

半导体激光复合溶胶-凝胶工艺对原位合成 TiC 强化涂层组织形态的影响

唐强强^{1,2} 张群莉^{1,2} 王 梁^{1,2} 姚建华^{1,2}

¹浙江工业大学激光加工技术工程研究中心,浙江 杭州 310014

²浙江省高端激光制造装备协同创新中心,浙江 杭州 310014

摘要 TiC 强化涂层具有硬度高、耐磨、抗氧化等优良性能,广泛应用于工模具表层。激光熔覆原位反应法是一种具有明显优势的制备 TiC 强化涂层的方法。而通常所用的机械混粉法混粉均匀较困难,粉末混合不均将直接影响 TiC 的反应生成。采用溶胶凝胶的方法制备 TiO₂-石墨(C)均匀混合的粉末,通过半导体激光辐照 45# 钢基体原位反应制备 TiC 强化涂层。分别采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、显微硬度仪表征涂层的表面物相、显微结构、显微硬度,研究了激光功率、扫描速率、气流量对强化涂层中 TiC 的含量以及显微结构的影响。结果表明,强化涂层中 TiC 强化颗粒呈多边形或不规则形状;在满足能够形成熔覆层且生成 TiC 的前提下,涂层中 TiC 颗粒含量随激光作用比能量减小而增大、随气流量增大而增大;当激光作用比能量为 250 W·s/mm²、气流量为 30 L/min 时,涂层最高硬度达 1151 HV_{0.2}。

关键词 激光技术;溶胶凝胶;原位反应;TiC;半导体激光;强化涂层

中图分类号 TN249; TB331 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201542.s106001

Influence of Diode Laser Cladding and Sol-Gel Compound Technique on Microstructure of *in-situ* Synthesis TiC Enhanced Coating

Tang Qiangqiang^{1,2} Zhang Qunli^{1,2} Wang Liang^{1,2} Yao Jianhua^{1,2}

¹Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

²Zhejiang Provincial Collaborative Innovation Center of High-End Laser, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract TiC enhanced coating has excellent properties, such as high hardness, wear resistance, oxidation resistance, etc., and it is widely used on the surface of tools and mold. Laser cladding is an ideal method of preparing TiC enhanced coating, but the usually used mechanical mixing powder method is even more difficult to mix the powder even, which directly affects the generation of TiC particles. A new method of sol-gel is used to prepare even TiO₂-graphite mixed powder, and the TiC enhanced coating is made by TiO₂-C *in-situ* synthesis through diode laser irradiation on 45# steel substrate. The phases on the coating surface, microstructure and hardness of the enhanced layer are tested by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, micro-hardness tester, respectively. The influences of laser power, scanning speed, gas flow on TiC distribution and microstructure of enhanced coating are investigated. The results show that the shape of generated TiC particles in enhanced coating is polygonal or irregular. On the premise that the cladding layer can be formed and TiC particles can be generated, the energy density is smaller and the gas flowing speed is bigger, more TiC particles is generated in the coating. The maximum hardness of enhanced coating reaches 1151 HV_{0.2} when laser processing specific energy is 250 W·s/mm² and gas flow rate is 30 L/min.

Key words laser technique; sol-gel; *in-situ* synthesis; TiC; diode laser; enhanced coating

OCIS codes 160.3380; 160.6060; 350.3390

收稿日期: 2015-01-07; **收到修改稿日期:** 2015-02-10

基金项目: 浙江省自然科学基金青年基金(LQ13E050012)、浙江省公益技术研究工业项目(2013C31012)

作者简介: 唐强强(1990—),男,硕士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: tangqiangqiang58@163.com

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

E-mail: laser@zjut.edu.cn(通信联系人)

1 引 言

20 世纪 80 年代末兴起的激光熔覆制备金属基陶瓷强化涂层技术,被视为最有价值的材料复合新技术之一,一直以来深受国内外广大学者的重视。陶瓷材料的优点是硬度高、耐磨性能好,但有韧性较差的缺点。采用激光熔覆技术在金属材料表面制备金属基陶瓷强化涂层,可以使金属材料的高韧性与陶瓷材料的高强度有效结合。

TiC 强化涂层具有硬度高、耐磨、抗氧化等优良性能,广泛应用于工模具表层。激光熔覆是制备 TiC 强化涂层较理想的一种方法。按照 TiC 强化颗粒的来源分类,激光熔覆制备 TiC 强化涂层的方法主要分为直接加入 TiC 颗粒法^[1]和原位反应法^[2-4]。直接加入颗粒法是将 TiC 粉末与金属粉末按一定比例混合进行激光熔覆,这种方法有以下缺点:TiC 颗粒表面易被污染,与基体润湿不好,颗粒与涂层存在热应力,易导致裂纹等。原位反应法是对反应物进行熔覆,反应物在熔池中反应生成强化颗粒,生成的颗粒清洁无污染、与基体润湿良好,强化颗粒与涂层应力小、结合力强。

对于原位反应制备 TiC 强化涂层,通常反应物的混合一般采用机械混合法^[2,5,6],机械混合法得到的混合粉末中不同密度、不同形貌的颗粒易产生偏聚,导致混合不均;溶胶凝胶法制备的粉末混合充分,粉末细小,粉末中反应物之间总接触面积大,降低反应所需能量,有利于反应进行。

本文采用溶胶凝胶的方法制备了均匀混合的 TiO₂-石墨(C)混合粉末;将得到的混合粉末预置于 45 # 钢基体表面,而后用高功率半导体激光强化预置层,原位反应制备 TiC 强化涂层;对 TiC 强化涂层的组织形态、显微硬度进行分析并阐述 TiC 的形成机理。

2 实验材料和方法

2.1 实验材料

选用调质态 45 # 钢作为基体,尺寸为 60 mm×45 mm×10 mm。基体表面经打磨、喷砂、无水乙醇清洗,吹干待用。

图 1 为制备混合粉末的大致流程,最终得到极其细小的 TiO₂-C 混合粉末,制备的 TiO₂ 和 C 的物质的量比为 1:5。图 2 为混合粉末形貌。图 2(a)显示白色细小颗粒与灰色片状物均匀分布,能谱仪(EDS)数据显示白色细小颗粒物质原子数比为 $n_{Ti}:n_{O} \approx 1:2$,为 TiO₂ 颗粒,灰色片状物为石墨;图 2(b)为图 2(a)中黑框区域放大形貌,如图所示细小 TiO₂ 颗粒依附在石墨上,由于 TiO₂ 颗粒细小,TiO₂ 与石墨总接触面积大,降低反应所需能量,有利于反应进行。

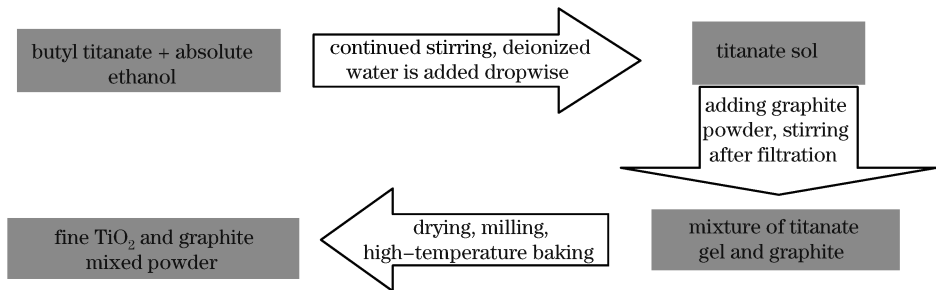


图 1 混合粉末制备流程

Fig. 1 Mixed powder preparation process

1.2 实验方法

将混合粉末采用酒精渗透法预置于 45 # 钢基体表面,干燥后形成预置层,层厚 0.5 mm。采用 2 kW 半导体激光器对预置层进行熔覆,工艺参数为:激光功率(500~1200 W)、扫描速率(1~7 mm/s)、气流量(0~40 L/min)、光斑直径(4 mm),保护气为氩气。制备微观分析试样,采用蔡司 SIGMA HV-01-043 型扫描电子显微镜对金相组织与内部结构进行观察;对试样涂层进行 40% 搭接试验,而后利用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)对搭接试样涂层表面进行物相测试;选用 HDX-1000 数字式显微硬度计在载荷 200 g、加载时间 10 s 的条件下测试涂层显微硬度。

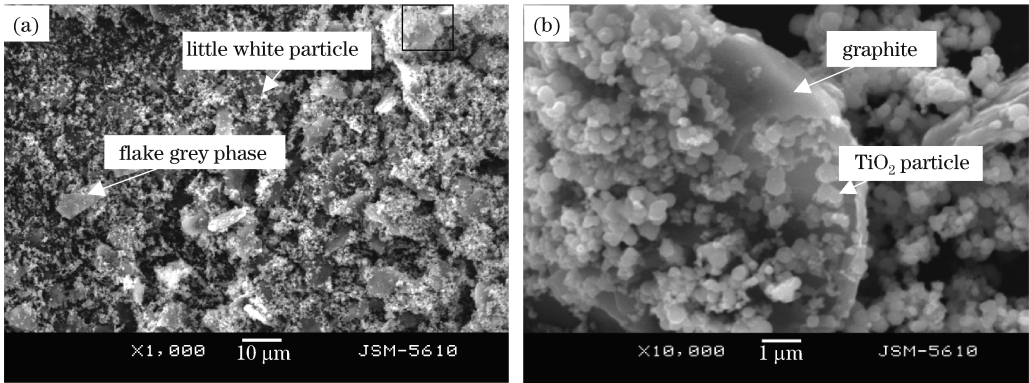


图 2 TiO₂-C 混合粉。(a)低倍；(b)高倍

Fig. 2 TiO₂-C mixed powder. (a) Low magnification; (b) high magnification

3 实验结果和分析

3.1 涂层组织形貌

图 3 是激光熔覆制备涂层表面的 XRD 图谱, 如图所示涂层中除涂层基体成分外主要含有大量的 TiC 相以及少量 Fe₃C 相。图 4 是涂层横截面组织形貌, 涂层中含有较多黑色块状组织以及少量须状组织, 黑色块状颗粒呈多边形或不规则形状, 颗粒大小 1~3 μm。对涂层中各区域进行 EDS 分析, 结果如表 1 所示, 可以认为黑色块状组织 A 为 TiC 颗粒, 含有的 Fe 元素乃受基体影响所致。涂层中须状组织 B 应是 Fe₃C, 乃是多余的石墨与 Fe 反应所致。C 区域为含有 Ti 元素和 C 元素的涂层基体。结合 XRD 和 EDS 分析结果, 可知使用半导体激光复合溶胶凝胶工艺原位反应制备出了 TiC 强化涂层。

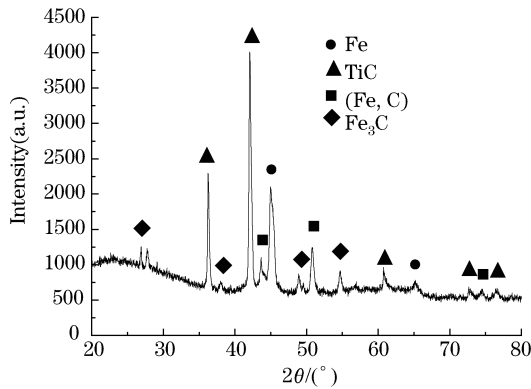


图 3 涂层表面 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of the coating surface

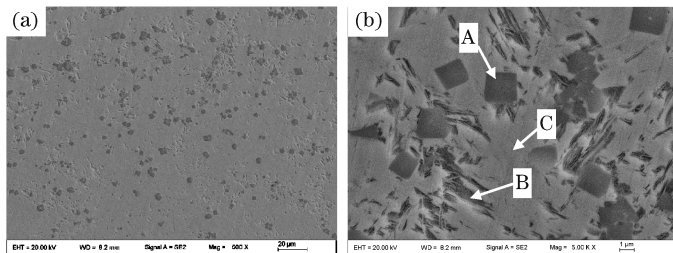


图 4 涂层横截面组织形貌。(a)低倍；(b)高倍

Fig. 4 Microstructure of the coating cross-section. (a) Low magnification; (b) high magnification

表 1 涂层各区域化学成分(原子数分数,%)

Table 1 Regional chemical composition of the coating (atom fraction, %)

Region	Fe	Ti	C	O
A	18.27	32.95	46.84	1.95
B	68.69	2.34	20.81	8.15
C	72.52	0.63	23.74	3.11

3.2 工艺参数对涂层组织形貌的影响

3.2.1 激光功率对涂层组织形貌的影响

图 5 是扫描速率 3 mm/s, 气流量 20 L/min, 激光功率分别为 600、800、1000 W 时涂层横截面组织形貌, 涂层中均出现了颗粒状组织。对比涂层发现, 随着功率升高, TiC 颗粒含量呈减小趋势。当激光功率低于 500 W 则不能形成熔覆层, 达到 1200 W 则无强化颗粒出现。这是因为激光功率越高, 熔覆时熔池温度越高, 生成的 TiC 颗粒溶解越多, 从而 TiC 颗粒越少。

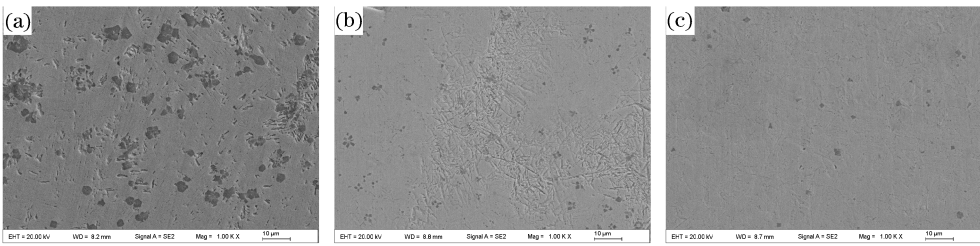


图 5 不同激光功率下涂层横截面组织形貌。(a) 600 W; (b) 800 W; (c) 1000 W

Fig. 5 Microstructure of the coating cross-section at different laser powers. (a) 600 W; (b) 800 W; (c) 1000 W

3.2.2 扫描速率对涂层组织形貌的影响

图 6 是激光功率 1000 W, 气流量 20 L/min, 扫描速率分别为 1、3、5 mm/s 时涂层横截面组织形貌, 扫描速率 1 mm/s 时涂层基本没有出现 TiC 颗粒, 随着扫描速率增大, TiC 颗粒含量总体呈上升趋势, 当扫描速率增大到 7 mm/s 时则不能形成熔覆层。这是因为扫描速率越大, 熔覆时熔池受热时间越短, TiC 颗粒溶解越少, 因此 TiC 颗粒越多。

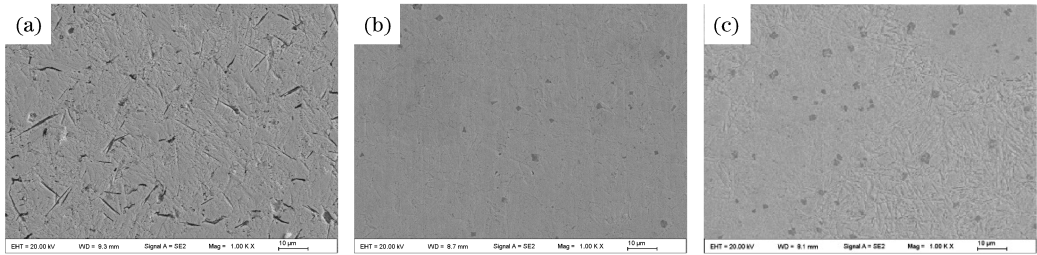


图 6 不同扫描速率下涂层横截面组织形貌。(a) 1 mm/s; (b) 3 mm/s; (c) 5 mm/s

Fig. 6 Microstructure of the coating cross-section at different scanning speeds. (a) 1 mm/s; (b) 3 mm/s; (c) 5 mm/s

由于激光作用比能量 $E_s = P/DV$ (式中 P 为激光输出功率, V 为扫描速度, D 为光斑直径), 因此综合激光功率与扫描速率对涂层组织形貌的影响可以认为是激光作用比能量对涂层组织形貌的影响。在确保 TiC 强化颗粒能够生成且能形成熔覆层的前提下, 激光作用比能量越低, 熔覆层中得到的强化颗粒含量越多。激光作用比能量越高, 熔覆温度越高, 当温度达到一定程度时, TiC 颗粒开始熔解^[7-8]。图 4 中涂层基体 C 区域含有少量 Ti 元素就是这个原因。

3.2.3 气流量对涂层组织形貌的影响

图 7 是激光功率 1000 W, 扫描速率 1 mm/s, 气流量分别为 10、20、30 L/min 时涂层横截面组织形貌, 3 个涂层均含有针状组织, 气流量越大, 针状组织越细小。气流量为 10 L/min 和 20 L/min 时涂层中均未出现 TiC 颗粒; 气流量 30 L/min 时涂层中含有非常细小的 TiC 颗粒(EDS 测试成分: 质量分数为 Fe 13.16%、

Ti 57.74%、C 23.58%、O 5.52%、Fe 乃受基体影响所致), 针状组织成分主要是 Fe(质量分数为 97.04%), 且含有少量 Ti(质量分数为 0.92%), 应是 Ti 和 C 在 Fe 中的固溶体, 可以认为是高碳高钛马氏体^[7,9]。当气流量增大到 40 L/min 时, TiO₂ 不发生反应而全部残留于涂层表层。

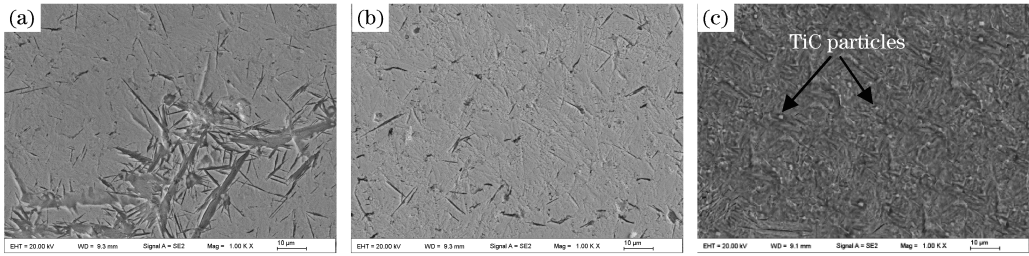


图 7 不同气流量下涂层横截面组织形貌。(a) 10 L/min; (b) 20 L/min; (c) 30 L/min

Fig. 7 Microstructure of the coating cross-section at different gas flows. (a) 10 L/min; (b) 20 L/min; (c) 30 L/min

初步分析认为, 首先生成 TiC 强化颗粒的反应式为 $TiO_2 + 3C = TiC + 2CO \uparrow$ ^[10], 增大气流量降低 CO 分压, 促进 TiC 的生成; 其次气流量越大涂层表面冷却速度越大, 熔池迅速凝固使生成的 TiC 颗粒不能完全熔解而得以保留, 已熔解的 TiC 则在涂层中形成高碳高钛马氏体等组织^[7,9]; 然而当气流量增大到一定程度后, 熔池表面冷却速度过大使反应物来不及反应生成 TiC, 从而产生 TiO₂ 剩余。因此气流量对涂层组织的影响要综合以上 3 个因素来考虑。

总之, 在确保 TiC 强化颗粒能够生成且能形成熔覆层的前提下, 涂层中强化颗粒含量随气流量增大而增大。

3.3 涂层硬度分析

在满足能够形成熔覆层的前提下, 涂层中 TiC 含量随激光作用比能量增大而减少, 随气流量增大而增多, 因此选取参数分别为 $E_s = 50 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量 0 和 $E_s = 250 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量 30 L/min 的两个涂层对涂层硬度进行分析。图 8 是不同激光作用比能量的两个涂层($E_s = 50 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量 0 和 $E_s = 250 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量 30 L/min)横截面宏观形貌, 图 8(a) 是激光作用比能量较小涂层横截面, 图 8(b) 是激光作用比能量较大涂层横截面。激光作用比能量较大涂层比激光作用比能量较小涂层熔覆层较深, 达到 1.3 mm。

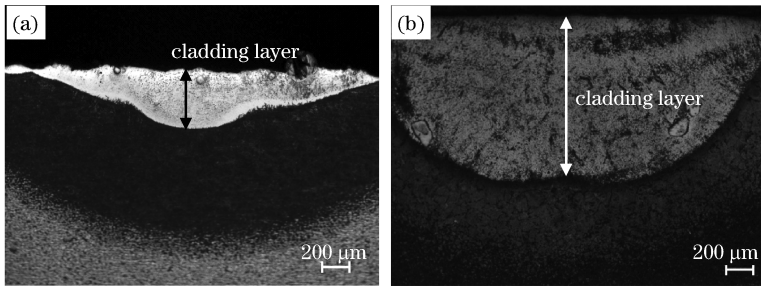


图 8 不同激光作用比能量下涂层横截面宏观形貌。(a) $E_s = 50 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量 0; (b) $E_s = 250 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量 30 L/min

Fig. 8 Macro profile of the coating cross-section at different specific energy parameters.

(a) $E_s = 50 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$, gas flow rate is 0; (b) $E_s = 250 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$, gas flow rate is 30 L/min

图 9 是这两个涂层横截面显微硬度曲线, 可知涂层硬度较基体均有很大提高, 硬度均由涂层表面向内部逐渐下降。激光作用比能量较小涂层平均硬度 580 HV_{0.2}, 最高硬度 630 HV_{0.2}; 激光作用比能量较大涂层平均硬度 900 HV_{0.2}, 最高硬度达 1151 HV_{0.2}。当涂层横截面 TiC 颗粒分布浓度(涂层横截面中所有 TiC 颗粒总面积占比)较大时, 涂层硬度主要由 TiC 颗粒决定, 而 TiC 颗粒分布较小时, 涂层硬度主要由涂层基体决定。经统计分析, 图 8(a)涂层横截面中 TiC 颗粒分布浓度约为 6%, 而图 8(b)涂层横截面 TiC 颗粒分布更少, 因此涂层硬度主要由涂层基体决定。然而图 8(b)涂层由于熔覆时激光作用比能量大, 熔池能量高, 且气流量更大, 降温速率快, 因此涂层的过冷度较大, TiC 颗粒未完全熔解, 已熔解的 TiC 以 Ti、C 元素的形式

固溶于涂层基体中形成高碳高合金马氏体或生成其他硬质相阻碍晶粒长大^[7-8],从而涂层的显微硬度较高。因此可得,原位反应制备 TiC 颗粒强化及固溶强化等因素,导致涂层硬度大大增加,在激光作用比能量 $E_s = 250 \text{ W} \cdot \text{s}/\text{mm}^2$ 时,涂层平均硬度接近 $900 \text{ HV}_{0.2}$,最高硬度达 $1151 \text{ HV}_{0.2}$ 。

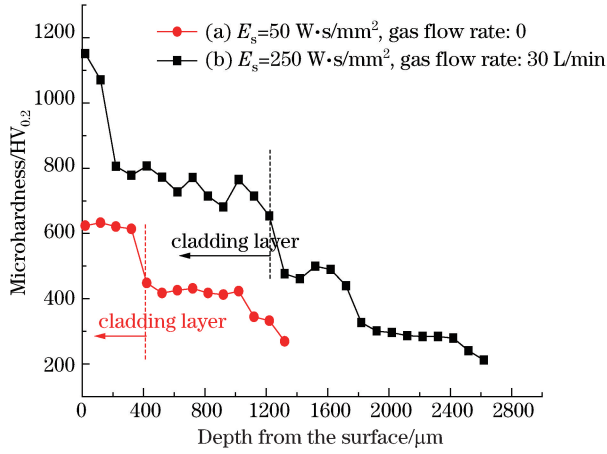


图 9 不同激光作用比能量下涂层横截面的显微硬度曲线

Fig. 9 Microhardness curve of cross section of the coatings at different specific energy parameters

3.4 TiC 形成机理分析

3.4.1 原位反应机理

生成 TiC 强化颗粒的反应式为 $\text{TiO}_2 + 3\text{C} = \text{TiC} + 2\text{CO} \uparrow$ ^[10],对其进行热力学计算得 $\Delta G(T) = 538940 - 351.68T$,其中 ΔG 为反应吉布斯自由能变, T 为温度。当 $T > 1532 \text{ K}$ 时, $\Delta G < 0$,反应向右进行。

首先, $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{TiC}$ 的过程是逐级进行的,即: $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (n > 10) \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (10 > n > 4) \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_x\text{O}_y \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{TiC}$,将存在热力学数据的每一个物质代入计算,可得每一步反应起始反应温度均小于 1532 K ,钢的熔点为 1800 K ,因此该反应相当迅速。

其次,采用溶胶凝胶的方法制备混合粉末,预置层中两种粉末混合均匀,结合紧密,纳米级 TiO_2 颗粒活性高,在激光作用下,预置层瞬时达到反应所需温度,反应极其迅速。

再者,增大氩气流量降低 CO 分压,促进反应向右进行^[10]。

3.4.2 TiC 强化颗粒熔解机理

图 10 是碳原子数分数为 5% 时 Fe-Ti-C 三元相图的垂直截面图。由相图可知, TiC 颗粒在高温熔池中可溶解,当熔池内原子比 $X_{\text{Ti}}/(X_{\text{Fe}} + X_{\text{Ti}}) < 0.15$ (X_{Ti} 为熔池中 Ti 的原子数分数, X_{Fe} 为熔池中 Fe 的原子数

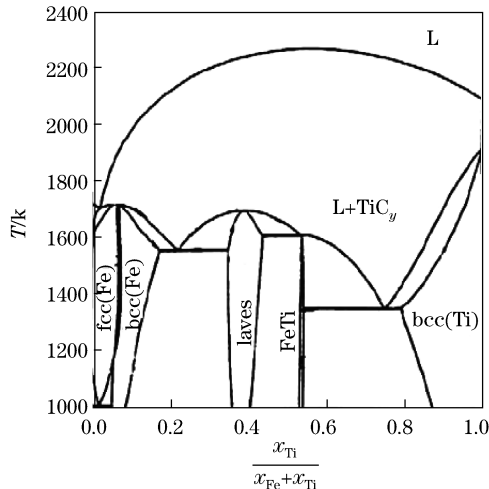


图 10 碳原子数分数为 5% 时 Fe-Ti-C 三元相图的垂直截面图^[2]

Fig. 10 Vertical sectional view of Fe-Ti-C ternary phase diagram of the carbon with mass fraction of 5%^[2]

分数)时,TiC可完全溶解于基体中形成含Ti、C固溶体fcc(Fe)或bcc(Fe)。激光作用比能量较大的涂层($E_s=250\text{ W}\cdot\text{s}/\text{mm}^2$)熔覆时熔池中溶解了较多的C和Ti,气流量大,涂层表面冷却速度快,因此过冷度大,硬度较高。激光作用比能量较小的涂层($E_s=50\text{ W}\cdot\text{s}/\text{mm}^2$)激光能量低,形成的TiC颗粒未能溶解或溶解极少,因此TiC颗粒较多;涂层表面散热较慢,过冷度低,因而未能形成硬度更高的组织。

4 结 论

1) 利用溶胶凝胶法制备了TiO₂-C混合粉末,纳米级TiO₂均匀依附于片状石墨上,经半导体激光熔覆,可以原位反应制备铁基TiC强化涂层,TiC强化颗粒呈多边形或不规则形状。

2) 在确保TiC强化颗粒能够生成且能形成熔覆层的前提下,激光作用比能量越小,涂层中TiC强化颗粒含量越多;气流量越大,涂层中强化颗粒含量越多。

3) 由于原位反应制备TiC颗粒强化及固溶强化等因素,导致涂层硬度大大增加,当激光作用比能量为 $250\text{ W}\cdot\text{s}/\text{mm}^2$ 、气流量为 $30\text{ L}/\text{min}$ 时,涂层平均硬度 $900\text{ HV}_{0.2}$,最高硬度达 $1151\text{ HV}_{0.2}$ 。

参 考 文 献

- 1 J Sampedro, I Pérez, B Carcel, *et al.*. Laser cladding of TiC for better titanium components [J]. *Physics Procedia*, 2011, 12: 313–322.
- 2 Ali Emamian, Stephen F Corbin, Amir Khajepour. Effect of laser cladding process parameters on clad quality and *in-situ* formed microstructure of Fe-TiC composite coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2007–2015.
- 3 Xu Ning, Zhang Qunli, Yao Jianhua. Microstructure of *in-situ* synthesis TiC hardened coating by laser irradiation [J]. *Chinese J Lasers*, 2010, 37(10): 2653–2657.
徐 柠, 张群莉, 姚建华. 激光原位反应制备TiC强化涂层的显微结构 [J]. *中国激光*, 2010, 37(10): 2653–2657.
- 4 Ali Emamian, Stephen F. Corbin, Amir Khajepour. The influence of combined laser parameters on *in-situ* formed TiC morphology during laser cladding [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206(1): 124–131.
- 5 Li Q H, Savalani M M, Zhang Q M, *et al.*. High temperature wear characteristics of TiC composite coatings formed by laser cladding with CNT additives [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 239: 206–211.
- 6 Liang Jing, Gao Mingyuan, Liu Changsheng, *et al.*. Laser induced *in-situ* formation of titanium composite coatings [J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(12): 3272–3276.
梁 京, 高明媛, 刘常升, 等. 激光诱导原位反应制备钛基复合涂层的工艺研究 [J]. *中国激光*, 2009, 36(12): 3272–3276.
- 7 Wang Xinhong, Zhang Min, Zou Zengda, *et al.*. Investigation on the microstructure and properties of laser clad TiCp/NiCrBSi alloys composite coating [J]. *Chinese J Lasers*, 2003, 30(6): 562–566.
王新洪, 张 敏, 邹增大, 等. 激光熔覆TiCp/NiCrBSi复合涂层的组织与摩擦学性能 [J]. *中国激光*, 2003, 30(6): 562–566.
- 8 Jongrnin Lee, Kwangiu Euh, Stmghak Lee, *et al.*. Microstructural analysis of TiC enhanced ferrous surface composites processed by accelerated electron beam irradiation [J]. *Current Applied Physics*, 2001, 1(6): 467–471.
- 9 He Changlin, Chen Shaoke, Zhou Zhonghe, *et al.*. Research situation and application prospects of laser cladding metal-based titanium carbide enhanced coating [J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(12): 7–10.
贺长林, 陈少克, 周中河, 等. 激光熔覆金属基碳化钛强化涂层的研究现状及应用前景 [J]. *热加工工艺*, 2013, 42(12): 7–10.
- 10 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.

栏目编辑: 张 雁