

CeO₂ 含量对激光熔覆 TiB/TiN 涂层显微组织和性能的影响

刘 頔¹, 李 敏^{1,2}, 黄 坚^{1,3}, 陈何阳¹, 孙瑞田¹, 李铸国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上海电力学院能源与机械工程学院, 上海 200090;

³高新船舶与深海开发装备协同创新中心, 上海 200240

摘要 在 Ti 和 h-BN 粉末中添加不同含量的 CeO₂ 作为原料, 采用激光熔覆技术在 Ti3Al2V 表面原位合成 TiB/TiN 复合陶瓷强化涂层。通过测试分别研究了不同含量的 CeO₂ 对熔覆层的强化相微观组织形貌、显微硬度和摩擦磨损性能的影响。结果表明, 熔覆层原位合成了 TiB 和 TiN 强化相; 通过添加适量的 CeO₂, 熔覆层中的强化相变得更加细小, 组织分布更加均匀, 硬度和摩擦磨损性能得到提高。CeO₂ 加入量的质量分数为 2% 时, 熔覆层的表层硬度可达 1400 HV, 耐磨损性能最佳。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 稀土氧化物; TiB/TiN 陶瓷强化相; 微观组织

中图分类号 TG146.2

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1202009

Effect of CeO₂ Content on Microstructures and Properties of TiB/TiN Coating by Laser Cladding

Liu Di¹, Li Min^{1,2}, Huang Jian^{1,3}, Chen Heyang¹, Sun Ruitian¹, Li Zhuguo¹

¹Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

²College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;

³Collaborative Innovation Center for Advanced Ship and Deep-Sea Exploration, Shanghai 200240, China

Abstract The TiN/TiB-reinforced titanium matrix composite coatings are prepared on the surface of Ti3Al2V by laser cladding using different CeO₂ contents in Ti and h-BN powders as the raw materials. The effects of different CeO₂ contents on the strengthening phase microstructure morphology, microhardness and wear property of the laser cladding coating are studied and characterized. The results indicate that the cladding layers of TiB and TiN matrix composite is *in-situ* synthesized. The addition of appropriate CeO₂ refines the structure of the reinforced phase, enhances the microstructural uniformity and improves the microhardness and wear property of coating. When the mass fraction of CeO₂ is 2%, the surface hardness of the coatings is up to 1400 HV, and the wear property of coating is optimum.

Key words laser technique; laser cladding; rare earth oxides; TiB/TiN ceramic reinforced phases; microstructure

OCIS codes 140.3460; 140.3510; 140.3390

1 引 言

钛及其合金具有高比强度、高比刚度、优异的耐腐蚀性及生物相容性等优点, 广泛应用于航空航天、海

收稿日期: 2017-07-20; 收到修改稿日期: 2017-08-26

基金项目: 上海市重大技术装备研制专项(ZB-ZBYZ-03-11-0485)

作者简介: 刘頔(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事激光熔覆方面的研究。E-mail: liudi128@163.com

导师简介: 黄坚(1967—), 男, 副教授, 硕士生导师, 主要从事激光焊接方法、组织与性能等方面的研究。

E-mail: jhuang@sjtu.edu.cn(通信联系人)

洋、化工和生物医学等领域。然而,钛合金的耐磨性能差、硬度低,应用仅限于非苛刻摩擦的场合^[1-4]。激光熔覆原位合成陶瓷强化复合涂层已成为国内外的研究热点^[5-7]。尽管激光熔覆复合涂层材料的硬度和耐磨性能有所提高,但陶瓷脆性相的引入使得材料在摩擦过程中容易出现应力集中,导致裂纹扩展,造成气孔、夹杂等缺陷,激光熔覆技术的实际应用受到限制^[8]。原位合成强化相细化能有效降低裂纹倾向,提高熔覆层的耐磨性能,防止缺陷产生^[9-10]。

钛合金的形核率低和外来质点的影响使得钛合金结晶性能较差,因此稀土越来越多地被运用于钛合金变性剂中,用来细化晶粒,提高材料耐磨性能^[11-12]。Tian等^[13]在纯钛和Ti6Al4V的表面熔覆硼和石墨粉末形成复合涂层,加入Ce₂O₃和Y₂O₃后形成的强化相和熔覆层的显微组织得到细化。Li等^[14]在Ti6Al4V的表面原位合成了TiB/TiC复合强化涂层,结果表明,通过添加Y₂O₃,熔覆层的初生相组织得到了细化,改善了组织的均匀性,韧性得到提高。Liu等^[15]研究表明,当添加La₂O₃的质量分数为4%时,γ/Cr7C3/TiC复合涂层具有最高的硬度和韧性,耐磨性提高了30%;添加少量或过量的La₂O₃对复合涂层的耐磨性没有更好的效果。

前期研究发现,以Ti-B-N体系原位合成TiB/TiN强化涂层能有效提高钛合金耐磨性能,但形成的强化相颗粒比较粗大^[16]。为了得到细化的TiB/TiN颗粒,进一步提高体系耐磨性能,本文通过在Ti-h-BN粉末原料中引入不同含量的稀土CeO₂来提高材料的摩擦磨损性能,研究不同含量的稀土添加量对涂层显微组织及性能的影响。

2 试验材料及方法

试验基板材料为Ti3Al2V合金,其化学成分如表1所示,Ti3Al2V基板的尺寸为100 mm×70 mm×8 mm。试验前先用砂纸打磨试样表面,再用质量分数为3% HF+6% HNO₃水溶液酸洗试样表面,然后用乙醇或丙酮去除表面油污,最后将试样烘干待用,熔覆时采用单道和多层多道熔覆。熔覆粉末为分析纯Ti、h-BN和CeO₂,颗粒直径分别为150~200 μm,1~2 μm和20~50 nm。Ti与h-BN的物质的量比为4:1,CeO₂添加量的质量分数分别为0%,1%,2%,4%(下同),将粉末混合均匀后置于真空干燥箱内,120℃条件下保温2 h烘干待用。

表1 Ti3Al2V合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of Ti3Al2V alloy (mass fraction, %)

Element	Al	V	Fe	C	N	O	H	Ti
Content	3.3-5.0	1.2-2.5	0.25	0.10	0.05	0.15	0.015	Bal.

试验所用熔覆设备是IPG公司生产的YLS-10000-S2多模光纤激光器和DPSF-2H送粉器。保护气体、送粉气体和尾吹气体均采用纯度为99.9%的Ar。试验中保持其他参数不变,通过改变稀土含量研究其对熔覆层的组织和性能的影响。经过前期试验探索,选取的优化工艺参数见表2。

表2 激光熔覆工艺参数

Table 2 Laser cladding process parameters

Power /W	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	Feeding speed / (g·min ⁻¹)	Shielding gas flow rate / (L·min ⁻¹)	Makeup gas flow rate / (L·min ⁻¹)	Feeding powder gas flow rate / (L·min ⁻¹)	Overlap-ping rate /%
1600	2	5.5	5	15	8	40

采用Ultima IV X射线衍射仪(XRD)进行熔覆层的相组成分析。采用JSM-7600F场发射扫描电子显微镜(SEM)及其自带的能谱仪(EDS)分析熔覆层的显微组织结构、摩擦试样表面形貌及元素分布,采用深度腐蚀液进行强化相形貌样品的腐蚀。采用Zwick/Roell Zhμ全自动硬度计进行硬度测试,载荷为0.5 kg,加载时间为15 s。采用MMW-23万能滑动摩擦磨损试验机进行基体和熔覆层的干摩擦磨损性能测试,测试样品尺寸为7 mm×7 mm×8 mm,载荷为50 N,测试样品的转速为100 r·min⁻¹,摩擦副选用硬度为1800 HV的Al₂O₃陶瓷,每个试样取3个测试点,每隔30 min测量摩擦磨损的高度损失与质量损失,测量精度分别为±0.01 mm和±0.0001 g,总磨损时间为120 min。

3 试验结果及分析

3.1 CeO₂ 含量对熔覆层微观组织的影响

不同 CeO₂ 含量熔覆层的 XRD 测试曲线如图 1 所示,由图可知,未添加和添加了 CeO₂ 的熔覆层的 XRD 图谱相似,试样中主要存在的相为 α -Ti、TiB 及 TiN,没有发现明显含 Ce 化合物的衍射峰,可能是熔覆层中 CeO₂ 含量太少而未被检测到。

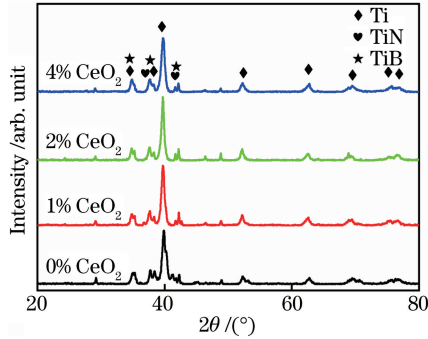


图 1 熔覆层组织的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of cladding layers

不同 CeO₂ 含量熔覆层的 SEM 形貌如图 2 所示。由于试样已经过深度腐蚀处理,表面大部分 α -Ti 已被腐蚀,因此,观察到的主要是陶瓷强化相。从图 2 可以看出,熔覆层中主要生成了针棒状组织和等轴树枝晶组织的强化相,对两种形态的强化相进行 EDS 元素分析发现,针棒状组织主要由 Ti 和 B 组成,树枝晶组织主要由 Ti 和 N 组成,结合 XRD 结果可以判定,针棒状组织为原位合成的 TiB,等轴树枝晶组织为 TiN。

由图 2 可知,CeO₂ 含量对熔覆层微观组织形貌有很大的影响。未添加 CeO₂ 的熔覆层主要由含有二次枝晶的树枝晶和棒状组织组成,强化相分布不均匀;原料中添加 1% 的 CeO₂ 时,熔覆层主要由树枝晶和针棒状组织组成,针棒状组织数量增加,晶粒尺寸减小,但细化效果不明显;原料中添加 2% 的 CeO₂ 时,熔覆层主要由等轴晶和棒状组织组成,二次枝晶被打断,组织尺寸均匀,陶瓷相分布较均匀;然而,当原料中 CeO₂ 的添加量为 4% 时,熔覆层主要由等轴晶和针状组织组成,组织尺寸有所减小。引入 CeO₂ 后,激光熔覆层的显微组织得到了明显的改善,强化相有所细化,气孔和裂纹减少。

熔覆层顶部区域背散射电子图谱如图 3 所示,对图中白色点进行多处 EDS 元素点扫描分析后可知,白

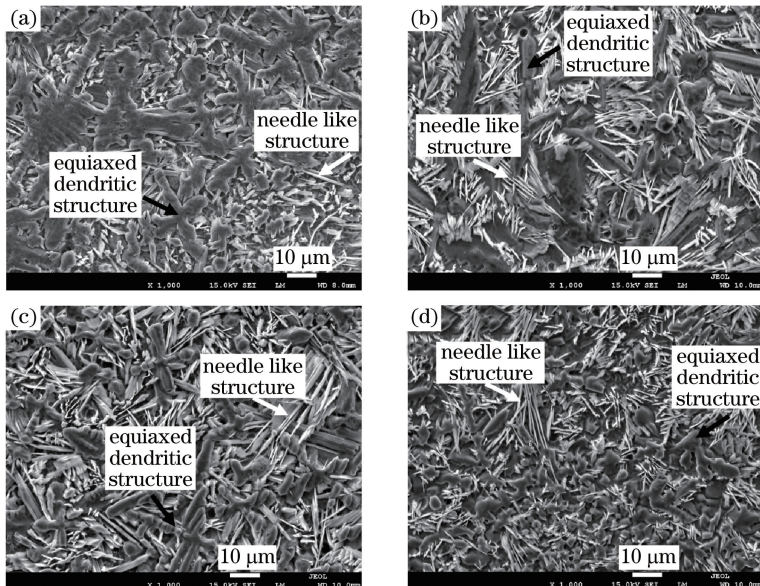


图 2 熔覆层顶部的 SEM 形貌。(a) 0% CeO₂; (b) 1% CeO₂; (c) 2% CeO₂; (d) 4% CeO₂

Fig. 2 Cross-sectional SEM micrographs of laser cladding. (a) 0% CeO₂; (b) 1% CeO₂; (c) 2% CeO₂; (d) 4% CeO₂

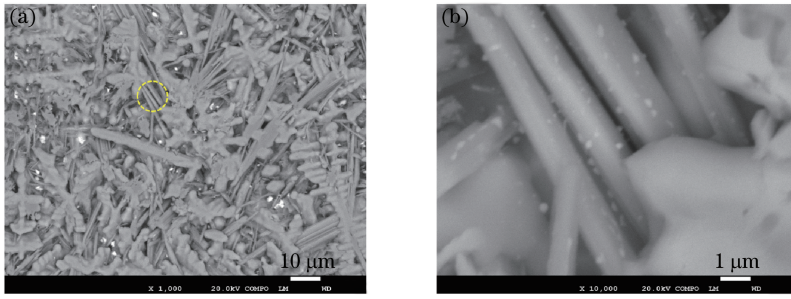


图 3 熔覆层稀土分布位置的 SEM 图像。(a)低倍图;(b)局部放大图

Fig. 3 SEM image of rare earth distribution in cladding layer. (a) Low magnification graph; (b) partial enlarged graph

色小颗粒中主要含有 Ti、Ce 和 O 组成的化合物,弥散分布在晶界及强化相表面。

CeO₂ 作为异质形核质点,可以抑制晶粒长大。由于 Ce 是表面活性元素,Ce 趋于积聚在晶相界面处,凝固过程中晶核和熔体间的表面张力和界面能减小,表面张力的减小导致熔覆层表面润湿性增加,使熔池和基体间的接触角减小,根据经典均质形核理论,CeO₂ 通过减少临界形核能促进形核,细化熔覆层的显微组织。此外,稀土原子半径相当大,Ce 的半径为 0.182 nm,固溶体中稀土的存在引起很大的晶格畸变和失配,这将增加系统的能量。为了保持系统能量为最低,需要使稀土富集在晶界,晶界处的 CeO₂ 对晶界的移动产生拖拉效应,并且抑制晶粒的生长^[17]。同时,在凝固过程中,聚集在晶界处的 Ce 易与 O 及其他元素形成化合物,进而增加熔覆层中的形核质点,提高结晶率^[15],达到细化晶粒的效果。

3.2 CeO₂ 含量对熔覆层显微硬度的影响

不同 CeO₂ 含量条件下,多道两层熔覆试样横截面不同深度的硬度分布曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出,添加不同含量的 CeO₂,熔覆层的显微硬度分布趋势相似,熔覆层的显微硬度明显高于母材。显微硬度的提高主要是原位形成了陶瓷相 TiB 和 TiN。未引入 CeO₂ 时,熔覆层硬度最高值为 1030 HV。引入 CeO₂ 后,熔覆层的显微硬度有所增加,稀土的引入促进了强化相晶粒的细化,细化晶粒有利于提高熔覆层的硬度。此外,Ce 与杂质元素有较强的亲和力,可以抑制组织疏松,增加熔体的流动性,减少成分偏析与气孔的产生,使组织趋于均匀化^[18]。然而,当 CeO₂ 的含量为 2% 时,熔覆层的显微硬度值最高,为 700~1400 HV,熔覆层表层最高硬度为基体的 4 倍。当 CeO₂ 的含量为 4% 时,熔覆层的显微硬度值降低,可能是过量的 CeO₂ 降低了液态金属的流动性,降低强化相的结晶完整性。

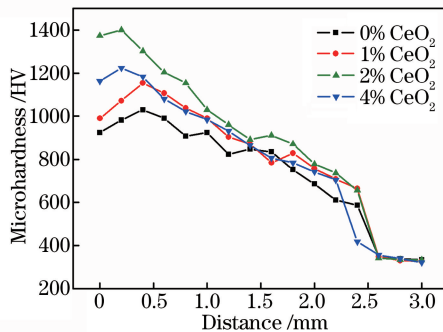


图 4 熔覆层不同深度的硬度分布

Fig. 4 Microhardness distribution at different depths of cladding layer

3.3 CeO₂ 含量对熔覆层耐磨性能的影响

Ti3Al2V 基体、不同 CeO₂ 含量熔覆层摩擦试验的质量损失和高度损失与时间的关系曲线如图 5 和图 6 所示,磨损性试验结果与显微硬度试验的结果基本一致。添加了 CeO₂ 的熔覆层的耐磨性能相对于未添加 CeO₂ 的熔覆层得到了明显的改善;当 CeO₂ 的添加量为 2% 时,熔覆层表现出最佳的耐磨性;而 CeO₂ 添加量为 4% 时,熔覆层的耐磨性有所降低。基体、未添加 CeO₂ 及添加了 1%,2%,4% CeO₂ 的试样的平均磨损质量损失率分别为 23.54×10^{-4} , 4.08×10^{-4} , 2.69×10^{-4} , 1.82×10^{-4} , 2.89×10^{-4} g · min⁻¹;同 Ti3Al2V 基

体相比,未添加 CeO_2 及添加量 1%, 2%, 4% CeO_2 的试样的熔覆层的耐磨性分别提高了 5.77, 8.75, 12.93, 8.14 倍。稀土有利于促进晶粒的细化,提高熔覆层的硬度,进而改善熔覆层的耐磨性。 CeO_2 趋于分布在晶界并对晶界运动起到拖曳作用,阻碍裂纹扩展,改善了摩擦磨损性能;但引入过量 CeO_2 时,晶界处位错运动受阻,摩擦过程中裂纹容易沿脆性面扩展,进而使磨损加剧,同时,过多的 CeO_2 会降低熔体的流动性,使熔覆层组织分布不均匀,耐磨性降低。

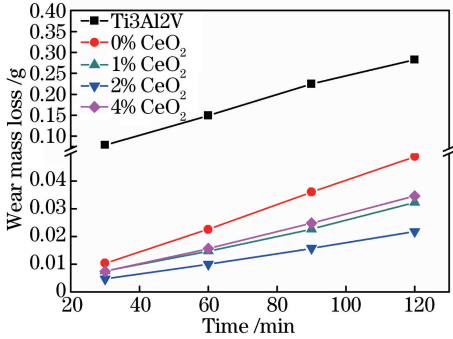


图 5 基体与熔覆层的磨损质量损失量与时间的关系

Fig. 5 Relationship between wear mass loss and time of substrate and cladding layers

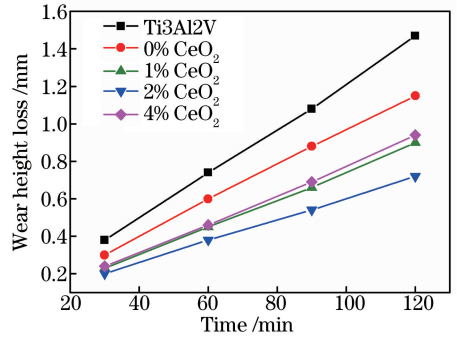


图 6 基体与熔覆层的磨损高度损失量与时间的关系

Fig. 6 Relationship between wear height loss and time of substrate and cladding layers

基体和熔覆层磨损 30 min 后的表面形貌如图 7 所示。从图 7(a)可以看出,基体的摩擦表面出现很深的犁沟和明显的塑性变形,一些磨屑从摩擦表面剥落,基体的磨损机制属于粘着磨损。图 7(b)中未添加 CeO_2 的熔覆层磨损表面出现一些接触疲劳剥落坑,这是硬质相 TiB 和 TiN 同摩擦副不断摩擦使硬质相剥离、脱落而导致的疲劳磨损,熔覆层中的强化相在摩擦过程中起到钉扎强化作用,有效抑制材料剥落,磨损机制主要属于磨粒磨损和疲劳磨损。图 7(c)~(e)为不同含量 CeO_2 条件下的熔覆层磨损表面形貌图,其中图 7(d)中熔覆层磨损表面的接触疲劳剥落坑减少,形貌更加光滑;强化相的尺寸减小以及均匀分布使得熔覆层与基体的结合力增加,摩擦性能得到进一步改善,磨损机制主要为磨粒磨损。

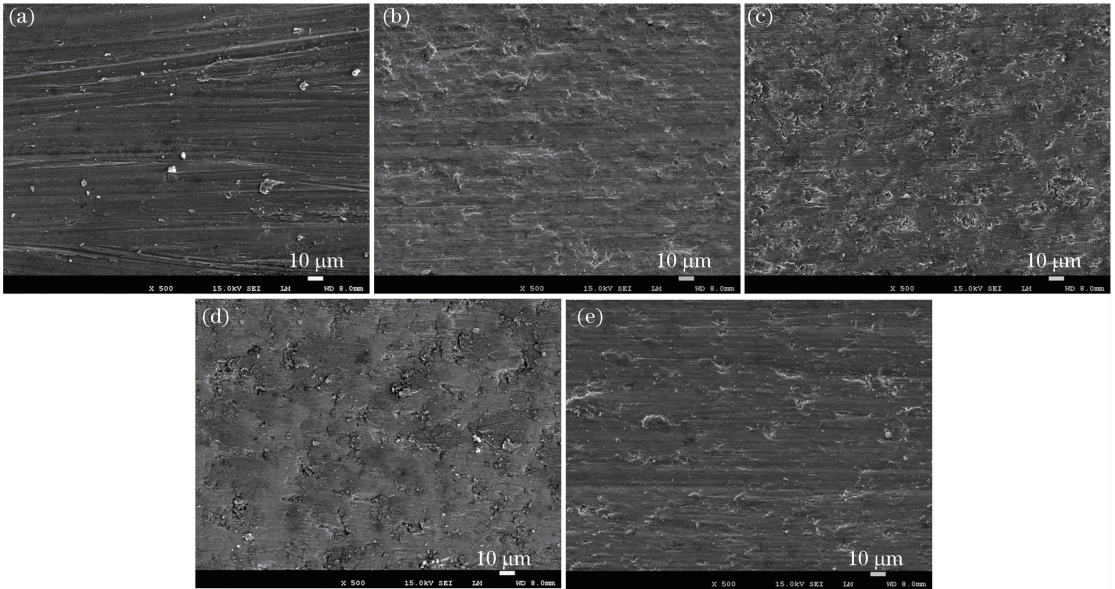


图 7 基体与熔覆层磨损 30 min 后的表面形貌。(a)基体;(b) 0% CeO_2 ;(c) 1% CeO_2 ;(d) 2% CeO_2 ;(e) 4% CeO_2

Fig. 7 Surface morphologies of substrate and cladding layers after 30 min wear.

(a) Substrate; (b) 0% CeO_2 ; (c) 1% CeO_2 ; (d) 2% CeO_2 ; (e) 4% CeO_2

4 结 论

采用激光熔覆技术在 $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{V}$ 合金的表面原位合成了 TiB/TiN 复合陶瓷强化涂层,通过添加 CeO_2 ,

熔覆层中的强化相和组织得到细化,组织均匀性得到明显的改善。熔覆层的显微硬度随 CeO_2 含量的增加呈先增大后减小趋势。当原料中 CeO_2 的含量为 2% 时,熔覆层的表层硬度达到 1400 HV,为基体的 4 倍;熔覆层的耐磨性能相对基体提高了 12.93 倍;熔覆层的磨损机制以磨粒磨损为主。

参 考 文 献

- [1] Weng F, Chen C Z, Yu H J. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412-425.
- [2] Altus E, Konstantino E. Optimum laser surface treatment of fatigue damaged Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 302(1): 100-105.
- [3] Cui Aiyong, Hu Fangyou, Hui Li. Microstructure and wear-resisting property of (Ti+Al/Ni)/($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$) laser cladding on titanium alloy[J]. *Chinese J Lasers*, 2007, 34(3): 438-441.
崔爱永, 胡芳友, 回丽. 钛合金表面激光熔覆(Ti+Al/Ni)/($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2$)复合涂层组织与耐磨性能[J]. *中国激光*, 2007, 34(3): 438-441.
- [4] Li Fuquan, Wang Shuli, Chen Yanbin, *et al.* Investigation of bioceramic composite coatings fabricated by laser cladding on Ti6Al4V surface[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(6): 0603005.
李福泉, 王树立, 陈彦宾, 等. Ti6Al4V 表面激光熔覆生物陶瓷复合涂层研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(6): 0603005.
- [5] Li Min, Huang Jian, Zhu Yanyan, *et al.* Effect of BN content on microstructure evolution and wear property of *in situ* Ti/(TiB+TiN) hybrid composite coating by laser cladding[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(9): 0903001.
李敏, 黄坚, 朱彦彦, 等. 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[J]. *中国激光*, 2015, 42(9): 0903001.
- [6] 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.
- [7] Lin Yinghua, Chen Zhiyong, Li Yuehua, *et al.* Microstructure and hardness characteristic of *in-situ* synthesized TiB coating by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(10): 2694-2698.
林英华, 陈志勇, 李月华, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆原位制备 TiB 陶瓷涂层的微观组织特征与硬度特性[J]. *红外与激光工程*, 2012, 41(10): 2694-2698.
- [8] Yu Pengcheng, Liu Xiubo, Lu Xiaolong, *et al.* High-temperature tribological properties of laser cladding composite coatings on Ti6Al4V alloy[J]. *Tribology*, 2015, 35(6): 737-745.
余鹏程, 刘秀波, 陆小龙, 等. Ti6Al4V 合金表面激光熔覆复合涂层的高温摩擦学性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2015, 35(6): 737-745.
- [9] Li J N, Chen C Z, Wang D G, *et al.* Microstructures and wear properties of YPSZ/ CeO_2 reinforced composites deposited by laser cladding[J]. *Composites Part B*, 2012, 43(3): 896-901.
- [10] Qiao Shijie, Liu Xiubo, Zhai Yongjie, *et al.* High temperature tribological properties of laser cladding titanium matrix self-lubricating wear resistant composite coating on TA2 alloy[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(12): 1202008.
乔世杰, 刘秀波, 翟永杰, 等. TA2 合金激光熔覆钛基自润滑耐磨复合涂层的高温摩擦学性能[J]. *中国激光*, 2016, 43(12): 1202008.
- [11] Stanford N, Atwell D, Beer A, *et al.* Effect of microalloying with rare-earth elements on the texture of extruded magnesium-based alloys[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(7): 772-775.
- [12] Quazi M M, Fazal M A, Haseeb A S M A, *et al.* Effect of rare earth elements and their oxides on tribo-mechanical performance of laser claddings: A review[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(6): 549-564.
- [13] Tian Y S, Chen C Z, Chen L X, *et al.* Effect of RE oxides on the microstructure of the coatings fabricated on titanium alloys by laser alloying technique[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(5): 847-852.
- [14] Li J, Luo X, Li G J. Effect of Y_2O_3 on the sliding wear resistance of TiB/TiC-reinforced composite coatings fabricated by laser cladding[J]. *Wear*, 2014, 310(1/2): 72-82.
- [15] Liu X B, Yu R L. Effects of La_2O_3 on microstructure and wear properties of laser clad $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$ composite coatings on TiAl intermetallic alloy[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 101(2/3): 448-454.
- [16] Li M, Huang J, Zhu Y Y, *et al.* Effect of heat input on the microstructure of *in-situ* synthesized TiN-TiB/Ti based composite coating by laser cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(19/20): 4021-4026.

- [17] Li J, Wang H P, Li M P, *et al.* Effect of yttrium on microstructure and mechanical properties of laser clad coatings reinforced by *in situ* synthesized TiB and TiC[J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 477-483.
- [18] Zhao Gaomin, Wang Kunlin, Li Chuangang. Effect of La₂O₃ on wear resistance of laser-cladded Fe-based alloy coatings [J]. Tribology, 2004, 24(4): 318-321.
赵高敏, 王昆林, 李传刚. 稀土对 Fe 基合金激光熔覆层抗磨性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 318-321.