

TIG 熔覆原位自生 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层

马 宁^{1,2}, 赵 迪¹, 张柯柯^{1,2}, 杨 跃³, 尹丹青^{1,2}

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471023; 2. 河南省有色金属共性技术协同创新中心, 洛阳 471023;
3. 洛阳金鹭硬质合金工具有限公司, 洛阳 471003)

摘 要: 利用氩弧作为热源, 以 G302 铁基合金粉、FeTi70 粉和 B₄C 粉作为原料粉末, 在 Q235 表面原位生成 TiC-TiB₂ 增强的铁基复合涂层. 采用一系列的分析测试方法对涂层进行了表征, 结果表明, 氩弧熔覆过程冶金反应充分, 熔覆层中生成了 TiC, TiB₂ 和 M₇C₃ 等硬质增强相; 熔覆层组织呈现出由母材界面到熔覆层表面硬质相逐渐增多的梯度分布特征. 增加 FeTi70 和 B₄C 粉末比例提高了熔覆层硬度, 质量比为 G302:FeTi70:B₄C=6:3:1 时, 试样最大硬度达到 976 HV0.1, 是母材硬度的 5 倍左右. 在与 GCr15 钢对磨时, 熔覆试样磨损量仅为 Q235 钢的 1/30 左右, 熔覆层磨损表面基本无塑性变形痕迹, 涂层中坚硬的 TiC, TiB₂ 陶瓷相起到阻磨作用.

关键词: 熔覆; 碳化钛; 耐磨; 复合涂层

中图分类号: TG 455 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.2018390261

0 序 言

磨损是材料的主要失效形式之一, 提高材料的耐磨性具有十分重要的意义. 各种表面技术是提高零件耐磨性的有效手段, 受到工程技术领域的日益重视. 其中, 表面熔覆是一种应用广泛的表面技术, 该技术既可以发挥母材优良的韧性还能满足工件服役时对表面耐磨性的要求, 从而大幅延长零部件的使用寿命^[1].

颗粒增强金属基复合材料 (PMMCs) 具有优良的力学性能和耐磨性. TiC 和 TiB₂ 是应用比较广泛的颗粒增强相, 其中 TiC 具有高硬度 (3 000 HV), 高熔点 (3 065 °C) 和良好的化学稳定性, TiB₂ 的硬度可达 3 370 HV, 熔点为 2 980 °C^[2]. 然而单一的 TiB₂ 韧性很低, TiC-TiB₂ 复合陶瓷由于具有更高的硬度、良好的高温化学稳定性而得到广泛的关注.

目前, 制备 TiC-TiB₂ 复合材料可以采用多种工艺方法, 其中最主要的有粉末冶金法、过渡塑性相工艺 (TPPP) 技术、自蔓延高温合成 (SHS) 技术、放电等离子烧结 (SPS) 技术、高能球磨技术等几种方法^[3-5]. 以上各工艺分别具有不同的特点, 其中 SHS 工艺是最节能高效的, 但由于速度快而难以控制反应进程. 而 TPPP, SPS 及球磨等工艺比较稳定, 但生产周期较长^[4]. 文中采用钨极氩弧焊 (TIG) 熔覆

原位自生技术在钢铁工件表面制备 TiC-TiB₂ 复合增强铁基涂层, 该技术所需设备简单, 操作方便, 易于推广到工业生产中^[6]. 由于纯钛粉极易氧化而且价格比较贵, 试验中采用铁基合金粉 (G302), FeTi70, B₄C 为预置粉末, 利用 TIG 熔覆技术制备 TiC-TiB₂/Fe 复合涂层, 并对涂层组织性能进行了研究.

1 试验方法

试验采用 Q235 钢作为基体材料, 尺寸为 130 mm×40 mm×4 mm. 所用粉末成分如表 1 所示. 三种粉末粒度均为 300 目, 粉末配比如表 2 所示, 两种配比的试样分别标记为 S1 和 S2. 配好的合金粉末首先进行球磨 2 h 使粉末混合均匀, 然后选用胶水作为粘接剂, 将粉末调成糊状涂敷在 Q235 钢板上, 厚度控制在 0.8~1.0 mm. 将涂敷后的钢板在自然通风处放置 24 h 然后放在真空保温炉中 80 °C 保温 2 h.

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

粉末	化学成分
G302	Ni 8~10 Cr 16~19 B 1.2~2.8 Si 1.0~1.5 C <0.5 余量 Fe
FeTi70	Ti 65~75 Al ≤0.5 Si ≤0.2 C ≤0.1 N ≤0.25 余量 Fe
B ₄ C	B ₄ C ≥96 Mg ≤2.0 B ₂ O ₃ ≤0.3 其它杂质 ≤1.0

表 2 试样的粉末配比 (质量分数, %)

Table 2 Powder ratio of samples

试样编号	G302	FeTi70	B ₄ C
S1	66.7	25	8.3
S2	60	30	10

熔覆采用 TIG 焊直流正接, 焊接电流 150 A, 氩气流量为 10 L/min, 钨极直径为 2.0 mm, 焊接速度为 3 mm/min. 熔覆后试样采用 Bruker D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪进行物相分析, 利用 JSM-5610LV 扫描电镜 (SEM) 分析涂层的显微组织. 耐磨性试验采用 MM-200 型磨损试验机进行. 采用环-块滑动摩擦方式, 试验施加力为 98 N, 磨损时间为 3 h, 磨轮材料为 GCr15 钢, 转速为 200 r/min.

2 试验结果及讨论

2.1 涂层 XRD 物相分析

图 1 为预置合金粉末和熔覆涂层的 XRD 衍

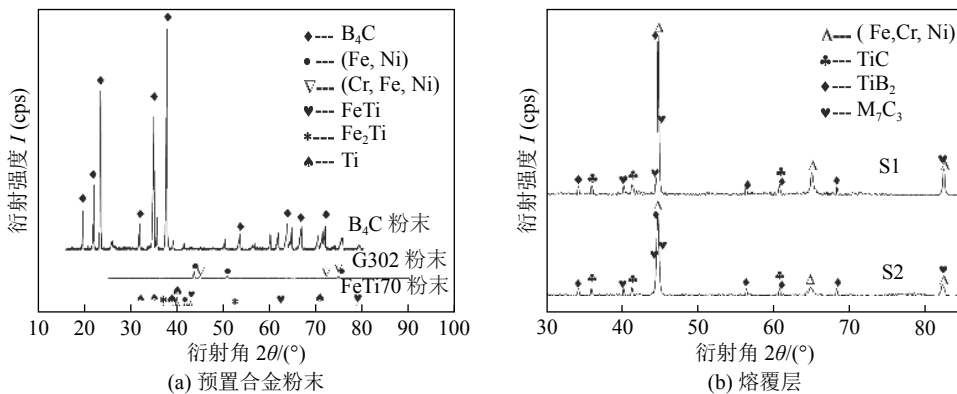


图 1 预置合金粉末与熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of alloy powders and coatings

2.2 熔覆层显微组织分析

图 2 为两组试样典型的熔覆层显微组织 SEM 形貌, 其中图 2a 为 S1 试样, 图 2b 为 S2 试样. 对比图 2a 和图 2b, 可以看出两组试样的微观组织形貌特征相似, 基本上由棱角分明的长方形块状、条状相 (图 2a 和图 2b 中的“1”处)、网状组织 (图 2a 和图 2b 中的“2”处) 以及其余基体部分组成 (图 2a 和图 2b 中的“3”处). 对图中三种特征组织进行了能谱分析 (EDS), 见表 3. 鉴于 EDS 分析对于小原子量的元素含量测试不准确的特点, C 和 B 元素的含量仅作参考. EDS 分析结果表明长方形块状和条状硬质相主要元素是 Ti 和 B, 该处 Ti 和 B 元素原子比约等于 1:2,

射图谱. 从图 1a 可以看出, 三种初始粉末的纯度都比较高, FeTi70 粉末主要含有 FeTi 金属间化合物和纯金属钛相, G302 粉末的主要含有铁, 镍, 铬等金属相, 这两种金属粉末的衍射峰比较低说明粉末晶粒细小或者含有部分非晶相. B₄C 粉末的 XRD 衍射峰规则强度很高, 说明晶体晶化程度很好, 几乎没有检测到杂质相. 从图 1b 可以看出熔覆层生成的主要物质有 (Fe, Cr, Ni) 金属基体和 TiB₂, TiC 以及其它金属碳化物 M₇C₃ 相, 原始粉末中 FeTi, Ti, B₄C 等相的衍射峰消失, 说明冶金反应进行的比较充分, 生成了预期的 TiC, TiB₂ 陶瓷硬质相. 此外, 还可以看出 S1 试样和 S2 试样中的相组成基本相同而且衍射峰比较尖锐, 说明反应产物类似而且晶化效果比较好. 两组试样的区别主要是 S1 试样熔覆层中基体相 (Fe, Cr, Ni) 相对强化相 TiC, TiB₂ 的峰高较高, 说明 S1 试样中生成的 TiC, TiB₂ 含量相对较少, 这与初始粉末配比有关, 见表 2.

结合以往文献报道^[7], 基本可以确定为该形貌的物质为 TiB₂ 相. 网状组织的 EDS 分析结果表明其主要成为为 Fe, Ti, C 和 B, 说明网状组织主要为金属碳化物, 并混杂有一定的硼化物. 其余基体部分 (图 2a 和图 2b 中的“3”处) 的 EDS 分析结果表明, 其主要成分为 Fe 元素, 其它元素一定含量 C, B 和少量的 Cr 元素, 结合组织特征基本可以确定这些区域主要为铁基体.

为了更细节地分析金属碳化物网状组织物相, 进行了 SEM 高倍观察, 如图 3 所示, 并对其中颗粒状 (图 3 中的“4”处) 和鱼骨状 (图 3 中的“5”处) 形貌进行的 EDS 分析, 见表 3. 其中棱角分明的颗粒

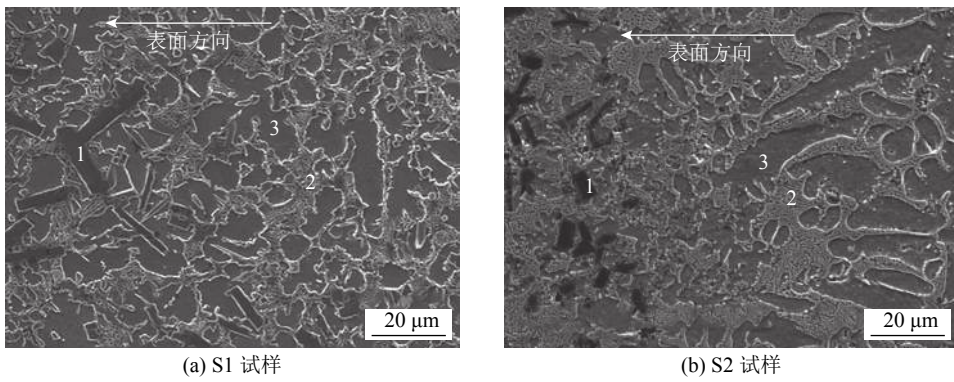


图 2 典型的熔覆层显微组织 SEM 形貌

Fig. 2 Typical microstructure SEM photos of the coatings

表 3 图 2 与图 3 中数字标记处的 EDS 分析结果 (质量分数, %)

Table 3 EDS analysis results of number mark in Fig. 2 and Fig. 3

测试点	Fe	Ti	Cr	Ni	C	B
1	2.74	55.61	2.84	1.28	8.22	29.31
2	53.80	2.72	2.04	1.28	11.78	28.38
3	63.78	0.92	1.58	1.76	10.65	21.31
4	3.25	46.48	0.59	0.73	26.58	22.37
5	38.00	0.66	1.94	0.65	28.95	29.80

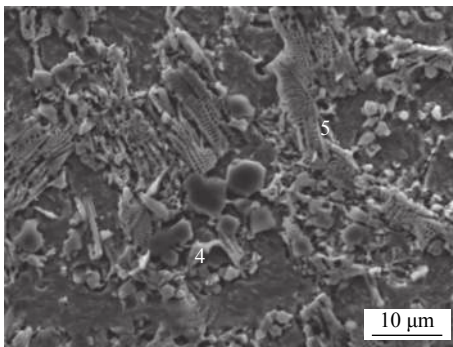
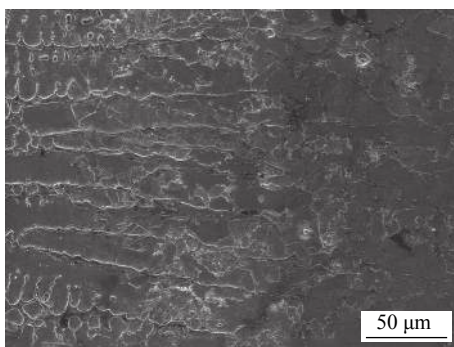
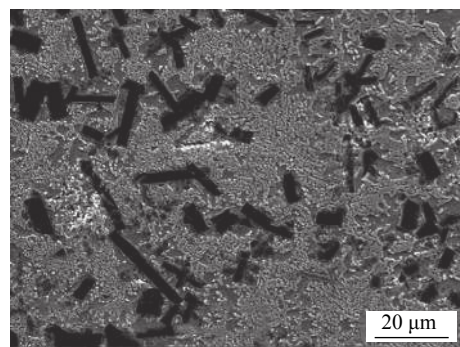


图 3 典型碳化物组织形貌

Fig. 3 Typical morphology of carbides



(a) 熔覆层与母材界面处组织



(b) 熔覆层近表面处组织

图 4 熔覆层与母材界面处和熔覆层近表面处的典型组织

Fig. 4 Typical microstructure at the interface of coating and the base and near the surface of coating

状物质主要由 Ti 和 C 元素组成, 包括一些小的颗粒元素构成也和大颗粒一致, 可以基本确定为 TiC 颗粒, 这与文献[8-9]报道的 TiC 颗粒形貌相似. 鱼骨状物质主要构成元素为 Fe, C, Cr 以及少量 B, Ni 元素, 结合 XRD 图谱和文献[9]的报道, 基本上可以确定为 M_7C_3 型碳化物, 其中 M 主要以 Fe 为主, 也存在部分 Cr 和 Ni 置换原子. 其余部分以铁元素为主, 应属于铁基体. 孟凡玲等人^[9]详细分析这种 TiC 颗粒和 M_7C_3 相联合生长的现象, 认为这样的组织有利于硬质相在基体中牢固性, 从而改善熔覆层的耐磨性.

两个试样的微观组织都具有一定梯度变化的特征, 如图 2 中所示箭头指向图片的左侧为靠近熔覆层表面方向. 可以看出, 靠近表面的位置硬质相比比例多一些, 靠近母材界面一侧的硬质相减少而铁基体比例增加, 这与堆焊过渡区被母材稀释的特征一致. 此外, 仔细观察可以看出, S2 中的硼化物尺寸略小, 硬质相比比例更多一些, 这与初始粉末配比相关 (见表 2).

图 4a 和图 4b 分别为熔覆层与母材界面处和熔覆层近表面处的组织. 界面处没有硼化物, 碳化

物也非常少,呈现亚共晶组织特征.铁晶粒依附母材边界形核并外延生长,呈现出树枝晶形态,随着铁元素的结晶,晶间溶质增多,出现铁碳共晶组织和碳化钛等碳化物晶粒.硼化钛和碳化钛是钛与硼、碳元素在熔池中反应生成,由于熔点比铁高,密度(TiB₂密度为 4.52 g/cm³,TiC 为 4.93 g/cm³)比熔池金属液体密度(以铁为主,约为 7.9 g/cm³)轻,所以在熔池中随着液体流动边结晶边上浮,在上浮过程中被快速凝固的铁晶体捕获,形成图 2 所示梯度组织.热源远离,熔池快速凝固,近表面层形成大量等轴晶和上浮长大的硼化钛晶粒,如图 4b 所示.总体上来讲,熔覆层呈现较明显梯度组织,这与试验之初预想的结果一致.梯度过渡组织可以提供梯度过渡力学性能,这在实际服役过程中可以避免组织结构突变引起的应力集中,增加零件的使用寿命.

2.3 涂层显微硬度分析

图 5 为熔覆试样从母材到涂层的显微硬度变化曲线.可以看出,氩弧熔覆试样的硬度由母材至表面呈梯度增加,这与上文中显微组织分析时发现的梯度特征表现一致.涂层的近表面硬度是基体 4~5 倍,试样 S2 表面硬度达到 976 HV0.1,比基体硬度高约 5 倍.从基体向涂层表面显微硬度值上升而略有波动,波动反应了涂层组织的不均匀性.总体硬度沿涂层内部到边缘硬度是增加的,这主要因为生成的 TiC 和 TiB₂ 颗粒密度比钢铁小,在熔池的搅拌作用下边长大边上浮,见图 2 和图 4.近表面层的 TiC, TiB₂ 颗粒和 (Fe, Cr)₇C₃ 等硬质相含量很多,硬度较高.熔覆反应过程中生成的 TiC 和 TiB₂ 以颗粒状和长条状从母材到表层呈梯度分布在涂层中^[7-8],获得了由表及里硬度缓慢过渡的优良力学性能.从图 5 中还可以看出 S2 的硬度整体比 S1 硬度高,这是因为 S2 粉末中增加了 FeTi 粉和 B₄C 粉

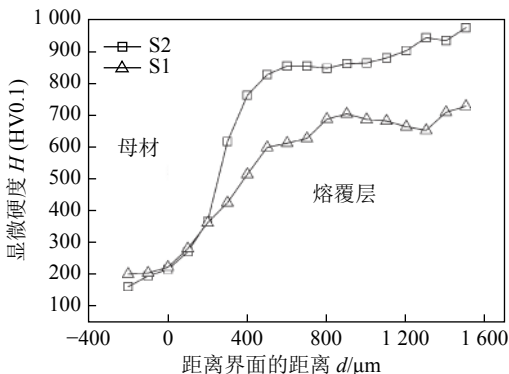


图 5 母材到涂层显微硬度的变化

Fig. 5 Microhardness variation from the base metal to the coating

末的比例,从而生成了较多的硬质相,这在前文组织分析中已经提到,所以表现出了更高的硬度.

2.4 涂层耐磨性分析

图 6 为 S2 试样涂层与母材 Q235 钢分别与 GCr15 钢对磨后的磨损失重.可以看出,涂层磨损失重约 6 mg,而基体材料 Q235 钢磨损失重达到 150 mg.这说明制备的涂层耐磨性非常优异,在磨损工况下服役可以使工件寿命延长数十倍.

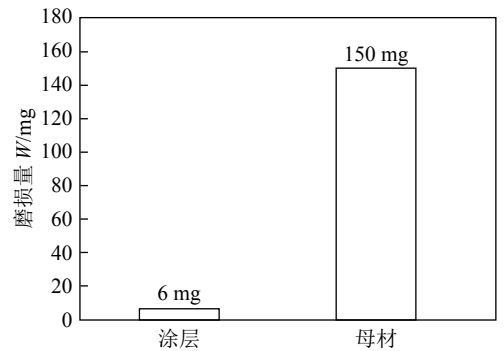


图 6 涂层与母材磨损失重对比

Fig. 6 Wear loss comparison of the coating and the base metal

图 7 为 Q235 钢与 S2 试样涂层磨损后 SEM 形貌.从图 7a 可以看出,母材 Q235 钢磨损试验后呈现出明显的犁皱形貌,说明该试样在摩擦过程中表面产生较大的塑性变形.Q235 钢属于低碳钢,硬度低,塑性比较好,而对磨环为调质态 GCr15 钢,硬度较高(约为 55HRC).对磨环表面较硬的显微凸点对 Q235 钢试样表面进行显微切削,把塑性较好的金属推向两侧形成大量的微观犁皱.在磨损过程中,GCr15 对磨环一侧上的部分较硬凸点由于反复的碾压和摩擦也会发生脱落而形成磨粒,使 Q235 钢试样产生部分磨粒磨损形貌.从图 7b 可以观察到,熔覆层磨损不明显,基本没有塑性变形痕迹,只是出现部分小犁沟.放大 SEM 形貌(图 7c)中可以看出硬质颗粒凸显,周围区域下陷.这是由于熔覆层表面层中含有大量的 TiC 和 TiB₂ 硬质颗粒以及 (Fe, Cr)₇C₃ 等硬质相,阻碍了的试样表面物质移除,使熔覆层试样磨损量大大减少^[10].但是,随着摩擦过程进行,对磨环与熔覆试样循环接触并相对运动,可使熔覆层中硬质相周围的金属基体逐渐磨损.进而表层的硬质陶瓷颗粒更多地暴露出来,当摩擦时间较长时,在较大摩擦力的作用下部分硬质颗粒失去周围金属基体的支持可能会产生剥落.这些颗粒脱落成为磨屑,加入到摩擦过程中,也会对

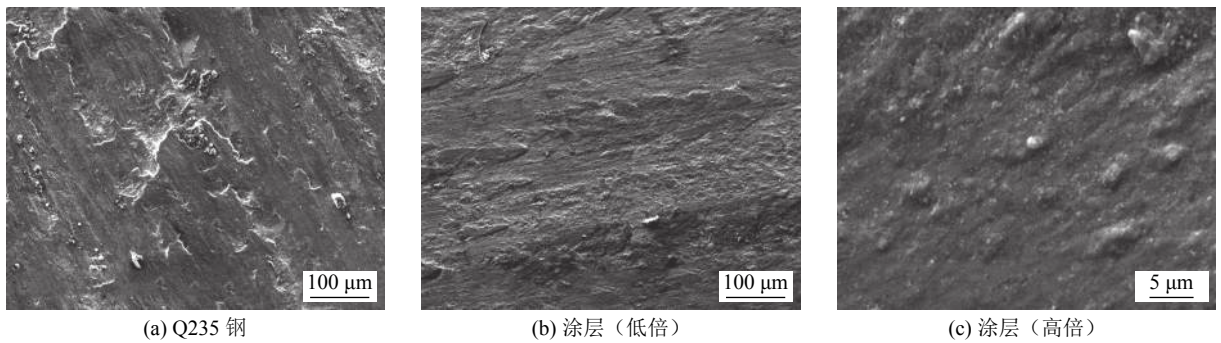


图 7 Q235 钢与涂层磨损后 SEM 形貌

Fig. 7 SEM images of worn morphology of Q235 steel and coatings

试样进行显微切削,在试样表面形成了短而浅的小犁沟。

3 结 论

(1) 氩弧熔覆过程冶金反应充分,熔覆层中生成了 TiC, TiB₂ 和 M₇C₃ 等硬质增强相;熔覆层组织呈现出由母材界面到熔覆层表面硬质相逐渐增多的梯度分布特征。

(2) 增加 FeTi70 和 B₄C 粉末比例提高了熔覆层硬度,质量比为 G302:FeTi70:B₄C=6:3:1 时,试样最大硬度达到 976 HV0.1,是母材硬度的 5 倍左右。

(3) 在与 GCr15 钢对磨时,熔覆试样磨损量仅为 Q235 钢的 1/30 左右,熔覆层磨损表面基本无塑性变形痕迹,耐磨性较好。

参考文献:

- [1] 魏建军,潘健,黄智泉,等.耐磨堆焊材料在水泥工业的应用现状及发展前景[J].中国表面工程,2009,22(5):7-12.
Wei Jianjun, Pan Jian, Huang Zhiqian, *et al.* The applying actuality and developing foreground of hardfacing materials in cement Industry[J]. China Surface Engineering, 2009, 22(5): 7-12.
- [2] 罗志海,杨润泽,潘传增. TiC-TiB₂ 复合陶瓷制备及性能研究[J].陶瓷学报,2011,32(3):353-357.
Luo Zhihai, Yang Runze, Pan Chuanzeng. Preparation and properties of TiC-TiB₂ composite ceramic[J]. Journal of Ceramics, 2011, 32(3): 353-357.
- [3] 曲振生,赵忠民,张龙,等. TiC-TiB₂ 复合陶瓷制备的研究进展[J].材料导报,2009,23(17):46-51.
Qu Zhensheng, Zhao Zhongmin, Zhang Long, *et al.* Progress in research on preparation of TiC-TiB₂ composite ceramics[J]. Materials Review, 2009, 23(17): 46-51.
- [4] 王振廷,付长琛,梁刚,等.氩弧熔覆原位合成 TiC-TiB₂ 复合抗氧化涂层[J].焊接学报,2016,37(2):103-107.

Wang Zhenting, Fu Changjing, Liang Gang, *et al.* In-situ synthesis of TiC-TiB₂ anti-oxidation composite layer by argon arc cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(2): 103-107.

- [5] Yang Y F, Wang H Y, Liang Y H, *et al.* Fabrication of steel matrix composites locally reinforced with different ratios of TiC/TiB₂ particulates using SHS reactions of Ni-Ti-B₄C and Ni-Ti-B₄C-C systems during casting[J]. Materials Science & Engineering A, 2007, 445-446(6): 398-404.
- [6] 李玉龙,禹业晓. TIG 堆焊技术研究进展[J].电焊机,2012,42(12):70-76.
Li Yulong, Yu Yexiao. Research and development of TIG deposition technology[J]. Electric Welding Machine, 2012, 42(12): 70-76.
- [7] 王新洪,邹增大,曲仕尧.激光原位合成 TiB₂-TiC 颗粒增强铁基涂层[J].焊接学报,2012,33(8):25-28.
Wang Xinhong, Zou Zengda, Qu Shiyao. Laser cladding of in-situ TiB₂-TiC particles reinforced Fe-based coatings[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(8): 25-28.
- [8] 王永东,刘兴,郑光海,等.氩弧熔覆原位自生 TiC-TiB 增强铁基复合涂层组织与性能[J].焊接学报,2015,36(8):67-70.
Wang Yongdong, Liu Xing, Zheng Guanghai, *et al.* Microstructure and properties of in-situ synthesized TiC-TiB reinforced Fe based composite coating by argon arc cladding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(8): 67-70.
- [9] 孟凡玲,张桂清,苏允海. Fe-Cr-Ti-C 系药芯焊丝熔覆层中硬质相生长模式[J].焊接学报,2015,36(3):93-96.
Meng Fanling, Zhang Guiqing, Su Yunhai. Growth model of hard phase in layer surfaced with Fe-Cr-Ti-C flux cored wire[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2015, 36(3): 93-96.
- [10] 丁天,孟君晟,乔盛楠,等. 35CrMnSi 表面氩弧熔覆原位自生 TiC 复合涂层的组织及耐磨性[J].表面技术,2014,43(5):95-99.
Ding Tian, Meng Junsheng, Qiao Shengnan, *et al.* Microstructure and wear resistance of TiC composite coating in situ synthesized on 35CrMnSi steel by argon arc cladding[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 95-99.

作者简介:马宁,男,1984年出生,博士,讲师。主要从事先进材料焊接与表面加工技术研究。发表论文12篇。Email:lsxzmn@163.com

Key words: basic ant colony algorithm; Adadelta algorithm; pheromone; improvement ant colony algorithm; local optimal

Stability of laser-MIG hybrid welding process with filling wire for aluminum alloy CHANG Yunfeng, LEI Zhen, WANG Xuyou, YANG Haifeng (Harbin Welding Institute Limited Company, Harbin 150080, China). pp 119-123

Abstract: Weld appearance, the stabilities of penetration depth, reinforcement as well as porosity, laser keyhole characteristic and plasma characteristic were studied by using a new laser-MIG hybrid welding process with filling wire of aluminum alloy. The results were also compared with those by conventional laser-MIG hybrid welding process. It is found that with the suitable process parameters, this new welding process for aluminum alloy was stable. The extra wire deposited continuously and the keyhole had obvious periodic variations, including formation, growth and annihilation. The final weld bead had fine appearance. Compared to conventional laser-MIG hybrid welding process, during this new welding process the stabilities of penetration depth and reinforcement were similar, while the keyhole opening area had differences of 15.34%, the total area of plasma and arc had differences of 1.95%.

Key words: aluminum alloy; hybrid welding with filling wire; laser keyhole; welding stability

Microstructure and properties of in situ synthesized TiC-TiB₂/Fe composite coatings by TIG cladding MA Ning^{1,2}, ZHAO Di¹, ZHANG Keke^{1,2}, YANG Yue³, YIN

Danqing^{1,2} (1. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 2. Henan Synergistic Innovation Center of Nonferrous Metal Generic Technology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China; 3. Luoyang Golden Egert Geotools Co., Ltd, Luoyang 471003, China). pp 124-128

Abstract: In this paper, in situ generated TiC-TiB₂ reinforced Fe based composite coatings were prepared on the surface of Q235 steel using tungsten inert gas (TIG) cladding from G302 alloy powder, FeTi70 powder and B₄C powder. The coatings were characterized by a series of testing methods. The results showed that the metallurgical reaction fully finished during the TIG cladding. The TiC, TiB₂ and M₇C₃ reinforced phase generated in cladding layer. The microstructure presented gradient distribution characteristics with the hard phases increasing gradually from the interface between the parent metal and the cladding layer to the surface of cladding layer. The hardness of cladding layer increased with increasing the proportion of FeTi70 and B₄C powders. When the mass ratio of G302: FeTi70: B₄C =6:3:1, the maximum hardness of sample was 976 HV0.1, which was about 5 times of the parent metal hardness. The coatings showed great wear resistance when sliding with the GCr15 steel. The wear loss of the coatings was about 1/30 of the Q235 steel, and no plastic deformation traces were found on the wear surface of coatings. The hard ceramics phases in the coating, such as TiC and TiB₂, played a wear resistance role.

Key words: cladding; TiC; wear resistance; composite coatings