

文章编号: 1001-3806(2005)01-0038-02

## 激光熔覆原位自生复合材料涂层的研究

张维平, 马玉涛, 刘 硕

(大连理工大学 材料工程系, 大连 116023)

摘要: 利用激光熔覆技术, 使用 HL-1500 型 CO<sub>2</sub> 激光器在 45° 钢表面制备出原位自生成的 Ni 基金属陶瓷 TiB<sub>2</sub> 涂层。并采用现代化分析手段对涂层的宏观形貌, 显微组织特征和元素分部进行了系统的观察和分析。研究结果表明, 熔覆合金层显微组织由枝晶固溶体及其间细密的共晶组织组成, 涂层中存在 γ-Fe-γ-Ni-TiB<sub>2</sub>, TiB 和少量的 Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>。

关键词: 激光熔覆; TiB<sub>2</sub>; 金属陶瓷涂层; 显微组织

中图分类号: TG665 文献标识码: A

### Microstructural characterization of in situ formed composite coating produced by laser cladding

ZHANG Weiping, MA Yu-tao, LIU Shuo

(Department of Material Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

**Abstract** NiTiB<sub>2</sub> ceramic metal composite coating is cladded on the surface of 45° steel by CO<sub>2</sub> laser melting a precursor mixture of nickel based alloy powder boron and titanium powders. Microstructure of cladded layer is systematically studied by means of EPMA, TEM and XRD. The results show that the coating mainly consists of γ-Fe-γ-Ni dendrite solid solution and TiB<sub>2</sub>, TiB particles and a small amount of Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub>.

**Key words** laser cladding; TiB<sub>2</sub>; ceramic metal composite coating; microstructure

## 引 言

激光熔覆陶瓷涂层技术是利用激光将金属-陶瓷复合材料粉末熔于基体表面, 获得金属陶瓷复合层的工艺方法。它可以改变材料表面性能, 提高表面的耐磨性、耐腐蚀性和抗热性。但由于外加陶瓷相与基体润湿性差, 陶瓷相分布不均匀, 易产生裂纹等使表面强化不能达到良好的效果<sup>[1-5]</sup>。而激光熔覆原位自生复合陶瓷涂层的方法可以使陶瓷相弥散分布在熔覆层内。二硼化钛陶瓷具有一些独特、优异的性能, Ni 基合金涂层可以改善熔覆层的耐磨抗蚀性, 提高了材料的表面性能<sup>[6-9]</sup>。

下面将讨论在 45° 钢表面激光熔覆原位自生 Ni 基 TiB<sub>2</sub> 增强颗粒涂层的方法。并对其制备的复合陶瓷涂层进行 X 射线衍射分析、显微结构分析, 以及电子探针测试和透射电子显微镜观察。

## 1 试验材料及方法

作者简介: 张维平 (1964-), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属基复合材料方面的研究。

E-mail: zhangwp@dut.edu.cn

收稿日期: 2003-12-24 收到修改稿日期: 2004-06-02

### 1.1 试样准备

试验用基体材料为 45° 钢, 试样大小为 60mm × 40mm × 10mm, 熔覆面磨光, 清洗处理。预涂覆材料为 Ti 粉和 B 粉, 采用纯 Ni 粉末作为粘结金属。Ti 粉和 B 粉按生成 TiB<sub>2</sub> (Ti + 2B → TiB<sub>2</sub>) 的物质的量的比为 1:2, Ni 粉的质量分数为 60%。使粉末均匀混合, 加入适量有机悬乳液, 机械球磨混合均匀, 将混合均匀的粉末预置在 45° 钢基体表面, 预覆涂层厚度为 0.6mm。

实验采用 HL-1500 型 CO<sub>2</sub> 激光器, 激光光斑直径为 3mm ~ 4mm, 实验功率为 0.7kW ~ 1.5kW, 扫描速度为 0.5mm/s ~ 2mm/s。

### 1.2 试验方法

用 MEF3 多功能金相显微镜观察涂层宏观形貌和微观组织。用 EPMA-1600 电子探针针对熔覆层的各元素面分布状况进行分析, 采用 XR-D-6000 型 X 射线衍射分析仪对复合涂层进行 XRD 分析, 结合 JEM-100CX II 型电子显微镜观察微区组织形貌, 并进行选区电子衍射 (SAED) 分析, 以确定表面成分。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 激光熔覆层的显微组织观察

图 1 为激光熔覆 Ni 基 TiB<sub>2</sub> 复合陶瓷涂层的微观组织。图 1a 为沿垂直于激光扫描方向熔覆层的低倍

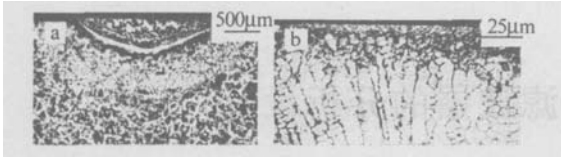


Fig 1 Microstructure in cross section of laser cladding coating ( $P = 1.5 \text{ kW}$ ,  $v = 1 \text{ mm/s}$ )

a—macrostructure b—cladded layer morphology

金相组织形貌, 图 1b 为高倍下熔覆层组织形貌。由图可见, 涂覆层与基体冶金结合, 涂层组织均匀、细小, 没有裂纹和孔洞等宏观缺陷。涂覆层主要分为 3 个部分: 基体, 热影响区以及复合涂层。热影响区为在激光的作用下, 熔池快速加热和快速冷却, 相当于进行了淬火, 形成了均匀分布的细针状组织, 是马氏体和残余奥氏体。涂覆层与热影响区有 1 条亮白的带状组织, 这是由激光熔覆的特征决定的, 在激光涂覆复合材料时, 激光快速加热, 快速凝固, 基体的温度很低, 熔覆层合金底部温度梯度很大, 凝固组织以平界面外延的方式生长, 产生 1 条带状组织。在熔覆层中, 凝固组织为典型的枝状晶, 枝晶以平行于合金熔体最大的散热方向 (垂直于界面的方向) 生长, 这种熔覆层与基体的结合方式极大的提高了涂层与基体的结合强度。

### 2.2 EPMA 微区物相分析

为了进一步了解合金熔覆层元素分部情况, 对合金熔覆层进行了 EPMA 电子探针分析, 图 2 为复合合

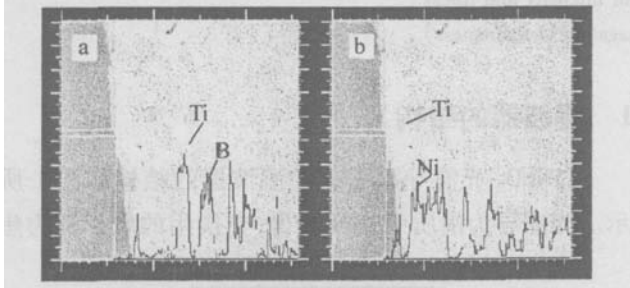


Fig 2 EPMA analysis diagram in cross section of cladding coating

金涂层截面 EPMA 线分析和面分析的 Ti, B, Ni 的分布图。图 2a 为 Ti 和 B 的分布线分析, 取中间两道白线内为线分析对象, 可以看出, 从涂覆表面到基体的过渡层中, B 和 Ti 的含量成逐步降低的梯度变化, 使表面和基体达到了冶金结合。B 富集的地方 Ti 也富集, Ti, B 在该区域弥散分布, 有几乎相同的空间分布规律, 认为在高温下, 涂覆粉末中的 B, Ti 发生反应生成了 TiB 和 TiB<sub>2</sub>, 反应方程式分别为:



而 B 和 Ti 富集的地方 Ni 的含量相对而言则较少。从图 3a 中可以看出: 熔区中 B 和 Ti 所生成的 TiB 和 TiB<sub>2</sub> 陶瓷颗粒也弥散分布在熔区中, 这是因为原位合成的 TiB, TiB<sub>2</sub> 与母相  $\gamma\text{-Ni}$  润湿, 界面能小于  $Q(\text{TiB}, \text{TiB}_2)$  在熔池凝固的过程中熔于熔池中, 而由于激光加

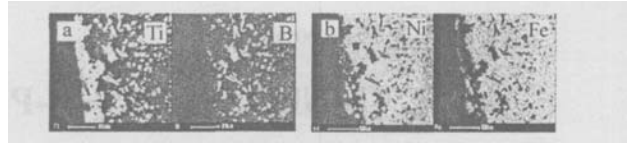


Fig 3 EPMA analysis diagram in cross section of cladding coating

热的特性, 使 TiB 和 TiB<sub>2</sub> 陶瓷颗粒分散的速度小于固液界面推进的速度, 使陶瓷颗粒能弥散的分布在熔区中, 对材料起到了弥散强化的作用。从图 3b 中可以看出: 在涂覆区, Fe 和 Ni 的颗粒细小且分布很均匀, 保证了涂层的塑性。Ni 在 Fe 中的均匀分布对钢基体起到了固溶强化的作用, 极大地提高了基体的机械力学性能。

### 2.3 激光熔覆层的 X 射线衍射及 TEM 分析

图 4 为熔覆层组织的 X 射线衍射图, 涂层主要由  $\gamma\text{-Fe}$ ,  $\gamma\text{-Ni}$  固溶体和 TiB<sub>2</sub>, TiB 颗粒以及 Ni<sub>3</sub>B<sub>3</sub> 等硬质相组成的, 在激光熔覆过程中, 熔池顶部温度高, 底部温度低, 有利于合金元素的扩散, 形成的 TiB<sub>2</sub>, TiB 以及 Ni<sub>3</sub>B<sub>3</sub> 主要存在于枝晶内和枝晶间。

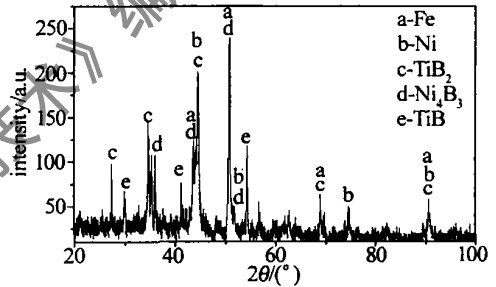


Fig 4 XRD diffraction spectrum of the coating

图 5 分别为分布于  $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$  基体上的 TiB<sub>2</sub> 及其 SADP 图。层片状共晶组织的 TEM 明场相, 以及两相共晶的选区衍射谱, 确定条状新相 TiB<sub>2</sub> 分布在  $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$  基体上, 基体相与条状新相共同参与衍射。在金属基复合材料凝固过程中, 固液界面向前推移时存在一个临界速度, 当金属凝固速度小于或等于该速度时, 溶液中的颗粒被固液界面推移, 并共同向未凝固区域前进, 分布在枝晶间; 当凝固速度大于临界速度时, 粒子将被固液界面捕获而分布在枝晶内<sup>[10]</sup>。

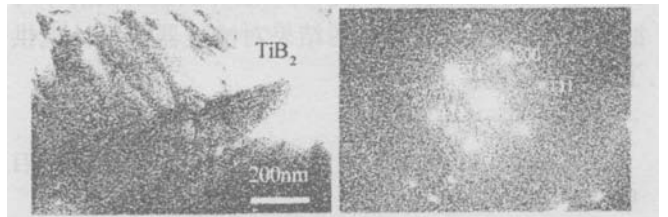


Fig 5 TEM morphology and the selected area electronic diffraction patterns (SAED) of TiB<sub>2</sub>

图 6 分别为  $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$  基体上分布的 TiB (白色条状和细小块状物) 及其 SADP 图, 部分 Ti 和 B 反应生成了少量的 TiB 颗粒与  $\gamma\text{-(Ni, Fe)}$  固溶体形成共晶,

(下转第 55 页)

用于 Sagnac 环中时, 因其温度效应是互易的, 而且扭转光纤环的保偏能力是稳定的, 所以将扭转光纤环运用于 Sagnac 干涉型电流传感器时, 系统的稳定性会提高<sup>[15]</sup>。如果能够增加实验仪器的稳定性, 以及周围噪声及振动的影响, 实现结果会更理想一些。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] SMITH A M. Optical fibres for current measurement applications [ J ]. *Opt & Laser Technol* 1980, 12: 25.
- [ 2 ] RASHLEIGH S C, ULRICH R. Magneto-optic current sensing with birefringent fibers [ J ]. *Appl Opt*, 1979(34): 768.
- [ 3 ] HUANG H C, HE Y C. Polarization behavior of spun fiber versus conventional fiber under strong slight twisting [ J ]. *Microwave and Optical Technology Letters* 1995, 9(1): 37~41.
- [ 4 ] DONG X P. Phase drift compensation for electric current sensor employing a twisted fiber or a spun highly birefringent fiber [ J ]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 2000, 6(5): 803~809.
- [ 5 ] LIANG R I, PAYNE D N. Electric current sensors employing spun highly birefringent optical fibers [ J ]. *J Lightwave Technol* 1989, 7(12): 2084~2092.
- [ 6 ] SMITH A M. Birefringence induced by bends and twists in single-

- mode optical fiber [ J ]. *Appl Opt* 1980, 19(15): 2606~2611.
- [ 7 ] CHU P L. Thermal stress induced birefringence in single mode elliptical optical fiber [ J ]. *Electron Lett* 1982, 18(1): 45~47.
- [ 8 ] ECKHOFF W. Stress induced single polarization single mode fiber [ J ]. *Opt Lett* 1982, 7: 629~631.
- [ 9 ] SCHNEIDER H, HARMS H, PAPP A *et al*. Low-birefringence in single mode optical fibres: preparation and polarization characteristics [ J ]. *Appl Opt* 1978, 17: 3035~3037.
- [ 10 ] ULRICH R, RASHLEIGH S C, ECKHOFF W. Bending-induced birefringence in single mode fibres [ J ]. *Opt Lett* 1980, 5: 273~275.
- [ 11 ] ULRICH R, SMON A M. Polarization optics of twisted single mode fibres [ J ]. *Appl Opt* 1979, 18: 2241~2251.
- [ 12 ] DONG X P, CHU B C B, CHANG K S. An electric current sensor employing twisted fiber with compensation for temperature and polarization fluctuations [ J ]. *Meas Sci Technol* 1997, 8: 606~610.
- [ 13 ] BORN M, WOLF E. *Principals of optics* [ M ]. 2nd ed. New York: Pergamon, 1970.
- [ 14 ] BARLOW A J, PAYNE D N. Polarisation maintenance in circular birefringent fibers [ J ]. *Electron Lett* 1981, 17: 388~389.
- [ 15 ] BLAKE J, TANTASWADIB, de CARVALHO R T. In-line Sagnac interferometer current sensor [ J ]. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 1996, 11(1): 116~121.

(上接第 39 页)

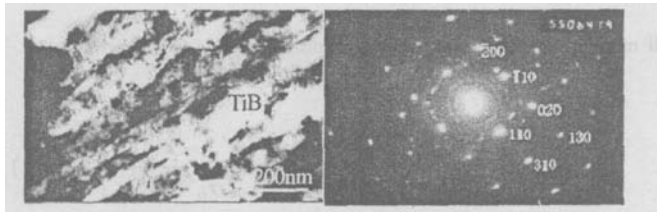


Fig 6 TEM morphology and the selected area electronic diffraction patterns (SAED) of TiB

共同参与衍射。衍射斑均有呈现环状的趋势, 说明枝晶间的硬质颗粒非常细小均匀, 在进行选区时多个晶粒参与了衍射。

### 3 结 论

(1) 45# 钢表面激光熔覆 TiB、Ni 元素粉末, 原位生成了  $\gamma$ -Fe/ $\gamma$ -Ni 固溶体和  $TiB_2$ 、TiB 以及  $Ni_4B_3$  等硬质颗粒, 涂覆层与基体冶金结合, 表现为 1 条白亮带, 涂层组织均匀、细小, 没有裂纹和孔洞等宏观缺陷。熔覆层枝晶生长具有方向性, 与基体结合界面处垂直于界面生长。

(2) B 和 Ti 所生成的 TiB 和  $TiB_2$  陶瓷颗粒弥散分布在熔区中, B 和 Ti 有相同的空间分布。激光熔覆复合合金涂层的微观组织为典型的树枝晶,  $TiB_2$ 、TiB 分布在枝晶内和枝晶间。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] LI Q, LEI T Q, MENG Q C. Transmission electron microscopy for microstructural characterization of the laser clad NiCrBSiC alloy [ J ]. *Chinese Lasers* 1999, A26(4): 372~378.
- [ 2 ] 武晓雷, 陈光南. 原位 TiC/金属基激光熔覆涂层的微结构特征 [ J ]. *材料热处理学报*, 1998, 12(4): 1~8.
- [ 3 ] OUYANG J H, PEI Y T, LEI T Q *et al*. Tribological behaviour of laser clad TiCp composite coating [ J ]. *Chinese Lasers* 1995, A22: 144.
- [ 4 ] 张 松, 张春华, 吴维文 *et al*. Ti6Al4V 表面激光熔覆原位自生 TiC 增强钛基复合材料及磨擦磨损性能 [ J ]. *金属学报*, 2001, 37(3): 315~320.
- [ 5 ] 查 莹, 周昌炽, 唐西南 *et al*. 改善激光熔覆镍基合金和陶瓷硬质相复合涂层性能的研究 [ J ]. *中国激光*, 1999, A26(10): 947~950.
- [ 6 ] ZHU X K. Research on synthesis of in situ composite AlTiB<sub>2</sub> by combustion synthesis [ J ]. *Powder Metallurgy Technology*, 1995, 13(4): 249~251.
- [ 7 ] 魏 仑, 陈庆华, 龙晋明 *et al*. 激光熔覆原位自生复相陶瓷颗粒增强涂层 [ J ]. *激光技术*, 2002, 26(4): 246~249.
- [ 8 ] 何代华, 付正义, 王 皓 *et al*. 自蔓延高温合成技术焊接制备 (TiB<sub>2</sub>+Fe)/Fe 结构材料 [ J ]. *陶瓷学报*, 2001, 22(3): 147~151.
- [ 9 ] LEWIS D III, SINGH M, FISHMAN S G. In site composites [ J ]. *Advanced Material & Processes* 1995, 7: 29~31.
- [ 10 ] 储双杰, 吴人洁. 凝固速度对金属基复合材料组织和力学性能的影响 [ J ]. *稀有金属*, 1997, 21(1): 58~63.