

激光复合溶胶-凝胶法制备 TiC 强化涂层的工艺研究

曾 启^{1,2} 张群莉^{1,2} 徐 柠^{1,2} 姚建华^{1,2}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 310014² 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 采用 Nd:YAG 激光对预置有溶胶-凝胶法制备的 TiO₂/C 混合粉末的 45# 钢表面进行激光强化实验, 制备 TiC 增强强化涂层。研究了激光工艺参数以及 TiO₂/C 的成分比对强化层生成物相的影响, 探寻生成 TiC 的最佳工艺组合和粉末材料的成分配比。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)测试方法对激光强化样品进行物相、显微组织以及元素分析。结果表明, 能生成 TiC 的最佳工艺组合为激光电流 250 A, 脉冲频率 18 Hz, 脉冲宽度 2.5 ms, 扫描速度为 50 mm/min, TiO₂ 与 C 的物质的量比为 1:5。在上述工艺条件下, 可在 45# 钢表面原位合成 TiC 增强相, 并获得 TiC 颗粒均匀分布的强化涂层。

关键词 激光技术; 激光强化; 溶胶-凝胶; 原位生成; TiC

中图分类号 TN249; TB331

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP49.071602

Research on Technics of TiC Hardened Coating Prepared by Hybrid Process of Laser and Sol-Gel

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

¹ Key Laboratory of Special Purpose Equipment and Advanced Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

² Research Center of Laser Processing Technology and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310014, China

Abstract Laser hardening experiments are performed by Nd:YAG laser on the surface of 45 steel with TiO₂/C compound powder prepared by sol-gel to get TiC enhanced coating. The influence of laser parameters and ratio of the powder materials on phases of hardened coating are investigated to explore the optimum technics. The phases, microstructures and elemental analysis are tested by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. The results show that the optimum processing parameters should be laser current of 250 A, pulse frequency of 18 Hz, pulse width of 2.5 ms, laser velocity of 50 mm/min, and the mole ratio of TiO₂ and C should be 1:5. Under the above condition, TiC reinforcing phase can be in-situ synthesized on the surface of 45# steel and the hardened coating with TiC particles uniformly distributed can be obtained.

Key words laser technique; laser cladding; sol-gel; in-situ synthesis; TiC

OCIS codes 160.3380; 160.6060; 350.3390

1 引言

TiC 以其优良的物理、化学和机械性能而广泛应用于金属基陶瓷复合涂层的制备^[1~3]。目前, 借助激光加热制备碳化钛陶瓷涂层的方法主要有直接加入 TiC 颗粒法、激光辅助自蔓延合成法、含 Ti 基体上预置 C 源原位合成法、钛碳复合粉末原位合成法及激光辅助铝热还原法等。直接加入 TiC 颗粒法工艺简单, 强化效果明显, 但表面粗糙度大, 易出现孔洞和裂纹; 激光辅助自蔓延合成法生成 TiC 反应非常快, 但需要外加能量相对较低, 高纯、细微的 Ti 或 TiO₂ 粉末作为原料, 粉末之间混合困难, 对自蔓延合成有一定影响; 含 Ti

收稿日期: 2012-03-09; **收到修改稿日期:** 2012-03-21; **网络出版日期:** 2012-05-22

作者简介: 曾 启(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: azq581@hotmail.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)

基体上预置 C 源原位合成法存在反应需要的能量较高不容易反应缺点;钛碳复合粉末原位合成法难以获得均匀分布的强化表层;激光辅助铝热还原法制备过程短,反应迅速,但铝热反应危险性大,反应过程中有金属熔融物喷出。由于溶胶-凝胶法所用的原料首先被分散到溶剂中而形成低粘度的溶液,因此,就可以在很短的时间内获得分子水平的均匀性,在形成凝胶时,反应物之间很可能是在分子水平上被均匀地混合。为解决以上问题,采用激光复合溶胶-凝胶法原位生成陶瓷增强相的方法应运而生^[4~8]。

本文采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 和石墨的混合粉末,将混合粉末预置于 45# 钢基体表面,然后采用高能束激光对该涂层进行强化处理,在基体表面原位自生 TiC 陶瓷涂层,提高 45# 钢表面硬度,改善其耐磨性。

2 实验过程

2.1 基体材料的选择和预处理

基体材料为调质态 45# 钢,其化学成分如表 1 所示。

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.

基体尺寸 100 mm×50 mm×30 mm,实验前对样品进行预处理,即对基体表面打磨、除锈,并用无水乙醇清洗,自然风干后待用。

2.2 溶胶-凝胶法制备二氧化钛和石墨混合均匀的粉末

采用溶胶-凝胶法制备二氧化钛和石墨混合均匀粉末。取 7~20 mL 的钛酸丁酯分别加入到 100 mL 无水乙醇中,再滴加 5 mL 去离子水使其水解,然后添加石墨粉 2 g,充分搅拌后过滤,将过滤物烘干、研磨,得到二氧化钛和石墨物质的量比为 1:3,1:5,1:8 三种混合均匀的粉末。然后将制备得到的三种粉末分别预置于基体上,涂层厚度约为 0.2 mm。

2.3 激光强化实验

采用额定功率为 300 W 的 JH-VI 型脉冲 Nd:YAG 激光器(额定输出功率为 360 W,最大单脉冲能量为 66 J,输出波长为 1.06 μm)对预置层进行激光强化处理,采用氩气保护。试样经镶嵌、打磨、抛光后,选用 Thermoarl-SCINTAGX' TRAX 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层表面物相;利用 JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(SEM)及能谱仪(EDS)检测强化层表面和截面的组织形貌及 EDS 分析,采用 HDX-1000 数字式显微硬度计在载荷 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 实验结果与分析

3.1 激光工艺参数优化

为确定合适的激光工艺参数,采用正交试验法,激光电流范围 150~300 A,脉冲频率在 10~25 Hz 范围内变化,脉冲宽度在 2.0~3.0 ms 之间变化,扫描速度 30~100 mm/min。经过一系列实验之后,选定激光电流为 250 A,脉冲频率 18 Hz,脉冲宽度 2.5 ms。在初选的工艺参数上,改变激光扫描速度及成分配比进行了详细分析。所选工艺参数如表 2 所示。

表 2 激光强化工艺参数

Table 2 Parameters of laser hardening

No.	Circuit intensity /A	Pulse width /ms	Pulse frequency/Hz	Scanning rate /(mm/min)			n(TiO ₂):n(C)
				a	b	c	
1	250	2.5	18	30	50	100	1:3
2	250	2.5	18	30	50	100	1:5
3	250	2.5	18	30	50	100	1:8

3.1.1 激光扫描速度对生成相的影响

图1为 $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})=1:5$ 时,在电流、脉宽和频率都不变的条件下,改变激光扫描速度得到的XRD图谱。其中,图1(a)为扫描速度为30 mm/min时的XRD图谱,图1(b)为扫描速度为50 mm/min时样品的XRD图谱,图1(c)为扫描速度为100 mm/min时样品的XRD图谱。

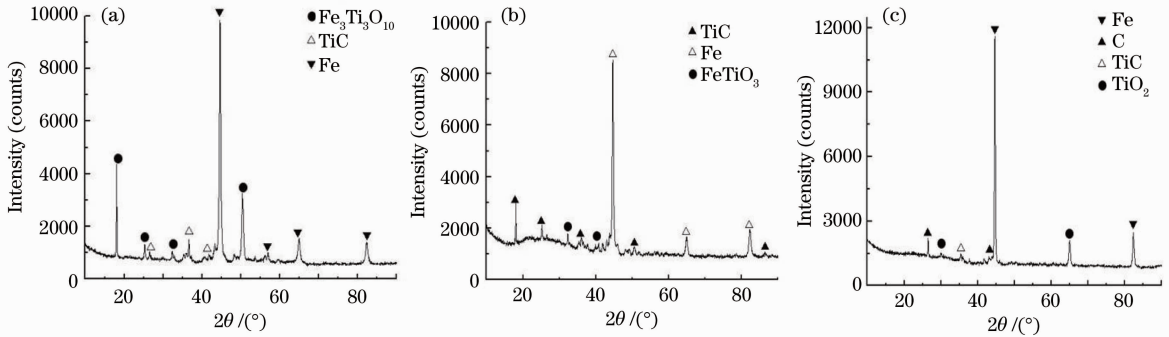


图1 不同扫描速度下涂层表面XRD图谱。(a) 30 mm/min; (b) 50 mm/min; (c) 100 mm/min

Fig. 1 XRD of the surface on different scanning velocities. (a) 30 mm/min; (b) 50 mm/min; (c) 100 mm/min

对比图1(a), (b), (c)三图可知,速度在30, 50, 100 mm/min时,在强化层中都有TiC生成,这说明在这三种扫描速度下,通过激光复合凝胶-凝胶法都能生成TiC陶瓷增强相。然而,随着扫描速度的不同,强化层内的物相也发生相应的变化。当扫描速度为50 mm/min时,强化层中除了含有大量TiC以外,同时还生成了FeTiO₃。而当扫描速度减少到30 mm/min时,强化层中以Fe₃Ti₃O₁₀为主,这是由于速度降低,使得激光熔池凝固时间延长,熔池内的TiO₂会与反应过程中生成的FeTiO₃反应,从而影响TiC的生成,TiC生成量减少。而当扫描速度增加到100 mm/min时,强化层中除含有少量TiC外,还含有TiO₂和C。这是由于扫描速度过大,强化过程中能量输入不够,导致反应物未能充分反应,影响TiC的合成。由此看来,扫描速度应该选50 mm/min。

3.1.2 粉末物质的量比对生成相的影响

在确定好激光电流、脉冲频率、脉冲宽度和扫描速度后,改变TiO₂和C的成分比,进行一系列实验。图2为电流为250 A,脉冲频率为18 Hz,脉冲宽度为2.5 ms,扫描速度为50 mm/min的情况下, $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})$ 分别为1:3, 1:5, 1:8时三个样品的XRD图谱。由图可知,TiO₂和C的比例不同,强化层中的物相成分也发生了变化。当 $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})$ 为1:5时,强化层生成了大量的TiC增强相。当 $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})$ 为1:3时,强化层中出现了Ti₂O₃和TiO₂等相。这是由于TiO₂含量相对增多,导致一部分TiO₂没有C与之反应生成TiC,同时,一部分TiO₂与熔池中的O₂反应生成了Ti₂O₃。当 $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})$ 为1:8时,强化层中出现了C和Fe₃C相,这是由于TiO₂含量的相对减少,导致一部分C没有TiO₂与之反应生成TiC,同时,一部分C与基体中的Fe反应生成了Fe₃C。

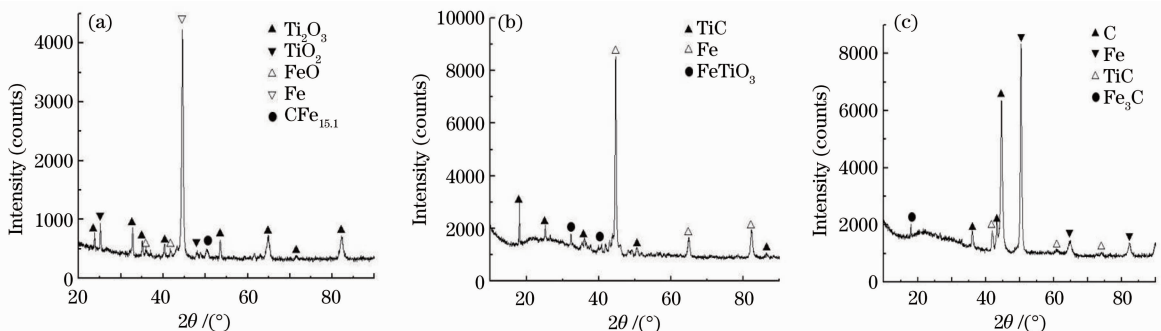


图2 不同TiO₂和C配比下的XRD图谱。(a) 1:3; (b) 1:5; (c) 1:8

Fig. 2 XRD of the surface on different molar ratios of TiO₂ and C. (a) 1:3; (b) 1:5; (c) 1:8

3.1.3 TiC 形成机理

TiC 合成过程是一个 TiO_2 碳热还原的过程,实际是经过一系列钛的低价态氧化物转变完成的,即 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (n > 10) \rightarrow \text{Ti}_n\text{O}_{2n-1} (4 < n < 10) \rightarrow \text{Ti}_3\text{O}_5 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ti}_x\text{O}_y \rightarrow \text{TiO} \rightarrow \text{TiC}^{[9]}$ 。

其碳热还原过程由如下反应组成^[10]:



3.2 显微组织

选取上面经过激光优化参数[激光电流 250 A,脉宽 2.5 ms,脉冲频率 18 Hz,激光扫描速度 50 mm/min, $n(\text{TiO}_2):n(\text{C})$ 为 1:5]处理过的试样进行显微组织分析。图 3 为强化层横截面 SEM 形貌,其中图 3(a)为低倍条件下的扫描电镜图像。从图中可以看出,强化层表面较光滑,表层弥散分布有细小的黑色颗粒;将图 3(a)白框区域放大后,如图 3(b)所示。从图中可以清晰地看到基体上嵌有许多细小的颗粒。

图 4 为强化层纵截面的 SEM 形貌。图 4(a)为试样强化层区域全貌,图中下面部分为强化层,上面部分是基体组织。经观察,强化层厚度大约为 100 μm ,强化层中细小枝晶间弥散分布有黑色细小颗粒,对图中 A 区域进行放大分析,如图 4(b)所示。

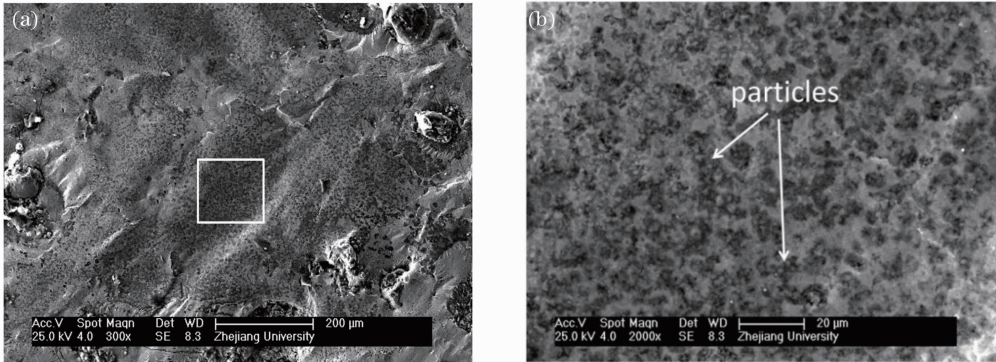


图 3 优化工艺参数下激光强化层表面 SEM 照片。(a)表层形貌; (b)区域放大形貌

Fig. 3 SEM graphs of the surface of hardened coating under optimized parameters. (a) Morphology of coating; (b) regional amplification morphology

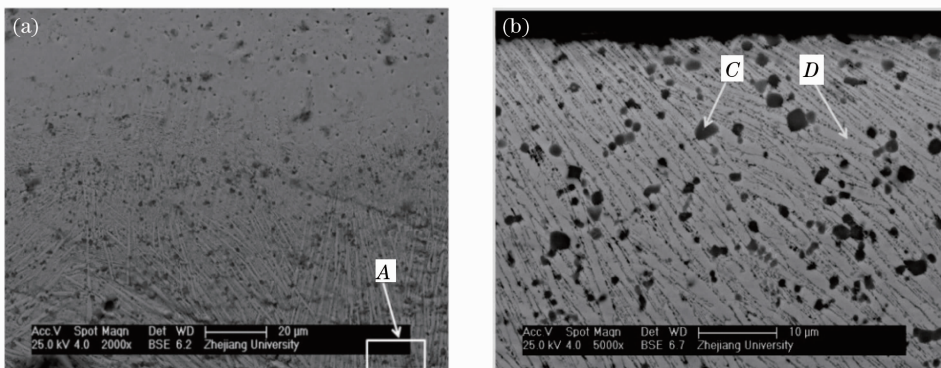


图 4 优化工艺参数下激光强化层横截面显微组织。(a)强化层整体形貌; (b)表层区域放大形貌

Fig. 4 Microstructure of hardened layer under optimized parameters. (a) Morphology of hardened layer; (b) amplification morphology of hardened layer

图 4(b)为激光强化层表层区域,从图上可以看到,在强化表层嵌有 1~3 μm 的黑色颗粒,分布较均匀。分别对图中 C 处黑色颗粒和 D 处白色枝晶做 EDS 分析,如表 3 所示。结果显示,黑色颗粒主要由碳、钛、铁 3 种元素组成,可以认为黑色颗粒为反应生成的碳化钛强化颗粒,出现的铁元素乃受基体中铁元素影响所

致。白色枝晶除了正常铁、碳等元素之外,还发现有少量的钛元素,可以认为白色物质为部分钛溶于基体形成的 Fe-Ti 金属间化合物。据研究发现^[11]钛元素具有细化晶粒的作用,因此,在钛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,在强化表层得到了细小的树枝状晶体。

表 3 C 和 D 处 EDS 分析结果

Table 3 Results of EDS analysis of C and D

Element	Mass fraction /% (C)	Atom fraction /% (C)	Mass fraction /% (D)	Atom fraction /% (D)
C	16.07	45.41	11.63	28.29
Ti	35.57	25.20	1.15	0.70
Fe	48.36	29.39	67.76	35.46
O	/	/	19.46	35.55

3.3 涂层的显微硬度

采用 HDX-1000 数字式显微硬度仪,沿试样纵截面层方向测试得出硬度,并做出显微硬度曲线如图 5 所示。从图可以看出,表面及以下 0.17 mm 范围内属于低热区 (LHZ),接近表面最高硬度为 1150 HV_{0.1};距表层 0.17~0.30 mm 区域为热影响区 (HAZ),该区域接近强化区,是硬度分布的一个缓冲区,其平均硬度为 620 HV_{0.1};距表层 0.30 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,因此强化层平均硬度较基体提高了 3 倍。

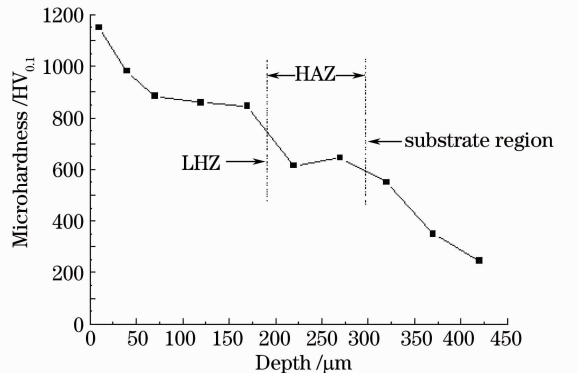


图 5 强化层横截面的显微硬度曲线

Fig. 5 Micro-hardness distribution of cross-section

4 结 论

1) 利用溶胶-凝胶法制备了 TiO₂ 和石墨的复合粉末,将得到的复合粉末预置于 45# 钢基体上,通过激光强化预置涂层,在基体表层制备得到弥散分布有原位合成 TiC 的强化层。

2) 激光工艺参数和粉末成分比对强化层的物相成分有很大影响,合适的工艺参数组合为:激光电流 250 A,脉冲宽度 2.5 ms,脉冲频率 18 Hz,扫描速度 50 mm/min, TiO₂ 和 C 的物质的量比为 1:5。在此工艺条件下生成了以 TiC, TiO₃, Fe 为主的强化表层。

3) 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。

参 考 文 献

- Liu Yang, Zeng Lingke. Titanium Carbide Ceramics and Application[M]. Beijing: Beijing Industry Press, 2008
- 刘 阳, 曾令可. 碳化钛陶瓷及应用[M]. 北京: 北京工业出版社, 2008
- Qu Shiyao, Wang Xinhong, Zhang Min *et al.*. Microstructure and wear properties of Fe-TiC surface composite coating by laser cladding[J]. *J. Mater. Sci.*, 2008, **43**(5): 1546~1551
- Xin Yanhui, Lin Jianguo, Ren Zhiang. Microstructure characteristics and wear resistance of TiC particle reinforced coatings by laser surface alloying in a Ti-Al-Cr-Nb-V alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2004, **25**(4): 63~66
- 辛艳辉, 林建国, 任志昂. Ti-Al-Cr-Nb-V 合金激光表面原位 TiC 颗粒增强涂层及耐磨性研究[J]. *材料热处理学报*, 2004, **25**(4): 63~66
- W. H. Jiang, R. Kovacevic. Laser deposited TiC/H13 tool steel composite coatings and their erosion resistance [J]. *J. Mater. Process. Technol.*, 2007, **186**(1-3): 331~338
- R. L. Sun, Y. W. Lei, W. Niu. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti-6Al-4V alloy using a CW CO₂ laser [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **203**(10-11): 1395~1399
- Yang Sen, Liu Wenjin, Zhong Minlin. TiC reinforced composite coating produced by powder feeding laser cladding [J]. *Mater. Lett.*, 2004, **58**(24): 2958~2962
- Chen Wei, Ma Xiangping, Feng Jianlin. Study on process of laser cladding TiCNi coating on Al alloy by SHS reaction[J].

Hot Working Technology, 2009, **38**(10): 131~134

陈威, 马向平, 冯建林. 铝合金表面 SHS 辅助激光熔覆 TiCNi 涂层工艺研究[J]. *热加工工艺*, 2009, **38**(10): 131~134

- 8 Tian Yongsheng, Chen Chuanzhong, Wang Deyun *et al.*. Analysis of the growth mechanism of TiC crystal and the mechanical properties of the laser alloyed layer on the surface of pure titanium[J]. *Laser Technology*, 2005, **29**(2): 113~117

田永生, 陈传忠, 王德云 等. 钛表面激光碳合金化与 TiC 生长分析[J]. *激光技术*, 2005, **29**(2): 113~117

- 9 G. A. Swift, R. Koc. Formation studies of carbon coated TiO₂[J]. *J. Mater. Sci.*, 1999, **34**(13): 3083~3093

- 10 Henry Preiss, Lutz-Michael Berger, Dietrich Schultze. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors[J]. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, **19**(2): 195~206

- 11 Song Mousheng, Liu Zhongxia, Li Jiwen *et al.*. Effect of titanium alloying manner and titanium content on microstructure and mechanical properties of A365 alloys[J]. *Chinese of 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