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 层复合材料保护涂层,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。

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。 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TiAIV钛合金;涂层材

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(Ni)=0.60,w(Cr) =0.17,w(B)=0.04,w(Si)=0.04,w(Fe)=0.14, w(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JCXA-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 Ka)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)crosssection 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:3Ti+B₄C=2TiB₂+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 HVs 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,均匀的分布在整个熔覆 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 % B_4C cladding layer on Ti6Al4V alloy substrate; (a)under low magnification (unetched) ; (b) under high magnification (unetched) ; (c) under low magnification (tched) ; (d) under high magnification(etched)

表 1 熔覆层组织的 EDX 分析结果

Table1 Th	The EDX result of phases in the coating			
组成相	化学成分(%)			
名称	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	
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	

-780

-790

-810

008- ¹. H / Kj.mo



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 $\%B_4C$ 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NiCrBS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。



图 10 NiCrBSi+2 %B₄C激光熔覆层显微硬度沿层深方 向分布曲线

Fig.10 Distribution profile of microhardness across NiCrBSi +2 %B₄C cladding layer



图 11 NiCrBSi 激光熔覆层显微硬度沿层深方向分布曲线

Fig.11 Distribution profile of microhardness across NiCrBSi cladding layer

3 结 论

(1) 在合适的激光工艺参数下,进行激光熔覆 时可使基体中的Ti进入熔池与B₄C发生化学反应原 位生成TiC、TiB₂硬质增强相。

(2) 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等增强相的多元组织。

(3) NiCrBSi+2 %B₄C激光熔覆区的硬度可达
1 200~1 400 HV,比钛合金基体硬度(330~340 HV)
提高 3~4倍,比NiCrBSi激光熔覆区的硬度(900~1100 HV)
HK)提高 1 倍多。

参考文献:

[1] 张志明,车成卫,翟阳.Ti-6Al-4V激光TiC合金化
 涂层组织及其磨损行为[M].焊接学报,1992,13(3):
 140-145.

- [2] 蒋平,张继娟,于利根,等.Ti-6A1-4V 合金 SiC
 粉激光表面合金化组织与耐磨性 [M].应用激光, 1999,19(5):229-231.
- [3] Lei T C, Ouyang J H, Pei Y T, et al. Microstructure and Wear Resistance of Laser Clad TiC Particle Reinforced Coating [J]. Mater. Sci. Technol. 1995,11: 520-526.
- [4] 张松,张春华,等. 钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(6): 1026-1030.
- [5] 张松,张春华,王茂才,等.表面激光熔敷原位自生
 颗粒增强钛基复合材料及摩擦磨损性能 [J].金属
 学.2001,37(3):315-320.
- [6] 孙荣禄,杨德庄,董尚利,等. 钛合金表面 NiCrBSi 激光熔覆层的组织与耐磨性研究 [J]. 应用激光,2000,20(6):261-263.
- [7] 杨洗陈, 阎毓禾, 汪行恺, 等. NiCrSiB 合金的激光 熔覆 [J]. 中国激光, 1988,15(3): 174-178.
- [8] 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, 2001,28(3): 275-278.
- [9] 孙荣禄,等. 钛合金表面激光熔覆Ni-TiC复合涂层 的组织及耐磨性能 [C]. 博士论文, 2001,12.
- [10] Man HC, Zhang S, Cheng FT, et al. Microstructure and formation mechanism of in situ synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti-6Al-4V by laser cladding [J]. Scripta mater. 2001,44: 2801-2807.
- [11] Ranganath S. A review on particulate- reinforced titanium matrix composites [J]. J Mater Sci .1997,32(1): 1-16.

作者地址:济南市山东建筑工程学院材料系 250101 Tel: (0531) 86367930; 13954121619 E-mail: xiaotong324@163.com

•行业信息•

会讯

2006 北京国际材料周将于今年 6 月 25-30 日在北京国际会议中心举行。由中国材料研究学会主办。联系人:王亚莉 电话: +86-10-68722033

由全国热处理学会、江苏省热处理学会及江苏省热处 理及表面改性工程技术研究中心主办的第4届中国热处理活动 周于 2006 年 5 月在南京举办。秘书处电话:(010)62959650

由中国金属学会耐磨材料学术委员会主办的第11届全 国耐磨材料大会,将于2006年10月在安徽宁国市召开。大会 秘书处电话:(010)62331241 赵会友手机:13651189007

, -----