

等离子熔覆 TiC/Ni 超厚梯度熔覆层的组织与性能

曹 明^{1,2}, 吴玉萍¹, 胡俊华¹, 林萍华¹

(1. 河海大学 材料科学与工程学院 南京 210098; 2. 南京技师学院 机械工程系, 南京 210033)

摘 要: 利用等离子熔覆技术, 选择适当的工艺参数, 在 Q235 钢表面熔覆形成 TiC/Ni 超厚熔覆层。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、金相显微镜、显微硬度计分析测试了涂层的相、组织、成分及性能。结果表明, 熔覆层厚度可达 2.7 mm, 无裂纹、气孔等缺陷。从熔覆层底部到表层, TiC 颗粒的含量和粒径均呈梯度变化; 熔覆层中的组织由界面到表层依次为: 平面晶、胞状晶、树枝晶; 从基体到熔覆层 Fe 元素含量逐渐减少, 而 Ni, Cr, Si 元素含量则逐渐增加, TiC 颗粒呈弥散分布。熔覆层硬度最大可达 800 HV, 平均硬度是基体的 4~5 倍。

关键词: 等离子熔覆; TiC 颗粒; 梯度涂层

中图分类号: TG456 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2008)02-0013-04



曹 明

0 序 言

材料的磨损、腐蚀等破坏大都发生在表面, 人们通常采用表面技术提高材料的性能, 要求涂层具有高的强度和硬度及良好的塑性和韧性, 同时, 对涂层的厚度及结合强度也提出了很高的要求。常用的表面技术有电镀、气相沉积、喷涂(焊)、熔覆等。其中应用最为广泛的是激光熔覆技术, 具有沉积率高、能量输入低等优点, 但存在工艺复杂、成本高等问题^[1]。经高能压缩的弧光等离子体是一种高密度等离子体, 它和电子束、激光束同时被列入高能束的范畴, 弧柱等离子体的温度可达到 10^4 K ^[2-4]。等离子熔覆层厚度大, 且可控, 设备成本低, 基体无须特别的预处理, 粉末利用率高, 是一种理想的熔覆热源^[5]。熔覆技术使金属的强韧性与陶瓷材料的高硬度、高耐磨性、高化学稳定性结合起来形成复合材料, 使廉价的金属获得耐磨、耐蚀、耐高温等特殊性能, 尤其适用于在恶劣工况下工作的关键部位的修复与硬化, 有很好的应用前景。纯陶瓷脆性大, 成形性差, 作为表面熔覆材料时, 一般与其它材料配合使用, 如铁基、镍基或钴基合金^[6]。镍基合金由于组织稳定、抗高温腐蚀性能好等优点, 在冶金、电力、航空航天等领域得到了广泛应用^[7]。由于涂层与基体的物理和力学性能不同, 涂层界面成为薄弱环节, 且涂

层越厚, 涂层开裂和脱落的可能性就越大。最基本的解决方法就是消除界面, 使涂层沿厚度方向逐渐改变结构要素, 使涂层的性能呈连续梯度变化。文中以常压弧光等离子体为热源, 在 Q235 基体上熔覆 TiC/Ni 超厚梯度熔覆层, 研究了该熔覆层的组织与性能。

1 试验方法

1.1 试验材料及试样制备

基体材料选用 Q235 钢板(厚 20 mm), 表面除油去锈。预涂涂层成分为 Ni60+10%TiC 合金粉末。Ni60 的化学成分见表 1, 添加 TiC 颗粒的粒径约为 $3\text{ }\mu\text{m}$ 。用自制粘结剂将混合粉末调成糊状, 涂覆于 Q235 试样表面, 厚度约为 3 mm, 于室温晾干。用型号为 LHD-300 的等离子体扫描设备对预涂涂层进行扫描, 扫描工作电流 160 A, 扫描速度 130 mm/min, 用氩气作为保护气和电离气体, 保护气体的流量为 $1.2\text{ m}^3/\text{h}$, 电离气体流量为 $0.8\text{ m}^3/\text{h}$, 喷嘴离工件距离 5 mm。熔覆后表面成形良好。沿等离子体扫描垂直方向截取试样制成金相样品, 打磨抛光后待用。

1.2 试验设备及方法

用 XJL-02A 金相显微镜进行组织分析, 用荷兰飞利浦 SIRION 型扫描电镜及所带的能谱进行组织观察并对熔覆层成分分布进行分析。用 XD-3A 型 X 射线衍射仪研究熔覆层的相结构, 衍射条件为: Cu

收稿日期: 2006-09-28

基金项目: 江苏省自然科学基金项目(BK2004117); 江苏省自然科学基金项目(BK2007180)

靶,电压40 kV,电流30 mA。用HX—100型显微硬度计测熔覆层硬度,载荷1.96 N,加载时间15 s。

表 1 Ni60 粉末化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of Ni60 powder

Ni60	Cr	B	Fe	Ni	140~+320
	16~20	3.8~4.5	<5	余量	目

2 结果与讨论

2.1 熔覆层的相分析

图1为Ni60+10%TiC熔覆层的XRD衍射谱。通过分析对比标准衍射卡,标定熔覆层由 γ -Ni, TiC, $M_{23}C_6$ 以及铬的硼化物等组成。由于异类原子间的化学作用较同类原子强,可以优先形成原子对,铬为过渡族金属,硼为类金属,所以在熔覆层中,亲和力较强的二者形成了硼化物。四方晶系的 $M_{23}C_6$ 属于高硬度碳化物,具有较高的熔点和硬度,和TiC颗粒共同作为硬质相提高熔覆层的硬度和耐磨性。由于熔覆过程中采用氩保护整个熔池,在XRD图谱中观察不到氧化物相,说明熔覆层未被氧化或很少氧化。

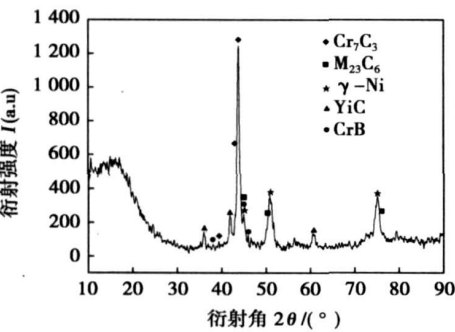


图 1 等离子熔覆层 XRD
Fig. 1 XRD pattern of plasma cladding coating

2.2 熔覆层的组织形态

图2为熔覆层界面处横截面的组织形貌。整个熔覆层呈双凸透镜状,层内未见裂纹、气孔等缺陷,最大厚度可达2.7 mm,如图2a所示。从图2b中可以看出,基体与熔覆层在界面处形成了明显的白亮层,界面清晰可辨。白亮层是平面结晶区,熔化的粉末与部分熔化的基体充分混合,相互扩散,从而在界面处形成冶金结合。

熔覆层组织由界面处的平面晶、胞状晶,很快过渡为胞状树枝晶、树枝晶。等离子熔覆过程中,在成分相同的情况下,熔覆层的结晶形态取决于结晶参

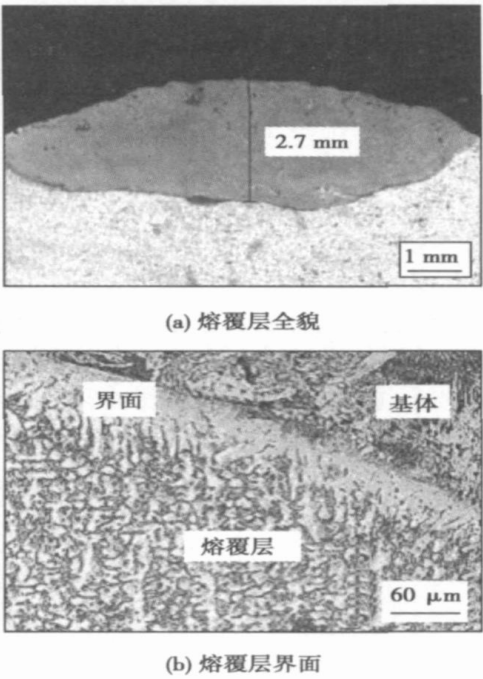


图 2 熔覆层组织
Fig. 2 Microstructure of plasma cladding coating

数,即结晶方向上的温度梯度和结晶前沿的晶体生长速度的比值(G/v)。熔池结晶时,由于界面与Q235钢基体冷金属接触,Q235钢导热系数大,蓄热量大,造成大的温度梯度;界面处瞬时生长速度很小, $G/v \rightarrow \infty$ 为平面生长,出现平面状结晶。图3为熔覆层的微观组织。熔覆层在靠近基体处为较粗大的胞状晶和胞状树枝晶。随凝固结晶过程的进行,固液界面逐步向熔池中部推进,温度梯度 G 陡然下降,而生长速度 v 逐渐增大,同时由于结晶前沿的溶质富集而造成成分过冷,导致平界面失稳,从而出现胞状结晶,如图3a所示。图3b组织为大体垂直于界面定向生长的树枝晶。熔池中部胞状晶生长的前沿,溶质聚集程度增加,导致界面出现更大的成分过冷,主干上小的突起深入成分过冷区,快速生长而形成树枝晶。凝固时,领先相 γ -Ni奥氏体枝晶析出,枝晶间富集溶质的过冷液相以共晶的形式在已凝固的枝晶之间形成细小的共晶组织。如图3c所示,近表层组织为细小的树枝晶。熔池的上表面与空气接触,冷却速度很大,结晶速度加快,晶粒来不及长大就已经停止生长,所以形成的组织最为细小。

2.3 TiC 颗粒的形貌及梯度分布

TiC颗粒主要存在于Ni树枝晶之间,较小的TiC颗粒被液相凝结,粘附于Ni树枝晶上不容易观察到;而较大的TiC颗粒被运动的液固界面排斥,在最后凝固时就位于Ni树枝晶间^[8]。图4为熔覆层

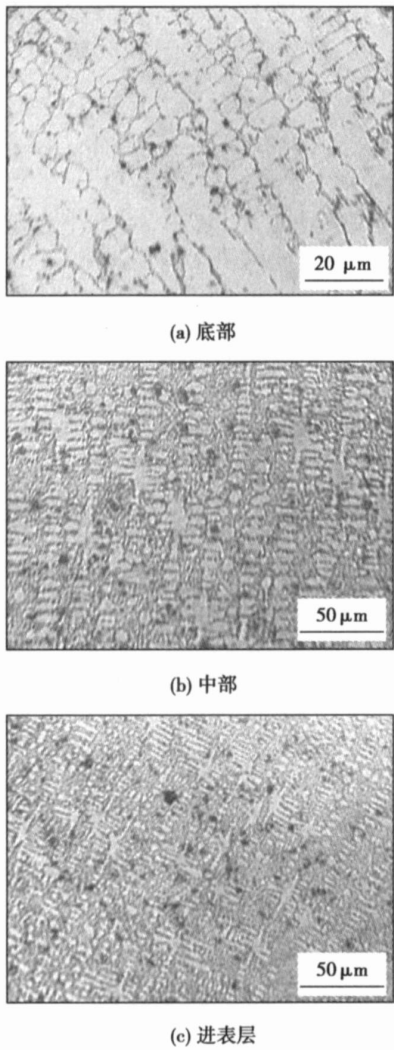


图 3 熔覆层显微组织
Fig. 3 Microstructure of plasma cladding coating

中TiC 颗粒的分布图,在靠近基体、中部以及熔覆层近表层三个位置观测 TiC 颗粒分布及形貌。从中可以看出,TiC 的含量在熔覆层底部、中部和表面呈明显的梯度分布,底部 TiC 含量少是因为等离子弧的搅动以及 TiC 比重比镍合金小,使得 TiC 颗粒大量上浮,导致此区域内 TiC 含量少,中部、上部的 TiC 颗粒含量增多,且弥散分布于枝晶间。从图中可以看出,TiC 颗粒的粒径从熔覆层的底部到表面也呈梯度变化。根据 Stokes 定律^[9],漂浮速度与粒子半径的平方成正比,因此,越靠近表面,颗粒的粒径越大。据文献 [10] 报道,TiC 颗粒平均直径 R_p 与其到结合带的距离 d 呈二次函数关系为

$$R_p=0.708+1.26\times 10^{-2}d-10^{-5}d^2$$

在熔池中,较大的TiC 颗粒比小的浮升得快,浮升过程中,大TiC 颗粒可能碰撞和逮住小颗粒,这使大颗粒长得更大,从而形成 TiC 颗粒粒径梯度变化。

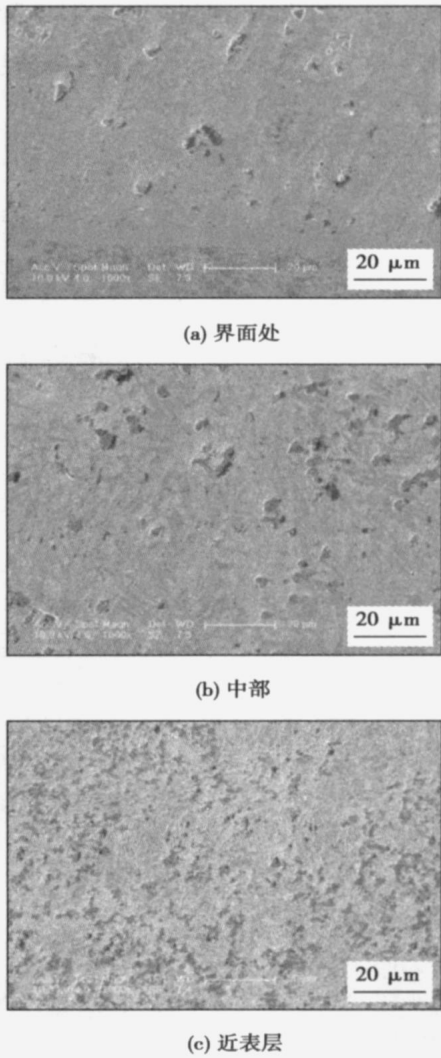


图 4 熔覆层中 TiC 颗粒的分布
Fig. 4 Distribution of TiC particles

从图 4a 可以看出靠近基体的熔覆层中 TiC 呈颗粒状,尺寸约为 $3\mu\text{m}$,棱角分明,与原始添加的 TiC 颗粒粒径一致。图 4b 中所示 TiC 颗粒形貌,与图 4a 中 TiC 相比,尺寸有所增大,约为 $5\sim7\mu\text{m}$,大部分颗粒由两三个小 TiC 颗粒之间发生桥接而组成,每个小颗粒边缘趋于圆滑。图 4c 所示为熔覆层近表层处的 TiC 颗粒,颗粒呈串状特征,一个大颗粒由较多小颗粒相互碰撞、烧结形成,小颗粒外形为圆球状,大颗粒形状较为不规则,尺寸为 $10\mu\text{m}$ 左右。

2.4 熔覆层的成分梯度分布

图 5 为熔覆层靠近基体部位的能谱分析。从图中可以看出从基体到熔覆层各元素含量的变化情况。Fe 元素部分固溶到熔覆层中,但含量从基体到熔覆层是逐渐减少;在基体中含有少量 Ni, Cr, Si 元素,过渡到熔覆层中则逐渐增加。在基体与熔覆层的界面处,这种变化最为明显,说明在界面附近的铁

和镍基合金粉末中的 Ni, Cr, Si 原子发生了互扩散, 形成大约有几微米的固溶层, 与图 2 的金相结果相一致。Ti, C 一致的曲线说明了 TiC 是作为硬质相以颗粒状弥散分布于熔覆层中。

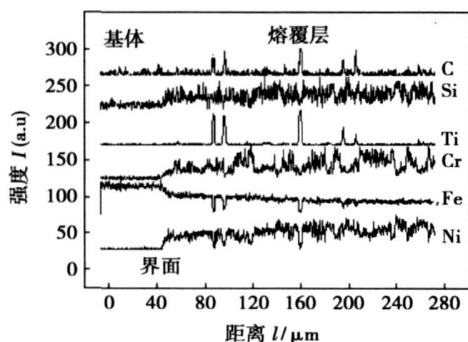


图 5 线扫描位置及各元素分布

Fig. 5 Elements analysis of plasma cladding by electron probe

由以上分析可知, TiC/Ni 超厚熔覆层从界面到表层 TiC 颗粒含量和粒径连续增大, Ni, Cr 等元素也是逐渐增加, 熔覆层中的组织依次为: 平面晶、胞状晶、树枝晶。熔覆层的性能呈梯度变化, 减弱了界面问题对涂层性能的影响。

2.5 熔覆层的显微硬度

图 6 为等离子熔覆层的显微硬度曲线。熔覆层的硬度最大可达 800 HV, 约为基体 (Q235) 的 4~5 倍, 且从基体到熔覆层呈梯度变化, 缓和了超厚涂层开裂和脱落的倾向。

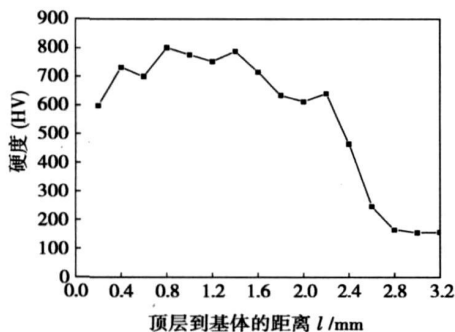


图 6 熔覆层显微硬度曲线

Fig. 6 Microhardness of cladded coating

熔覆层的高硬度是细晶强化、固溶强化、弥散强化综合作用的结果。表面处硬度偏低是因为表层温度高, 且与空气接触, TiC 烧损较严重; 在熔覆层的中上部分和中部, TiC 颗粒弥散分布, 数量较多, 导致硬度较高; 熔覆层底部硬度偏低, 是因为 TiC 颗粒

含量少、组织粗大且基体对涂层有一定稀释作用; 界面处硬度较高可能是平面晶区组织细化的结果。

3 结 论

(1) 采用等离子熔覆技术, 在 Q235 钢表面成功制备 TiC/Ni 超厚梯度熔覆层。熔覆层与基体呈冶金结合, 熔覆层组织由表及里依次为细小树枝晶、胞状树枝晶、胞状晶和平面晶区。

(2) 熔覆层从底层到表层 TiC 颗粒的含量和粒径都呈梯度增加, TiC 粒径由底层的 3 μm 逐渐增加至表层的 10 μm 左右。Ni, Cr, Si 元素含量也是梯度增加。

(3) 涂层硬度明显高于基体, 是细晶强化、固溶强化、弥散强化综合作用的结果。熔覆层的硬度和 TiC 的分布相关, 除表层外, 硬度由表及里呈梯度下降, 这对提高超厚涂层的结合强度、缓和应力、防止变形、开裂具有重要意义。

参考文献:

- [1] 祝柏林, 胡木林, 陈 俐. 激光熔覆层开裂问题的研究现状 [J]. 金属热处理, 2000(7): 1-4.
- [2] Deuis R L, Yellup J M, Subramanian C. Metal-matrix composite coating by PTA surfacing [J]. Composites Science and Technology, 1998, 58: 299-309.
- [3] Hashimoto K, Kumagai N, Yoshioka H, et al. Laser and electron beam processing of amorphous surface on conventional crystalline metals [J]. Materials & Manufacturing Processes, 1990, 5(4): 567-590.
- [4] 过增元. 热流体力学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [5] Zhao Cheng, Tian Feng, Peng Honghui, et al. Non-transferred arc plasma cladding of stellite Ni60 alloy on steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 80-84.
- [6] 吴玉萍. 等离子弧熔覆 Fe 基合金+TiC 涂层中的陶瓷相行为与相结构 [J]. 焊接学报, 2001, 22(6): 89-91.
- [7] Rebak R B. Nickel alloys for comosive environments [J]. Advanced Materials and Processes, 2000, 157(2): 37-42.
- [8] Sun R L, Mao J F, Yang D Z. Microscopic morphology and distribution of TiC phase in laser clad NiCrBSiC-TiC layer on titanium alloy substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2002 155: 203-207.
- [9] Flemings M C. Solidification processing [M]. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [10] Pei Y T, Zuo T C. Gradient microstructure in laser clad TiC-reinforced Ni alloy composite coating [J]. Materials Science and Engineering, 1998, A241: 259-263.

作者简介: 曹 明 女 1982 年出生, 硕士研究生。研究方向为复合材料。发表论文 3 篇。

Email: woltpatato@163.com

MAIN TOPICS, ABSTRACTS & KEY WORDS

Effects of holding time on interface structure and bonding strength of brazed joint of hydrogenated TC4 titanium alloy

HE Peng, YANG Xiujuan, FENG Jicai, LIU Hong (State Key Lab of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p1—4

Abstract The vacuum brazing of hydrogenated TC4 titanium alloy containing different hydrogen content was carried out with Al brazing filler metal, and the interface structure and bonding strength of the joints were also investigated by means of SEM, XRD, EPMA and a testing machine. The experimental results showed that the interface structure consisted of two layers when the holding time was 45 min, and it only consisted of TiAl_3 when the holding time was 90 min. The bonding strength gradually decreased with the increase of holding time, and the effects of hydrogen on bonding strength of the joints were obvious due to the higher bonding strength of the joints of hydrogenated TC4 alloy.

Key words: hydrogenated TC4 titanium alloy; vacuum brazing; interface structure; bonding strength

Porosity prevention of 1420 Al-Li alloy for laser welding

WANG Wei, XU Guangyin, WANG Xuyou, LEI Zhen, QIN Guoliang, LIN Shangyang (Harbin Welding Institute, China Academy of Machinery Science and Technology, Harbin 150080, China). p5—7, 26

Abstract Experimental study was carried out with three laser devices of two type of laser device. The results show that the oxide of on the 1420 Al-Li alloy surface will make for pores in the process of laser welding, and the pores can be decreased by chemically cleaning to the surface. The numbers of pores have something to do with the sort of gas, the shielding gas flux, and the welding speed. As last, 1420 Al-Li alloy weld without porosity and with good appearance was obtained by adopting dual laser beams welding.

Key words: Al-Li alloy; laser welding; porosity; dual laser beam welding

Influence of oxide activating fluxes on weld penetration in light beam welding

SHAN Jiguo^{1,2}, ZHANG Tao¹, REN Jialie¹ (1. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Key Laboratory for Advanced Materials Processing Technology, Ministry of Education of China, Beijing 100084, China). p8—12, 88

Abstract The influence of complex composition activating flux on the weld penetration in light beam welding was investigated, and the mechanism was discussed. The results show that the composition of flux has the largest influence on the penetration increment

and the optimal complex composition is found. Penetration increment obtained with this optimal composition flux is larger than that with single composition fluxes. The peak temperature of certain point near the heat affected zone can be measured according to the thermal curve monitoring system. When workpiece is not melted, the peak temperature of the point can be significantly increased in welding with fluxes, which implies that the fluxes can increase light absorption. And when workpiece is melted, the penetration and peak temperature varied in different trends with increasing fluxes amount, which implies that the fluxes can change the fluid flow pattern of the molten pool. In activating light beam welding, these two mechanisms cooperated and increased the weld penetration.

Key words: activating light beam welding; oxide complex composition fluxes; absorption efficiency; fluid flow of melting pool; mild steel

Properties and microstructures of ultra-thick gradient TiC/Ni coating by plasma cladding

CAO Ming^{1,2}, WU Yuping¹, HU Junhua¹, LIN Pinghua¹ (1. School of Materials Science and Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. Department of Mechanical Engineering, Nanjing Technician College, Nanjing 210033, China). p13—16

Abstract By plasma cladding technology and appropriate cladding parameter, an ultra-thick gradient TiC/Ni composite cladding layer was synthesized on Q235 steel. Composition, microstructures and performance were analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffraction, optical microscopy and microhardness tester. The cladding coating was about 2.7 mm in thickness and without any crack and gas pore. TiC particles exhibit a continuous increase both in volume fraction and size from the bottom of the coating to the top surface; the microstructures of the coating matrix present distribution from planar to cellular to dendrite crystal. Fe decreases and Ni, Cr, Si increase gradually from the substrate to the cladding coating. TiC particles distribute dispersively within the coating matrix. The maximal microhardness value of the plasma cladding coating is about 800 HV and 4-5 times of the substrate (Q235).

Key words: plasma cladding; TiC particles; gradient cladding layer

Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of the high strength aluminum alloy welds

PENG Yun, XU Lianghong, TIAN Zhiling, ZHANG Xiaomu (State Key Laboratory of Advanced Steel Processes and Products, Centre Iron&Steel Research Institute, Beijing 100081, China). p17—21