

Y_2O_3 对原位自生 TiC 增强 Ni 基涂层组织和性能影响

王永东^{1,2}, 杨在林¹, 张宇鹏², 朱艳²

(1. 哈尔滨工程大学, 哈尔滨, 150001; 2. 黑龙江科技大学, 哈尔滨, 150022)

摘要: 采用氩弧熔覆的方法, 以 Ni60A 自熔性合金粉末为粘结相, 添加 Ti 粉、C 粉和不同含量的稀土氧化物 Y_2O_3 , 在 16Mn 钢基体上制备出 TiC 陶瓷颗粒增强金属基熔覆涂层。运用 XRD, SEM 等手段对复合涂层的显微组织进行表征和分析, 并对熔覆涂层的硬度及耐磨性进行了测试。结果表明, 适量添加 Y_2O_3 可以使涂层组织中枝晶的方向性减弱、同时细化涂层组织, 使涂层组织更加均匀, 涂层的硬度和耐磨性有显著提高。添加 2% Y_2O_3 熔覆涂层的组织为最细, 涂层具有较高的显微硬度和良好的耐磨性能。

关键词: 氩弧熔覆; 涂层; Y_2O_3 ; 组织; 性能

中图分类号: TG434

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20190720001

0 序言

在工件表面制备抗磨涂层是提高工件耐磨性的重要技术手段, 而涂层的抗磨性取决于其化学成分和微观组织。在涂层中添加增强相能够有效的提高涂层的耐磨性, 因而成为研究的热点^[1]。目前, 在涂层组织中作为增强相的颗粒主要有 TiC, TiB₂, TiN, NbC 等, 而颗粒的添加方式有外部添加和原位自生。原位自生颗粒增强相因其具有界面干净、颗粒与基体结合力强、不容易脱落等优点, 越来越引起研究者的重视^[2-4]。但原位自生颗粒增强相也存在着颗粒相团聚导致性能下降现象。稀土具有改善组织、减少颗粒团聚的特性, 能够提高材料的物理和化学性能, 因而在冶金、铸造等领域应用广泛^[5]。He 和 Feng 等人^[6-7]研究发现, 在熔覆涂层中添加适量的稀土氧化物能有效的减少颗粒的团聚现象。Li 等人^[8]利用激光熔敷在 Q235 钢表面制备含有稀土 CeO_2 的 Co 基熔覆层, 试验结果表明, 稀土 CeO_2 含量为 1.5%(质量分数)时, 熔覆涂层耐磨性最佳; 当稀土含量增加时, 熔覆层耐磨性下降; Zhang 等人^[9]利用激光熔敷在 Q235 钢表面添加不同尺寸的 CeO_2 的 Ni 基熔敷层, 结果表明添加纳米 CeO_2 熔覆层的硬度和耐磨性要高于添加微米

CeO_2 的熔覆层。文中利用氩弧熔覆技术, 在原位自生 TiC 增强 Ni 基熔覆层中添加稀土 Y_2O_3 氧化物, 探讨稀土 Y_2O_3 对熔覆层组织的影响规律, 以提高熔覆层的性能。

1 试验方法

1.1 涂层的制备

制备涂层选用的基体材料为热轧的 16Mn 钢, 试样尺寸为 100 mm×10 mm×10 mm, 涂层材料选用的是 Ni60A 粉末(表 1)、Ti 粉、C 粉、 Y_2O_3 粉末, 涂层材料的成分配比见表 2, 粉末在研磨钵中研磨均匀。采用丙酮对 16Mn 钢的表面进行去油处理, 然后利用胶水作为粘结剂, 将涂层粉末材料涂覆在预处理好的 16Mn 钢基材表面。预制好涂层后, 在 100 °C 的 RT3-15-9 型电炉中烘干 2 h。采用氩弧熔覆方法制备熔覆涂层, 氩弧熔覆利用 MW3000 型数字式焊机, 熔覆工艺为: 电流 115 ~ 125 A, 熔覆速度为 3 mm/s, 氩气流量 10 L/min 左右。

表 1 Ni60A 自熔合金粉成分(质量分数, %)
Table 1 Composition of Ni60A self-fluxing alloy powder

Cr	Si	B	C	Ni
7 ~ 18	3.5 ~ 5.5	3.0 ~ 4.5	0.5 ~ 1.0	余量

1.2 涂层的微观组织表征

将熔覆试件沿垂直于涂层的方向进行切割后

表 2 熔覆材料成分配比 (质量分数, %)
Table 2 Composition proportion of clad materials

成分	Ni60A	Ti粉	C粉	Y ₂ O ₃
1	80	16	4	—
2	79	16	4	1
3	78	16	4	2
4	77	16	4	3

制备金相观察试件, 涂层的微观组织形貌采用 MX2600 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察, 并用其附带的 OXFORD 能谱分析仪分析相成分、结合区与基体、结合区与熔敷区的界面元素分布; 采用 RigakuD/max2200 型 X 射线衍射仪 (XRD) 扫描涂层表面, 测定涂层的物相组成。

1.3 涂层的性能测试

利用 MHV2000 型显微硬度仪在金相试件上测量由涂层到基体的显微硬度分布。在 MMS-2B 磨损试验机测试摩擦磨损性能, 试验参数为: 磨损试验力为 200 N, 对磨环转速为 200 r/min, 磨损时间为 40 min。

2 结果与分析

2.1 涂层的物相组成和组织形态分析

原位自生 TiC 增强 Ni 基熔覆涂层的宏观形貌见图 1 所示, 涂层与基体的截面能谱扫描如 2 所示, 由图 1 和图 2 可以看出, 涂层与基体之间的结合处无气孔、裂纹等缺陷, 同时涂层与基体之间发生了 Ti, Ni, Fe 等元素的相互扩散, 涂层与基体之间实现了冶金结合。

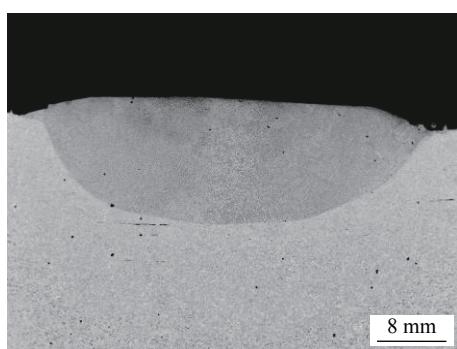


图 1 氩弧熔覆涂层的宏观形貌

Fig. 1 Macro morphology of argon arc cladding coating

Ni60A 粉末、Ti 粉、C 粉在电弧高温的作用下可以生成多种化合物相, 运用“无机热化学数据库

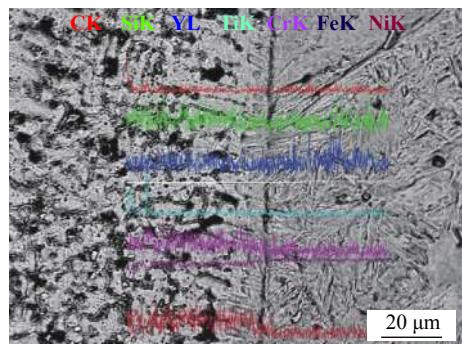


图 2 熔覆涂层与基体间界面线扫描

Fig. 2 Line scanning morphology of interface between cladding coat and base metal

(ITDB)" 进行热力学数据检索和系列热力学计算结果如图 3 所示。由图 3 可知, 反应生成自由能小于 TiC 自由能的各相有 Cr₂₃C₆, TiB₂, Cr₇C₃, Cr₅Si₃, Ni₄B 等。

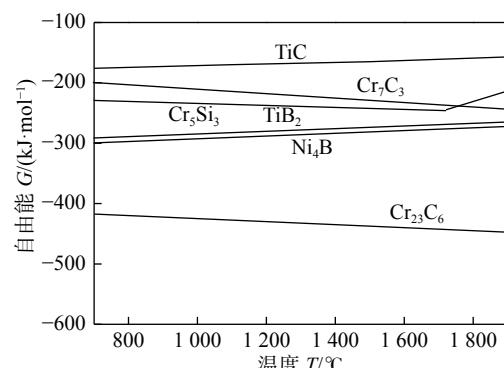


图 3 合金系中生成相自由能随温度的变化

Fig. 3 Free energy changes of forming phases with the temperature in alloy system

对未加稀土 Y₂O₃ 和添加 2% 稀土 Y₂O₃ 的熔覆涂层的物相分析结果如图 4 所示。两种复合涂层的物相均为 γ -Ni, Cr₂₃C₆ 和 TiC 相, 添加 Y₂O₃ 后并没有新相生成。TiC 相的存在说明氩弧熔覆过程中 C 和 Ti 元素原位反应生成了 TiC。Ni60A 合金粉中 Cr 含量较高, 而且 Cr₂₃C₆ 的反应生成自由能最低, 所以很容易生成 Cr₂₃C₆。由于涂层材料中 B, Si 元素的含量较低, 且反应生成自由能相对较高, 在涂层中形成的含 B, Si 元素的化合物相的量很少, 未被 X-ray 检测到。虽然添加 Y₂O₃ 后并没有新相生成, 但是衍射峰值有所变化, 添加稀土 Y₂O₃ 后 TiC 和 Cr₂₃C₆ 峰值有所增加, 主要原因为稀土 Y₂O₃ 促进形核所致。

为确定涂层的微观组织, 将添加 2%Y₂O₃ 的熔覆涂层局部放大并进行能谱分析, 如图 5 所示。由

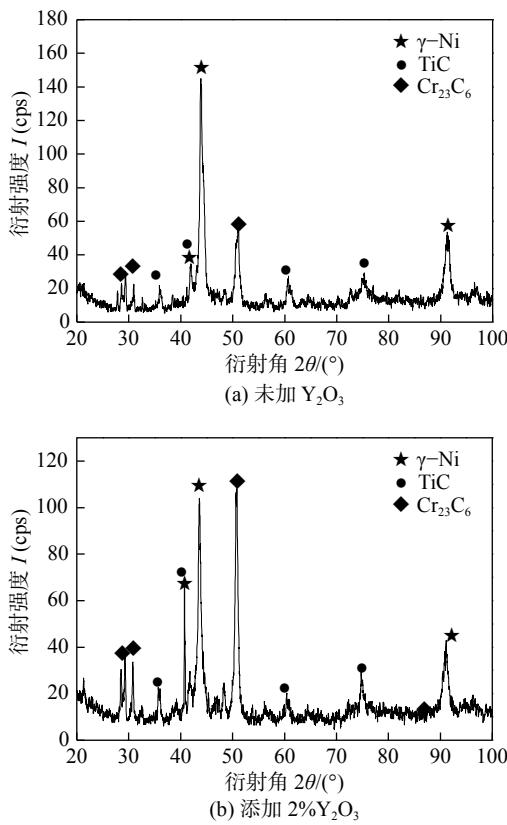


图 4 氩弧熔覆涂层的 XRD 衍射图

Fig. 4 XRD patterns of cladding coatings by argon arc.
(a) without Y_2O_3 ; (b) adding 2% Y_2O_3

图 5 可知, 涂层的微观组织由黑色颗粒相 (B)、灰色块状相 (C)、黑白相间的网状组织 (D) 组成, 部分黑色颗粒相中还存在白色的点状物 (A). 不同物相的成分能谱分析的结果见表 3. 结合物相分析黑色颗粒相为 TiC , 黑色颗粒中间的白色点为稀土 Y , 灰色块状相为 $\gamma\text{-Ni}$ 基体, 基体之间分布的网状为 $\gamma\text{-Ni}$ 与 Cr_{23}C_6 共晶产物^[10]. 从图可以看出, 熔覆涂层的合金体系的组织形态为亚共晶组织形貌, 先结晶相呈黑色形态. 随着结晶温度的降低, 发生共晶反应生成灰白色基体上分布着黑色颗粒状的共晶组织.

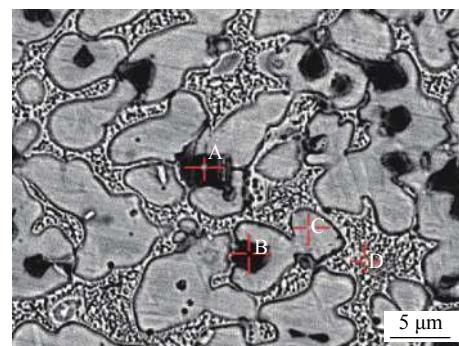


图 5 熔覆层组织特征及能谱分析位置

Fig. 5 Microstructure and energy spectrum analysis location

表 3 不同位置颗粒相成分 (质量分数, %)

Table 3 Tab2 Composition of the particles phase in the coating

位置	C	Si	Y	Ti	Cr	Fe	Ni
A	28.45	2.02	33.24	30.19	1.84	3.07	1.20
B	27.22	0.93	2.15	62.31	2.39	3.71	1.30
C	5.73	1.35	—	0.82	3.66	15.81	72.64
D	5.94	0.50	—	1.08	10.38	5.78	76.32

2.2 Y_2O_3 对涂层微观组织的影响

图 6 为不同稀土含量熔覆涂层的背散射组织形貌. 从图中可以看出, 加入 Y_2O_3 后, 涂层的组织形貌明显改善, Y_2O_3 加入后, 氩弧熔覆层中的 TiC 陶瓷相细小、分布较均匀. 相比而言, 含 2% Y_2O_3 的涂层组织最为细小, 硬质相 TiC 含量最多. 分析认为, 氩弧熔覆凝固过程中, Y_2O_3 的加入, 改变了固液界面前沿的浓度分布, 造成严重的成分过冷, 进而改变了固液前沿的温度梯度, 形成近枝晶形态的 $\gamma\text{-Ni}$ 相. 同时 Y_2O_3 也会改变固态的熔点, 在枝晶处富集的稀土会降低固溶体熔点, 使枝晶熔断, 在凝固过程中成为新的晶核

而长大, 从而细化晶粒. 另外, 稀土元素在基体中的固溶度较小, 化学活性较强, 容易与 Ni60A 中的 B, Si 等元素发生化学反应形成稳定的化合物, 增加熔覆层中 TiC 的形核质点, 提高形核率, 从而细化晶粒使其呈等轴状 (图 6c). 同时稀土元素对碳化物长大过程中相界面起到钉扎作用, 阻碍其长大; 稀土还会降低界面张力, 减少晶粒长大的驱动力, 导致晶粒长大速度减慢, 从而也细化组织^[11]. 但当 Y_2O_3 含量的添加量为 3% 时, 熔覆涂层的组织形貌反而变差, TiC 颗粒含量减少并出现团聚现象. 分析原因认为 Y_2O_3 加入过量时, 稀土偏聚在 TiC 颗粒界面处, 降低合金系的

熔点^[11], 在氩弧加热条件下, 稀土偏聚处会加速 TiC 颗粒表面的熔化和分解, 造成 TiC 颗粒烧损(图 6d), 颗粒相的含量减少. 同时, 稀土过量后 TiC 颗粒与基体界面过冷度会小, 根据凝固理论,

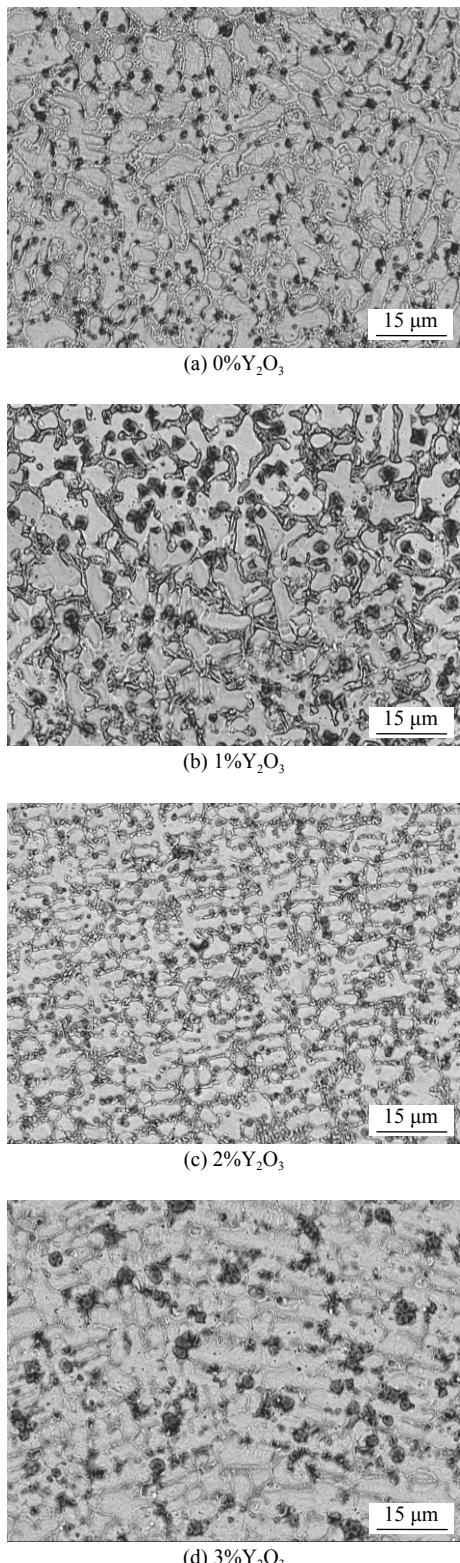


图 6 氩弧熔覆 TiC 增强 Ni 基涂层的组织形貌

Fig. 6 Structure of TiC coating by argon arc cladding.
(a) 0% Y_2O_3 ; (b) 1% Y_2O_3 ; (c) 2% Y_2O_3 ; (d) 3% Y_2O_3

过冷度小, 形核率小, 长大速度快, 所以 TiC 颗粒尺寸增大. TiC 的生长基元为八面体, 长大方式为棱边连接或顶角连接, 在温度高即过冷度较小的条件下, 晶体以二维形核方式长大, 会降低其表面能, 所以 TiC 颗粒出现棱边连接或顶角连接长大, 即团聚现象.

2.3 Y_2O_3 对涂层性能的影响

图 7 为不同成分氩弧熔覆涂层从涂层到基体的显微硬度分布曲线. 由图可见, 熔覆涂层的显微硬度最高, 沿基体方向呈阶梯状递减, 熔覆涂层显微硬度较基体提高 3~7 倍. 熔覆涂层之所以具有较高的显微硬度, 首先是因为具有较高硬度的 TiC 陶瓷颗粒均匀而细小的分布在熔覆层中, 其次是作为熔覆层基体的镍基固溶了大量的合金元素, 起到明显的固溶强化作用. 由硬度分布曲线来看, 距表面 0~1.5 mm 范围内的熔覆涂层具有较高的硬度, 过渡区域在距涂层表面 1.8~2.0 mm 处. 从图中可以明显的看出 Y_2O_3 的加入量不同, 涂层的硬度提高的程度亦不同. Y_2O_3 含量 2% 的涂层硬度最高, 硬度值大概为基体的 4 倍左右, 也表现出优异的耐磨性能(如图 8 所示, 磨损量最小). 涂层表现出的较高硬度及优异的耐磨性能主要与其中分布均匀而致密的 TiC 有关. 结合组织分析(图 6)可以看出, 加入 Y_2O_3 后涂层的组织细化, 颗粒相含量有所增加, 添加 1% Y_2O_3 的涂层中, 颗粒相尺寸和含量明显优于没有添加 Y_2O_3 的涂层. 添加 2% Y_2O_3 的熔覆涂层的组织相比添加 1% Y_2O_3 的熔覆涂层组织更为细小, 加之原位自生颗粒 TiC 与基体界面结合更为牢固, 在摩擦磨损过程中不容易脱落, 起到良好的支撑和耐磨作用, 所以这两种涂层具有较高的硬度和耐磨性, 添加 2% Y_2O_3 熔覆涂层

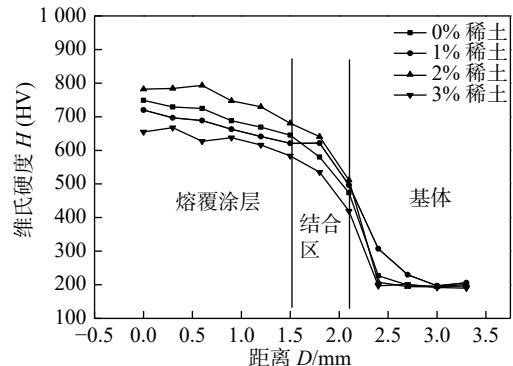


图 7 氩弧熔覆涂层的显微硬度

Fig. 7 Microhardness distribution of coatings by argon arc cladding

的耐磨性较未添加 Y_2O_3 涂层提高 0.5 倍, 较基体提高 11 倍。但当添加 3% Y_2O_3 时, 涂层的硬度值和耐磨性较未添加 Y_2O_3 的熔覆涂层有所降低, 耐磨性较未添加 Y_2O_3 的熔覆涂层降低 1.2 倍, 较基体提高 2.6 倍, 主要原因为过多的稀土会降低氩弧熔覆熔池中液态合金的流动性, 导致熔池中液体金属对流速度减慢, 而且稀土较多时 TiC 颗粒大量烧损, 颗粒相含量降低, 并且 TiC 颗粒发生团聚现象(图 6d), 导致熔覆涂层表面硬度和耐磨性较未添加稀土熔覆涂层的有所降低。

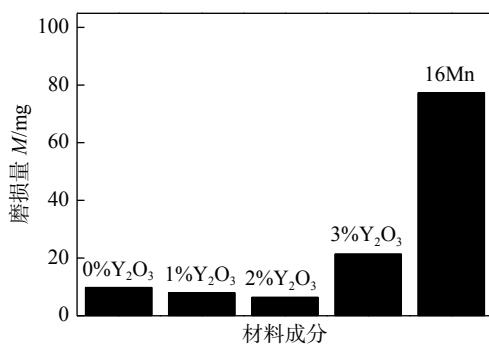


图 8 不同 Y_2O_3 含量熔覆涂层的耐磨性能

Fig. 8 Wear resistance of cladding coatings with different Y_2O_3 contents

3 结论

(1) 原位自生 TiC 增强 Ni 基涂层的微观组织由 TiC 颗粒相、Ni 基固溶体、 γ -Ni 与 Cr_{23}C_6 共晶相组成, 添加 Y_2O_3 没有改变熔覆涂层中的物相组成。

(2) 在涂层材料中添加 2% Y_2O_3 能够使涂层组织细化、TiC 颗粒分布均匀; 过量的 Y_2O_3 使 TiC 颗粒团聚。

(3) 涂层材料中添加 2% Y_2O_3 , 熔覆涂层具有较高的显微硬度, 并且耐磨性能优异。

参考文献

- [1] 员霄, 王井, 朱青海, 等. H13 钢的铁基和钴基熔覆层组织与耐磨性 [J]. 焊接学报, 2018, 39(12): 105 – 111.
Yun Xiao, Wang Jing, Zhu Qinghai, et al. Microstructure and abrasion resistance of Fe-based and Co-based coatings of AISI H13[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2018,
- [2] Pei X, Liu W, Cheng G, et al. Fabrication of in-situ synthesized ceramic reinforced Ni-based alloy composite coatings by reactive braze coating processing[J]. China Welding, 2019, 28(4): 56 – 62.
- [3] 于鹤龙, 魏敏, 张梦清, 等. 感应熔覆原位合成 TiC/Ti 复合涂层的显微组织演变规律 [J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(11): 2524 – 2532.
Yu Helong, Wei Min, Zhang Mengqing, et al. Microstructure evolution mechanism in-situ TiC/Ti composite coating by induction of cladding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(11): 2524 – 2532.
- [4] 马宁, 赵迪, 张柯柯, 等. TIG 熔覆原位自生 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层 [J]. 焊接学报, 2012, 33(3): 124 – 128.
Ma Ning, Zhao Di, Zhang Keke, et al. Microstructure and properties of in-situ synthesized TiC-TiB₂/Fe composite coatings by TIG cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(3): 124 – 128.
- [5] Zhang M, Wang X, Qu K, et al. Effect of rare earth oxide on microstructure and high temperature oxidation properties of laser cladding coatings on 5CrNiMo die steel substrate[J]. Optics and Laser Technology, 2019, 119: 387 – 395.
- [6] He L, Tan Y, Tan H, et al. Microstructure and tribological properties of WC-CeO₂/Ni-base alloy composite coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(4): 0823 – 0829.
- [7] Feng Y, Feng K, Yao C, et al. Effect of LaB₆ addition on the microstructure and properties of (Ti₃Al + TiB)/Ti composites by laser cladding[J]. Materials & Design, 2019, 181: 979 – 986.
- [8] Li M, Zhang S, Li H, et al. Effect of nano-CeO₂ on cobalt-based alloy laser coatings[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 202: 107 – 111.
- [9] Zhang S, Li M, Cho T, et al. Laser clad Ni-base alloy added nano- and micron-size CeO₂ composites[J]. Optics & Laser Technology, 2008, 40(5): 716 – 722.
- [10] 王永东, 杨在林, 胡海亭, 等. 稀土对氩弧熔覆复合涂层组织和性能的影响 [J]. 焊接学报, 2017, 38(12): 65 – 68.
Wang Yongdong, Yang Zailin, Hu Haiting, et al. Effect of rare earth on microstructure and properties of argon arc cladded composite coatings[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(12): 65 – 68.
- [11] Zhang H, Zou Y, Zou Z, et al. Effects of CeO₂ on microstructure and corrosion resistance of TiC-VC reinforced Fe-based laser cladding layers[J]. Journal of Rare Earths, 2014, 32: 1095 – 1100.

第一作者简介: 王永东, 1979 年出生, 博士, 教授; 主要从事材料表面改性及连接技术等方面研究; 发表论文 40 余篇; Email: wyd04@163.com.

(编辑: 郑红)