

文章编号: 0258-7025(2009)12-3282-05

# 激光非平衡制备 Ni-Si-Nb-C 涂层

孙耀宁<sup>1,2</sup> 孙文磊<sup>1</sup> 刘炳<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 新疆大学机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830008  
<sup>2</sup> 新疆大学机械工程博士后流动站, 新疆 乌鲁木齐 830008)

**摘要** 以 Ni-Si-Nb-C 混合粉末作为预置合金, 采用横流 CO<sub>2</sub> 激光器进行激光熔覆处理, 在高温合金表面制备原位合成 NbC 颗粒增强 Ni<sub>3</sub>Si 复合材料涂层。结果表明, 采用合适的激光熔覆工艺参数, 可获得 NbC 颗粒增强的以 Ni<sub>3</sub>Si 金属间化合物及  $\gamma$ -Ni 固溶体为主要组成相的复合涂层。尺寸约在 2~4  $\mu\text{m}$  的 NbC 颗粒弥散分布, 与复合材料基体润湿良好, 熔覆层致密, 组织细小, 与基材呈良好的冶金结合。晶体结构及动力学生长过程决定了 NbC 以不同的生长形态出现。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 原位反应合成; NbC; 金属间化合物; 显微组织

**中图分类号** TG113.12; TG148 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093612.3282

## Nonequilibrium Synthesis of Ni-Si-Nb-C Composites by Laser Coatings

Sun Yaoning<sup>1,2</sup> Sun Wenlei<sup>1</sup> Liu Bing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830008, China  
<sup>2</sup> Mobile Post-Doctoral Center of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830008, China)

**Abstract** Intermetallic matrix composite (IMC) surface layer has been formed on Ni-based alloy surface by laser cladding via CO<sub>2</sub> laser. The Ni<sub>3</sub>Si composite coating of NbC particles reinforced was prepared by in situ contact reaction with preplaced powder mixtures of Ni-Si-Nb-C. It was found that compound material cladding coating mainly consists of NbC particles, Ni<sub>3</sub>Si intermetallic and Ni solid solution. An excellent bonding between the coating and the substrate was ensured by the strong metallurgical interface and good wettability between the reinforced NbC and the coating matrix. The NbC particles were about 2~4  $\mu\text{m}$  in size and dispersed in the coating. The crystal structure of NbC and the growth kinetics of laser cladding play an important role in controlling the growth morphology of carbide.

**Key words** laser technique; laser cladding; in situ reaction synthesis; NbC; intermetallic; microstructure

### 1 引言

金属间化合物具有长程有序的超点阵结构, 保持很强的金属键结合, 因而具有许多特殊的力学性质, 例如热稳定性和高温强度等, 其高温使用温度介于金属与陶瓷之间。基于这一点, 许多学者开发了金属间化合物/陶瓷复合材料, 使两者在性能上得到互补, 以提高材料实用范围。Ni<sub>3</sub>Si 金属间化合物具有良好的高温强度、优异的抗氧化耐酸蚀性和较小的密度等优点, 被认为是具有广泛应用前景的一种结构材料<sup>[1]</sup>。J. S. C. Jang 等研究发现<sup>[2]</sup>, Nb 的加入能明显减轻 Ni<sub>3</sub>Si 的脆性, 同时 Nb 为目前国际上公认并一致推荐的具有细化晶粒、提高耐磨性、抗

裂性和韧性的最优秀合金元素之一。微合金化的研究表明<sup>[3]</sup>, C 能有效细化晶粒, 并能明显减轻 Ni<sub>3</sub>Si 的室温脆性。NbC 因具有高硬度、高模量、较高抗弯强度等特点, 在 Fe, Cu 等金属基复合材料中作为陶瓷增强相而被广泛应用<sup>[4]</sup>。

传统的颗粒增强复合材料的制备工艺大多为氩弧熔炼、粉末冶金和高温自蔓延烧结工艺为主<sup>[5,6]</sup>。例如, Hwang 等<sup>[7]</sup>以热压烧结的方式合成了 NiAl 为基体的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 对其显微组织和机械性质进行了研究; Daniel 等<sup>[8]</sup>研究了粉末冶金合成 NbAl 金属间化合物基复合材料的性能; 美国橡树岭国家实验室采用热压和热挤压方法成功制取了

收稿日期: 2009-03-19; 收到修改稿日期: 2009-05-11

基金项目: 新疆自治区高校科研计划青年教师启动基金(XJEDU2008S16)资助项目。

作者简介: 孙耀宁(1977—), 女, 副教授, 博士, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: sunyaoning2004@126.com

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纤维增强 Ni<sub>3</sub>Al 基复合材料<sup>[9]</sup>。

激光熔覆原位合成技术与这些传统工艺相比,可以克服其碳化物快速生长、颗粒尺寸大、与基体结合差等缺点,合成含有大量细小、弥散分布的粒状碳化物的复合材料<sup>[10,11]</sup>。原位生成的增强体与金属基体界面结合良好,生成相的热力学稳定性好,不存在增强体与金属基体之间的润湿和界面反应等问题。利用激光熔覆技术在金属表面制备耐高温、耐磨损、耐腐蚀的金属间化合物或陶瓷复合涂层在航天、航空、机械工程装备等领域具有广泛的应用前景<sup>[12,13]</sup>。

复合化、合金化和先进的材料制备工艺在改善

表 1 GH864 高温合金化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of the Ni-based superalloy (mass fraction, %)

Cr	Co	Ti	Mo	Al	Zr	Fe	C	Si	Mn	Ni
19.5~19.8	13.18~13.5	3.0~3.05	4.01~4.3	1.3~1.35	0.05	0.05	0.03	<0.09	<0.06	Bal.

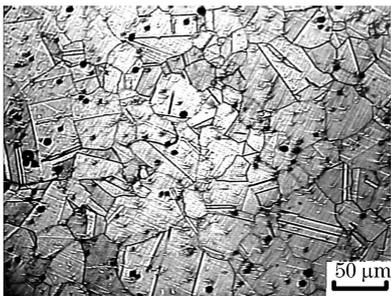


图 1 GH864 高温合金显微组织

Fig. 1 OM microstructure of GH864 superalloy

实验用熔覆原料为 Ni 粉(纯度为 Ni+Co 质量分数≥99.5%,其中 Co 的质量分数≤0.5%),Si 粉(纯度为≥90%),Nb 粉(纯度为≥99.9%),C 粉(分析纯)。Ni 粉, Si 粉和 Nb 粉按 Ni<sub>78</sub>Si<sub>19</sub>Nb<sub>3</sub> 原子百分比进行配比; Nb 粉和 C 粉按 NbC 的化学计量比进行配比记为 (Nb+C), 上述两种粉末按 Ni<sub>78</sub>Si<sub>19</sub>Nb<sub>3</sub> 和 (Nb+C) 不同质量比配制, 均匀混合后作为涂层材料。粉末的粒度范围为 100~200 目。

激光熔覆实验采用 GS-TFL-10K 型横流 CO<sub>2</sub> 激光器, 预置粉末多层多道扫描, 获得厚度约为 1~1.2 mm 的熔覆层。激光熔覆工艺参数为输出功率 1400~1600 W, 扫描速度 800 mm/min, 光斑直径 4 mm, 每道搭接 1.8 mm, 吹 Ar 气保护熔池。

用 Rigaku Dmax-2440 型 XRD 对熔覆层进行物相鉴定, 衍射条件为: Cu 靶 K $\alpha$  线, 加速电压 35 kV, 电流 20 mA, 扫描速度 4(°)/min, 步长 0.02°; 金相试样沿熔覆层横向截取, 经研磨抛光后用 V(HCl):V(CH<sub>3</sub>COOH):V(HNO<sub>3</sub>):V(H<sub>2</sub>O) =

材料性能、扩展材料使用范围的研究中并重。本文通过在 Ni<sub>78</sub>Si<sub>19</sub>Nb<sub>3</sub> (原子数分数, %) 粉末中直接添加增韧元素 Nb, C 元素粉末, 采用激光原位合成 NbC 陶瓷颗粒增强 Ni<sub>3</sub>Si 基复合涂层, 采用 X 射线衍射仪 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 等方法对不同 (Nb+C) 添加量的涂层组织和相组成进行了分析。

## 2 实验

实验用基体材料为 GH864 高温合金, 其化学成分如表 1 所示, 显微组织见图 1。试样大小为 20 mm×15 mm×10 mm, 待熔覆表面经磨削加工至表面粗糙度 0.2 μm, 熔覆前用丙酮清洗、干燥。

4:1:1:1 的腐蚀液腐蚀, 用 Hitachi S-520 型 SEM 并结合能谱仪 (EDAX) 对激光熔覆层进行组织及成分检测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 热力学分析

根据实验成分设计在实验体系中主要存在的化学反应为



激光熔覆开放系统为等压过程, 根据化学反应热力学理论, 利用反应 Gibbs 自由能  $\Delta G$  作为反应能否进行的判据<sup>[14]</sup>, 反应 Gibbs 自由能  $\Delta G_T^\circ$  的计算公式为

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta\Phi_T'. \quad (3)$$

通过(3)式计算 NbC 的反应自由能  $\Delta G_T^\circ$  随温度  $T$  的变化如图 2 所示。根据 Tokunaga 等<sup>[15]</sup> 的计算,

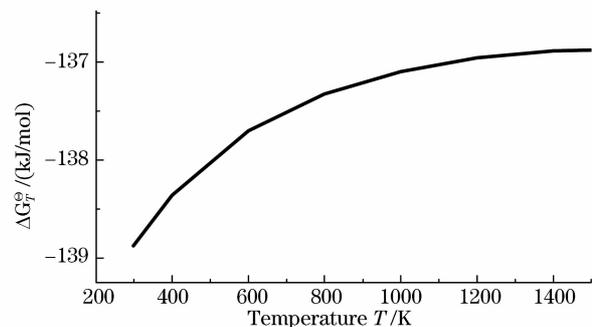


图 2 反应自由能  $\Delta G_T^\circ$  随温度  $T$  的变化

Fig. 2 Variation of  $\Delta G_T^\circ$  with temperature  $T$

$Ni_3Si$  的  $\Delta G_T^\ominus$  在 500 K 和 1500 K 下分别为  $-55.75$  kJ 和  $-53.40$  kJ, 由此可见, 在实验过程中, (1), (2) 两个反应  $\Delta G_T^\ominus$  都为负值, 说明在热力学上反应是可行的。

### 3.2 熔覆层的相组成

图 3 为实验制备的 Ni-Si-Nb-C 熔覆层 XRD 图谱。分析可知,  $Ni_3Si$  和  $\gamma-Ni$  固溶体相为涂层的主要相, 此外, 当 (Nb+C) 加入质量分数为 10% 时涂层中除  $Ni_3Si$  和  $\gamma-Ni$  固溶体相的峰值出现外, 单相的 Nb, NbC 峰值较低不明显, 根据 Ni-Nb, Si-Nb 二元相图<sup>[16]</sup> 可知 Nb 在 Ni, Si 中具有一定的固溶度(分别为 5%, 3.5%), Takasugi 的实验证明 Nb

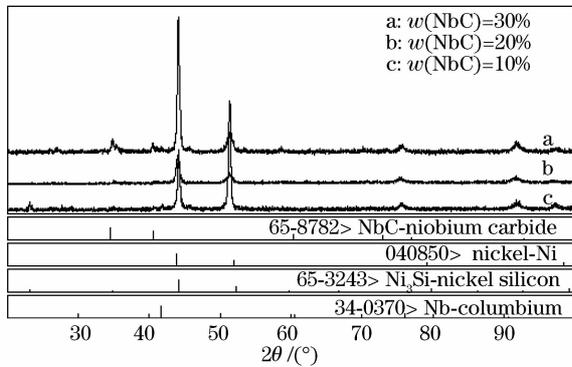


图 3 熔覆层 XRD 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction (XRD) patterns of clad coatings

在  $Ni_3Si$  中具有 2.7% 的固溶度, 同时激光熔覆是一个快速凝固过程, 会扩大固溶度, 因此可以认为这两个原因导致 NbC 峰没有出现; 随着 (Nb+C) 加入量的增加 NbC 峰值逐渐加强, 表明其在涂层中含量增加。

### 3.3 熔覆层微观形貌

图 4 为垂直于激光扫描方向的涂层截面光学显微组织, 可以看到涂层与基体具有良好的冶金结合界面, 界面处无气孔及裂纹; 在基体和涂层结合区的组织与涂层中部和表面有明显区别, 主要是由于结合区基体中元素的扩散反应及基体快速冷却作用, 而涂层中部和表面差别较小, 这不同于单道熔覆, 多道搭接时上一熔覆层可成为下一熔覆层的基体, 两者之间相容性好, 熔覆道次之间未有明显的界面。图 4(a)~(c) 分别为 (Nb+C) 加入质量分数为 10%, 20% 和 30% 的涂层组织。图 4(a) 主要为柱状晶, 一次枝晶臂明显, 组织粗大, 在结合区柱状晶主要是由于基体中元素的扩散引起, 中部的部分区域因快速凝固出现定向凝固组织。图 4(b) 与图 4(c) 两者的组织都有定向凝固的特征, 但图 4(c) 中组织主要为柱状树枝晶及等轴晶, 颗粒增强相分布明显, 在涂层近表面等轴晶数量增多, 尺寸减小。可见, 随着 (Nb+C) 加入量的增加, 原位生成的 NbC 陶瓷相细密, 弥散分布使涂层组织明显细化。

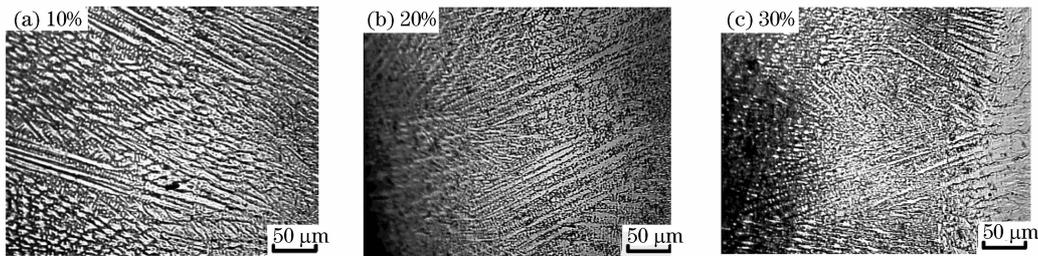


图 4 (Nb+C) 加入不同质量分数时的涂层截面光学显微组织

Fig. 4 OM microstructure of clad coatings at different mass fractions of (Nb+C)

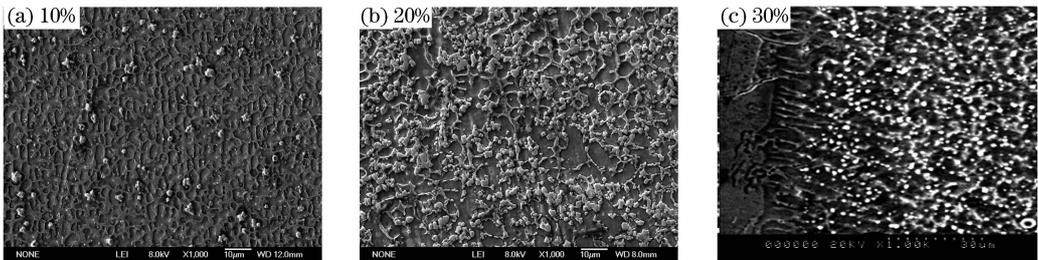


图 5 (Nb+C) 加入不同质量分数时的涂层 SEM 形貌

Fig. 5 Scanning electronic microscope (SEM) morphology of clad coatings with various (Nb+C) mass fractions

图 5 为不同 (Nb+C) 加入量下涂层组织的 SEM 形貌。图 5(a) 中, 浅灰色共晶组织为  $Ni_3(Si,$

$Nb)+Ni$ , 深灰色组织为  $Ni(Si)$  固溶体, 白色组织为 NbC, 它是熔覆层的增强相, 当 (Nb+C) 的质量分数

为 10% 时,分散均匀,生成的 NbC 颗粒大小约为 2~4  $\mu\text{m}$ ,但颗粒数量稀少,与 XRD 结果相符,除前面所提到的固溶度的因素之外,在激光的强光作用下,碳元素以石墨的形态加入时存在一定程度的烧损,也是一方面的影响。当(Nb+C)的质量分数达到 20% 时,如图 5(b),组织中 NbC 的体积进一步增大,但晶粒大小基本没变,且分布较均匀。图 5(c) 为(Nb+C)的质量分数达到 30% 时熔覆层的组织,组织中大量的 NbC 颗粒出现,但组织变得不致密,过多的陶瓷相造成结合界面性能的降低。

图 6 为 SEM 高倍下 NbC 增强相的形貌,如图所示 NbC 的形貌各异。图 6(a)为观察到的八面体 NbC 晶体,晶体的生长形态主要由它的晶体结构所决定,NbC 的晶体结构属于 NaCl 型结构,晶格常数  $a=0.44698\text{ nm}$ ,Nb 原子处于面心立方晶胞顶点和面心位置,C 原子处于晶胞的各个棱的中心点和体心位置。Nb 与 C 形成 6 配位的 NbC 八面体,Nb 位于中心,C 位于八面体顶点,其优先生长方向为  $\langle 100 \rangle$ ,六个  $\langle 100 \rangle$  方向上均匀分枝,出现了以  $\{111\}$  面为显露面的八面体结构。金云学等<sup>[17]</sup>在对钛合金中 TiC(与 NbC 晶体具有相似晶体结构)成长的过程研究证实了规则八面体块状碳化物的存在。

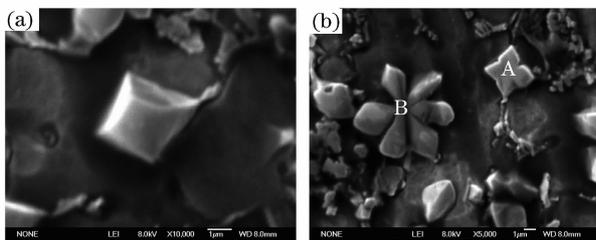


图 6 SEM 下八面体及枝晶状 NbC 颗粒形貌

(a) 八面体;(b) 花瓣状

Fig. 6 Different SEM morphology of NbC particles

(a) octahedron shape; (b) dendrite shape

晶体的生长形态除由结构决定外,还与晶体的热力学性质、生长动力学等有关。在非平衡状态下,棱角处是最容易散热的地方,该处的合金液具有最大的过冷度,所以 NbC 的分枝首先在该处进行。因此,多面体的棱角前沿液相中的溶质浓度梯度较大,其扩散速度较大;而平面前沿液相中溶质浓度较小,其扩散速度也小,这样,棱角处晶体的生长速度大,生长出二次枝晶臂,出现对称分布的枝晶(图 6(b) 中 A)。在实际的枝晶形成过程中,由于溶质浓度等因素的影响,基本的生长单元不再单一,同时存在由它们相互联结而成的更高维度和尺寸的生长单元,形成更加复杂的枝晶形态,貌似花瓣状(图 6(b) 中

B)。刘林等<sup>[18]</sup>在激光表面重熔镍基高温合金的研究中发现,凝固冷却速度较低时,出现“梅花状”MC 碳化物。陈瑶等<sup>[19]</sup>在合金化处理 TiAl 合金层的研究中发现不同扫描速率下出现不同形态的 TiC。因此,结合文献及实验结果可以认为激光熔覆过程中温度梯度及溶质浓度梯度的存在,使得 NbC 晶体的形态出现多样化。

## 4 结 论

1) 在优化的工艺参数下,激光熔覆 Ni-Si-Nb-C 预合金粉末获得了原位自生 NbC 颗粒增强的 Ni<sub>3</sub>Si 复合涂层,涂层组织由 Ni(Si), Ni<sub>3</sub>Si 和 NbC 组成。

2) 随合金粉末中(Nb+C)加入量的提高,涂层组织中 NbC 的量依次升高,且 NbC 颗粒分布均匀,颗粒细小,平均在 2~4  $\mu\text{m}$ 。

3) 由于晶体结构及传质、传热的影响,NbC 晶体择优生长,表现为不同的形态。

## 参 考 文 献

- 1 E. M. Schulson, L. J. Briggs, I. Baker. Strength and ductility of Ni<sub>3</sub>Si [J]. *Acta Metallurgical*, 1990, **38**(2): 207~213
- 2 J. S. C. Jang, C. H. Tsau. The effect of niobium additions on the fracture of Ni-19Si-based alloys [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1992, **153**(1-2): 525~531
- 3 J. S. C. Jang, C. J. Ou, C. Y. Cheng. The evolution of microstructure change and mechanical properties for a nickel silicide based alloy doped with carbon and boron [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, **329-331**: 455~460
- 4 R. Colago, R. Vilar. Abrasive wear of metallic matrix reinforced materials [J]. *Wear*, 2003, **255**(1): 643~650
- 5 Yan Youwei, Wei Bokang, Fu Zhengyi *et al.*. Study on the in situ synthesizing and growing process of TiC particulates in molten Fe-Ti-C alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, **35**(9): 909~912  
严有为,魏伯康,傅正义等. Fe-Ti-C 熔体中 TiC 颗粒的原位合成及长大过程研究[J]. *金属学报*, 1999, **35**(9): 909~912
- 6 Zhang Weifang, Han Jiecai, Du Shanyi *et al.*. Investigation on microstructure of TiC-Fe cermets prepared by SHS/PHIP [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2001, **18**(2): 65~69  
张卫方,韩杰才,杜善义等. SHS/PHIP 制备 TiC-Fe 金属陶瓷的微观组织研究[J]. *复合材料学报*, 2001, **18**(2): 65~69
- 7 C. S. Hwang, T. J. Liu. Microstructure and mechanical properties of NiAl/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites [J]. *J. Mater. Res.*, 1999, **14**(1): 75~82
- 8 E. Daniel, Garcia, S. Silivia. Synthesis of novel niobium aluminize based composites [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**(9): 2248~2252
- 9 Cao Yang, Li Guojun. The recent development of high-temperature structural intermetallics [J]. *Materials Review*, 1994, (4): 14~18  
曹 阳,李国军. 金属间化合物高温结构材料的研究动向[J]. *材料导报*, 1994, (4): 14~18
- 10 Zhang Weiping, Liu Zhonghua. Study on microstructure of in situ synthesis of TiC-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Ti-Ni metal-ceramics composite

- coating [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(7):1091~1094  
张维平,刘中华. 激光熔覆原位合成 TiC-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>-Ti-Ni 金属复合材料涂层[J]. 中国激光, 2008, **35**(7):1091~1094
- 11 Chao Mingju, Zhang Xianhu, Yang Ning *et al.*. In situ synthesized VC-VB-B<sub>4</sub>C complex particulates reinforced Ni-based composite coating by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1723~1729  
晁明举,张现虎,杨宁等. 原位生成 VC-VB-B<sub>4</sub>C 复合颗粒增强镍基激光熔覆层[J]. 中国激光, 2008, **35**(11):1723~1729
- 12 Liu Xiubo, Wang Huaming. Study on wear and high-temperature oxidation properties of laser clad metallic silicide composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. *Chinese 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
- 13 Zhong Minlin, Liu Wenjin. Leading areas and hot topics on global laser materials processing research [J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11):1653~1659  
钟敏霖,刘文今. 国际激光材料加工研究的主导领域与热点 [J]. 中国激光, 2008, **35**(11):1653~1659
- 14 Ye Dalun, Hu Jianhua. Practical Handbook of Thermodynamics Data for Inorganic Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002  
叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2002
- 15 T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani *et al.*. Thermodynamic assessment of the Ni-Si system by incorporating ab initio energetic calculations into the CALPHAD approach [J]. *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 2003, **27**(2):161~168
- 16 T. B. Massalski, P. R. Subramanian, H. Okamoto. Binary Alloy Phase Diagrams [M]. OH: ASM International, Materials Park, 1990
- 17 Jin Yunxue, Li Qingfen. Growth elements and growth habit of coordination polyhedrons of TiC crystal in titanium alloy [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2004, **19**(6):1249~1254  
金云学,李庆芬. 钛合金中 TiC 晶体的配位多面体生长基元与生长习性[J]. 无机材料学报, 2004, **19**(6):1249~1254
- 18 Liu Lin, Fu Hengzhi, Shi Zhengxing. Effect of so-lidification conditions on MC carbides in a nicked base su-peralloy [J]. *Acta Aeronautica ET Astronautica Sinica*, 1986, **7**(2):181~185  
刘林,傅恒志,史正兴. 凝固参数对定向镍基高温合金中 MC 碳化物生长特性的影响[J]. 航空学报, 1986, **7**(2):181~185
- 19 Chen Yao, Wang Huaming. Growth morphology and mechanism of TiC carbide in laser surface alloyed composite coating on substrate of TiAl intermetallics [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, **12**(5):863~868  
陈瑶,王华明. TiAl 合金激光表面合金层中 TiC 凝固生长形态及机制研究[J]. 中国有色金属学报, 2002, **12**(5):863~868

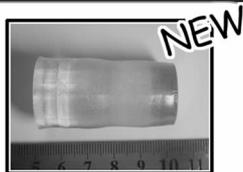
**FC CASTECH®**

全球领先的激光晶体和非线性光学晶体制造商



## 磁光晶体系列

钽铍石榴石 (TGG)



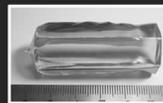
BBO Q-开关

BBO 普克尔盒的应用

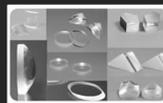
- 1、高重复频率DPSS中Q开关的理想选择
- 2、用于高重复频率再生放大系统的控制
- 3、腔倒空系统
- 4、削波



Q开关驱动源



超长 Nd:YVO<sub>4</sub> 晶体



光学产品

## 产品系列

1. 非线性光学晶体
2. 激光晶体
3. 绿光、蓝光晶体组件
4. 声光和电光晶体
5. 双折射晶体
6. 闪烁晶体
7. 激光光学产品
8. 通讯光学产品
9. 光通讯薄膜滤光片
10. 红外光学产品
11. Q-开关、温控炉等

地址: 中国福建省福州市杨桥西路155号

电话: +86-591-83710533

传真: +86-591-83711593

Http://www.castech.com

E-mail:sales@castech.com