文章编号: 0258-7025(2009)12-3287-06

激光熔覆 TiC-Mo₂C 颗粒增强 Fe 基涂层的组织与性能

翟玉峰1 王新洪2 黄 坚1

(¹上海交通大学上海市激光制造与材料改性重点实验室,上海 200240 ²山东大学材料科学与工程学院,山东 济南 250061

摘要 为提高碳钢表面抗磨损性能,采用钛铁、钼铁、石墨、铁粉等组分,利用激光熔覆技术,在低碳钢板上制备了致密、无 孔隙、与基体呈冶金结合的原位自生 TiC-Mo₂C 颗粒增强 Fe 基熔覆层。利用金相显微镜,X 射线衍射仪(XRD),电子探针 微区分析(EPMA)及显微硬度计,研究了熔覆层的显微组织及性能,讨论了强碳化物形成元素对涂层性能的影响。研究 结果表明,熔覆层中原位生成了 TiC-Mo₂C 增强颗粒,碳化物呈颗粒状、十字花瓣状均匀地分布在基体中,当钛铁、钼铁和 石墨的质量分数分别控制在 30%~40%,3%~6%,3%~4%时,涂层具有较好的硬度和良好的耐磨性。 关键词 激光技术;激光熔覆;TiC-Mo₂C 颗粒;显微组织;耐磨性能 **中图分类号** TB331; TG156.99 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093612.3287

Microstructure and Properties of TiC-Mo₂C Particles Reinforced Fe-Based Composite Coatings Produced by Laser Cladding

Zhai Yufeng¹ Wang Xinhong² Huang Jian¹

¹ Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

² School of Material Science and Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250061, China

Abstract In order to improve the wearing properties of the mild steel, in-situ synthesis of TiC-Mo₂C particles reinforced composite coatings has been prepared by laser cladding using ferrotitanium, ferromolybdenum, graphite and iron. The microstructure and properties of the composite coatings were investigated by optical microscopy, X-ray diffractometer (XRD), electron probe microanalyzer (EPMA) and microhardness tester. Results indicate that TiC-Mo₂C particles were produced by direct metallurgical reaction between ferrotitanium, ferromolybdenum and graphite during laser cladding process. It was also found that the fine carbides are dispersed in the matrix in form of graininess and petaliform. The hardfacing layer with high hardness and good wear properties could be obtained when the amounts of ferrotitanium, ferromolybdenum and graphite were controlled within a range of $30\% \sim 40\%$, $3\% \sim 6\%$, $3\% \sim 4\%$, respectively.

Key words laser technique; laser cladding; TiC-Mo₂C particles; microstructure; wear properties

1 引 言

在重型冶金、矿山开采、油气钻探等领域,能够承 受剧烈冲击及抗高腐蚀、高磨损成为机械零件的基本 要求,这对零件的耐磨、耐腐蚀性性能提出了更苛刻 的要求^[1]。鉴于材料承受磨损、腐蚀疲劳破坏等都是 从零件表面开始的,在耐磨部件表面熔覆具有优异综

基金项目:教育部博士点基金(060422020)和山东省科技攻关计划项目(06GG3203009)资助课题。

作者简介: 翟玉峰(1987—)男,硕士研究生,主要从事材料的激光表面改性处理方面的研究。

E-mail: zhaiyufeng@sjtu.edu.cn

导师简介:王新洪(1969—),男,教授,博士,主要从事焊接冶金、耐磨材料和耐磨堆焊等方面的研究。 E-mail: xinhongwang@sdu.edu.cn

收稿日期: 2009-04-03; 收到修改稿日期: 2009-04-22

中

合性能的金属基复合材料涂层成为这些领域修复部 件、强化零件使用寿命的重要途径^[2,3]。

激光熔覆原位生成陶瓷颗粒增强金属基复合涂 层,可以将金属的高塑性、高韧性和陶瓷的高硬度、 耐磨、耐蚀性能有机结合起来,大大提高材料的表面 性能,具有很好的发展前景^[4~6]。其具有增强颗粒 尺寸小;颗粒合成和长大均在基体内,颗粒与基体界 面清洁;界面结合强度高;合成工艺简单、成本低、易 于推广等特点。

TiC 颗粒具有硬度高、熔点高、较好的热稳定性 和综合机械性能,这使得制备含 TiC 颗粒增强的金 属基复合涂层成为近年来该领域的研究热点^[7~9]。

Mo₂C颗粒具有较高的熔点和硬度、良好的热 稳定性和机械稳定性、极好的抗腐蚀特性等特点,因 此可以作为涂层材料使用,可应用于一些高硬度、耐 磨擦和耐高温等领域^[10]。

本文以钛铁、钼铁、石墨和铁粉为组分,利用激 光熔覆技术,在45[#]钢表面合成了含 TiC-Mo₂C 复 合颗粒增强的 Fe 基熔覆层,并对熔覆层的组织和 性能进行了研究。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料

实验用基体材料采用工业中最常用的 45*钢, 试样尺寸为 50 mm×20 mm×8 mm。熔覆用粉末 由石墨(纯度为 99.5%)、铁粉(纯度 99%,200 目)、 钛铁和钼铁粉末按照一定的比例组成,其中钛铁和 钼铁的化学成分如表 1 所示。

ferromolybdenum used in the experiment (mass fraction, $\frac{9}{0}$)

Materials	Ti	Mo	Al	Si	С	Fe
FeTi30	$28\!\sim\!32$	—	<8.0	$<\!\!3$	< 0.1	Bal.
FeMo70	_	$67\!\sim\!71$	<1.5	<1.	5<0.1	Bal.

2.2 实验方法

在熔覆实验前,用由钠水玻璃调制的粘接剂将 熔覆粉末调成糊状,并预置在经过处理的试板表面, 试板晾干后经 60 ℃烘干1h。

实验采用 5 kW 横流 CO₂ 激光加工器,熔覆用功 率为 2.5 kW,扫描速度 250 mm/min,光斑直径3 mm, 利用氩气进行保护,流量为 20 L/min,厚度为 1.2 mm。

2.3 试样制备与测试

沿横截面制备金相试样,经研磨抛光后用质量分数为3%硝酸乙醇溶液腐蚀。利用 X 射线衍射仪

(XRD),对熔覆层的相结构进行分析;利用电子探针 微区分析(EPMA)对熔覆层进行形貌和成分分析;利 用显微硬度计对熔覆层的显微硬度进行测试;利用摩 擦磨损实验机进行磨损性能测试,磨损试样尺寸为 30 mm×7 mm×6 mm,试样采用线切割,待磨损面经 细磨并抛光。

3 实验结果与分析

光

3.1 碳化物的热力学分析

在试验中,在高能量密度激光束的作用下,熔覆 材料和基体表面熔化,共同形成熔池,熔池成分处于 Fe-Ti-Mo-C系中。进行碳化物的热力学分析时,必 须考虑到在Fe-Ti-Mo-C系中可能发生的所有反 应。许多学者已经进行了Fe-Ti-C系和Fe-Mo-C 系的热力学分析。由于温度和元素活度的差异,这 些合金系是非常复杂的,在Fe-Ti-Mo-C系中,必须 考虑Ti-C,Mo-C,Fe-Ti和Fe-C之间的反应。从各 种文献中可以得到伴随有反应的自由能变化的碳化 物形成式^[11~13],Ti+C=TiC,2Mo+C=Mo₂C, Mo+C=MoC,各种碳化物的吉布斯(Gibbs)自由 能随温度的变化情况如图1所示。



图 1 碳化物的 Gibbs 标准自由能变化曲线 Fig. 1 Variation of Gibbs free energy of carbides with temperature

可以看到,与 Fe 相比,Ti 和 Mo 与 C 具有更强 的亲和力。TiC,MoC 以及 Mo₂C 都是比较稳定的 碳化物,在高温下,TiC,MoC 以及 Mo₂C 的 Gibbs 生成自由能都是负值,这在理论上表明了 TiC,MoC 和 Mo₂C 生成的可能性。

3.2 熔覆层的相分析

利用 D/Max-Rc 型 X 射线衍射仪(CuK α),对 熔覆层的相结构进行分析,熔覆层表面 X 射线衍射 结果如图 2 所示。在 X 射线衍射结果中,可以看到 TiC,Mo₂C,Fe₃C 和 α -Fe 的衍射峰,这表明熔覆层 主要由 TiC,Mo₂C,Fe₃C 和 α -Fe 组成。这是由于在

表1 实验用钛铁和钼铁的化学成分(质量分数,%) Table 1 Composite of the ferrotitanium and

激光的作用下,FeTi和FeMo在熔池中发生熔化分 解,从而导致Ti和Mo溶解于液相Fe之中,Ti和 Mo为强碳化物形成元素,在熔池中发生如下反应: Ti+C=TiC,2Mo+C=Mo₂C,生成了TiC和 Mo₂C颗粒,体系的复杂性和熔池中C的活度影响 了Mo+C=MoC反应的进行。这证明了利用激光 熔覆技术,可以通过石墨、钛铁和钼铁原位合成 TiC-Mo₂C复合增强颗粒的Fe基熔覆层。





Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of the hardfacing layer

3.3 熔覆层的显微组织

将制备的试样在金相显微镜下进行微观组织观察,如图 3 所示。

由图 3 (a)可以看到,熔覆层具有规则的形状, 熔覆层内未见裂纹、气孔等缺陷。由图 3(b)可以看 到,熔覆层与基体结合处呈现出良好的冶金结合,可 以看到一条清晰的白亮带,这是由于在结合界面处 温度梯度和凝固速度的比值大,凝固组织以低速界



面平直生长,因而形成了白亮带。从图 3(c),(d)可 以看到,细小的碳化物均匀地分布在晶粒细小的熔 覆层中。



图 3 熔覆层的微观组织。(a),(b)截面形貌; (c),(d)熔覆层形貌

熔覆层的电子探针形貌如图 4(a) 所示,可以清晰 地看到细小的碳化物均匀地分布于熔覆层内。这是 由于激光加热时,熔池中存在着强烈的对流,使合金 元素分布比较均匀所致,细小的碳化物呈颗粒状、块 状以及花瓣状。图 4(b) 所示为图 4(a) 中 A 处碳化物 的成分分析结果。结果表明碳化物中富含 C, Ti 和 Mo 元素,即为 Ti 和 Mo 的碳化物,结合 XRD 分析结 果,可以确定碳化物为 TiC-Mo₂C 复合碳化物。

full scal 62 (cou	e: nts <u>/s)</u>	cursor: 2.2875 ke	y (b)
1	ire		
Fe			
C Mo	Ti Fe		
Mo ^{MO}			Mo Me
0 2 4	6 8	10 12 1 keV	4 16 18 20

图 4 熔覆层电子探针微区分析结果。(a)熔覆层中碳化物形貌;(b)(a)图中 A 点的成分分析结果

Fig. 4 EMPA analysis of TiC-Mo₂C carbide particles. (a) Morphology of carbides; (b) composite of carbide in spot A of (a)

3.4 熔覆层的显微硬度测试与分析

3.4.1 熔覆层显微硬度

图 5,图 6 所示为涂层粉末含 30% FeTi+4% FeMo (质量分数)时,单层和多层熔覆所得的熔覆 层的显微硬度曲线。

从硬度曲线中可以看到,熔覆层、过渡区和基体 的显微硬度明显不同,熔覆层硬度较基体有了显著 的提高。由于在激光熔覆过程中,熔池内部存在强 烈的对流,导致密度较小的 TiC-Mo₂C 复合碳化物 颗粒容易上浮,使熔覆层中碳化物呈梯度分布。熔 覆层上部碳化物含量比较高,因而硬度值比较高,另 外从熔覆层表面至基体,基体的稀释作用逐渐增大 也是影响硬度梯度分布的一个因素。

将图 5 和图 6 进行对比可以看到,采用相同成 分的熔覆粉末时,双层熔覆所得到的熔覆层的表面 硬度比单层熔覆层高 200 HV 以上。这是由于在双

光

层熔覆时,第二层熔覆层的稀释率有所降低。同时 可以注意到,第一层熔覆层的硬度值较单层熔覆也 有了一定程度的提高,这是由于在激光熔覆第二层 时,同时对第一层起到了重熔的作用。







3.4.2 Ti 对熔覆层显微硬度的影响

Ti 是强碳化物形成元素,与碳反应形成高熔点、可在液相金属中作为其他相的形核核心的 TiC,TiC 具有密度低、强度高、弹性模量高、抗氧化、耐磨及耐 腐蚀等优异的物理化学性能,是一种理想的陶瓷增强 相^[14,15]。Ti 含量对于熔覆层的硬度有着重要的影



Fig. 7 Microhardness variation with the amount of FeTi w(FeMo) = 4%

响,在 FeMo 含量相同的情况下,单层熔覆所得的熔 覆层显微硬度随 FeTi 含量的变化曲线如图 7 所示。

从图 7 中可以看到,随着 FeTi 含量的增加,熔覆 层的显微硬度提高,这是由于 FeTi 含量增加时,TiC 的数量增加,TiC(3200 HV)的显微硬度比较高所引 起的。但并不是 FeTi 的加入量越多越好,当 FeTi 含 量较高时,熔覆层成型比较差,从实验结果中可以得 出,FeTi 质量分数一般控制在 30%~40%。

3.4.3 Mo对熔覆层显微硬度的影响

Mo 也是强碳化物形成元素,钼的碳化物也具 有较高的熔点和硬度、良好的热稳定性和机械稳定 性、极好的抗腐蚀特性等特点,因此可以作为涂层材 料使用^[8]。Mo 的含量对熔覆层的显微硬度也有较 大程度的影响,在 FeTi 加入质量分数为 30%的条 件下,单层熔覆所得的熔覆层的显微硬度随钼铁的 含量的变化曲线如图 8 所示。



图 8 熔覆层显微硬度随 FeMo 含量的变化曲线 w(FeTi)=30%

Fig. 8 Microhardness variation with the amount of FeMo w(FeTi) = 30%

从图 8 可以看到,随着 FeMo 加入量的增加,熔 覆层的显微硬度逐渐提高。这可能是由于钼的加入 能够提高淬透性,并且能够促进碳化物的形成所导 致的。但是钼的碳化物一般聚集在晶界处,即会引 起裂纹,所以应当严格控制 FeMo 的含量。实验结



图 9 FeMo 质量分数为 6%时,熔覆层内部出现的裂纹 Fig. 9 Crack appears in the layer when the mass fraction of FeMo reaches 6%

果表明,当 FeMo 的质量分数超过 6%时,在熔覆层 内部发现了明显的裂纹,如图 9 所示。所以为了避 免裂纹的出现,应把 FeMo 的质量分数控制在3%~ 6%之间。

3.5 熔覆层的耐磨性能分析

在室温下,采用 M-2000 型摩擦磨损试验机进 行磨损试验,试验所采用的磨损物质为 W18Cr4V, 其硬度为 65 HRC,环形半径为 20 mm,宽度为 10 mm,将试样加工成 30 mm×7 mm×6 mm,在一 定的载荷和转动速度下,比较基体和熔覆层的体积 变化,磨损时设定载荷为 100 N,摩擦轮转速为 400 r/min,在磨损试验之前,将涂层磨平并抛光至 一定的粗糙度。

图 10 所示为含 30% FeTi+4% FeMo(质量分数)的熔覆层在预定的载荷和转速下,分别磨损 5 min和 10 min,熔覆层和基体的磨损体积的柱状 对比图。从图 10 中可以明显地看到,熔覆层表现出 良好的耐磨性,在同样的磨损条件下,熔覆层的磨损 体积仅为基体的 1/10~1/15,也就是说,熔覆层的 耐磨性能较基体提高了 10~15 倍。





图 11,图 12 所示分别为基体和熔覆层的磨损 形貌。可以看到,基体表面出现了较深的犁沟,并且 局部产生脱落,可见犁沟磨损和粘着磨损同时存在。 而熔覆层的表面磨损形貌比较平整,没有出现阻碍 磨痕的平台或小丘,划痕较浅且窄,还可以看到一些 增强硬质点凸显出来,磨损表现为磨粒磨损。在摩 擦过程中摩擦副推挤并切削硬度相对较低的材料, 使韧性较好的材料发生塑性变形并导致破坏,而脆 性材料则破碎并脱落。由激光原位生成的含细小的 弥散分布的碳化物的 Fe 基涂层,在磨损过程中法 向载荷作用下碳化物被压至更深处,在一定程度上 阻碍了摩擦副对 Fe 基涂层的磨削,而韧性相对较 高的 Fe 基涂层对硬质陶瓷颗粒的支撑和附着作用 降低了摩擦副对其破碎及剥落,这样,陶瓷相与基体 金属优异性能的有机结合大大提高了材料表面的耐 磨性能。



图 11 基体的磨损形貌





图 12 熔覆层的磨损形貌 Fig. 12 Wear microstructure of the layer

4 结 论

利用激光熔覆技术,以钛铁、钼铁、铁粉和石墨 为组分,在45[#]钢基体表面制备熔覆层,由实验结果 与分析,可以得出以下结论:

1) 利用石墨、钛铁、钼铁和铁粉制备出含 TiC-Mo₂C复合陶瓷颗粒增强的Fe基熔覆层,涂层 与基体呈现出致密的冶金结合,无气孔、夹杂以及裂 纹出现;

2) 熔覆层中主要由 Fe, TiC, Mo₂C 和 Fe₃C 组成,细小的碳化物呈颗粒状、块状和十字花瓣状, 且均匀地分布在 Fe 基涂层中;

3) 钛铁、钼铁的含量显著地影响了熔覆层的显微硬度,随着钛铁、钼铁含量的增加,熔覆层的硬度提高,钛铁、钼铁和石墨的质量分数分别控制在 30%~40%,3%~6%,3%~4%时,熔覆层成型较好,且具有较高的硬度和良好的耐磨性。

参考文献

1 Song Sili, Zou Zengda, Wang Xinhong *et al.*. The Microstructure and wearing properties of TiC particles reinforced coatings 中

produced by TiG multi-layer cladding[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2007, **28**(4): 33~37

宋思利,邹增大,王新洪等.多层氩弧熔敷含 TiC 颗粒增强涂层的微观组织及耐磨性能[J].焊接学报,2007,28(4):33~37

- 2 Wang Xinhong, Zou Zengda, Song Sili et al.. Non-preheat TiC-VC rod for surface welding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2002, 23(4): 31~34 王新洪,邹增大,宋思利等. TiC-VC 免预热耐磨堆焊焊条[J]. 焊 接学报, 2002, 23(4): 31~34
- 3 Zhang Weiping, Ma Yutao, Liu Shuo. Microstructure characterization of in-situ formed composite coating produced by laser cladding [J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(1): 38~41 张维平,马玉涛,刘 硕. 激光熔覆原位自生复合材料涂层的研究 [J]. 激光技术, 2005, **29**(1): 38~41
- 4 Chao Mingju, Zhang Xianhu, Yang Ning et al.. In situ synthesized VC-VB-B₄C complex particulates reinforced Ni-based composite coating by laser cladding[J]. Chinese J. Lasers, 2008, 35(11): 1723~1729

晁明举,张现虎,杨 宁等.原位生成 VC-VB-B₄C复合颗粒增强
 镍基激光熔覆层[J].中国激光,2008,35(11):1723~1729

5 Wang Wenli, Chao Mingju, Wang Dongsheng et al.. Investigation on in-situ synthesis of TaC particulate reinforced Nibased composite coatings by laser cladding[J]. Chinese J. Lasers, 2007, 34(2): 277~282

王文丽,晁明举,王东升等.原位生成TaC颗粒增强镍基激光熔 覆层[J]. 中国激光,2007,34(2):277~282

- 6 Cui Aiyong, Hu Fangyou, Hui Li. Microstructure and wear-resisting property of (Ti + Al/Ni)/(Cr₂O₃ + CeO₂) laser cladding on titanium alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(3): 438~441 崔爱永,胡方友,回 丽. 钛合金表面激光熔覆(Ti + A1/Ni)/(Cr₂O₃ + CeO₂)复合涂层组织与耐磨性能[J]. 中国激光, 2007, **34**(3): 438~441
- 7 Song Sili, Wang Xinhong, Zou Zengda. Study on the microstructure and mechanical properties of TiC/Fe composites coating layer [J]. J. Shandong University (Engineering Science), 2004, 34(2): 1~5

宋思利,王新洪,邹增大. TiC 增强铁基堆焊层组织与性能的研究 [J]. 山东大学学报(工学版),2004,34(2):1~5

- 8 Wang Jing, Wang Yisan, Ding Yichao. Research and development of TiC particulate reinforced steel matrix composites [J]. Materials Review, 2005, 19(z1): 360~362
 - 王 静,王一三,丁义超. TiC 颗粒增强钢铁基复合材料的研究现

状与展望[J]. 材料导报,2005,19(z1):360~362

光

9 Li Kui, Pan Fusheng, Tang Aitao. Present status and development of synthesis technologies for TiC, TiN, Ti (C, N) powers[J]. J. Chongqing University (Natural Science Edition), 2002, 25(6): 135~138

李 奎,潘复生,汤爱涛. TiC,TiN,Ti(C,N)粉末制备技术的现 状及展望[J]. 重庆大学学报(自然科学版),2002,25(6): 135~138

10 Cao Weicheng, An Geng, Liu Gaojie. The Properties, application and preparation methods of molybdenum carbide and molybdenum nitride [J]. China Molybdenum Industry, 2006, 30(5): 45~49

曹维成,安 耿,刘高杰.碳/氮化钼的性能、应用及制备[J].中 国钼业. 2006, **30**(5): 45~49

- 11 Xinhong Wang, Fang Han, Shiyao Qu et al.. Microstructure of the Fe-based hardfacing layers reinforced by TiC-VC-Mo₂C particles [J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 1502~1509
- 12 Zhang Min, Wang Xinhong, Zou Zengda et al.. Microstructure and wear properties of Fe-based hardfacing layer reinforced by TiC-VC particles [J]. China Mechanical Engineering, 2006, 17(04): 417~421

张 敏,王新洪,邹增大 等. TiC-VC 颗粒增强 Fe 基熔覆层组织 与耐磨性能[J]. 中国机械工程,2006,**17**(04):417~421

13 Liu Zhaojing, Yao Xiurong, Zhang Deming *et al.*. Study on formation mechanism of in situ TiC particle-reinforced in iron matrix composite [J]. Journal Harbin Univ. Sci. & Tech., 2004, 9(4): 31~35 如果是 她系書 查爾姆 第 他其有人社社中国的工作中国教

刘兆晶,姚秀荣,章德铭等. 铁基复合材料中原位 TiC 増强颗粒 生成机制[J]. 哈尔滨理エ大学学报,2004,9(4):31~35

- 14 Li Huaixue. Second phase strengthening and its toughening for cold surfaced metal of high carbon alloy steel [D]. Shandong University Master's Thesis, 2004. 10~11 李怀学. 高碳合金钢质冷堆焊金属的第二相强化及其增韧[D]. 山 东大学硕士学位论文,2004. 10~11
- 15 Du Baoshuai, Li Qingming, Wang Xinhong. In-situ synthesis TiC-VC particles reinforced Fe-based ceramic coatings produced by laser cladding [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2007, 28(4): 65~68

杜宝帅,李清明,王新洪. 激光熔覆原位自生 TiC-VC 颗粒增强 Fe基金属陶瓷涂层[J]. 焊接学报,2007,28(4):65~68