

稀土对氩弧熔覆复合涂层组织和性能的影响

王永东^{1,2}, 杨在林², 胡海亭¹, 李雨衡¹, 姜松涛¹

(1. 哈尔滨工程大学 航天与建筑工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 黑龙江科技大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150022)

摘 要: 以 Ti, B₄C, Y₂O₃ 和 Ni60A 粉末为原料, 利用氩弧熔覆技术在 Q235 钢基材表面成功制备出镍基增强相复合涂层, 运用 XRD, SEM 等分析手段研究了复合涂层的显微组织, 利用显微硬度仪测试了复合涂层的显微硬度, 并用磨损试验机分析了其在室温干滑动磨损条件下的耐磨性能. 结果表明, 复合涂层与基体界面无气孔、裂纹, 呈冶金结合. 复合涂层由 TiC, TiB₂, Cr₂₃C₆ 和 γ-Ni 组成. 稀土加入改变了 TiC 和 TiB₂ 的长大形态, 呈颗粒状均匀、细小的分布在熔覆涂层中. 显微硬度和耐磨性测试结果表明, 稀土加入后提高其显微硬度和磨损性能.

关键词: 氩弧熔覆; 复合涂层; 稀土氧化物

中图分类号: TG 434 **文献标识码:** A **doi:**10.12073/j.hjxb.20170327001

0 序 言

某些工件在服役过程中要求具有良好的耐磨、耐蚀、抗氧化等性能, 利用熔覆技术将在其表面制备碳化物耐磨颗粒涂层, 具有很好的应用前景^[1-2]. TiC-TiB₂ 复合涂层可以采用自蔓延高温合成技术、激光熔敷法、火焰喷涂法和氩弧熔覆法^[3-5]. 刘扭参等人^[6]研究了稀土和镁对 TiB₂/A356 复合材料微观组织的影响, 适量的加入稀土和镁有效地细化了 TiB₂ 颗粒, 阻止其团聚. 王国路等人^[7]研究了稀土对 TiB₂/7055 复合材料组织及性能的影响, 添加稀土后 TiB₂ 均匀细小的分布在基体上. 稀土对氩弧熔覆原位自生 TiB₂ 复合涂层的影响报道较少, 因此文中采用氩弧熔覆技术钛粉, B₄C, Y₂O₃ 和 Ni60A 粉末为原料, 制备 TiC-TiB₂ 颗粒增强镍基复合涂层, 对其组织形貌进行观察, 并测试涂层的磨损性能.

1 试验方法

试验采用 Q235 钢为基材, 表面用丙酮除油去锈. 选用 Ni60A 为熔覆材料, 在其中加入钛粉, B₄C 粉, Y₂O₃ 粉, 几种粉末按照一定的比例配合好(表 1), 然后再研磨钵中研磨均匀, 用胶水在器皿中把粉末调成糊状, 将其涂覆基材 Q235 钢表面, 涂覆好的试样放在空气中自然干燥 24 h, 然后在 100 ℃

的 RT3-15-9 型电炉中烘干 2 h.

表 1 熔覆粉末化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of cladding

成分	Ni60A	钛粉	B ₄ C	Y ₂ O ₃
1	80	11.4	8.6	—
2	79	11.4	8.6	1

氩弧熔覆利用 MW3000 型数字式焊机, 熔覆参数见表 2. 微观涂层组织形貌采用 MX2600 型扫描电子显微镜(SEM)观察; 用 DX2700B 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的相结构; 显微硬度在 MHV2000 型显微硬度仪上测量, 从涂层表面向基体测量, 横向测量三点取平均值. 利用 MS-2A 摩擦磨损试验机测量氩弧熔覆层的耐磨性能, 对磨环为 GGr15, 加载力为 200 N, 磨损行程为 1 000 m; 用精度为 0.1 mg 的电子天平称量磨损失重量.

表 2 氩弧熔覆工艺参数
Table 1 Argon arc cladding process parameters

熔覆电流	熔覆速度	氩气流量	涂层厚度
<i>I</i> /A	<i>v</i> /(mm·s ⁻¹)	<i>q</i> /(L·min ⁻¹)	<i>h</i> /mm
120	5	11	1.5

2 试验结果与分析

2.1 氩弧熔覆层的显微组织

对不同成分氩弧熔覆涂层的物相分析结果见图 1 所示. 对图 1a 衍射峰的标定表明, 复合涂层相

组成为 γ -Ni, Cr_{23}C_6 , TiC 和 TiB_2 相;对图 1b 衍射峰的标定表明,复合涂层相组成为 γ -Ni, Cr_{23}C_6 , TiC 和

TiB_2 相构成;两种复合涂层的 TiC 和 TiB_2 峰值很明显,表明熔覆层中原位反应生成了 TiC 和 TiB_2 .

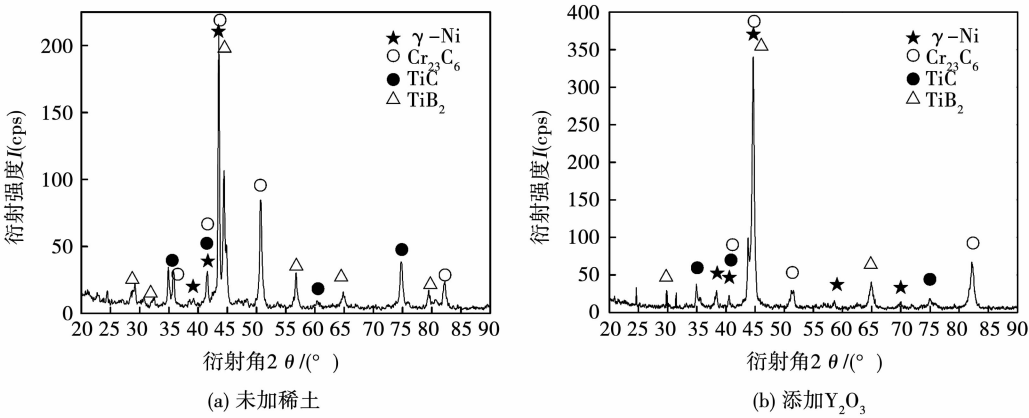


图 1 氩弧熔覆层的 XRD 衍射图
Fig. 1 XRD pattern of by argon arc cladding

图 2 为未加稀土 Y_2O_3 和添加稀土 Y_2O_3 复合涂层顶部的组织形貌。从图 2 可以看出,两种成分的复合涂层组织为亚共晶组织形态,先结晶相为 γ -Ni 固溶体,组织形态为灰白色基体。灰白色基体上分布着黑色颗粒状 TiC, TiB_2 和 Cr_{23}C_6 与 γ -Ni 共晶组织(鱼骨状图 2b)。对比图 2a 和图 2b 可以看出,加入稀土后,先结晶基体 γ -Ni 相和颗粒相 TiC, TiB_2 以及共晶组织相晶粒变细小,颗粒相 TiC 和 TiB_2 的密度明显增加。分析原因为稀土加入到复合涂层后,因为 Ni60A 为合金粉末,含有 B, Cr, Si 等元素,稀土与其形成高熔点的细小化合物,在熔覆层过程中起到形核质点作用。另外稀土在氩弧熔覆层中固溶度较小,大部分稀土在晶界处产生富集,并以强化晶界,使得晶界的长大速率慢,结合凝固理论可知:晶粒的形核率较大而生长速度较慢,晶粒会细小。从

生长机理来分析, TiC 生长基元为八面体,以顶角或棱边连接方式长大,所以形成团絮状^[8]。添加稀土后, TiC 颗粒单独形核长大,顶角或棱边连接长大方式消失,分析主要原因为添加稀土 Y_2O_3 后,在氩弧熔覆过程中,稀土易偏聚在晶界或相界面处,会加速 TiC 顶角的熔化解,使其不能形成顶角或者棱边连接,难以形成花瓣状和团絮状,进而形成细小的颗粒状。 TiB_2 的长大形态为六面棱柱体^[9],可以长成长条状或块状(图 2a),稀土 Y_2O_3 加入后,由于稀土在熔覆层中结晶的固溶界面前沿形成高度富集,改变了固液前沿成分过冷,改变了固液前沿的温度梯度,促使 TiB_2 不能沿着某一方向优先长大,晶颗各方向长大趋势一样,从而改变了其长大形态,使其形成颗粒状形态。同时稀土起到形核剂的作用,改善颗粒相的分布,降低团聚倾向。

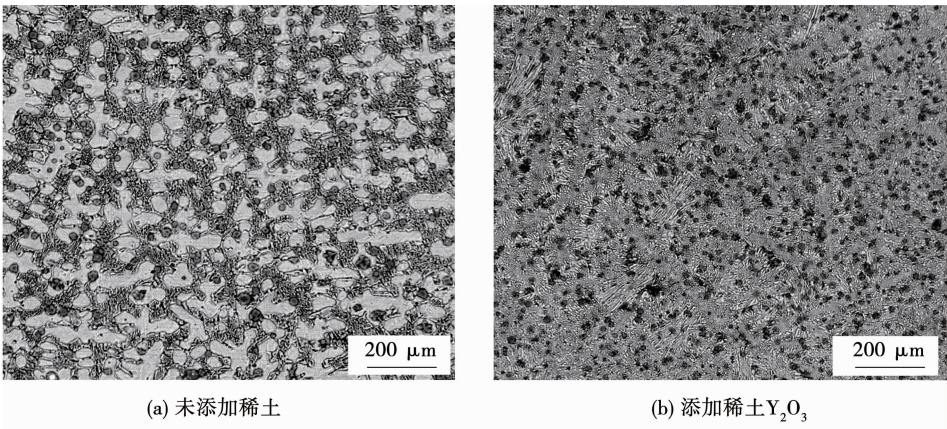


图 2 氩弧熔覆层的 SEM 形貌
Fig. 2 SEM image showing microstructure of by argon arc cladding

2.2 氩弧熔覆层的性能

不同成分氩弧熔覆层的显微硬度分布曲线如图 3 所示. 可以看出,氩弧熔覆层具有很高的硬度,沿着基体方向显微硬度缓慢降低,添加稀土氩弧熔覆层平均硬度约为 1 100HV0.2,未添加稀土氩弧熔覆层的平均硬度约为 900HV0.2,呈梯度逐渐降低分布. 添加稀土复合涂层的显微硬度在涂层表面和热影响区都比未添加稀土的显微硬度有所提高,且显微硬度值较为稳定. 这是由于稀土 Y_2O_3 的加入,使 TiC 和 TiB_2 颗粒相细化,组织更加均匀分布所致.

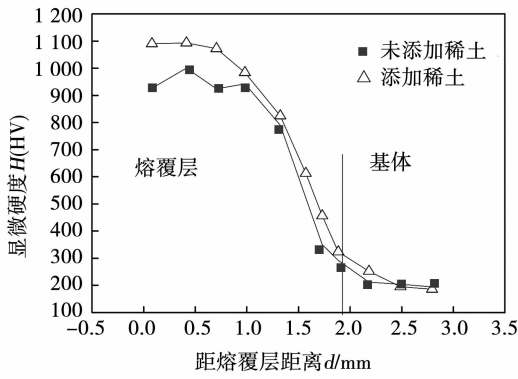


图 3 氩弧熔覆层的显微硬度分布曲线
Fig. 3 Microhardness profile of by argon arc cladding

图 4 为复合涂层和基体材料在磨损试验中的磨损损失重柱状图. 可以看出,添加稀土氧化物的熔覆

层的耐磨性比不添加稀土的好. 图 5 为复合涂层的磨损表面形貌. 从图 5a 可以看出,未添加稀土的复合涂层的表面有明显的犁沟和粘着特征,这是由于涂层表面硬度较高的 TiC 和 TiB_2 复合涂层在干摩擦条件下承载能力较差,涂层在摩擦热的作用下黏着所致. 而添加稀土后复合涂层的磨损表面犁沟不明显,但是有明显的粘着(图 5b). 这是由于稀土净化 TiC、 TiB_2 和金属基体的结合界面,在熔覆涂层中细化 TiC 和 TiB_2 颗粒相,改变了其长大形态,均匀的分布在熔覆层中, TiC 和 TiB_2 陶瓷相与基体形成良好的冶金结合,而且熔覆层中的夹杂物降低,从而提高熔覆层的耐磨性.

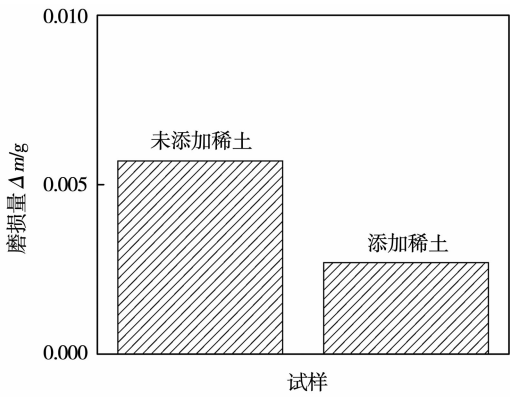


图 4 复合涂层和 Q235 钢的磨损量
Fig. 4 Wear weightlessness for Q235 steel and composite coating

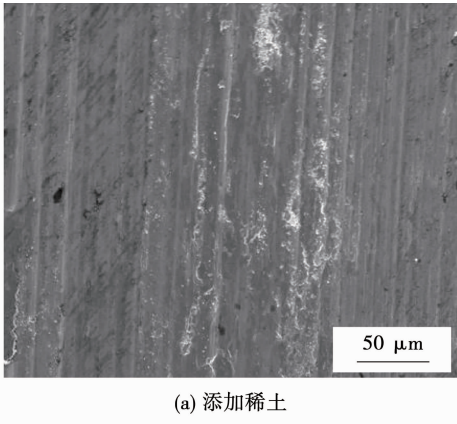
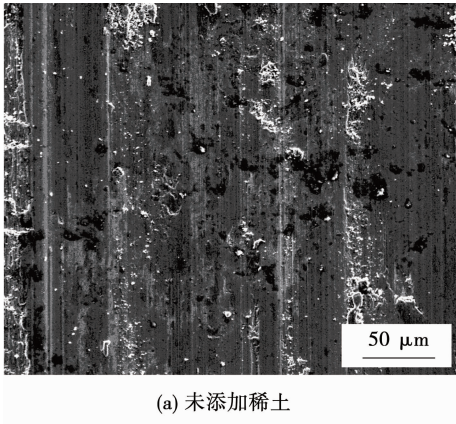


图 5 氩弧熔覆层磨损表面扫描形貌
Fig. 5 SEM images showing worn surface of by argon arc cladding

3 结 论

(1) Y_2O_3 的加入改善了复合涂层的显微组织,

改变了 TiC 和 TiB_2 颗粒长大形态,使其颗粒分布均匀、细化.
(2) Y_2O_3 加入后复合涂层的显微硬度有所提高,熔覆层硬度分布较为稳定.

(3) Y_2O_3 加入后复合涂层的耐磨性有所改善.

参考文献:

[1] 徐滨士, 朱韶华. 表面工程的理论与技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.

[2] 王永东, 李柏茹, 王淑花, 等. 氩弧熔敷原位合成(Ti,Nb)C增强金属基复合涂层组织与抗磨性[J]. 焊接学报, 2012, 33(3): 61-64.

Wang Yongdong, Li Bairu, Wang Shuhua, *et al.* Analysis of microstructure and dry sliding wear resistance of (Ti,Nb)C reinforced Ni-based composite coating by argon arc cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(3): 61-64.

[3] 王振廷, 高红明, 梁 刚, 等. Ti6Al4V 合金表面氩弧熔覆原位合成 TiC-TiB₂ 增强钛基复合涂层组织与耐磨性[J]. 焊接学报, 2014, 35(11): 51-54.

Wang Zhenting, Gao Hongming, Liang Gang, *et al.* Microstructure and wear resistance of Ti-based composite coating reinforced by in-situ synthesized TiC and TiB₂ particulates on surface of Ti₆Al₄V alloy with arc cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2014, 35(11): 51-54.

[4] 孟君晟, 吉泽生. 氩弧熔敷原位合成 TiC-TiB₂/Ti 基复合涂层组织及性能分析[J]. 焊接学报, 2013, 34(9): 67-70.

Meng Junsheng, Ji Zesheng. Microstructure and properties of in-situ TiC-TiB₂/Ti composite coating by argon arc cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2013, 34(9): 67-70.

[5] 田 浩, 耿 林, 倪丁瑞, 等. TC4 合金表面激光熔覆 B4C 及 B4C+Ti 粉末涂层的微观组织[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(3): 420-423.

Tian Hao, Geng Lin, Ni Dingrui, *et al.* Microstructure of laser cladding coating with pre-placed B4C and B4C+Ti powders on TC4 substrate[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(3): 420-423.

[6] 刘扭参, 杨安杰, 赵瑞峰, 等. 稀土和镁对 TiB₂/A356 复合材料微观组织的影响[J]. 稀土, 2011, 32(4): 89-94.

Liu Niucan, Yang Anjie, Zhao Ruifeng, *et al.* Effects of RE and Mg on microstructure of TiB₂/A356 Composite[J]. Chinese Rare Earths, 2011, 32(4): 89-94.

[7] 王国路, 陈 刚, 赵玉涛, 等. 稀土对 TiB₂/7055 复合材料组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2001, 32(7): 1-5.

Wang Guolu, Chen Gang, Zhao Yutao, *et al.* Effects of rare earth element on microstructure and Mechanical properties of TiB₂/7055 composites[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2001, 32(7): 1-5.

[8] 刘 林, 傅恒志. Ni 基高温合金中 MC 碳化物生长的理论形貌[J]. 材料科学进展, 1989, 3(5): 396-400.

Liu Lin, Fu Hengzhi. Theoretical morphology of MC carbides precipitated in Ni-base superalloy melt[J]. Materials Science Progress, 1989, 3(5): 396-400.

[9] 张 虎, 高文理, 张二林, 等. Ti-54Al-xB 合金中 TiB₂ 的形貌演变及生长机理[J]. 金属学报, 2002, 38(7): 699-722.

Zhang Hu, Gao Wenli, Zhang Erlin, *et al.* Morphology evolution and growth mechanism of TiB₂ in Ti-54Al-xB alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(7): 699-722.

作者简介: 王永东,男,1979 年出生,博士,副教授,硕士研究生导师. 主要从事材料表面改性的科研和教学工作. 发表论文 30 余篇. Email: wyd04@163.com

[上接第 64 页]

[8] 张学军, 李 艳, 张文扬, 等. 铝合金活性焊剂研究[J]. 焊接, 2012(7): 38-41.

Zhang Xuejun, Li Yan, Zhang Wenyang, *et al.* Study of active welding flux for aluminum alloy[J]. Welding & Joining, 2012(7): 38-41.

[9] 黄 勇, 樊 丁, 樊清华. 表面活性剂对铝合金直流正接 A-TIG 焊熔深的影响[J]. 焊接学报, 2004, 25(5): 60-62.

Huang Yong, Fan Ding, Fan Qinghua. Influence of surface activating fluxes on the penetration of aluminum alloy A-TIG Welds[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2004, 25

(5): 60-62.

[10] 熊亮同, 周志刚, 董占贵. TA15 钛合金 A-TIG 焊实验分析[J]. 焊接学报, 2009, 30(4): 49-52.

Xiong Liangtong, Zhou Zhigang, Dong Zhanguai. Activating tungsten inert-gas welding for TA15 titanium alloy[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2009, 30(4): 49-52.

作者简介: 尹玉环,女,博士,高级工程师. 主要从事航天材料及典型结构的特种焊接技术研究. 发表论文 20 多篇. Email: yinyuhuan@hotmail.com