激光熔覆原位析出增强颗粒热力学及显微组织研究

张维平，马海波
（大连理工大学材料科学与工程学院，辽宁 大连 116024）

［摘 要］ 把理论与试验相结合，通过热力学理论计算，选择出合理的激光熔覆涂层体系，利用横流 CO_2 激光器在铜合金表面激光熔覆 Ni 基复合材料涂层，原位自生陶瓷颗粒增强相。通过对激光熔覆涂层反应体系 ΔG_T 的计算及 XRD 分析得知：TiB 增强颗粒可以原位生成。利用 OM、SEM 和显微硬度计，分析测定涂层的显微组织形貌和截面显微硬度分布情况。结果表明：熔覆层与基体具有良好的结合界面，涂层内枝晶组织细小均匀。熔覆层平均显微硬度比基体显著提高，约为基体平均硬度值的 3 倍。

［关键词］ 激光熔覆；铜基合金；原位自生；颗粒增强；显微硬度
［中图分类号］TG174.453 ［文献标识码］A ［文章编号］1001－3660(2008)06－0030－03

Laser Cladding In-situ Particle Reinforced Thermodynamics and Coating Microstructure Analysis

ZHANG Wei-ping, *MA Hai-bo*
(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

[**Abstract**] Through the combination of theoretical calculations of thermodynamics and experiment a reasonable coating system has been selected. Ni-base alloy composite coating has been produced on Cu alloy surface by CO_2 flow transverse laser. Ceramic particle reinforced phase has been in-situ syntheszed. Through calculating of the laser cladding coating reacting system's ΔG_T and XRD analysis, the system of TiB reinforced particle can be in-situ synthesis. By using OM, SEM and microhardness tester show that cladding and the matrix take on fine combine interface. The dendrites in the coating dispersing homogeneously are very thin. The microhardness of the coating increases prominently comparing to the matrix and the average value is about 3 times higher than the copper substrate.

[**Key words**] Laser cladding; Copper alloy; In-situ synthesis; Particle reinforced; Microhardness

0 引 言

激光熔覆原位生成颗粒增强相是从金属基体中原位形核、长大的热力学稳定相，与金属基体浸润性好，避免了与基体相容性不良的问题，能将金属材料较高的强度、韧性和良好的工艺性能与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀、高温抗氧化等性能有机结合起来，极大地提高金属表面性能，尤其适用于一些在极端条件下应用的关键部件的强化，具有广阔的应用前景[1-3]。

铜合金具有良好的耐磨性和耐蚀性，是制造许多重要机械零件必需的材料，例如连铸设备的“心脏”——结晶器。结晶器铜板损害的主要形式是产生热裂纹、磨损和腐蚀，而表面的局部损坏又往往造成整个零件失效，最终导致设备报废。因此，如何才能提高结晶器铜板表面的耐磨性和耐热性显得尤为重要。考虑到激光熔覆的以上优点，在铜基体和合金上激光熔覆增强涂层将产生显著的经济效益和社会效应。但是，目前国内外在铜及其合金上进行激光熔覆的研究报道很少[4-7]，原因是由于铜基体的导热率高，浸润性差，表面有坚固的氧化膜，特别是铜对激光的反射率很高，铜基材的激光吸收率约为 2%，经长时间照射达到的最高温度 T（大于等于金属的熔点）可用（1）式进行一维热传导解析（以黄铜为例）：

$$T=\frac{1.77P(1-\gamma)}{\pi KD} \tag{1}$$

式中，P 为激光输出功率（2 000W），K 为热传导率［93W/(m·K)］，D 为射线束直径（2mm），T 取黄铜熔点（1 207K），γ 为材料表面的激光反射率。经计算得到表面条件为 $1-\gamma>0.15$，也就是说，用 2kW 的 CO_2 激光器在黄铜表面进行激光熔覆，黄铜表面的激光吸收率至少需超过 15%，铜基材 2% 的激光吸收率与这一要求有一定的差距。所以一般来讲，对 Cu 进行激光加工具有一定的困难。前人对 Cu 的激光表面熔覆多采用 Nd:YAG 固体激光器，因为铜对波长为 1.06μm 的 Nd:YAG 固体激光器的吸收系数是波长为 10.6μm CO_2 激光器的 7 倍[8]，激光器的使用在一定程度上限制了铜合金激光表面处理的应用。那么，如何用 CO_2 激光器在铜合金上得到良好的激光熔覆层的研究将会使铜的激光表面改性具有更广泛的应用价值。

1 涂层反应体系的热力学分析

激光熔覆原位生产金属陶瓷复合涂层中，熔覆的涂层材料

［收稿日期］2008－08－28
［作者简介］张维平（1964－），男，江苏溧阳人，教授，博士，主要从事激光表面改性及金属基复合材料方面的研究。

体系中,到底有哪种物质能发生化学反应? 生成何种物质? 以往激光熔覆的研究多直接从试验出发,对所要生成何种物质很少进行理论性的计算。本文在铜合金表面进行激光熔覆,使颗粒增强相原位生成,以 Ni-Cu-Ti-B 复合涂层为例,在设计的 Ni 基复合涂层中能否生成希望得到的 TiB 体系增强颗粒相? 除了采用试验手段外,本文先从热力学理论方面加以判断和预测。

一个化学反应是否能够发生,我们首先可以从化学反应的热力学来进行判断。通常一个反应要是能够发生,则总是倾向于使体系的能量变低或反应体系的熵值增加,即我们所熟知的焓效应 $\Delta H<0$ 和熵效应 $\Delta S>0$。但是有些反应在一定的条件下,当 $\Delta H>0$ 或 $\Delta S<0$ 时仍然可以发生,因此我们要把两者结合起来一起考虑。在化学反应的经典热力学计算方法中,一般用标准反应吉布斯自由能 ΔG_T 作为判据[9]:

$$\Delta G_T=\Delta H_T-T\Delta S \tag{2}$$

此计算过程中要考虑温度对相变的影响,积分计算非常复杂,本文利用物质吉布斯自由能函数法,计算 ΔG_T 如下:

$$\Delta G_T=\Delta H_{298}^{\Theta}-T\Delta\Phi_T \tag{3}$$

式中,$\Delta\Phi_T$ 称为反应吉布斯自由能函数:

$$\Delta\Phi_T=\sum(n_i\Phi_{i,T})_{生成物}-\sum(n_i\Phi_{i,T})_{反应物} \tag{4}$$

$\Phi_{i,T}$ 可由无机物质热力学性质数据表查得。该数据表在计算过程中考虑了相变,在任何温度下可直接应用。所以,这样的简化计算比前述经典热力学方法要简洁得多。根据自发反应进行的经验判据 $\Delta G_T=-40$kJ,故在激光熔覆体系中可能的生成物是 TiB_2、Ni_4B_3、TiB、Ni_3Ti、$NiTi_2$、NiTi 等。根据式(3)计算得到 ΔG_T,作这几种生成物的 ΔG_T-T 曲线。

如图 1 所示,在所示温度区间内,TiB_2 形成的自由能最小,所以其反应生成的趋势最大。若仅从热力学角度来看,也可以生成 Ni_4B_3、TiB。

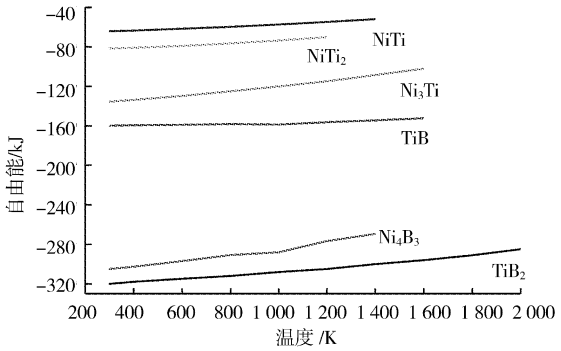


图 1　涂层中可能反应的自由能随温度变化曲线

Figure 1 Relation of free energy and temperature of possible reaction in the laser coating

2　试样制备和试验方法

考虑到实际金属表面的吸收率 A 由 2 部分组成——金属的光学性质所决定的固有吸收率 A_i 和表面光学性质所决定的附加吸收率 A_{ext}[10],可得:

$$A=A_i+A_{ext} \tag{5}$$

A_{ext} 由表面粗糙度 A_r、各种缺陷和杂质 A_{id} 以及氧化层和其他吸收物质层 A_{ox} 决定,即:

$$A_{ext}=A_r+A_{id}+A_{ox} \tag{6}$$

因此可以通过提高 A_{ext} 来提高实际金属表面的吸收率 A。激光熔覆前把黄铜基体用 200# 砂纸磨平,或通过喷丸处理的方法来提高 A_r;同时由于磨削后,残余在基体表面的砂粒对激光有较高的吸收率,可以提高 A_{id}。激光熔覆的熔覆材料供给方式可分为 2 大类:预置粉末法和同步送粉法。采用在其表面涂覆激光吸收率高的粉末材料的预置粉末法,可以提高 A_{ox}。

试验中采用 H64 黄铜为基体,制成 60mm×40mm×10mm 的块状,将待熔覆表面磨削加工后使用。涂层材料为 Ni 基合金,成分如下:10% Cu、15% ~25% Ti、2% ~5% B,余量为 Ni,以上皆为质量分数。所选粉末均为 200 目,分析纯。将上述合金粉用有机粘结剂(无水乙醇)调匀后预涂覆在待用的基体表面,厚度为 0.5mm 左右,真空中烘干。用 DL-HL-T5000B 型快速横流 CO_2 激光器进行激光熔覆处理,选用优化的激光工艺参数如下:激光光斑直径为 2mm,输出功率为 2kW,扫描速度 2mm/s,试验过程中用 Ar 气保护。为提高试样表面活性,熔覆前进行预热,预热温度为 300℃左右。

利用 XRD-6000 型 X 射线衍射仪研究涂层内物相组成,利用 HX-1 型显微硬度计测量涂层显微硬度,用 MEF3 型多功能金相显微镜、SM-5600LV 型扫描电镜对复合涂层进行显微分析。

3　结果与讨论

3.1　熔覆层 XRD 分析及显微硬度测试

图 2 为涂层表面的 XRD 分析,从 XRD 图可以看出,激光熔覆后熔覆表面会生成多种硬质颗粒相,与前面热力学分析的结果基本吻合,但是并没有出现在热力学计算中生成可能性较大的 TiB_2 和 Ni_4B_3 硬质相,出现这种现象的原因可能是在高能激光熔覆过程中,除过冷度较大外,黄铜热传导率也较大,熔覆层冷却较快,B 元素在熔覆层中得不到充分扩散,只能与 Ti 元素反应生成亚稳态的 TiB 相。况且,在远离平衡态的激光处理过程中,亚稳相 TiB 的生成过程认为是 $TiB_2+Ti=2TiB-Q$,高能量激光扫描有利于该吸热反应的进行。TiB 具有一般平衡态稳定相所不具备的一系列优异性能,如脆性相对较小,它的存在一定程度上有利于克服金属陶瓷涂层共有的脆性大、开裂倾向严重的缺点。

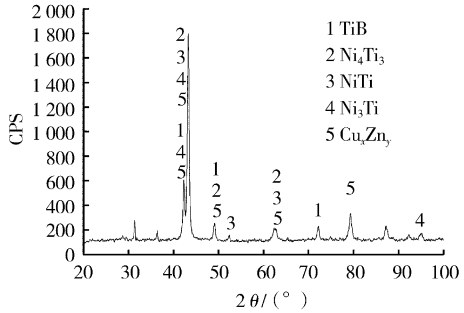


图 2　涂层表面 X 射线衍射分析

Figure 2 XRD of the coating surface

由图 3 熔覆层显微硬度分布曲线可以看出:涂层显微硬度大体呈梯度分布,避免了硬度陡降所造成的涂层开裂趋势。表

面向内的一定深度范围内,硬度值达到最高,硬度平均值达到280HV左右,约是基体平均硬度(90HV)的3倍。通过热力学和XRD分析可知,这是由于原位自生了颗粒增强相TiB,产生了弥散强化的作用。同时,激光熔覆快速凝固过程中不均匀收缩所产生的位错与增强相颗粒之间、位错与位错之间的相互交织也对熔覆层有强化作用,硬化层深度将近1mm,这对提高服役工件的机械性能有实际意义。硬度值出现梯度变化处是激光淬火形成的热影响区,其值介于表层和基体之间,基体硬度最低。

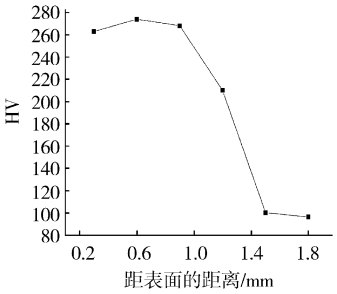


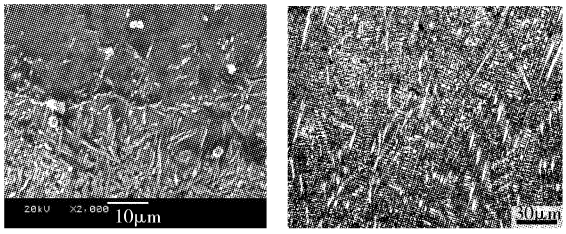
图3 熔覆层显微硬度分布曲线

Figure 3 Microhardness distribution of cladded layer

3.2 截面显微组织观察

图4a为2 000倍扫描电镜下热影响区的显微组织,可以看出,基体和热影响区的界限不分明,这对涂层性能的均匀化起到一定的作用。在激光熔覆过程中随着液固界面的推移,液相温度梯度逐渐减小,而晶体生长方向为散热的反方向,界面处的热量主要通过基体散失,即垂直于界面的晶粒的生长速度最快,使得热影响区的组织呈现出与结合界面大体垂直,形成的树枝状组织向基体中伸展的现象,使熔覆层和基体形成良好的结合界面。

图4b为表层熔区显微组织形貌,在500倍扫描电镜下,镍基合金激光熔覆层为铸态组织,较高激光功率下的熔覆所提供的线能量高,而使枝晶细化,结合热力学计算结果和XRD分析可知,硬质陶瓷相TiB弥散分布其中。细化的枝晶组织和弥散分布的硬质颗粒相对提高表层的硬度及耐磨性起到一定的作用。



a 热影响区 b 熔区

图4 热影响区和熔区显微组织形貌

Figure 4 Microstructure of heat-affected zone and melt zone

4 结 论

1) 本文利用物质吉布斯自由能函数法计算的涂层生成物和试验结果基本吻合,通过理论与试验相结合,可以为选择合理的涂层体系提供一定的理论依据。

2) 使用优化的激光参数和合适的涂层体系配比,试验前进行预处理,利用CO_2激光器可以在铜合金表面得到良好的Ni基复合材料涂层,解决了以往因铜合金传导率快、反射率高而使用CO_2激光器很难进行表面处理的问题。

3) 在整个激光熔覆处理过程中,自涂层以下受热影响较大且均匀,使得涂层和基体之间结合界限均匀过渡,这对涂层性能的均匀化起到一定作用。

4) 熔区为铸态细化的枝晶组织,硬质陶瓷相弥散分布其中,使得涂层区域显微硬度值较基体有显著提高,约为基体平均硬度值的3倍。

[参 考 文 献]

[1] Wu Xiaolei. Rapidly solidified nonequilibrium microstructure and phase transformation of laser-synthesized iron-based alloy coating [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 115(2/3):153-162

[2] Sun Ronglu, Liu Yong, Yang Dezhuang. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi-TiC laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. Chinese J. Lasers, 2003, 30(7): 659-662

[3] 高才,许斌. 激光熔覆陶瓷增强金属基复合涂层技术的研究进展[J]. 表面技术,2008,37(4):63-67

[4] 高阳,潘峰,佟百运,等. 铜基材上热障涂层的激光熔覆[J]. 中国有色金属学报, 2003,13(2):315-318

[5] Dehm G, Medres B, Shepeleva L, et al. Microstructure and tribological properties of Ni-based claddings on Cu substrates [J]. Wear,1999, 225-229(1):18-26

[6] Manna I, Majumdar J D, Chatterjee U K, et al. Laser surface engineering of copper with chromium for enhanced wear resistance [J]. Scripta Materialia,1996,35(3):405-410

[7] Agarwal A, Dahotre N B, Sudarshan T S. Evolution of interface in pulsed electrode deposited titanium diboride on copper and steel [J]. Surface Engineering,1999,15(1):27-32

[8] Dulley W W. Laser Processing and Analysis of Materials [M]. New York: Plenum Press,1983. 476

[9] 叶大伦,胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 北京:冶金工业出版社,2002. 3-11

[10] 左铁钏. 高强铝合金的激光加工[M]. 北京:国防工业出版社, 2002. 16-19

《表面技术》杂志召开小型编委会会议

受中国表面工程协会委托,由重庆表面工程技术学会、重庆表面工程协会、北京电镀学会、北京电镀协会等单位共同主办的“2008中国·重庆第六届表面工程技术学术论坛暨展览会”于2008年9月18~19日,在重庆万友康年大酒店胜利召开。

《表面技术》编辑部借此机会,请来了作为《表面技术》杂志编委而又参加此次大会的北京电镀学会名誉理事长北京航空航天大学胡如南教授、北京电镀学会理事长北京航空航天大学朱立群教授、解放军后勤学院欧忠文教授、重庆表面工程技术学会理事长重庆大学魏子栋教授、东北大学金属防护技术有限公司总经理沈阳理工大学安成强教授到编辑部座谈,共商杂志的发展,意义重大。