

文章编号: 1001-3806(2015)04-0462-04

激光原位合成 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层及其抗氧化性研究

周芳, 刘其斌*, 何良华

(贵州大学 材料与冶金学院, 贵阳 550025)

摘要: 为了提高材料的高温抗氧化性, 采用激光原位合成的方法制备了 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层, 并进行了理论分析和实验验证, 取得了复合涂层的相组成、显微组织及抗氧化性能数据。结果表明, 涂层物相主要由 α -Fe, TiC, TiB₂ 和 (Fe, Cr)₇C₃ 等组成, 细小的方块状 TiC 颗粒和长条状 TiB₂ 均匀弥散分布于涂层基体上。经 600℃ 恒温氧化 60h 后, TiC-TiB₂/Fe 复合涂层表面形成了连续致密的氧化膜, 其主要由细小的 Fe₂O₃, FeCr₂O₄, (Cr, Fe)₂O₃、金红石型 TiO₂ 以及 Al₂O₃ 等球状颗粒组成, 颗粒排列紧密, 各氧化物形成热力学条件是满足的。复合涂层在 600℃ 的恒温氧化动力学曲线呈抛物线型, 在最初的 10h 内氧化增重速度较快, 之后曲线趋于平缓。60h 后其增重仅为 0.75mg/cm², 抗氧化性能约是半钢的 15 倍。此研究结果对提高材料高温抗氧化性有一定的指导意义。

关键词: 激光技术; 复合涂层; 原位合成; 抗氧化性

中图分类号: TB331; TG148

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2015.04.007

Study on laser in-situ synthesized TiC-TiB₂/Fe composite coating and its oxidation resistance

ZHOU Fang, LIU Qibin, HE Lianghua

(School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: In order to improve the high-temperature oxidation resistance of materials, TiC-TiB₂/Fe composite coating was in-situ synthesized by laser cladding. The data of phase, microstructure and oxidation resistance of composite coating were obtained after theoretical analysis and experimental verification. The results indicate that the phases of composite coating are mainly composed of α -Fe, TiC, TiB₂ and (Fe, Cr)₇C₃ etc. The fine block-shaped TiC particles and strip-shaped TiB₂ disperse on the coating substrate uniformly. The continuous and compact oxidation film is formed on the surface of TiC-TiB₂/Fe composite coating after being oxidized isothermally at 600℃ for 60h. The oxidation film consists of fine and spherical oxides such as Fe₂O₃, FeCr₂O₄, (Cr, Fe)₂O₃, rutile TiO₂ and Al₂O₃ and so on, arranged closely. Thermodynamic conditions of oxide formation are satisfied. The oxidation kinetic curve of composite coating at constant temperature of 600℃ is parabolic. The rate of oxidation weight gain is much higher during the initial 10h, and then becomes slower gradually. The oxidation weight gain is 0.75mg/cm² after being oxidized for 60h. The oxidation resistance of composite coating is 15 times higher than that of semi-steel. The results have some guiding significance to improve the high-temperature oxidation resistance of materials.

Key words: laser technique; composite coating; in-situ synthesis; oxidation resistance

引言

热轧辊是钢铁生产中的主要部件, 其质量和使用寿命直接影响到冶金企业的生产效率、产品质量及生产成本。热轧时轧辊的工作条件非常恶劣, 既要承受强大的轧制力, 同时又因其常与温度高达 900℃ ~

1100℃ 的轧材接触, 辊面温度可达 500℃, 辊面易产生氧化生成易脱落的氧化膜, 加剧了轧辊的失效。因此, 有必要改善轧辊的抗高温氧化性能^[1]。

激光熔覆原位合成金属基复合涂层常以 SiC, TiN, WC, TiC, Al₂O₃, TiB₂ 等陶瓷作为增强相, 可将陶瓷相的高强度、高硬度、优异的高温稳定性与金属基体良好的塑韧性有效地结合起来, 同时由于原位合成增强相的热力学稳定性好、尺寸细小、分布均匀、界面洁净而与基体结合良好^[2-4], 使涂层获得高致密度、低稀释度、细小的组织、涂层具有高的强度、表面硬度和耐磨性能, 有效地延长了金属材料的使用寿命, 应用前景广阔。与其它常用陶瓷增强相相比, TiC 和 TiB₂ 与钢液的润湿性良好,

基金项目: 贵州省教育厅自然科学研究资助项目(黔教科(2011)044号)

作者简介: 周芳(1974-), 女, 副教授, 博士研究生, 现主要从事材料激光表面改性的研究。

* 通讯联系人。E-mail: qbliu2@263.net

收稿日期: 2014-07-22; 收到修改稿日期: 2014-09-11

具有较高的熔点、硬度和弹性模量;较低的密度和优良的化学稳定性等特点,是理想的陶瓷增强相,并已获得应用^[5-6]。同时,TiC 和 TiB₂ 间具有良好的化学兼容性,研究表明 TiB₂-TiC 复合陶瓷材料与单相 TiB₂ 和 TiC 材料比,其综合性能还可进一步提高^[7]。

本文中以 Fe901-TiO₂-Al-B₄C-C 为反应体系,采用激光原位合成技术在 45# 钢表面制备了 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层。为了评价复合涂层的抗氧化性,选择了广泛用作轧辊的半钢 145CrNiMoVTiRe 作为对比试样。分析研究了涂层在 600℃ 恒温氧化 60h 的抗氧化性能,从而为热轧辊的表面修复涂层成分设计提供一定的理论指导。

1 试验材料与方法

熔覆基材为 100mm × 35mm × 10mm 的正火态 45# 钢。将 Fe901 和 M 合金粉末按 1:1(质量比)的比例混合后作为熔覆粉末,粉末粒度均为 45μm ~ 105μm。其中,M 合金粉末为 r(TiO₂):r(Al):r(B₄C):r(C) = 3:4:0.5:1.5(摩尔比)的混合粉末,Fe901 自熔性合金粉末成分(质量分数 *w*)为: C(0.005), Si(0.012), B(0.016), Cr(0.13), Mo(0.008), 其余为 Fe。混合粉末在玛瑙研钵中充分搅拌均匀后放入 120℃ 的烘干箱中烘烤 2h,然后将混合粉末预置在 45# 钢基材上,预置厚度为 1mm。

采用 TJ-HL-5000 型 5kW CO₂ 激光器进行多道熔覆,功率 *P* = 1.8kW,扫描速率 *v* = 4mm/s,光斑直径 *D* = 3mm,搭接率 *μ* = 30%。采用 SYX-6-13 箱式电阻炉,在静止空气中进行恒温氧化实验,加热温度为 600℃,氧化时间为 60h,每隔 10h 称重一次。对于金属材料,其氧化程度常用单位面积上的增重量 Δ*G* (mg/cm²)来表示。用 OLYMPUS-GX51 型金相显微镜和 JSM-5000 扫描电镜(带有能谱仪)研究涂层及其表面氧化膜的组织 and 微区成分,通过 D/Max-2200 型 (Cu/kα) XRD 分析涂层及其表面氧化膜的物相结构,管压 45kV,管流 40mA。

2 试验结果与分析

2.1 涂层物相分析

激光熔覆复合涂层的物相分析结果如图 1 所示,涂层的物相主要由 α-Fe, TiC, TiB₂ 和 (Fe, Cr)₇C₃ 构成,没有发现 TiO₂, B₄C, Al 及 C 等原料粉末的衍射峰,说明这些原料在激光熔覆过程中已大部分发生分解与合成反应,形成了新相 TiC 和 TiB₂。X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 也未能检测出 Al₂O₃ 的衍射峰,这是由于在激光熔覆熔池的对流搅动过程中,密度低、与钢基体润湿性差的 Al₂O₃ 易上浮于熔池表面以浮渣形

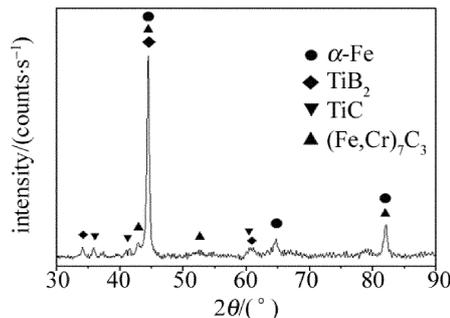


Fig. 1 XRD pattern of composite coating
式排出,使得涂层中 Al₂O₃ 的含量较低所致^[8]。

2.2 涂层显微组织

涂层组织细小、致密、无气孔、裂纹等缺陷。涂层与基材呈冶金结合,二者间存在明显的白亮带。从涂层的结合区到表层,依次出现胞状晶、树枝晶和等轴晶。但树枝晶不明显,所占比例不大(见图 2a)。进一步观察其扫描电镜 (scan electron microscopy, SEM) 形貌(见图 2b)可发现,其涂层中有大量弥散分布的黑色块状颗粒和白色长条。由参考文献^[9-10]可知,在面心立方的 TiC 结构中,C 原子填充于八面体间隙位置,Ti 和 C 原子呈中心对称结构,导致 TiC 形核时,由于对称晶面上的生长速度相同而易形成对称结构。密排六方结构的 TiB₂ 在长大时易沿 *c* 轴方向择优生长,形成以六边形面为表面的晶体,在微观组织形貌上多呈现长条状或棒状。笔者已在参考文献[8]中分析了块状黑色颗粒和白色长条形分别为激光熔覆过程中反应生成的 TiC 及 TiB₂,这里不再赘述。它们的熔点均很高,在冷却过程中优先形成,并作为异质核心,促进细小等轴晶的生成,阻碍树枝晶在热流方向的单向延伸,使得涂层组织中方向性明显的树枝晶数量减少。

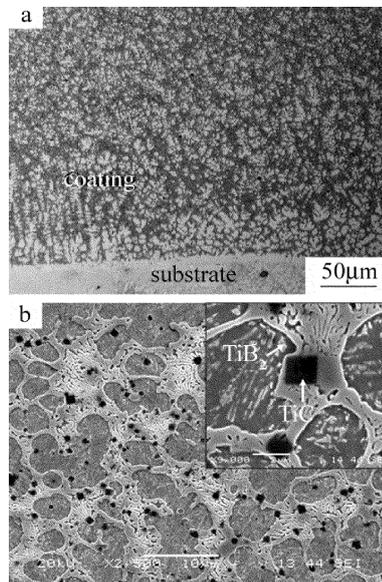


Fig. 2 Microstructure of composite coating

2.3 涂层抗氧化性分析

图3a和图3b分别为145CrNiMoVTiRe半钢及激光熔覆复合涂层的高温氧化动力学曲线。半钢的恒温氧化动力学曲线近似为直线,斜率约 $0.2\text{mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,在 600°C 恒温氧化60h后,增重达 $11.3\text{mg}/\text{cm}^2$;而激光熔覆复合涂层的恒温氧化动力学曲线基本呈抛物线型,在最初的10h内氧化增重速度较快,之后曲线趋于平缓,在 600°C 恒温氧化60h后,其增重仅为 $0.75\text{mg}/\text{cm}^2$,显著低于半钢的氧化失增重。

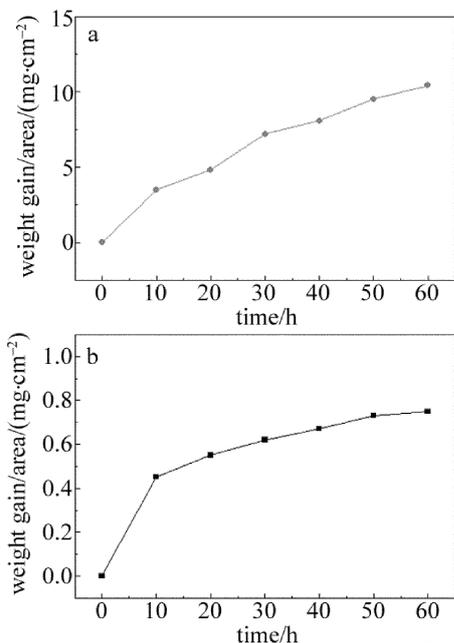


Fig. 3 Oxidation kinetics curves
a—semi-steel b—composite coating

分别对半钢和激光熔覆复合涂层在 600°C 恒温氧化60h后的表面氧化膜进行SEM形貌观察,如图4所示。可以看出半钢表面的氧化膜疏松,出现了裂纹及剥落(见图4a),氧化膜表面很不平整,氧化膜主要由颗粒状氧化物组成(见图4b左上部),但在出现剥落的氧化膜周围区域出现了大量卷起的氧化皮及针状物(见图4b右下部及插图),这种结构的氧化膜结合强度很差,在外力冲击磨擦作用下易出现开裂及剥落,氧化膜致密性较差。能谱(energy dispersive spectrum,EDS)分析表明,该氧化膜主要含有Fe和O元素,其中O的原子数分数为0.5907,Fe的原子数分数为0.3993,比例为3:2,可以判断,其氧化膜成分主要为 Fe_2O_3 。

激光熔覆复合涂层的氧化膜则致密、平整,无明显的孔洞及裂纹(见图4c)。涂层氧化膜由细小的球状颗粒组成,颗粒排列紧密,几乎不留空隙,形成了连续性良好的致密氧化膜(见图4d)。对其表面氧化膜进行EDS能谱分析表明它们主要含有Fe, O, Ti, Cr, Si, Al等元素。结合激光熔覆涂层表面氧化膜的XRD图

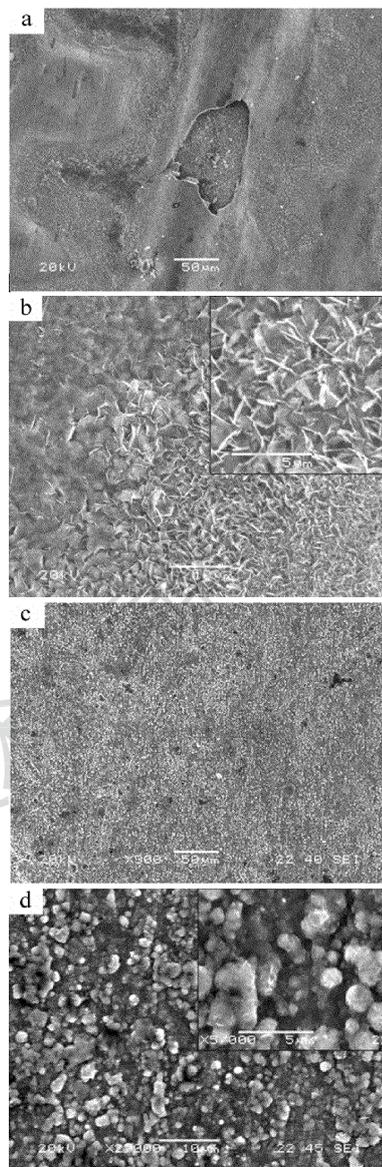


Fig. 4 SEM images of the oxidation films
a,b—semi-steel c,d—composite coating

谱(见图5),说明涂层表面氧化膜主要由 $\alpha\text{-Fe}$, Fe_2O_3 , FeCr_2O_4 , $(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ 、金红石型 TiO_2 以及 Al_2O_3 组成,物相检测中未发现 TiC , TiB_2 的存在,表明在 600°C 恒温氧化60h后,涂层表面的 TiC 和 TiB_2 已发生氧化生成了金红石型 TiO_2 。

激光熔覆 $\text{TiC-TiB}_2/\text{Fe}$ 复合涂层在 600°C 恒温氧化60h过程中,会发生如表1中所示的各种氧化反应,由参考文献[11]中可计算出以 1mol O_2 作为标准时,各反应的标准反应吉布斯自由能 ΔG_r^θ ,其值均为负值,说明此时各反应都有可能进行。同时还可根据它们的高低判断出各物质氧化的顺序:反应(1) > 反应(2) > 反应(3) > 反应(4) > 反应(5) > 反应(6) > 反应(7) > 反应(8)。因此,固溶于基体中的Al优先与氧发生反应生成 Al_2O_3 ;随后依次发生 TiB_2 , Cr, Cr_7C_3 , TiC 以及Fe的氧化反应,生成相应的氧化物 TiO_2 ,

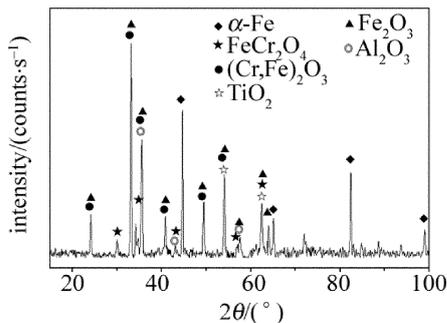


Fig. 5 XRD pattern of oxidation film on composite coating

Table 1 Oxidation reactions and their value of standard Gibbs free energy

number	chemical equations	$\Delta G_T^\theta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
(1)	$\frac{4}{3}\text{Al} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	-934.45
(2)	$\frac{2}{5}\text{TiB}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{5}\text{TiO}_2 + \frac{2}{5}\text{B}_2\text{O}_3$	-607.34
(3)	$\frac{4}{3}\text{Cr} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$	-597.84
(4)	$\frac{4}{27}\text{Cr}_7\text{C}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \frac{14}{27}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{6}{27}\text{CO}_2$	-520.44
(5)	$\frac{1}{2}\text{TiC} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{1}{2}\text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{CO}_2 \uparrow$	-503.02
(6)	$2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$	-429.79
(7)	$\frac{4}{3}\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \frac{2}{3}\text{Fe}_2\text{O}_3$	-395.63

Cr₂O₃, FeO 及 Fe₂O₃ 等, C 发生反应后以 CO₂ 气体的形式释放出去。XRD 结果中没有发现 B₂O₃ 晶相的存在, 这可能是由于 B₂O₃ 的熔点 T_m 低 ($T_m = 550^\circ\text{C}$), 在 600°C 恒温氧化 60h 后生成的 B₂O₃ 发生了挥发所致, 这与参考文献[12]中的结果是一致的。同时, FeO 和部分 Cr₂O₃ 还可结合形成尖晶石 FeCr₂O₄。

材料表面氧化膜的连续性与完整性是决定材料抗氧化性的先决条件。可用氧化物的体积与形成该氧化物消耗的金属的体积之比 (pilling bedworth ratio, PBR) 作为判断氧化膜完整性的一个重要判据^[13]。据参考文献[13]可知, TiO₂, Al₂O₃ 与 (Fe, Cr)₂O₃ 的 PBR 值均在 1~2 之间, 此时氧化膜能够完全覆盖整个合金表面, 氧化膜内受压应力, 氧化物具有保护性能。而 Fe₂O₃ 和 FeCr₂O₄ 的 PBR 值均大于 2, 氧化膜结构较疏松, 在外力作用下易破裂、剥落。这也解释了实验中 145CrNiMoVTiFe 半钢表面氧化膜中出现的裂纹及剥落现象。激光熔覆涂层表面氧化膜中虽也含有 Fe₂O₃ 和 FeCr₂O₄, 但由于还共存有 Al₂O₃ 和 Cr₂O₃, 使得氧化膜的致密度和对基体的附着力大大增加, 氧化膜不易脱落, 其抗氧化性将得到较大改善^[14]。而且金红石型的 TiO₂ 也具有良好的高温稳定性, 对提高氧化膜的质量也起到积极作用。因而激光熔覆 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层的抗氧化性得到明显提高。

3 结 论

(1) TiC-TiB₂/Fe 复合涂层为典型的激光熔覆组织,

与基体间呈冶金结合, 无气孔、裂纹等缺陷。涂层由 α-Fe, TiC, TiB₂ 和 (Fe, Cr)₇C₃ 等组成, 细小的方块状 TiC 颗粒和长条状 TiB₂ 均匀弥散分布于涂层基体上。(2) 在 600°C 恒温氧化 60h 后, 激光熔覆 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层的抗氧化动力学曲线呈抛物线型; 半钢的则近似为直线。复合涂层比半钢具有更好的高温抗氧化性能, 约是半钢的 15 倍。(3) 激光熔覆 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层在 600°C 恒温氧化 60h 后, 表面生成了由细小的 Fe₂O₃, FeCr₂O₄, (Cr, Fe)₂O₃、金红石型 TiO₂ 以及 Al₂O₃ 等球状颗粒组成连续致密的氧化膜。600°C 恒温氧化 60h 时, 满足各氧化物形成的热力学条件。

参 考 文 献

- [1] FU H G. Research and application of high speed steel roll [J]. China Molybdenum Industry, 2006, 30(4): 25-32 (in Chinese).
- [2] ZHANG X W, LIU H X, JIANG Y H, et al. Laser in situ synthesized TiN/Ti₃Al composite coatings [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2011, 47(8): 1086-1093 (in Chinese).
- [3] CHEN Y Y, LI W G, WU P G. In situ synthesis tungsten carbide reinforced ferrous matrix surface composites by laser cladding [J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(3): 64-67 (in Chinese).
- [4] ZHANG X W, LIU H X, JIANG Y H, et al. Microstructure of Al₂O₃/Ti-Al composite coatings prepared by laser aluminum thermal reduction processing [J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(9): 1033-1039 (in Chinese).
- [5] WANG X H, PAN X N, DU B S, et al. Production of in situ TiB₂ + TiC/Fe composite coating from precursor containing B₄C-TiO₂-Al powders by laser cladding [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(6): 1689-1693.
- [6] HE L H, ZHOU F, YANG H Y. Research of in situ synthesis of TiC-TiB₂ reinforced Co-based composite coating by laser cladding [J]. Laser Technology, 2013, 37(3): 306-309 (in Chinese).
- [7] FARID A. Processing, microstructure, properties and wear behavior of in situ synthesized TiB₂ and TiC thick films on steel substrates [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(24): 9603-9609.
- [8] ZHOU F, ZHU T, HE L H. In-situ synthesized TiC-TiB₂ composite coatings prepared by laser cladding [J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 29-34 (in Chinese).
- [9] JIN Y X, LI Q F. Growth elements and growth habit of coordination polyhedrons of TiC crystal in titanium alloy [J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(6): 1249-1254 (in Chinese).
- [10] GAO W L, ZHANG H, ZHANG E L, et al. Evolution characteristic of primary TiB₂ solid-liquid interface morphology in solidification in TiAl-B alloys [J]. Journal of Materials Engineering, 2002(2): 19-22 (in Chinese).
- [11] YE D L, HU J H. Applied thermodynamic data-sheet of inorganic substances [M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 48 (in Chinese).
- [12] ZHU C C, HAO X D, ZHANG X H, et al. Oxidation behavior of TiC-TiB₂ multiphase ceramics [J]. Materials Science and Technology, 2004, 12(1): 57-60 (in Chinese).
- [13] LI T F. High-temperature oxidation and hot corrosion of metals [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 52 (in Chinese).
- [14] WANG H T, ZHANG G L, YU H S, et al. Effect of chromium, aluminum and silicon on oxidation resistance of Fe-based superalloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2008 (12): 73-77 (in Chinese).