

文章编号: 1001-3806(2012)04-0441-04

激光合金化引入亚微米 MC 型增强相的研究

韩甜, 王爱华*, 彭锦, 吴宝业, 黄朝

(华中科技大学材料成型与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 为了研究不同反应方式的原位合成或直接添加所引入的碳化物增强相对碳化物强化铁基复合涂层耐磨性能的影响, 采用 CO₂ 激光器在 TiO 钢表面激光合金化制备 TiC/Fe 基复合涂层, 对涂层的组织结构、显微硬度和耐磨性能进行了检测和分析。结果表明, 合金化层组织致密无缺陷, 由 γ -CrFe₇C_{0.5} 相 + 亚微米 MC 相 (M = Ti, Cr, W) 组成, 其中奥氏体在磨损过程中由于加工硬化转变成马氏体; 直接添加增强相的磨损损失是原位合成反应生成增强相的 2 倍 ~ 3 倍; Ti + C 化合反应生成的碳化物含量高于 TiO₂ + C 还原反应, 耐磨性能更优异。该实验结果对制备 TiC 强化 Fe 基复合涂层时陶瓷相的最佳引入方式, 有一定的指导借鉴作用。

关键词: 激光技术; 激光合金化; 原位合成; 直接添加; 亚微米 MC; 耐磨

中图分类号: TG156.99 **文献标识码:** A **doi:** 10.3969/j.issn.1001-3806.2012.04.003

Submicron MC-type reinforced coating produced by laser alloying

HAN Tian, WANG Ai-hua, PENG Jin, WU Bao-ye, HUANG Zhao

(State Key Laboratory of Material Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: In order to study the influence of carbides produced by in situ synthesis of various chemical reactions or direct addition on wear resistance of carbide reinforced composite coatings, TiC reinforced Fe-based composite coatings were prepared on TiO steel substrate by laser alloying. Then their microstructures, phases, microhardness and wear properties were investigated and analyzed. Results showed that compact and non-defective alloy layers were obtained, consisting of γ -CrFe₇C_{0.5} and submicron MC (M = Ti, Cr, W) particles. Austenite transformed into martensite in wear testing because of processing hardening. Wear weight loss of direct addition was 2 times to 3 times larger than that of in situ synthesis. The content of carbides produced through combination reaction between Ti and C was higher than that produced through reduction reaction between TiO₂ and C, which led to a better tribological performance. The results can serve as a guide in selecting the best method of the ceramic phase introduction when preparing TiC reinforced Fe-based composite coatings.

Key words: laser technique; laser alloying; in situ synthesis; direct addition; submicron MC; wear resistance

引言

模具在使用过程中承受各种形式的复杂应力作用, 工作条件恶劣, 模具的失效多发生于工作面或次表面, 如各类磨损和疲劳断裂等, 模具的表面性能直接影响模具的使用寿命和出模件的质量^[1-2]。为满足模具服役条件下的表面与内部性能要求, 多种新型表面强化方法得到研究, 激光表面处理技术不受加工环境、材料成分的限制, 可实现局部处理且几乎不产生变形, 经济效益高, 广泛应用于材料的表面强化中^[3-4]。

TiC 及其复合碳化物硬质陶瓷颗粒作为增强相提高材料表面的硬度和耐磨性, 受到广泛研究。EMAMI-AN^[5]在 AISI 1030 中碳钢表面激光熔覆质量分数为 0.7 的 Fe 粉、0.249 的 Ti 粉、0.051 的石墨的混合物, 通过调整激光加工工艺参量得到球形或枝晶状 TiC 相。MAS-ANTA^[6]在 AISI 1020 低碳钢和 AISI 304 不锈钢表面激光熔覆 TiO₂, Al 和 B₄C 的混合粉末, 得到 TiB₂-TiC-Al₂O₃/Fe 基复合涂层。WANG^[7]在 AISI 1045 钢表面激光熔覆钨铁、钼铁、石墨的混合物, 得到 (Ti, Mo) C/Fe 基复合涂层, 碳化物呈方形或花瓣状。LEI^[8]在钛合金表面激光熔覆 TiC/NiCrBSiC 复合粉末, 制备出 TiC-Cr₇C₃/ γ -Ni 复合涂层。国内外的相关报道集中在采用激光熔覆技术进行原位合成制备 TiC 强化 Fe 基复合涂层上, 对激光合金化技术的报道不多, 对原位合成和直接添加增强相进行对比的研究工作尚待完善。

激光合金化相比激光熔覆, 扫描速度快、加工效率

基金项目: 国家九七三重点基础研究发展计划资助项目 (2012CB619600)

作者简介: 韩甜 (1987-), 女, 硕士研究生, 现主要从事激光表面改性技术的研究。

* 通讯联系人。E-mail: ahwang@mail.hust.edu.cn

收稿日期: 2011-12-14; 收到修改稿日期: 2011-12-21

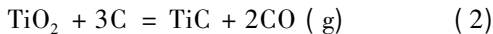
更高、涂料的需要量少、更经济,有着突出的优点。作者在常用模具钢 T10 钢表面,用激光合金化技术制备 TiC/Fe 基复合涂层,对 Ti + C 化合反应、TiO₂ + C 还原反应、直接添加 C₅Ti₄W 硬质相 3 种不同方式引入的碳化物增强相,对复合涂层的组织结构和耐磨性能的影响进行了对比研究。

1 实验材料与方法

基材采用尺寸为 105mm × 60mm × 10mm 的 T10 钢板,合金化粉末由质量分数为 0.65 的基础粉 + 0.35 的增强相组成,粉末粒径为 200 目 ~ 320 目,基础粉的成分见表 1。增强相的引入选择 3 种不同方式: Ti + C 合成反应、TiO₂ + C 还原反应、直接添加 C₅Ti₄W 硬质相颗粒,反应物按如(1)式和(2)式所示的化学计量比配置。

Table 1 Chemical component of the base powder (mass fraction)

Si	Cr	Mo	V	Re	Fe
0.085 ~ 0.10	0.45 ~ 0.51	0.008 ~ 0.015	0.003 ~ 0.005	0.008 ~ 0.015	balance



基材用 180# 砂纸打磨除锈,丙酮清洗并烘干。合金化涂料与水性粘结剂混合后喷涂在基材表面,预置涂层厚度 200μm,烘干待用。用 5kW 横流 CO₂ 激光器在氩气保护下进行表面处理,合金化采用 ∅3mm 的圆形光斑,功率 3500W,扫描速率 30mm/s,搭接率 30%。淬火对比试样,采用 15mm × 2mm 矩形光斑,功率 2200W,扫描速率 8mm/s。

用 Quanta 200 型扫描电子显微镜和 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪检测合金化层的显微组织和相结构,用 Micromet-3 型显微硬度计和 MM200 型销环磨损试验机检测合金化层硬度和耐磨性能。磨损实验中采用油润滑,∅40mm 的 GCr15 对磨环,载荷 290N,转速 0.42m/s,磨损时间 12h,对应滑动距离 18144m。

2 结果与讨论

2.1 组织结构分析

合金化层的显微组织如图 1 所示,合金化层与基体形成良好的冶金结合,无气孔,合金化层组织细小致密,无裂纹和孔洞等缺陷。原位合成和直接添加对合金化层的组织形态有极大影响,Ti + C 原位反应试样的合金化层,增强相颗粒呈方形,尺寸约为 500μm,无团聚现象,弥散分布在灰色块状基体晶粒的边界。C₅Ti₄W 直接添加试样的合金化层,增强相颗粒部分溶解后呈球形,尺寸约 300μm,分布在胞状基体晶粒中。热影响区的组织为针状马氏体和残余奥氏体^[9]。

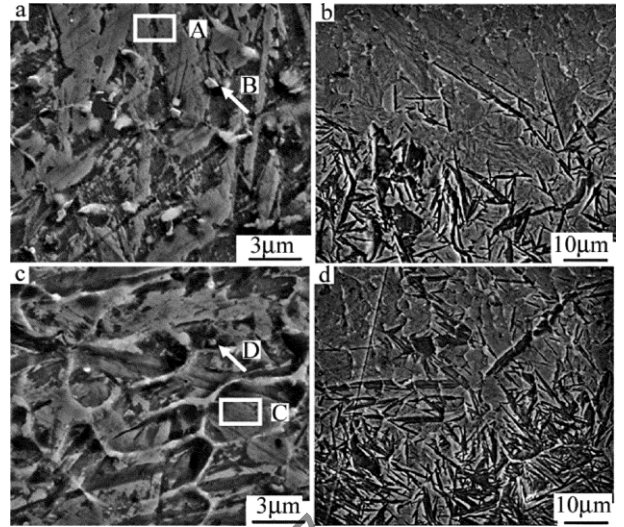


Fig. 1 Microstructure of alloying layers

a—upper layer of Ti + C in situ synthesis b—bonding interface of Ti + C in situ synthesis c—upper layer of C₅Ti₄W direct addition d—bonding interface of C₅Ti₄W direct addition

在合金化熔池中,Ti 与 C 反应生成 TiC,由于合金化涂料中 Cr 含量较高,Cr 原子取代了晶格中的部分 Ti 原子,形成 Cr_{0.2}Ti_{0.8}C 复合型碳化物,如图 2 所示。碳化物的熔点较高,首先从熔池中形核析出。从图 3 中可以知道,Ti 与 C 的反应过程放热,为合金化熔池提供额外能量的同时,加剧了熔池中局部温度分布的复杂性,同时激光合金化熔池成分分布不均匀,较大的过冷度、温度起伏、成分起伏为非均匀形核提供了条件,大量晶核弥散分布在熔池中。在随后晶粒快速长大的过程中,边界的扩展推移受到先生成碳化物颗粒钉扎,也受到互相接触晶粒的晶界阻碍,最终晶粒尺寸

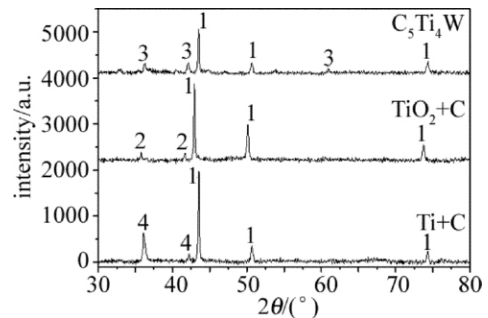


Fig. 2 X-ray diffraction results of alloying layers, 1—γ-CrFe₇C_{0.5}; 2—TiC; 3—C₅Ti₄W; 4—Cr_{0.2}Ti_{0.8}C

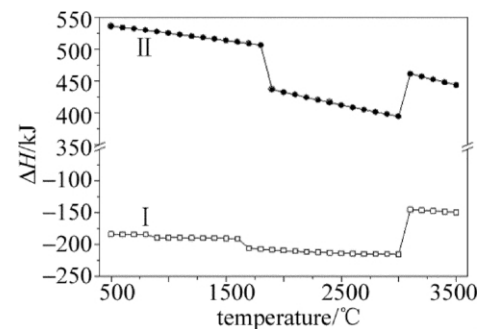


Fig. 3 Chemical reaction enthalpy-temperature curve

仅 $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 晶粒细小 组织致密。直接添加时 未溶解的 $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ 颗粒质点呈球形 成为凝固过程中异质形核的核心。晶粒尺寸受晶核数量的控制 比 $\text{Ti} + \text{C}$ 原位反应的晶粒尺寸略大。

合金化层的 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 结果如图 2 所示。合金化层由奥氏体相 + 碳化物相构成 原位合成和直接添加均成功引入了钛的碳化物作为复合耐磨涂层的增强相。能谱检测结果见表 2 颗粒相比之基体出现了 Ti 元素的富集 也证明了碳化物的存在。直接添加的碳化物颗粒在熔池中微量溶解 在凝固前沿的固液界面通过交互作用进入基体的 W 原子较少 故在 XRD 检测中未发现含 W 的固溶相。激光合金化冷却速度较快 所添加的合金化元素以及基材本身所含的较高含量的 C 来不及析出 过饱和固溶于基体中 使马氏体开始转变温度显著降低 过冷奥氏体组织被保留下来 马氏体转变量极少 XRD 中没有明显的对应衍射峰。

Table 2 Energy disperse spectroscopy results of alloying layers (mass fraction)

	Ti	W	Si	V	Cr	Fe
A	0.0043	0.0000	0.0076	0.0008	0.0138	0.9734
B	0.0613	0.0000	0.0071	0.0024	0.0187	0.9105
C	0.0040	0.0000	0.0119	0.0015	0.0178	0.9647
D	0.0872	0.0551	0.0000	0.0015	0.0245	0.8317

XRD 结果中 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ 各衍射峰相比其余两者 均向小角度方向偏移 因为增强相 $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$ 、 $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ 与 TiC 相比 晶格中部分 Ti 原子被原子半径更小的 Cr 和 W 取代 被置换的点阵处发生收缩畸变 晶面间距减小 由布喇格方程可知 衍射角将随之增大。

碳化物相的三强谱线对应 2θ 值分别为 36.1° 、 42.2° 、 60.9° 奥氏体相的三强谱线对应 2θ 值分别为 42.9° 、 41.7° 和 73.8° 利用 JADE 软件分析出各衍射峰面积 再计算某一物相的衍射峰面积占衍射峰总面积的百分数 得到各相的相对含量^[10] 结果见表 3。 $\text{Ti} + \text{C}$ 化合反应生成的碳化物量是 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ 还原反应的 3 倍 与直接添加引入的碳化物量相当。

Table 3 Phases content of alloying layers (mass fraction)

Ti + C		$\text{TiO}_2 + \text{C}$		$\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$	
$\gamma\text{-CrFe}_7\text{C}_{0.5}$	$\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$	$\gamma\text{-CrFe}_7\text{C}_{0.5}$	TiC	$\gamma\text{-CrFe}_7\text{C}_{0.5}$	$\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$
0.666	0.334	0.889	0.111	0.681	0.319

2.2 显微硬度分析

图 4a 为合金化层横断面的硬度分布 淬火试样的硬度最高 合金化试样中出现了淬火层硬度高于合金化层的分级台阶 $\text{Ti} + \text{C}$ 表现出的差异最明显。合金化层深约 $400\mu\text{m}$ 平均硬度 $500\text{HV} \sim 700\text{HV}$ 淬火层硬度接近 800HV 。

奥氏体组织硬度低 在固溶强化和第 2 相颗粒强

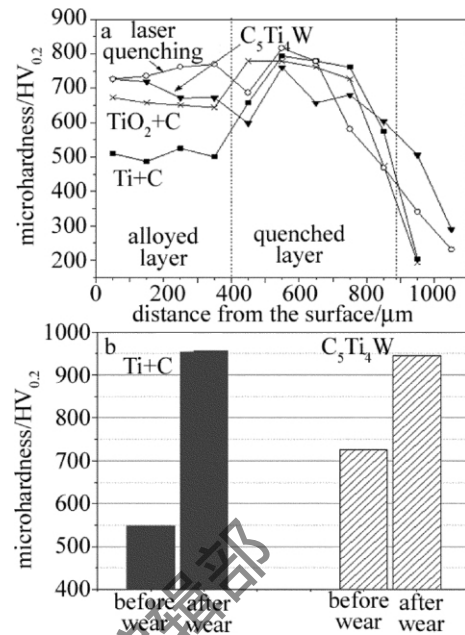


Fig. 4 Microhardness distribution of alloying layers

a—longitudinal microhardness of cross-section b—surface microhardness

化的共同作用下 硬度仍然低于过饱和针状马氏体。 $\text{Ti} + \text{C}$ 试样硬度最低 是由于 Ti 与 C 原位合成反应放热 熔池吸收更多的能量 温度更高 传递给基材的热量更多 合金化元素的稀释度增大 (由表 2 的能谱检测结果可以看到 其 Cr 含量较 $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ 直接添加更低) 固溶强化效果降低。 $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ 颗粒溶解与 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ 反应均需要吸收热量 熔池中热量降低 元素的稀释度减小 固溶度提高 合金化层硬度随之升高。

合金化表面磨损后 原位合成和直接添加的硬度都达到 900HV 以上 相比磨损前硬度值明显提高 如图 4b 所示 说明磨损过程中发生加工硬化 应力诱发相变 残余奥氏体转变成为马氏体。

2.3 磨损性能分析

磨损失重实验结果如图 5 所示 合金化试样的磨损失重量显著低于淬火对比试样 说明 TiC 增强 Fe 基复合涂层比之马氏体强化 表现出了更优异的耐磨损性能。合金化试样中 $\text{Ti} + \text{C}$ 原位反应的磨损失重量最小 其次是 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ 反应 直接添加的磨损失重量最大。

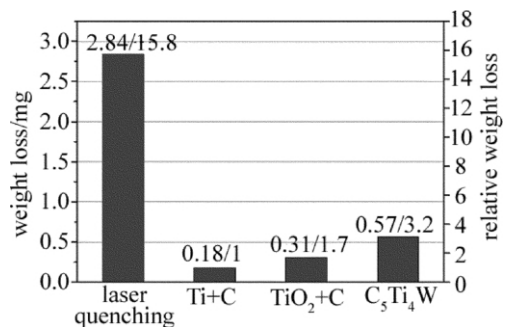


Fig. 5 Wear weight loss results

陶瓷相增强金属基复合涂层在受到磨损时 相对

较软的基体被磨损后陶瓷相出现在磨损表面,陶瓷相可承受高载荷,压力均匀分布在各硬质点上,涂层的磨损程度主要取决于陶瓷相的脱落程度^[11]。相比直接添加,原位反应生成的碳化物与基材的界面洁净,结合牢固,在磨损中硬质相难以剥落,能够持久地发挥阻磨作用,降低基材的损失,故磨损失重量更小。Ti + C 合金化层的碳化物含量是 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ 的 3 倍,对表面磨损起到了有效的阻碍作用,故耐磨性最好。

磨损形貌见图 6。图 6a 所示淬火试样表面粗糙度较差,中间有一道明显的黏着撕裂痕迹,撕裂部分边缘被挤压平整,发生塑性变形,其它部分可看到微观切削磨损的痕迹,硬度更高的 GCr15 摩擦副表面凹凸不平的凸起,在法向力的作用下被压入试样表面,在切向力的作用下向前推进,对淬火样表面进行切削,磨损量较大。

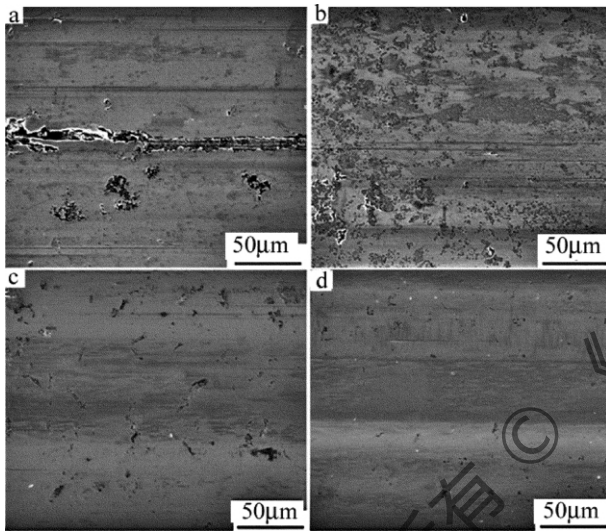


Fig. 6 Wear morphology

a—quenching b—Ti + C c— $\text{TiO}_2 + \text{C}$ d— $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ direct addition

图 6b ~ 图 6d 为合金化试样的磨损表面,均较为平整,无塑性变形,切削痕迹都很浅,且都较短。因为马氏体基体 + 弥散分布碳化物增强相使试样具有极高的硬度和强度,摩擦副表面的凸起和磨屑嵌入试样表面的阻力很大,且磨损中采用油润滑,磨削产生后立刻被润滑油带走,难以产生有效的犁削磨损,只能靠轻微刮擦缓慢消耗涂层。磨损机制以微观剥落为主,即在较大压应力和长时间循环应力的作用下,试样中产生微观裂纹,碳化物颗粒硬度高脆性大,与基材的界面处也是主要的裂纹源萌生地,当微裂纹扩展到表面就剥落成磨削,在图 6b ~ 图 6d 中均可看到黑色点状不规则剥落坑,局部剥落是磨损失重的主要原因。

3 结论

(1) Ti + C 原位反应的显微组织为尺寸约 $500\mu\text{m}$ 的方形 $\text{Cr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{C}$ 相颗粒,弥散分布在块状 $\gamma\text{-CrFe}_7\text{C}_{0.5}$ 相晶粒的边界。 $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ 直接添加的显微组织尺寸约 $300\mu\text{m}$ 的球形 $\text{C}_5\text{Ti}_4\text{W}$ 相颗粒,分布在胞状 $\gamma\text{-CrFe}_7\text{C}_{0.5}$ 相晶粒中。

(2) 原位合成反应生成增强相比直接添加增强相的耐磨性好;原位合成中 Ti + C 化合反应生成的碳化物含量是 $\text{TiO}_2 + \text{C}$ 还原反应的 3 倍,耐磨性更好。

(3) 合金化层的 γ 相基体在磨损过程中应力诱发相变,转变成马氏体,强度提高,故磨损过程中微观切削的作用较小,以微观剥落为主。

参考文献

- [1] LI Y L, DU D M, SONG J G, *et al.* Application and development of surface strengthening technology of moulds [J]. Heat Treatment Technology and Equipment 2010, 31(4): 9-12 (in Chinese).
- [2] LI J G. Surface hardening technologies and mould service life [J]. China Surface Engineering, 2002, 15(1): 2-7 (in Chinese).
- [3] GARRIDO A H, GONZALEZ R, CADENAS M, *et al.* Tribological behavior of laser-textured NiCrBSi coatings [J]. Wear 2011, 271(5/6): 925-933.
- [4] OCELIK V, FURAR I, de HOSSON J. Microstructure and properties of laser clad coatings studied by orientation imaging microscopy [J]. Acta Materialia, 2010, 58(20): 6763-6772.
- [5] EMAMIAN A, CORBIN S F, KHAJEPOUR A. The influence of combined laser parameters on in-situ formed TiC morphology during laser cladding [J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206(1): 124-131.
- [6] MASANTA M, SHARIFF S M, CHOUDHURY A R. A comparative study of the tribological performances of laser clad $\text{TiB}_2\text{-TiC-Al}_2\text{O}_3$ composite coatings on AISI 1020 and AISI 304 substrates [J]. Wear, 2011, 271(7/8): 1124-1133.
- [7] WANG X H, QU S Y, DU B S, *et al.* Effect of molybdenum on microstructure and wear properties of Fe-Ti-Mo-C laser clad coatings [J]. Materials Science and Technology 2011, 27(7): 1222-1228.
- [8] LEI Y W, SUN R L, LEI J B, *et al.* A new theoretical model for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings on Ti6Al4V alloys [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2010, 48(9): 899-905.
- [9] CHEN C Z, WANG D G, LEI T Q. Structure characteristics of laser clad ceramic and its composite coatings [J]. Laser Technology, 2001, 25(6): 401-405 (in Chinese).
- [10] SHEN X C, GUO W M, GUO Y F, *et al.* Preparation and photocatalytic property of iron-doped TiO_2 nanoparticles [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2005, 22(10): 34-38 (in Chinese).
- [11] ZHU W D, LIU Q B. Microstructure and properties of broadband laser cladding WCp/Ni base alloy gradient coating [J]. Laser Technology 2002, 26(3): 183-185 (in Chinese).