

文章编号: 1001-3806(2013)03-0306-04

## 激光熔覆原位合成 TiC-TiB<sub>2</sub> 增强钴基复合涂层的研究

何良华 周芳\* 杨蕙瑶

(贵州大学材料与冶金工程学院, 贵阳 550001)

**摘要:** 为了提高零件表面强度和耐磨性,以 TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>B<sub>4</sub>C 和 KF-Co50 合金粉末为原料,利用激光熔覆技术,采用预置粉末法,在 Q235 钢基体表面原位合成了 TiC-TiB<sub>2</sub> 增强 Co 基复合涂层。使用金相显微镜、扫描电镜和 X 射线衍射仪对熔覆层的组织和物相进行了分析,并对熔覆层的显微硬度及耐磨性能进行了测试。结果表明,熔覆层与基材呈现良好的冶金结合,组织致密,无裂纹、气孔等缺陷;熔覆层的主要组成相有  $\gamma$ -Co, TiC, TiB<sub>2</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等;熔覆层平均显微硬度达 770HV<sub>0.2</sub>,耐磨性能优异。这一结果对提高零件使用寿命具有积极意义。

**关键词:** 激光技术;激光熔覆;原位合成;TiC-TiB<sub>2</sub>;复合涂层

中图分类号: TG156.99

文献标识码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2013.03.008

## Research of in situ synthesis of TiC-TiB<sub>2</sub> reinforced Co-based composite coating by laser cladding

HE Liang-hua, ZHOU Fang, YANG Hui-yao

(School of Material Science and Metallurgical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550001, China)

**Abstract:** In order to increase the surface strength and wear resistance of the parts, TiC-TiB<sub>2</sub> reinforced Co-based composite coating was successfully in situ synthesized by laser cladding with preplaced powder method on steel Q235 using TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>B<sub>4</sub>C and KF-Co50 alloy powders as the binding material. The microstructure and phases analysis of the coating were performed with metallographic microscope, scanning electron microscope and X-ray diffractometer. The microhardness and wear resistance of the coating were also tested. The results show that the coating is uniform, continuous and free of pores and cracks. An excellent bonding between the coating and the substrate was ensured by the strong metallurgical interface. The microstructure of the coating is mainly composed of  $\gamma$ -Co, TiC, TiB<sub>2</sub> and Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. The average microhardness of the coating is 770HV<sub>0.2</sub> and the coating presents excellent wear resistance. The results have positive significance to improve service life of the parts.

**Key words:** laser technique; laser cladding; in situ synthesized; TiC-TiB<sub>2</sub>; composite coating

### 引言

目前,国内外学者在利用激光熔覆技术制备金属基复合涂层材料方面已经进行了大量的研究。金属基复合涂层材料是将金属材料较高的强韧性和良好的工艺性能与陶瓷相优异的耐蚀、耐磨、耐高温及化学稳定性有效结合起来,从而获得表面性能更佳

的材料。涂层中的增强相主要通过直接外加陶瓷相和利用激光熔覆过程中原料间的化学反应原位生成两种方法获得。由于在激光熔覆过程中熔池与金属基体之间存在很大的温度梯度,而且外加陶瓷增强相与金属基体材料的热物性参量差异较大,相容性较差,存在界面污染和界面反应,所以涂层容易出现气孔、裂纹等缺陷。而原位合成增强相是从基体中原位形核长大,与基体有良好的浸润性以及良好的界面结合,陶瓷相尺寸细小、分布均匀,减小了涂层中裂纹生成倾向<sup>[1-3]</sup>。

TiC, TiB<sub>2</sub> 陶瓷相具有高硬度、高熔点及良好的热稳定性。近年来,利用 TiC 或 TiB<sub>2</sub> 作为金属基复合涂层材料的增强相已经成为研究热点,并在钛合金及铝合金获得了成功的应用<sup>[4-8]</sup>。作者选用一定

基金项目:贵州省教育厅自然科学研究基金资助项目(黔教科(2011)044号);贵阳市科技特派员计划资助项目(筑科合同[2011207]26号)

作者简介:何良华(1987-),男,硕士研究生,现主要从事表面改性方面的研究。

\* 通讯联系人。E-mail: 315788010@qq.com

收稿日期:2012-09-19;收到修改稿日期:2012-09-28

配比的(TiO<sub>2</sub> + Al + B<sub>4</sub>C) 混合粉末作为陶瓷相反应生成体系, KF-Co50 自熔性合金粉末作为熔覆层金属基体, 利用激光熔覆技术, 成功制备出了原位合成 TiC-TiB<sub>2</sub> 增强 Co 基复合涂层, 并对涂层组织及性能进行了研究。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 实验材料

实验用基材为 Q235 钢。试样尺寸为: 100mm × 60mm × 10mm。试样待涂覆面用砂纸打磨并用丙酮和无水乙醇清洗干净。熔覆粉末为 KF-Co50 + (TiO<sub>2</sub> + Al + B<sub>4</sub>C) 合金粉末。KF-Co50 粉末成分如表 1 所示, 粒度为 -170 ~ +400。Al 粉末质量分数不小于 0.990, TiO<sub>2</sub> 粉末质量分数不小于 0.990, B<sub>4</sub>C 粉末质量分数为 0.96 ~ 0.97。

Table 1 Composition of KF-Co50 alloy

element	Cr	Ni	Si	B	C	W	Co
mass fraction	0.2160	0.0100	0.0160	0.0255	0.0010	0.0562	balance

### 1.2 试验方法

(TiO<sub>2</sub> + Al + B<sub>4</sub>C) 混合粉末按下列反应的摩尔比进行配制:



实验中用 KF-Co50 + (TiO<sub>2</sub> + Al + B<sub>4</sub>C) 合金粉末中(TiO<sub>2</sub> + Al + B<sub>4</sub>C) 的加入量(质量分数,下同)为 0.15。将按比例配制好的合金粉末在玛瑙研钵中研磨均匀,并在 150℃ 干燥箱中干燥 1h。

激光熔覆试验采用 TJ-HL-T5000 型横流 CO<sub>2</sub> 激光器。将配制好的粉末涂覆在基材表面,涂层厚度为 1.0mm ~ 1.2mm。实验中采用多道搭接扫描,搭接率为 25%。将激光熔覆试样沿涂层横截面切开,经磨制抛光后用王水腐蚀。在 Olympus PMG-3 金相显微镜及配有能谱仪的 JSM-5000 扫描电镜进行微观形貌分析及成分测定。用 D/Max-2200 型全自动 X 射线衍射仪进行物相分析。用 HV-1000 显微硬度计测试熔覆层的硬度,选用的载荷为 1.96N,加载的时间为 20s。在 MMS-2B 微机控制摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损,对磨试样为淬火回火后的 W18Cr4V,硬度为 62HRC ~ 65HRC。摩擦磨损实验参量为:转速 200r/min,压力 500N,磨损时间 60min。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 显微组织

图 1 为熔覆层横截面底部与中部金相显微组织

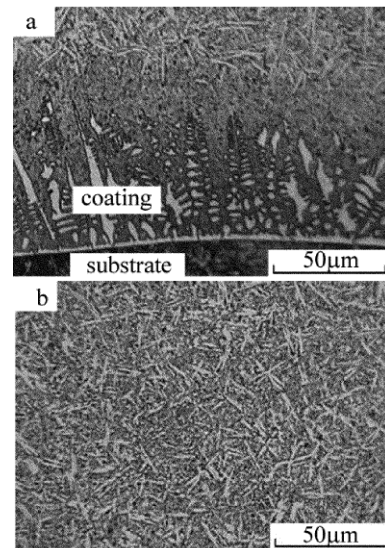


Fig. 1 Optical microstructure

a—lower zone in the coating b—middle zone in the coating

形貌。由图 1a 可见,熔覆层与基材呈良好的冶金结合,无气孔、裂纹等缺陷。在熔覆层底部与基材结合界面处由于温度梯度  $G$  与凝固速率  $v$  比值极大,使得凝固界面以平面晶形态沿热流方向生长,在结合界面处形成了一条明显的波状白亮带,并在该区域以上沿熔池最大热流散热方向以树枝晶形态向熔覆层内部生长。由图 1b 可见,熔覆层中部主要是交错分布的针状和棒条状组织,其中还弥散分布着大量细小的颗粒相。图 2 为熔覆层的 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)的分析图谱,其物相主要由  $\gamma$ -Co, TiB<sub>2</sub>, TiC, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等组成。

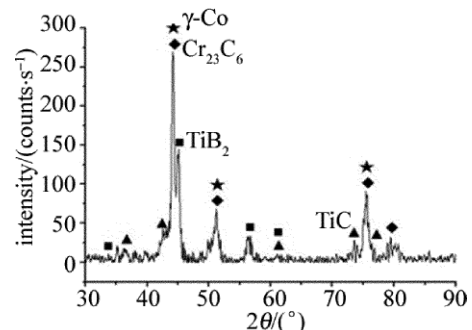


Fig. 2 XRD pattern of the coating

在激光熔覆过程中,低熔点的 Al 与 TiO<sub>2</sub> 首先发生铝热反应,生成 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和游离的 Ti 原子。由于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比重较轻,容易上浮至熔层表面,最后以渣渣形式排出。随着熔池温度进一步升高,各物质均处于液态, B<sub>4</sub>C 也被熔化分解成 B 原子和 C 原子,并

在熔池的搅动作用下迅速扩散。由于 Ti 是强的碳化物形成元素,而且 C 的扩散系数大于 B 的扩散系数,在熔池凝固过程中依次形成 TiC, TiB<sub>2</sub> 及 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等物相。先析出的高熔点高硬度细小 TiC 颗粒会阻碍初生枝晶生长,改变枝晶形态,同时还可作为后续生成相的非自发形核核心,提高它们的形核率。TiB<sub>2</sub> 属于密排六方结构晶系,具有沿 c 轴择优生长倾向,因此在显微组织上多表现为棒条状<sup>[9-12]</sup>。

图 3 为熔覆层中部组织扫描电镜 (scanning electron microscope SEM) 形貌,对其进行能谱分析 (如表 2 所示) 表明,棒条状枝晶交错中心 a 处富含大量的 Ti, C 元素; 晶间 b 处 Ti, C 元素相对较少, Cr, Co, Fe, Ni 元素含量较多。结合 XRD 图谱分析,可知 a 处主要由 TiB<sub>2</sub> 及 TiC 硬质相构成; 枝晶晶间为过饱和的  $\gamma$ -Co 固溶体基体,其中弥散分布着 TiC 颗粒及断续网状的 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> 等物相。

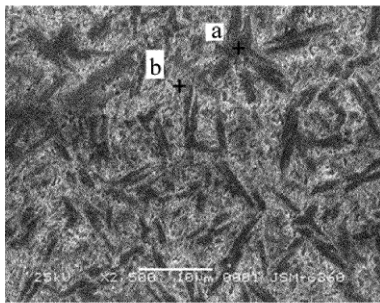


Fig. 3 SEM images of middle zone in the coating

Table 2 Energy dispersive X-ray analysis results of marked areas in Fig. 3 (mass fraction)

area	C	Si	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
a	0.014	0.008	0.172	0.174	0.103	0.424	0.105
b	0.005	0.005	0.018	0.160	0.124	0.580	0.108

## 2.2 显微硬度及耐磨性能

图 4 为熔覆层纵截面的显微硬度分布曲线。从图中结果可以看出,激光熔覆试样的硬度沿层深方向呈阶梯状递减,熔覆层具有很高的硬度,分布比较均匀,平均显微硬度为 770HV<sub>0.2</sub>,比基材提高了近 3 倍。图 5 为激光熔覆层与基材的磨损失重对比。由图可见,激光熔覆层的磨损失重为 1.2mg,而基材的磨损失重高达 30.3mg,熔覆层耐磨性比基材提高了近 25 倍。

熔覆层之所以有较高的硬度及良好的耐磨性能,主要有以下两个原因:激光熔覆处理冷速极快,涂层组织细小,产生细晶强化;熔覆层中弥散分布着大量原位生成的 TiC 和 TiB<sub>2</sub> 硬质相,起到了弥散强

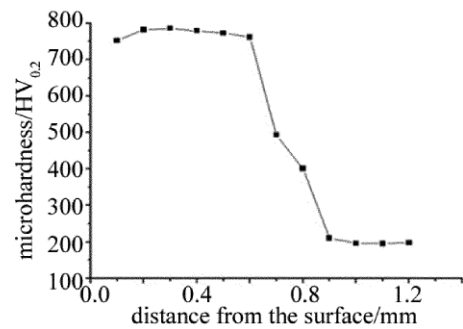


Fig. 4 Microhardness distribution of the coating

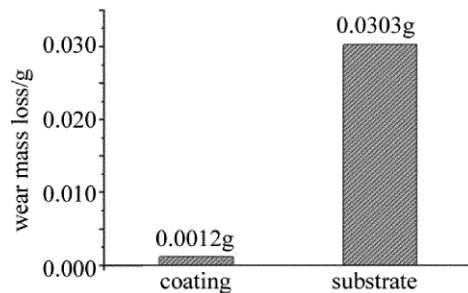


Fig. 5 Wear mass loss of the coating and the substrate

化作用。另外, Ni, Si, Cr 等合金元素固溶于  $\gamma$ -Co 基体中形成过饱和固溶体,也起到了一定的强化作用。

## 3 结论

(1) 采用激光熔覆技术,在 Q235 钢表面原位合成了 TiC-TiB<sub>2</sub> 增强 Co 基复合涂层,涂层与基体呈冶金结合,无裂纹和气孔等缺陷。

(2) 在熔池凝固过程中, TiC 颗粒相优先生成析出,后生成的 TiB<sub>2</sub> 呈棒条状,在涂层中分布均匀。

(3) 熔覆层最高显微硬度达到 790HV<sub>0.2</sub> (平均显微硬度 770HV<sub>0.2</sub>),熔覆层耐磨性与基材相比提高了近 25 倍。

## 参考文献

- [1] NIU X, CHAO M J, ZHOU X W *et al.* Research on in-situ synthesis of B<sub>4</sub>C particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding [J]. Chinese Journal of Lasers, 2005, 32(11): 1583-1588 (in Chinese).
- [2] WANG Zh T, MENG J Sh, WANG Y D *et al.* Microstructure and growth characteristic of in-situ synthesized TiC/Ni based composite coating [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(s2): 769-771 (in Chinese).
- [3] WANG Zh T, MENG J Sh, CHEN L L *et al.* Microstructure and forming mechanism of TiC/Ni composite coating in situ synthesized by induction cladding [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(6): 99-103 (in Chinese).

- [4] DU B Sh ,ZOU Z D ,WANG X H ,*et al.* Investigation on in situ synthesis of TiB<sub>2</sub>-TiC/ FeCrSiB composite coatings by laser cladding[J]. Applied Laser 2007 27(4) : 269-272( in Chinese) .
- [5] WANG Z T ,ZHOU X H. Microstructure and properties of TiC-TiB<sub>2</sub>/Fe composite coating by argon arc cladding[J]. Rare Metal Materials And Engineering 2009 38( s1) : 154-158( in Chinese) .
- [6] WU Ch F ,MA M X ,LIU W J ,*et al.* Study on wear resistance of laser cladding Fe-based composite coatings reinforced by in-situ multiple carbide particles[J]. Acta Metallurgica Sinica 2009 45(8) : 1013-1018( in Chinese) .
- [7] WANG X H ,ZHANG M ,DU B S. Fabrication in situ TiB<sub>2</sub>-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multiple ceramic particles reinforced Fe-based composite coatings by gas tungsten arc welding[J]. Tribology Letters 2011 , 41(1) : 171-176.
- [8] LIU M K ,TANG H B ,FANG Y L ,*et al.* Wear resistance of laser clad TiC/Ti-Ti<sub>2</sub>Co coating on titanium alloy [J]. Laser Technology 2011 35(4) : 444-447( in Chinese) .
- [9] LEI Y W ,SUN R L ,TANG Y. Growth mechanism of in-situ synthesized TiC and TiB<sub>2</sub> by laser cladding [J]. Chinese Journal of Lasers 2009 36(5) : 1287-1291( in Chinese) .
- [10] WANG Z T ,ZHOU X H ,ZHAO G G. Microstructure and formation mechanism of in-situ TiC-TiB<sub>2</sub>/Fe composite coating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China 2008 18(4) : 831-835.
- [11] XUE P F ,MENG Q S ,CHEN S P. Tribological property of ( TiC-TiB<sub>2</sub>) p Ni ceramics prepared by field-activated and pressure-assisted synthesis [J]. Rare Metals 2011 30(1) : 599-603.
- [12] LE Y K ,ZHANG J P ,CHEN D ,*et al.* Growth behavior of in-situ synthesized TiB<sub>2</sub> particle [J]. Special Casting & Nonferrous Alloys 2008 28(2) : 102-105( in Chinese) .

版权所有 © 《激光技术》编辑部