# 氩弧熔敷原位自生(Ti,Nb)C 增强镍基复合涂层工艺研究

郭天师 沈阳职业技术学 DOI:10.32629/er.v2i1.1618

[摘 要] 本文以 Ni60A、Ti、C 和 Nb 粉末为原料,利用氫弧熔覆技术在 16Mn 钢基体表面原位合成 TiC 和(Ti,Nb)C 增强 Ni 基复合涂层。试验采用不同的电流、预敷粉末配比(含 Nb 不同的混合粉末)进行试验。使用金相显微镜、扫描电镜和 X 射线 衍射仪等分析检测方法,对表面层的宏观形貌、相组成、微观组织进行观察及分析,并测试不同成分复合涂层的显微硬度及摩擦磨损性能。结果表明:最佳熔覆工艺参数为:粉末涂层厚度为 0.5-1.0mm,熔覆工艺电流为 130A;熔敷层与基体呈冶金结合,无裂纹、气孔等缺陷,TiC 和(Ti,Nb)C 颗粒弥散分布于熔敷层中;复合涂层的显微硬度最高达到 900HV,相对耐磨性较基体提高 9 倍

[关键词] 氩弧熔覆; 原位自生; 复合涂层; 耐磨性; 显微硬度

#### 引言

随着科学技术的发展,人们对材料性能的要求越来越高,迫切需要具有耐高温、耐腐蚀、耐磨、抗疲劳以及耐冲刷的高性能材料。单纯的金属材料虽然具有很好的强度、韧性、延展性和导电性,但耐腐蚀及耐磨损性能较差,已经不能满足要求。为了克服这些不足。人们想到了采用表面防护措施延缓和控制表面的破坏。

材料表面改性技术在近年来得到迅速发展,尤其是在廉价材料表面熔覆一层耐磨和耐蚀涂层的研究,更具有重要的现实意义。在众多的金属材料表面改性处理技术中,熔覆处理技术具有熔覆层厚、熔覆层质量高、熔覆层成分可调控等优点,在很大程度上适合于处理耐磨性要求较高的工作表面。在航天,国防,化工,机械,电力,电子等工业中得到了广泛应用发展。颗粒增强金属基复合材料是一种重要的方法,得到的材料具有高的比强度、比刚度,优良的高温力学性能和耐磨性以及低的热膨胀系数,是倍受关注的新型材料[1-4]。

金属基复合材料既有金属材料本身良好强韧性,又具有陶瓷材料的高强度,高耐磨性,因此成为最具有前途的耐磨材料。通常金属基复合材料中陶瓷颗粒的加入方式主要有外加法和反应两种,前者是在熔敷粉末中直接加入陶瓷;后者又称为原位生成法。由于外加陶瓷相与基体金属的热物性相差很大、结合性差,往往成为裂纹源,在陶瓷与基体间存在附着物和反应物,使界面强度降低。通过在熔敷粉末中原位生成陶瓷颗粒的元素,这些元素能在熔敷涂层中反应生成细小稳定的陶瓷增强相,新生成相晶体完整性好热力学稳定、尺寸细小、分布均匀、表面无污染,与基体结合良好的特点,有利于获得性能良好的熔敷层,因此,这种方法日益受到重视[5-8]。

利用氩弧熔敷技术制备原位自生TiC颗粒增强金属基复合涂层,电弧热源用于熔敷的研究尚少,这类热源的能流密度虽远不如激光束高,但其热量足以使各类材料熔化,应用灵活,是实现熔敷的一种有效的热源。近年来,随着氩弧焊接工艺的研究开发,给电弧热源应用于熔敷带来了新的生机。氩弧

的特点是热量集中.能量密度介于自由电弧和压缩电弧之间, 工件被氨气包围,加热、冷却过程中无氧化、烧损现象,适用 于各种材料。一般实行手工操作,灵活性高。因此,对一些难 以实现激光熔敷的大件(如高压阀阀座)、基体形状复杂件、 野外作业的现场熔敷等,可望采用氩弧热源进行熔敷<sup>[9-11]</sup>。

# 1 试验材料、方法及设备

选用正火态 16Mn 钢作为基体材料, 试样尺寸为 50mm× 10mm×10mm, 在预置涂层前, 基体表面用角磨机和砂纸打磨, 用无水酒精及丙酮清洗去锈除油, 封装待用。熔敷材料: Ni 60A 自熔合金粉、钛粉、石墨粉和铌粉。将用 AB265 型电子天平称量好的 Nb、Ti、Ni 60A、C 粉末混合, 配制成含铌量分别为 3%、6%、9%三种不同成分(质量分数)的配比, 放在容器中混合并充分研磨、搅拌均匀。用胶水作为粘结剂将上述混合粉末调成糊状, 涂覆于 16Mn 钢试样整个宽度表面, 涂层厚度为 0.5mm-1mm, 放置于空气中自然干燥 24h, 随后在箱式烘干炉中烘干 2h, 烘干温度为 150 摄氏度, 随炉冷却至室温。

随后用焊接机氩弧熔覆,工艺参数为:电流分别为110A、120A、130A、140A; 气体流量12L/min; 焊速8mm/s; 电压12V; 熔敷后降至室温,即可得到涂层试样。首先确定最佳工艺电流,使获得的涂层表面硬度在本实验条件下最大。然后在最佳工艺电流下研究涂层中含Nb量变化对涂层的各种性能的影响。

利用 DAX—rB 型 X 射线衍射仪和 0XF0RD 能谱进行物相分析;采用 Nephot 型光学金相显微镜和 MX2600FE 型扫描电子显微镜分析氩弧熔敷层的微观组织。用 MHV2000 型显微硬度计测量氩弧熔敷试样沿熔敷层层深方向的硬度分布(载荷1.96N, 保载时间 10s)。在 MMS — 2A 摩擦磨损试验机上进行涂层的摩擦磨损性能试验,其中,磨损试验力为 200N,下试样转速为 200r / min,时间为 240min,利用 FC204 型电子天平对磨损试样前后的重量进行测定(其精度为 0.1mg),并计算磨损失重,本试验每个配方均取 3 个样品,计算其平均值。

## 2 试验的最佳工艺研究结果

当熔覆电流变化时,熔覆涂层硬度呈现先增大后减小的趋势,如图 1 所示。这是由于:焊接电流过低使得熔敷层很薄或没有很好熔化,有明显的未熔透的现象,表面硬度的均匀性较差,熔敷层的显微硬度不高。随着熔覆电流的增大,热输入量增加,使熔敷层反应完全,晶粒长大的时间短,熔敷层的组织细小而致密,熔敷层的硬度增高。当电流采用 140A时,使得基体熔化量明显增多,基体的稀释太大,造成熔敷层的显微硬度降低。

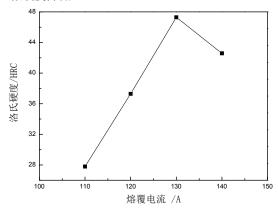


图 1 涂层中含铌量的对涂层表面硬度的影响 Fig. 1 Deposition current on the surface hardness of coating

#### 3 试验结果与分析

#### 3.1 复合涂层与基体结合界面组织特征

不同成分的熔覆层与基体结合的扫描电镜照片如图 2 所示。从图中可以看出,涂层内未见裂纹、气孔、夹渣、未熔合等明显缺陷。熔覆层与基体表面形成的熔合区晶粒以半熔化的基体晶粒为核向熔覆层生长,形成与熔合线垂直并指向熔覆层的柱状晶粒。在结合界面处有一条白色亮带,是因为熔覆涂层底部温度梯度很高、而成分过冷度又小,生长速度很小(接近于零)而使得凝固界面以平界面生长的结果。熔覆层以外沿的生长方式从基体长出,熔覆层与基体呈完好的冶金结合。

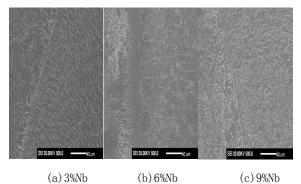


图 2 弧熔覆复合涂层与基体结合区显微组织 SEM 照片 Fig. 2 SEM image showing the bonding of the induction clad composite coating to the substrate 3.2 复合涂层组织形貌与能谱分析

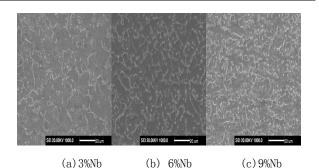


图 3 不同成分的组织形貌(低倍)

Fig. 3 Morphology of different components (Low magnification)

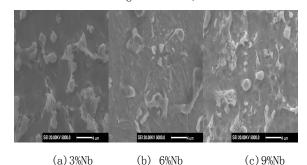


图 4 不同成分的组织形貌(高倍)

Fig. 4 Morphology of different components (High magnification)

图 3、4 为不同成分涂层的低、高倍组织形貌。从图中可以看出:熔覆层组织形貌由黑色基体、枝晶间长条状和白色颗粒组成。随 Nb 含量增加,涂层中颗粒相所占比例减少。长条状相明显增多且细化。这是由于 Nb 含量较少时,涂层中Ti 相对增多,生成的 TiC 增多;当含 Nb 量增加时生成的 TiC 相对减少, Nb 起到细化晶粒作用,使长条状细化。

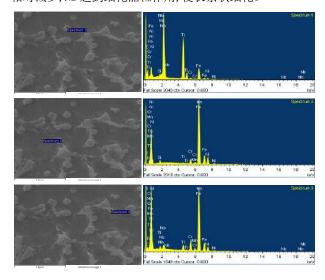


图 5 不同颗粒相的能谱分析 Fig. 5 The spectrum of different particles 图 5 为含 Nb 量为 3%的氩弧熔敷层组织的能谱图示, 从图

中可以看出, 白色颗粒相主要成分为 Nb、Ti、Cr、Ni 和 Fe。 黑色基体为 Ni、Cr、Mn、Fe、Ti、Si 和 C; 枝晶间的长条相 成分主要为 Ni、Cr、Mn、Fe、Ti 和 Nb。从各相的成分分析可 以看出, 几种相都含有大量的 Fe, 主要原因为由于熔覆时温度 较高, 基体中的 Fe 扩散到涂层中所致。涂层组织中含有 Nb, 是由于熔覆时 Nb 固溶到 TiC 中, 形成(Ti, Nb) C 颗粒所致。

### 3.3 复合涂层组织组成及相组成

图 5、图 6 为熔覆复合涂层的 XRD 图谱。由于可能存在的物相晶格常数相近,同时氩弧熔覆熔覆过程是一个典型的快速凝固过程,使各物相的固溶极限扩大晶格常数发生变化使得涂层中组织的物相鉴别困难。通过对照 PDF 卡确定:含 Nb9%的复合涂层物相组成为: $\alpha$ -Fe、 $\gamma$ -Ni、和 Cr23C6。结合能谱确定,复合涂层中黑色基体为 $\alpha$ -Fe 和 $\gamma$ -Ni,枝晶间长条状Cr23C6;含 Nb 量为 3%复合涂层物相组成为: $\gamma$ -Ni、Cr23C6 和 TiC。结合能谱确定, $\gamma$ -Ni 为复合涂层中的黑色基体,枝晶间长条状为 Cr23C6,弥散颗粒相为 TiC 和 (Ti, Nb) C。

XRD 衍射图样的结果分析: 含 Nb 量为 9%的复合涂层中没有单独的 TiC 颗粒相存在,原因为当涂层中含 Nb 提高时,Ti 的量相对减少使 TiC 颗粒生成的趋势减

## 少, 很难被检测到; 涂层中原位自生 NbC

的自由能高, NbC 不能生成, Nb 固溶到 TiC 中形成了弥散的 (Ti, Nb) C 颗粒相。含 Nb 为 3%时, Nb 的量相对很少而自由能高, 所以也没有 NbC 生成。Nb 只是固溶到 TiC 中, 形成了 (Ti, Nb) C 颗粒。

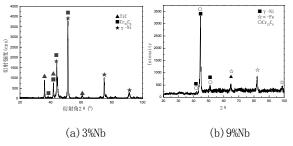


图 6 弧熔覆复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of the argon shielded arc clad composite coating

#### 3.4 熔覆层的硬度和耐磨性

不同成分合金涂层的显微硬度见图 5-1。从图 5-1分析得: 从涂层到基体其显微硬度逐渐降低,复合涂层的最高硬度较基体提高近 3 倍。Nb 含量的升高,复合涂层的最高硬度越来越低。原因是: 随 Nb 量越来越多,加入的 Ti 量相对就越来越少,所以形成的 TiC 减少,因而强化颗粒相越来越少,进而显微硬度下降。沿层深方向的硬度分布可大致为三个区,分别对应熔覆区(CZ)、稀释区(DZ)和基体的热影响区(HAZ)[26]。熔覆层的硬度较高为 650~950HV,稀释区为600~450HV,热影响区为 300HV 左右。熔覆区到热影响区的硬度是降低的。这是由于熔覆区有 Ni、Cr、B、Si 等元素和 TiC、(Ti, Nb) C 颗粒的固溶强化和弥散强化,使熔覆层具有

较高的硬度;在稀释区内基体与熔覆区中的元素相互扩散,使颗粒相相对减少,硬度有所下降;而热影响区中没有颗粒相,且受热作用的影响使该区硬度最低。

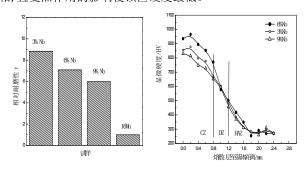


图 8 1 6 Mn 和复合涂层的相对耐磨性 图 7 氩弧熔覆复合涂层的显微硬度分布

Fig. 8 Comparison of wear resistance for 16MnsteelFig. 7 Microhardness profile of the argon shielded clad composite coating and argon shielded arc clad coating

图 8 为复合涂层在不同配比下同对摩环对磨时的相对耐磨性。e 相=W/wb(W 为标准试样 16Mn 钢单位时间内的磨损量,wb 为复合涂层试样单位时间内的磨损量,e 相为该涂层的相对耐磨性),可以看出,复合涂层耐磨性均有提高,且随(Ti+c)含量的增加其耐磨性显著提高,这说明氩弧熔敷涂层具有优良的耐磨性能。,经氩弧熔覆处理后,基体材料 16Mn钢常温耐磨性能得到了大幅度地提高。

图 9 为 16Mn 钢和三种成分复合涂层的摩擦系数与时间的关系曲线。可以看出:在相同载荷条件下,随 Nb 含量的增多,涂层的摩擦系数逐渐增大,抗耐磨性越来越弱,但都比基体摩擦系数小,这是因为复合材料不仅具有良好的顺应性,而且生成的 TiC 颗粒对基体表面具有良好的抛光作用,因此,复合材料具有较低的摩擦系数和良好的减摩性能。

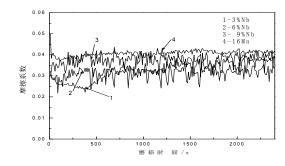
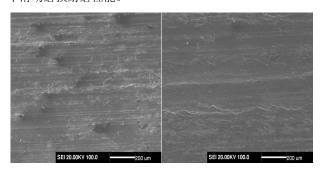


图 9 16Mn 和氩弧熔敷层摩擦系数与时间的关系曲线 Fig. 9 Relation between friction coefficient and time for 16Mn and coating under dry sliding condition 如图 10 所示为磨损条件下的磨痕电子扫描 SEM 照片。

可以看出, 氩弧熔覆复合涂层由于耐磨质点 TiC 的存在, 阻碍了磨痕的发展, 磨痕在硬质点前被阻断, 与经显微犁削而变形位移在 TiC 颗粒前堆积的基体金属形成一个阻磨平台

或小丘,磨痕始于耐磨质点的后面而止与下一耐磨质点前,犁沟短而浅。而对于基体 16Mn 钢表面磨损较严重,产生了严重的塑性变形金属,由于没有硬质点的存在,犁沟宽且深而长,一直贯彻与整个摩擦面,没有阻断或断续的现象,磨损表面遍布犁沟和片状磨屑脱落的痕迹。其磨损程度我们可以大致从表面擦伤磨痕的宽度和深度来判断。显然 16Mn 钢表面擦伤磨痕宽度和深度都比复合涂层大的多,由此得知,氩弧熔覆复合涂层所具备优异的室温干滑动磨损耐磨性能大大优于母材金属。

氫弧熔覆涂层具备优异室温干滑动磨损耐磨性的原因分析: 氫弧熔覆复合涂层的主要组成相有 TiC,具有很高的硬度,在接触应力作用下难以变形,因而涂层磨损抗力很高;具有较高硬度的耐磨增强相 TiC 使涂层具有很高的硬度,对磨偶件微凸体难以有效压入产生磨料磨损,涂层因而具有较高的磨料磨损抗力。另外,氩弧熔覆过程中的快速凝固效应,使得涂层组织细小均匀,具有优良的强度和韧性配合,使涂层材料在磨损过程中不会产生开裂和显微剥落等现象。受上述多种因素的影响,使氩弧熔覆复合涂层具备了优异的室温干滑动磨损耐磨性能。



(a) 16Mn 钢

(b)含Nb为3%复合涂层

图 11 复合涂层和 16Mn 钢磨损表面扫描照片 Fig. 11 SEM images showing the worn surface of comtx site coating and 16Mn steel

## 4 结束语

(1)以 Ni 60A 自熔合金粉、钛粉、铌粉和石墨粉为原料,

采用氩弧熔敷技术,在16Mn钢表面制备出以TiC颗粒为增强相的原位自生复合涂层。确定了氩弧熔覆的最佳工艺参数:熔覆电流130A;气体流量12L/min;焊速8mm/s;电压12V;

- (2) 熔覆涂层与基体结合良好, 无气孔、裂纹, 呈冶金结合。
- (3) 通过扫描电镜和 XRD 组织形貌及物相分析, 最佳复合涂层由  $\gamma$  -Ni 枝晶和枝晶间 Cr23C6 相及弥散分布的 TiC 颗粒相组成。Nb 固溶到 TiC 中, 形成 (TiC, Nb) C 颗粒。
- (4)复合涂层硬度可高达700HV多,由熔敷层至基体表面的显微硬度逐渐降低。在室温干滑动摩擦条件下,涂层具有优异的耐磨性能。随着(Ti+C)含量增加其耐磨性显著提高。最佳耐磨性接近基体9倍。

#### [参考文献]

[1]王振廷,陈华辉,孙俭峰.原位自生 TiC 颗粒增强金属基复合材料涂层的组织与性能[J].表面改性技术,2006,31(6):57-60.

[2]王永东,刘兴,孟君晟.氩弧原位自生 TiC 复合涂层组织与抗磨性能研究[J].兵器材料科学与工程,2008,1131(6):83-85.

[3]王振廷,孟君晟,赵国刚.氩弧熔敷原位自生 TiC/Ni60 复合涂层的滑动磨损特性[J].粉末冶金技术,2008,26(3):183-186.

[4]孟君晟,王振廷,胡海亭.氩弧熔敷原位自生TiC增强Ni基复合涂层的显微组织及工艺[J].中国表面工程,2009,221(1):33-36.

[5]赵世海,蒋秀明.16Mn 钢 Ni 基合金激光熔覆层耐冲蚀性能研究[J].功能材料[J].2007,4(38):3866-3867.

[6]杨森,钟敏霖,刘文今.激光熔覆制备原位 TiC 颗粒强化 Ni 基合金复合涂层的研究[J].航空材料学报,2002,22(1):6-30.

[7]董奇志,张晓宇,胡建东.激光熔覆 Ni 基 TiC 强化复合涂层中内生 TiC 颗粒的生长机理[J].应用激光,2001,21(4):236-240.

[8]王振廷,陈华辉,王永东.感应熔覆原位合成TiC增强金属基复合涂层组织与抗磨性能的研究[J].摩擦学学报,2006,26(4):310-313.

[9]王振廷,孟君晟,陈丽丽.感应熔覆原位自生 TiCNi 基复合涂层组织和形成机理[J].材料热处理学报,2007,28(6):99-103.

[10]李刚,杨莉,张娜.高频感应熔覆铁基合金涂层组织及性能研究[J].材料热处理技术,2009,38(18):95-98.