

BN含量对激光熔覆TiB+TiN复合涂层显微组织和摩擦性能的影响

李 敏^{1,2} 黄 坚^{2*} 朱彦彦² 李铸国² 吴毅雄²

¹上海电力学院能源与机械学院, 上海 200090

²上海交通大学激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240

摘要 以Ti和h-BN为原料,在不同配比(Ti与BN物质的量比分别为16:1, 8:1, 4:1)的情况下,采用激光熔覆的方法在Ti-3Al-2V的表面原位合成TiB/TiN复合强化涂层,利用X-射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、电子探针(EPMA)和透射电子显微镜(TEM)分析涂层显微组织结构,采用硬度和摩擦实验检测涂层物理性能。检测结果表明:1) B元素的含量对涂层显微结构和分布状态有重要影响;2)当熔池中B元素满足形成TiB的浓度时发生形核与生长,TiB优先沿着TiN晶粒晶界处形核和生长;3)随着BN含量的增加,熔覆层的显微硬度与耐摩擦性能增加,最大的硬度达到基体的5倍,单位时间内熔覆层的摩擦损失量不到基体磨损量的一半。

关键词 激光光学;激光熔覆;原位合成;TiB/TiN复合强化涂层

中图分类号 TN249; TG156.99

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.0903001

Effect of BN Content on Microstructure Evolution and Wear Property of *in situ* Ti/(TiB+TiN) Hybrid Composite Coating by Laser Cladding

Li Min^{1,2} Huang Jian¹ Zhu Yanyan¹ Li Zhuguo¹ Wu Yixiong¹

¹School of Energy and Mechanics, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China

²Key Laboratory of Laser Processing and Material Modification, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China

Abstract TiN-TiB/Ti based composite coating is prepared on Ti-3Al-2V by laser cladding using different molar ratios of Ti and BN, the molar ratios of Ti to BN are 16:1, 8:1 and 4:1, respectively. The coating is evaluated and characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), electron probe microanalyzer (EPMA) and transmission electron microscope (TEM), micro-hardness tester and wear testing machine. The results reveal that: 1) B content has great effect on the microstructure and distribution of phase TiB; 2) TiB nucleates and grows when solubility of B is satisfied to form TiB. Besides, TiB tends to grow on the surface of TiN or grain boundary; 3) with increased BN content, the microhardness and friction performance is improved. The maximal hardness is about 5 times of the substrate. The wear depth is less than half of that of the substrate.

Key words laser optics; laser cladding; *in situ* composite; TiN-TiB/Ti based composite coating

OCIS codes 140.3460; 140.3510; 350.4990; 350.5030

1 引言

钛合金具有比重小、抗腐蚀性能、机械性能和生物相容性等优异的特点,广泛应用于航天、航海、石油、化工、生物和医药等工业。然而,钛合金的低耐磨性能限制了其在一些特殊要求场合的应用,限制了钛合金的发展^[1]。因此,钛合金表面耐磨性增强越来越多地被研究者关注。目前,钛合金表面强化的途径很多,例如表面形变强化,化学热处理强化,表面热处理强化(如感应加热淬火强化),薄膜强化,表面冶金强化。其中,激光熔

收稿日期: 2015-04-01; 收到修改稿日期: 2015-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(50971091)、上海市发电环保工程技术中心资助(11dz2281700)

作者简介: 李 敏(1982—),女,博士,讲师,主要从事激光熔覆与激光焊接等方面的研究。E-mail: zlimin@gmail.com

*通信联系人。E-mail: jhuang@sjtu.edu.cn

覆技术被认为是一种高效表面改性技术,单层熔覆层厚度可达毫米量级,与基体属于冶金结合并具有较高的稀释率,满足工业要求^[2-4]。陶瓷强化金属基涂层被认为是最有潜力的涂层,因为它兼具陶瓷的高强硬性与金属的优良延展性,尤其添加的陶瓷强化相为原位合成强化相,因为原位合成法制成的强化陶瓷颗粒度细小,并且在涂层内部均匀分布,外表面无污染,与基体浸润性好并具有良好的结合,有利于提高涂层的耐磨损性能^[5-6]。因此,目前采用激光熔覆原位合成强化涂层的体系较多,例如氮化物^[7]、硼化物^[8-9]、碳化物^[10-11]、Ti-Al中间合金相^[12]、Ti-Si相^[13]等,侧重研究熔覆工艺、组织特点及熔覆涂层的性能,并取得了良好的涂层效果。

TiB和钛及钛合金在热力学上相容,密度与钛相近,泊松比相同,热膨胀系数与钛合金相差在50%以内,TiB的杨氏模量为550 GPa,是钛合金的5倍,抗拉强度远大于钛,因此,最近很多研究者认为TiB是最适合作为高温钛合金复合材料的增强体之一^[14-15]。TiN在高温下具有优异的塑性变形能力^[16]。TiB和TiN结合后复合强化钛基合金有望将高温硬度和高温变形能力结合起来,使熔覆涂层具有更好的强化效果和高温化学稳定性,产生足够的变形和断裂韧性^[17-18]。

采用BN和Ti为原料可合成TiB和TiN强化相,而关于Ti-BN原位合成方面的报道很少,此外,原料比例对强化相显微组织和分布状态有较大的影响,进而作用于涂层的力学性能,该方面的研究报道较少。本文在Ti-3Al-2V基材上采用不同比例Ti和BN为原材料,获得激光熔覆的TiB-TiN复合涂层,观察显微组织与分布,分析成分与显微组织、硬度和耐摩擦性能的影响关系,期望研究实验结果为后续工艺制定获得理想组织,为提高涂层耐磨性能提供实验及理论参考依据。

2 实验方法

实验所用熔覆基板为Ti-3Al-2V合金,呈挤压态。加工尺寸为50 mm×20 mm×8 mm。熔覆前试样经砂轮、砂纸手工打磨,进行表面酸洗(3% HF+6% HNO₃水溶液),去除表面的氧化层,采用丙酮或酒精清洗表面油污。最后烘干试板表面,待用。实验时将试板置于冲满氩气(氩气纯度不低于99.9%)保护气的气槽中,以防止熔覆过程中发生氧化。实验采用分析纯钛粉(粉末粒度为100 μm)和分析纯h-BN(粉末粒度为10~30 μm)。实验前,将粉末利用机械混合2 h保证粉末混合均匀,在120 ℃下干燥2 h。实验中Ti与BN的物质的量比为16:1,8:1,4:1,为了方便,分别命名为样品1,样品2,样品3。

实验采用的激光器是德商罗芬激光技术公司所生产的DL-035Q半导体激光器。激光最大功率为3500 W,激光聚焦光斑尺寸为3.3 mm×2 mm,能量在慢轴方向呈高帽分布,在快轴方向呈高斯分布,激光波长为808 nm。激光熔覆工艺过程中激光扫描方向与快轴方向垂直。为了分析粉末原料比例对熔覆层组织与性能的影响,固定其他实验参数,经过一系列的前期实验,主要考虑稀释率及完全熔化效果,选用优化熔覆参数如下:激光功率为1400 W,扫描速度为6 g/min,单位长度送粉量相同(样品1送粉速度为6.0 g/min,样品2送粉速度为5.8 g/min,样品3送粉速度为5.5 g/min)。

利用X射线衍射(XRD)分析仪分析熔覆层的相组成。XRD衍射仪的型号为D/max 2550VL/PC,加速电压为35 kV,电流为200 mA,采用Cu靶($\lambda=0.154060$ nm),扫描速度为3°/min。显微组织结构与分布采用扫描电子显微镜(SEM)(型号JSM-6460)和透射电子显微镜(TEM)(型号JEM-2100)进行分析,显微元素分布采用电子探针显微分析(EPMA)。SEM及EPMA样品均采用深度腐蚀确保检测表面大部分Ti被腐蚀掉,腐蚀剂为13% HF+26% HNO₃水溶液,腐蚀时间为30 s。为了减小基体对涂层的稀释作用,XRD、SEM、EPMA和TEM样品均选取熔覆层的偏表层部位。在试验机SCTMC(HVS-10)上进行硬度测量,硬度测量载荷为0.5 kg,加载时间为15 s,为了保证实验数据的可靠性,每个样品在相同位置测试三次。熔覆层和基材的磨损性能在滑动摩擦机(型号MMW-1A)上进行检测,样品尺寸大小为7 mm×7 mm×8 mm,载荷为100 g,对磨试样选择烧结的Al₂O₃陶瓷,硬度为1800 HV,测试样品的转动速度为100 r/min,转动半径为23 mm,每隔10 min测试摩擦磨损高度,总磨损时间为60 min。测试试样磨损10 min后的损失高度,测量精度为±0.001 mm,每个条件试样测试三次。

3 实验结果与分析

3.1 熔覆层的微观组织结构

图1为熔覆层在不同BN含量条件下获得的熔覆层XRD测试曲线,由图1可知,样品1和样品2中主要存在

的相为 α -Ti和TiB,没有发现明显的TiN衍射峰,原因可能是熔覆层中TiN含量太少而未被检测到。样品3熔覆层存在的相主要是 α -Ti,TiN,TiB和一些未反应完全的BN相,对比三种成分比例的熔覆层XRD衍射曲线可知,熔覆层中TiB和TiN的相对含量随着BN含量的增加而增加。此外, α -Ti的(101)衍射峰比标准卡PDF44-1294对应的衍射峰左偏 0.2° ,这可能是由于B、N原子的固溶点阵畸变和快速凝固产生的内应力导致的^[19]。

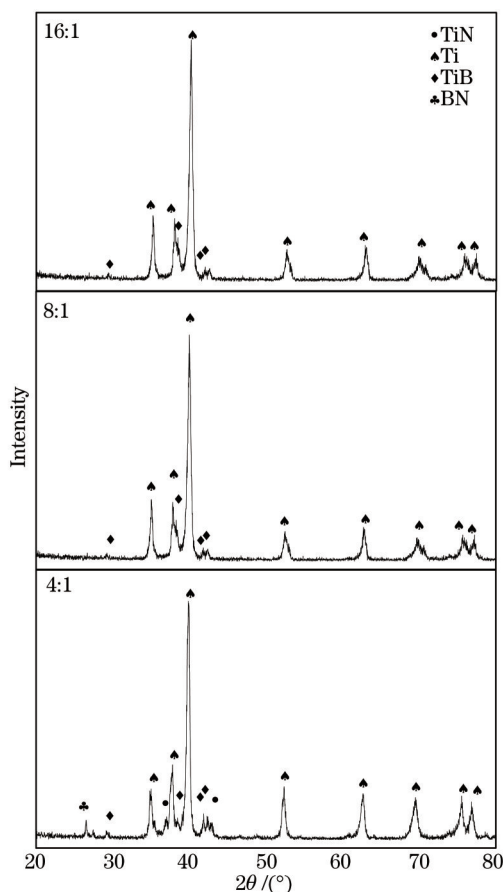


图1 不同BN含量条件下熔覆组织的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of cladding layers with different BN content added

图2为不同BN含量条件下的熔覆层SEM图谱,由于SEM样品都经过浓HF-HNO₃溶液的深度腐蚀,因此检测表面上绝大部分 α -Ti被腐蚀掉,观察到的都是陶瓷相。由图2可知,样品中主要存在两种形貌的强化相,一种为等轴组织,一种为针状组织,分别在图2中以白色箭头和黑色箭头标出。由EPMA多点分析可知,等轴组织主要含有Ti和N元素,针状组织主要含有Ti和B元素,并且原子比例均接近1:1。结合XRD数据分析可知,等轴组织主要为原位合成的TiN,针状组织主要为TiB相。当BN含量较低时($c_{Ti}:c_{BN}=16:1$),TiB沿着TiN晶界分布,如图2(a)所示。当BN与Ti的物质的量比为8:1时,TiB和TiN数量增多,TiB趋向于在晶内分布,如图2(b)所示。当BN与Ti的物质的量比为4:1时,TiB的形貌和分布发生了较大的变化,TiB的数量得到了大幅度的增加,并且形貌变得细小,组织分布非常均匀,为了更加清楚地表征TiB的形貌,采用了大倍数照片进行表征,如图2(d)所示。

由图2可知,随着BN含量的增加,TiB的数量明显提高,且分布状况由晶界分布向均匀分布过渡,说明BN含量的增加对TiB的形核和生长有很大影响。当BN含量比较少时,TiN分布在晶内,TiB趋向于在晶界分布,说明:1) TiN的形核驱动力低于TiB,并且优先于TiB在溶体中析出并长大;2) 随着凝固过程的发生,晶界处B浓度逐渐增加,当满足TiB的化学计量比时,TiB发生了形核与长大。这与BN含量增加导致TiB数量增加,在熔覆层中分布更加均匀相吻合。说明TiB的形核与长大需要满足TiB的化学计量比才能够发生。

图3为强化相TiN和TiB的TEM图像及对应的衍射斑点分析。由图3(a)、(b)可以确定,TiB具有B27结构,点阵常数为 $a=0.628\text{ nm}$, $b=0.312\text{ nm}$, $c=0.461\text{ nm}$ 。大量的选区电子衍射斑点(SADP)计算结果说明,针状

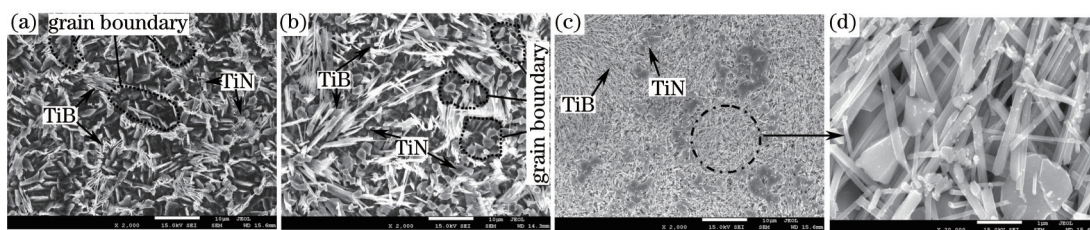


图2 高溶度 HF-HNO₃ 腐蚀后不同 BN 含量条件下熔覆层的 SEM 图谱。(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3; (d) 图 2(c) 标示处的放大图片

Fig.2 Cross-sectional SEM micrographs of laser cladding etched in high-solubility HF-HNO₃ solution. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) partially enlarged view of the area marked with dashed circle in Fig. 2(c)

组织的结晶面(100), (100)和(10-1), 说明 TiB 的生长方向为[010]方向。B27 结构由三角棱晶堆垛成柱状阵列组成, 而柱状阵列相邻的三角棱晶的 6 个正交面中只有 2 个重叠。B27 结构中, B 原子形成一个平行于[010]方向的“Z”形单链。由于具有相同化学配比 Ti 和 B 的面生长速度大于 Ti 和 B 化学配比不等的面的生长速度, TiB 应垂直于 Ti 和 B 化学配比相等的面生长。因此, TiB 沿[0 1 0]方向生长要快于垂直于(100)、(101)、(102)和(010)面而形成短针状组织。此外, 由图 3(b)可知, 在 TiB 上存在(100)堆垛层错, 虽然表面不平整, 但是表面依然由(100), (101)和(10-1)组成。等轴晶组织为 TiN, 为面心立方(fcc)结构, 而针状组织为 TiB, 具有 B27 结构。TiN 为 fcc 结构, fcc 结构具有高度的结构对称性, 因而在激光熔覆快速凝固的条件下, 容易形成等轴晶或者是树枝晶形貌, 如图 3(c)所示。

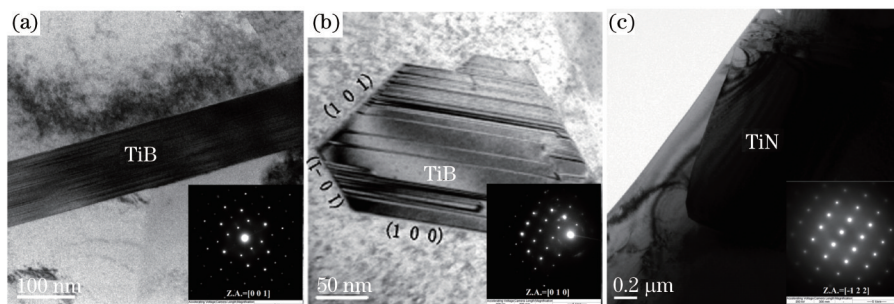


图 3 TiN 和 TiB 的 TEM 明场相图谱和对应的选区电子衍射斑点。(a) TiB 纵截面图 TEM 图像及对应的选区电子衍射斑点; (b) TiB 横截面图 TEM 图像及对应的选区电子衍射斑点; (c) TiN 的明场相 TEM 图像及对应的选区电子衍射斑点

Fig.3 TEM images and corresponding SADP of TiN and TiB. (a) TEM image and corresponding SADP of TiB with longitudinal view; (b) TEM image and corresponding SADP of TiB with transverse view; (c) TEM image and corresponding SADP of TiN

3.2 熔覆层硬度

图 4 为不同 BN 含量条件下熔覆涂层的硬度分布图。由图 4 可知, 熔覆层的硬度相对于基板的硬度有较大的提高。随着 BN 含量的提高, 硬度呈上升趋势, 当 Ti 与 BN 物质的量比为 4:1 时, 熔覆层的硬度为 800~1200 HV_{0.5}, 熔覆层表层最高硬度为基体的 5 倍。熔覆涂层硬度的提高与原位生成的强化相的分布状况和数量有直接联系。

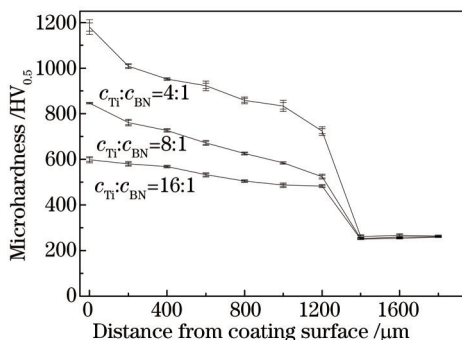


图 4 不同 BN 含量条件下熔覆层不同深度的硬度曲线

Fig.4 Microhardness profiles across the depth of cladding layers with different BN content added

3.3 熔覆层的摩擦磨损性能与作用机制

图 5 为熔覆涂层和基体摩擦的损失高度与时间的关系曲线,由图 5 可知,随着 BN 含量的增加,熔覆涂层的耐磨性能呈现增强趋势,主要原因是由于原位合成强化相含量增加。Ti 与 BN 的物质的量比为 4:1 时,熔覆涂层的高度磨损量不到基体的 1/2,说明熔覆涂层的耐磨性能优于基体。

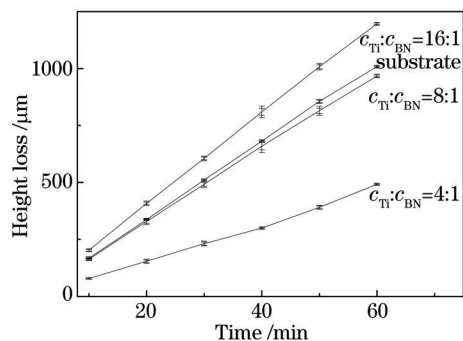


图 5 基体与不同 BN 含量条件下熔覆涂层的磨损高度损失量与磨损时间的曲线图

Fig.5 Height loss of substrate and cladding layers with different BN content added

图 6 为不同 BN 含量条件下的熔覆涂层和基体在摩擦 30 min 后的 SEM 图像。图 6(a)为基体的摩擦截面图,由图 6(a)可知,基体的摩擦机制主要为黏着磨损,在摩擦表面有深深的犁沟,说明基体中的软材料被大块磨削。图 6(b)为 Ti 与 BN 的物质的量比为 16:1 时的摩擦截面图,BN 含量较低时,磨损机制及磨损形貌与基体类似,但是由于强化相主要分布在晶界,晶内为软 α -Ti,因而,软的材料很容易被对磨试样摩擦掉,体现出较差的摩擦性能。图 6(c)、(d)分别为 Ti 与 BN 的物质的量比为 8:1 和 4:1 时的摩擦截面图。BN 含量较高时,摩擦的行为机制主要为磨粒磨损和黏着磨损两者共同作用。随着 BN 含量的提高,磨粒磨损逐渐成为主要的磨损机制。图 6(c)中还能看到中等宽度的犁沟,但是图 6(d)中犁沟很密集,并且很浅,此外,在图 6(d)中能够看到突出的硬质颗粒有效地阻碍了犁沟的继续发展。形成的组织为原位生成的强化相,但是原位生成的强化相具有与基体良好接触的表面性能和干净的界面,因而即使陶瓷相量大且脆,但是颗粒剥落的情况并不是很明显。

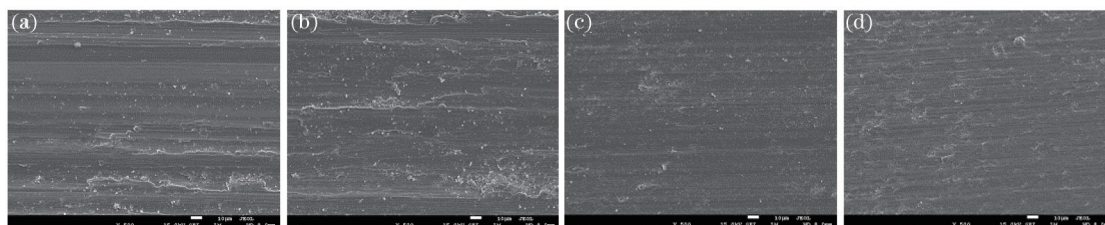


图 6 基体与不同 BN 含量条件下的熔覆涂层在磨损 30 min 后的磨损形貌图

Fig.6 Wear morphologies of the substrate and the cladding layers with different BN added

4 结 论

- 1) 随着 BN 含量的提高,原位合成的 TiN 和 TiB 数量增大,且 TiB 形核质点由晶界优先形核、长大向熔覆层均匀形核、长大过渡。
- 2) 原位合成的 TiN 为 fcc 结构,高度的结构对称性和快速凝固特点导致组织呈现等轴晶组织;TiB 为 B27 结构,沿[010]方向生长速度最快而呈现出针状组织形貌。
- 3) 随着 BN 含量的提高,熔覆涂层的硬度和耐磨性能都呈现升高趋势,当 Ti 与 BN 的物质的量比为 4:1 时,熔覆层表层硬度高达 1200 HV_{0.5},为基体硬度的 5 倍;单位时间熔覆层磨损量不到基体磨损量的 1/2。

参 考 文 献

1 Weng F, Chen C, Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review[J]. Mater Des, 2014, 58: 412-425.
 2 Li Meiyang, Han Bin, Wang Yong, et al.. Effects of B₄C and Ti contents on structure and property of laser cladding Fe-Cr-Ni-Si alloy coatings[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1203008.

- 李美艳, 韩彬, 王勇, 等. B₄C和Ti含量对激光熔覆Fe-Cr-Ni-Si系合金涂层结构和性能的影响[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1203008.
- 3 Feng Shurong, Zhang Shuquan, Wang Huaming. Wear resistance of laser clad hard particles reinforced intermetallic composite coating on TA15 alloy[J]. Chinese J Lasers, 2012, 39(2): 0203002.
冯淑容, 张述泉, 王华明. 钛合金激光熔覆硬质颗粒增强金属间化合物复合涂层耐磨性[J]. 中国激光, 2012, 39(2): 0203002.
- 4 Yang Jiaoxi, Wang Zhicheng, Wang Xin, *et al.*. Microstructure and properties of laser cladding MoSi₂ composite coating[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1203004.
杨胶溪, 王志成, 王欣, 等. 激光熔覆MoSi₂复合涂层组织演变与性能研究[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1203004.
- 5 Liu S, Liu Z, Wang Y, *et al.*. Ti-based composite coatings with gradient TiC_x reinforcements on TC₄ titanium alloy prepared by laser cladding[J]. Sci China Tech Sci, 2014, 57(7): 1454-1461.
- 6 Song Ronglu, Niu Wei, Lei Yiwen, *et al.*. Microstructure and frictional wear properties of laser clad *in situ* Cr₃S₂/Ni composite coating [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(10): 1003005.
孙荣禄, 牛伟, 雷贻文, 等. 激光熔覆原味自生Cr₃S₂/Ni基复合涂层的微观组织和摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2013, 40(10): 1003005.
- 7 Guo B G, Zhou J S, Zhang S T, *et al.*. Microstructure and tribological properties of *in situ* synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic matrix composite coatings on titanium by laser cladding and laser nitriding[J]. Mater Sci Eng A, 2008, 480(1-2): 404-410.
- 8 Tian Y S, Zhang Q Y, Wang D Y. Study on the microstructures and properties of the boride layers laser fabricated on Ti-6Al-4V alloy[J]. J Mater Process Technol, 2009, 209(6): 2887-2891.
- 9 Du B S, Zou Z D, Wang X H, *et al.*. *In situ* synthesis of TiB₂/Fe composite coating by laser cladding[J]. Mater Lett, 2008, 62(4-5): 689-691.
- 10 Zhang H, Zou Y, Zou Z D, *et al.*. Microstructure and properties of Fe-based composite coating by laser cladding Fe-Ti-V-Cr-C-CeO₂ powder[J]. Opt Laser Technol, 2015, 65: 119-125.
- 11 Zhang K M, Zou J X, Li J, *et al.*. Synthesis of Y₂O₃ particle enhanced Ni/TiC composite on TC₄ Ti alloy by laser cladding[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2012, 22(8): 1817-1823.
- 12 Li J N, Chen C Z, Tiziano S, *et al.*. A study on wear resistance and microcrack of the Ti₃Al/TiAl + TiC ceramic layer deposited by laser cladding on Ti-6Al-4V alloy[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257(5): 1550-1555.
- 13 Viswanathan A, Sastikumar D, Rajarajan P, *et al.*. Laser irradiation of AISI 316L stainless steel coated with Si₃N₄ and Ti[J]. Opt Laser Technol, 2007, 39(8): 1504-1513.
- 14 DuttaMajumdar J, Li L. Development of titanium boride (TiB) dispersed titanium (Ti) matrix composite by direct laser cladding[J]. Mater Lett, 2010, 64(9): 1010-1012.
- 15 Wang F, Mei J, Wu X H. Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TiB[J]. J Mater Process Technol, 2008, 195(1-3): 321-326.
- 16 Lin Y C, Lin Y C, Chen Y C. Evolution of the microstructure and tribological performance of Ti-6Al-4V cladding with TiN powder [J]. Mater Des, 2012, 36: 584-589.
- 17 Selvan S J, Subramanian K, Nath A K, *et al.*. Laser boronising of Ti-6Al-4V as a result of laser alloying with pre-placed BN[J]. Mater Sci Eng A, 1999, 260(1-2): 178-187.
- 18 Molian P A, Hualun L. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance[J]. Wear, 1989, 130(10): 337-352.
- 19 de Oliveira U, Ocelik V, De Hosson J T M. Residual stress analysis in co-based laser clad layers by laboratory X-rays and synchrotron diffraction techniques[J]. Surf Coat Technol, 2006, 201(3-4): 533-542.

栏目编辑: 吴秀娟