

Ti6Al4V 表面激光熔覆 NiCrBSi+B₄C 涂层的组织结构

范小红^{1,2}, 耿 林²

(1. 山东建筑工程学院 材料系, 济南 250101; 2. 哈尔滨工业大学 材料学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 选用 NiCrBSi 及 2 %B₄C 混粉在 Ti6Al4V 合金表面进行激光熔覆处理, 使基体中的 Ti 和 B₄C 发生化学反应原位生成 TiC、TiB₂ 硬质增强相, 制备出 TiC 与 TiB₂ 等增强相增强钛基复合材料涂层。综合运用 XRD、SEM、EPMA 和 TEM 等分析手段研究了优化熔覆工艺条件下的 NiCrBSi+B₄C 激光熔覆层的组织结构与相组成, 并对复合涂层进行了硬度测试, 结果表明: NiCrBSi+2 %B₄C 熔覆层的微观组织是在 γ -Ni 和 Ni₃Ti+Ni₃B 共晶的基体上均匀分布着 TiB₂、TiC、CrB 等相的多元组织, 激光熔覆层的硬度比 Ti6Al4V 基体硬度提高到 3~4 倍。

关键词: 激光熔覆; NiCrBSi 合金; 复合涂层; 组织结构; Ti6Al4V

中图分类号: O532.25

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289 (2006)01-0028-05

The Laser Cladding Composite Coating of NiCrBSi+B₄C on Ti6Al4V Alloy Substrate

FAN Xiao-hong^{1,2}, GENG Lin²

(1. Department of Material, Shandong Institute of Architecture and Engineering, Jinan 250101; 2. School of Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: The laser cladding NiCrBSi+2 %B₄C coating on Ti6Al4V alloy with was described in this paper, The microstructure of (TiC+TiB₂) reinforced titanium matrix composite was analyzed using XRD, SEM, EPMA and TEM, the microhardness of the cladding layers were measured. The results showed that the microstructure of NiCrBSi+2 %B₄C cladding layer consists of primary γ -Ni, eutectic of Ni₃Ti+Ni₃B, and uniformly dispersed phases of TiB₂, TiC and CrB. The microhardness of NiCrBSi+2 %B₄C cladding layer is 3~4 times that of the Ti6Al4V substrate.

Key words: laser cladding; NiCrBSi alloy; composite coating

0 引 言

钛合金比强度高、耐腐蚀性和高温性能好, 是航空、航天和石油化工等部门广泛使用的高性能材料。但钛合金的摩擦因数大、耐磨性差, 极大的限制了其在工程上的应用范围。

近 20 年来, 用激光束在金属基体表面熔覆一层复合材料保护层, 将金属材料良好的性能与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀及耐热性能有机结合起来, 提高零件的使用寿命。但迄今为止, 钛合金的激光表面改性大多集中在表面合金化和激光熔化-硬质离子注入方面^[1~3]。因此开展钛合金表面激光熔覆金属-陶瓷复合涂层的研究, 可以为提高钛合金的耐磨性能提供有效的技术途径。

原位自生法制备的金属基复合材料, 由于具有增强相热力学稳定, 尺寸细小, 分布均匀, 界面洁净, 与基体结合良好的特点, 是制备复合涂层的优选方法^[4~10]。鉴于在高温加工过程中, Ti 和陶瓷相易发生剧烈的反应, 并导致材料的某些性能下降, 所以要想在钛合金表面获得高质量的涂层, 必须选择合适的激光熔覆材料体系和优化的激光熔覆工艺参数。此外, 激光熔覆是一个快速加热和快速冷却的非平衡过程, 许多问题有待研究。特别是钛合金基底材料与熔覆材料的交互作用, 将会使熔覆层的微观组织变得十分复杂。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验基底材料为退火态 TiAlV 钛合金; 涂层材

收稿日期: 2005-11-18; 修回日期: 2005-12-29

作者简介: 范小红(1978-), 女(汉), 河南濮阳人, 讲师, 硕士。

料 2 种为: NiCrBSi(Ni60)自熔性合金粉末, 尺寸范围为 5~50 μm , 化学成分含 $w(\text{Ni})=0.60$, $w(\text{Cr})=0.17$, $w(\text{B})=0.04$, $w(\text{Si})=0.04$, $w(\text{Fe})=0.14$, $w(\text{RE})=0.01$; 纯 B₄C 陶瓷粉末, 粒径小于 10 μm 。

1.2 试验方法

先将 NiCrBSi+2 % B₄C 预涂粉末混合均匀, 采用预置粘结的方法将粉末与有机粘结剂(聚乙烯醇)混成膏状均匀涂在待熔覆 Ti6Al4V 合金试样表面, 并在 90 ° 下烘干 2 h。预置层厚度为 0.5~1.2 mm。激光熔覆试验采用 1.5 kW JG— 型连续横流 CO₂ 工业激光器。优化激光工艺条件为激光功率 750 W, 光斑直径 3 mm, 预置厚度 0.8 mm, 激光束扫描速度 5 mm/s。

采用 JCSA-733 型电子探针(EPMA)对激光熔覆层组成相进行成分分析。将抛光试样用 20Vol.% HNO₃+30Vol.% HF+50Vol.% H₂O 的腐蚀剂进行刻蚀。采用 S-570 和 S-4700 型扫描电镜(SEM)进行组织观察。将多道搭接的熔覆试样表面磨平, 采用 Philips 型 X 射线衍射(XRD)(Cu K α)进行物相分析。用 Philips CM12 透射电镜(TEM)进行电子衍射结构分析。用 TN-5502 型能谱仪(EDX)分析相成分。

2 试验结果和分析

2.1 NiCrBSi+2 % B₄C 激光熔覆层

NiCrBSi+2 % B₄C 激光熔覆试样存在 3 个不同的组织区域, 由表及里为: 激光熔覆区(CZ), 熔覆层与基底结合区(BZ)及基底热影响区(HAZ)。由图 1 可见, NiCrBSi+2 % B₄C 激光熔覆层, 其组织均匀、致密, 无裂纹和气孔, 也未发现不明夹杂物。熔覆层与基底结合区在 50~80 μm 之间, 其中基本不含颗粒增强相, 无微裂纹和夹杂物, 说明为冶金结合, 强度很高。

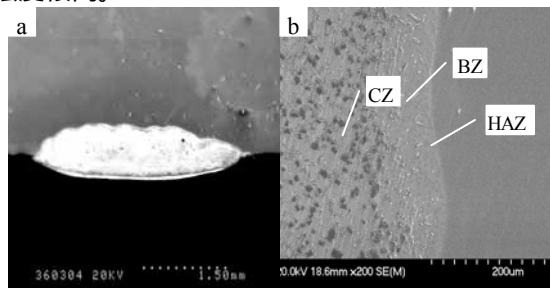


图 1 激光熔覆层宏观形貌(a)横剖图(b)截面图

Fig.1 Surface morphology of cladding layer:(a)cross-section morphology; (b) interface morphology

图 2 示出了 Ti6Al4V 合金表面 NiCrBSi+2 % B₄C 激光熔覆层的 X 射线衍射图谱。对衍射峰标定表明, 熔覆层主要由 γ -Ni、Ni₃B、CrB、TiC、TiB₂、以及 Ni₃Ti、Cr₂₅C₆ 等相组成, 由上述结果说明在 TC4 合金表面熔覆 NiCrBSi+B₄C 粉末, 基底中的 Ti 和 B₄C 粉末发生化学反应原位生成 TiC 和 TiB₂ 增强相在热力学上是可行的。没有 B₄C 相存在, 说明 B₄C 粉末已与 Ti 反应完全。

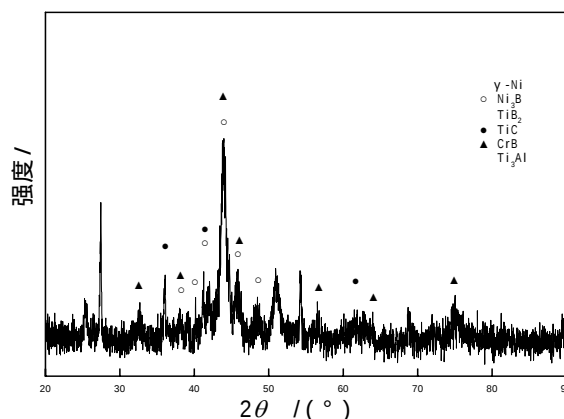


图 2 Ti6Al4V 合金表面 NiCrBSi+2 % B₄C 激光熔覆层 X 射线衍射图谱

Fig.2 X-ray diffraction spectrum of NiCrBSi + 2 % B₄C cladding layer on Ti6Al4V alloy substrate

Ranganath^[11]指出 Ti 与 B₄C 反应生成 TiC、和 TiB₂, 反应方程式为: $3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} = 2\text{TiB}_2 + \text{TiC}$ 。

计算上述反应的反应生成焓 H 与 Gibbs 自由能 G , 结果如图 3 和图 4 所示。由图可知, Ti 与 B₄C 反应发生反应生成 TiC、和 TiB₂ 的 Gibbs 自由能 G 为负值, 说明在热力学上, 上述反应能够发生。而且上述反应的反应生成焓 H 比较大, 说明反应为放热反应, 能够自发维持。

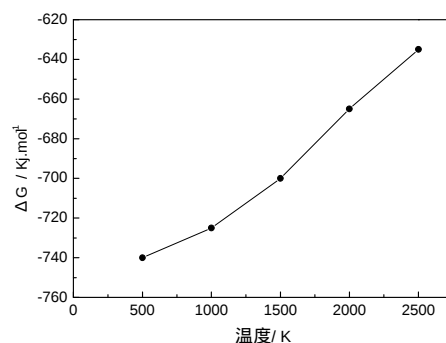
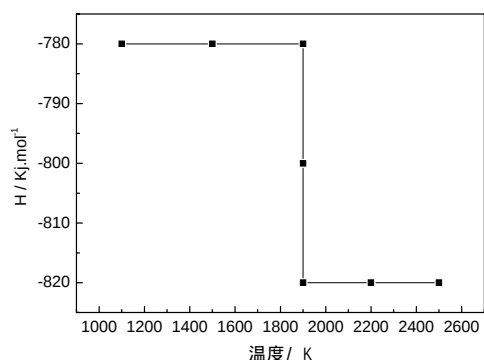


图 3 Gibbs 自由能 G 随温度的变化

Fig.3 Variation of Gibbs free energy G Vs temperature

图4 反应生成 H 随温度的变化Fig.4 Variation of formation enthalpy H Vs temperature

2.2 NiCrBSi+2 %B₄C激光熔覆层的微观组织

图5示出了Ti6Al4V合金表面NiCrBSi+2 %B₄C熔覆层组织的SEM照片。其中图5(a)为整个熔覆层组织的低倍宏观SEM照片,由图可见,整个NiCrBSi+2 %B₄C熔覆层组织分布比较均匀,未出现颗粒的偏聚或团聚。图5(b)为熔覆层组织的高倍照片,由图可以看出未腐蚀的熔覆层组织主要有弥散分布在基体上的块状颗粒相C₁,呈点串状分布的小颗粒相C₂以及须状相C₃。图5(c)为熔覆层组织的背散射照片。由图5可见,块状颗粒相C₁的尺寸大约在7~18 μm之间,具有规则的几何形状(一般为四边形和六边形)和小平面界面,均匀的分布在熔覆层中。小颗粒相C₂,小颗粒集中排列呈点串状均匀分布,长度在10~30 μm之间,颗粒大小不均形状各异,在1~3 μm之间。须状相长度在10~30 μm之间,直径在1~2 μm之间。图5(d)为腐蚀后NiCrBSi+2 %B₄C熔覆层组织的高倍SEM照片,与图5(a)相比较,发现呈点串状分布的小颗粒相腐蚀后呈现小枝晶状。

采用S-570扫描电镜能谱仪对熔覆层各组成相进行了B、C元素除外的SEM EDX分析,结果如表1所示。可见,黑色块状颗粒C₁相和小枝晶C₂相均为富Ti相,高达90%以上,须状物C₃含Cr元素较多,基体则为富Ni相。

为了进一步确定熔覆层各组成相,利用电子探针对各相进行了成分分析。图6(a)(b)给出了熔覆层块状相及小枝晶相的背散射电子像及B、C元素的线分布。由图6可以看出,块状颗粒相和须状物相富含Ti和B元素,小枝晶相富含Ti和C元素。由

EPMA和EDS成分分析结果,块状颗粒相主要含Ti和B元素;呈点串状分布的小颗粒相(即小枝晶相)主要含Ti和C元素,须状相主要含Cr和B元素。

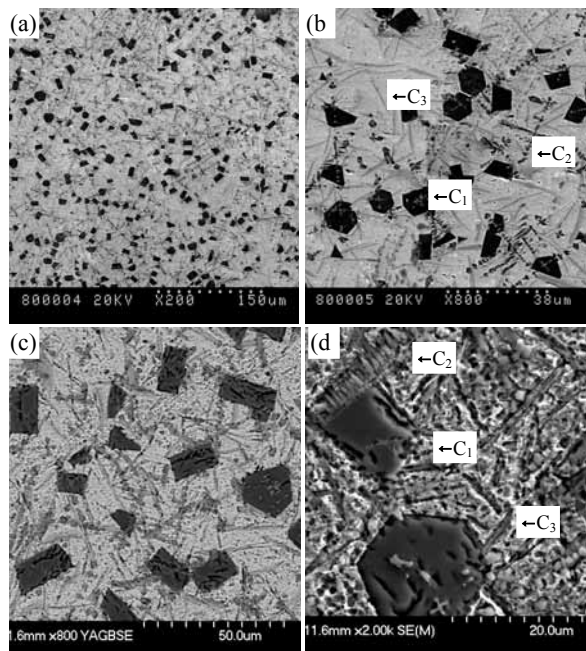


图5 Ti6Al4V合金表面NiCrBSi+2 %B₄C激光熔覆层组织SEM照片(a)低倍放大(b)高倍放大(c)低倍背散射(d)高倍(腐蚀后)

Fig. 5 SEM micrographs showing microstructure of NiCrBSi+2 %B₄C cladding layer on Ti6Al4V alloy substrate; (a) under low magnification (unetched); (b) under high magnification (unetched); (c) under low magnification (etched); (d) under high magnification (etched)

表1 熔覆层组织的EDX分析结果

Table1 The EDX result of phases in the coating				
组成相名称	化学成分(%)			
	Ni	Ti	Cr	Si
C ₁	0.00	93.40	2.50	0.00
C ₂	1.53	93.59	3.75	0.00
C ₃	16.67	4.00	60.35	0.17
基体	59.78	15.53	10.58	6.44
组成相	Fe V Al			
	Fe	V	Al	
C ₁	0.00	4.10	0.00	
C ₂	0.25	0.88	0.00	
C ₃	18.11	0.67	0.03	
基体	6.95	0.23	0.49	

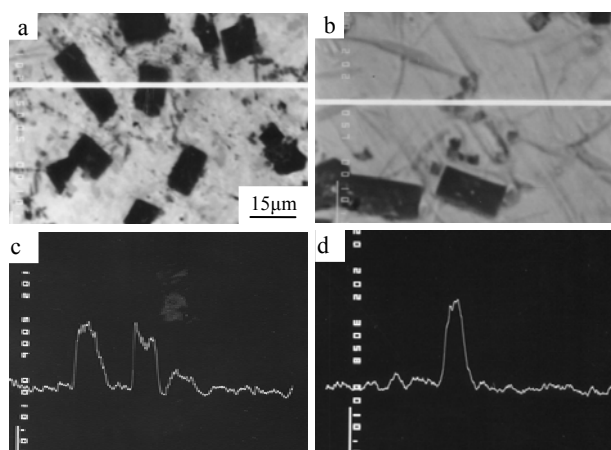


图 6 熔覆层背散射电子像(a)(b)及 B、C 元素的线分布(c)(d)
Fig.6 Back scattered electron image of NiCrBSi+2 %B₄C cladding layer on Ti6Al4V alloy substrate and the corresponding linear distribution of B and C:(a,b)back scattered electronimage ; (c) linear distribution of B ; (d) linear distribution of C

图 7~9 分别示出了熔覆层中各相的 TEM 明场像及选区电子衍射斑点。标定表明,块状颗粒为具有密排六方结构的 TiB₂ 相(图 7),小枝晶为面心立

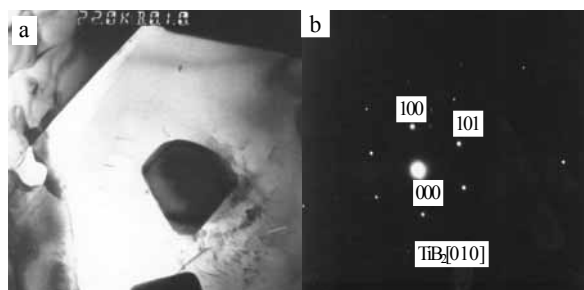


图 7 TiB₂ 相的 TEM(a)明场像及(b)选区电子衍射斑点
Fig. 7 TEM micrographs showing the morphology of TiB₂ phase and its SADP: (a) bright-field image; (b) SADP

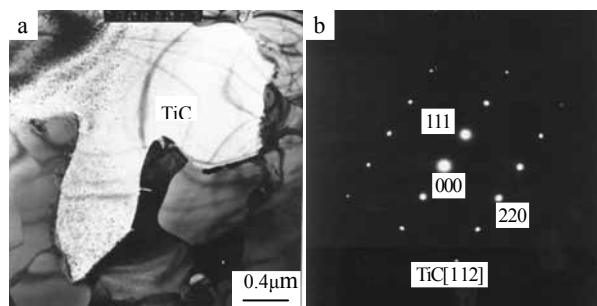


图 8 TiC 相的 TEM(a)明场像及(b)选区电子衍射斑点
Fig.8 TEM micrographs showing the morphology of TiC phase and its SADP:(a) bright-field image; (b) SADP

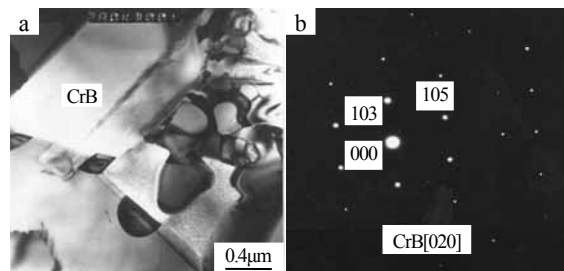


图 9 CrB 相的 TEM(a)明场像及(b)选区电子衍射斑点
Fig. 9 TEM micrographs showing the morphology of CrB and its SADP:(a) bright-field image; (b) SADP

方的 TiC 相(图 8),断裂的须状块为正交结构的 CrB 相(图 9)。结合前面 X 射线衍射分析结果及电子探针成分分析结果,可以确定块状颗粒相为 TiB₂ 相,点串状分布的小枝晶相 C₂ 为 TiC 相,须状相为 CrB 相,基体组织以 γ -Ni 为主,含有部分的 Ni₃B 和 Ti₃Al 等共晶组织。

2.3 NiCrBSi+2 %B₄C 激光熔覆层的硬度分布

图 10 和图 11 分别示出了 NiCrBSi+2 %B₄C 与 NiCrBSi 激光熔覆层的显微硬度分布曲线,可见, NiCrBSi+2 %B₄C 激光熔覆试样沿层深方向的硬度分布与 NiCrBSi 熔覆试样硬度分布的规律相似,硬度由熔覆区到热影响区呈阶梯状降低。但 NiCrBSi+2 %B₄C 熔覆区的显微硬度在 1 200~1 400 HV,比 NiCrBSi 熔覆试样(900~1 000 HV)提高了 30 %;比钛合金基体硬度(330~340 HV)提高 3~4 倍。

NiCrBSi+2 %B₄C 激光熔覆层显微层硬度较 NiCrBSi 熔覆层有了较大提高,这主要由于 NiCrBSi+2 %B₄C 激光熔覆层中的硬质增强相的数量远大于 NiCrBSi 熔覆层的,且前者的颗粒相的尺寸也明显大于后者。这是由于在 TC4 合金表面熔覆 NiCrBSi 过程中, B 元素存在于 Ni₃B、CrB 中,首先需要消耗一部分的激光能熔化 Ni₃B 和 CrB,释放出游离的 B 元素,游离的 B 元素再与基底中的钛结合形成 TiB₂,吸收激光能量长大。而在熔覆 NiCrBSi+2 %B₄C 的过程中,由于加入了 B₄C 粉,在 B₄C 粉中存在大量游离态的 B 元素,可与基底中的钛直接结合形成 TiB₂,而且在熔覆 NiCrBSi+2 %B₄C 时, Ti 和 B 的浓度梯度都相应较大。所以,比之 NiCrBSi 熔覆层, NiCrBSi+2 %B₄C 熔覆层中颗粒相的数量、尺寸都发生了明显的变化。

