

文章编号: 0258-7025(2003)06-0562-05

# 激光熔覆 TiCp/ NiCrBSi 复合涂层的组织 与摩擦学性能

王新洪<sup>1</sup>, 张敏<sup>2</sup>, 邹增大<sup>1</sup>, 曲仕尧<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>山东大学<sup>1</sup>材料学院, <sup>2</sup>机械学院, 山东 济南 250061)

**摘要** 应用激光表面改性方法, 在 45# 钢表面熔覆了 TiCp/ NiCrBSiC 复合涂层, 利用 SEM, TEM 分析以及磨损试验, 研究了复合涂层的组织特点和耐摩擦磨损性能及其影响规律, 并探讨了添加稀土氧化物改善复合涂层的组织性能及稀土氧化物的作用机制。结果表明, TiC 颗粒在熔覆层中发生部分溶解和重新析出; 熔覆层与基体形成交互扩散区, 在该区中发现 (Fe, Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 碳化物, 同时还形成大量  $\alpha$  和  $\gamma$  微晶, 局部区域存在 NiSiBRe 非晶相。在凝固应力作用下, TiC 颗粒与粘结金属界面之间存在大量的孪晶和位错。稀土氧化物对复合涂层显微硬度提高幅度不大, 但能明显地减小复合涂层的摩擦系数, 显著提高涂层干摩擦磨损状态下的耐磨性。TiC 含量为 45% ~ 50% 时, 熔覆层具有最佳耐磨性。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 激光表面改性; 显微组织; TiCp/ Ni 合金涂层; 摩擦磨损

中图分类号 TG 665 文献标识码 A

## Investigation on the Microstructure and Properties of Laser Clad TiCp/ NiCrBSi Alloys Composite Coating

WANG Xin-hong<sup>1</sup>, ZHANG Min<sup>2</sup>, ZOU Zeng-da<sup>1</sup>, QU Shi-yao<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, <sup>2</sup>School of Mechanical Engineering,  
Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China)

**Abstract** Laser processing was used to deposit TiCp/ NiCrBSiC composite coatings on 45# steel. The microstructure and wear properties were investigated by means of SEM, TEM, and wear test. The mechanism of surface modification of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the composite coatings was also discussed. The results showed that TiC partly dissolved in the laser melt pool during melting. There were twins and dislocations at the interface of particle TiC and matrix due to the solidifying stress. The interdiffusion zone was formed between the coating and matrix. The carbides of (Fe, Cr)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, the micro-crystal of  $\alpha$  and  $\gamma$  were discovered in the interdiffusion zone. The amorphous phase of NiSiB-La was formed at the interface. The wear resistance of coating was affected by rare earths and the content of TiC. The coatings possessed optimal wear resistance when the mass fraction of TiC was 45% ~ 50%.

**Key words** laser technique; laser cladding; microstructure; laser surface modification; TiC/ Ni-based alloy composite coating; wear resistance

目前, 激光熔覆技术已实现在不同金属基体上熔覆不同性能涂层, 如在低碳钢表面熔覆 WC-TiN-SiCo 高硬度合金, 熔覆 Co-Cr-C-W 以及 WC/ NiCrBSiC 等合金, 并对激光工艺参数选择、涂层组织结

构以及涂层的耐磨性等进行了较为系统的分析<sup>[1,2]</sup>。但由于 WC 的形成自由焓 (38.5 kJ/mol) 低, 并且 WC/ NiCrBSiC 体系中高浓度的 B, C 及 Cr 促进 WC 的分解与溶解, 析出脆性相, 导致基体

收稿日期: 2002-03-11; 收到修改稿日期: 2002-04-16

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目 (Z2000F02)。

作者简介: 王新洪 (1969-), 男, 工学博士, 讲师, 主要从事耐磨堆焊材料及其耐磨机理, 焊接过程计算机模拟等研究。E-mail: xin hong wang@yahoo.com

成分上存在差异, 涂层抗冲击性能降低<sup>[3,4]</sup>。而 TiC 具有较高的自由焓(184 kJ/mol), 而且 Ni 合金包覆 TiC 颗粒与 Ni 包覆 WC 熔覆层相比, 具有更高的常温硬度和粘合金的浸润性, 国内外已开展了类似的研究工作<sup>[5]</sup>, 具有一定的研究意义。

本文借助于 SEM, TEM 以及摩擦磨损试验, 对添加稀土氧化物 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 TiC/Ni 基合金涂层的组织性能进行探讨, 为寻求改善熔覆层质量的途径提供理论依据。

## 1 试验材料及方法

试验基底材料为 45<sup>#</sup> 钢, 尺寸为 50 mm × 30 mm × 10 mm。粘结金属为 Ni60A, 粒度范围 40~50 μm, 成分(wt.-%)为: C0.5~0.7; Cr14~16; B3~5; Si4~5; Fe13~14; Ni 余量。为了改善涂层性能, 粘结金属中添加 0.5%~1.0% 的稀土 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。TiC 颗粒粒度为 3~5 μm, 含量 30%~60%。采用 2 kW 横流 CO<sub>2</sub> 激光器。试验中, 激光熔覆功率为 1500~2000 W, 扫描速度为 2 mm/s, 光斑直径为 4 mm, 采用 Ar 气保护。熔覆前用醋酸纤维素丙酮溶液做粘结剂预置于试样上。

利用 JXA-840 型扫描电镜和 H-800 型透射电镜, 对涂层显微组织与界面精细结构进行观察; 采用 Shimadzu 型显微硬度计测试涂层显微硬度; 用 D/max-Rc 型 X 射线衍射仪对熔覆层进行物相分析。并采用 MM-200 型摩擦磨损测试涂层的磨损特性, 磨损试样尺寸为 50 mm × 10 mm × 10 mm, 下试样为硬质合金环状试样(φ40 mm × 10 mm), 试验条件为: 块-环接触干滑动摩擦方式, 法向载荷 150 N, 滑动速度 0.84 m/s, 滑动距离 750 m, 用体视显微镜测试磨痕长度  $L$  和宽度  $B$ , 由  $v = LB^3/12R$  计算磨损体积(其中  $R$  为下试样半径)。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 激光熔覆层的相结构

图 1 为熔覆层 X 射线衍射图谱。可见, 激光熔覆层主要由 TiC, γ-Ni, Ni<sub>3</sub>B, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 及 CrB 组成。碳硼化物主要存在于晶间微区合金偏聚处和共晶组织中。由此表明, 高硬的初晶碳化物和共晶化合物分布在韧性较好的 γ-Ni 基固溶体基体上。

图 2(a) 为涂层中 TiC 颗粒的分布形态, 图中白色颗粒为陶瓷硬质相 TiC。由图可见, 陶瓷相均匀分布在粘结金属中, TiC 颗粒边缘产生溶解与分解。

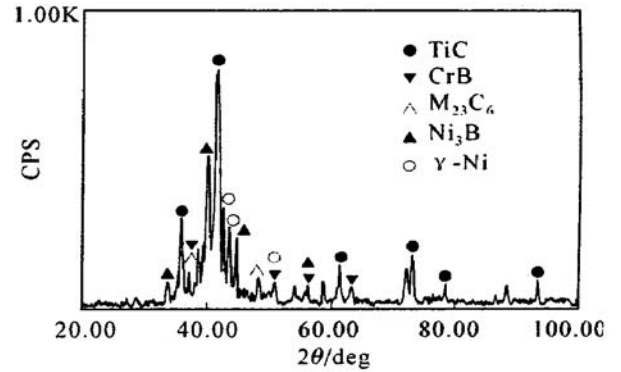


图 1 激光熔覆层 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of laser clad coating

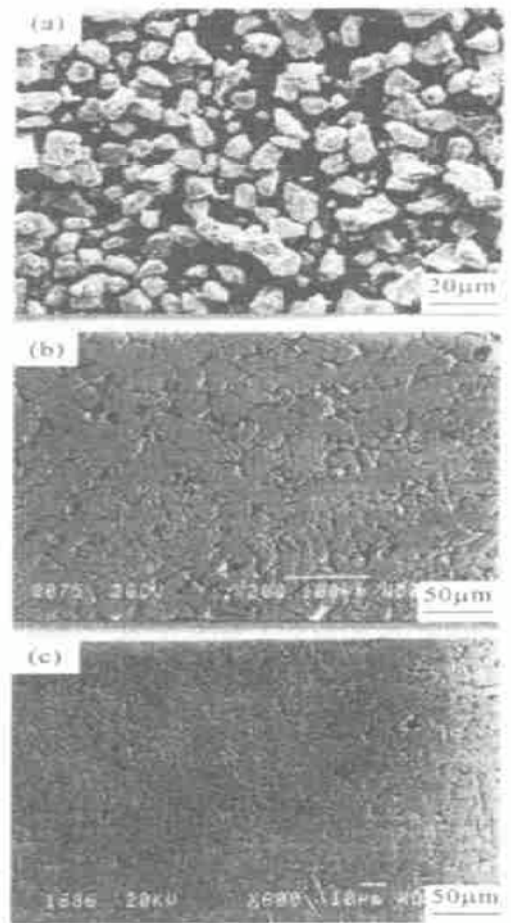


图 2 熔覆层 TiC 颗粒的分布特征及基体组织形貌

(a) TiC 的分布形态; (b) 无 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的基体显微结构;  
(c) 有 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的基体显微结构

Fig. 2 Distribution character of TiC and microstructure of matrix

(a) distribution of TiC; (b) microstructure of matrix without La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c) microstructure of matrix with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

基体组织由粗大枝晶和枝晶间少量共晶体组成(见图 2(b)), 枝晶形态具有方向性, 加入稀土氧化物

后,基体组织显著细化,表明稀土氧化物具有细晶变质作用。这主要是由于  $\gamma$ -Ni 在凝固结晶过程中,稀土氧化物  $\text{La}_2\text{O}_3$  作为夹杂物成为形核的核心,提高形核率,细化晶粒。同时,部分  $\text{La}_2\text{O}_3$  在激光束的辐射下,在高温熔池中电离分解形成镧离子吸附在晶核原子表面阻止晶核在较大过冷度下长大。

2.2 熔覆层显微结构

2.2.1 熔覆层中陶瓷相的溶解与析出

在激光热源的作用下,涂层中的 TiC 颗粒均有明显溶解的现象。图 3 是析出 TiC 的透射电镜 (TEM) 组织形貌,由于基体一侧晶界处熔点低,使熔化区延伸到基体原始表面以内较深的区域, Ti, C 原子沿熔化的晶界向基体扩散,在冷却过程中从基体中重新析出。



图 3 涂层中析出 TiC 相的 TEM 形貌  
Fig. 3 TEM morphology of TiC

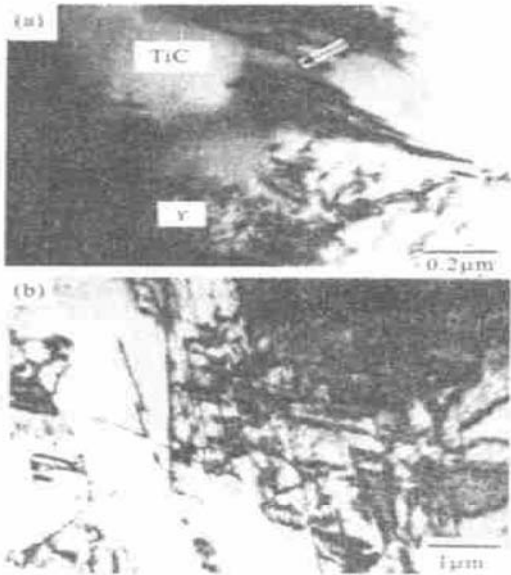


图 4 界面孪晶、位错网 TEM 形貌  
(a) 孪晶形貌; (b) 位错网形貌

Fig. 4 TEM morphology of twin and dislocation  
(a) twin; (b) dislocation

图 4(a) 为 TiC 颗粒周围粘结合金的组织形貌,熔化后的 Cr 相在界面处存在大量的孪晶(见图中箭

头所示),孪晶的形成主要是由于 Cr 相结晶后,在继续冷却中受到热应力作用发生塑性变形而形成的,而在 Ni 相中存在大量的位错堆积的滑移带和位错网络(图 4(b))。位错与孪晶的存在对强化界面、缓和热错配应力是有利的。

2.2.2 熔覆层与基体交互扩散区的显微组织及形成机制

涂层中粘结合金以及溶解于其中的 TiC 陶瓷相与熔化的基体合金元素交互扩散,凝固后形成交互扩散区(图 5)。交互扩散区的形成,有利于改善熔覆层与基体的连接,提高了界面结合强度。该区域中 TiC 颗粒尺寸细小,均在 1 μm 以下,同时存在大量 α, γ 微晶。这种交互扩散区的形成与激光熔覆传热及涂层熔化与凝固过程特征有关,由于激光熔覆的熔化与凝固速度很快,这使液相微区 Ti, C 浓度起伏很大,大量细小分散的 TiC 颗粒刚溶解即开始冷却,并结晶成纳米级新 TiC 颗粒,而周围的液态基体合金又以它为核心结晶成微晶,在 Ni 含量较高的部位冷却后仍保持 γ 微晶,较低部位在冷却过程中转变成 α 微晶。

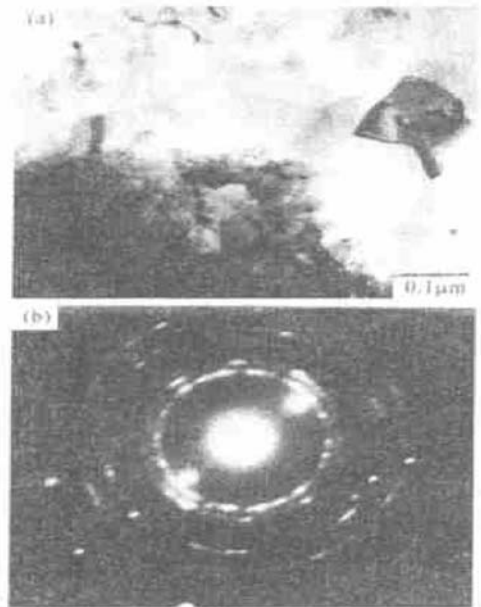


图 5 TiC 与 Ni 合金交互扩散区微晶显微形貌  
(a) 微晶透射电镜形貌; (b) 微晶衍射斑点  
Fig. 5 Microstructure of interdiffusion zone  
(a) TEM image; (b) diffraction pattern

在熔池中因热流的不均匀搅拌作用,在晶界微区 Ni, Si, B, La 等合金元素偏聚,在快速凝固下形成非晶物相(见图 6),点 A 的成分分析见图 6(c)。非晶形成原因可能与界面存在大量缺陷,以及 Si, C,

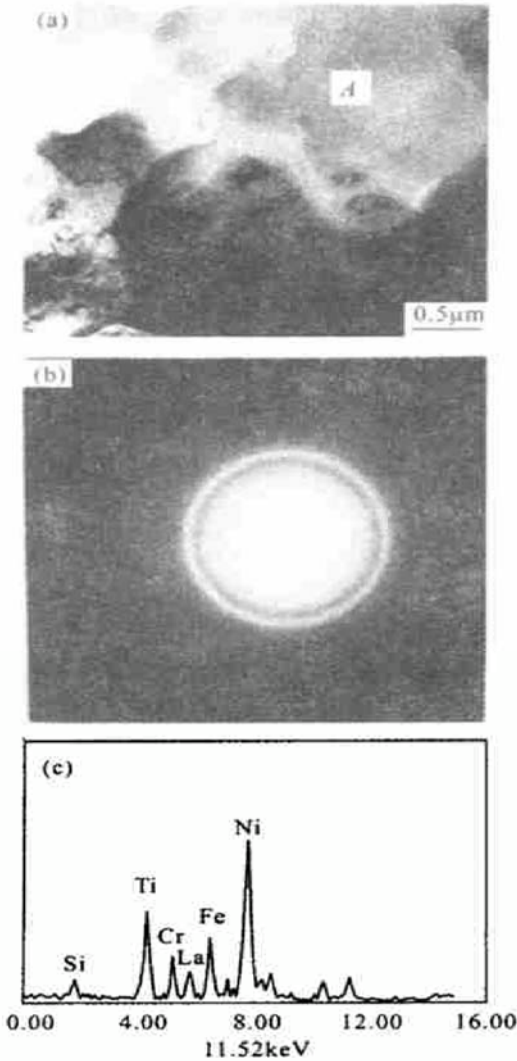


图 6 界面非晶物相 TEM 形貌及能谱分析(EDAX)  
 (a) 微晶透射电镜形貌; (b) 微晶衍射斑点;  
 (c) 非晶成分能谱分析

Fig. 6 Amorphous of interface and EDAX analysis  
 (a) TEM image; (b) diffraction patter; (c) EDAX of point A

B, 稀土元素在界面处偏聚等有关。稀土等元素在界面缺陷处吸附, 同时还将大量的 Si, B, C 等原子带到这些缺陷处, 大大降低表面能, 使成核部位增加, 同时又有效阻止晶核的继续长大, 在基体自淬火的快速冷却, 以及熔融材料中含有的 C, B, Si 等促进非晶化元素共同作用下, 导致了非晶相的产生<sup>[6]</sup>。在一定条件下, 非晶转化为微晶, 能进一步提高界面韧性。非晶的形成及对界面组织性能的影响, 尚有待进一步研究。

### 2.3 熔覆层硬度及耐磨性

#### 2.3.1 熔覆层的显微硬度分布

图 7(a) 为熔覆层显微硬度分布, 由图可见熔覆

层的显微硬度层三阶分布特征, 中间台阶为热影响区硬度值, 此处由于高温淬火形成细小马氏体组织, 硬度比下面的 45# 钢基体高, 此结果与文献[7]一致。此外从图还可以看出, 少量的稀土元素可轻微提高熔覆层的表面硬度, 因此, 加入 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 所产生的细化组织不能作为 Ni 合金激光熔覆层的主要硬化措施。图 7(b) 为 TiC 的加入量对熔覆层显微硬度的影响, 可见随着 TiC 含量的增加, 熔覆层的显微硬度提高。

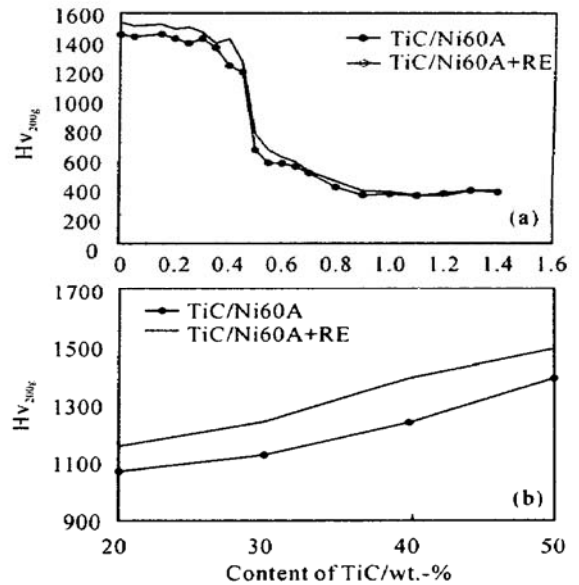


图 7 激光熔覆层的显微硬度分布曲线

- (a) 熔敷显微硬度与距离的关系;
- (b) TiC 含量对熔敷层硬度的影响

Fig. 7 Microhardness of cladding coating  
 (a) hardness of coating as a function of distance;  
 (b) hardness effect on the content of TiC

#### 2.3.2 熔覆层的摩擦系数及耐磨性

图 8(a) 为激光熔覆层摩擦系数随滑动时间变化的关系曲线。可以看出, 添加稀土氧化物的涂层在磨合期的摩擦系数明显比未添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的低, 波动性较小, 表明稀土氧化物具有减磨抗摩作用。图 8(b) 是熔覆层的磨损体积与 TiC 含量的关系。由图可见, 随着 TiC 含量的增加, 熔覆层耐磨性增加, 但当 TiC 含量超过 50% 后, 熔覆层的耐磨性呈下降趋势, 这主要是由于继续增加 TiC 含量, 熔覆层工艺性能变差, 出现气孔等缺陷, 在磨损过程中易导致 TiC 颗粒的脱落, 从而导致磨损体积增加。此外, 由图还可以看出, 添加稀土氧化物后, 复合涂层具有较高的耐磨性。添加稀土氧化物后, 组织变得更加致密, 基体中孔洞的数量明显减少, TiC 颗粒与 γ-Ni

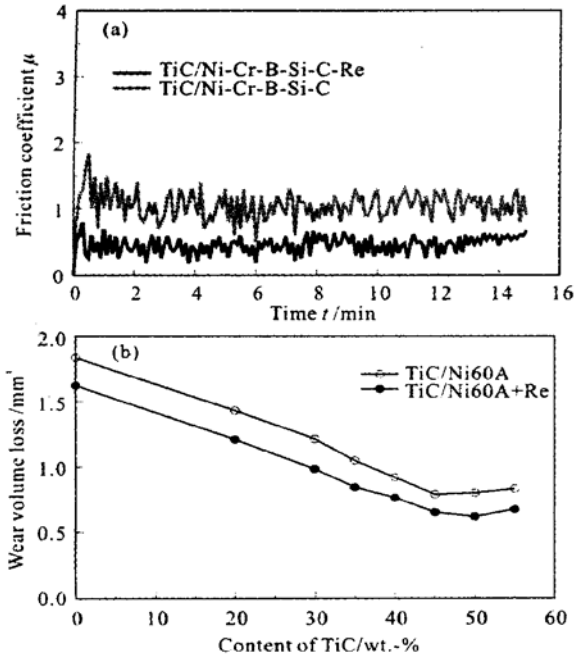


图 8 熔覆层的摩擦特性曲线

(a) 熔敷层摩擦系数; (b) TiC 含量对熔敷层磨损体积的影响

Fig. 8 Wear volume of composite coatings

(a) friction coefficient;

(b) effect of TiC on the wear volume loss

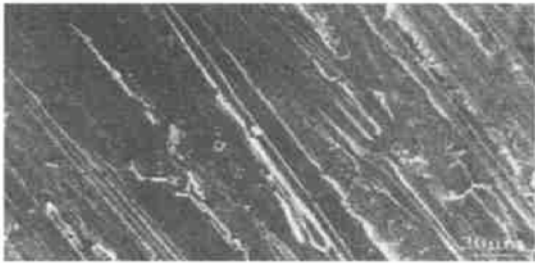


图 9 涂层的磨损 SEM 形貌

Fig. 9 SEM photographs of the worn track of coating

基固溶体的结合更加紧密, 抗犁削能力和硬质点剥落能力得到提高, 耐磨性进一步得到改善。

图 9 为熔覆层磨损形貌。从图可见, 熔覆层的磨损主要为粘着和局部开裂所引起的剥落。剥落过程实质上是局部裂纹的形成与扩展过程。在磨损初期, 虽然在涂层局部微裂纹形核并扩展, 但涂层磨损主要为粘着磨损抗力所控制, 摩擦抗力随着 TiC 颗粒含量的增加而增大, 表现为具有较大摩擦系数。当磨损进入稳定阶段后, 磨损系数趋于稳定, 磨损速率在一定 TiC 含量下也趋于稳定, 从而进入稳定磨损阶段, 微裂纹的扩展造成涂层局部的剥落控制着

磨损程度。涂层中的粘着磨损抗力随着 TiC 颗粒含量的增加而增大, 涂层具有更好的耐磨性, 但 TiC 颗粒加入量超过一定值后, 导致基体脆性增大, 韧性减小, 从而易于剥落, 促使涂层耐磨性降低。

### 3 结 论

1) 激光熔覆层中 TiC 颗粒产生部分溶解与重新析出现象; 熔覆层与基体之间存在交互扩散区, 该区域中存在大量的  $\alpha, \gamma$  微晶晶粒, 在局部微区中形成 Ni<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>La<sub>2</sub>B 非晶相。

2) Ni 基合金在热应力的作用下, 界面形成大量的孪晶、位错塞集和位错滑移带。

3) 稀土氧化物 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能促进熔覆层晶粒细化, 但不能作为熔覆层显微硬度的主要强化相; 熔覆层显微硬度随着 TiC 颗粒含量的增加而增加。添加稀土氧化物有利于改善熔覆层的摩擦学特性, 具有减摩作用。熔覆层的耐磨性随着 TiC 含量的增加而增加, TiC 含量为 45% ~ 50% 时, 熔覆层具有最好的耐磨性, 进一步增加 TiC, 耐磨性反而降低。

### 参 考 文 献

- 1 R. C. Gassmann. Laser cladding with (WC+ W<sub>2</sub>C)/Co-Cr-C and (WC+ W<sub>2</sub>C)/Ni<sub>3</sub>B-Si composites for enhanced abrasive wear resistance [J]. *Mater. Sci. Technol.*, 1996, **12**(8): 691~ 696
- 2 Li Qiang, Chen Yanbin, Lei Tingquan *et al.*. Microstructure and dry sliding wear of laser clad WCp/Ni<sub>3</sub>Cr-B-Si-C alloy composite coatings [J]. *Chinese J. Lasers* (中国激光), 1998, **A26**(2): 186~ 191 (in Chinese)
- 3 Zhou Beidi, Zeng Xiaoyan, Tao Zengyi *et al.*. Coarse cemented WC particle ceramic-metal composite coatings produced by laser cladding [J]. *Wear*, 1993, **170**: 161~ 166
- 4 Zeng Xiaoyan, Wu Xinwei, Tao Zengyi *et al.*. Abrasive wear resistance analysis of laser clad Ni<sub>3</sub>WC ceramic-metal composite coating [J]. *Acta Metallurgica Sinica* (金属学报), 1997, **33**(8): 885~ 890 (in Chinese)
- 5 T. C. Lei, J. H. Ouyang, Y. T. Pei *et al.*. Microstructure and wear resistance of laser clad TiC particle reinforced roating [J]. *Mater. Sci. Technol.*, 1995, **11**(5): 520~ 526
- 6 M. Yan, W. Z. Zhu. A new approach of surface treatment: micro-beam plasma arc remelting [J]. *Mater. Lett.*, 1998, **34**: 222~ 225
- 7 M. Yan, W. Z. Zhu. Surface treatment of 45 steel by plasma arc melting [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, **91**: 183~ 191