

文章编号: 0258-7025(2010)10-2653-05

激光原位反应制备 TiC 强化涂层的显微结构

徐 柠^{1,2,3} 张群莉^{1,2,3} 姚建华^{1,2,3}

¹浙江工业大学特种装备制造与先进加工技术教育部重点实验室, 浙江 杭州 310014
²浙江省特种装备制造与先进加工技术重点实验室, 浙江 杭州 310014
³浙江工业大学激光加工技术工程研究中心, 浙江 杭州 310014

摘要 TiC 以其优异的物理和化学性能在工程领域具有重要的研究意义和实用价值。研究了一种激光强化原位反应制备 TiC 涂层的新方法, 在 45# 钢表面预置自制的水合二氧化钛和石墨混合粉末, 选用 Nd:YAG 激光对预置层进行强化处理。分别采用 X 射线衍射 (XRD) 仪、扫描电子显微镜 (SEM)、显微硬度仪检测了激光处理后涂层表面、涂层横截面的显微组织及强化层的硬度。结果显示, 激光处理后强化层表面平滑, 与基体形成冶金结合。强化层主要由 Fe, TiC, FeTiO₃ 组成, 其中 TiC 颗粒分布于强化表层, 颗粒度为 1~3 μm。由于强化层中弥散有原位反应合成的 TiC 强化相, 强化层硬度得到显著提高, 表层最高硬度为 1150 HV_{0.1}, 平均硬度为 950 HV_{0.1}, 比基体提高了 3 倍。

关键词 激光技术; 原位合成; TiC; 显微结构

中图分类号 TN249; TG156.99 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20103710.2653

Microstructure of In-Site Synthesis TiC Hardened Coating by Laser Irradiation

Xu Ning^{1,2,3} Zhang Qunli^{1,2,3} Yao Jianhua^{1,2,3}

¹Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Processing Technology, Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China
²Zhejiang Special Equipment Manufacturing and Advanced Processing Technology Laboratory, Hangzhou, Zhejiang 310014, China
³Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract Featured with excellent physical and chemical properties, TiC has important significance and practical application value. A new method to synthesis TiC by combining laser and sol-gel technology is reported. TiO₂ sol-gel coating is prepared on the surface of 45# steel and then treated by Nd:YAG laser. The microstructure and performance of the coating after laser treating are tested by scanning electronic microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), and micro-hardness tester respectively. The results show that the surface of coating is flat, and there is a metallurgical bonding between hardened coating and parent metal. The coating is consisted of Fe, TiC, and FeTiO₃, and the particle of TiC with size of 1~3 μm distributes on the topside of the coating. With dispersion reinforced phase TiC, the hardness of the hardened coating increases obviously. The average micro-hardness reaches 950 HV_{0.1}, which is 3 times more than that of substrate.

Key words laser technique; in-site synthesis; TiC; microstructure

收稿日期: 2010-01-14; 收到修改稿日期: 2010-02-06

作者简介: 徐 柠(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: xum6mxu@163.com

导师简介: 姚建华(1965—), 男, 教授, 主要从事激光表面改性与激光制造等方面的研究。

E-mail: laser@zjut.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

现代工业的高速发展迫切需要能在高温、高速、重载条件下具有很好性能的结构件,如发动机的凸轮轴、挺杆和气门阀座等。现有的钢铁材料越来越难以满足需要。碳化钛(TiC)具有优良的物理、化学和机械性能,在模具表面制备含碳化钛强化相的涂层将显著提高模具表面硬度、耐磨性和抗氧化性等性能,使模具能够在高温、重载和腐蚀等恶劣工况下工作更长时间^[1~6]。目前,制备碳化钛强化层的研究主要集中在化学气相沉积(CVD)和离子镀膜法^[7,8],用这些方法制备碳化钛强化层需要在真空环境中进行;同时用这些方法制备的强化层只是沉积在基体表面,与基体的结合力并不能令人满意^[9]。制备 TiC 复合涂层较为理想的方法是在基体材料表面预置石墨(C)和一种含钛(Ti)物质的混合粉末,然后采用激光等高能束处理。该方法的特点是,复合涂层中的强化相 TiC 为原位反应生成;同时,简化了制备工艺,避免了在混料过程中 TiC 相与其他相之间的界面污染;TiC 在高温生成,界面自由能高,物相间结合牢固;多相的生成有利于抑制晶粒的异常长大等,这些都有利于材料性能的提高^[10~12]。然而,要将两种粉末混合均匀非常困难,粉末混合不均匀将影响强化相 TiC 的反应生成,同时造成涂层性能在区域内存在差异,影响整体性能。

本文采用湿化学法均匀混合石墨粉和水合二氧化钛(TiO₂)粉末,将得到的混合粉末预置于 45[#] 钢基体表面,然后用高能束激光对该涂层进行强化,以制备 TiC 强化涂层,并对涂层的组织形貌、显微硬度等性能进行了分析。

2 实验方法和步骤

基体材料为热轧态 45[#] 钢,其化学成分如表 1 所示,实验前对基体表面打磨、除锈,然后用无水乙醇清洗。

表 1 45[#] 钢的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of 45[#] steel(mass fraction,%)

C	Si	S	P	Mn	Fe
0.43	0.23	0.014	0.002	0.66	Bal.

取 10 mL 钛酸丁脂加入到 100 mL 无水乙醇中,再滴加 5 mL 去离子水,使得钛酸丁脂彻底水解,然后添加石墨粉 2 g,充分搅拌后过滤,将过滤物烘干、碾磨、过筛。将制得的水合 TiO₂ 和石墨均匀混合的粉末预置于基体表面,预置层厚度为 0.1~0.2 mm。

氩气氛围下,用 JH-VI 型 Nd:YAG 激光器对预置层进行激光强化,激光参数为电流 280 A,脉宽 2.5 ms,频率 18 Hz,扫描速率 50 mm/min。

试样经镶嵌、打磨、抛光后,选用 Thermoar1-SCINTAGX'TRAX 型 X 射线衍射(XRD)仪分析涂层表面物相;利用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)检测表面和截面的组织形貌;采用 HDX-1000 型显微硬度计在载荷 100 g,加载时间 15 s 的条件下沿试样截面层深方向测试硬度。

3 结果与分析

3.1 激光强化后涂层的显微结构

图 1 为激光强化层组织形貌。图 1(a)为激光强化后试样的宏观表面照片,由照片中可以看出,表面光滑,基本没有凹坑和裂纹的存在;图 1(b)为试样截面 100 倍的光学显微照片,可见该强化区域呈半月形,深度为 200 μm 左右,且区域内无裂纹存在,基本达到实验要求;图 1 中(c)~(e)为试样截面 400 倍的光学显微照片,其中图 1(c)为强化区表层的显微形貌,由图中可以看出表层由大量细小的针状组织构成,在组织间均匀分布着细小的颗粒状物质,粒度约为 3 μm;图 1(d)为强化层底部的显微形貌,由图中可见激光强化层与基体呈冶金结合,没有明显的分界线,且有大量针状组织由底部向表面生长,越到表面越细小,越致密;图 1(e)为热影响区(HAZ)的显微形貌,由图可见,中间黑色区域为 HAZ,深度大约为 80 μm,HAZ 以上为激光强化层(LHZ),HAZ 以下为基体区域。

图 2 为强化表层的 XRD 分析图谱,由图可以看出,强化层表面的相组成为 Fe, FeTiO₃, TiC 和 C,没有发现 Fe₃C 相。这是因为 Ti 形成碳化物的稳定性比铁强得多,即使有 Fe₃C 存在, Ti 也能从其中夺走 C 元素,形成 TiC。

图 3 为激光强化涂层表面的扫描电镜照片,在图中可见细小的白色颗粒均匀分布于灰色区域,其尺寸为 1~3 μm,颗粒分散,只在少数区域出现团聚现象;同时在灰色的基体区域上分布有少量浅灰色大颗粒,其尺寸约为 10 μm,如图 3(a)中白框区域。对其放大分析,如图 3(b)所示,在浅灰色的大颗粒上分布有细小的白色小颗粒,且均匀分布。

表 2 为强化涂层表面各区域的能谱分析(EDS)结果,由 EDS 可知,图 3(a)中白色颗粒 A 主要由 Ti, C 两种元素组成;图 3(b)中白色颗粒 B 由 C, O, Ti 三种元素构成,浅灰色区域 C 中 C 为主要成

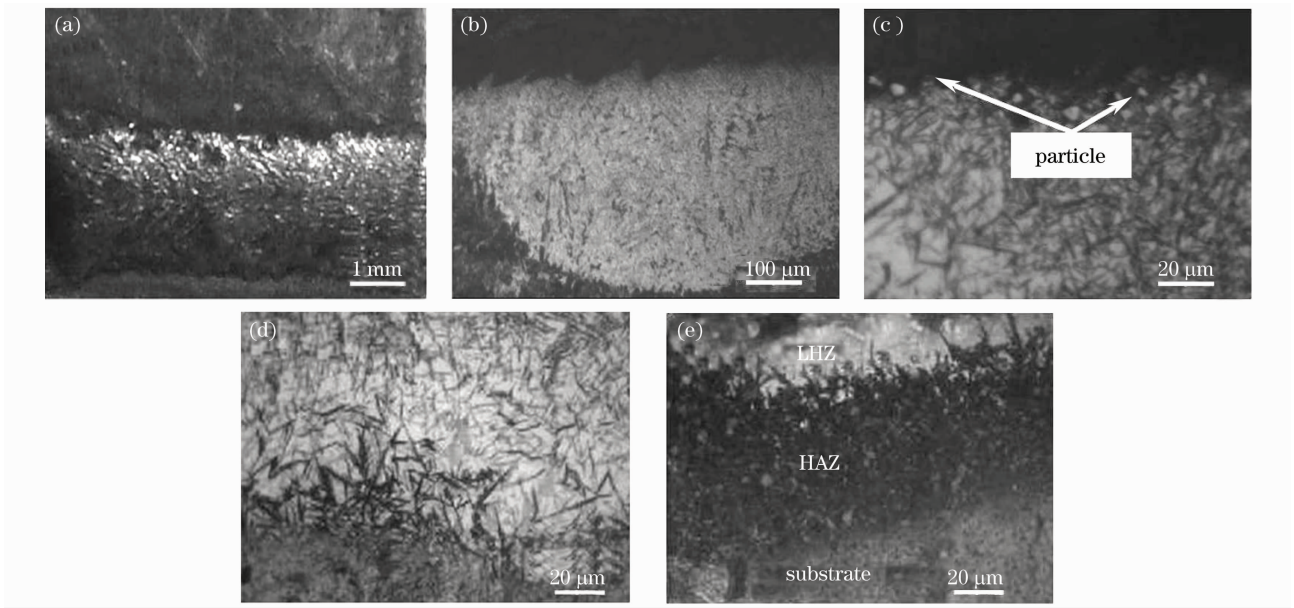


图 1 激光强化层组织形貌。(a)激光强化层表面宏观形貌,(b)熔池截面,(c)熔池截面表层,(d)熔池截面底部,(e)热影响区

Fig. 1 Morphology of laser-hardened layer. (a) whole morphology of coating, (b) cross-section of the pool, (c) near surface, (d) near bottom, (e) morphology of HAZ

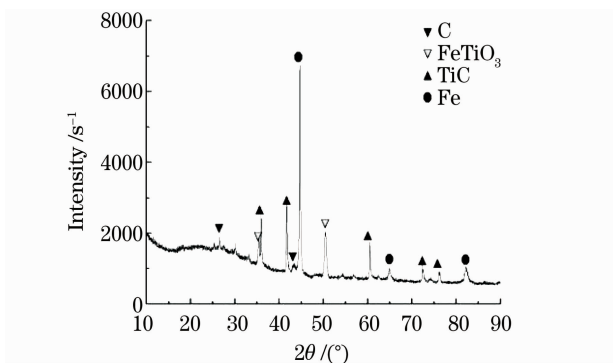


图 2 强化层表面的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD of the surface of hardened coating

分;灰色背景区域 D 由 Fe, Ti, C, O 组成, Fe 是主要成分。

表 2 强化层表面各区域的化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical composition of the surface of hardened coating(mass fraction, %)

Region	Fe	Ti	O	C
A	—	57.51	10.28	32.29
B	—	45.29	25.32	29.31
C	—	—	—	100
D	75.32	8.55	7.54	8.59

结合 XRD 和 EDS 分析结果可知,白色颗粒 A 和 B 为原位反应生成的 TiC,少量的 O 可能来自没有完全反应的 Ti 的氧化物;灰色区域 D 为 Fe 基体;浅灰色颗粒 C 可以认为是加入的未完全反应的石墨存在于基体表面。至于 FeTiO₃ 这一衍生相的形成,可能是在激光处理过程中,随着碳热反应进行,基体熔化, Ti 的氧化物与 Fe 之间发生反应生成的。

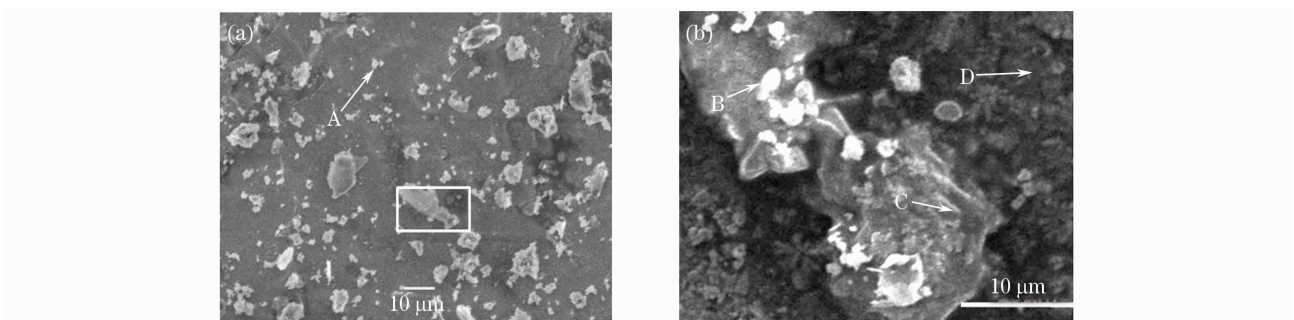


图 3 强化层表面的 SEM 照片。(a)表层形貌,(b)区域放大形貌

Fig. 3 SEM graphs of the surface of hardened coating. (a) morphology of coating, (b) regional amplification morphology

图 4 为强化层截面表层的 SEM 照片,可以看到在白色的枝晶间分布有黑色的颗粒。分别对黑色颗粒 A 区域和白色枝晶 B 区域做 EDS 分析,如表 3 所示,可以认为黑色颗粒为反应生成的 TiC 颗粒,出现的 Fe 元素乃受基体中 Fe 元素影响所致;白色枝晶处除了正常 Ti, C 等元素之外,还发现有少量的 Ti 元素,据研究发现^[13], Ti 元素具有细化晶粒的作用,因此,细小的枝晶可以认为是在 Ti 元素的细化晶粒作用和激光处理后较大过冷度的共同作用下得到的,枝晶组织细小而交错,在光学显微镜下呈现出针状。

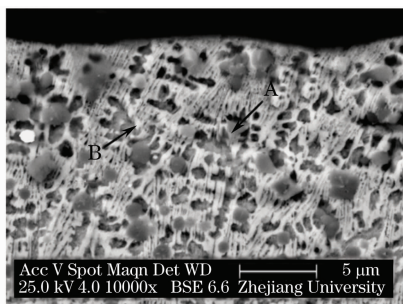


图 4 强化层截面表层的显微组织

Fig. 4 Microstructure of the top hardened layer

表 3 强化层截面区域的化学成分(质量分数,%)

Table 3 Chemical composition of the cross-section(mass fraction, %)

Region	Fe	Ti	C
A	42.32	40.65	17.03
B	90.50	1.44	8.06

3.2 涂层的显微硬度

用 HDX-1000 数字式显微硬度仪,沿试样截面深方向测试得出硬度,并做出显微硬度曲线如图 5 所示。从图上可以看出,表面及以下 0.17 mm 范围内属于 LHZ,接近表面最高硬度为 1150 HV_{0.1},平均硬度也接近 950 HV_{0.1};距表层 0.17~0.3 mm 区域为 HAZ,该区域接近强化区,

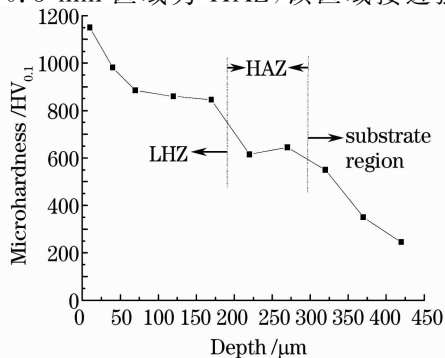


图 5 强化层截面的显微硬度曲线

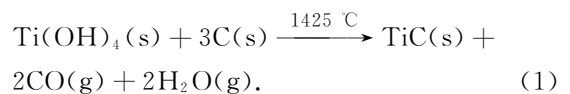
Fig. 5 Micro-hardness distribution of the cross-section

是硬度分布的一个缓冲区域,其平均硬度为 620 HV_{0.1};距表层 0.3 mm 以下为基体区域,其硬度逐渐接近基体。

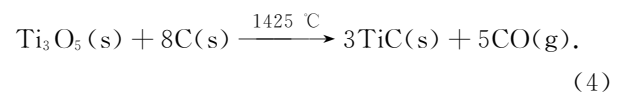
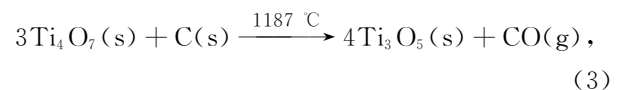
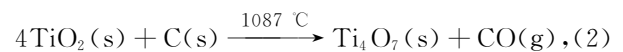
45# 钢基体硬度为 240 HV_{0.1} 左右,因此熔覆层平均硬度较基体提高了 3 倍。强化层硬度提高主要是因为:1)在激光辐照下,基体表面形成熔池,同时水合二氧化钛和石墨粉发生反应,并进入金属熔池,混合粉末在高温的环境中发生碳热化学反应生成碳化钛,并最终弥散在基体表层获得强化复合涂层;2)在激光的高能量下,混合粉末中的 TiO₂ 与 C 发生反应形成 TiC,形成的 TiC 不仅本身硬度非常高,而且弥散在基体中抑制奥氏体晶粒的长大;3)激光处理后熔池冷凝过程中,由于冷却速度非常快,且基体表面的散热速度远高于材料内部,使得在熔凝区形成很大的过冷度,因此由熔池底部向顶部发散生长出细小的针状组织,越到顶部越密集、细小,强化基体效果越显著。

3.3 TiC 的形成机理

TiC 合成过程是一个 TiO₂ 碳热还原的过程,碳热反应按总反应式进行^[14]



(1)式的反应过程实际是经过一系列钛的低价态氧化物转变完成的^[15]



目前认为,TiO₂ 的碳热还原有两种反应机理:当 TiO₂ 颗粒和 C 颗粒均匀混合时,还原反应主要依赖于 CO 和 CO₂ 传质的气固反应;当 TiO₂ 颗粒表面被 C 包膜时主要是 C 和 TiO₂ 之间的固固反应^[16]。因此,反应进行的程度和方式受到反应物接触面积和 C 源在 TiO₂ 中分布的限制。本实验采用湿化学法将两者混合,即在钛酸丁脂充分水解后加入石墨粉,并搅拌均匀,然后过滤、烘干、碾磨制成粉末。该方法的优点是,预置层中两种粉末混合均匀,结合紧密,在高能激光作用下,预置层瞬时达到反应所需温度,混合粉末发生碳热反应,原位形成 TiC,反应非常迅速。

由反应(2)~(4)式看出,这三个反应过程中都

产生 CO, 而降低 CO 的分压将有利于 TiC 的合成^[17]。因此在激光处理过程中, 适当提高保护氩气的流速, 降低 CO 的分压, 将提高反应合成 TiC 的量。

同时, C 和 TiO₂ 的摩尔比也对 TiC 的合成有很大影响; 若涂层中 C 和 TiO₂ 的摩尔比较低, 会导致产物中含有过多 Ti 的化合物, 反应不彻底, 合成 TiC 的量少; 而从动力学的角度讲, 涂层中的 C 不可能与 TiO₂ 完全反应, 原因是反应物是以单个的粒子形式存在, 致使反应物间接触面积有限, 导致反应程度受限制, 因此需要提高 C 和 TiO₂ 的摩尔比, 以提高 TiC 的合成量。根据 (1) 式, 涂层中的 C 和 TiO₂ 的摩尔比应取 5:1。

4 结 论

通过激光强化预置于 45# 钢基体上的水合 TiO₂ 和石墨混合涂层, 在基体表层制备得到弥散分布有原位合成 TiC 的强化层, 且强化层与基体呈冶金结合态。复合强化层的相组成为 Fe, FeTiO₃, TiC 和 C, TiC 颗粒尺寸大约为 3 μm, 均匀分布于强化表层。TiC 强化相的反应生成, 对强化层起到了弥散强化的作用; 强化层的显微硬度平均为 950 HV_{0.1}, 相对于基体提高了 3 倍。在高功率密度激光作用下, 预置层表面瞬时达到 TiC 反应温度, 均匀混合的水合 TiO₂ 和石墨在基体表面原位反应生成 TiC。

参 考 文 献

- 1 Tian Yongsheng, Chen Chuazhong, Wang Deyun. Study on microstructures and mechanical properties of in-situ formed multiphase coatings produced by laser cladding of titanium alloy with silicon and graphite mixed powders [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(7): 879~882
田永生, 陈传忠, 王德云. 激光熔覆生成碳硅钛化合物及其组织性能研究 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(7): 879~882
- 2 Tamer Ezz, Philip Crouse, Lin Li *et al.*. Synthesis of TiN thin films by a new combined laser/sol-gel processing technique [J]. *Applied Surface Science*, 2007, **253**(19): 7903~7907
- 3 S. Chatterjee, S. M. Shariff, J. D. Majumdar *et al.*. Development of nano-structured Al₂O₃-TiB₂-TiN coatings by combined SHS and laser surface alloying [J]. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, 2008, **38**(9-10): 938~943
- 4 Xu Changqing, Li Guijiang. Microstructure and wear resistance of TiC carbide-reinforced composite coating prepared by laser surface alloying [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1770~1772
- 5 Zhang Weiping, Liu Zhonghua. Study on microstructure of in-situ synthesis of TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni metal-ceramics composite coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7): 1091~1094
张维平, 刘中华. 激光熔覆原位合成 TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni 金属复合材料涂层 [J]. *中国激光*, 2008, **35**(7): 1091~1094
- 6 Y. J. Dong, H. M. Wang. Microstructure and dry sliding wear resistance of laser clad TiC reinforced Ti-Ni-Si intermetallic composite coating [J]. *Surface and Coatings Technol.*, 2009, **204**(5): 731~735
- 7 Hu Dongping, Ji Xilin, Jiang Shuning *et al.*. Research on preparation of nano TiC coating [J]. *Surface Technol.*, 2004, **33**(2): 19~21
胡东平, 季锡林, 姜蜀宁等. 纳米 TiC 涂层的制备技术研究 [J]. *表面技术*, 2004, **33**(2): 19~21
- 8 Luo Fei, Long Hua, Wang Youqing *et al.*. Preparation of metallic coating on surface of diamond particles by pulsed laser deposition [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(10): 1203~1206
罗飞, 龙华, 王又青等. 激光诱导等离子体在金刚石表面沉积金属薄膜 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(10): 1203~1206
- 9 Yang Yuling, Zhang Duo, Chen Hao *et al.*. In-situ formation of TiC by laser cladding Ti/C coatings [J]. *Applied Laser*, 2008, **28**(1): 6~8
杨玉玲, 张多, 陈浩等. 激光熔覆 Ti/C 混合粉末原位生成 TiC 的研究 [J]. *应用激光*, 2008, **28**(1): 6~8
- 10 Wu Xiaolei. In situ formation by laser cladding of a TiC composite coating with a gradient distribution [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1999, **115**(2,3): 111~115
- 11 Lei Yiwen, Sun Ronglu, Tang Ying. Growth mechanism of in-situ synthesized TiC and TiB₂ by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(5): 1287~1291
雷贻文, 孙荣禄, 唐英. 激光熔覆反应合成 TiC 和 TiB₂ 的生长机制 [J]. *中国激光*, 2009, **36**(5): 1287~1291
- 12 Sen Yang, Minlin Zhong, Wenjin Liu. TiC particulate composite coating produced in situ by laser cladding [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, **343**(1,2): 57~62
- 13 Song Mousheng, Liu Zhongxia, Li Jiwen *et al.*. Effect of titanium alloying manner and titanium content on microstructure and mechanical properties of A356 alloys [J]. *Chinese J. Nonferrous Metals*, 2004, **14**(10): 1729~1735
宋谋胜, 刘忠侠, 李继文等. 加钛方式与钛含量对 A356 合金组织和性能的影响 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, **14**(10): 1729~1735
- 14 G. A. Swift, R. Koc. Formation studies of carbon coater TiO₂ [J]. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(13): 3083~3093
- 15 Henry Preiss, Lutz-Michael Berger, Dietrich Schultze. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors [J]. *J. European Ceramic Society*, 1999, **19**(2): 195~206
- 16 Fang Minxian, Chen Housheng. Thermodynamic principle of preparing Ti(C, N) by carbon-heat reducing [J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2006, **11**(6): 329~336
方民宪, 陈厚生. 碳热还原法制取 Ti(C, N) 的热力学原理 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2006, **11**(6): 329~336
- 17 Alexandre Maitre, Daniel Tetard, Pierre Lefort. Role of some technological parameter during carburizing titanium dioxide [J]. *J. European Ceramic Society*, 2000, **20**(1): 15~22