M₇C₃ 和 M₂₃C₆, 其涂层组织的分析结果已作了详细报导^[14]。与原始粉末(图 1(a))及其激光涂层(图 1(b))的衍射谱相比, 30% (体积分数) TiC + Ni-Cr-B-Si-C 激光复合涂层的衍射谱要简单得多,涂层中存在的相为 Ni 基固溶体, TiC, CrB 和少量的 M₂₃C₆, TiC 的作用抑制了涂层基体合金中其它相的形成。比较衍射峰的相对计数强度可知 CrB 含量大大提高,而 M₂₃C₆ 含量有所下降。

2.2 涂层的微观组织与 TiC 颗粒在涂层中的行为

2.2.1 涂层微观组织

为了便于比较分析,图 2(a)和(b)分别给出了在相同工艺条件下激光熔覆制备的 Ni-Cr-B-Si-C 合金涂层和 30% (体积分数) TiC + Ni-Cr-B-Si-C 复合涂层典型的 SEM 组织。SEM

和 TEM 分析业已证明^[14],图 2(a)组织由初生铬硼化物+ Ni 基胞枝状固溶体+ 弥散分布的二次碳化物和碳硼化物的枝状晶间的 Ni+ Ni₃B 或 Ni+ 碳化物共晶组成。从图 2(b)可以看出,增强体 TiC 颗粒表面光滑,无特征。基体组织主要为白色条状相相间分布在 Ni 基固溶体基体中形成的羽毛状组织,一般从 TiC 颗粒边缘附近呈放射状向外生长,每个羽毛簇团的尺寸相近,约 5.0~ 6.5 μm。图 3 是横越图 2(b)中一羽毛簇团元素分布的 SEM 线扫描定性能谱分析结果。由图 3 可见, Ni 与 Cr 的分布正好相反, Ni 峰区域对应于 Ni 基固溶体基体,富含 Fe 和 Si, 贫 Ti; 相反, Cr 峰区域对应于白色条状相,含有 C, B 和 Ti, Cr, B 以及 C 浓度的同步涨落表明其为 Cr 的硼碳化合物,与 XRD 的结果一致。需要注意的是,考虑到试验所用仪器本身的局限性,即 B 本身的激发强度低于 C,而且窗口吸收更高,因此, B 的相对强度不能作为相对含量的依据。

图 4 是对应于图 2(b)中羽毛状组织的 TEM 照片,可见白色板条 C1 分布于基体 C2 中,其对应的 SAD 花样标定结果分别示于图 4(b)和(c)。表 1 给出了 C1, C2 相 C 和 B 元素

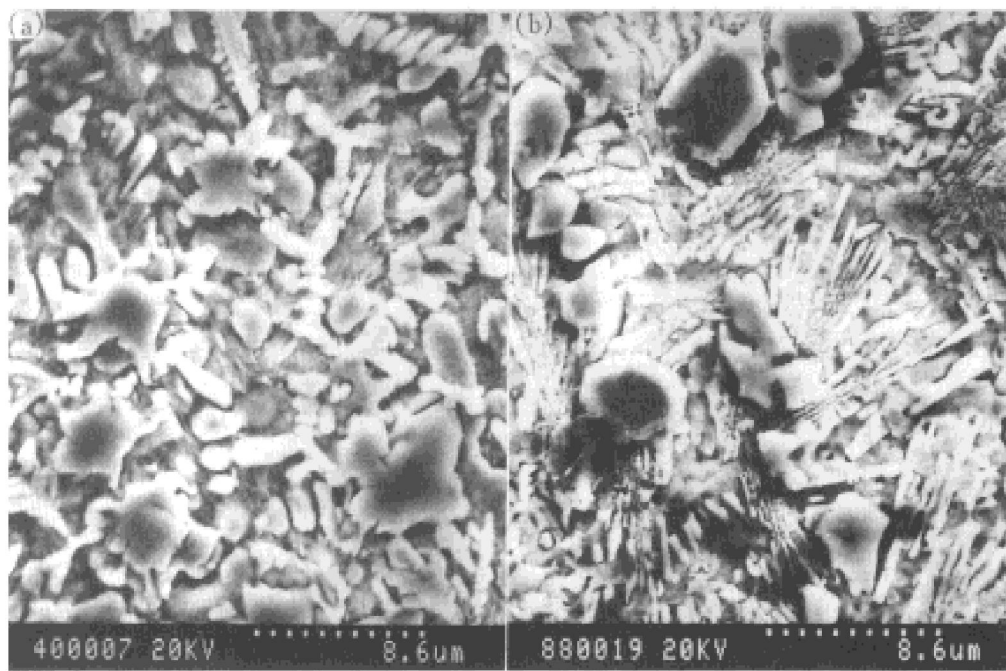


图 2 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金涂层(a)和 30% (体积分数) TiC+ Ni-Cr-B-Si-C 复合涂层(b)的 SEM 组织

Fig. 2 SEM micrographs of Ni-Cr-B-Si-C clad (a) and 30% (volume fraction) TiC+ Ni-Cr-B-Si-C composite coating (b)

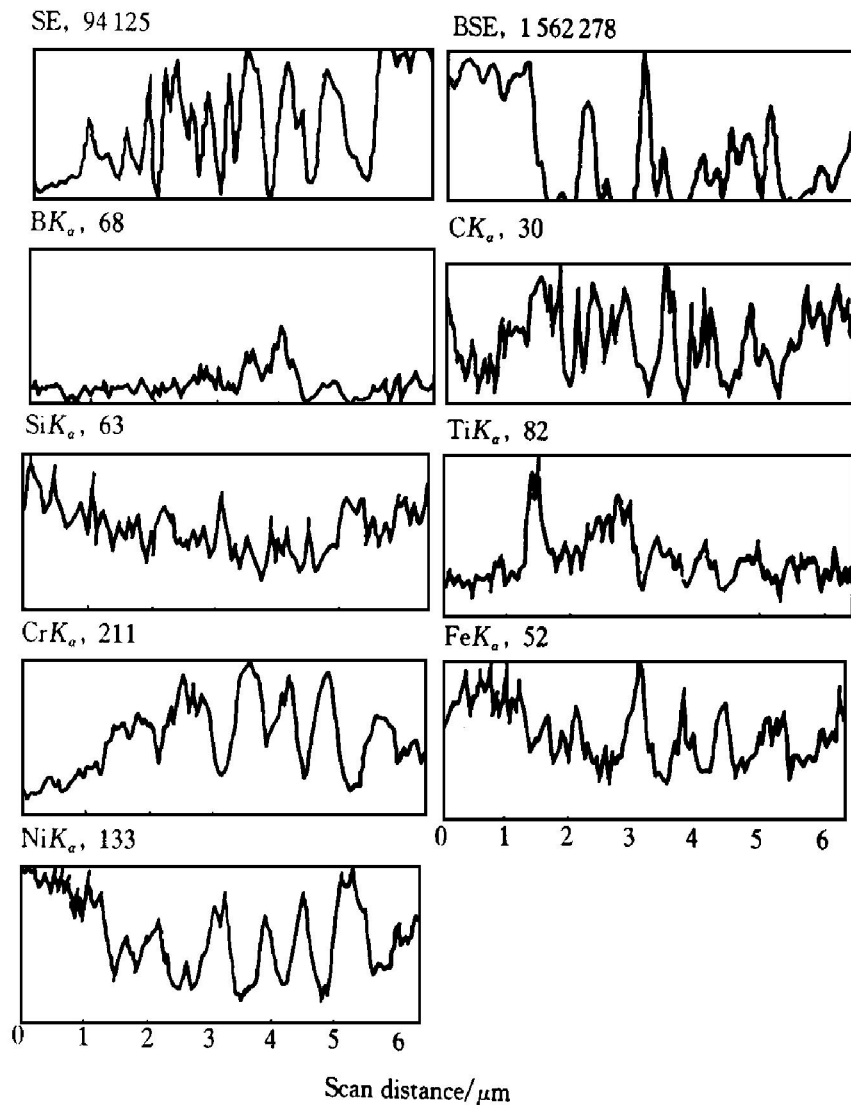


图 3 横越图 2(b) 中一羽毛簇团的 SEM EDX 线扫描元素分布

Fig. 3 SEM EDX transverse line scan profiles of elements from a feather-like colony shown in Fig. 2(b) as a function of scan distance

除外的 TEM EDX 定量成分分析结果, 基本与图 3 包括 C 和 B 的 SEM EDX 定性分析结果一致。因此, 根据上述 XRD, SEM 和 TEM 的分析结果, 可以确认羽毛状组织中的白色条状相为含 C 的 CrB 型铬硼化合物。此外, TEM 观察发现, 沿 γ -Ni (C4) 的晶界分布着不规则的 $M_{23}C_6$ 相, 其形貌和对应的衍射花样如图 5 所示。TEM EDX 成分分析结果 (见表 1) 表明, $M_{23}C_6$ (C3) 固溶有大量 Ni, Si 主要固溶于 Ni 固溶体 (C4) 中。虽然从形态上看, $M_{23}C_6$ 只沿晶界生长, 观察不到典型的共晶形态, 但仍可认为这种组织是具有离异性质的 Ni + $M_{23}C_6$ 共晶产物, 因为初生 γ -Ni (C4) 生长发育充分, 在共晶生长过程中, 使共晶 γ -Ni 依附初生 γ -

Ni 形核生长的倾向取代了共晶 γ -Ni 在 $M_{23}C_6$ 上形核生长的倾向。

激光熔覆是非平衡瞬态过程, 凝固往往不受平衡相图的限制。TiC 颗粒的加入改变了涂层成分, 熔点以及熔体粘度, 而且更重要的是改变了激光熔池的传输条件以及温场和流场分布特征。由于 TiC 颗粒和 Ni 合金间热传导系数差异较大, 这个瞬态过程将沿热流方向在颗粒周围建立起温度梯度, 结果在颗粒附近的局部过冷可能高于远离颗粒的熔体中存在的过冷。如果这样获得足够高的过冷, CrB 化合物将会形核生长。TiC 颗粒越大, 这种效应显得越重要。在纯合金涂层中初生的 CrB 型化合物呈粒状形态, 而在复合涂层中 CrB 化合物为条

状形态, 与 Ni 基固溶体共生成羽毛状组织。越靠近颗粒, CrB 条越细小, 具有放射状特征, 可能是由于 TiC 颗粒附近熔体受激冷, 析出相

细小, 向外生长时伴随粗化过程, 因而呈放射状特征。TEM 观察没有发现 Ni_3B 相, 说明大

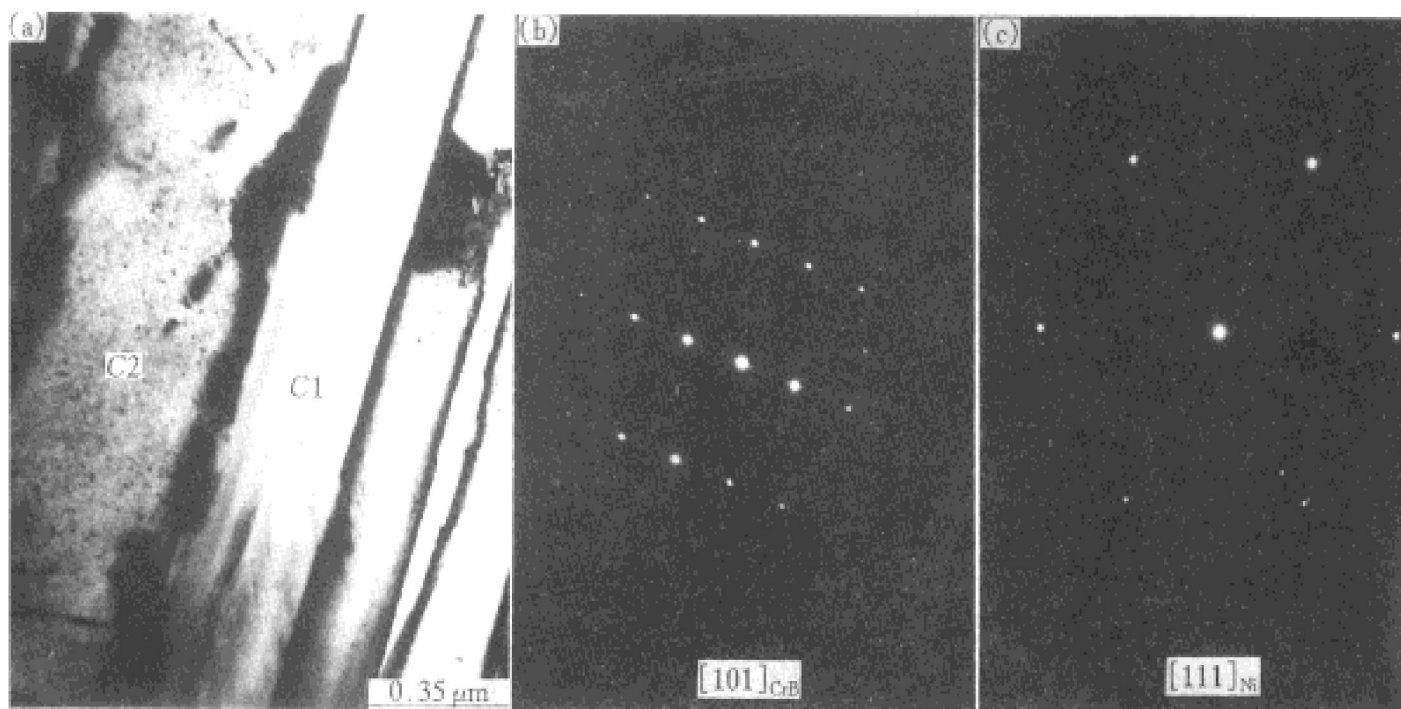


图 4 羽毛状组织的 TEM 照片 (a), C1 相的 SAD 花样 (b) 及 C2 相的 SAD 花样 (c)

Fig. 4 (a) TEM micrograph of feather-like colony shown in Fig. 2(b), and (b) and (c) SAD patterns of C1 and C2 phases in colony, respectively

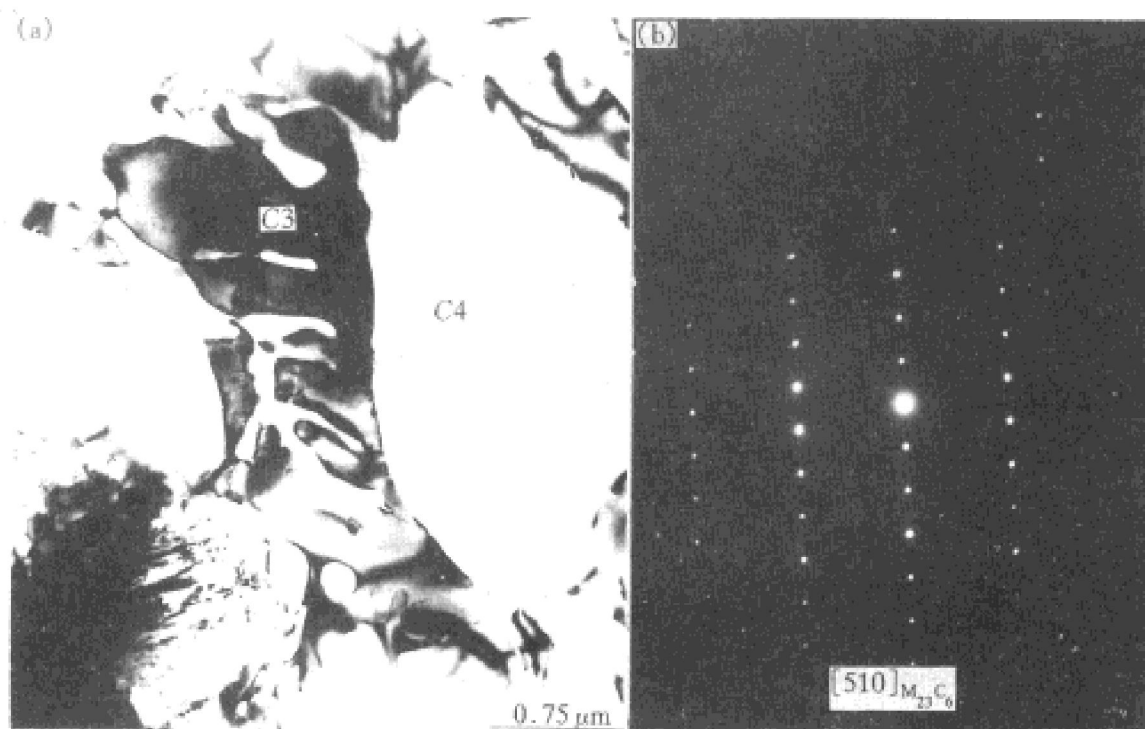


图 5 复合涂层中 $\text{Ni} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 离异共晶的 TEM 照片 (a) 及 M_{23}C_6 的 SAD 花样 (b)

Fig. 5 TEM micrograph of $\text{Ni} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ eutectic in composite coating (a) and SAD pattern of M_{23}C_6 (b)

表 1 TiC+ Ni-Cr-B-Si-C 复合涂层中
各相的 TEM EDX 成分分析(C 和 B 除外)

Table 1 TEM EDX compositional analysis of
different phases in TiC+ Ni-Cr-B-Si-C
composite coating (C and B excluded) (%)

Phase	Ni	Cr	Si	Ti	Fe
C1	1.38	86.99	1.39	3.10	7.14
C2	67.23	10.03	3.67	0.99	18.08
C3	35.90	46.58	0.83	6.61	10.09
C4	76.86	4.70	3.40	5.83	9.22

量 CrB 的形成消耗了大量 B, 从而不具备形成 Ni₃B 相或 Ni+ Ni₃B 共晶的成分条件。

2.2.2 TiC 颗粒在涂层中的行为

由 SEM 和 TEM 能谱测定知, 基体相中均含有 Ti, 这表明 TiC 颗粒在涂层中具有明显溶解的痕迹。TEM 观察表明, TiC 颗粒由具有高位错密度的 Ni 基固溶体所包围, 在颗粒外缘存在一薄层, 在颗粒间基体中可见到细小的 CrB 板条(图 6(a)), 图 6(b)清晰地揭示了颗粒

内部与外缘析出层间的质衬效应。SAD 分析证实边缘区与内部相同, TEM 能谱分析测得颗粒内部成分(%) 为 95.65Ti, 0.39Cr, 1.45Si, 0.8Ni, 1.7Fe; 外缘层为 89.53Ti, 5.39Cr, 4.12Si, 0.72Ni, 0.25Fe。显然, 在激光熔化过程 TiC 颗粒表面发生部分溶解, 当随后冷却时, 溶解的 TiC 一部分在颗粒表面通过外延生长而重新析出, 并固溶基体元素, 表现出质衬效应(图 6(b)); 另一部分将与基体熔体混合, 凝固后固溶于基体。与 Cooper^[13] 的由熔射工艺制备的涂层不同, 未发现 TiC 重新形核生长的情况。从这种溶解现象推知, 粒度非常小的颗粒由于其大的比表面积和表面自由能在熔覆过程中可能会全部溶解, 因此, 复合涂层所选颗粒不宜太小。

涂层中 TiC 颗粒发生微观偏聚, 似乎沿簇团晶粒边界成串状特征(图 2(b)), 有时几个小颗粒之间发生桥接生长组成一个大颗粒。下面两种凝固前沿对颗粒的推斥机制可以解释这种

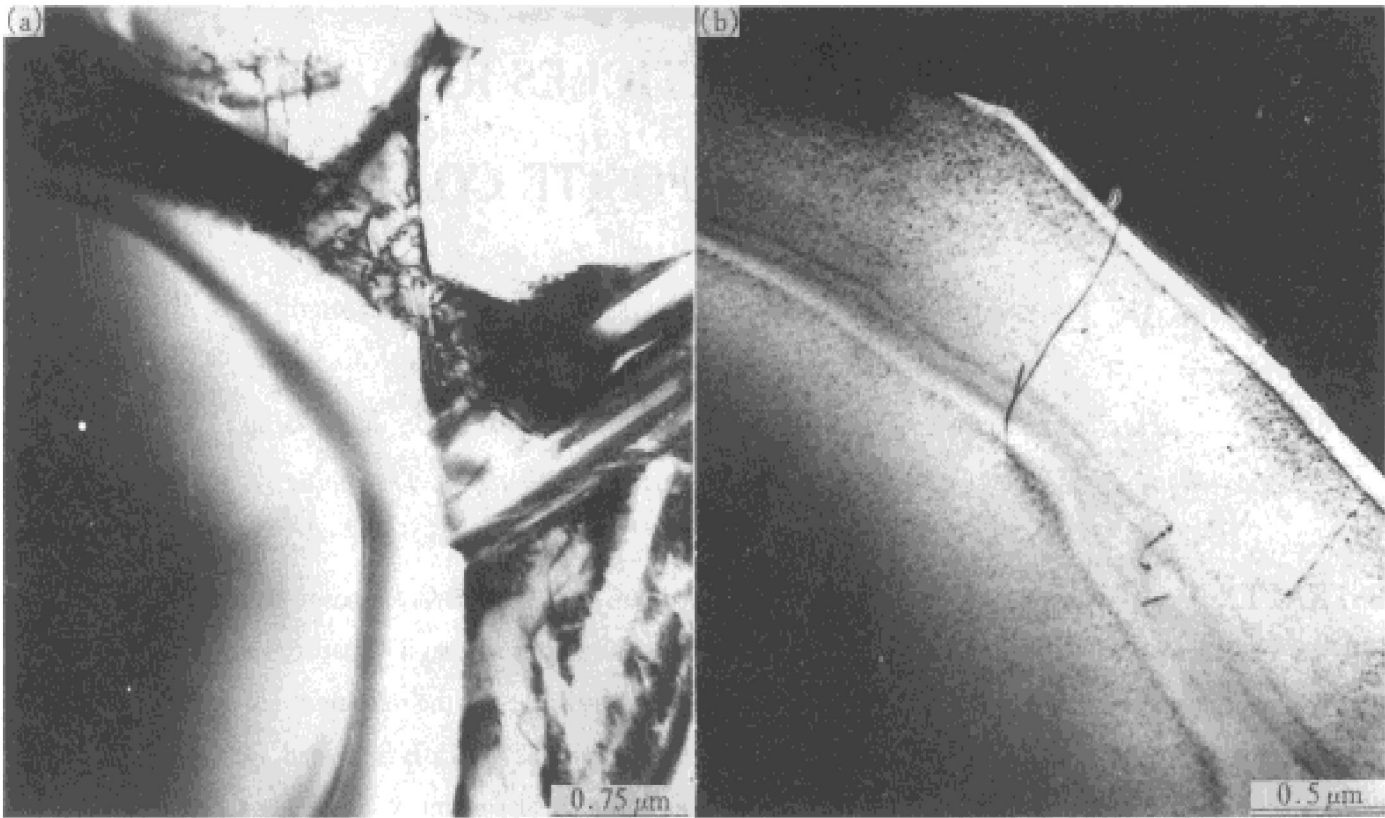


图 6 TiC 颗粒由高位错密度的 Ni 基固溶体包围 (a) 和 TiC 颗粒内部与外延析出层间的质衬效应 (b)

Fig. 6 TEM micrographs showing a TiC particle surrounded by Ni solid solution with high density of dislocations (a) and mass contrast between interior and epitaxial regrowth surface layer of a TiC particle (b)

分布特征: (1) 不同取向形核的簇团会聚生长时, TiC 颗粒受到凝固前沿推斥最终捕获在簇团间; (2) 取向相近簇团的生长前沿对 TiC 颗粒的推斥引起定向排列。所有这些都易造成在微观上 TiC 分布的不均匀性, 但由于涂层组织细小, 在宏观上并不表现出偏聚不均匀现象。

REFERENCES

- 1 Ayers J D. Wear, 1984, 97: 249– 266.
- 2 Molian P A and Rajasekhara H S. Wear, 1986, 114 (1): 19– 27.
- 3 Atamert S and Bhadeshia H K D H. Metall Trans A, 1989, 20(6): 1037.
- 4 Monson P J E and Steen W M. Surf Eng, 1990, 6 (3): 185.
- 5 Oberlander B C and Lugscheider E. Mater Sci Technol, 1992, 8: 657.
- 6 Vandehaar E, Molian P A and Baldwin M. Surf Eng, 1988, 4(2): 159.
- 7 Li L J and Mazumder J. In: Mukherjee K and Mazumder J eds, Proc Symp on Laser Processing of Material. Warrendale, PA: Metallurgical Society of AIME, 1985: 35– 50.
- 8 Denny P, Miyamoto I and Mordike B L eds. Laser Materials processing, Vol 77, ICALEO93, LIA, Orlando, FL, 1994.
- 9 Cerri W, Martinella R, Mor G P *et al.* Surf Coat Technol, 1991, 49: 40– 45.
- 10 Gassmann R, Nowotny St, Luft A *et al.* In: Proc ICALEO, 1992: 288– 300.
- 11 Lei T C, Ouyang J H, Pei Y T *et al.* Mater Sci Technol, 1995, 11: 520– 526.
- 12 Ouyang J H, Pei Y T, Lei T C *et al.* Wear, 1995, 185: 167– 172.
- 13 Cooper K P, Slebodnick P and Thomas E D. Mater Sci Eng, 1996, A206: 138– 149.
- 14 Li Qiang, Wang Fuchi, Lei Tingquan *et al.* The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报), 1998, 8(2): 201.

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF LASER CLAD TiC PARTICLES REINFORCED Ni-Cr-B-Si-C COMPOSITE COATING

Li Qiang, Lei Tingquan, Wang Fuchi^{*}, Ouyang Jiahu, Yang Dezhuang and Zhou Yu
School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China;

** Department of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, P. R. China*

ABSTRACT A continuous wave CO₂ laser was used to clad TiC+ Ni-Cr-B-Si-C composite coating on AISI1045 steel substrate. The microstructure of the clad was investigated. The results showed that TiC particles slightly dissolved within the matrix melt, and the dissolved TiC epitaxially recrystallized on the surface of the remaining TiC particles, in which alloying elements of the matrix were solid solved. As compared with the Ni-Cr-B-Si-C clad, the matrix produced a microstructure of CrB laths distributed in the Ni solid solution and a small amount of Ni + M₂₃C₆ eutectic between Ni dendrites after the TiC particles were added.

Key words laser cladding TiC_p particles Ni based alloy composite coating

(编辑 彭超群)