

文章编号: 0258-7025(2008)07-1091-04

激光熔覆原位合成 TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni 金属复合材料涂层

张维平 刘中华*

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要 利用激光熔覆工艺在 Ti-6Al-4V 合金表面制备出原位自生 TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni 金属复合陶瓷涂层, 以改善材料表面的综合性能。采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、能量分散仪(EDS)、电子探针显微分析仪(EPMA)等手段对复合涂层微观组织结构进行研究。结果表明, 复合涂层主要由 β -Ti、 γ -Ni 固溶体及分布于晶间的 Ti/TiC 或 Ti/Cr₇C₃ 共晶组成; 晶内为贫 Ni、C 的 β -Ti 固溶体组织, 晶间为富 Ti、C 的 Ti/TiC 和 Ti/Cr₇C₃ 共晶组织; 随着复合涂层成分的变化, 激光熔覆原位合成物的量发生相应的变化, 涂层熔区内晶体生长形态从网络状晶向树枝晶、等轴晶过渡; 复合涂层显微硬度值较基体有显著提高。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 涂层; 原位合成; 显微组织

中图分类号 TN 249; TB 331 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083507.1091

Study on Microstructure of In-situ Synthesis of TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni Metal-Ceramics Composite Coating

Zhang Weiping Liu Zhonghua

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China)

Abstract In-situ synthesized TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni multiphase metal-ceramics composite coating has been fabricated on Ti-6Al-4V surface by laser cladding in order to improve the comprehensive properties of the material. Composite coating were studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), and electron probe microanalyzer (EPMA). Results show that main phase in the coating is β -Ti and γ -Ni solid solution dendrite with eutectic structure of Ti/TiC or Ti/Cr₇C₃ distributing in intergranular. Among the crystal structure is β -Ti solid solution which is poor Ni and C, Ti/TiC or Ti/Cr₇C₃ distributes in intergranular which is rich Ti and C. The amount of reinforcement phase varies with chemical composition of the coating, the form of crystal in the coating transfers from network to dendrite and equiaxial crystals. The microhardness of the coating increases prominently compares with the matrix.

Key words laser technique; laser cladding; coating; in-situ synthesis; microstructure

1 引言

钛合金具有比强度高、抗蚀性优异等优点而被广泛应用于航空、航天、石油、化工等领域, 但钛合金摩擦系数大、耐磨性差等缺点限制了其作为摩擦运动副零部件的应用^[1]。采用先进的表面改性手段在钛合金表面制备低摩擦系数、优异耐磨及抗氧化性能, 与钛合金基材之间为牢固的冶金结合的表面改

性涂层, 是解决这一问题的有效方法之一。激光熔覆制备原位自生金属陶瓷复合涂层可以实现金属基体的高韧性等优异性能与表面金属基复合材料的耐磨、耐蚀、高温稳定性的理想结合, 大幅度地提高零件的使用寿命, 是钛合金表面改性领域研究中的一项重要技术, 应用前景广泛^[2~4]。TiC 不仅硬度高、耐磨性好、摩擦系数低, 还具有较高的硬度、化学稳

收稿日期: 2007-08-30; 收到修改稿日期: 2007-11-27

基金项目: 大连市基金(2006A10GX063)资助项目。

作者简介: 张维平(1964—), 男, 江苏人, 教授, 博士, 主要从事激光表面改性及金属基复合材料制备方面的研究。

E-mail: zhangwp@dlut.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: zhonghua0647@sina.com

定性和良好的导热性与热稳定性,含有 TiC 的金属陶瓷复合涂层表现出优良的机械力学性能及耐腐蚀性^[5~8]。以前的研究主要集中在激光工艺参数对复合涂层组织性能的影响方面,而有关涂层中化学成分分配比对原位生成陶瓷相含量和涂层组织性能的影响以及涂层内化学成分分布的研究甚少^[9]。本文利用激光熔覆工艺在 Ti-6Al-4V 合金表面制备原位自生 TiC-Cr₇C₃-Ti-Ni 金属复合材料涂层,对涂层显微组织演化规律及特征进行了研究,并探讨了涂层成分的变化对原位合成陶瓷相含量的影响。

2 实验方法

选用 TC4 (Ti-6Al-4V) 合金作为基体实验材料,试样尺寸为 30 mm×20 mm×10 mm。涂层材料选用自熔性良好,具有耐高温性能的 Ni 基合金,涂层成分配制如表 1 所示。

表 1 复合涂层化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of composite coating (mass fraction, %)

Specimen No.	Cr	Ti	C	Ni
S1	15.6	8	1.8	Bal.
S2	31.2	8	3.6	Bal.
S3	46.8	8	7.2	Bal.

各种粉末均为 200 目,分析纯。将粉末充分混合,用有机粘结剂调匀后均匀涂覆在基体表面,厚度为 0.6 mm 左右,烘干,选用 DL-HL-T50000B 型快速轴流 CO₂ 激光器在 Ar 气保护下进行激光熔覆实验。激光工艺参数为输出功率 $P=3$ kW,扫描速度 $V=6$ mm/s,光斑直径为 4 mm。

将激光熔覆后的试样沿涂层横截面切开,经过磨削和抛光。利用 XRD-6000 型 X 射线衍射 (XRD) 仪分析复合涂层表面物相组成。利用 MEF3 多功能金相显微镜, JSM-5600LV 型扫描电镜 (SEM) 及其附件 LINK ISIS 6587 型能量分散谱 (EDS) 仪, EPMA-1600 型电子探针显微分析 (EPMA) 仪进行涂层截面微区组织结构分析,利用 HX-1 型显微硬度计测量涂层微区组织的显微硬度值。

3 实验结果与分析

3.1 复合涂层表面 XRD 分析

图 1 为不同试样熔覆层 XRD 分析结果。可见,复合涂层中含有的主要物相为 β -Ti, γ -Ni 固溶体基体和 TiC, Cr₇C₃ 硬质陶瓷相。X 射线衍射峰的强

度与相应相的含量有密切关系。当 C, Cr 的相对含量增加,复合涂层中生成的 TiC, Cr₇C₃ 的相对含量增加。同时,从 S1 到 S3 相同相的衍射峰有整体左移的趋势,这是由于不同成分的复合涂层在原位生成过程中产生了不同程度的拉应力,从而引起涂层中对应相晶体不同程度的点阵畸变,衍射峰的偏移是由相应相的点阵畸变引起的^[10]。

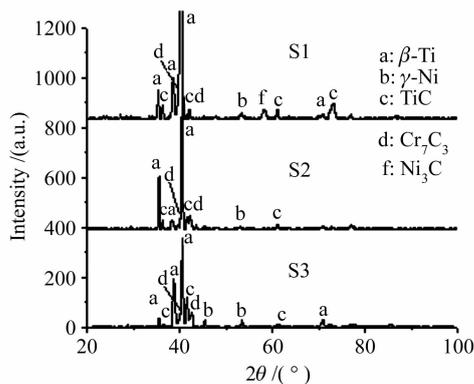


图 1 涂层 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD spectrum of the coating

3.2 复合涂层微观组织结构及显微硬度测量

图 2 中 (a) 为试样 S1 涂层熔区 SEM 形貌图。熔区内主要分布有大量取向规则、细小均匀的网络状树枝晶组织。在激光熔覆涂层快速凝固过程中,熔区组织形态选择的决定因素是 G/V , 其中 G 为固液界面前方温度梯度, V 为凝固速度。在具有一定温度梯度的涂层熔区内, V 足够大, 较小的 G/V 值使熔区内形成一定的成分过冷, 凝固组织以网络状树枝晶形态生长。涂层组织是在网络状树枝晶和共晶基体上弥散分布着白色花瓣状颗粒和白亮细小的球状颗粒, 结合 XRD, EDS 分析可知: 网络状树枝晶主要是 γ -Ni 固溶体组织, 其中固溶了大量的 Ti, Cr 等元素, 具有优良强韧性及耐腐蚀性。共晶基体的主要成分为 Ti, 物相为 β -Ti, 这是由于激光快速加热过程中 Ti 相变为 β -Ti, 在快速凝固中来不及转变为 α -Ti 而保留到了室温。室温下, 它是一种亚稳相, 综合性能优异, 尤其是韧性较好。 β -Ti 出现于枝晶组织和枝晶间脆性陶瓷相之间, 有利于改善涂层中由于陶瓷相的生成而产生的脆性。共晶基体上弥散分布着白色的花瓣状颗粒物相为 TiC, 白亮细小的球状颗粒则为 Cr₇C₃。

图 2(b), (c) 分别为试样 S2 和 S3 涂层熔区组织的 SEM 形貌图。可见, S2 熔区组织枝晶倾向更加明显, 而 S3 则有向等轴晶演化的趋势。这是由于随着涂层中 Cr, C 含量的增加, 凝固过程中熔区内

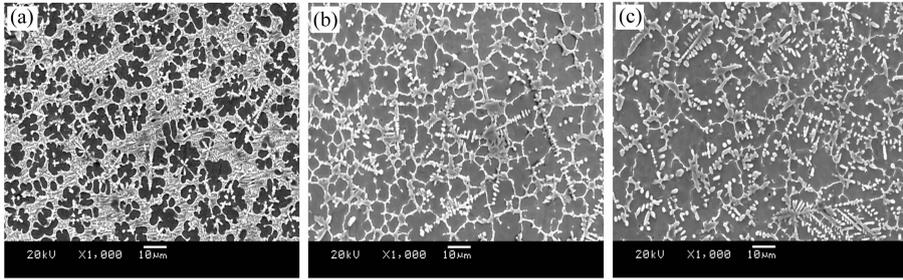


图 2 试样 S1(a), S2(b) 和 S3(c) 熔区组织 SEM 形貌图

Fig. 2 Melting zone SEM images of specimen S1 (a), S2 (b) and S3 (c)

导热率下降, 固液界面前方 G 值减小, 而 S3 中反应的进行吸收熔区内热量, V 值有变大的趋势。各种因素综合作用使 G/V 减小, 有利于凝固组织形态从网络状晶向树枝晶乃至等轴晶演化。

对熔覆试样进行显微硬度测试发现, S1 熔区内显微硬度值为 $850\sim 950\text{HV}$, 比未经处理的基体金属的值 $330\sim 340\text{HV}$ 有显著提高。可以看出, 熔区内的硬质陶瓷相对涂层力学性能的改善作用明显。S2, S3 熔区内显微硬度平均值比 S1 稍有增加, 主要是因为 C, Cr 的相对含量增加, 使得复合涂层中生成的 $\text{TiC}, \text{Cr}_7\text{C}_3$ 的相对含量增加, 从而硬度提高。其中 S3 最高, 平均硬度达到 $890\sim 1050\text{HV}$ 。

3.3 涂层微区元素成分分析

图 3 为试样 S1 电子束低速扫描复合涂层微观区域 EPMA 成分分析图。(a), (b) 分别为涂层内

选定微区二次电子像(SEI)和背散射电子像(SBI)。可见, 熔区内的形貌衬度和成分衬度是基本一致的。说明涂层中组织形貌的形成与其化学成分分布密切相关。(c)为 Ni 在该区域内的面分布图像, 网络状枝晶内贫 Ti, C, 而富 Ni, 该组织即为 $\gamma\text{-Ni}$ 。(d), (e)分别为该区域中 Ti, C 的面分布图像, 可见, 二者分布规律基本一致。与(a), (b)比较可知: Ti, C 富集于枝晶间, 说明通过原位反应生成的 TiC 等陶瓷相弥散分布于枝晶间。Ti, C 的面分布规律与 SEI 和 SBI 很好地吻合。从(f)中可以看出, Cr 均匀地分布在枝晶间, 相应区域 Ni, Ti 的含量较高, C 的含量较少, Cr 一方面和 Ni, Ti 形成固溶体, 另一方面和 C 形成少量的 Cr_7C_3 颗粒, 该颗粒有助于提高涂层的硬度。该结论也验证了前面 SEM 微观组织分析实验和显微硬度测量结果。

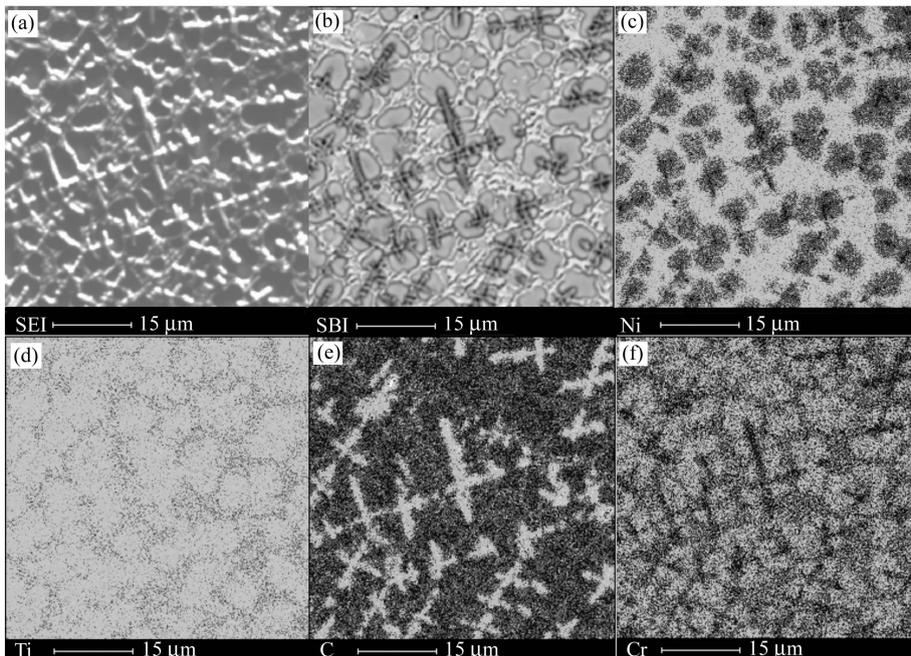


图 3 复合涂层微观区域 EPMA 分析图

Fig. 3 EPMA diagram in microstructure of the composite coating

4 结 论

1) 利用激光熔覆工艺,选用合适的激光工艺参数,在 Ti-6Al-4V 表面制备出原位自生 TiC, Cr₇C₃ 陶瓷硬质颗粒和 β-Ti, γ-Ni 固溶体基体的复合涂层。

2) 复合涂层熔区内显微硬度值较基体金属有显著提高。随着复合涂层成分的变化,激光熔覆原位合成产物产量发生相应的变化,C, Cr 含量升高时,TiC, Cr₇C₃ 相对含量升高,从而相应硬度有所增加。

3) 涂层成分变化时,涂层熔区内晶体生长形态从网络状晶向树枝晶、等轴晶过渡。晶内为贫 Ni, C 的 β-Ti 固溶体组织,晶间为富 Ti, C 的 Ti/TiC 和 Ti/Cr₇C₃ 共晶组织。

参 考 文 献

- Yongqing Fu, Andrew W. Batchelor, Ying Wang *et al.*. Fretting wear behaviors of thermal sprayed hydroxyapatite (HA) coating under unlubricated conditions [J]. *Wear*, 1998, **217**(1):132~139
- Chen Chinan, Su Mei. Study on microstructure and abrasive resistance of laser cladding TiN surface alloyed TC9 [J]. *J. Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 1998, **24**(3):253~255
陈亦因, 苏梅. TC9 激光熔覆 TiN 涂层的组织与耐磨性的研究[J]. 北京航空航天大学学报, 1998, **24**(3):253~255
- Li Yangliang, Wei Jianning, Ma Mingliang *et al.*. Microstructure of WC-12Co laser clad layer on TC4 alloy [J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(2):95~97
李养良, 魏健宁, 马明亮等. TC4 合金激光熔覆 WC-12Co 涂层[J]. 应用激光, 2007, **27**(2):95~97
- Cui Aiyong, Hu Fangyou, Hui Li. Microstructure and wear-resisting property of (Ti + Al/Ni)/(Cr₂O₃ + CeO₂) laser cladding on titanium alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(3):438~441
崔爱永, 胡芳友, 回丽. 钛合金表面激光熔覆(Ti+Al/Ni)/(Cr₂O₃+CeO₂)复合涂层组织与耐磨性能[J]. 中国激光, 2007, **34**(3):438~441
- Sun Ronglu, Wang Yunshan, Yang Xichen *et al.*. Laser cladding of wear-resistant TiCp/Ni-base alloy composite layer on the surface of titanium alloy [J]. *Optical Technique*, 2003, **29**(5):625~627
孙荣禄, 王云山, 杨洗陈等. 钛合金表面激光熔覆 TiCp/Ni 基合金复合耐磨涂层[J]. 光学技术, 2003, **29**(5):625~627
- Zhang Song, Wang Maocai, Wu Weitao *et al.*. Microstructure and wear performance of laser clad surface TiC/Ti composite on Ti alloy [J]. *Tribology*, 1999, **19**(1):18~22
张松, 王茂才, 吴维骏等. 激光熔覆 TiC/Ti 复合材料的组织及摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 1999, **19**(1):18~22
- Sun Ronglu, Yang Xianjin. Microstructure and wear resistance of laser clad TiC+Ti and TiC+NiCrBSi composite layers on Ti-6Al-4V alloy [J]. *Transactions Materials and Heat Treatment*, 2006, **27**(1):96~99
孙荣禄, 杨贤金. C4 钛合金激光熔覆 TiC+M 涂层组织和耐磨性能研究[J]. 材料热处理学报, 2006, **27**(1):96~99
- Sun Ronglu, Yang Xianjin. Microstructure of TiC and TiC-NiCrBSi laser clad layers on Ti-6Al-4V alloy substrate [J]. *Applied Laser*, 2005, **25**(2):93~96
孙荣禄, 杨贤金. TC4 表面激光熔覆 TiC 和 TiC-NiCrBSi 涂层的微观组织研究[J]. 应用激光, 2005, **25**(2):93~96
- Xu Bofan, Fang Jun, Shi Huazhong *et al.*. Effect of content on laser cladding ceramic coatings of Fe-base alloy [J]. *Materials for Mechanical Engineering*, 1998, **22**(1):20~22
许伯藩, 方军, 史华忠等. TiC 量对激光熔覆金属陶瓷涂层的影响[J]. 机械工程材料, 1998, **22**(1):20~22
- Li Qiang, Lei Tingquan, Meng Qingchang *et al.*. Transmission electron microscopy for microstructural characterization of the laser clad Ni-Cr-B-Si-C alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 1999, **A26**(4):372~378
李强, 雷廷权, 孟庆昌等. 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金涂层显微组织的透射电镜研究[J]. 中国激光, 1999, **A26**(4):372~378