

文章编号: 0258-7025(2007)12-1710-06

TA2 钛合金表面激光熔覆 Ni 基 Tribaloy 700 涂层

王维夫^{1,2}, 孙凤久¹, 王茂才²

(¹ 东北大学理学院, 辽宁 沈阳 110004; ² 中国科学院金属研究所腐蚀与防护国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 为提高钛合金表面强度, 采用预置 Tribaloy700(T700)合金粉末的方法在 TA2 钛合金表面进行了激光熔覆制备 Ni 基 T700 涂层的研究。研究表明, 通过激光熔覆能够获得良好的 T700 合金涂层; 涂层中 Ti 的适量存在能够促进 laves 相的析出与长大, Ti 稀释较小时涂层组织主要为胞状和胞一枝蔓状的奥氏体 γ Ni 相, 而 Ti 稀释较大时涂层组织为基体(TiNi + γ Ni 相) + Laves 相; 涂层与基材之间有一厚约 80~100 μ m 的过渡区。显微硬度测试结果表明, 在固溶强化及细晶强化等作用下 T700 熔覆涂层的显微硬度较常规方法有明显提高, 适量的 Ti 稀释能够进一步提高涂层的硬度。根据 Ti 稀释程度的不同, 涂层的平均硬度值在 700~1000HV 之间, 约比 TA2 钛合金基材高 4~5 倍。

关键词 激光技术; 强化涂层; 激光熔覆; 钛合金; Tribaloy 700

中图分类号 TG 156.99 **文献标识码** A

Laser Cladding Ni-Based Tribaloy 700 Coatings on TA2 Titanium Alloy

WANG Wei-fu^{1,2}, SUN Feng-jiu¹, WANG Mao-cai²

¹ School of Science, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China
² State Key Laboratory of Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China

Abstract Laser cladding coatings of TA2 titanium alloy with preplaced Tribaloy700(T700) powder to fabricate Ni-based tribaloy 700 coatings are experimentally studied for developing a hardfacing process of titanium alloy. Ni-based alloy coatings without cracks and pores on the boundary are obtained. The dilution of Ti will expedite the separation and growth of laves phases. Microstructure of the coating consists of mainly γ -Ni phase in cell and dendrite structure with less dilution of Ti and matrix (TiNi + γ -Ni) + laves phases in large dimension with more dilution of Ti. The transition region between the coating and substrate is about 80~100 μ m thick. Microhardness test results show that, with solution strengthening and grain refinement, the microhardness of T700 coatings is higher than that of routine methods. The dilution of Ti will increase the microhardness dramatically. The microhardness of the coatings ranges from 700HV to 1000HV according to dilution ratio of Ti, and the microhardness are four to five times higher than that of TA2 alloy.

Key words laser technique; hardfacing coating; laser cladding; titanium alloy; Tribaloy 700

1 引言

钛合金拥有高的比强度和优异的耐腐蚀性能, 是航空、核能等现代工业中广泛应用的金属材料之

一, 但其较差的耐滑动磨损性能却在很多场合中限制了它的进一步应用。为了提高钛合金的耐磨性, 人们尝试了多种表面强化方法, 如表面氮化^[1]、渗碳^[2]、激光熔覆与合金化^[3~5]等。由于激光熔覆可

收稿日期: 2007-02-26; 收到修改稿日期: 2007-05-31

基金项目: 国家自然科学基金(50174020)资助项目。

作者简介: 王维夫(1981—), 男, 辽宁人, 博士研究生, 主要从事激光强化方面的研究。E-mail: wwfphd@yahoo.com.cn

导师简介: 孙凤久(1945—), 男, 辽宁人, 博士生导师, 目前从事激光与材料相互作用、激光物理等方面的研究。

E-mail: fjsun8888@sina.com (通信作者)

获得大厚度、高强度及对基材依赖性小的性能稳定的涂层而在近些年来引起了人们的广泛兴趣。人们在 Ti-6Al-4V 表面尝试熔覆 NiCrBSi + TiC^[6~9], NiCrBSi + B₄C^[10], NiCoCrAlY^[11] 等 Ni 基合金涂层或 Ni 基复合涂层,取得了较大的进展。研究结果表明激光熔覆镍基合金涂层能够大幅提高钛合金表面的硬度,显著改善钛合金的耐磨性。然而这些涂层由于含有对放射性敏感的 B, Co 等元素而不适用于核电站工作环境。

Tribaloy 700 (T700) 合金主要由 Laves 相和 Ni-Cr 固溶体组成,其中 Ni-Cr 固溶体为基体(γ 相)。该合金通过凝固过程中过量的 Mo 和 Si 析出形成 Laves 相实现强化。由于高的 Mo, Cr 含量,该合金在常温及高温下均表现出了优异的耐磨、耐腐蚀及抗氧化特性^[12],并由于其不含 Co, B 等对放射性敏感的元素而广泛应用于核工业^[13~15]。因此, T700 合金成为一种理想的候选材料。基于提高核电站中大量使用的钛合金阀门密封面的耐磨性能的目的,本文对激光熔覆 T700 合金进行了一些探索性的研究。

2 实验

采用 TA2 钛合金作为基体,成分如表 1 所示。所用镍基 T700 粉末的成分见表 2,形貌如图 1 所示。该合金粉末的熔点约为 1400 °C,颗粒尺寸在 10~40 μm 之间。TA2 钛合金被切成尺寸为 60 mm \times 40 mm \times 8 mm 的样块,使用砂纸去除表面氧化膜,并用丙酮清洗试样表面。使用粘结剂预置粉末,厚度分别为 0.8 mm 和 1 mm。置粉后将样块置于马弗炉中在 200 °C 下预热 1 h, 然后进行熔覆。

表 1 TA2 钛合金成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of TA2 titanium alloy (mass fraction)

Elements	Si	Fe	C	N	H	O	Ti
%	0.15	0.30	0.10	0.05	0.015	0.20	99.285

表 2 T700 粉末成分(质量分数)

Table 2 Chemical compositions of T700 powder (mass fraction)

Elements	Mo	Cr	Si	Fe	Co	C	Ni
%	32.5	15.5	3.4	1.5	1.5	0.08	45.52

使用 TJ-HL-T5000 型横流 CO₂ 激光器进行熔覆,熔覆参数选择为功率 1 kW, 1.5 kW, 扫描速度 3

~10 mm/s, 光斑直径 3 mm。氩气侧吹保护熔池。显示组织用腐刻剂的成分为 30 mL HCl + 20 mL HNO₃ + 50 mL H₂O。使用 FEM4A 型金相显微镜和带能谱(EDAX)分析的 PILIPS XL-400-FEG 型扫描电子显微镜(SEM)观察金相组织,日本理学株式会社 D/max 2500PC X 射线衍射(XRD)仪进行物相分析。硬度测试采用 HX-1 型显微硬度计,使用载荷 50 g, 加载时间 15 s。

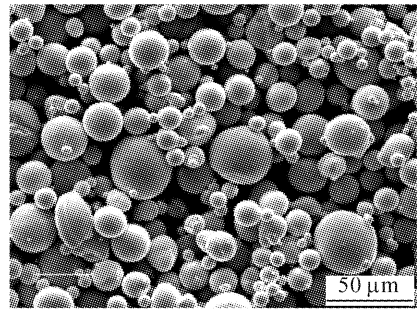


图 1 T700 粉末形貌

Fig. 1 Morphology of T700 powder

3 结果与讨论

3.1 涂层的低倍观察

不同实验参数的组合及所获涂层的情况列于表 3, 对应涂层的表面形貌见图 2(图 2 中的编号与表 3 中的编号一一对应)。由于 T700 合金吸光性能良好, 实验前进行了充分预热并根据经验优化了实验参数, 因此熔覆过程中合金熔化充分, 有效控制了裂纹的产生, 所获涂层的宽度和厚度都十分均匀, 表面光滑。扫描电镜观察显示界面结合良好, 无裂纹及气孔存在(见图 3(a)和(b))。随实验参数的不同, 各涂层的高度和宽度均有一定的变化。图 3 为两种典型的低倍截面形貌, 图中规则排列的小点为硬度测试的压痕。从图 3 中可以观察到, 不同参数下涂层与基材之间均存在一个明显的过渡区(Transition region), 该过渡区厚约 80~100 μm 之间。

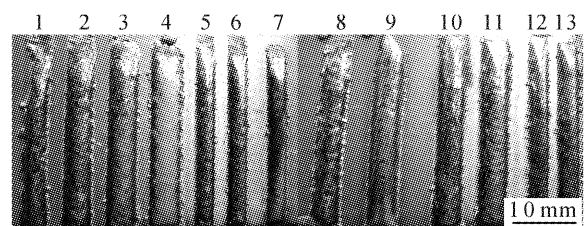


图 2 1~13 号单道熔覆涂层的总体观察

Fig. 2 General overview of single cladding coatings numbered from 1 to 13

表 3 激光熔覆工艺参数与涂层形成

Table 3 Processing parameters of laser cladding and formation of cladding coatings

Coating No.	Laser power /kW	Powder layer thickness /mm	Scanning speed / $(\text{mm} \cdot \text{s}^{-1})$	Coating appearance
1	1.5	0.8	10	Good
2	1.5	0.8	7	Better
3	1.5	0.8	5	Better
4	1.5	0.8	3	Better
5	1.0	0.8	7	Good
6	1.0	0.8	5	Good
7	1.0	0.8	3	Better
8	1.5	1.0	10	Good
9	1.5	1.0	7	Good
10	1.5	1.0	5	Good
11	1.5	1.0	3	Better
12	1.0	1.0	7	Good
13	1.0	1.0	5	Good

* Good: Crack-free, even, smooth; Better; Good + an appropriate ratio of height to width e. g. about 1:3~1:5 as shown in Fig. 3(b).

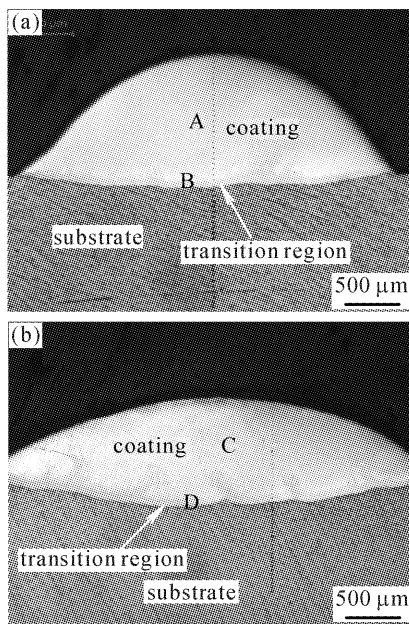


图 3 图 2 中具有 1:2.7 高宽比的 10 号涂层(a)和 1:4.3 高宽比的 4 号涂层(b)的截面形貌

Fig. 3 Cross-section morphology of the coatings for No. 10 (a) with a height to width ratio of 1:2.7 and No. 4 (b) with a height to width ratio of 1:4.3 in Fig. 2

3.2 涂层组织分析

图 3(a)和(b)所示涂层的组织分别见图 4(a)和(b),这是 T700 合金激光熔覆中的两种典型的组织

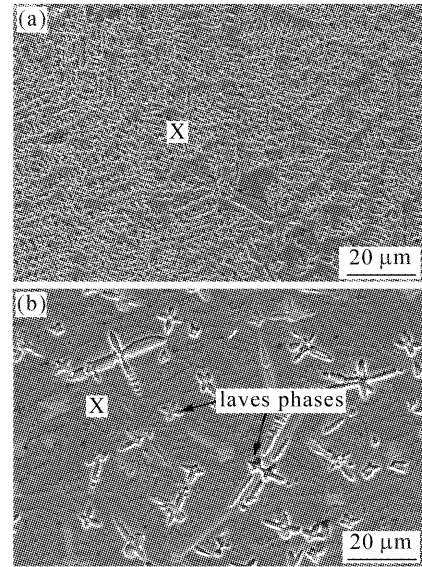


图 4 涂层显微组织

(a) 图 3(a)所示涂层中区域“A”的组织;
(b) 图 3(b)所示涂层中区域“C”的组织

Fig. 4 Microstructure of coatings

(a) zone “A” of the coating shown in Fig. 3(a);
(b) zone “C” of the coating shown in Fig. 3(b)

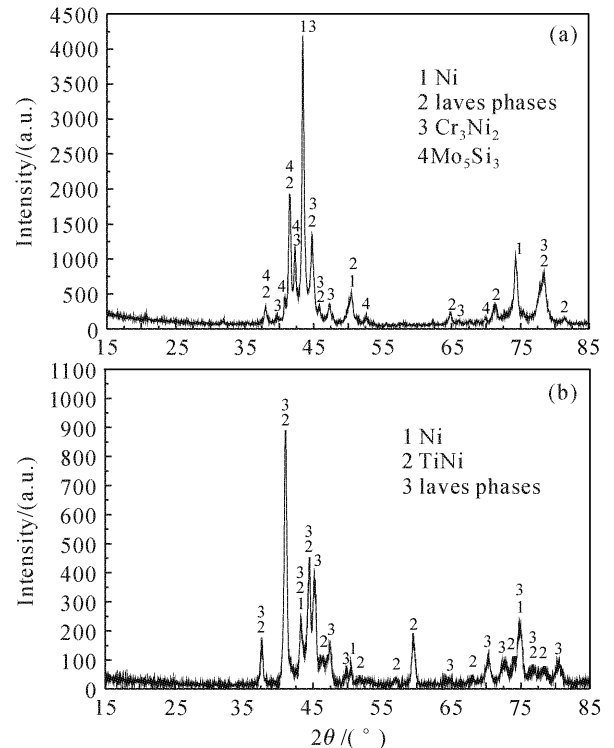


图 5 10 号涂层(a)和 4 号涂层(b)的 X 射线衍射分析
Fig. 5 XRD analysis of the coatings No. 10 (a) and No. 4 (b)

形貌。图 5 为这两种典型组织的 X 射线衍射结果。结合衍射结果来看,图 4(a)所示涂层组织主要以奥氏体 γNi 相为主,呈胞一枝蔓状形态,其晶粒细小、致密。而图 4(b)所示的组织中则有大量花瓣状或

十字状的 Laves 相出现。T700 合金中 Laves 相是一种 A_2B 型(或 $MgZn_2$ 结构)的化合物,这里 A 可以是 Ni 或 Si, B 为 Mo 或 Cr^[13]。其基体呈胞状和枝状晶形态,为 TiNi 相和 γ 相的混合组织。

这两种典型的涂层组织的能谱分析结果如表 4 所示(能谱测试位置已在图 4 中用“X”标出,每个结果均为在该位置附近 3 次测量的平均值)。可以看到,图 4(a)所示涂层中的主要成分与 T700 粉末成分近似,而 Ti 元素含量很少(质量分数仅为 0.66%),这表明该涂层中 Ti 元素的稀释不明显。而图 4(b)所示涂层基体中 Ti 元素的含量较高(质量分数大于 15%),表明该涂层受到了较明显的 Ti 稀释。在 Ti 稀释较小的涂层中(图 4(a)),Mo 和 Si 的含量均较高,这主要是由于激光熔覆是一个快速熔化和快速凝固的过程,凝固过程中 Mo 和 Si 来不及充分析出而固溶在 γ -Ni 基体中,形成过饱和固溶体。该情况下虽减少了 Laves 相的体积分数,但大量的 Laves 相形成元素固溶进 γ 相中获得了固溶强化效果,另外高的冷却速度也使涂层的组织细小,获得了细晶强化效果。钛稀释较大的涂层(图 4(b))基体中 Mo 和 Si 的含量相对较低,而 Laves 相则明显增多,表明涂层中适量 Ti 的存在能够促进 Laves 相的析出。这主要是由于在涂层中有较多 Ti 存在的情况下,进入涂层的 Ti 优先与 Ni 反应形成 TiNi 相,使涂层基体对 Mo 的固溶能力下降,造成 Mo 元素大量析出,从而促进了 Laves 相的形成和长大^[12]。

表 4 图 4(a)和(b)中“X”区域的能谱分析结果
(质量分数)

Table 4 Coating's energy dispersive analysis of X-rays
(EDAX) results of zone "X" in Fig. 4(a) and (b)
(mass fraction)

Elements	Ni	Ti	Mo	Cr	Si	Fe
For Fig. 4(a) /%	59.18	0.66	20.32	15.56	2.53	1.76
For Fig. 4(b) /%	60.97	15.20	7.65	14.88	1.30	—

3.3 涂层与基材间的过渡区

如图 3 所示,在涂层与基材间存在一个过渡区,随工艺参数和位置的不同该过渡区厚度略有变化,在 80~100 μm 之间。图 3(a)及(b)所示涂层的过渡区分别见图 6 和图 7。图 6(a)给出了 Ti 稀释较小时典型的过渡区结构,该区域由三个子层(Sub-zone)“A”,“B”和“C”组成,分别见图 6(b),(c)和(d)。这三个区域具有明显不同的组织特征。在子

层 A 中存在密集的花瓣状的 Laves 相组织,表明 Laves 相在子层 A 中发生了富集。子层 B 由大量的胞状和枝状晶组成,而子层 C 则由有较大间隙的短枝晶所组成。表 5 所示的能谱结果显示(能谱分析位置在图 6(b),(c),(d)中用“X”标出,测试结果均为在图示位置附近区域测量三次的平均值),Ti 元素在过渡区中的含量明显高于在涂层中的含量,其含量从子层 A 到子层 C 依次增高,与此相反,Ni, Mo, Cr 和 Si 元素的含量则依次减少。这表明该层为涂层与基材间的一个过渡。Laves 相在子层 A 中的富集主要是由于 Ti 在该子层的适量存在(如图 6(b)所示情况质量分数为 24.67%)而造成的,其机制与图 4(b)中 Laves 相的形成类似。子层 B 和 C 中由于合金被严重稀释,未观察到 Laves 相的存在。

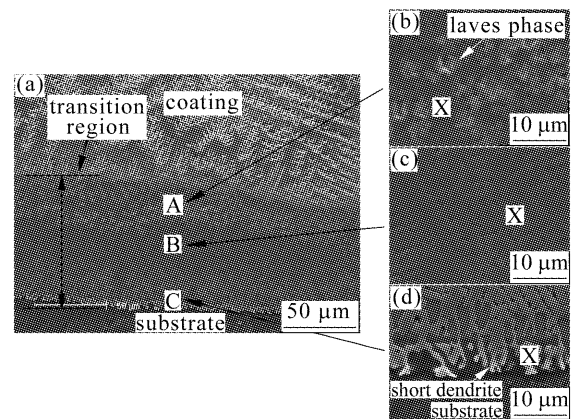


图 6 图 3(a)中所示“B”处的过渡区组织
(a) 标记为“A”,“B”和“C”的三个子层组织;(b) 子层 A 中的玫瑰花状 Laves 相组织;(c) 子层 B 中的粗大的枝晶组织;(d) 子层 C 中的短枝晶组织

Fig. 6 Microstructure of bonding zone shown by the mark “B” in Fig. 3(a)

(a) three sub-zone structures of the bonding zone, marked as “A”, “B” and “C”; (b) rose-like laves phase microstructure of the sub-zone A; (c) coarse and dense dendrite structure of the sub-zone B; (d) short and coarse dendrite structure of the sub-zone C

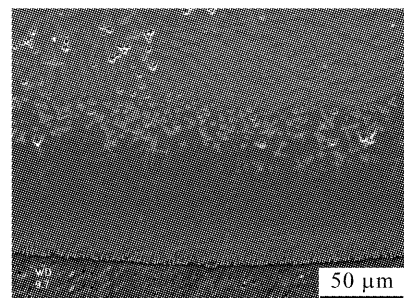


图 7 图 3(b)中所示“D”处的过渡区组织
Fig. 7 Microstructure of bonding zone shown by the mark “D” in Fig. 3(b)

表 5 各子层的能谱分析结果(质量分数)

Table 5 EDAX analysis results of each sub-zone (mass fraction)

Position	Ni	Ti	Mo	Cr	Si	Fe
Zone "X" in Fig. 6(b)	46.95	24.67	10.77	11.41	4.83	1.38
Zone "X" in Fig. 6(c)	28.46	60.35	5.33	4.46	1.40	—
Zone "X" in Fig. 6(d)	24.75	66.85	3.77	3.36	1.28	—

图 3(b)所示有较大稀释度的涂层过渡区情况(图 7)与图 6 所示类似。

3.4 硬度

图 8 为图 3(a)和(b)所示涂层(即图 2 中 10 号和 4 号涂层)的硬度测试结果。对于 Ti 稀释较小的涂层其硬度基本稳定在 650~850HV_{0.05}左右,平均硬度约为 700HV;而有较大 Ti 稀释时(如图 3(b))其硬度基本稳定在 900~1100HV_{0.05}之间,平均硬度约为 1000HV_{0.05}。Ti 稀释较小时涂层主要依靠固溶强化和细晶强化作用强化。而在 Ti 稀释较大的情况下,Ti 的稀释促进了高硬度 Laves 相的形成(其硬度可达 1300HV 以上^[12]),显著提高了涂层的硬度,此时涂层主要依靠 Laves 相强化。与 T700 合金本身的硬度(HRC42~48,约为 410~480HV^[12])相比,无论是否有 Ti 元素对涂层的稀释作用,激光熔覆所获得的 T700 合金涂层的硬度都得到了显著的提高,其硬度约为 TA2 钛合金基体(190HV 左右)的 4~5 倍。Ti 的稀释导致硬度升高对提高涂层的性能有利,但同时涂层的脆性也将增加,因此为避免涂层脆性过大,熔覆中应适当控制 Ti 的稀释。

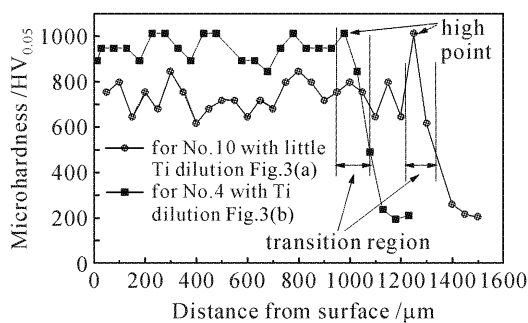


图 8 图 2 中 4 号和 10 号涂层的显微硬度分布
Fig. 8 Microhardness distribution of coatings No. 4 and No. 10 in Fig. 2

硬度测试显示,硬度值在过渡区靠涂层侧存在一个明显的高点(High point),如图 8 所示。该现象与过渡区的组织分布有关。由图 6 可知,在过渡区的子层 A 中发生了 Laves 相的富集,这导致了子

层 A 的硬度值显著提高,形成了如图 8 所示的局部高点,其硬度约为 1000HV_{0.05}。Ti 稀释较大时(图 3(b)),由于其涂层中有大量的 Laves 相形成,因此局部高点的特征相对不明显。

4 结 论

1) 在 TA2 钛合金表面通过激光熔覆制备 T700 合金强化涂层是可行的。

2) 熔覆过程中 Ti 元素的存在能够显著改变涂层的显微组织。在 Ti 稀释很小的情况下涂层主要以胞一枝蔓状 γ -Ni 相组成,强化机制主要为固溶强化和细晶强化;在 Ti 稀释较大的情况下(如质量分数大于 15%)涂层组织则转变为基相(TiNi 相 + γ -Ni 相) + Laves 相,其中 Laves 相成为主要强化相。

3) 激光熔覆中 Ti 的适量存在能够促进 Laves 相的形成与长大,其微观作用机制是 Ti 与涂层中的 Ni 优先反应形成 TiNi 相,减少了基相对 Mo 等元素的固溶能力,促进了 Laves 相的形成。

4) 激光熔覆 T700 合金涂层的硬度随强化机制和显微组织的不同而有所不同。涂层以固溶强化和细晶强化为主时,显微硬度为 650~850HV_{0.05};而以 Laves 相强化为主时其显微硬度为 900~1100HV_{0.05}。Ti 的适量存在能够显著提高涂层的硬度,但含量过高会导致涂层脆性增加,对涂层性能造成不利影响。

参 考 文 献

- 1 N. Kashaev, H.-R. Stock, P. Mayr. Assessment of the application potential of the intensified glow discharge for industrial plasma nitriding of Ti-6Al-4V [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **200**(1-4):502~506
- 2 Taek-Soo Kim, Yong-Gwon Park, Myeong-Yong Wey. Characterization of Ti-6Al-4V alloy modified by plasma carburizing process [J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **361**(1-2): 275~280
- 3 Tian Yongsheng, Chen Chuanzhong, Wang Deyun *et al.*. Study on microstructures and mechanical properties of in-situ formed multiphase coatings produced by laser cladding of titanium alloy with silicon and graphite mixed powders [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(7):879~882

- 田永生,陈传忠,王德云等. 激光熔覆生成碳硅钛化合物及其组织性能研究[J]. 中国激光, 2004, **31**(7):879~882
- 4 Y. P. Kathuria. Nd-YAG laser cladding of Cr_3C_2 and TiC cermets [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **140**(3):195~199
- 5 Y. Wang, H. M. Wang. Wear resistance of laser clad $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ reinforced intermetallic composite coatings on titanium alloy [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2004, **229**(1-4):81~86
- 6 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]. *Surf. Coat. Technol.*, 2001, **135**(2-3):307~312
- 7 R. L. Sun, J. F. Mao, D. Z. Yang. Microscopic morphology and distribution of TiC phase in laser clad NiCrBSiC-TiC layer on titanium alloy substrate [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2002, **155**(2-3):203~207
- 8 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
- 9 Sun Ronglu, Liu Yong, Yang Dezhuang. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi-TiC 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
- 10 Q. W. Meng, L. Geng, B. Y. Zhang. Laser cladding of Ni-base composite coatings onto Ti-6Al-4V substrates with pre-placed B_4C + NiCrBSi powders [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200**(16-17):4923~4928
- 11 Qingwu Meng, Lin Geng, Dingrui Ni. Laser cladding NiCoCrAlY coating on Ti-6Al-4V [J]. *Mater. Lett.*, 2005, **59**(22):2774~2777
- 12 R. D. Schmidt, D. P. Ferriss. New materials resistant to wear and corrosion to 1000 °C [J]. *Wear*, 1975, **32**(3):279~289
- 13 R. N. Johnson, D. G. Farwick. Friction wear and corrosion of laves-hardened nickel alloy hardsurfacing in sodium [J]. *Thin Solid Films*, 1978, **53**(3):365~373
- 14 Roger N. Johnson. Coatings for fast breeder reactor components [J]. *Thin Solid Films*, 1984, **118**(1):31~48
- 15 T. A. Taylor, M. P. Overs, J. M. Quets *et al.*. Development of several new nickel aluminide and chromium carbide coatings for use in high temperature nuclear reactors [J]. *Thin Solid Films*, 1983, **107**(4):427~435