

文章编号: 0258-7025(2008)11-1741-05

钛合金稀释作用对 NiCrBSiC 激光熔覆层 微观结构的影响

孙荣禄^{1,3} 刘智勇² 牛 伟¹ 雷贻文¹

(¹ 天津工业大学机械电子学院, 天津 300160; ² 天津钢管集团股份有限公司, 天津 300301)
³ 天津市现代机电装备技术重点实验室, 天津 300160)

摘要 采用横流 CO₂ 激光器在 TC4 合金表面熔覆 NiCrBSiC 合金涂层, 探讨了激光熔覆工艺参数对涂层稀释率和微观结构的影响。结果表明, 在激光功率密度和辐照时间相同的条件下, 大直径 ($D=6$ mm) 光斑热源能获得更深的基体熔化深度, 涂层的稀释率较高, 涂层中的强化相主要为 TiB₂ 和 TiC 相; 小直径 ($D=3$ mm) 光斑热源基体熔化深度较浅, 涂层的稀释率较低, 涂层中的强化相为 CrB 以及少量的 M₂₃(CB)₆ 和 TiC 相。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 钛合金; NiCrBSiC 合金; 微观结构

中图分类号 TG665 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083511.1741

Influence of Ti Substrate Dilution on the Microstructure of NiCrBSiC Laser Clad Coatings

Sun Ronglu^{1,3} Liu Zhiyong² Niu Wei¹ Lei Yiwen¹

(¹ School of Mechanical and Electronic Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)
² Tianjin Pipe Corporation, Tianjin 300301, China
³ Advanced Mechatronics Equipment Technology Tianjin Area Major Laboratory, Tianjin 300160, China)

Abstract NiCrBSiC laser clad coatings are fabricated on TC4 substrate using CW-CO₂ laser. The influence of processing parameter on the microstructure and dilution rate of the coatings is examined. Under the same power density and irradiation time, the depth of substrate fusion is deeper, the dilution rate of the coatings is higher and the reinforcing phases are mainly TiB₂ and TiC when the laser beam diameter is larger ($D=6$ mm). The depth of substrate fusion is shallower, the dilution rate of the coatings is lower and the reinforcing phases are mainly CrB and small amount of M₂₃(CB)₆ and TiC when the laser beam diameter is smaller ($D=3$ mm).

Key words laser technique; laser cladding; titanium alloys; NiCrBSiC alloy; microstructure

1 引 言

钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性能优良等特点, 是航空、航天等工业中十分重要的结构材料。但是, 钛合金的耐磨性能较差, 在一定程度上限制了它的应用范围。

激光熔覆是 20 世纪 80 年代兴起的表面改性技术, 它是通过在基体表面添加熔覆材料, 利用高能密度激光束辐照加热, 使熔覆材料与基体表层发生熔化并快速凝固, 从而在基体表面形成与其为冶金结合的添料熔覆层, 达到使基体表面改性的目的。与

其他表面改性技术相比, 激光熔覆具有如下优点: 1) 熔覆层与基体之间为冶金结合, 结合强度高; 2) 熔覆层组织细小, 具有明显的细晶强化作用; 3) 激光能量密度高, 加热速度快, 加热时间短, 对基体的热损伤小。鉴于激光熔覆技术的独特优点, 近年来其研究和应用领域不断扩大, 熔覆材料从金属或合金扩展到陶瓷^[1~3]、金属陶瓷^[4~7]、金属间化合物^[8]等, 被改性的基体材料从各种碳钢、合金钢扩展到有色金属, 如铝合金^[9]和钛合金^[10~12]等。铝和钛是典型的高活性金属元素, 尤其是钛元素与大多数金属或非

收稿日期: 2007-09-16; 收到修改稿日期: 2008-10-10

基金项目: 中国博士后科学基金(20060400700)和天津市高等学校科技发展基金(20060912)资助课题。

作者简介: 孙荣禄(1964—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事材料激光加工技术方面的研究。E-mail: rlsun@tjpu.edu.cn

金属元素具有极强的化合力,形成金属间化合物或非金属钛化物。因此,钛合金表面激光熔覆层的组织变化规律十分复杂。作者对钛合金表面 NiCrBSiC 激光熔覆层的研究^[12]表明,激光熔覆层的组织与激光熔覆工艺参数密切相关,激光熔覆工艺参数的微小变化,即可导致熔覆层组织的突变。为揭示钛合金表面 NiCrBSiC 激光熔覆层的组织变化规律,本文在激光功率密度和激光辐照时间相同的条件下,探讨了激光光斑直径对熔覆层稀释率和微观结构的影响。

2 试验方法

基材材料采用 TC4 合金,激光熔覆试样为 $\phi 20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的圆柱体,待熔覆表面(圆柱体底面)经磨削加工,粗糙度为 $R_a = 0.2$ 。熔覆材料选用 Ni60 自熔性合金粉末,其成分(质量分数%)为: 16.0Cr, 3.3B, 4.5Si, 0.9C, $\leq 8\text{Fe}$, 其余为 Ni。利用粘结剂将熔覆材料调成膏状,粘涂在 TC4 合金试样表面,粘涂厚度为 1 mm。

激光熔覆试验采用 ML-108 型横流 CO_2 激光器,激光熔覆工艺参数(激光光斑直径 D , 激光功率 P , 光束扫描速度 V)列于表 1。为防止激光熔覆过程中熔池氧化,采用 Ar 气对熔池进行保护,Ar 气的流量为 20 L/min。

将激光熔覆试样用线切割机沿垂直于熔覆道的方向切开,制成金相试样,利用光学显微镜摄取低倍照片,测量熔覆层的堆积高度 H , 基体的熔化深度 h 和熔覆层的宽度 W , 并按公式 $\eta = h / (h + H)$ 计算稀释

率。利用 S-570 型扫描电镜(SEM), Philips CM12 型透射电镜(TEM), Rigaku Rotaflex D/max-rB 型 X 射线衍射(XRD)仪分析激光熔覆层的微观结构。

表 1 激光熔覆工艺参数

Sample	1 [#]	2 [#]
D / mm	3	6
P / kW	1	4
$V / (\text{mm/s})$	5.4	10.8
$4P / (\pi D^2) / (\text{W/mm}^2)$	141.5	141.5
$D/V / \text{s}$	0.56	0.56

3 试验结果

图 1(a)和(b)分别示出了 1[#] 试样和 2[#] 试样横截面形貌。可见,激光熔覆试样分为熔覆层(CL)、热影响区(HAZ)和基体(Sb.)三个区域。在两种工艺参数下熔覆层内部均无气孔和裂纹等缺陷存在,且熔覆层与基体 TC4 合金之间形成了良好的冶金结合。但不同工艺参数下熔覆层的宽度、堆积高度、基体熔化深度,以及稀释率存在明显的差别,具体结果列于表 2。

表 2 激光熔覆层的尺寸和稀释率

Table 2 Dimensions and dilution rate of the laser clad coating

Sample	1 [#]	2 [#]
W / mm	3.14	6.43
H / mm	0.86	0.84
h / mm	0.14	0.43
$\eta / \%$	14	33

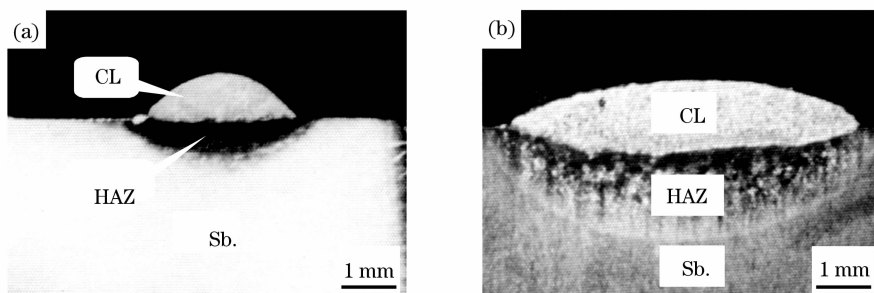


图 1 激光熔覆试样横截面形貌。(a)1[#] 试样; (b) 2[#] 试样

Fig. 1 Cross-section morphology of the laser clad sample. (a) Sample 1; (b) sample 2

图 2(a)和(b)分别为 1[#] 试样和 2[#] 试样熔覆层的 SEM 组织照片。从图中可以看出,在不同激光熔覆工艺参数下熔覆层的组织存在明显的差别。1[#] 试样熔覆层的组织为 Ni 合金基体上分布着黑色颗粒相 C1(形状不规则)、白亮颗粒相 C2 和细杆状相 C3; 2[#] 试样熔覆层的组织为 Ni 合金基体上分布

着黑色颗粒相 C4(具有规则的几何外形,多呈四边形和六边形)和白亮颗粒相 C5。SEM 能量弥散 X 射线探测器(EDX)成分分析(除 C, B 元素)结果表明: 1[#] 试样熔覆层中黑色颗粒相和细杆状相富含 Cr 元素、白亮颗粒相富含 Ti 元素; 2[#] 试样熔覆层中黑色颗粒相和白亮颗粒相均富含 Ti 元素。XRD 物相

分析结果表明:1[#] 试样熔覆层中可能存在的物相有 γ -Ni, Ni₃B, CrB, M₂₃(CB)₆ 和 TiC 等;2[#] 试样熔覆

层中可能存在的物相有 γ -Ni, Ni₃B, TiC 和 TiB₂ 等 (SEM, EDX 和 XRD 图谱参见文献[12])。

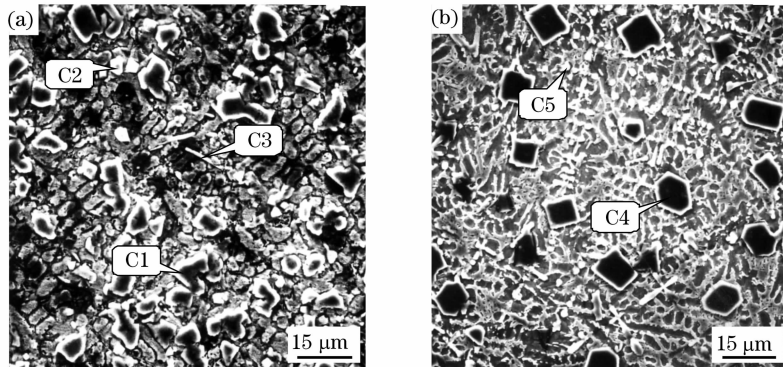


图 2 激光熔覆层 SEM 组织照片。(a) 1[#] 试样; (b) 2[#] 试样

Fig. 2 SEM micrographs showing the microstructure of laser clad coating. (a) Sample 1; (b) sample 2

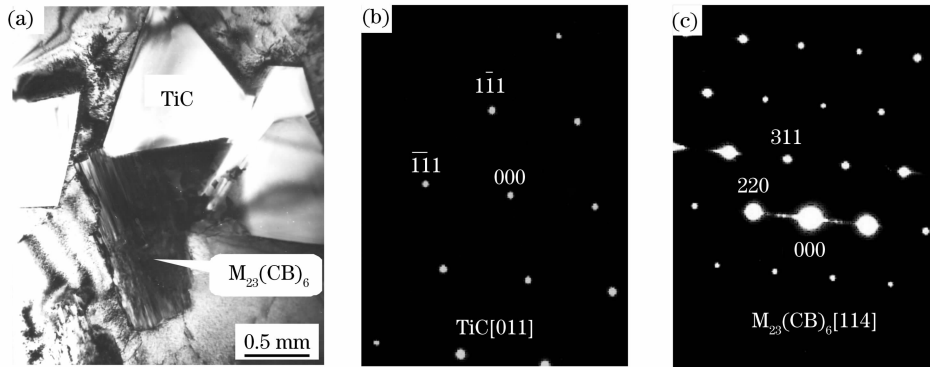


图 3 1[#] 试样熔覆层中 TiC 和 M₂₃(CB)₆ 相的 TEM 明场像(a)及其选区电子衍射斑点(b),(c)

Fig. 3 TEM micrographs showing morphology of TiC and M₂₃(CB)₆ in sample 1. (a) Bright field image; (b) SADP of TiC; (c) SADP of M₂₃(CB)₆

图 3 为 1[#] 试样熔覆层中白亮颗粒相和细杆状相的 TEM 明场像及其选区电子衍射斑点(SADP)。对衍射斑点标定表明,白亮颗粒相为具有面心立方晶体结构的 TiC 相,细杆状相为具有复杂面心立方晶体结构的 M₂₃(CB)₆ 相。

图 4 为 1[#] 试样熔覆层中形状不规则颗粒相的 TEM 明场像和选区电子衍射斑点。对衍射斑点标定表明,该相为具有正交晶体结构的 CrB 相。从图 3 和图 4 中中可以看出,CrB 相和 M₂₃(CB)₆ 相的内部均存在大致平行的条纹状衬度,而且它们衍射

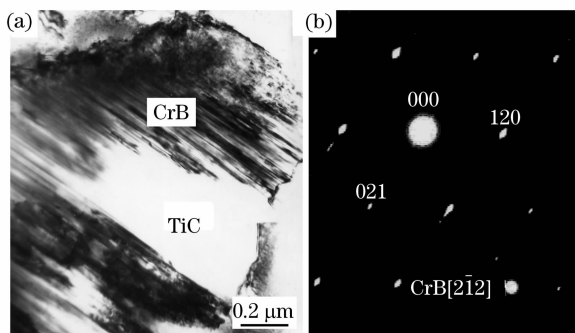


图 4 1[#] 试样熔覆层中 CrB 相的 TEM 明场像(a)及其选区电子衍射斑点(b)

Fig. 4 TEM micrographs showing morphology of CrB in sample 1. (a) Bright field image; (b) SADP of CrB

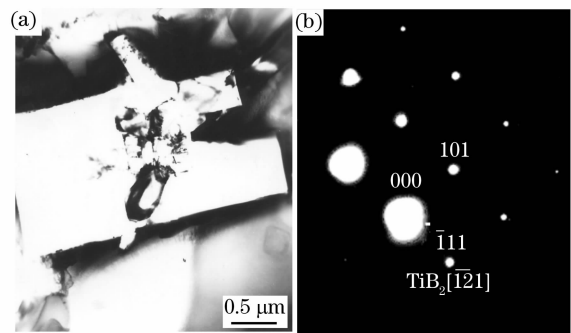


图 5 2[#] 试样熔覆层中 TiB₂ 相的 TEM 明场像(a)及其选区电子衍射斑点(b)

Fig. 5 TEM micrographs showing morphology of TiB₂ in sample 2. (a) Bright field image; (b) SADP of TiB₂

斑点呈拉长的串点状,表明二者内部存在层错的亚结构。此外,从图 4(a)中可以看出,CrB 相可以在 TiC 相表面形核生长,表明 TiC 是熔覆层中的初生相,初生 TiC 相为 CrB 相的形核提供了现成的基底,促进了 CrB 相的非自发形核。

图 5 和图 6 分别为 2[#] 试样熔覆层中四边形颗粒和小球状颗粒的 TEM 明场像及其选区电子衍射斑点。对衍射斑点标定表明,四边形颗粒为具有密排六方晶体结构的 TiB₂ 相,小球状颗粒为具有面心立方晶体结构的 TiC 相。

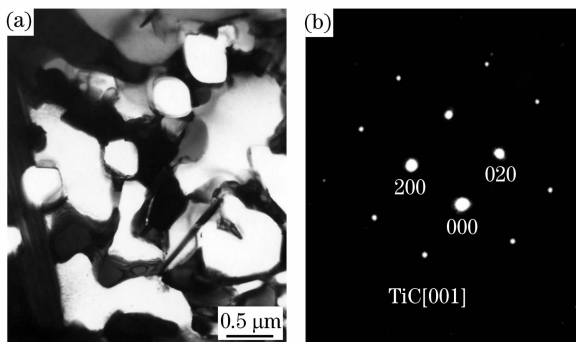


图 6 2[#] 试样熔覆层中 TiC 相的 TEM 明场像(a)及其选区电子衍射斑点(b)

Fig. 6 TEM micrographs showing morphology of TiC in sample 2. (a) Bright field image; (b) SADP of TiC

4 讨 论

由微观组织分析结果可知,激光熔覆工艺参数对 TC4 合金表面 NiCrBSiC 激光熔覆层的微观结构存在明显的影响。1[#] 试样熔覆层中的强化相主要为 CrB 及少量的 TiC 和 M₂₃(CB)₆ 相,而 2[#] 试样熔覆层中的强化相主要为 TiB₂ 和 TiC 相。造成这种现象的原因是由于激光熔覆工艺参数不同时,基体

的熔化量不同,即基体对熔覆层的稀释作用不同所致。在上述两种工艺参数下,激光功率密度和辐照加热时间均相同(见表 1),差别仅在于激光光斑直径。图 7 示出了不同光斑直径激光热源的传热特性。当激光光斑直径较小时,激光热源温度场等温线的曲率较大。为了说明问题方便,取等温线上与原点的连线和激光辐照方向成 45° 角的 A 点作代表。A 点的传热方向为该点的法线方向,即图中 r 方向。该方向矢量可分解为垂直方向 z 和水平方向 y 两个分量。它们的大小分别为 $z=r\cos\theta$, $y=r\sin\theta$ 。在图中 θ 角为 45°。因此,传热的垂直分量和水平分量相近,即传热同时沿两个方向进行(图 7 为平面图,实际上为三个方向)。与小直径光斑加热温度场相比,大直径光斑加热温度场的等温线曲率较小。仍取与激光束辐射方向成 45° 角的直线与等温线交点的传热方向作为例子,该点的传热方向与激光束辐照方向具有较小的夹角。它的垂直分量 z 远大于水平分量 y 。因此,在激光功率密度和辐照时间相同的情况下,大直径光斑热源能获得更深的基体熔化深度,导致涂层的稀释率较大。从表 2 中的数据可以看出,激光光斑直径 $D=6$ mm 时,基体的熔化深度(0.43 mm)和稀释率(33%)明显大于激光光斑直径 $D=3$ mm 时基体的熔化深度(0.14 mm)和稀释率(14%)。即光斑直径为 6 mm 的熔覆层中混入了较多的 Ti 元素,而 Ti 是强碳化物和硼化物形成元素,与熔覆材料 NiCrBSiC 合金中的 C 和 B 元素发生反应: $\text{Ti}+\text{C}=\text{TiC}$; $\text{Ti}+\text{B}=\text{TiB}_2$, 形成了 TiC 和 TiB₂ 相。而当光斑直径为 3 mm 时,只有少量的 Ti 元素混入熔覆层中,与 C 元素化合形成 TiC,而剩余的 C 和 B 元素与 Cr 元素化合形成 M₂₃(CB)₆ 和 CrB 相。

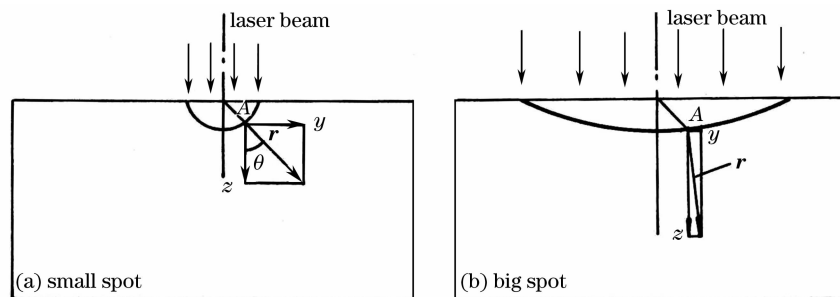


图 7 不同光斑直径热源的传热特性

Fig. 7 Heat transfer character of laser beam with different diameter

5 结 论

TC4 合金表面 NiCrBSiC 激光熔覆层的稀释率

与激光熔覆工艺参数密切相关,在激光功率密度和辐照时间相同的条件下,大直径光斑热源能获得更

深的基体熔化深度,使熔覆层具有更高的稀释率。TC4 合金表面 NiCrBSiC 激光熔覆层的微观结构与基体的稀释作用密切相关,当稀释率较低时,熔覆层中的强化相主要为 CrB 相,以及少量的 $M_{23}(CB)_6$ 和 TiC 相,当稀释率较高时,熔覆层中的强化相则为 TiB_2 相和 TiC 相。

参 考 文 献

- 1 Sun Ronglu, Yang Xianjin. Microstructure and friction wear properties of TiC laser clad layer[J]. *Optical Technique*, 2006, **32**(2): 287~289
孙荣禄, 杨贤金. 激光熔覆 TiC 陶瓷涂层的组织和摩擦磨损性能研究[J]. *光学技术*, 2006, **32**(2): 287~289
- 2 Zhang Jianhua, Tian Zongjun, Zhao Jianfeng *et al.*. Analysis on microstructure of nano-SiC laser coating[J]. *J. Optoelectronics · Laser*, 2004, **15**(6): 702~705
张建华, 田宗军, 赵剑峰等. 纳米 SiC 激光熔覆陶瓷涂层组织结构分析[J]. *光电子·激光*, 2004, **15**(6): 702~705
- 3 Kathuria Y. P.. Nd-YAG laser cladding of Cr_3C_2 and TiC cerments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, **140**(3): 195~199
- 4 Xu Bin, Lou Baiyang, Bai Wanjin *et al.*. Synthesis of SiC/Ni composite coatings by laser cladding and property of erosion resistance[J]. *Chin. J. Lasers*, 2008, **35**(1): 147~150
徐斌, 楼白杨, 百万金等. 激光熔覆制备 SiC/Ni 基复合涂层及其耐冲蚀性能[J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 147~150
- 5 Yao Jianhua, Zhang Wei. Ni-coated nano- Al_2O_3 composite coating prepared by laser cladding[J]. *Chin. J. Lasers*, 2006, **33**(5): 705~708
姚建华, 张伟. 激光熔覆镍包纳米氧化铝[J]. *中国激光*, 2006, **33**(5): 705~708
- 6 Wang X. H., Zhang M., Liu X. M. *et al.*. Microstructure and wear properties of TiC/FeCrBSi surface composite coating prepared by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, **202**(15): 3600~3606
- 7 Anandkumar R, Almeida A, Colaco R *et al.*. Microstructure and wear studies of laser clad Al-Si/SiC_p composite coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2007, **201**(24): 9497~9505
- 8 Luo Genxiang, Wu Guoqing, Huang Zheng *et al.*. Microstructures of Ni-Cr-Ti-Al laser claddings on K418 superalloy[J]. *Chin. J. Lasers*, 2007, **34**(2): 283~287
罗根香, 吴国清, 黄正等. K418 合金激光熔覆 Ni-Cr-Ti-Al 涂层的组织研究[J]. *中国激光*, 2007, **34**(2): 283~287
- 9 Wang Weifu, Sun Fengjiu, Wang Maocai. Study of Cu-base coating on aluminum alloy by laser cladding [J]. *Laser Technology*, 2008, **32**(3): 240~243
王维夫, 孙凤久, 王茂才. 铝合金表面激光熔覆铜基金属涂层研究[J]. *激光技术*, 2008, **32**(3): 240~243
- 10 Meng Q. W., Geng L., Zhang B. L.. Laser cladding of Ni-base composite coatings onto Ti-6Al-4V substrates with pre-placed $B_4C+NiCrBSi$ powders[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, **200**(16~17): 4923~4928
- 11 Liu Xiubo, Wang Huaming. Study on wear and high-temperature oxidation properties of laser clad metallic silicide composite coatings on TiAl intermetallic alloy[J]. *Chin. J. Lasers*, 2005, **32**(8): 1143~1149
刘秀波, 王华明. TiAl 合金激光熔覆金属硅化物复合材料涂层耐磨性和高温氧化性能研究[J]. *中国激光*, 2005, **32**(8): 1143~1149
- 12 Sun Ronglu. Microstructure and wear properties of laser clad Ni-TiC composite coating on titanium alloy substrate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2001. 58~80
孙荣禄. 钛合金表面激光熔覆 Ni-TiC 复合涂层的组织与耐磨性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2001. 58~80