

TiN_P/镍基合金复合耐磨涂层的激光熔覆

欧阳家虎 裴宇韬 雷廷权 周 玉

(哈尔滨工业大学金属材料与工艺系, 哈尔滨 150001)

提要 在 45 钢表面用激光束熔覆了 TiN_P/镍基合金复合耐磨涂层,对涂层的组织和滑动磨损性能进行了分析,并讨论了不同激光工艺参数下涂层稀释度的变化情况。熔覆层由 TiN 颗粒、 γ -Ni 初晶以及 γ -Ni + (Fe, Cr)₂₃(CB)₆ 共晶构成。初晶 γ -Ni 中观察到高密度的位错,共晶化合物 (Fe, Cr)₂₃(CB)₆ 中出现了大量的层错亚结构,这些特征均使得涂层中的基体相得到了强化。在激光熔覆过程中硬质相 TiN 颗粒边缘发生了部分溶解,冷却过程中重新凝固的 TiN 以细小枝晶状独立形核析出。复合涂层中由于 TiN 颗粒的存在使得涂层硬度显著提高,在摩擦系数不明显变大的前提下耐磨性提高了 3 倍。

关键词 TiN 颗粒, 激光熔覆, 耐磨涂层

1 引 言

在低成本钢材上用高能量密度的激光束熔覆高硬度和耐磨损的金属-陶瓷复合涂层是现代材料科学技术中的一个活跃的研究领域^[1,2]。同喷涂或气相沉积等技术相比,激光熔覆所形成的金属-陶瓷涂层具有结合强度高、涂层致密、稀释度低、涂层部位可控、组织细小及性能优良等特点^[3]。

Cerri^[4] 和 Cooper^[5] 等通过向钢表面激光熔池中溅射 WC、TiC 等硬质颗粒产生了优异的金属-陶瓷复合涂层,这种涂层因其良好的结合强度和高硬度而大大地提高了材料表面的耐磨性能。实验表明,熔池中所加入的硬质相越细小,分布越均匀,涂层的磨损速率越低。这种涂层的磨损机制主要是硬质相的剥落。

Ayers^[6] 通过向 Ti-6Al-4V 基体中溅射 30~50% (体积百分比) TiC 颗粒而获得了高硬度、低摩擦系数的表面改性层。这种涂层的摩擦系数随 TiC 在涂层中的含量增加而降低,至 50% TiC (体积百分比) 时摩擦系数达到最小值。

Abbas^[7] 在 En3b 钢表面用 2 kW 连续波激光器熔覆 Stellite-SiC_p 复合涂层时发现涂层的高硬度和耐磨性主要取决于 Stellite 基体中因 SiC_p 溶解而导致的碳富集程度。当 SiC 的含量为 10% 时,获得了均匀细小的枝晶组织和好的摩擦学性能。涂层中的未溶 SiC_p 对磨损性能影响不大。

本文选用高硬度的 TiN 粒子作为复合涂层中的增强相,选用韧性和耐蚀性良好的镍基合金作为熔覆层基体。用一台最大输出功率为 2 kW 的 CO₂ 激光器在 45 钢表面进行熔覆处理,

并对熔覆层的显微组织和滑动磨损性能进行了分析。

2 材料及分析方法

采用 30%TiN 与 70%Ni 基自熔合金的混合粉末作为涂层材料;供应态 45 钢切成 40 mm × 20 mm × 10 mm 块作为基体,表面经磨削加工。表 1 给出了 Ni 基合金粉末的化学成分。Ni 基合金粉末的几何形状为球形,平均尺寸为 40 μm。TiN 颗粒呈不规则形状,平均尺寸约为 4 μm。将混合粉末用自制的粘结剂预先涂敷在基体上,预涂敷厚度为 0.4 mm;激光熔覆过程中用氩气保护。实验所采用的激光工艺参数见表 2。

Table 1 Chemical composition of Ni-alloy powder

Powder	Chemical composition (wt-%)					
	Ni	Cr	B	Si	Fe	C
Ni-alloy	bal	15	4.0	5.8	12	0.73

Table 2 Laser parameters used in this study

Laser power P (W)	Beam diameter D (mm)	Scanning speed V (mm/s)
700~1000	2~5	2~14

摩擦磨损实验在销-环式干滑动摩擦磨损试验机上进行。摩擦环为 WC-8%Co 硬质合金 (HRA89),磨损规范为: $P = 70 \text{ N}$, $V = 1.47 \text{ m/s}$ 。用感量为万分之一的分析天平称量销试样的磨损失重量,并以此计算出磨损体积和磨损速率-单位正压力及滑动距离下的磨损体积。用 PY1 型转速转矩仪测量摩擦磨损过程中转动环试样与固定销试样之间的摩擦转矩 M_f ,动摩擦系数 μ 为

$$\mu = 2M_f L / (D \cdot \sum Q_i L_i)$$

式中 L 为销试样的力臂, D 为环试样的外径, $\sum Q_i L_i$ 为平衡力矩之和。

激光熔覆层显微组织观察在 Hitachi S-570 型扫描电镜和 Philips CM12 型透射电镜上进行,并用能谱进行微区成分分析。用离子薄化仪制备透射电镜试样。采用 $D/\text{max-rb}$ 型 X 射线衍射仪对熔覆层物相进行分析。

3 结果与分析

3.1 激光工艺参数对熔覆层质量的影响

激光熔覆层的质量与功率密度 ($P/\pi D^2$)、能量密度 (P/DV) 之间有着密切的关系。实验中发现,如果输入的能量过低,未完全熔化的涂层材料冷却时在表面张力的作用下凝结成不连续的熔滴,分布在基体表面。当输入能量上升到一定值时,基体表面才开始熔化,与涂层材料形成冶金结合,在基体上产生连续的涂层。继续升高输入能量,涂层的稀释度上升。一般认为,激光熔覆层的稀释度在 10% 以内均可以保证良好的涂层设计性能及界面冶金结合^[8]。

稀释度是涂层的合金成分因熔化的基体材料混入而发生变化的程度;可通过测量整个熔覆层中元素的含量变化来反映,也可以通过测量熔覆层截面的面积值来计算出稀释度的大

小^[8,9];

$$\text{稀释度} = \frac{\text{基体金属被熔化的面积}}{\text{覆盖层的面积} + \text{基体金属被熔化的面积}}$$

通常测量熔覆层的面积可以采用网格显微镜读数法,缺点是测量过程比较麻烦,不太方便;而测量熔覆层的宽度和高度却比较容易。通过测量涂层的形状系数(Asspect ratio),可以很方便地计算出稀释度的大小。

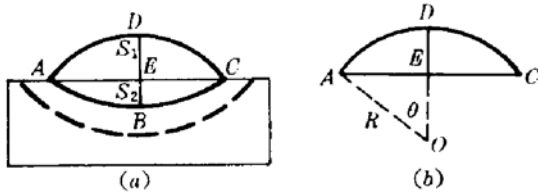


Fig. 1 Schematic illustration for calculating the

dilution of a molten pool

(a) typical shape of a molten pool

(b) Method for the calculation of the area S_1

图 1 所示为激光熔覆层稀释度计算方法示意图。由于圆形光斑的激光束能量呈正态分布,因此扫描后涂层横截面轮廓可以看成圆弧线。假如弧 ADC 的半径为 R_1 ,弧 ABC 的半径为 R_2 。已知宽度 $AC = w$,高度 $ED = h_1$, $EB = h_2$,先计算 S_1 : 在 $\triangle AEO$ 中

$$R_1^2 = (w/2)^2 + (R_1 - h_1)^2$$

$$R_1 = (w^2/4 + h_1^2)/(2h_1)$$

$$R_1 - h_1 = (w^2/4 - h_1^2)/(2h_1)$$

因此

$$\text{tg}\theta = \frac{w/2}{R_1 - h_1} = \frac{h_1}{w^2/4 - h_1^2}$$

$$2\theta = 2\text{tg}^{-1} \frac{4(w/h_1)}{(w/h_1)^2 - 4}$$

$$\begin{aligned} S_1 &= S_{\text{扇形}OADC} - 2S_{\triangle AEO} = R_1^2 \text{tg}^{-1} \frac{4(w/h_1)}{(w/h_1)^2 - 4} - \frac{1}{4} \frac{w}{h_1} (w^2/4 - h_1^2) \\ &= \frac{h_1^2}{64} \left\{ [(w/h_1)^2 + 4]^2 \text{tg}^{-1} \frac{4(w/h_1)}{(w/h_1)^2 - 4} - 4 \left(\frac{w}{h_1} \right) [(w/h_1)^2 - 4] \right\} \end{aligned}$$

同理

$$S_2 = \frac{h_2^2}{64} \left\{ [(w/h_2)^2 + 4]^2 \text{tg}^{-1} \frac{4(w/h_2)}{(w/h_2)^2 - 4} - 4 \left(\frac{w}{h_2} \right) [(w/h_2)^2 - 4] \right\}$$

令 $K_1 = w/h_1$, $K_2 = w/h_2$, 则

$$\text{dilution} = \frac{S_2}{S_1 + S_2} = \frac{1}{1 + S_1/S_2} = \frac{1}{1 + \frac{h_1^2}{h_2^2} \cdot \frac{(K_1^2 + 4)^2 \text{tg}^{-1}[4K_1/(K_1^2 - 4)] - 4K_1(K_1^2 - 4)}{(K_2^2 + 4)^2 \text{tg}^{-1}[4K_2/(K_2^2 - 4)] - 4K_2(K_2^2 - 4)}}$$

此公式可很方便地编成计算机程序,只需输入 w, h_1, h_2 值马上就可以得出涂层稀释度的大小。

图 2 为在不同功率密度下形成激光熔覆 TiN 复合涂层所需的能量密度与稀释度之间的关系曲线。可见,由上面所得公式计算出来的稀释度大小与用网格法测量出来的结果很接近,因而可以用算法来代替网格测量法。从图 2 中还可以看出当功率密度由 6 kW/cm^2 降至 3 kW/cm^2 时,曲线的斜率逐渐降低,截距逐渐增大,说明在一定的能量下,随功率密度的增加,稀释度增加的程度逐渐增大。

3.2 激光熔覆层的组织

X 射线衍射分析表明,激光熔覆的 TiN_p/Ni 基合金复合涂层由 TiN , $\gamma\text{-Ni}$ 固溶体及 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{CB})_6$ 相构成。图 3 所示为复合涂层的组织特征。宽约 $6 \mu\text{m}$ 的结合带由 $\gamma\text{-Ni}$ 固溶体构成,

以平面晶形式由熔池底部向中心生长，它是熔覆层与基体之间冶金结合的标志。表 3 给出了图 3 (a) 中所示位置的能谱分析结果，可见铁原子由基体向涂层内发生了一定程度的扩散。图 3 (b), (c) 显示了未溶 TiN 颗粒在涂层初晶 γ -Ni 内或枝晶间的分布情况。未溶 TiN 颗粒的这种分布与熔池内液相的粘度、液-固界面的生长速度、TiN 颗粒原始尺寸以及颗粒-液相之间的界面能差有很密切的关系^[10]。通常，TiN 颗粒尺寸越大，液-固界面的生长速度越快，颗粒越容易被捕获而分布在初晶内。反之，会被液-固界面推移，在枝晶间分布。由于所加颗粒的尺寸在 1~10 μm 之间，且熔池中不同区域的冷却速度相差较大，所以涂层中 TiN 颗粒的两种分布机制同时出现。

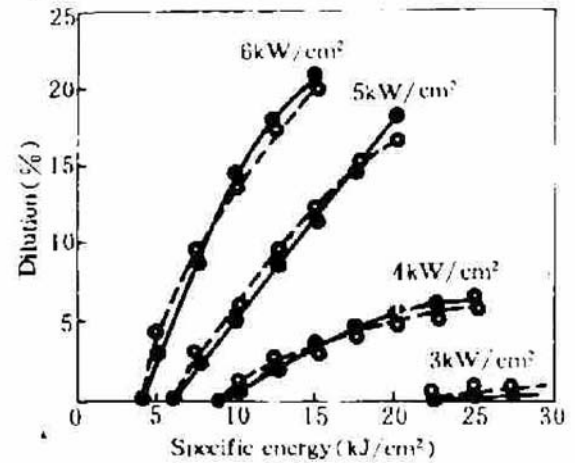


Fig. 2 Relationship between specific energy (P/DV) and dilution of a molten pool in the laser cladded TiN-reinforced coating

---, Values measured by optical grid-microscopy

—, Values calculated according to the formula (1)

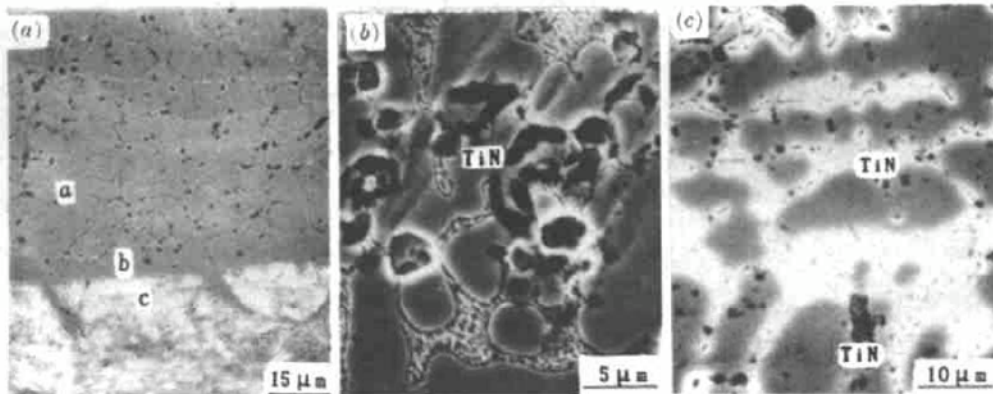


Fig. 3 Microstructural characteristics of laser cladding regions ($P = 1000 \text{ W}$, $V = 6 \text{ mm/s}$ and $D = 2.5 \text{ mm}$)

(a) bonding zone; (b), (c) distribution of unmolten TiN particles in the cladded layer

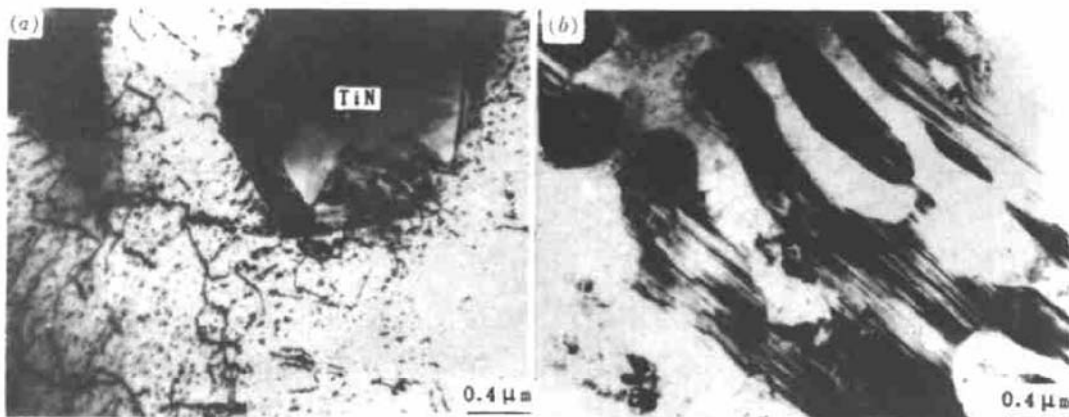


Fig. 4 TEM morphologies of primary dendrites and interdendritic regions in the cladded layer

($P = 1000 \text{ W}$, $V = 6 \text{ mm/s}$ and $D = 2.5 \text{ mm}$)

(a) primary dendrites of γ -Ni; (b) eutectics at interdendritic regions

图 4 (a) 所示为熔覆层内初晶 γ -Ni 和未溶 TiN 颗粒的 TEM 微观形貌。可见在初晶 γ -Ni 内出现了高密度的位错亚结构; TiN 颗粒内亦存在位错线。TiN 颗粒与 γ -Ni 初晶界面存在强烈的应变场和高密度位错, 二者之间的过渡层厚薄不均, 能谱分析表明此层内含有一定量的 Ti 原子。图 4 (b) 为枝晶间区域的透射电镜照片, 此区域由 γ -Ni 和细小碳化物 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{CB})_6$ 的共晶组织构成。在共晶化合物 $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{CB})_6$ 相内发现了大量的层错结构, 这些层错结构的存在使共晶区域得到强化。这种高密度位错和层错亚结构的出现与激光熔覆后的快速冷却密切相关。

图 5 显示了激光熔覆层中重新析出的 TiN 颗粒形貌。这些重新析出的 TiN 颗粒呈细小枝晶状, 内部成分同未溶 TiN 颗粒差不多。图 5 (b) 是 Ti 元素的线分布曲线。这一形貌特征说明在激光熔覆过程中部分 TiN 颗粒边缘发生了溶解, Ti 原子扩散进入 γ -Ni 基体中, 凝固时 γ -Ni 中过饱和的 Ti, N 原子又以枝状形式 TiN 均匀析出。

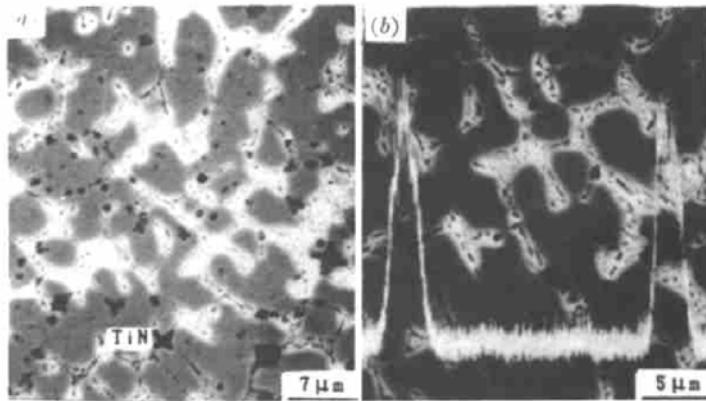


Fig. 5 Morphology of resolidified TiN particles in the clad layer

($P = 1000 \text{ W}$, $V = 6 \text{ mm/s}$ and $D = 2.5 \text{ mm}$)

(a) SEM photograph; (b) line compositional distribution of Ti

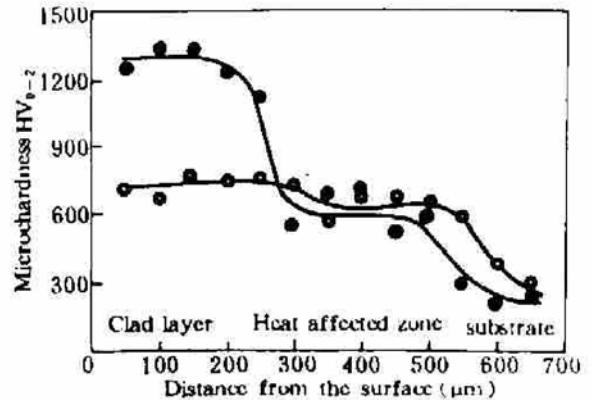


Fig. 6 Distribution of microhardness in the TiN-reinforced coating and Ni-alloy coating

($P = 1000 \text{ W}$, $V = 6 \text{ mm/s}$ and $D = 2.5 \text{ mm}$)

● 30% TiN + 70% Ni-alloy; ○ Ni-alloy

Table 3 EDAX results of laser cladding regions corresponding to the locations indicated in Fig. 3 (a)

Locations of Measurement		Alloy element content (wt-%)				
		Ni	Cr	Si	Fe	Ti
a	Primary dendrite	72.1	5.5	7.0	13.3	2.1
b	Bonding zone	62.1	12.8	5.6	19.0	0.5
c	Heat affected zone	1.4	0	0.3	98.3	0

3.3 激光熔覆层的硬度与耐磨性

图 6 给出了 Ni 基合金涂层及含 TiN_x 复合涂层的显微硬度分布曲线。可见, TiN_x 的加入显著地提高了涂层的硬度。曲线中三个明显的台阶分别对应于熔覆层、热影响区和基体。Ni 基合金涂层的硬度 ($\text{HV}_{0.05} 700$) 略高于热影响区的硬度, 而加入 30% TiN 颗粒后显微硬度提高至 $\text{HV}_{0.05} 1300$ 。

图 7 (a) 显示了激光熔覆复合涂层的磨损体积与滑动距离的关系, 同时用 Ni 基合金涂层和基体钢的磨损量进行了对比。图 7 (b) 为其对应的磨损速率比较图。显然, TiN 颗粒的加入能

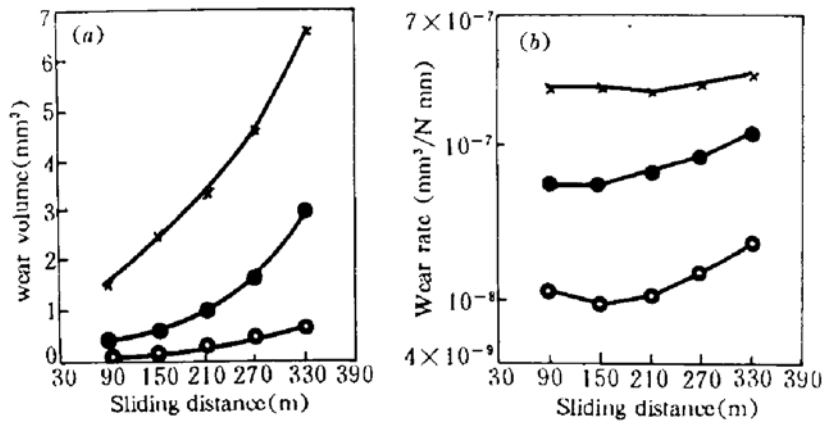


Fig. 7 Wear volume and wear rate of the laser clad layer

($P = 1000 \text{ W}$, $V = 6 \text{ mm/s}$ and $D = 2.5 \text{ mm}$)

(a) wear volume; (b) wear rate. ○, V. 30% TiN+V. 70% Ni-alloy; ●, Ni-alloy; Δ, Substrate

显著地改善涂层的耐磨性。同 Ni 基合金涂层相比,含 TiN_p 复合涂层的耐磨性提高了三倍,磨损速率比前者降低了一个数量级。而图 8 的数据表明,磨损过程中复合涂层的摩擦系数略高于 Ni 基合金涂层的摩擦系数。这个结果说明,加入 TiN 颗粒可以保证在不明显加大摩擦系数的前提下显著地提高涂层的硬度,从而改善了涂层的耐磨性。

4 结 论

本文讨论了激光熔覆输入能量密度与 TiN_p 复合涂层的稀释度之间的关系,得出了圆形光斑条件下根据熔池形状系数计算稀释度的简便方法。经激光照射后复合涂层由细小的 TiN 颗粒、 γ -Ni 初晶以及 γ -Ni+(Fe,Cr)₂₃(CB)₆ 共晶组织组成。激光熔覆条件下的快速加热和冷却过程使得初晶 γ -Ni 中出现了高密度的位错、共晶化合物 (Fe,Cr)₂₃(CB)₆ 中出现了大量的层错亚结构。Ni 基合金涂层中加入 TiN 颗粒能显著地改善涂层的硬度和耐磨性,是一种很有发展前途的优异的复合耐磨涂层。

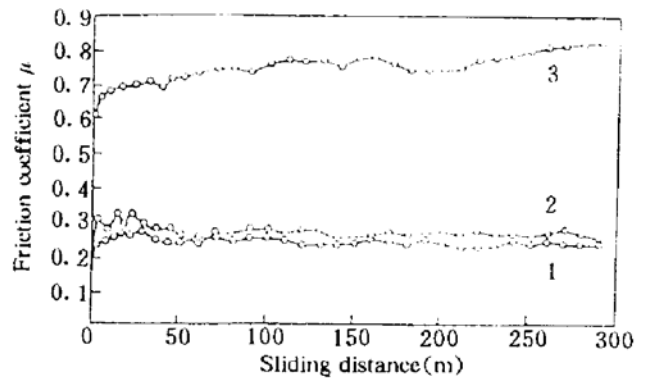


Fig. 8 Friction coefficient of the laser clad layer

in the wear process

($P = 1000 \text{ W}$, $V = 6 \text{ mm/s}$ and $D = 2.5 \text{ mm}$)

1; Ni-alloy; 2; V. 30%TiN+V. 70%Ni-alloy;

3; Substrate

参 考 文 献

- 1 K. M. Jasim, R. D. Rawings, D. R. F. West. Characterization of plasma-sprayed layers of fully yttria-stabilized zirconia modified by laser sealing. *Surf. Coat. Technol.*, 1992, **53**: 75~86
- 2 P. Molian, H. Rajasekhara. Laser melt injection of BN powders on tool steels I: microhardness and structure. *Wear*, 1987, **114**: 19~27
- 3 李力钧, J. Mazumder. 激光熔覆的实验研究. *应用激光*, 1987, **7**(1): 1~5
- 4 W. Cerri, R. Martinella, G. P. Mor et al.. Laser deposition of carbide-reinforced coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 1991, **49**: 40~45
- 5 Khershed P. Cooper et al.. Improving the wear resistance by forming melt matrix-ceramic composite surface layers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1986, **4**(6): 2857~2861
- 6 J. D. Ayers, T. R. Tucker, R. C. Bowers. *Scr. Metall.*, 1980, **14**: 509

- 7 G. Abbas, D. R. F. West. Laser surface cladding of stellite and stellite-SiC composite deposits for enhanced hardness and wear. *Wear*, 1991, **143** : 353~363
- 8 Ghazanfar Abbas, David R. F. West. Laser cladding of carbon steel with a ceramic/metallic composite. *Proc. SPIE*, 1989, **1132** : 237~245
- 9 G. J. Bruck. High-power laser beam cladding. *J. of Metals*, 1987, **2** : 10~13
- 10 D. Shangguan, S. Ahuja, D. M. Stefanescu. An analytical model for the interaction between an insoluble partical and an advancing solid/liquid interface. *Metall. Trans. A*, 1992, **A23** : 669~680

Laser Cladding of a Wear-resistant TiN_p/Ni -base Alloy Composite Coating

Ouyang Jiahu Pei Yutao Lei Tingquan Zhou Yu

(Department of Metals and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: A 2 kW CO_2 laser was employed to clad a TiN_p/Ni -alloy composite coating on steel 1045. The microstructure and sliding wear property of the clad layer were analyzed. The dilution of the TiN_p -reinforced coating under different laser processing conditions was discussed. The clad layer exhibits TiN particles, γ -Ni primary dendrites and the eutectics of γ -Ni + $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{CB})_6$ in the interdendritic regions. High density dislocations in γ -Ni primary dendrites and a large amounts of stacking-fault within $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}(\text{CB})_6$ phase are observed. Partial dissolution appearing on the edges of original TiN particulates and their regrowth in the form of independent fine dendrites during resolidification are found in the cladding region. The addition of TiN particulates into Ni-alloy coating greatly improves the wear resistance of the composite coating by increasing the microhardness without distinctly increasing the friction coefficient of the composite coating.

Key words TiN particles, laser cladding, wear-resistant coating