

文章编号: 0258-7025(2005)02-0292-05

激光重熔 NiCrBSi+TiN 复合涂层及界面组织

刘荣祥, 郭立新, 雷廷权

(哈尔滨工业大学材料科学系, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要 在 Ti₆Al₄V 合金表面上进行了激光重熔 NiCrBSi+TiN 涂层试验,利用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射仪(XRD)等手段对熔覆层的组织进行了分析。探讨了 TiN 的行为及其对组织的影响,测试了熔覆层显微硬度。结果表明,熔覆层由(Cr-Ni-Fe),TiN,NiB,Cr₂Ti,Ti₂Ni 等相组成。在激光重熔过程中 TiN 颗粒发生了大量的分解,部分分解而来的[Ti],[N]参与熔池冶金反应,[Ti]与 NiCrBSi 粉末中的 Ni,Cr 元素发生反应形成 Cr₂Ti,Ti₂Ni 金属间化合物,而[N]在冷却时又以 TiN,TiN_{0.3},TiN_{0.9} 三种形式在不同部位原位析出,在结合区与热影响区之间有 5~6 μm 的扩散层,Ni 元素在扩散层内有明显的浓度梯度。

关键词 激光技术;激光重熔;扩散层;复合涂层;金属间化合物

中图分类号 TG 665;TG 668 **文献标识码** A

Study on Interface Microstructure and Laser Re-melting NiCrBSi+TiN Coating

LIU Rong-xiang, GUO Li-xin, LEI Ting-quan

(School of Material Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin, Heilongjiang 150001, China)

Abstract The re-melting coating of NiCrBSi+TiN metal-ceramic powders sprayed on the surface of Ti₆Al₄V alloy was performed by CO₂ laser. By means of scan electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD), microstructure of the coating was investigated and microhardness was measured. The effect of TiN on microstructure is discussed. The experimental results show that the phase of coating are composed of (Cr-Ni-Fe), TiN, NiB, Cr₂Ti, Ti₂Ni *et al.*. The TiN particles are dissolved into [Ti] and [N] during laser heating, intermetallic compound Cr₂Ti and Ti₂Ni result from some of the [Ti] combining with Ni, Cr, and TiN, TiN_{0.3}, TiN_{0.9} precipitated during cooling in differ position. Thickness of the diffusion layer is approximately 5~6 μm existing between the dilution zone (DZ) and the heat-affected zone (HAZ), concentration gradient of Ni is distinctness in the diffusion layer.

Key words laser technique; laser re-melting; diffusion layer; compound coating; intermetallic compound

1 引 言

钛及钛合金因其高比强度、高耐蚀性等优点,是航天、航空和石油化工领域广泛使用的材料。但由于耐磨性能差限制了它在各类机械零件上的应用。为提高钛合金的表面性能,利用激光熔覆、激光表面合金化、激光气体氮化、等离子喷涂等技术对钛合金的表面改性进行了许多研究。激光熔覆和激光合金化是很有前途的手段之一^[1~4],利用镍基合金与陶瓷等混合粉末可在钛合金的表面制备性能优异的金

属陶瓷复合涂层和金属间化合物复合涂层^[5~11],涂层有高的硬度和耐磨性能,并与基体有良好的结合。在钛合金的表面上熔覆 NiCrBSi, NiCrBSi+TiC 的金属陶瓷涂层,有 TiC 和 TiB₂ 的形成,其硬度达到 1000 HV 以上,涂层的耐磨性显著提高^[1,2,5]。文献^[11]在钛合金的表面上熔覆 Ti-Si-Ni 的质量分数分别为 30%-10%-60% 的混合粉末制备了 Ti₅Si₃/NiTi₂ 金属间化合物复合涂层,耐磨性能也大幅度提高。由于钛合金的化学活性极高,熔覆层的组织十分复杂,而且难以获得连续、均匀、结合良好的涂

收稿日期:2003-11-20;收到修改稿日期:2004-04-26

作者简介:刘荣祥(1962—),男,哈尔滨工业大学材料科学系副教授,博士研究生,主要从事钛合金激光熔覆及热喷涂材料的研究。E-mail:lrx7006@X263.net

层,深入研究这一问题,弄清激光熔覆层的组织,组织转变规律以及加入强化相粒子的行为,对钛合金表面激光熔覆技术的发展是很有意义的。

2 试验方法

基体材料采用 TC4(Ti_6Al_4V)合金 $\phi 30$ mm 棒料,经固溶和时效处理后,工艺为: $950^{\circ}C \times 30$ min 水冷 + $520^{\circ}C \times 4$ h 空冷,用线切割加工试样,尺寸为 $\phi 30$ mm $\times 10$ mm。熔覆材料采用 NiCrBSi + [φ (TiN) = 20%] 的机械混合粉末, NiCrBSi 的粒度 $\leq 60 \mu m$,化学成分为: Cr, Fe, B, Si, C, Ni 的质量分数分别为 17%, 14%, 4%, 4%, 1%, 60%, TiN 的粒度 $\leq 3 \mu m$ 。采用热喷涂方法预涂在基体材料的表面,涂层的厚度约为 0.6 mm。喷涂设备采用俄罗斯产 UP-1 型高速氧乙炔喷涂枪。激光重熔试验采用 GJ-II 型 CO_2 连续激光器。试验所用比能 P/DV 为 24.5 kJ/cm²。将激光重熔的试样沿垂直熔道方向切开,用德国蔡司光学显微镜和 S-530 型扫描电镜 (SEM) 观察组织形貌,用 D/max-Rb 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层进行物相分析。用俄罗斯 MM-13 型显微硬度计测量重熔层的显微硬度,载荷为 200 g。

3 结果与讨论

3.1 熔覆层形貌及显微硬度

图 1,2 分别是比能 P/DV 为 24.5 kJ/cm² 下的熔覆层的宏观形貌和横截面形貌,可见激光熔覆层的表面均匀、连续,熔道与预置涂层的边界整齐,涂层的内部组织均匀致密,无气孔和裂纹等缺陷,涂层与基体有良好的结合。熔覆层的横截面形貌如图 3 所示,熔覆层由表及里分为三个区,有熔覆区 (CZ),

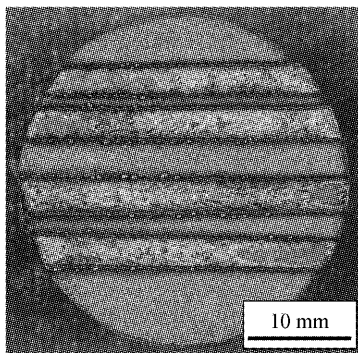


图 1 激光熔覆的宏观形貌
Fig. 1 Morphology of laser clad layer

稀释区 (DZ), 热影响区 (HAZ), 且在稀释区与热影响区之间存在一个扩散层 (DL)。

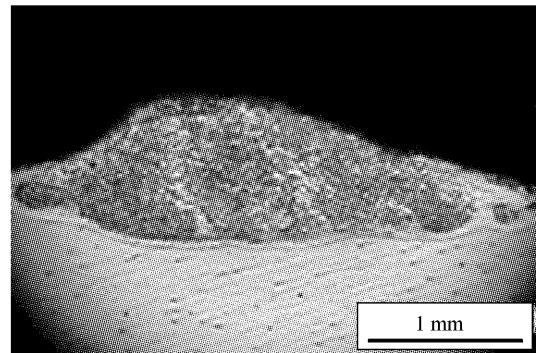


图 2 单道熔覆的横截面形貌
Fig. 2 Cross-section morphology of laser layer

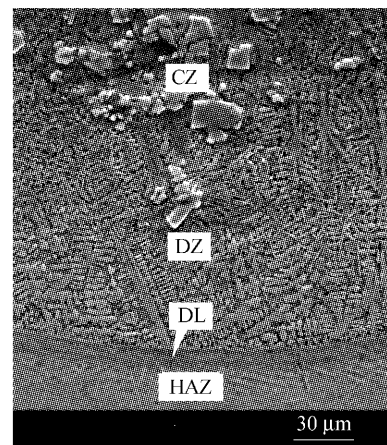


图 3 横截面的高倍组织
Fig. 3 Cross-section morphology
CZ: clad zone; DZ: dilution zone;
DL: diffusion layer; HAZ: heat-affected zone

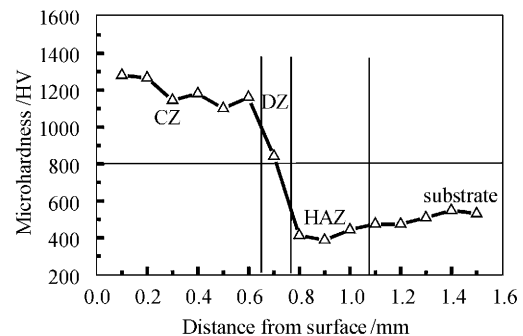


图 4 激光熔覆层横截面的硬度分布
Fig. 4 Microhardness profiles in the laser clad layer

熔覆层的硬度如图 4 所示,分别对应熔覆区、稀释区、热影响区。熔覆层的平均硬度为 1190 HV,稀释区的硬度为 840 HV,热影响区的硬度很低,约为 380~430 HV,明显低于经过固溶时效处理的钛合金基体。

3.2 熔覆层的组织及 TiN 的行为

将多道搭接的激光熔覆 NiCrBSi + [φ(TiN) = 20%] 试样表面磨平进行 X 射线物相分析, 并与 NiCrBSi 合金粉末激光熔覆层进行对比。NiCrBSi + [φ(TiN) = 20%] 激光熔覆层由 (Cr-Ni-Fe), TiN, NiB, Cr₂Ti, Ti₂Ni 等相组成 (图 5(a)), NiCrBSi 合金粉末激光熔覆层物相组成为 γ-Ni, Ni₃B, Cr₂B, Fe₃B, FeB, M₇C₃ (图 5(b)), 可见, 这两种成分的激光熔覆层析出相种类明显不同。激光熔覆 NiCrBSi + [φ(TiN) = 20%] 涂层时, 有 Cr₂Ti, Ti₂Ni 金属间化合物形成, 而且固溶体及陶瓷相的种类都发生变化。这说明除 TiN 颗粒在激光熔覆过程中发生了大量的分解且又原位析出外, 部分分解而来的 Ti 参与熔池冶金反应, 与 NiCrBSi 粉末中的 Ni, Cr 元素发生反应形成 Cr₂Ti, Ti₂Ni 相, 由衍射峰的强度可知其含量较高。由于金属间化合物的形成, 致使涂层基体的 γ-Ni 总含量下降, 在快速凝固时导致 Cr, Fe 元素的析出受到制约, 固溶度提高, 晶格畸变严重, 点阵常数增大, 以至在 X 射线物相分析时 γ-Ni 衍射峰消失, 取而代之的是 (Cr-Ni-Fe) 固溶体。NiCrBSi 激光熔覆层中的 Cr₂B, Fe₃B, FeB, M₇C₃ 等相也因 TiN 的加入而受到抑制。可见 TiN 在熔池反应中具有显著的作用, 由其分解的 Ti 表现出极强

的活性, 使得激光熔覆 NiCrBSi + [φ(TiN) = 20%] 涂层时形成了具有 (Cr-Ni-Fe), TiN, NiB, Cr₂Ti, Ti₂Ni 等相组成的金属间化合物陶瓷复合涂层。

图6(a)是激光熔覆层组织形貌, 表1为基体上

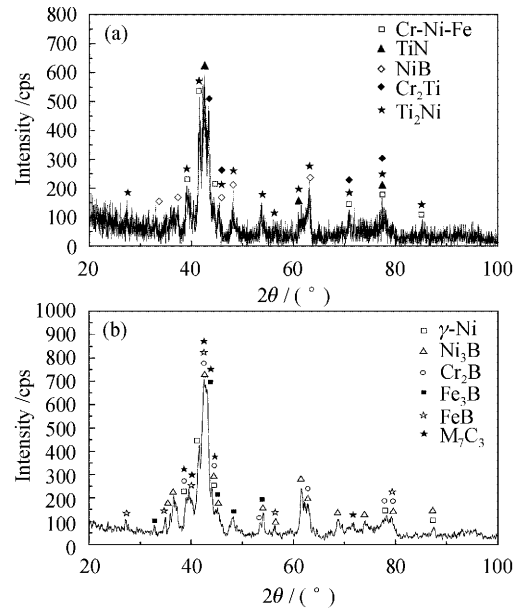


图5 NiCrBSi + [φ(TiN) = 20%] 粉末(a)和 NiCrBSi 粉末(b)激光熔覆层 X 射线衍射图谱
Fig. 5 X-ray diffraction pattern of NiCrBSi + [φ(TiN) = 20%] (a) and NiCrBSi (b) laser clad layer

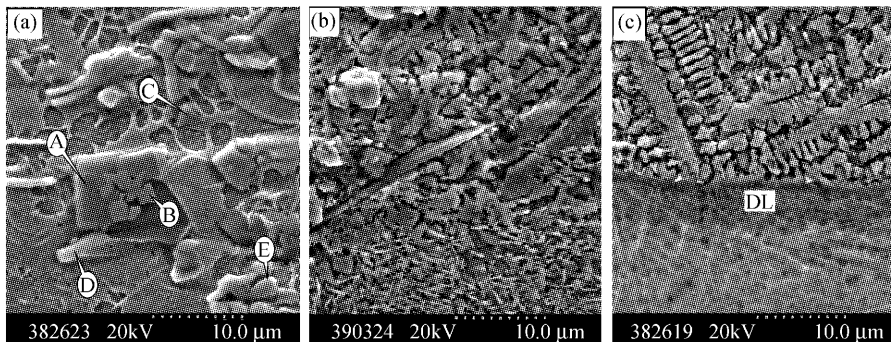


图6 熔覆层(a), 熔覆区与稀释区界面(b)及扩散层(c)的扫描电子显微镜组织形貌
Fig. 6 SEM micrographs: (a) CZ; (b) interface of CZ and DZ; and (c) DL

表1 熔覆层的元素分布(原子数分数(%))

Table 1 Composition of the clad zone (atomic fraction (%))

Grain	Al	Si	Ti	V	Cr	Fe	Ni
A	0.0501	0.0428	87.0707	4.0473	5.9631	0.0868	2.7393
B	0.1184	0.3295	89.2945	1.6373	1.5971	0.3904	6.6328
C	0.3108	0.2603	91.8777	2.1453	1.0954	0.2200	4.0905
D	0.4828	0.8202	23.5413	7.1853	47.1884	4.3075	16.4745
E	3.0507	2.8271	34.1307	0.6253	6.4903	2.9373	49.9386

分布颗粒、短棒形态组织的能谱分析结果, A, B 和 C 为富 Ti 相, Ti 元素的原子数分数在 90% 左右, 而且这些相多数具有规则的几何形状, 为四方和三角形, 有白色衬度和灰色衬度的粒子聚集现象结合 X 射线衍射的标定结果可以确定是 TiN。这说明激光加热时 TiN 发生了分解, 又在快速的凝固过程中原位析出。棒状组织 D 是富 Cr 相, 其主要元素为 Cr, Ti 和 Ni, 由 X 射线衍射图谱的标定结果可以确定, 棒状组织是 Cr_2Ti 型的金属间化合物, 颗粒相 E 的主要成分为 Ti 和 Ni, 两者的总原子数分数在 80% 以上, 可以确定该相是 Ti-Ni 金属间化合物。

3.3 TiN 对熔覆层与稀释区界面组织的影响

由图 3 可见, 熔覆层与稀释区界面有很多的颗粒相, 其高倍扫描组织见图 6(b)。将多道搭接试样熔覆层磨至该区附近, 用 X 射线衍射分析其相组成, 结果见图 7。经标定其物相组成为 NiTi_2 , NiTi , $\text{TiN}_{0.3}$ 和 $\text{TiN}_{0.9}$, 该界面与熔覆层的相组成有很大的区别, 没有 TiN 相析出, 而是非平衡相 $\text{TiN}_{0.3}$ 和 $\text{TiN}_{0.9}$, 由衍射峰的强度可看出该区内的 $\text{TiN}_{0.3}$ 含量很高, $\text{TiN}_{0.9}$ 含量较少。这可能是强化相 TiN 在熔覆层过程中分解后的活性 [N] 与基体钛合金中的 Ti 发生了反应或逸出涂层, 造成活性 [N] 的不足所致。可见由 TiN 分解的 [N] 也表现出很强的活性, 使得在熔覆层不同区域的冷却过程中强化相 Ti-N 形成机制不同。

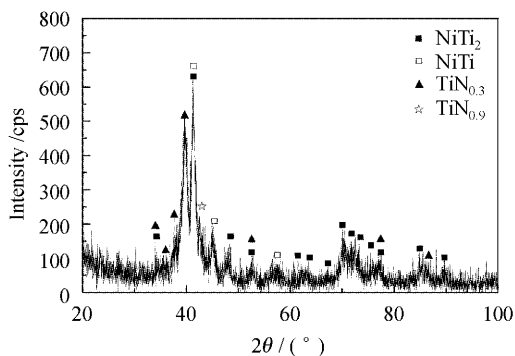


图 7 稀释区与熔覆层界面区域 X 射线衍射图谱
Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the interface

3.4 稀释区与热影响区界面组织

在稀释区与热影响区之间有一个明显的过渡层, 该层的组织与热影响区组织相同, 只是颜色不同。在氢氟酸-硝酸酒精的刻蚀下为暗灰色 (图 6(c)), 过渡层厚约为 $5\sim 6\ \mu\text{m}$, 其组织特征和热影响区相同, 具有明显的针形马氏体形态。能谱分析表明其含有 Cr, Fe 和较多的 Ni, 该区的元素 Al, Ti,

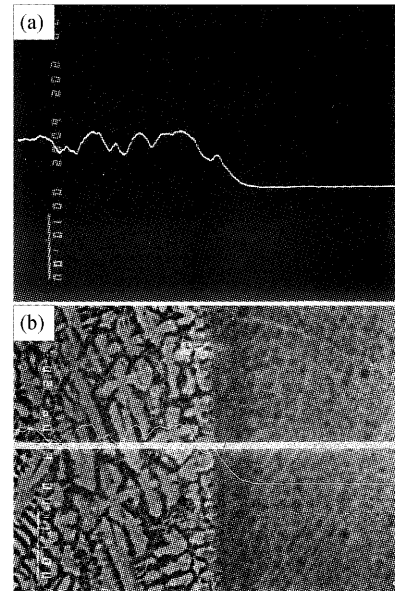


图 8 Ni 元素线扫描 (a) 和背散色电子形貌 (b) 的行扫描曲线

Fig. 8 Line scanning curves of Ni element of cross-section (a) and backscattering electron image (b)

V, Cr, Fe, Ni 的原子数分数分别为 4.82%, 77.31%, 5.78%, 1.95%, 0.85%, 9.29%, 图 8(a) 为 Ni 元素的线扫描曲线, 可见, 在该层内 Ni 元素有明显的梯度变化, 说明 Ni, Cr, Fe 元素在激光熔覆时扩散到基体钛合金中, 故称为扩散层。

4 结 论

1) 钛合金表面激光熔覆 $\text{NiCrBSi} + [\varphi(\text{TiN}) = 20\%]$ 喷涂层, 可获得连续、均匀、无裂纹和气孔, 具有金属间化合物的陶瓷复合涂层, 熔覆层由 (Cr-Ni-Fe), TiN , NiB , Cr_2Ti , Ti_2Ni 等相组成。

2) 激光熔覆过程中, TiN 发生了分解, 又原位析出。由 TiN 分解的 [Ti] 与 [N] 表现出极强的活性, 参与熔池冶金反应, 原位形成具有 Cr_2Ti 及 Ti_2Ni 金属间化合物, 在熔覆区与结合区界面区域内形成 $\text{TiN}_{0.3}$, $\text{TiN}_{0.9}$ 。

3) Ni, Cr, Fe 元素在激光熔覆 $\text{NiCrBSi} + [\varphi(\text{TiN}) = 20\%]$ 时扩散到基体钛合金中, 在热影响区内有明显的扩散层。

参 考 文 献

- 1 Sun Ronglu, Liu Yong, Yang Dezhuang. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi-TiC laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, 30(7): 659~662

- 孙荣禄,刘 勇,杨德庄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2003, **30**(7): 659~662
- 2 Sun Ronglu, Guo Lixin, Dong Shangli *et al.*. Study on microstructure of laser-clad NiCrBSi-TiC coating on the surface of titanium alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2001, **A28**(3):275~278
- 孙荣禄,郭立新,董尚利 等. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织研究[J]. 中国激光, 2001, **A28**(3):275~278
- 3 Wang Xinhong, Zhang Min, Zou Zengda *et al.*. Investigation on the microstructure and properties of laser clad TiCp/NiCrBSi alloys composite coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(6): 562~566
- 王新洪,张 敏,邹增大 等. 激光熔覆 TiC_p/NiCrBSi 复合涂层的组织与摩擦学性能[J]. 中国激光, 2003, **30**(6):562~566
- 4 Si Songhua, Yuan Xiaomin, He Yizhu *et al.*. Microstructures and properties of laser clad Ni-based metal-ceramics layers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(8):759~762
- 斯松华,袁晓敏,何宜柱 等. 激光熔覆镍基金属陶瓷涂层的组织性能研究[J]. 中国激光, 2002, **A29**(8):759~762
- 5 R. L. Sun, D. Z. Yang, L. X. Guo *et al.*. Laser cladding of Ti-6Al-4V alloy with TiC and TiC + NiCrBSi powders [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **135**(2~3):307~312
- 6 Tian Nailiang, Du Rongjian, Zhou Changchi. Study on stress status of WC doped Ni-based alloy by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):505~508
- 田乃良,杜荣建,周昌炽. 激光熔覆添加碳化钨的镍基金属合金应力状况研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(4):505~508
- 7 S. Mridha, T. N. Baker. Composite layer formation on Ti-6Al-4V surfaces by laser treatment using preplaced SiC powder [J]. *Surface Engineering*, 1997, **13**(3):233~237
- 8 C. Hu, L. Barnard, S. Mridha *et al.*. The role of SiC particulate and Al₂O₃ (Saffil) fibers in several alloys during the formation of in situ MMCs developed by laser processing [J]. *J. Materials Processing Technology*, 1996, **58**(1):87~95
- 9 Xinlin Wang, Shihong Shi, Qiguang Zheng. Wear resistance of laser cladding and plasma spray welding layer on stainless steel surface [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2004, **2**(3):151~153
- 10 P. A. Molian, L. Hualun. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved waer performance [J]. *Wear*, 1989, **130**(10): 337~352
- 11 H. M. Wang, Y. F. Liu. Microstructure and wear resistance of laser clad Ti₅Si₃/NiTi₂ intermetallic composite coating on titanium alloy [J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, **A338**(1~2):126~132