

钛合金表面上两种镍基合金粉的激光熔覆研究

Study of Laser Cladding Two Ni-base Alloy
Powders on Titanium Alloy

耿林, 孟庆武, 郭立新
(哈尔滨工业大学, 哈尔滨 150001)

GENG Lin, MENG Qing-wu, GUO Li-xin
(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

摘要: 分别以 NiCrBSi 和 NiCoCrAlY 为预涂粉, 采用 CO₂ 激光器, 在 Ti-6Al-4V 合金表面进行激光熔覆镍基合金涂层的研究。通过 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对涂层进行分析, 对比两种镍基合金粉的激光熔覆性能。分析发现, NiCrBSi 涂层组织以 γ-Ni 为基体, 含有 Ni₃B, TiB₂, TiC, CrB 等多种增强相, 而 NiCoCrAlY 涂层组织主要为固溶多种元素的 Ni 基过饱和固溶体。NiCoCrAlY 涂层组织以固溶强化和细晶强化为主, NiCrBSi 涂层组织以第二相强化为主。虽然 NiCoCrAlY 粉比 NiCrBSi 粉的激光吸收率高, 可以得到较厚的涂层, 但是含有多种硬质增强相的 NiCrBSi 涂层硬度高于 NiCoCrAlY 涂层。

关键词: 激光熔覆; 涂层; NiCrBSi; NiCoCrAlY; 钛合金

中图分类号: TB333 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2005)12-0045-03

Abstract: Using a CO₂ laser, a process of cladding Ni-base alloy coatings on Ti-6Al-4V with pre-placed NiCrBSi and NiCoCrAlY powders was studied. The coatings were examined using XRD, SEM and EDS. The quality of two Ni-base coatings with different powders was compared. NiCrBSi coating was composed of γ-Ni matrix and CrB, Ni₃B, TiB₂ and TiC reinforcements. NiCoCrAlY coating mainly consisted of Ni-base supersaturated solid solution. NiCoCrAlY coating was strengthened with solution strengthening and grain refinement. NiCrBSi coating was mainly strengthened with several reinforcements. Although laser absorptivity of NiCoCrAlY powder was higher than that of NiCrBSi powder and thick NiCoCrAlY coating can be obtained, hardness of NiCrBSi coating containing several reinforcements was higher than that of NiCoCrAlY coating.

Key words: laser cladding; coating; NiCrBSi; NiCoCrAlY; titanium alloy

钛合金虽已在航空和航天部门广泛使用, 但由于摩擦系数大、耐磨性差, 其工程应用范围仍受到限制。利用高能激光束对材料表面的瞬间加热和熔池快速冷却的特性, 在钛合金表面用激光熔覆一层增强材料, 能够显著改善钛合金的表面性能^[1-3]。

NiCrBSi 和 NiCoCrAlY 合金粉都是常用的热喷涂材料^[4,5]。其涂层致密、结合强度大、耐腐蚀和气蚀、耐高温、抗氧化性能优良。目前, 用这两种镍基合金粉在钛合金表面上进行激光熔覆的研究报导并不多。为了探索这两种镍基合金粉的激光熔覆性能, 本工作尝试用 NiCrBSi 和 NiCoCrAlY 作为预涂粉, 在钛合金表面上进行激光熔覆涂层的工艺研究。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

基体材料采用 Ti-6Al-4V 合金。原料切割成

φ30mm×8mm 的圆片状试样, 试样待熔覆表面经水砂纸磨削加工, 熔覆前用丙酮清洗干净。预涂层材料为 NiCrBSi 和 NiCoCrAlY 合金粉。NiCrBSi 为自熔性合金粉, 熔点为 1100℃, 化学成分如表 1 所示。NiCoCrAlY 是复合合金粉, 熔点为 1400℃, 化学成分如表 2 所示。两种合金粉的粒度范围均为 50~100 μm, 颗粒形貌见图 1 和图 2。

1.2 激光工艺

将预涂合金粉末与有机粘合剂混成膏剂, 均匀涂在试样表面, 并在 90℃ 下烘干 2h。实验选定两种预涂

表 1 NiCrBSi 合金粉的化学成分

Table 1 Chemical composition of NiCrBSi alloy powder

Element	Cr	B	Si	C	Fe	Ni
Mass fraction/ %	15~20	3~5	3~6	1	<5	Bal

表 2 NiCoCrAlY 合金粉的化学成分

Table 2 Chemical composition of NiCoCrAlY powder

Element	Cr	Co	Al	Y ₂ O ₃	Others	Ni
Mass fraction/ %	14~ 16	5~ 6	4~ 6	1~ 2	4~ 5	Bal

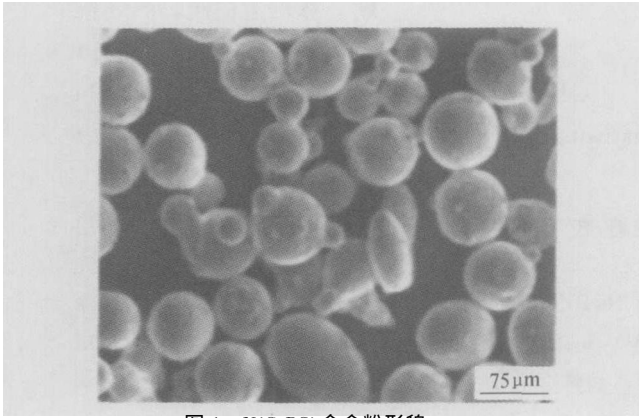


图 1 NiCrBSi 合金粉形貌
Fig. 1 SEM morphology of NiCrBSi powder

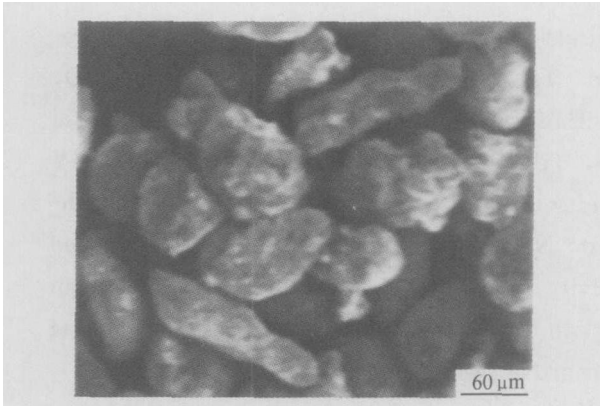


图 2 NiCoCrAlY 合金粉形貌
Fig 2 SEM morphology of NiCoCrAlY powder

层厚度, 分别为 0.6mm 和 0.8mm。激光熔覆实验采用 CO₂ 工业激光器。激光熔覆工艺参数为激光器输出功率为 750W, 光斑直径为 ϕ 3mm, 扫描速度为 5mm/s。选定好工艺参数, 对预涂层进行激光熔覆。为评价合金粉的可熔覆性, 在激光熔覆过程中不用氩气对熔池吹扫保护。

1.3 涂层分析

把激光熔覆后的试样沿涂层横截面切开, 经过磨制和抛光, 通过 S-570 型扫描电子显微镜(SEM) 和 TN-5502 型能谱仪(EDS) 进行形貌和组织分析; 金相试样的腐蚀剂为 20% HNO₃+ 30% HF+ 50% H₂O (体积分数), 腐蚀时间为 1min 左右; 通过 Philip 型 X 射线衍射仪(Cu K α) 对涂层进行相分析; 硬度测试采用 HVS-1000 型显微维氏硬度计, 所用载荷为 0.2kg,

加载保持时间为 15s。

2 实验结果与分析

2.1 涂层宏观形貌

表 3 统计了两种合金粉末材料在不同预涂层厚度下的激光涂层宏观形貌。当预涂层厚度为 0.6mm 时, 两种预涂材料均能得到连续涂层。当预涂层厚度增大到 0.8mm 时, NiCoCrAlY 材料能得到连续涂层, 而 NiCrBSi 材料不能得到连续涂层。可见, 预涂层材料不同, 得到的连续涂层厚度也不同, NiCoCrAlY 涂层要比 NiCrBSi 涂层厚一些。

表 3 激光熔覆涂层的宏观形貌

Table 3 Macro-morphology of laser cladding coatings

Pre-placed material	Thickness of pre-placed layer/ mm	Macro-morphology of laser cladding coatings
NiCrBSi	0.6	Continuous, little protuberant
	0.8	Powder melted incompletely, spicate coating
NiCoCrAlY	0.6	Continuous, little protuberant
	0.8	Continuous, little protuberant

激光涂层厚度不同主要是由于两种粉末材料对激光的吸收率不同造成的。激光熔覆时, 照射的激光能量并不能被预涂层材料完全吸收, 预涂层只吸收一部分能量, 反射其余能量。由于激光的作用深度很小(10~ 20 μ m), 材料对激光的吸收率受材料表面粗糙度影响较大。由图 1, 2 可见, NiCrBSi 颗粒表面光滑, 粗糙度很小, 对激光的吸收率较低; 而 NiCoCrAlY 颗粒表面粗糙, 对激光的吸收率高。这样, 在相同激光功率密度条件下, NiCoCrAlY 预涂层吸收的能量比 NiCrBSi 高, 因而可以熔透较厚的预涂层。

2.2 涂层微观组织

图 3 为 NiCoCrAlY 涂层的微观组织形貌。涂层组织呈胞状或花瓣状, 组织均匀、致密、无气孔和第二相夹杂。胞状组织的能谱分析结果如表 4 所示。组织中主要含 Ni, 还含有部分 Cr, Ti, Co, Al 等元素。从分析结果可知, 熔覆过程中钛合金基体中的 Ti 元素大量进入了涂层中。但快速加热并冷却的过程造成很多元素来不及析出和偏聚。因此, 可以判断出 NiCoCrAlY 涂层组织是固溶了 Cr, Ti 等多种元素的 Ni 基过饱和固溶体。从晶粒大小可以看出, 激光熔覆的快速冷却也使得涂层的组织得到了细化。

图 4 为 NiCrBSi 涂层的微观组织形貌。涂层组织

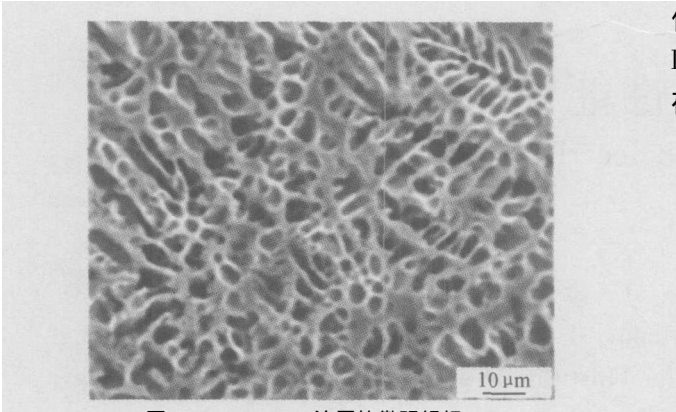


图 3 NiCoCrAlY 涂层的微观组织

Fig 3 Microstructure of NiCoCrAlY coating

表 4 NiCoCrAlY 涂层组织的化学成分

Table 4 Chemical composition of NiCoCrAlY coating

Element	Ni	Al	Ti	V	Cr	Co
Mass fraction/ %	66.04	1.09	14.58	0.65	15.37	2.26

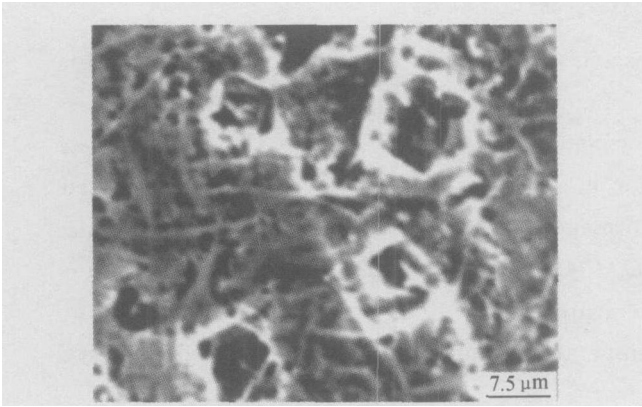


图 4 NiCrBSi 涂层的微观组织

Fig 4 Microstructure of NiCrBSi coating

的基体为枝晶状, 含有多种颗粒状和晶须状的增强相。为了鉴定涂层的相组成, 进行了 X 射线衍射分析 (见图 5)。由于激光熔覆的快速加热和冷却造成涂层组织的固溶度大, 残余应力高, 再加上涂层的元素种类很多, 使得 X 射线衍射结果标定难度很大。经过认真核对, 确定涂层的相是以 γ -Ni 为基体的含有 TiB_2 , TiC , CrB , Ni_3B , Ti_3Al 等增强相的复合组织。由于 TiB_2 , TiC 等增强相属于高硬度陶瓷, 含有这些增强相的 NiCrBSi 涂层硬度必然得到很大提高。

2.3 熔覆层硬度

两种镍基合金涂层的显微维氏硬度测试结果如图 6, 7 所示。钛合金基体的平均硬度为 HV 340, 热影响区的硬度为 HV 410。NiCrBSi 涂层的硬度范围为 HV 950 ~ 1100, NiCoCrAlY 涂层的硬度范围为 HV 900 ~ 1000。两种镍基合金涂层的硬度是钛合金基

体的 3 倍。由图可知, NiCrBSi 涂层的硬度比 NiCoCrAlY 涂层的硬度略高一些, 这是由于 NiCrBSi 涂层中存在多种高硬度增强相, 使得其硬度得到进一步提高。

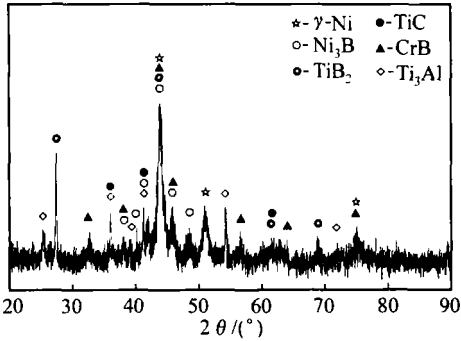


图 5 NiCrBSi 涂层组织的 XRD 图谱

Fig 5 XRD spectrum of NiCrBSi coating

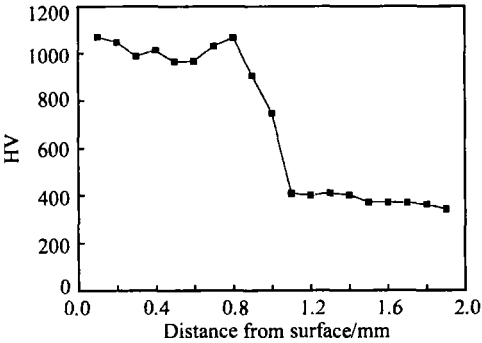


图 6 NiCrBSi 涂层的硬度分布

Fig. 6 Microhardness distribution of NiCrBSi coating

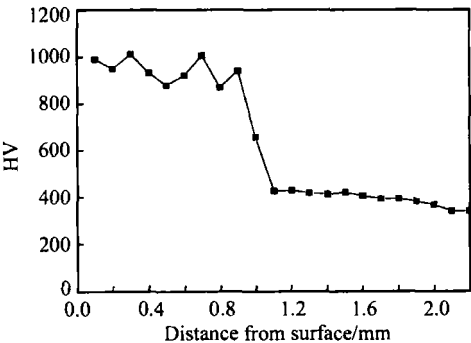


图 7 NiCoCrAlY 涂层的硬度分布

Fig 7 Microhardness distribution of NiCoCrAlY coating

2.4 强化机制分析

采用激光熔覆技术在两种镍基涂层中均能产生固溶强化和细晶强化效应。另外, NiCrBSi 涂层中还含有 TiB_2 , TiC , CrB , Ni_3B , Ti_3Al 等高硬度增强相。这些硬质第二相的强化效果要大于固溶强化和细晶强化。因此, NiCoCrAlY 涂层主要以固溶强化和细晶强化为主, NiCrBSi 涂层以第二相强化为主。这些强

(下转第 52 页)

高, 材料的压电性能不好。稳定性较差。烧成温度过低时, 谐振频率的变化率往往偏负。提高烧成温度可以使正温范围的变化率提高, 负温范围的变化率降低。因此通过控制烧成温度可以部分地调正频率温度特性。

3 结论

(1) 烧结温度为 1240℃时, 陶瓷材料综合性能达最佳值: $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1420$, $d_{33} = 324\text{pC/N}$, $K_p = 62\%$, $Q_m = 2400$, $\tan\delta = 0.0029$ 。

(2) 准同型相界附近, 谐振频率随温度变化较小。烧成温度对温度稳定性有一定影响。提高烧成温度可以使正温范围的谐振频率变化率提高, 负温范围的变化率降低。

参考文献

- [1] KIM C S, KIM S K. Piezoelectric properties of new PZT-PM-WSN ceramic[J]. Materials Letters, 2003, 57: 2233—2237.
- [2] GALASSI C, RONCCARIE. Processing and characterization of high Q_m ferroelectric ceramics[J]. Journal of the European Ceramic Society, 1999, 19: 1237—1241.
- [3] KIM S K, KIM C S. Piezoelectric and electrical properties of PZT-PSN thin film ceramic for MEMS applications[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2003, 5(2): 115—121.
- [4] CHEN H Y, MENG Z Y. Processing and properties of PMN-

PZT quaternary piezoelectric ceramics for ultrasonic motors[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 75: 202—206.

- [5] CHEN H Y, MENG Z Y. Effect of ratio the properties of PMN-PZT ceramics near the morphotropic phase boundary[J]. Materials Science and Engineering[J]. 2003, B99: 433—436.
- [6] LONG J W, CHEN H Y, MENG Z Y. Effects of compositions and Nb-doping on microstructure and piezoelectric properties of PMS-/PZ-/PT system[J]. Materials Science and Engineering, 2003, B99: 445—448.
- [7] YOON S J, KANG H W, KUCHEIKO S I, et al. Piezoelectric properties of $\text{Pb}[\text{Zr}_{0.45}\text{Ti}_{0.5-x}\text{Lu}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_{0.05}]\text{O}_3$ ceramics[J]. Journal of American Ceramic Society, 1998, 81(9): 2473—2476.
- [8] 郭晓波, 陈海龔, 孟中岩. $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})_a\text{Zr}_b\text{Ti}_c\text{O}_3$ 三元系压电陶瓷的压电和介电性能[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(1): 125—127.
- [9] SEND T, BRADT R C. Grain growth in sintered ZnO and ZnO-Bi₂O₃ ceramics[J]. Journal of American Ceramic Society, 1990, 71: 106—144.
- [10] WANG M C, HUANG M S. Sintering and piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ ceramics[J]. Journal of Materials Science, 2002, (7): 663—668.

基金项目: 国家自然科学基金委重点基金资助项目(10232030)

收稿日期: 2004-09-16; 修订日期: 2005-02-27

作者简介: 陆翠敏(1977-), 女, 博士研究生, 从事压电陶瓷研究, 联系地址: 天津大学材料科学与工程学院(300072)。

(上接第 47 页)

化因素使得两种镍基涂层的硬度比钛合金提高很多, 因而也就提高了其表面耐磨性。

3 结论

(1) NiCoCrAlY 涂层的微观组织呈胞状, 主要由固溶了 Cr, Ti 等多种元素的 Ni 基过饱和固溶体组成。NiCrBSi 涂层的微观组织以枝晶状的 $\gamma\text{-Ni}$ 为基体, 含有颗粒状和晶须状的 TiB_2 , TiC, CrB, Ni_3B , Ti_3Al 等多种增强相。

(2) NiCrBSi 涂层的硬度为 HV950~1100, NiCoCrAlY 涂层的硬度为 HV900~1000。两种镍基合金涂层的硬度是钛合金基体硬度的 3 倍。NiCrBSi 涂层的硬度比 NiCoCrAlY 涂层的硬度略高一些。

(3) NiCoCrAlY 涂层主要以固溶强化和细晶强化为主, NiCrBSi 涂层以第二相强化为主。这些强化因素使得两种镍基涂层的硬度比钛合金提高很多, 因而也就提高了其表面耐磨性。

参考文献

- [1] DOUGLAS E WOLFE, JOGENDER SINGH, JEFF SENDERSON. Laser clad composite coatings[J]. Advanced Materials & Processes, 2000, 158(8): 41—44.
- [2] VREELING J A, OCELIK V, HOSSON J T M DE T+6A+4V strengthened by laser melt injection of WC_p particles[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 4913—4924.
- [3] 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 Mater, 2001, 44: 2801—2807.
- [4] RODRIGUEZ J, MARTIN A, FERNANDEZ R, et al. An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings[J]. Wear, 2003, 255: 950—955.
- [5] CHIA C T, KHOR K A, GU Y W, et al. Viscoelastic properties of plasma sprayed NiCoCrAlY coatings[J]. Thin Solid Films, 2002, 405: 146—152.

收稿日期: 2004-10-18; 修订日期: 2005-01-03

作者简介: 耿林(1964-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事金属基复合材料方面的研究工作, 联系地址: 哈尔滨工业大学材料学院 433#(150001)。