

# 激光表面合金化提高钛合金高温 抗氧化性能的研究\*

邵德春 李 鑫\*\* 刘克勇

(哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

**提要** 采用 Al+ Nb 对 Ti-6Al-4V 进行激光表面合金化处理, 在适当的工艺参数下, 得到了 TiAl<sub>3</sub> + TiAl+ 少量 Al 的合金化层, 在 900℃ 空气介质中的氧化试验结果表明, 激光合金化层在氧化时能够形成致密、连续的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 保护膜层, 对基体起到了良好的抗氧化保护作用。

**关键词** 激光表面合金化, 钛合金, 高温氧化

## 1 引 言

钛合金具有密度小、强度高的特点, 广泛地应用于航空航天等部门, 但在高温下钛合金表面严重氧化, 热稳定性不足, 限制了它在高温氧化场合下的应用, 需对其进行表面改性。

扩散渗铝曾成功地用于超合金(Superalloy)的抗氧化保护, 用于钛合金能够得到 TiAl<sub>3</sub> 相为主的扩散表层, 但该工艺费时且不易控制表面层的成分和组织结构, 使用效果不太显著<sup>[1]</sup>。而激光表面合金化工艺能够方便地控制表面层的成分和组织结构, 有一定的应用潜力, 文献[2, 3]报道过纯钛表面激光合金化 Al 的工艺及氧化、磨损试验结果, 认为 TiAl+ 少量 TiAl<sub>3</sub> 的合金化层具有较好的抗氧化性能, Ti<sub>3</sub>Al 为主的合金化层具有较高的耐磨性。尽管富 Al 的 TiAl+ TiAl<sub>3</sub> 的激光表面合金化层能够形成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜层, 但长时氧化后由于 Al 的消耗导致氧化膜/合金化层界面形成低 Al 浓度的 TiAl 或 Ti<sub>3</sub>Al, 此时若氧化膜遭到破坏(如冲蚀), 重新生成  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜层则变得十分困难, 易于导致灾难性氧化。S. Becker<sup>[4]</sup>对 TiAl 基合金的高温氧化行为的研究表明, Nb 合金化的铸态 TiAl 的氧化膜生长十分缓慢, 因为在基体/氧化膜界面形成了保护性的膜层; 而未合金化的则生成了 TiO<sub>2</sub>+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的混合氧化膜, 氧化速率较高, 冷热循环时氧化膜易剥落, 本文采用 Al+ Nb 作为合金化元素, 研究激光表面合金化提高钛合金高温抗氧化性能的机制。

## 2 试验材料与方法

### 2.1 试验材料

试验采用 Ti-6Al-4V 钛合金作为基体。Al 粉、Nb 粉粒度为 -200~ +300 目, 两种粉末均

\* 航天部应用基础研究基金课题。

\*\* 本文联系人: 北京市 340 信箱 104 室, 100024。

收稿日期: 1996-02-01; 收到修改稿日期: 1996-06-10

为商业化的粉末。

## 2.2 试验方法

采用 R-750C 等离子喷涂装置在 Ti-6Al-4V 表面喷涂 Al+ 12wt. %Nb 的机械混合粉, 涂层厚度控制为 0.50 mm; 激光扫描前用蜡烛燃烧的黑烟对涂层表面进行黑化处理, 以增加涂层对激光的吸收; 然后将试样预热至 300~ 350℃, 用 RS-1700SM 横流 CO<sub>2</sub> 激光器在 Ar 气保护下对试样表面进行激光合金化处理, 工艺参数如下: 激光功率为 1600 W, 扫描速度为 6.8 mm/s, 光斑直径为  $\phi 3$  mm, 保护气流量为 20 L/min, 然后和未处理试样一起线切割成标称尺寸, 待氧化表面用金相砂纸磨至 1000#, 用游标卡尺测量尺寸, 用相对精度为 10<sup>-6</sup>的分析天平称重, 非连续等温氧化试验在 900℃的马弗炉内进行, 试验前用高温密封胶将其余五个面密封。

用 S-570 扫描电镜观察合金化层组织及氧化膜的形貌, 用其配备的能谱仪分析合金化层的成分。用 D<sub>max</sub>/γb X 射线衍射仪分析氧化膜的相结构, 用 JCA-733 电子探针显微分析仪分析氧化膜断面显微组织。

## 3 试验结果与分析

### 3.1 高温氧化动力学

Ti 合金试样在氧化 1, 2, 5, 10 h 后分别称重, 激光合金化试样在氧化 4, 8, 10.5, 24, 48, 70, 96, 110 h 后分别称重, 以氧化增重随时间的变化绘制氧化动力学曲线, 见图 1。其中 (a) 为 Ti-6Al-4V 在 900℃空气介质中的氧化动力学曲线, 可见氧化增重与氧化时间基本成直线关系, 说明氧化程度受反应过程控制, 符合式

$$\Delta W/A = Kt \quad (1)$$

式中  $\Delta W$  为氧化增重(mg),  $A$  为氧化面积(cm<sup>2</sup>),  $K$  为速度常数( $K = 2\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $t$  为氧化时间(h)。

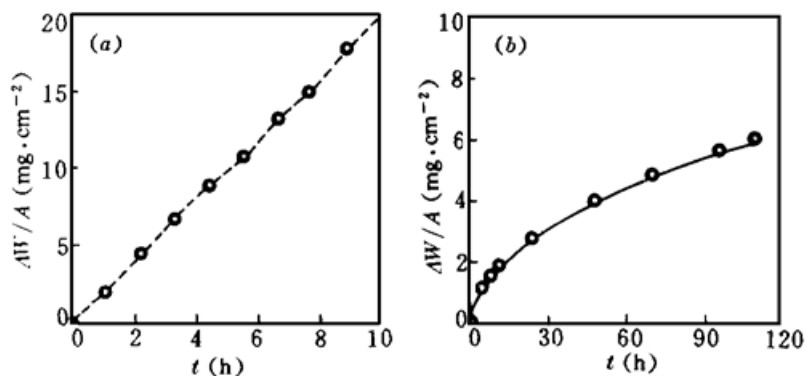


图 1 Ti-6Al-4V (a) 和 Al+ Nb 激光合金化层 (b) 的氧化动力学曲线  
Fig. 1 Oxidation kinetics curves of (a) Ti-6Al-4V and (b) Al+ Nb laser alloyed layers

Al+ Nb 合金化钛合金的氧化规律发生了显著变化, 与未合金化的相比氧化速率大大降低, 从图 1(b) 中可以看出氧化速率在开始阶段呈明显上升趋势, 随时间的延长氧化速率变慢, 符合抛物线规律:

$$(\Delta W/A)^2 = K_1 t \tag{2}$$

式中  $K_1 = 0.33 \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{h}^{-1}$ 。说明激光表面合金化层的氧化受扩散过程控制。

### 3.2 Ti-6Al-4V 的高温氧化行为

图 2 为 Ti-6Al-4V 在 900°C 空气介质中氧化 2h 后的表面形貌, 可见氧化膜呈大片剥落, 附着性很差。氧化表面的 XRD 分析表明, 氧化膜主要由金红石型  $\text{TiO}_2$  和少量的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  组成, 而高温下  $\text{TiO}_2$  中晶体缺陷较多, 氧化膜生长速率较大, 氧化膜也就易于剥落。



图 2 Ti-6Al-4V 900°C × 2h 氧化表面形貌  
Fig. 2 Morphology of oxide scale of Ti-6Al-4V after oxidation at 900°C for 2h

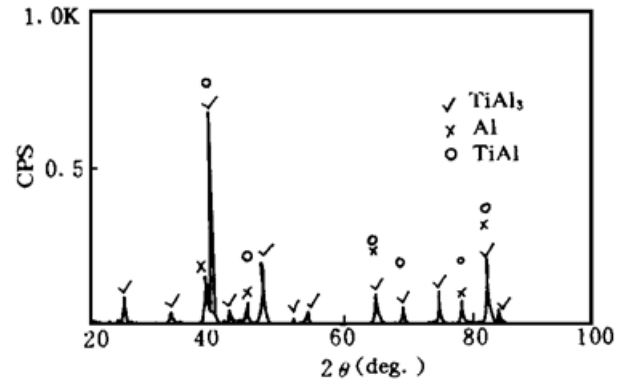


图 3 Al+ Nb 激光合金化层 X 射线衍射谱  
Fig. 3 X-ray diffraction pattern obtained from the Al+ Nb laser alloyed layer

### 3.3 Al+ Nb 激光表面合金化钛合金的氧化行为

采用前述工艺参数对 Ti-6Al-4V 进行激光表面合金化处理, 对合金化层表面用金相砂纸磨平后进行 XRD 分析, 见图 3。合金化层主要由  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiAl}$  相组成, 另外含有少量的未合金化完全的单质 Al。

对合金化层在扫描电镜下进行组织观察, 见图 4。激光合金化层呈胞状树枝晶结构, 二次枝晶间臂较短, 高倍组织观察表明合金化层由三相组成, 能谱分析白亮区的成分 (at.-%): Ti-65.41Al-2.15Nb-1.66V, 灰色区的成分为 Ti-46.50Al-1.61Nb-3.33V, 结合 XRD 分析结果, 判定白色区为  $\text{TiAl}_3$  相, 灰色区为  $\text{TiAl}$  相, Nb 固溶于两相中。黑色的呈晶界偏析状的为 Al, 有的已在制备电镜试样时被腐蚀掉, 残存的 Al 与  $\text{TiAl}_3$  比邻, 有的被  $\text{TiAl}_3$  包围, 说明合金化时 Ti 与 Al 首先反应形成的  $\text{TiAl}_3$  相阻碍了反应的完全进行, 以至于合金化不完全。

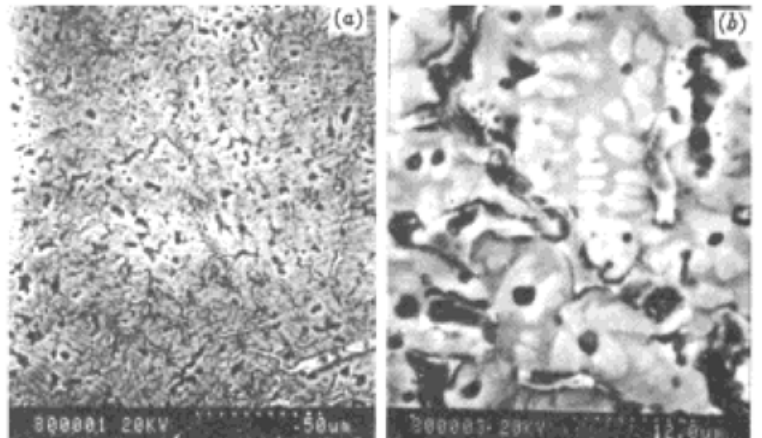


图 4 Al+ Nb 激光合金化层微观组织结构  
(a) 低倍; (b) 高倍

对 Al+ Nb 激光表面合金化试样在 900°C 空气介质中分别氧化 70, 110 h 后

Fig. 4 Microstructure of the Al+ Nb laser surface alloyed layer. (a) Low magnitude; (b) High magnitude

的氧化表面进行宏观肉眼观察及 SEM 显微观察,氧化 70 h 后氧化膜仍然十分完整,无剥落迹象,氧化物晶粒细小,呈小面团状,氧化膜生长还不十分平整,见图 5(a); 110 h 氧化后表面仍很完整,与 70 h 的相比氧化物晶粒仍然细小,只是氧化膜已生长得比较平整。对不同氧化时间后的氧化表面 XRD 分析表明氧化膜在相组成上几乎无变化,均主要由  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  组成,另外含有少量的  $\text{TiO}_2$  和  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 见图 6。

为理解 Al+ Nb 激光合金化层氧化速率缓慢的原因,需要知道氧化物在整个氧化膜层中的分布状况,利用电子探针针对氧化断面进行显微分析,图 7(a) 为合金化试样经 900°C/48 h 氧化后氧化断面的背散射电子像, (b), (c) 分别为 Al, Ti 元素的面

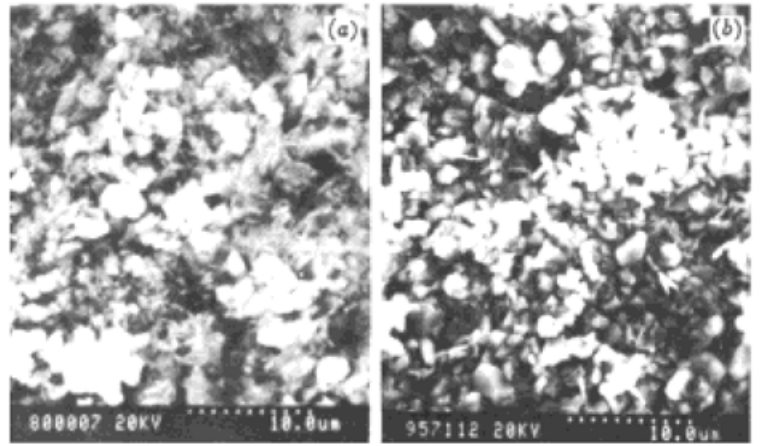


图 5 Al+ Nb 激光合金化层 900°C 氧化 (a) 70 h, (b) 110 h 后氧化表面形貌

Fig. 5 Morphology of the oxide scale on the Al+ Nb laser alloyed layer after oxidation at 900°C for (a) 70 h, (b) 110 h

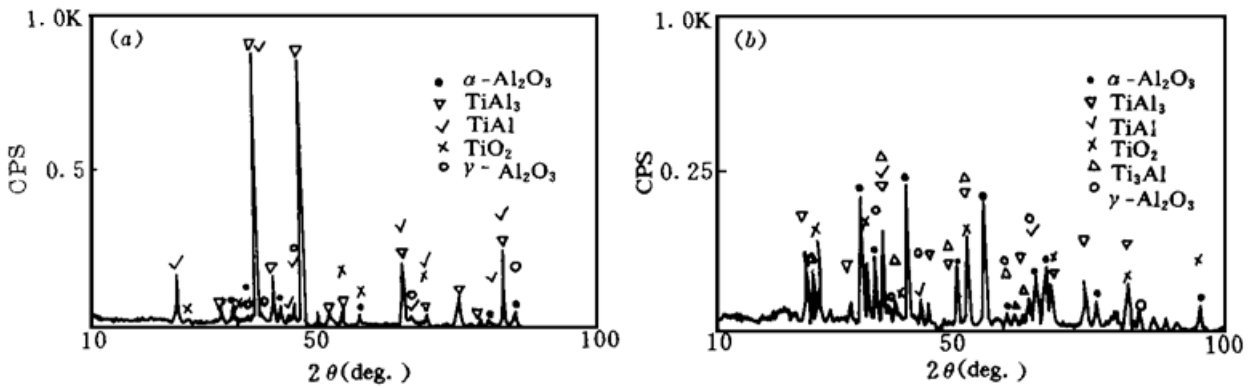


图 6 Al+ Nb 激光合金化层 900°C 氧化 (a) 48 h, (b) 110 h 后氧化表面 X 射线衍射谱  
Fig. 6 X-ray diffraction pattern obtained from the oxide surface of Al+ Nb laser alloyed layer after oxidation at 900°C for (a) 48 h, (b) 110 h

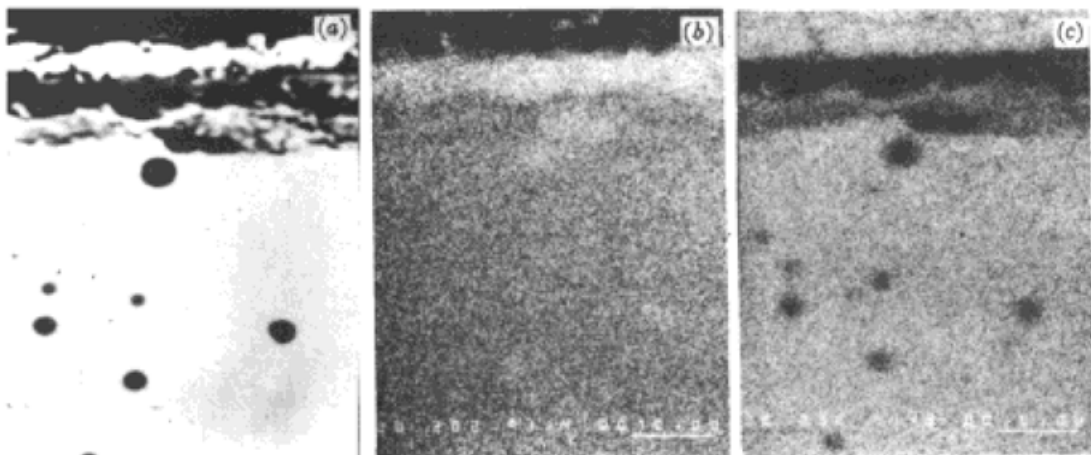


图 7 (a) Al+ Nb 激光合金化层 900°C × 48 h 氧化后断面背散射电子像; (b) Al 的面分布; (c) Ti 的面分布  
Fig. 7 (a) Back-scattered electron image of the cross section of the Al+ Nb laser alloyed layer after oxidation at 900°C for 48 h; (b) Surface distribution of Al; (C) Surface distribution of Ti

分析结果, 结合 XRD 分析, 可推断氧化膜由表及里依次为:  $\text{TiO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 第二层的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  是整个氧化膜的主体, 约厚  $5\ \mu\text{m}$ , 整个氧化膜约厚  $10\ \mu\text{m}$ 。氧化膜中微量的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  可能是合金层中残存的铝在  $900^\circ\text{C}$  熔融并氧化形成的<sup>[5]</sup>, 它对于抗氧化防护没有太大影响, 相反合金化层中少量 Al 的存在对于金属间化合物为主的合金化表层起到增韧作用, 对于阻止合金化层形成贯穿裂纹有一定作用。致密完整的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  膜层的生成使得氧化介质通过它的输运变得十分缓慢, 从而使氧化速率大大降低, 对基体起到了良好的抗氧化保护作用。关于 Nb 的作用, 由于缺乏成分与本文的合金化层相近的不含 Nb 的对比试样, 尚不足以说明固溶在  $\text{TiAl}_3$  和  $\text{TiAl}$  中的合金元素 Nb 对抗氧化的作用, 有待进一步研究。

## 4 结 论

**4.1** Ti-6Al-4V 在  $900^\circ\text{C}$  空气介质中呈破裂性氧化, 氧化膜生长速率较快, 氧化膜剥落严重, 氧化动力学呈直线规律。

**4.2** Al+ Nb 激光合金化钛合金能够得到  $\text{TiAl}_3 + \text{TiAl}$  为主的合金化层,  $900^\circ\text{C}$  空气介质中氧化时能够生成致密、连续、生长缓慢的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  保护膜层, 显著提高了 Ti-6Al-4V 的高温抗氧化性能。

## 参 考 文 献

- 1 Bruce G. McMordie. Oxidation resistance of slurry aluminide on high temperature titanium alloys. *Surface and Coatings Technology*, 1991, **49**: 18
- 2 J. H. Abboud, D. F. West. Properties assesment of laser surface treated titanium alloys. *Surface Engineering*, 1993, **9**(3): 221
- 3 J. H. Abboud, D. F. West. *Materials Science and Technology*, 1991, **7**(4): 352
- 4 S. Becker *et al.*. Cyclic-oxidation behavior of TiAl and of TiAl alloys. *Oxidation of Metals*, 1993, **39**(1/2): 93
- 5 贾 均. 铸造合金熔化原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1991, 24

## Improvement in Resistance to High Temperature Oxidation of Titanium Alloy by Laser Surface Alloying with Al+ Nb

Shao Dechun Li Xin Liu Keyong

(Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

**Abstract** Ti-6Al-4V titanium alloy was laser surface alloyed with Al+ Nb. Using proper processing parameters, alloyed layers consisting of  $\text{TiAl}_3 + \text{TiAl} +$  minor Al were obtained on the substrates. Results of oxidation test carried out at  $900^\circ\text{C}$  in air showed that a dense and continuous  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  oxide scale, which effectively prevented the substrates from oxidation, could be formed on the surface of the alloyed layer.

**Key words** laser surface alloying, titanium alloy, high temperature oxidation