

粉芯丝材 TIG 堆焊原位合成 TiC-TiB₂ 铁基涂层的微观组织研究

刘梦茹¹, 程汉池¹, 李 岚², 潘威旭¹, 艾春光¹

(1. 佳木斯大学 材料学院, 黑龙江 佳木斯 154007; 2. 佳木斯大学 理学院, 黑龙江 佳木斯 154007)

摘 要:采用 TIG 弧熔化粉芯丝材堆焊原位合成技术,在 20 钢基体表面制备出 TiC-TiB₂ 铁基复合涂层。利用扫描电镜、X 射线衍射仪研究堆焊层显微组织,并分析堆焊涂层中 TiC、TiB₂ 颗粒形成机制。结果表明:堆焊层组织致密无裂纹、气孔等缺陷,与基体呈冶金结合;堆焊层中 TiC 颗粒、TiB₂ 颗粒及 TiB₂ 包覆 TiC 的复合颗粒弥散分布在 Fe 基体上,且从堆焊层结合处至表层,呈现颗粒尺寸由小变大,颗粒浓度增大的特征。TiC、TiB₂ 颗粒及 TiB₂ 包覆 TiC 的复合颗粒形成机制为液态扩散形核、液固扩散形核并长大。

关键词:TIG/粉芯丝材;原位合成;TiC-TiB₂;显微组织

DOI: 10.14158/j.cnki.1001-3814.2015.02.044

中图分类号:TG174

文献标识码:A

文章编号:1001-3814(2015)02-00154-04

Study on Microstructure of In-situ Synthesized TiC-TiB₂/Fe Matrix Coating by TIG Arc/ cored-wires Weld Overlaying

LIU Mengru¹, CHENG Hanchi¹, LI Lan², PAN Weixu¹, AI Chunguang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China; 2. College of Nature Science, Jiamusi University, Jiamusi 154007, China)

Abstract: TiC-TiB₂/Fe matrix composite coating was in-situ synthesized on the surface of 20 steel substrate by TIG/cored-wire weld overlaying. The microstructure of weld overlay coating and formation mechanism of TiB₂, TiC and composite particulate of TiB₂ cladding TiC in weld overlay coating were investigated using SEM and XRD. The results show that the weld overlay coating presents a dense microstructure with defect-free of pore and crack, and better metallurgical bond with the substrate; TiC, TiB₂ and composite particulate distribute dispersively in Fe matrix of the weld overlay coatings, and froms weld interface to coating surface, the coating is featured with particle size growing bigger and the particle concentration increasing. The formation mechanism of nucleation and growth of TiC, TiB₂ and composite particulate is proposed via liquid diffusion and liquid-solid diffusion.

Key words: TIG/cored-wire; in-situ synthesis; TiC-TiB₂; microstructure

TIG 堆焊设备价格低廉,工艺参数少,易于操作,特别是工艺是在惰性气氛下实施,堆焊层质量高,备受业界关注^[1-4]。TIG 堆焊填充材料有合金粉末和丝材两类,目前研究和应用较广泛的是 TIG 预置合金粉末堆焊和 TIG 金属实心丝材堆焊^[5-7]。预置合

金粉末堆焊需要用粘结剂(如 PVA、水玻璃)将合金粉预置于基材上,无疑引入了外来成分,同时电弧吹力会影响涂层表面形貌质量;金属实心丝中含贵重金属如 Ni、W、Mo,且制备较困难,价格高昂,推广应用有难度。而粉芯丝材是将金属外皮包裹粉末形成的管状材料,填充粉末组分和填充率均可调整,其堆焊层可满足不同的应用需求,在 CO₂ 气体保护焊以及埋弧堆焊中得到了广泛应用,文献[8]也报道了金属粉芯丝材 TIG 堆焊成功应用于不同钢基材的模具表面改性。但目前还未有采用粉芯丝材 TIG 堆焊原位合成陶瓷强化铁基涂层的报道。

采用 TIG 弧熔化包含陶瓷强化相前驱物粉末的粉芯丝材堆焊制备金属基陶瓷复合涂层的优势在于:(1)通过调整填充粉末组分和填充率,可控制陶

收稿日期:2014-04-25

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51141009);黑龙江省自然科学基金资助项目(E201011);国家级大学生创新训练项目(201310222061);佳木斯大学校级重点资助项目(Lz2010-008)

作者简介:刘梦茹(1980-),女,山西人,硕士研究生;电话:15945889149; E-mail:liumengru1217@163.com;

通讯作者:程汉池(1968-),男,湖北武汉人,副教授,博士,硕士研究生导师,主要研究方向为表面工程;电话:0454-8618691;

E-mail:chcjmsu@163.com

瓷强化相的含量及基体相合金含量;(2)陶瓷颗粒强化相是在熔池中原位合成,克服外加式陶瓷颗粒增强金属基复合材料中强化相与基体相相容性不良以及界面污染的问题,避免熔敷层在摩擦过程中产生裂纹、脱落等缺陷^[9-10]。结合 TIG 堆焊快速凝固细化结晶组织的特性,TIG/粉芯丝材堆焊原位合成陶瓷强化金属基涂层工艺通过合理选择反应元素的种类、成分、数量,可有效地控制原位生成增强相的种类、大小、分布和数量,工艺简单、成本较低,是解决金属基复合材料界面问题的有效方法,可获得高耐磨的陶瓷金属基复合涂层。

本文采用 TIG 弧熔化包含 TiB_2 、 TiC 先驱物粉末和一定量 Ni、Cr 金属粉的粉芯丝材,堆焊 TiB_2 - TiC 铁基复合涂层,研究堆焊层微观组织及 TiB_2 、 TiC 颗粒形成机制。

1 实验材料及方法

1.1 粉芯丝材的制备

粉芯丝材填充粉有钛铁粉(200目~150目,4wt%Ti)、硼铁粉(200目~150目,17wt%B)、海绵钛粉(300目~200目,99wt%Ti),及铬粉(200目~150目,99wt%Cr)、镍粉(200目~150目,99wt%Ni);碳化硼粉(150目~100目,98wt% B_4C)。按表1所示生成 TiB_2 量配制粉末组分,为调节堆焊层中铁基性能各加入3wt%的Cr、Ni粉,配制的粉末混合后经球磨混匀备用。

表1 粉芯丝材中填充粉配比(质量分数,%)
Tab.1 Chemical component of powders in cored-wires(wt%)

FeTi	Ti	B_4C	FeB
42.4	25.8	15.8	10.0

粉芯丝材外皮带材选用低碳钢带,规格为宽14mm、厚0.4mm,成分见表2。粉芯丝材轧制在北京工业大学材料学院焊接研究所完成,填充率30%,直径2.8mm。

表2 钢带的化学成分(质量分数,%)
Tab.2 Chemical composition of steel strip (wt%)

C	Si	Mn	S	P
≤0.07	≤1.0	≤2.0	≤0.03	≤0.035

1.2 TIG 堆焊及堆焊层检测

采用松下交直流氩弧焊机 YC-300WP 在 20 钢基体表面手工堆焊涂层,粉芯丝材的堆焊工艺参数

为:电流 110 A,氩气流量 7 mL/min;运条速率 110 mm/min,丝材与焊炬、20 钢基材夹角分别为 90° 、 30° ,工艺简图如图 1 所示。堆焊层厚 2 mm,堆焊层断面形貌见图 2。涂层与基体呈冶金结合,涂层组织中无气孔、裂纹等缺陷。

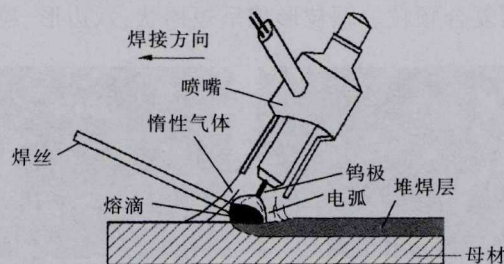


图1 粉芯丝材 TIG 堆焊工艺简图
Fig.1 Schematic representation of the TIG/cored-wire weld overlaying

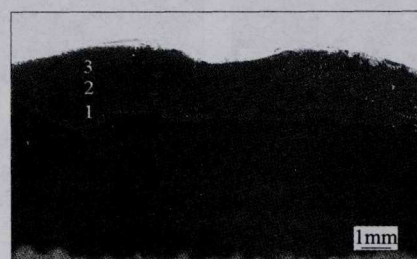


图2 TIG 堆焊层断面形貌
Fig.2 Cross-sections macroscopical morphology of the TIG weld overlay coating

用带 FALCON60S 能谱分析仪 (EDAX) 的 JSM-6360LV 扫描电镜 (SEM) 观察涂层截面组织 (如图 2 所示堆焊层中三个区域), 结合 Image 软件分析堆焊层中硬质相颗粒含量。用旋转阳极 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层物相。

2 结果及讨论

2.1 堆焊层微观组织特征

图 3 是试样堆焊涂层的 X 射线衍射图谱。表明

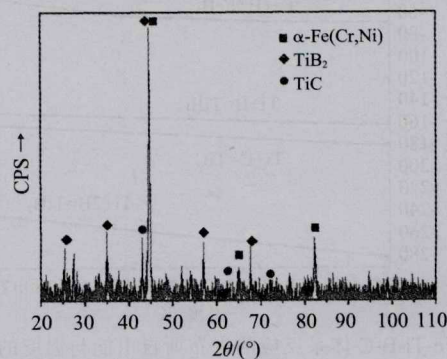


图3 堆焊层 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectrum of weld overlay coating

堆焊层物相为 TiC 、 TiB_2 和 $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr}, \text{Ni})$ 相, 没有 B_4C 相, 说明 B_4C 中 B、C 元素已完全参与了合成反应。

图 4 是对应图 2 试样堆焊涂层扫描图像。可以看出, Fe 基体上弥散分布着大量的黑色颗粒, 高倍形貌显示部分颗粒内部还包裹浅色的小颗粒, 是包覆型复合颗粒。颗粒形貌呈短棒状、六边形、粒状以

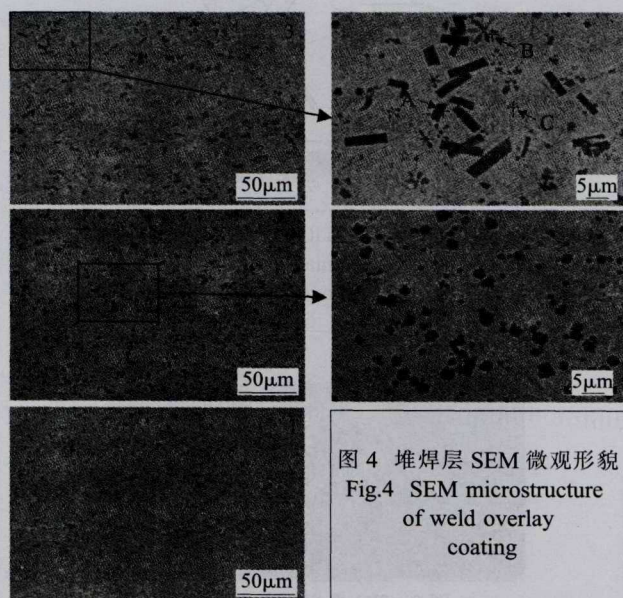


图 4 堆焊层 SEM 微观形貌
Fig.4 SEM microstructure of weld overlay coating

及花瓣状, 颗粒尺寸小于 $10\ \mu\text{m}$ 。

图 5 是图 4(a) 组织的能谱分析。A 点短棒状的含硼量大于含碳量, 而 B 点含碳量远大于含硼量, 说明基体中弥散分布的深色短棒状为 TiB_2 而花瓣状为 TiC 。实验结果与文献[11]报导的一致。从图中还可看出, 涂层由结合处至表层, 颗粒尺寸呈现由小变大, 颗粒浓度也呈增大的特征。用 Image 软件分析堆焊层中所示区域硬质相颗粒浓度, 硬质相含量分别为 43%、38% 和 27%。颗粒浓度与尺寸分布特征与堆焊工艺、颗粒材料性质有关。 TiC 、 TiB_2 的密度远小于铁基溶液密度, 在电弧吹力的搅拌下更容易上浮, 同时, 由于熔池表层区域温度高, TiB_2 容易长大成短棒状而 TiC 更容易形成花瓣状; 熔池的快速冷却以及温度分布造成堆焊层中颗粒大小和浓度分布从结合处到顶部逐渐增大。

2.2 TiB_2 、 TiC 颗粒形成机制

Fe、Ti、B、C 体系在堆焊熔池中可能反应生成 TiC 、 TiB_2 、 TiB 和 FeB , 其反应的标准吉布斯自由能 $\Delta G^{[12-13]}$ 如图 6 所示。这四个反应都是放热反应, 吉布斯自由能 ΔG 都为负值, 说明这四个反应在热力学上是可行的, 且 ΔG 越低越优先反应, 反应产物越稳

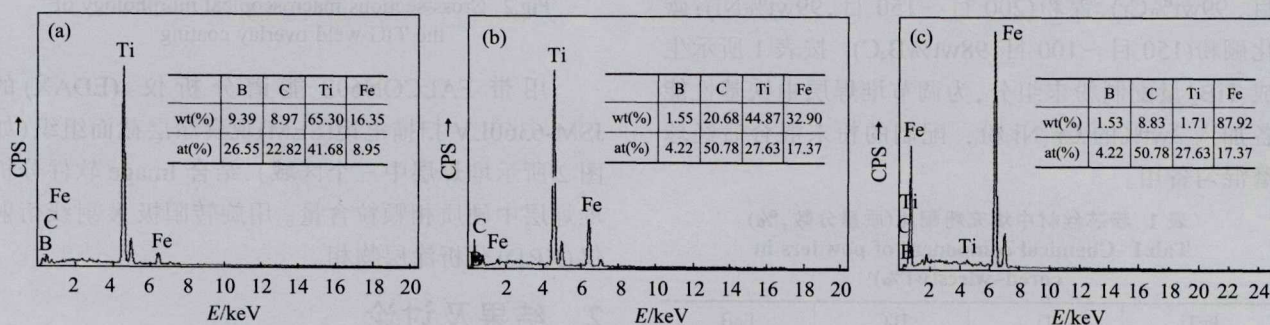


图 5 堆焊层 EDS 分析结果
Fig.5 EDS result of weld overlay coating

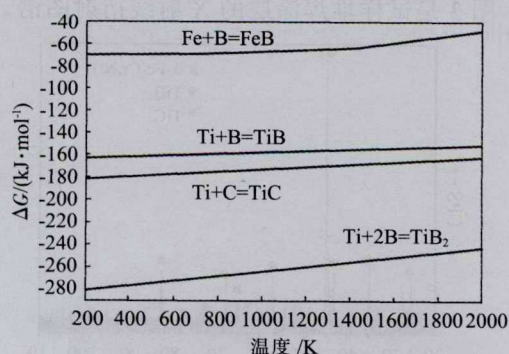


图 6 Fe-Ti-B-C 体系反应的吉布斯自由能与温度的关系
Fig.6 Relation between Gibbs free energy and temperature of Fe-Ti-B-C system reaction

定。熔池中反应产物的形成趋势按 TiB_2 、 TiC 、 TiB 、 FeB 顺序下降。

在实验中 B 元素以硼铁和碳化硼两种形式加入, Ti 元素以海绵钛和钛铁两种形式加入, FeB 、 B_4C 、海绵钛和钛铁的熔点分别为 1652、2450、1720 和 1690 $^{\circ}\text{C}$, 碳化硼熔点远高于硼铁、海绵钛和钛铁。被过渡到熔池中的硼铁、海绵钛、钛铁呈液态, 碳化硼颗粒可能以三种形态存在: 全部熔化、表层熔化或颗粒整体保持高温固态。于是熔池中 B、C 以游离态和化合态两种形式存在, 导致 TiB_2 、 TiC 以两种晶核形成方式长大。一是游离态的 B、C 与游离态的 Ti

经液态扩散,直接反应形成 TiB_2 、 TiC 晶核并长大;二是游离态的Ti被高温固态的 B_4C 吸附,并形成液固扩散。由于 B_4C 中B原子浓度高于C,生成 TiB_2 的吉布斯自由能低于 TiC ,所以吸附于 B_4C 表面的Ti与其中B的反应满足热力学与动力学条件而形成 TiB_2 。形成的 TiB_2 阻碍了C向外部扩散而向颗粒内部偏聚; B_4C 颗粒中由于硼的消耗产生大量空位,利于Ti的扩散,继而与心部的C生成 TiC ,最终形成 TiB_2 包覆 TiC 的复合颗粒。在图4高倍扫描条件下可以看出这种典型的 TiB_2 、 TiC 复合颗粒形貌,棒状和颗粒状 TiB_2 心部可见花瓣状的 TiC 存在,反应机理如图7所示。

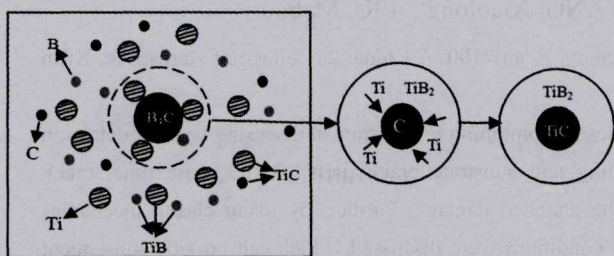


图7 TiB_2 - TiC 形成机理示意图

Fig.7 Schematic drawing of TiB_2 - TiC formation mechanism

3 结论

(1) TIG弧熔化低碳钢带包含 TiC 、 TiB_2 前驱物粉末的粉芯丝材堆焊层中, TiB_2 、 TiC 颗粒及 TiB_2 包覆 TiC 的复合颗粒弥散分布于铁基体上,涂层与基体呈冶金结合,无裂纹、气孔等缺陷。

(2) TiC 、 TiB_2 颗粒从堆焊层结合处至表层,颗粒尺寸呈现由小变大,颗粒浓度也呈增大的特征。

(3) TiB_2 、 TiC 颗粒及 TiB_2 包覆 TiC 的复合颗粒的形成机制是通过液态扩散、固液扩散方式反应形核并长大。

参考文献:

[1] Wang Zhenting, Zhou Xiaohui, Zhao Guogang. Microstructure

and formation mechanism of in-situ TiC - TiB_2 /Fe composite coating [J]. Transactions Nonferrous Metals Society China, 2008(18):831-835.

[2] Mridha S, Ong H S, Poh L S, et al. Intermetallic coatings produced by TIG surface melting [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 113(1/2/3):516-520.

[3] Mordyuk B N, Silberschmidt V V. Ti particle-reinforced surface layers in Al: Effect of particle size on microstructure, hardness and wear [J]. Materials Characterization, 2010 (61): 1126-1134.

[4] Cheng H C, Li Z X, Shi Y W. Effects of TIG surface treating on microstructural characteristics and mechanical properties of Al_2O_3 - TiB_2 coating by APS [J]. Materials science and technology, 2011, 27(1):194-199.

[5] Patricio F, Mendez, Naim Barnes. Welding processes for wear resistant overlays [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2013, 29(7):14-23.

[6] Celik O N, Ulutan M, Gasan H. Effects of graphite content on the microstructure and wear properties of an AISI 8620 steel surface modified by tungsten inert gas [J]. Surface and Coatings Technology, 2011(206):1423-1429.

[7] Soner Buytoz, Mustafa Ulutan, Yildirim M M. Dry sliding wear behavior of TIG welding clad WC composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2005, 252(5): 1313-1323.

[8] 魏琪, 栗卓新. 马氏体时效钢金属粉芯焊丝 TIG 堆焊模具制造技术研究 [J]. 模具工业, 2003(3):51-54.

[9] Buytoz S, Ulutan M, Yildirim M M. Dry sliding wear behavior of TIG welding clad WC composite coatings [J]. Applied Surface Science, 2005 (252): 1313-1323.

[10] Dashuang Liu, Renpei Liu. Microstructure and wear properties of Fe-15Cr-2.5Ti-2C-xB wt.% hardfacing alloys [J]. Applied Surface Science 271, 2013:253-259.

[11] 王振廷, 周晓辉. 氩弧熔敷原位自生 TiC - TiB_2 /Fe 复合涂层组织与磨损性能的研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(4): 155-158.

[12] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.

[13] He Lijian, Zhang Xiaonong, Tong Chengda. Surface modification of pure titanium treated with B_4C at high temperature [J]. Surface & Coatings Technology, 2006(200):3016-3020.

(上接第 153 页)

[8] 王海斗, 徐滨士, 刘家浚, 等. 金属钎层表面渗硫的表征与减摩耐磨性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2005, 34(10): 1513-1516.

[9] Kubart T, Polcar T, Kopecky L, et al. Temperature dependence of tribological properties of MoS₂ and MoSe₂ coatings [J]. Surface

and Coatings Technology, 2005, 193:230-233.

[10] Rapoport L, Moshkovich A, Perfilyev V, et al. Friction and wear of MoS₂ films on laser textured steel surfaces [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202:3332-3340.

[11] Li J L, Xiong D S, Zhang Y K, et al. Friction and wear properties of MoS₂-overcoated laser surface-textured silver-containing nickel-based alloy [J]. Tribology Letters, 2011, 43:221-228.