

激光熔覆制备 $WC_p/Ni-Si-Ti$ 复合涂层

樊 丁 孙 明, 孙耀宁, 张建斌

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 在 Ni 基高温合金表面预置 3 种不同 WC 含量的 $Ni_{78}Si_{13}Ti_9$ (at%) 粉末, 采用激光熔覆制备了 WC 和原位自生 TiC 复相陶瓷增强 $Ni_3(Si,Ti)$ 基复合涂层。利用扫描电镜、能谱分析仪和 X 射线衍射仪对熔覆层组织进行分析, 并测量了其显微硬度。结果表明, 熔覆层与基体呈冶金结合, 熔覆层组织主要由 $Ni_3(Si)$ 固溶体、 $Ni_3(Si,Ti)$ 金属间化合物和 WC-TiC 复相陶瓷组成。随 WC 添加量增加, 涂层中复相陶瓷含量增多; 孔隙率增大; 碳化物形态演变历程为不规则状、花瓣状以及不规则状和花瓣状共存。

关键词: 激光熔覆; 显微组织; 金属间化合物; WC-TiC

中图分类号: TG146.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)01-0040-05

$L1_2$ 型 Ni_3Si 金属间化合物在酸性溶液、氧化性介质、海水等多种介质中均具有优异的耐腐蚀性能, 是极具潜力的中温高强耐蚀结构材料。Takasugi^[1] 研究发现, Ti 元素能明显提高 Ni_3Si 室温塑性和屈服强度, 当合金化元素 Ti 为 9 at% 时, $Ni_3(Si,Ti)$ 在空气中室温条件下的塑性由 Ni_3Si 的零增加到 7%, 830°C 屈服强度出现峰值。

20 世纪 80 年代兴起的激光熔覆技术快速发展至今, 已成为表面工程的前沿课题之一。其原理是利用激光束的高能密度照射作用, 将两种或两种以上金属界面瞬间熔化, 实现涂覆材料与基体彼此的冶金结合, 以改善材料特性。激光熔覆能制备出新型耐高温氧化、热腐蚀、磨损和冲蚀涂层材料, 用于修复和强化航空发动机部件, 可显著提高飞机结构材料疲劳寿命^[2-7]。美国率先采用高功率激光熔覆制造 F-22 和 F/A-18E/F 飞机关键零件^[8]; 国内的北京航空航天大学近年来采用激光熔覆技术, 开展了应用于先进高推比航空发动机等武器装备的新材料研究, 已在我国某航空发动机上初步应用^[9]。

激光熔覆技术具有所制备的涂层与基体呈冶金结合、涂层厚度可控等优点, 广泛用于金属间化合物及其复合涂层的制备。激光束具有高能量密度, 可以使高熔点陶瓷相部分或完全熔化、使涂层粉末金属间相互反应或涂层粉末与基体金属材料反应, 原

位制备复合涂层材料, 如 $TiC/Fe-Al^{[10]}$, $WC/Ni-Al^{[11]}$, $TiC/Ni-Si^{[12]}$, $TiB_2/Ti-Al^{[13]}$ 等。文献 [11] 制备的金属间化合物基复合涂层中存在四种不同形态的 WC 颗粒, 涂层硬度高, 有利于增加其在室温和较宽中温范围的磨损性能。WC 硬度达 2200HV, 具有高强度、高温稳定性, 是复合涂层中最常用的增强相; 复合材料中含有 WC 增强相, 可用于提高各种类型的磨损抗力。

本工作利用激光熔覆技术在镍基高温合金表面制备 WC 和原位自生 TiC 增强 $Ni_3(Si,Ti)$ 金属间化合物基复合涂层, 研究了熔覆层组织、相组成及显微硬度分布。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

基体材料为 GH864 高温合金, 显微组织如图 1a 所示。试样大小为 20mm × 15mm × 10mm, 待熔覆表面经磨削加工至表面粗糙度 0.2 μ m, 熔覆前用丙酮清洗。

熔覆层材料: Ni 粉 (纯度为 Ni+Co 含量 \geq 99.5%, 其中 Co 的含量 \leq 0.5%), Si 粉 (纯度为 \geq 90%), Ti 粉 (分析纯)、WC 粉末。WC 粉末高倍 SEM 见图 1b, 其颗粒大小不均, 平均尺寸 2~5 μ m。试验采用原子百分比 $Ni_{78}Si_{13}Ti_9$ 的混合粉末, 分别添加质量分数 8w%, 15w%, 20w% WC 粉末, 并加入微量 B 提高涂层韧性。熔覆前将混合粉末放入研钵中混合均匀。

收稿日期: 2006-09-10 修订日期: 2006-10-27

基金项目: 甘肃省科技攻关项目 (2GS057A52-001-03)

作者简介: 樊丁 (1961-), 男, 教授, (E-mail) ketizu@lut.cn

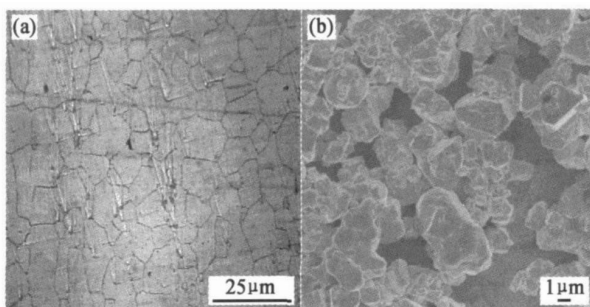


图 1 GH864合金 400倍光学组织 (a)及初始 WC粉末 SEM 照片 (b)

Fig. 1 Micrograph showing OM of GH864 alloy (a) and SEM of original WC powders (b)

1.2 试验方法

熔覆试验采用 GS-TFLσ-10K 型 10kW 横流 CO₂ 激光器, 预置粉末并多层多道扫描。优化工艺参数为: 激光输出功率 1.0~1.2kW, 扫描速度 6mm/s, 光斑直径 4mm, 每道搭接 1.8mm, 涂层厚度约 2mm, 熔覆时吹 Ar 气保护熔池。

沿涂层横截面制取金相试样, 经磨样抛光后用体积比 HCl:CH₃COOH:HNO₃:H₂O=4:1:1:1 的腐蚀液腐蚀。用 JEOL JSM-6700F 场发射电镜及 Hitachi S-520 型扫描电镜并结合能谱仪进行组织及成分检测; 鉴定物相使用 Rigaku Dmax-II A 型 X 射线衍射仪, 衍射条件为 Cu 靶 Kα 线, 加速电压 35kV, 电流 20mA, 扫描速度 4°/min, 步长 0.02°; 利用 HVS21000 型显微硬度计对熔覆层的显微硬度进行测量, 载荷砝码为 1000g 加载保持时间为 15s。

2 试验结果与分析

2.1 激光熔覆层的相组成

图 2 为 Ni78Si13Ti9+8wt%、20wt% WC 熔覆层 XRD 图, 涂层相包括 Ni 固溶体、Ni₃(Si,Ti), WC, TiC 及少量 W₂C。这说明在熔覆过程中原位生成了 TiC。而且 20wt% WC 涂层的 XRD 图谱中 TiC 衍射

峰值强度相比于 8wt% WC 涂层的 TiC 峰值强, 这是因为随着 WC 量的增加, 原位生成的 TiC 含量也相对增多, 但另外一方面, 生成 TiC 的量也受制于涂层中添加的 Ti 含量以及反应程度, 因此涂层中也含有剩余的 WC, 形成 WC/TiC 复相增强相。

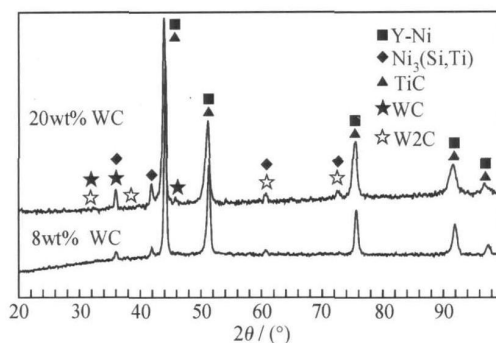


图 2 熔覆层 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of laser clad layers

2.2 激光熔覆层的显微组织

图 3 为添加 8wt%、15wt%、20wt% WC 熔覆层 SEM 形貌, 可见, 随着 WC 添加量的增加, 涂层中碳化物体积分数逐渐增多, 且由于激光温度场的高斯分布, 产生对流作用, 使碳化物分布比较均匀。

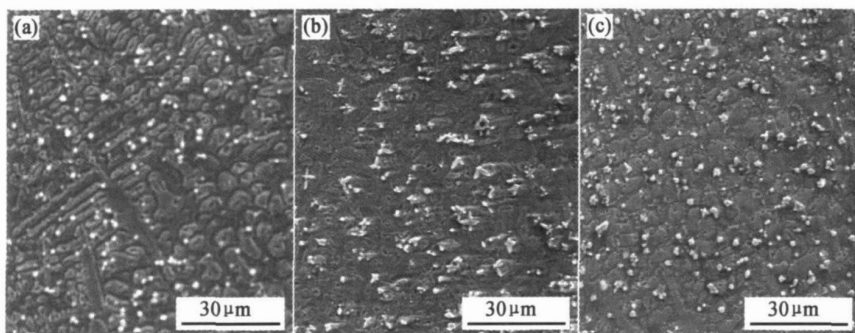


图 3 熔覆层 SEM 形貌

Fig. 3 SEM morphology of clad layers with various WC contents (a) 8wt%; (b) 15wt%; (c) 20wt%

图 4 为熔覆层组织的高倍 SEM 形貌, 作为比较, 图 4a 示出了未加 WC 的 Ni78Si13Ti9 熔覆层 SEM 组织。能谱结果结合 X 射线衍射结果分析表明: 图 4 中所标 A 相为 Ni(SiTi) 金属间化合物, B 相为 (Ni) 基固溶体, C 和 D 均为 WC/TiC 复相陶瓷。从图 3 和图 4 可以发现: 随熔覆材料中 WC 添加量的增加, 碳化物形态变化规律为: 不规则状多面体 \rightarrow 花瓣状 \rightarrow [不规则状多面体 + 花瓣状]。同时发现, 涂层组织中虽然没有裂纹出现, 但存在孔隙缺陷, 且随着 WC 添加量的提高, 孔隙率呈上升趋势, 一般认为, 孔隙是由于熔覆过程中裹入气体或原始粉末颗粒未完全熔化而粘接形成的^[14]。

图 4d 标明了添加 20w% WC 熔覆层的 EDS 扫描曲线。可见涂层组织中 TiW 元素分布趋势一致, 并与 Ni 元素的分布态势相反。结合 XRD 分析结果, 可知富含 TiW 元素的白色相组成为 WC/TiC 复相陶瓷。

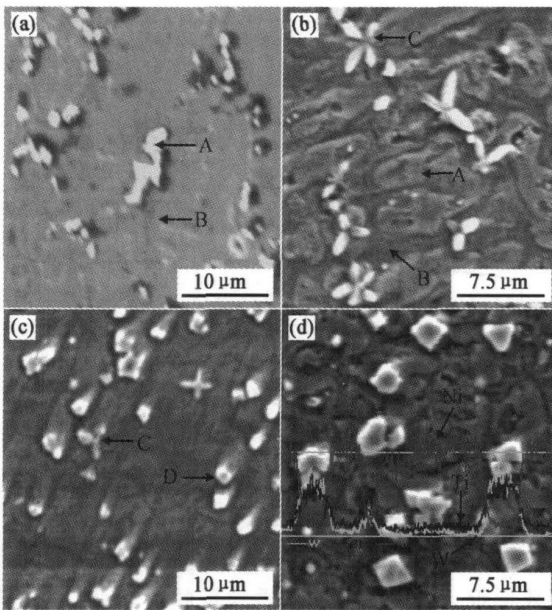


图 4 熔覆层高倍 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphology with high magnification of clad layers
(a) 0w%; (b) 15w%; (c) 20w%; (d) 20w%

表 1 列出了部分实验原料及产物的熔点, 基于这些数据结合 XRD 和 SEM 结果, 可对熔覆层中各物相的形成作如下分析。在激光高温作用下, 纯金属元素 NiSiTi 完全熔化, 形成金属液相; 而陶瓷相 WC 虽然具有较高的激光吸收率, 但由于其熔点较高, 且激光快速扫描, 辐照时间很短, 仅是 WC 颗粒外表面一薄层熔化并发生脱碳反应。Ti 是强碳化物形成元素, 高温液态 Ti 与脱碳反应产物 [C] 发生界面反应, 原位生成 TiC, 且该反应为放热反应,

释放的潜热可加速后续反应的继续进行。此外, 未反应的 Ti 将固溶于 Ni 和 Ni₃Si 中 (Ti 在 Ni₃Si 中的固溶度约 11at%), 形成 Ni 固溶体和 Ni₃(SiTi) 相。因此, 激光熔覆层的快速凝固组织主要为 Ni 固溶体、Ni₃(SiTi) 及 WC/TiC 复相陶瓷。而原位生成的 WC/TiC 复相碳化物与基体浸润良好、界面洁净, 克服了直接添加 WC 陶瓷与基体结合界面较差的缺点。

表 1 实验中一些物相熔点^[15]

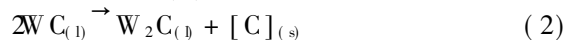
Table 1 Melting point of some substances^[15]

Substance	Ni	Si	WC	Ti	W ₂ C	TiC
Melting point/K	1726	1685	3058	1933	3068	3290

因此, 反应温度在 3000K 以上, 且高于 WC 的熔点、低于 Ti 的沸点 (3575K, [15]), 可用如下反应表述涂层中 WC/TiC 复相陶瓷的形成:



事实上, 反应 (1) 包含 2 个反应, 即:



在实验中发现: 当激光功率过低或扫描速度过快时, 合金粉末中纯金属未完全熔化、WC 颗粒未熔化, 涂层中气孔增加且涂层与基体难以形成冶金结合; 但若功率太大或扫描速度太慢, 又可使粉末中低熔点金属汽化、烧损, 出现飞溅、凹坑等。因此, 合理选择激光工艺参数, 对熔覆层的成型性和相组成至关重要。K. P. Cooper 等^[16]在 Ti-6Al-4V 基体上激光沉积 WC 颗粒, 由于 WC 颗粒未熔化, 因而 WC 没有与基体中的 Ti 元素反应。然而, J. A. V reeling 等^[17]在 Ti-6Al-4V 基体上激光沉积 WC 颗粒, 在组成相中发现 WC, W₂C, TiC 和 W 的存在。在一定温度下, WC 易于发生脱碳反应生成 W₂C^[18]。而 Ti 与 C 的反应吉布斯自由能小于零, 更易于发生反应^[19]。W 的形成是由于^[17]:



本实验并未检测到 W 元素的存在, 这可能归于 WC 添加量较少, 生成的少量 W 固溶于 TiC^[20]。

碳化物形态的变化主要与激光熔覆工艺参数的选取、TiWC 的添加比例以及 WC 颗粒的原始尺寸有关。初步分析认为: 不规则状碳化物是由大尺寸的 WC 颗粒边缘熔化并与 Ti 部分反应, 在形态和尺寸上仍与初始 WC 相近, 相组成以 WC 为主; 花瓣状碳化物可能是 WC 颗粒与 Ti 充分反应, 形态上与原位置 TiC 相近^[12], 相组成以 TiC 为主。

2.3 熔覆层的显微硬度分布

图 5 为熔覆层显微硬度曲线。

图 5a 是熔覆层显微硬度沿层深方向的分布曲线。各熔覆层曲线走向均为三阶梯状, 分别对应于: 硬度最高段为熔覆合金层; 中间台阶为热影响区硬

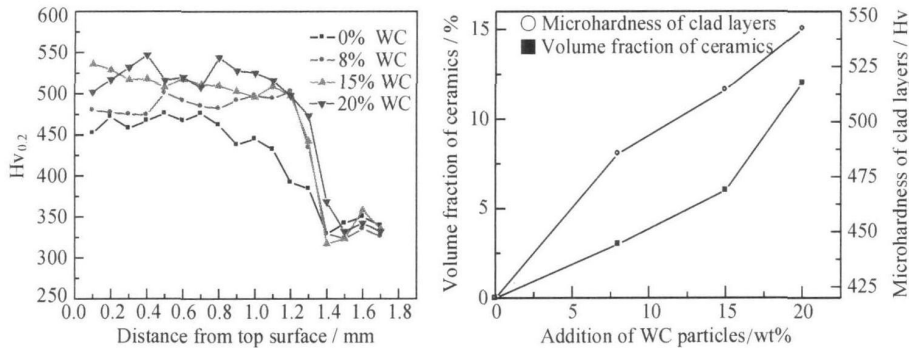


图 5 熔覆层显微硬度曲线

(a) 熔覆层显微硬度沿层深方向分布曲线; (b) 陶瓷相体积分数-WC 含量曲线与熔覆层平均硬度-WC 含量曲线

Fig 5 Microhardness figure of clad layers

图 5b 中两曲线均呈上升趋势, 表明随着 WC 量提高, 熔覆层中陶瓷相体积分数呈上升趋势, 显微硬度也随着陶瓷相体积分数的增加而增加, 且 20wt% WC 熔覆层平均硬度最高, 为 542HV_{0.2}, 是 Ni+Si+Ti 涂层 (420HV_{0.2}) 的 1.3 倍, 是基材 GH864 合金 (310HV_{0.2}) 的 1.7 倍。

3 结论

(1) 激光熔覆技术具有制备新型复合材料的极大潜力, 激光熔覆 Ni+Si+Ti+WC 预置粉末, 可获得与基材良好冶金结合的复合涂层;

(2) 熔覆层主要组成相为 Ni 固溶体、Ni₃(Si,Ti) 金属间化合物、WC-TiC 复相陶瓷等, TiC 由高温液态熔池中部分熔融的 WC 与液 Ti 原位反应生成;

(3) 随熔覆材料中 WC 含量增加, 涂层组织中碳化物增强相增多, 硬度也随之增加。

参考文献:

[1] TAKASUGI T, NAGASHI M, IZUMI O. Strengthening and ductilization of Ni₃Si by the addition of Ti elements [J]. *Acta Materialia*, 1990, 38(5): 747-755.
[2] 郭伟, 徐庆鸿, 田锡唐. 激光熔覆的研究发展状况 [J]. *宇航材料工艺*, 1998, 2: 33-35.

度, 其硬度比合金层低; 最下面台阶为基体硬度, 硬度最低。添加 WC 的各熔覆层硬度均高于未添加 WC 的 Ni+Si+Ti 涂层, 同时可见, 添加 20wt% WC 的熔覆层硬度曲线起伏较大, 是由于气孔率的增加导致组织不均匀性增大所造成。

[3] 魏志德. 激光熔覆强化技术实验研究 [J]. *航空学报*, 1995, 16(2): 219-211.
[4] DAVID B VEVERKA. Using High power Nd:YAG laser for processing aerospace materials [C]. *SAE technical paper series aerospace technology conference and exposition*, Anaheim, California, 1989, 19-23.
[5] FAILOR J. Laser cladding and inspection for life extension of turbine blades [J]. *Materials Evaluation*, 1995, 3: 369-370.
[6] HUANG W D, CHEN J, LI Y M, et al. Laser rapid forming technology of high performance dense metal components with complex structure [J]. *The International Society for Optical Engineering*, 2005, 5629: 67-75.
[7] SEXTON L, LAVIN S, BYRNE G, et al. Laser cladding of aerospace materials [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2002, 122: 63-68.
[8] 黄卫东. 新一代飞机和发动机对材料热成形技术的挑战与对策 [J]. *航空制造技术*, 2004, 10: 28-31.
[9] 王华明. 金属材料激光表面改性与高性能金属零件激光快速成形技术研究进展 [J]. *航空学报*, 2002, 23(5): 473-478.
[10] CHEN Y, WANG H M. Microstructure and wear resistance of laser clad TiC reinforced FeAl intermetallic matrix composite coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2003, 168: 30-36.
[11] XU X Y, LIU W J, ZHONG M L. Synthesis and fabrication of WC particulate reinforced Ni₃Al intermetallic matrix composite coating by laser powder deposition [J].

- Journal of Materials Science Letters, 2003, 22: 1369–1372
- [12] 樊丁, 付锐, 张建斌, 等. 激光熔覆原位自生 TiC 增强 Ni₃(Si,Ti) 金属间化合物复合涂层研究 [J]. 兰州理工大学学报, 2004, 30(6): 16–18
- [13] KEISUK UENISHI, KRJIRO F KOBAYASHI. Formation of surface layer based on Al₃Ti on aluminum by laser cladding and its compatibility with ceramics [J]. Intermetallics, 1999, 7: 553–559
- [14] 杨森, 钟敏霖, 刘文今. 激光熔覆制备原位自生 TiC 颗粒强化 Ni 基合金复合涂层的研究 [J]. 航空材料学报, 2002, 22(1): 26–30
- [15] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册 [M]. 第二版, 2002, 北京: 冶金工业出版社.
- [16] COOPER K P, SLEBODNICK P L, LUCAS K E, *et al*. Microstructural inhomogeneities and sea water corrosion in laser-deposited Ti-6Al-4V alloy matrix/carbide particulate composite surfaces [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33: 3805–3816
- [17] VREELING J A, OCELIK V, DEHOSSON J T M. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WC_p particles [J]. Acta Materialia, 2002, 50: 4913–4924
- [18] GULEMANY J M, JM DE PACO, NUTTING J *et al*. Characterization of the W₂C phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC + 12PctCo powder [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1999, 30(8): 1913–1922
- [19] LU L, FUH J Y H, CHEN Z D, *et al*. In situ formation of TiC composite using selective laser melting [J]. Materials Research Bulletin, 2000, 35: 1555–1561
- [20] SAIDIA, BARATIM. Production of (W, Ti)C reinforced NiTi matrix composites [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2002, 124: 166–170

Laser Clad WC_p/Ni₃(Si,Ti) Composite Coatings

FAN Ding SUN Ming SUN Yao-ning ZHANG Jian-bin

(State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract Using laser cladding technique Ni₃(Si,Ti) matrix composite coatings reinforced by WC and in-situ synthesis TiC multi-ceramics were fabricated by preplacing Ni78Si13Ti9 (at%) powders containing three different WC contents on the nickel matrix superalloy substrate. By means of SEM, EDS and XRD, microstructures of the coatings were investigated and micro-hardness were measured. The results showed that excellent metallurgical bonding between the coatings and the substrates was obtained. Phases of the coatings are mainly composed of gamma Ni₃(Si) solid solution, Ni₃(Si,Ti), WC-TiC multi-ceramics. With increasing WC percentage, content of carbides formed in the coatings increases but porosity is also enhanced. The main morphologies of ceramics evolve from irregular polygonal shape to petal like shape, then irregular polygonal shape coexisting with petal like shape.

Key words laser cladding; microstructure; intermetallic; WC; TiC