

激光形成原位 TiC 颗粒增强 涂层的组织及性能 *

武晓雷 陈光南

(中国科学院力学研究所, 北京 100080)

摘要 利用激光熔覆制备了 TiC 颗粒 (TiC_p) 增强金属基复合材料涂层, 其中 TiC_p 为激光熔覆过程中原位形成。细小的原位 TiC_p 尺寸为几十至几百纳米, 弥散分布于晶粒内部, 并在涂层中呈密度梯度分布; 高分辨电子显微镜证实 TiC /涂层合金的相界面洁净, 无界面反应物及非晶结构存在; 涂层具有较高的显微硬度及耐磨损性能。

关键词 激光熔覆, 原位形成, TiC 颗粒, 复合材料

中图法分类号 TB331

MICROSTRUCTURAL CHARACTERISTICS AND WEAR PROPERTIES OF *IN SITU* FORMED TiC PARTICLE REINFORCED COATINGS BY LASER CLADDING

WU Xiaolei, CHEN Guangnan

Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080

Correspondent: WU Xiaolei, postdoctor, Tel: 62547527, Fax: 62561284,

E-mail: xlwu@cc5.imech.ac.cn

Manuscript received 1998-03-05

ABSTRACT A new method was realized to produce a Ni-alloy composite coating reinforced by *in situ* reacted and gradiently distributed TiC particles (TiC_p) by one step laser cladding. TiC_p was introduced by an *in situ* reaction of titanium and graphite during laser clad process. It was observed that the disperse TiC_p with size of sub-micrometer formed in the layer. And, TiC_p possessed density-gradient distribution and a maximum volume fraction of 38% at the layer surface. Furthermore, the *in situ* generated TiC_p /matrix interfaces is found to keep clean and free from deleterious surface reactions. The microhardness revealed a gradient variation with the layer depth, and the highest value was 1250 HV_{0.2}. The wear properties of the layer is significantly enhanced due to a large amount of TiC_p and strong phase interface combination without evidently increasing the friction coefficient.

KEY WORDS laser cladding, *in situ* formation, TiC particle, composite material

金属 / 陶瓷复合涂层是目前激光熔覆的重要研究课题, 可在不同的基材上熔覆 WC、 TiC 、 SiC_p 及 TiN/Co 基、Ni 基及 Fe 基等陶瓷 - 合金系^[1-5], 得到颗粒增强金属基复合材

* 国家自然科学基金重点资助课题 59836220, 中国科学院 95 重大项目 KY 951-A1-601-03

收稿日期 : 1998-03-05

料涂层。利用原位反应合成法制备原位形成增强相 (TiB_2 、 TiC 及 Al_4C_3 等) 的亦受到极大关注 [6-8]。该方法可形成超细尺寸的增强相、结合良好的洁净相界面, 从而获得优异的力学性能。然而, 利用激光快凝制备原位形成增强相的复合材料涂层尚未见到详细报道。本文利用激光熔覆制备了 TiC_p/Ni 基合金的复合涂层, 其中原位形成的 TiC_p 具有内晶型及密度梯度分布特征, 并研究了涂层的微观组织结构及力学性能。

1 实验方法

涂层合金为 Ni60A、Ti 及石墨的混合粉末, 粉末配比: Ni60A/(Ti/C) 为 3.5/1.5, Ti/C 为 4/1。Ni60A 的粒度为 -280 目, 化学成分(质量分数, %)为 Cr 16, B 3.5, Si 4.5, C 0.8 余为 Ni。Ti 及石墨的粒度及纯度分别为 -320, -300 目及 99.9%, 99.99%。采用 3 kW 连续 CO_2 激光, 同轴及侧向氩气保护, 激光加工参数为: 功率 2—2.5 kW, 扫描速度 3—15 mm/s, 光斑直径 3.5 mm, 预涂厚度 0.8 mm。基材为经淬火及高温回火的 5CrMnMo 钢。利用光镜(OM)、扫描(SEM)、透射(TEM)及高分辨电镜(HREM)进行微观组织、相结构及界面结构观察; 利用图像分析仪进行增强相的尺寸以及体积分数测量; 利用 FALEX 摩擦磨损试验机进行销盘式磨粒磨损实验, 实验条件为: 试样尺寸为直径 3 mm×6 mm, 转速 100 r/min, 载荷 8.8 N, 单次磨程 14.5 m(预磨一个磨程), -180 目 Al_2O_3 磨粒, 室温。

2 实验结果与讨论

2.1 涂层微观组织面貌、相结构及相界面

图 1 为垂直于激光扫描方向的涂层截面光学显微组织。图 1a 为涂层 / 基材结合界面附近区域, 在界面处形成约 $10 \mu m$ 厚的平面晶外延生长导致的白亮带, 表明涂层 / 基材具有良好冶金结合界面。图 1b 为距涂层 / 基材结合界面约 $400 \mu m$ 处的组织特征, 通过不同的侵蚀剂侵蚀可清晰地同时获得涂层基体与增强相的形貌特征, 可以看出涂层基体的生长形貌为胞状枝

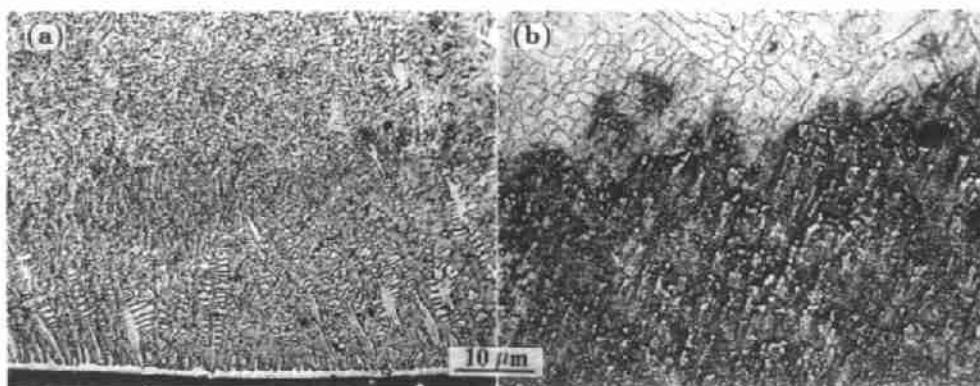


图 1 激光熔覆 MMC 涂层的光学显微组织

Fig.1 Optical morphologies of a transverse section of the coating layer/substrate interface
(a) and at layer depth of 400 μm from the surface (b) respectively

晶及等轴晶，而原位形成的细小 TiC_p 弥散地分布在涂层基体中。实验观察到涂层的最大厚度为 $740 \mu m$ ，基材稀释度约为 9%，涂层 / 基材界面处无气孔及裂纹。

图 2 为平行于熔覆带的涂层截面 SEM 组织形貌，图 2a, b 分别距涂层 / 基材界面 150 及 $600 \mu m$ ，相应的涂层合金微观生长形貌分别为胞晶及树枝晶。可以看出原位形成的 TiC 颗粒细小，尺寸为几十至几百纳米，形成超细的亚微米级颗粒增强相是原位形成方法的主要优势之一。同时，快速移动的固液界面将原位 TiC 颗粒“捕捉”，使 TiC 颗粒主要分布于晶粒内部，形成了晶内型的复合强化组织，表明由激光加工参数决定的固液界面凝固速度抑制了颗粒“排斥”效应。由于原位复合的 TiC 与母相 γ -Ni 润湿，界面能小于零^[6,9]，并且熔池凝固方向与颗粒上浮方向一致，因而原位形成的 TiC 颗粒在凝固过程中将被固液界面“捕捉”^[6,10]；同时固液界面迁移速度远大于颗粒的运动速度，从而使 TiC 颗粒弥散分布于母相中。

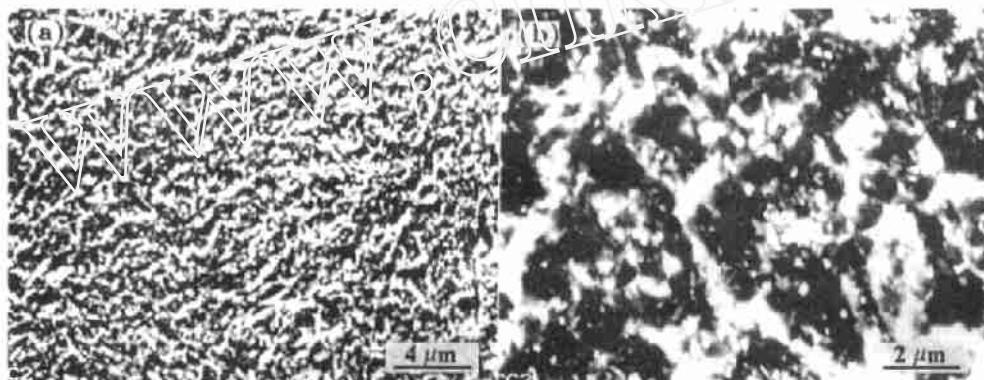


图 2 原位形成的 TiC_p 的 SEM 像

Fig.2 SEM micrographs showing morphology, distribution, size and volume fraction of *in situ* reacted TiC_p at a depth of $150 \mu m$ (a) and $600 \mu m$ (b) from the layer/substrate interface on a horizontal section parallel to the clad surface

通过实验及图像分析观察到从涂层 / 基材界面至涂层表层，原位 TiC 的体积分数逐渐增加，呈密度梯度分布，如图 3 所示，距表层约 $100 \mu m$ 处 TiC 的体积分数最大为 38%。Hu^[2] 等及 Abbas 等^[4] 在激光熔覆外加陶瓷时亦观察到类似现象，即陶瓷颗粒主要存在于涂层的上部区域，并指出其形成原因为陶瓷与涂层合金的密度不同及熔池中流体的对流。

图 4a,b 为 TiC 的 TEM 明场像及其衍射图，进一步表明原位 TiC 颗粒在晶粒内部呈均匀分布。

图 5 为原位 TiC 陶瓷与 γ -Ni 奥氏体相界面的高分辨电镜图像，可以看出 TiC 与 γ -Ni 奥氏体两相间具有洁净的界面结构，不存在反应层、附着物及非晶态物质，此类清洁界面为

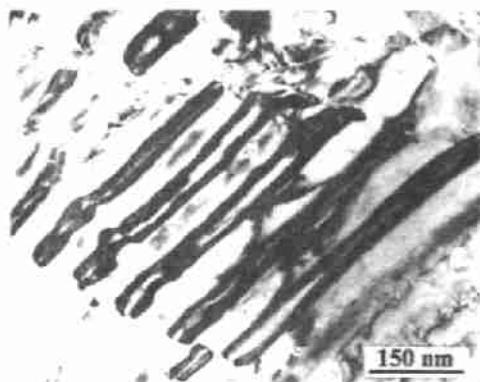
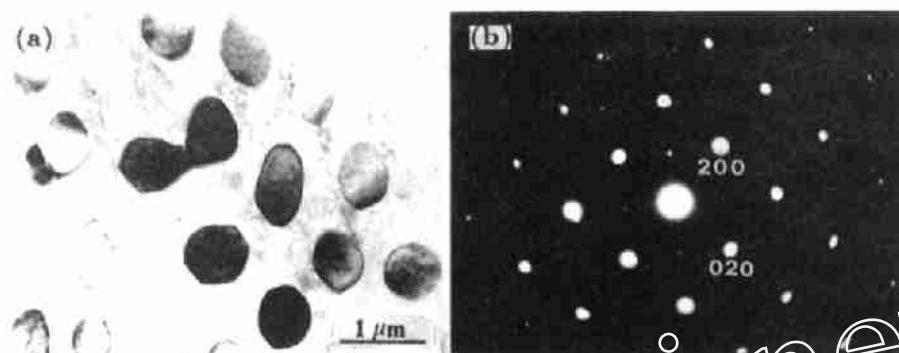


图 3 原位 TiC_p 颗粒在涂层中的梯度分布

Fig.3 Gradient distribution of TiC_p in the coating layer

图 4 TiC_p 陶瓷的 TEM 像Fig.4 TEM micrograph of TiC particles(a) TiC_p morphology (b) diffracted pattern of Fig.(a)

原位形成增强相的重要相界面结构特征, 亦是复合涂层具有优异性能的主要原因之一。

X-射线衍射相结构分析结果表明, 涂层中的相组成为 TiC , $\gamma\text{-Ni}$ 奥氏体, $\text{Cr}_{23}(\text{C}, \text{B})_6$, Ni_5Si_2 , Cr_2B 及少量的 BC_4 , 不存在 Ni 与 Ti 的化合物。

2.2 熔覆涂层的耐磨性能

图 6 为涂层显微硬度随深度的变化情况, 可以看出由于 TiC 颗粒呈密度梯度分布, 使涂层的硬度变化较为平缓。涂层亚表层的硬度 ($\text{HV}_{0.2}$) 最高为 1250, 与该区域 TiC_p 的较高体积分数相对应。 Ni60A 合金激光熔覆组织的显微硬度 ($\text{HV}_{0.2}$) 约为 670, 基材的显微硬度 ($\text{HV}_{0.2}$) 为 500。

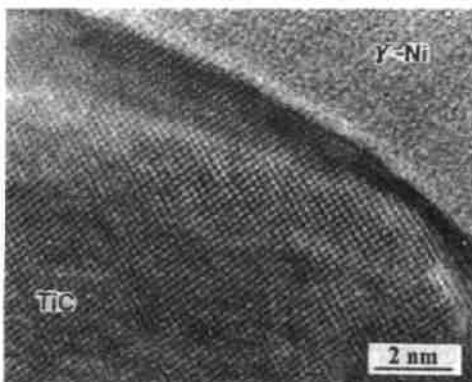
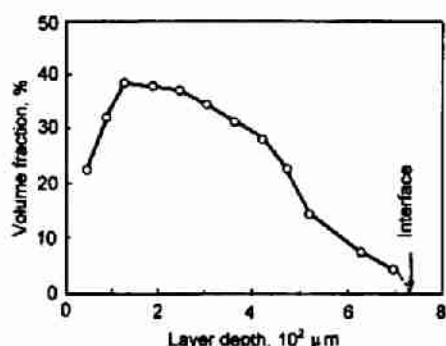
图 5 $\text{TiC}_p/\gamma\text{-Ni}$ 相界面的高分辨图像Fig.5 HREM image of $\text{TiC}_p/\gamma\text{-Ni}$ interface

图 6 涂层的显微硬度

Fig.6 Variation of microhardness as a function of layer depth

图 7 为涂层的磨损体积、磨损速率及摩擦系数, 并与 Ni60A 合金及基材的耐磨性能进行对比。可以看出, $\text{TiC}_p/\text{Ni60A}$ 涂层的磨损速率比基材降低了一个数量级, 而摩擦系数仅略高于 Ni60A 合金涂层的摩擦系数, 表明原位 TiC_p 的形成可在不明显增加涂层摩擦系数的条件下显著提高耐磨性能, 这与文献 [11] 的实验结果一致。Cerri^[1] 的实验结果表明, 激光熔覆

WC/Ni-B-Si 及 TiC/Fe-Cr-Al-Y 涂层的磨粒磨损机制为涂层基体磨损所导致的陶瓷相脱落，而且陶瓷相愈均匀愈细小，磨损速率愈低。Matthews^[12] 亦得出类似的结果。文献[13]指出此类涂层的磨损机制亦可为剥落磨损，由亚表层的形变、裂纹形核、扩展、连接及失稳所导致，而裂纹的萌生处常为陶瓷 / 母相的相界面。因此，从以上磨损机制而言，原位形成的细小晶内弥散分布型增强相及洁净的相界面是有效提高磨损性能的主要因素。

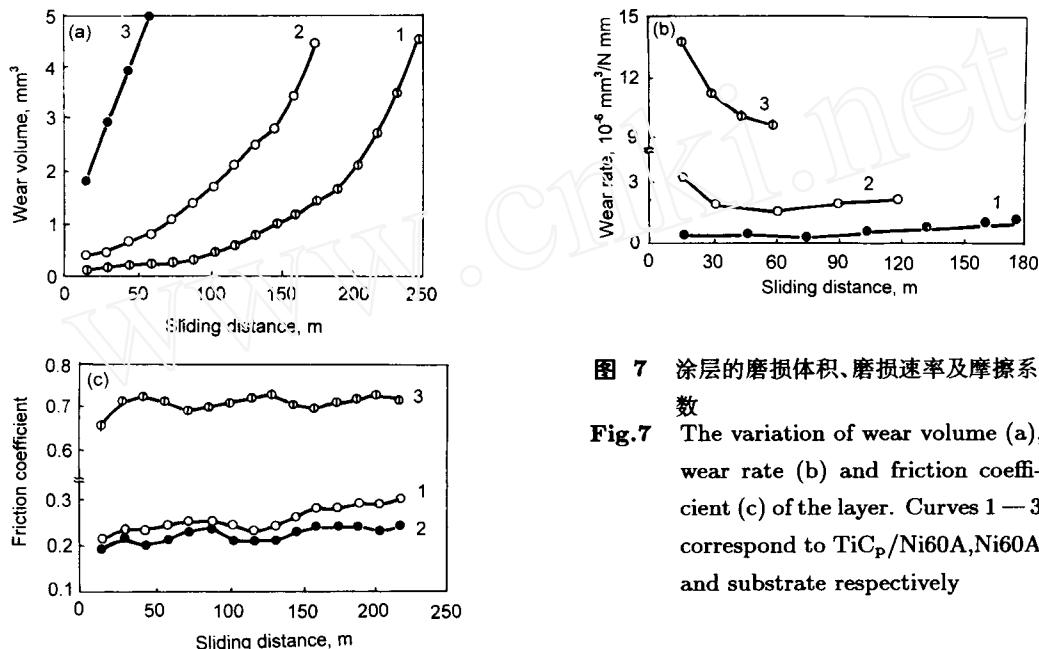


图 7 涂层的磨损体积、磨损速率及摩擦系数

Fig.7 The variation of wear volume (a), wear rate (b) and friction coefficient (c) of the layer. Curves 1—3 correspond to TiC_p/Ni60A, Ni60A and substrate respectively

3 结 论

利用激光熔覆制备了 TiC_p 增强的 Ni 基合金复合涂层，其中 TiC_p 为激光熔覆过程中原位形成。原位 TiC_p 细小并弥散分布于晶粒内部，在涂层中呈密度梯度分布，TiC_p/ 基体的相界面洁净，无界面反应存在。涂层具有较高的显微硬度及耐磨粒磨损性能。

参 考 文 献

- Cerri W, Martinella R, Mor G P. *Surf Coat Technol*, 1991; 49: 40
- Hu C, Barnard L, Mridha S, Baker T N. *J Mater Process Technol*, 1996; 58: 87
- Kooper K P. *J Vac Sci Technol*, 1986; 4: 2857
- Abbas G, West D R F. *Wear*, 1991; 143: 353
- Abbas G, West D R F. *Proc SPIE*, 1989; 1132: 237
- Westwood A R C. *Metall Trans*, 1988; 19A: 749
- Langan T J, Pickens J R. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 1587
- Mitra R, Chiou W A, Weertman J R. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 2689
- Rohatgi P K, Asthana R. *J Met*, 1991; 5: 35
- Dhindaw B K, Stefanescu D M, Singh A K. *Metall Trans*, 1988; 19A: 2829
- Lei T C, Ouyang J H, Pei Y T, Zhou Y. *Mater Sci Technol*, 1995; 11: 520
- Matthews S T. *Applications of Lasers in Materials Processing*. Metal Park, OH: ASM, 1983: 138
- Boas M, Bamberger M, Reves G. *Surf Coat Technol*, 1990; 42: 175