



工艺参数对钛合金表面激光熔覆 NiCrTiC 涂层组织性能影响

张维平*, 刘中华, 邹龙江

(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 TC4 表面制备出原位自生 TiC 陶瓷颗粒增强 Ni 基复合材料涂层. 利用 OM、XRD、SEM、EDS、EPMA 对涂层组织结构进行了研究. 结果表明: 当激光比能为 12.5 kJ/cm² 时, 可获得优异的复合涂层; 复合涂层中以 TiC 为主的陶瓷颗粒增强相弥散地分布在 β -Ti 和 γ -Ni 两相固溶体中; 涂层显微硬度比基体显著提高.

关键词: 钛合金; 激光熔覆; 涂层; 显微组织

中图分类号: TG456.7 **文献标志码:** A

0 引言

钛合金由于具有高的比强度、优异的耐蚀性以及良好的抗氧化性和高温性能, 成为航天、航空、石油和化工等工业部门广泛使用的结构材料. 然而, 钛合金的摩擦性能较差, 表现为摩擦因数高、粘着磨损严重, 且难以润滑, 使其应用范围受到极大限制^[1]. 采用先进的表面改性技术, 直接在钛合金表面制备耐磨、抗氧化性能好及与钛合金基体之间形成牢固的冶金结合的表面改性涂层, 是解决上述问题的有效方法之一. TiC 不仅硬度高, 耐磨性好, 摩擦因数低, 还具有较高的硬度、化学稳定性和良好的导热性与热稳定性, 因而是一种优异的涂层材料. 采用合金/陶瓷复合涂层的方法可获得良好的涂层性能, 国内外学者对此进行了大量的研究^[2~6]. 但大多数研究仅限于激光工艺参数的选择及涂层组织结构、性能(涂层硬度、耐磨性等)的整体分析, 而对激光工艺参数对涂层质量的影响、涂层化学成分分布和微区组织内成分分布的研究较少. 然而, 涂层质量直接决定涂层的性能; 涂层中化学成分分布直接决定其显微组织, 并对生产领域中最为关心的涂层性能产生决定性影响. 所以, 对工艺参数对涂层质量的影响和涂层微区中的细微结构及其中的化学成分分布

的研究十分必要. 本实验选用大功率激光器, 在 TC4 表面制备出原位自生 TiC 颗粒增强 Ni 基复合涂层, 利用 OM、XRD、SEM、EDS、EPMA 等技术手段对制备出的涂层进行整体表征及微观组织结构分析, 并分析不同激光比能对熔覆层组织性能的影响.

1 实验方法

选用 TC4(Ti-6Al-4V) 钛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 基合金粉末, 其化学成分为 31.2%Cr、8%Ti、3.6%C, 余量为 Ni, 均为 200 目, 分析纯. 将上述粉末机械研磨充分混合, 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. 采用下列激光工艺参数: 输出功率 $P=2\sim 4$ kW, 扫描速度 $v=5\sim 7$ mm/s, 光斑直径 $D=4$ mm, 多道搭接率为 30%.

首先利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析复合涂层表面物相组成. 将试样沿涂层横截面切开, 经过磨削和抛光, 制备成金相试样. 利用 MEF3 多功能金相显微镜、JSM-5600LV 型扫描

电镜及其附件 LINK ISIS 6587 型能量分散谱仪、EPMA-1600 型电子探针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。

2 实验结果及分析

2.1 激光熔覆层的质量

表 1 列出了激光熔覆工艺参数(激光比能 P/vD)和对熔覆层质量的影响,当激光比能较低时,熔覆层中出现气孔和裂纹等缺陷,表面较为粗糙。当激光比能增大时,熔覆层中组织均匀,表面平整,激光比能为 12.5 kJ/cm^2 时,几乎获得了无缺陷的涂层,但随着激光比能的进一步增大,熔覆层中又出现了裂纹。激光熔覆由于加热冷却速度极快,熔池寿命很短,常使熔层中可能存在的氧化物和其他杂质来不及释放出来,它们存在于覆层中,很容易成为气孔和裂纹源。另外熔覆层在瞬间凝固结晶,晶界位错,空位增多,原子排列极不规则,

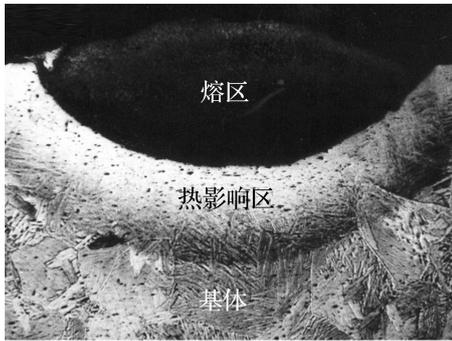
凝固缺陷也增多,同时热脆性增大,塑韧性下降,开裂敏感性也就增大。一般来说,增加熔池存在的时间,即增加激光比能,可以减少缺陷的产生,但激光比能进一步增大,可能导致涂层表面被烧损和氧化,从而产生新的缺陷。

表 1 激光工艺参数对熔覆层质量的影响

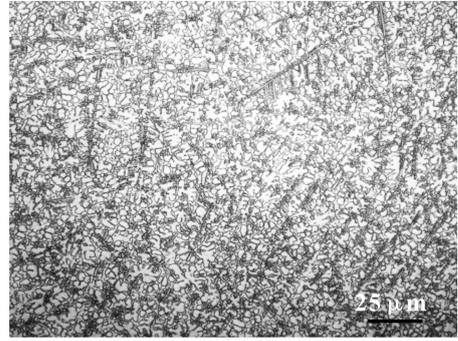
Tab. 1 Effect of laser parameter on quality of laser cladding layer

试样编号	激光比能/($\text{kJ} \cdot \text{cm}^{-2}$)	熔覆层质量
S1	8.33	有气孔、裂纹
S2	10.00	少量气孔、裂纹
S3	12.50	几乎无缺陷
S4	14.29	有少量裂纹
S5	16.67	有裂纹

图 1 为熔覆质量较好的试样 S3 熔覆层组织形貌图。由图可见,涂层整体熔覆效果良好,厚度适宜;涂层内部熔区枝晶组织发达,细小均匀,枝晶分布呈规则取向,基本上与热流方向一致。



(a) 宏观形貌



(b) 涂层内枝晶组织

图 1 试样 S3 复合涂层截面组织形貌图

Fig. 1 Microstructure in cross section of the composite coating specimen S3

图 2 为试样 S3 复合涂层截面 SEM 形貌图。由图可见,在熔覆层和热影响区之间还存在一个结合层(图 2 中 II)。各层之间的结合界面处无裂纹,对图 2 中的各层区域进行能谱成分分析(见表 2),结果显示基材与涂层材料之间主要成分相互发生了扩散,这表明基材与涂层之间实现了良好的冶金结合。从图 2 中熔覆层和结合层的结合界面可以看出,熔覆层和结合层的组织呈交错的组织结构,熔覆层中有些组织像楔子一样插入基体中,这种结构保证了熔覆层与基体有牢固的结合,结合界面具有足够的强度。在靠近结合层的熔覆层中的组织呈梯度分布,保证了涂层的质量。

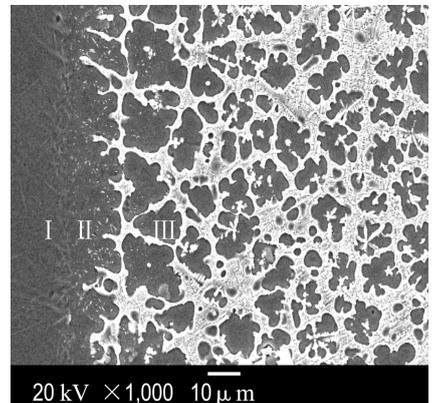


图 2 截面 SEM 形貌图

Fig. 2 SEM morphology of cross section

表2 涂层不同区域的化学成分

Tab. 2 Chemical composition in different regions of coating

区域	$w/\%$					
	Ti	Al	V	Ni	Cr	C
I	90.24	5.29	3.84	—	—	—
II	64.16	2.73	1.58	25.36	5.36	0.81
III	28.93	0.72	—	44.43	23.57	1.25

2.2 涂层组织结构及显微硬度

图3(a)、(b)、(c)为试样S1、S3、S5熔覆层组织SEM照片。SEM显示：枝晶区域不耐腐蚀而呈现凹坑状，枝晶间则为耐蚀性较强的白色花瓣颗粒和网络状组织。S1、S3、S5试样熔覆区的组织在网络状树枝晶和共晶基体上分布着白色十字花瓣状颗粒和白亮细小的球状颗粒，S5中还出现了短棒状组织。S3试样的组织较S1粗大、规则，白亮的球状颗粒较S1和S5多，XRD物相分析结果表明，S1、S3、S5试样熔覆区由 β -Ti、 γ -Ni、TiC、NiTi₂、Ni₃C、M₇C₃等相组成(见图4)。结合EDS、EMPA可对熔覆区各组织组成物作如下分析：树枝晶主要成分为Ni，物相为 γ -Ni、Ni₃C、NiTi₂，其中 γ -Ni中固溶了大量的Ti、Cr等元素，具有优良强韧性及耐腐蚀性。在激光熔覆过程中，激光熔池

的冷却速度极快，高温使熔解在Ni基合金熔体中的Ti、Cr等元素，在快速冷却过程中来不及析出，固溶在 γ -Ni中，形成了扩展固溶体。因此，必然造成显著的固溶强化作用，提高涂层的硬度。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。白色的十字花瓣状颗粒相为TiC，通过对其生长形观察发现树枝晶的枝晶臂对称生长，这与TiC的晶体结构密切相关^[7]。TiC晶体为面心立方结构，Ti和C原子呈中心对称结构，这导致TiC形核时，容易形成对称的十字花瓣状结构。Chen等^[8]研究证实十字花瓣状是TiC沿其原子密排面{111}上的 $\langle 110 \rangle$ 方向择优取向生长的结果。白亮细小的球状颗粒则为M₇C₃。在S5试样中出现的短棒状组织主要成分为Cr，物相M₂₃C₆，其中部分Cr被Ni、Ti取代。在高温合金中，当Cr比C的相对含量较高时，M₂₃C₆相的析出倾向比较大^[9]，该物相在晶界呈短棒状分布。

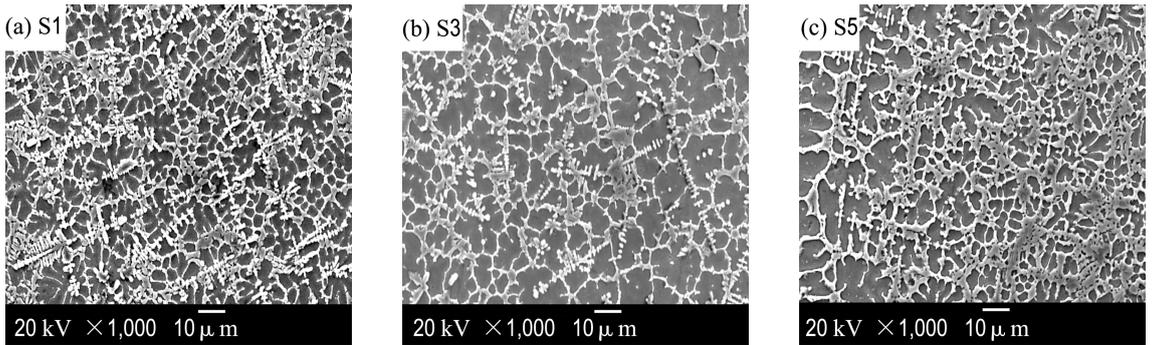


图3 试样S1、S3、S5熔覆涂层熔区SEM形貌

Fig. 3 SEM morphology in the cladding coating melting zone of specimen S1, S3, S5

图5为试样S1、S3、S5截面显微硬度测量结果。不同试样在熔覆深度方向上从表层到基体显微硬度值整体呈梯度分布。激光熔覆层的硬度(HV850~950)比基体合金的(HV330~340)有大幅度的提高。激光比能的变化对硬度值有一定

的影响，当激光比能增大时，涂层中存在比较多的碳化物等颗粒增强相，但激光比能进一步增大，导致涂层的稀释率也增大，增强相的相对含量有所降低。当激光比能为12.5 kJ/cm²时，硬度最高。显微硬度值的变化与材料的微观组织密切相关。

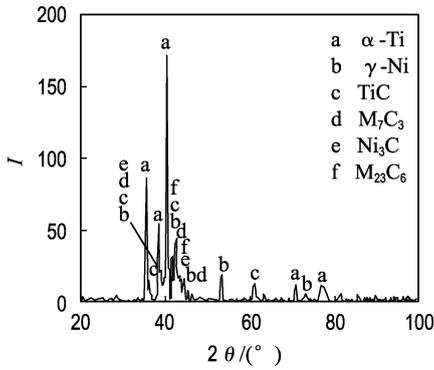


图4 试样S5涂层表面XRD分析

Fig. 4 XRD spectrum in the coating surface of specimen S5

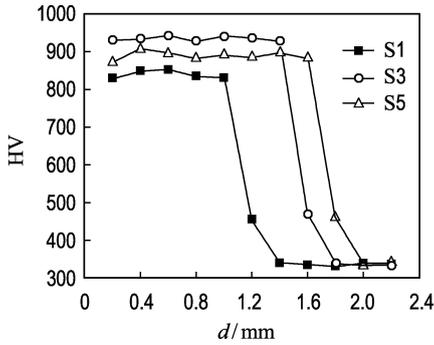


图5 试样S1、S3、S5截面的显微硬度

Fig. 5 Microhardness in cross section of S1, S3 and S5

2.3 涂层微区元素的分析

图6为典型试样S3电子束低速扫描复合涂层微区区域EPMA成分分析图。图6(a)、(b)分别为涂层内选定微区(SEI)和背散射电子像(BEI)。可见,熔区内的形貌衬度和成分衬度是基本一致的。这说明了涂层中组织形貌的形成与其中化学成分分布密切相关。图6(c)、(d)、(e)、(f)分别为相同区域Ni、Ti、C、Cr的面分布图像。从(c)可以看出,Ni富集于枝晶内,即为2.2所述的 γ -Ni固溶体。Ti、C在该微区内呈现为同步分布,对照(a)、(b)可知:Ti、C的分布规律与该微区内形貌衬度和成分衬度是一致的。晶间的Ti、C富集区即为2.2所述晶间共晶组织中的TiC相。从(d)中可以看出:在枝晶间紧靠枝晶臂区域出现了Ti富集的细小颗粒状物,而相应区域C的含量并不高(图(e)),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,这在XRD中也得到了验证。从图(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,Cr一方面和Ni形成固溶体,另一方面形成 $M_{23}C_6$ 。这些结论准确地验证了XRD和SEM实验结果。

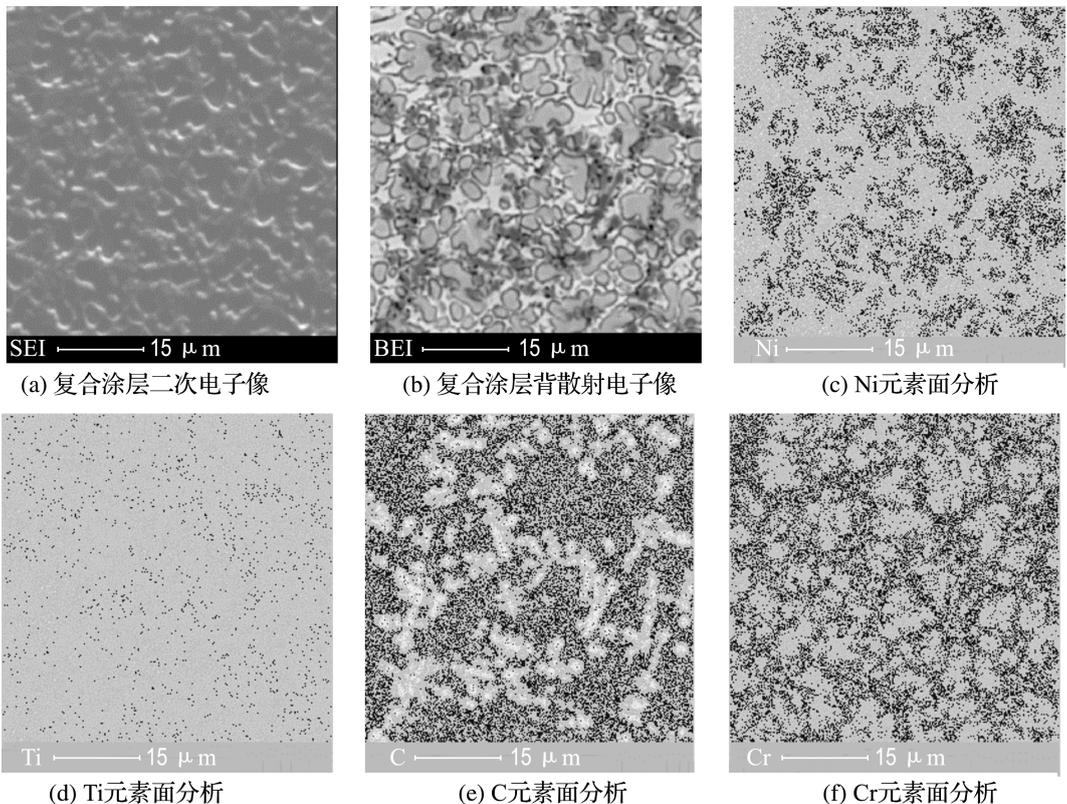


图6 试样S3复合涂层微观区域EPMA分析图

Fig. 6 EPMA diagram in microstructure of the composite coating specimen S3

3 结 论

(1) 利用预置 NiCrTiC 混合粉末的方法, 通过激光工艺参数的优化, 可在 TC4 合金表面制备出与基体结合良好, 以 TiC 颗粒为主增强相的 Ni 基金属陶瓷复合涂层。

(2) 随着激光功率的增大, 涂层中的组织有所增大。复合涂层内部的树枝晶组织主要由 β -Ti 和 γ -Ni 固溶体两相组成, 枝晶间则为以 TiC 为主的硬质陶瓷相弥散分布在前述固溶体中形成的共晶组织。

(3) 涂层的硬度 (HV850~950) 比基体合金的 (HV330~340) 有大幅度的提高, 其中, S3 试样的硬度最佳。

参 考 文 献:

[1] FU Y Q, BATCHELOR A W, WANG Y, *et al.* Fretting wear behaviors of thermal sprayed hydroxyapatite (HA) coating under unlubricated conditions [J]. *Wear*, 1998, **217**(1):132-139

[2] CHEN Chi-nan, SU Mei. Study on microstructure and abrasive resistance of laser cladding TiN surface alloyed TC9 [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 1998, **24**(3):253-255

[3] ABBOUD J H, WEST D R F. In situ production of Ti-TiC composites by laser melting [J]. *Journal of Material Science Letter*, 1992, **11**:1675-1677

[4] ZHANG S, ZHANG C H, KANG Y P, *et al.* Mechanism of in-situ formation of TiC particle reinforced Ti-based composite coating induced by laser melting [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2001, **11**(6):1026-1030

[5] MAN H C, ZHANG S, CHENG F T, *et al.* Microstructure and formation mechanism of in situ synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti-6Al-4V by laser cladding [J]. *Scripta Materialia*, 2001, **44**(12):2801-2807

[6] SUN R L, YANG D Z, GUO L X, *et al.* Study on microstructure of laser clad NiCrBSi-TiC coating on the surface of titanium alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2001, **28**(3):275-278

[7] LV W J, ZHANG X N, ZHANG D, *et al.* Growth mechanism of reinforcement in in-situ processed TiC/Ti composites [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 1999, **35**(5):536-540

[8] CHEN Y, WANG H M. 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

[9] LI Y Q, CHEN G S, ZHANG J F, *et al.* Effects of trace elements on grain boundaries in some superalloys [J]. *Progress in Natural Science*, 2000, **10**(9):331-342

Effect of processing parameters on microstructure of NiCrTiC coating by laser cladding on titanium alloy surface

ZHANG Wei-ping*, LIU Zhong-hua, ZOU Long-jiang

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

Abstract: In-situ synthesis of TiC ceramic particle reinforced Ni-base alloy composite coating was produced on TC4 surface by laser cladding. Microstructure on the coating is studied by OM, XRD, SEM, EDS, EPMA. Results show that excellent coating is obtained when the laser power is 2.5 kJ/cm². Main phase in the coating is TiC particles distributing in the β -Ti and γ -Ni solid solution. The microhardness of the coating increases prominently compared with the matrix.

Key words: titanium alloy; laser cladding; coating; microstructure