

文章编号: 0258-7025(2005)07-1011-06

La₂O₃ 对 TiAl 合金激光熔覆 γ /Cr₇C₃/TiC 复合材料涂层组织与性能的影响

刘秀波^{1,2}, 王华明¹

(¹ 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100083; ² 中原工学院材料与化学工程系, 河南 郑州 450007)

摘要 研究了添加不同含量稀土氧化物 La₂O₃ 对 TiAl 合金预涂 NiCr-Cr₃C₂ 混合粉末激光熔覆复合材料涂层组织、耐磨性及抗氧化性能的影响, 分析了 La₂O₃ 的作用机理。结果表明, 激光熔覆涂层的组织主要由大量较规则初生块状 Cr₇C₃, 细小粒状或树枝状 TiC 以及 γ /Cr₇C₃ 共晶组成; 随着 La₂O₃ 的加入, 初生相明显细化、球化, 共晶组织数量增多, 适当的(质量分数 4%)La₂O₃ 的添加能提高涂层的硬度、韧性和耐磨性, 并改善其抗氧化性能。这主要是由于稀土元素对显微组织的细化和涂层的净化作用, 显微组织的细化提高了涂层的强度、韧性和硬度, 而涂层的净化可以降低其夹杂物的含量, 进而提高氧化膜的致密性和附着性, 这些都有利于提高其耐磨性和抗氧化性。

关键词 激光技术; TiAl 合金; La₂O₃; 激光熔覆; 显微组织; 耐磨性; 抗氧化性

中图分类号 TG 146; TG 174.445

文献标识码 A

Effects of La₂O₃ on Microstructure and Properties of Laser Clad γ /Cr₇C₃/TiC Composite Coatings on TiAl Intermetallic Alloy

LIU Xiu-bo^{1,2}, WANG Hua-ming¹

(¹ School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)
(² Department of Materials & Chemical Engineering, Zhongyuan Institute of Technology, Zhengzhou, Henan 450007, China)

Abstract The effects of La₂O₃ addition on microstructure, wear and oxidation properties of laser clad composite coatings on TiAl intermetallic alloy substrates with NiCr-Cr₃C₂ precursor mixed powders have been investigated. The corresponding wear and oxidation mechanisms are also discussed based on the experimental results. The results show that no evident new crystallographic phases are formed except a rapidly solidified microstructure consisting of the primary hard Cr₇C₃ and TiC carbides and the γ /Cr₇C₃ eutectics distributed in the tough γ nickel solid solution matrix. The additions of rare earth oxide La₂O₃ can refine and purify the microstructure of the coatings, relatively decrease the volume fraction of primary blocky Cr₇C₃ to Cr₇C₃/ γ eutectics and increase the microhardness of the coatings. The refinement of the microstructure is beneficial to improving the microhardness, strength and toughness of the coatings, the purification and compactness of the coatings is in favor of the wear and oxidation resistance. The composite coating with 4 wt.-% La₂O₃ addition can result the best enhancement of wear and oxidation resistance. However, too less or excessive addition amount of La₂O₃ have no better influence on wear and oxidation properties of the composite coatings.

Key words laser technique; TiAl intermetallic alloy; La₂O₃; laser cladding; microstructure; wear resistance; oxidation resistance

1 引 言

TiAl 金属间化合物合金具有低密度、良好的高温性能等优点, 在未来航空航天、汽车发动机等领域

极具应用潜力^[1,2]。当 TiAl 合金作为运动副零部件时(如直升机发动机叶片和压气机叶片, 汽车、机车发动机排气阀等), 耐磨性能是其成为实际应用结构材料的最关键因素之一。采用激光表面合金化^[3]

收稿日期: 2004-11-24; 收到修改稿日期: 2005-03-14

作者简介: 刘秀波(1968—), 男, 湖南邵阳人, 北京航空航天大学博士研究生毕业, 现在中原工学院材料与化学工程系工作, 主要从事新材料工程和高能束表面改性等领域的科研与教学工作。E-mail: liuxiubo@zzti.edu.cn

技术,以 NiCr-Cr₃C₂ 复合粉末为原料,成功地制得了以初生块状 Cr₇C₃,树枝状或粒状 TiC 为耐磨增强相,以 γ -NiCrAl 镍基固溶体为基体的复合材料涂层。初步研究表明,涂层的室温和高温耐磨性能大大提高。由于涂层在高温环境下能够生成连续、致密的氧化膜,还具有良好的抗高温氧化性能,显示出很好的研究和应用前景。稀土在金属材料中具有净化、变质和合金化的作用,可以不同程度地改善金属材料的一系列性能,如冶金、铸造、热加工性能、力学性能(韧性、低温脆性)、表面性能(耐磨、耐蚀、抗氧化性能)和高温性能等。我国稀土资源丰富,将稀土应用于材料表面工程,是扩大稀土应用范围的一个重要方面。激光熔覆技术是一种先进的材料表面改性技术^[4,5],目前,有关添加稀土对激光熔覆表面改性层组织、摩擦学及抗氧化性能的系统研究报道尚不多见。本文较系统地研究了添加稀土氧化物 La₂O₃ 对 TiAl 合金激光表面熔覆涂层的组织、耐磨性及抗氧化性能的影响,并分析了 La₂O₃ 的作用机理,以期今后的实际应用提供参考。

2 实验方法

激光熔覆用基体材料选用具有全片层组织的铸造 TiAl 合金 Ti-48Al-2Cr-2Nb(摩尔分数,%),试样尺寸为 8 mm×10 mm×40 mm,将 Ni80Cr20 和质量分数 50%Cr₃C₂ 及添加不同含量稀土氧化物 La₂O₃(质量分数分别为 1%,4%和 10%)的混合粉末预涂于试样表面,粉末粒度为 40~140 μ m,预涂层厚度为 1.5~2.0 mm。激光处理采用 5 kW 横流激光器,激光输出功率 2.8 kW,光斑大小 1 mm×18 mm,光束扫描速度 2.00 mm/s。沿激光扫描的垂直方向截取试样,在 Rigaku Rotaflex D/max rB X 射线衍射仪上进行 X 射线衍射(XRD)分析,利用扫描电镜(SEM,并带有能量谱仪 EDS,型号为 JEOLJSM-5800 和 S-530,装有 Oxford Link ISIS EDS 系统)分析熔覆涂层的组织和物相成分。

干滑动磨损实验在 MM-200 环-块式磨损试验机上进行,试样尺寸为 8 mm×10 mm×10 mm,对磨环为淬火-低温回火的 45# 钢,硬度为 HRC53±3。实验条件为法向载荷 98 N,对磨环旋转速度为 400 r/min,滑动行程为 3.02×10³ m。采用称重法,用感量为 10⁻⁴ g 的分析天平称取试样磨损失重(所有结果均为 3 个试样的平均值),用相对耐磨性 ϵ_w ($\epsilon_w = \text{原始合金磨损失重} / \text{熔覆涂层磨损失重}$)

作为评定试样耐磨性高低的标准, ϵ_w 愈大,表明耐磨性愈好。

高温恒温氧化实验在高温电阻空气炉中进行。氧化实验前用丙酮清洗试样,用游标卡尺测量试样的尺寸,干燥后在感量为 10⁻⁴ g 的分析天平上称重,然后放入高温炉中进行恒温氧化实验。恒温温度为 1000 $^{\circ}$ C,恒温氧化 50 h 后试样随炉冷却,在感量为 10⁻⁴ g 的分析天平上称取增重。以未经过激光熔覆处理的原始 TiAl 合金作为参考试样,用相对耐氧化性 ϵ_o ($\epsilon_o = \text{原始合金氧化增重} / \text{熔覆涂层氧化增重}$)作为评定试样耐氧化性能高低的标准, ϵ_o 愈大,表明高温抗氧化性愈好。通过对磨损和氧化层表面及横截面的扫描电镜观察来分析其磨损和高温氧化机理。

3 实验结果与分析

3.1 组织

利用 NiCr-Cr₃C₂ 混合合金粉末对 TiAl 合金进行激光熔覆,获得复合材料涂层组织。实际上是在高能激光束的照射下,预涂 NiCr, Cr₃C₂ 原料合金粉末溶解,基体 TiAl 合金表面熔化,形成 Ni-Cr-C-Ti-Al-Nb 合金化熔池。合金化熔池在激光束前移后,主要依靠基体材料的热传导和外界空气的辐射传热作用,快速凝固而最终形成 γ -Cr₇C₃-TiC 高温耐磨复合材料激光熔覆涂层^[3]。其中基体 γ 为具有优良强韧性及抗氧化性能的 NiCrAl 过饱和镍基固溶体。

未添加和添加 4%La₂O₃ 激光熔覆涂层的 X 射线衍射分析结果见图 1,结果显示添加 4%La₂O₃ 涂层仍然由 γ -NiCrAl 基体,Cr₇C₃ 和 TiC 等耐磨增强相组成,并未发现有新相产生。但仔细比较图 1(a)和(b),可看出添加 4%La₂O₃ 后涂层各相的衍射峰略有宽化。

图 2 为原始 TiAl 合金预涂 NiCr-50%Cr₃C₂ 合金粉末及添加不同含量 La₂O₃ 激光熔覆涂层的显微组织(扫描电镜),其中图(a),(b),(c)和(d)为未添加 La₂O₃ 以及分别添加 1%La₂O₃,4%La₂O₃ 和 10%La₂O₃ 时涂层显微组织的扫描电镜照片。当加入 1%的 La₂O₃ 时,涂层组织比未添加 La₂O₃ 时已得到细化。从图 2(b)可以看出,涂层中初生的 Cr₇C₃ 相已从未加 La₂O₃ 时的较规则块状变成此时的小块状或球状,晶粒尺寸从未加 La₂O₃ 时的平均约 5 μ m 细化至此时的平均约 3 μ m;La₂O₃ 的添加

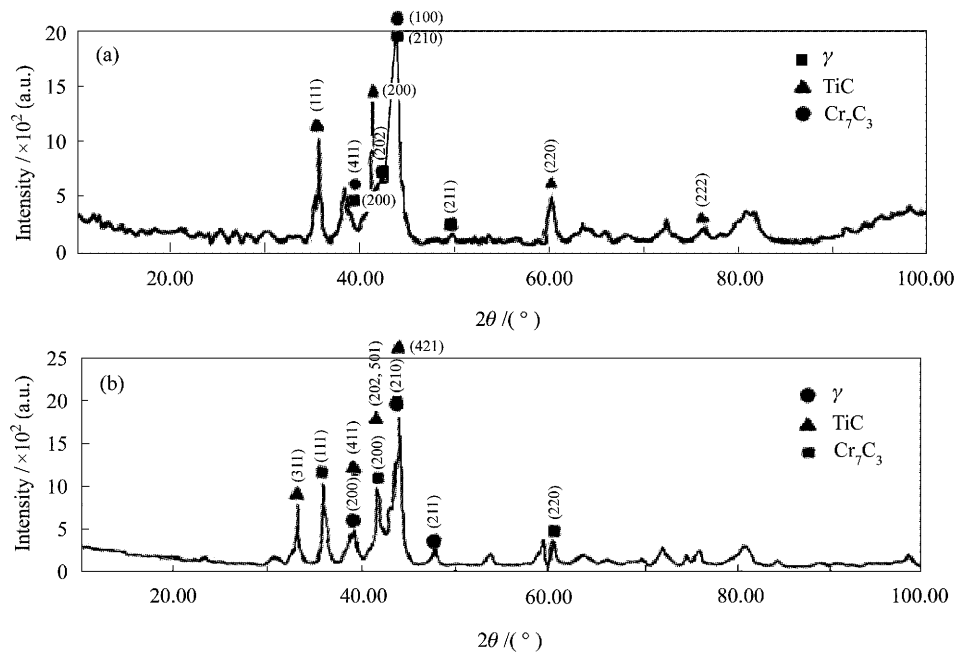


图 1 预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 混合粉末未激光熔覆 $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$ 涂层的 X 射线衍射分析结果

(a) 未添加 La_2O_3 ; (b) 添加 4% La_2O_3

Fig. 1 XRD spectra of the laser clad $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$ composite coating on TiAl alloy with NiCr-50% Cr_3C_2 precursor mixed powders

(a) without La_2O_3 ; (b) with 4% La_2O_3

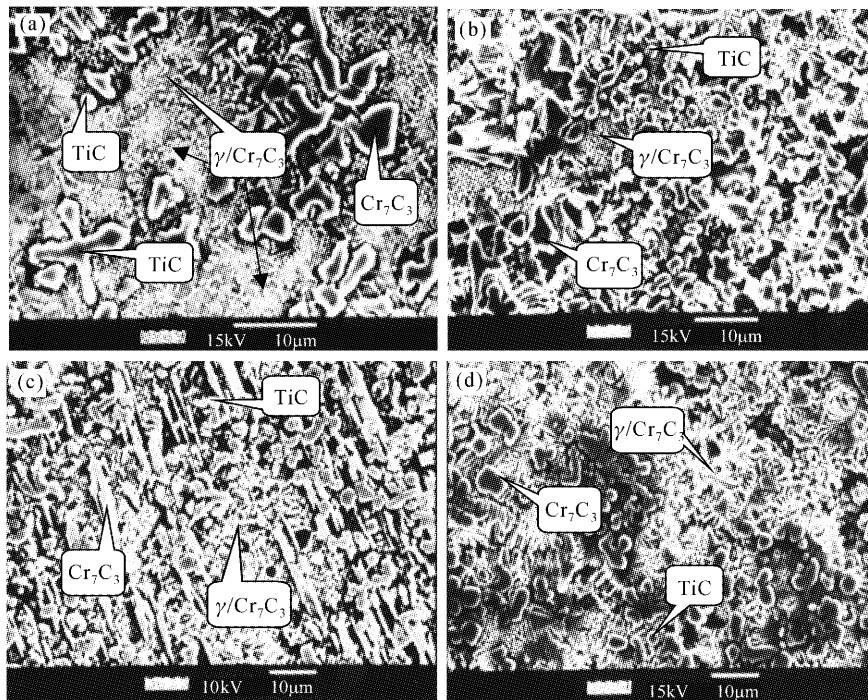


图 2 预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 合金粉末及添加不同含量 La_2O_3 激光熔覆涂层的显微组织照片

(a) 未添加 La_2O_3 ; (b) 添加 1% La_2O_3 ; (c) 添加 4% La_2O_3 ; (d) 添加 10% La_2O_3

Fig. 2 SEM micrographs of the coatings with different addition amounts of La_2O_3 showing the refinement and spheroidization of primary Cr_7C_3 and TiC phases and morphology transformation of $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3$ eutectics

(a) without La_2O_3 ; (b) with 1% La_2O_3 ; (c) with 4% La_2O_3 ; (d) with 10% La_2O_3

量影响三种组织区域的组织特征,当 La_2O_3 的添加量增加时,除了保持初生 Cr_7C_3 相的细化特征外,另一特征是初生相之间的共晶组织体积分数明显增多,且 La_2O_3 的添加显著影响涂层中 $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3$ 共晶组织的形态,比较图 2(a)和(d)发现,涂层组织中的 $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3$ 共晶形态已从未添加 La_2O_3 的细小层片状转变为添加 10% La_2O_3 时的花草状。

分析认为,涂层的显微组织是快速凝固条件下形成的非平衡凝固组织。 La_2O_3 的作用和稀土合金变质剂在灰铸铁中的作用类似,在高功率密度激光束的辐照下,参与熔池中多种合金元素之间剧烈的复杂冶金反应而分解或熔化,表现为添加 La_2O_3 后的熔池反应加剧,溅射显著增大。其中以 La_2O_3 添加量为 10% 时尤为明显,大部分 La 与 Si, P, S 等参与造渣作用,并以夹渣物的形式排出;少量 La 元素在快速凝固过程中与 C 形成较稳定的稀土化合物 LaC_2 , 促进形核并使初生相细化^[6~9]。可以认为 La_2O_3 在激光熔覆过程中具有以下作用:1) 细化晶粒作用。稀土 La 是表面活性元素,在合金熔化后的凝固过程中,La 将大量富集在液-固界面前沿,减小凝固过程中的成分过冷倾向,增大凝固过程中的过冷度和形核率,阻止晶粒长大;另外少量高熔点的残留 La_2O_3 微粒及所形成的稀土碳化物 LaC_2 也可促进形核,能有效地细化涂层组织,表现出很强的细晶效果;2) 改善组织致密性。适量 La_2O_3 可以降低 Ni-Cr-C-Ti-Al 多元合金系的熔点^[6~9], 提高熔池合

金熔体的流动性,使反应生成的气体易于逸出,夹杂便于上浮,提高涂层组织的致密性。

3.2 显微硬度

涂层的显微硬度分布测试结果显示,未添加稀土氧化物 La_2O_3 的激光熔覆涂层的平均显微硬度在 Hv650 左右,添加 1% La_2O_3 以后熔覆涂层的平均显微硬度也在 Hv650 左右,但硬度的波动范围有所减小,表明此时熔覆涂层的显微组织更加均匀;而添加 4% La_2O_3 和添加 10% La_2O_3 以后涂层的显微硬度都得到不同程度的提高,前者的提高幅度最大,涂层平均硬度高达 Hv850。而且硬度的波动范围也比添加量分别为 1% 和 10% 时的小。添加 La_2O_3 以后能使涂层的硬度提高,分析认为:尽管熔覆涂层中共晶组织数量的增多意味着初生硬质相含量的相应减少,似乎会降低涂层的硬度,但初生相的细化和共晶组织弥散度增大的共同作用有助于硬度的提高。使硬度提高的作用效果超过使硬度下降的作用效果,所以 La_2O_3 加入后涂层硬度有所提高。当 La_2O_3 的添加量为 4% 时,具有更高的显微硬度与韧性的综合性能。

3.3 耐磨性

表 1 为涂层的室温干滑动磨损相对耐磨性实验结果。添加 La_2O_3 的激光熔覆涂层的耐磨性高于未添加稀土氧化物的,其中以添加量约 4% 时的效果最好,增幅大约在 30% 以上。

图 3 为原始 TiAl 合金预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 合

表 1 预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 合金粉末及添加不同含量 La_2O_3 激光熔覆涂层的室温干滑动磨损相对耐磨性
Table 1 Relative room temperature wear resistance of the laser clad composite coatings with NiCr-50% Cr_3C_2 precursor mixed powders and different addition of La_2O_3

Test materials	Relative wear resistance
Original TiAl alloy	1.00
With NiCr-50% Cr_3C_2 precursor mixed powders	1.90
With NiCr-50% Cr_3C_2 -1% La_2O_3 precursor mixed powders	2.05
With NiCr-50% Cr_3C_2 -4% La_2O_3 precursor mixed powders	2.38
With NiCr-50% Cr_3C_2 -10% La_2O_3 precursor mixed powders	1.90

金以及添加 4% La_2O_3 涂层滑动磨损后的表面形貌。图 3(a)中可以看出初生块状碳化物抵抗显微切削的突出作用。稀土氧化物加入后,有效地细化了激光熔覆涂层组织,提高了涂层的硬度和韧性,增强了磨损过程中涂层抵抗切削和碳化物抗破碎/脱落的能力。这是添加稀土氧化物 La_2O_3 提高激光熔覆涂层耐磨性的主要原因;La 元素的存在,使熔覆涂层内的硬质点与作为基体相的 γ 镍基固溶体的

结合强度得到加强,提高了硬质点在磨损过程中抵抗剥落的能力^[6~9]。比较图 3(a)和(b)可见,添加 4% La_2O_3 的激光熔覆层的磨损形貌主要为磨粒显微切削而形成的划痕沟。与未添加 La_2O_3 的涂层的磨损形貌相比,未见剥落现象发生;且其滑动磨损表面可见大块白色粘附转移层及浅层剥落的形貌。这很可能是由于对磨偶件钢相对于熔覆涂层来说属于软磨粒,不能压入并有效地切削熔覆涂层,而只能

缓慢“擦划”涂层表面。高硬度的涂层表面微凸体能够压入并切削偶件钢,导致对磨偶件钢表面薄层向涂层表面转移,转移层在反复的碾压过程中浅层剥落。添加 La_2O_3 过高(10%)时熔覆涂层的滑动磨损耐磨性比未添加 La_2O_3 的熔覆涂层未见提高。原因是, La_2O_3 的加入细化了熔覆涂层的显微组织,提高了熔覆涂层的硬度和韧性,使得涂层中硬质相在磨损过程中不易剥落,提高了涂层的粘着和磨粒磨损抗力;另一方面,由于起抗磨骨干作用的初生碳

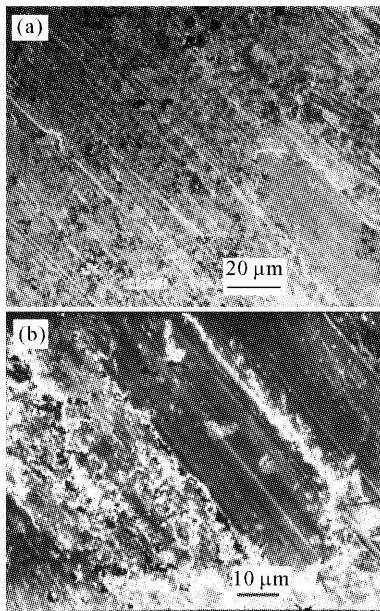


图3 预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 合金粉末(a)以及添加 4% La_2O_3 (b)激光熔覆涂层室温滑动磨损后的表面形貌
Fig.3 Worn morphology of laser clad $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$ composite coating with (a) NiCr-50% Cr_3C_2 and (b) with NiCr-50% Cr_3C_2 -4% La_2O_3 precursor mixed powders

化物含量减少以及其尺寸的过分细小,在磨损过程中抵抗对磨偶件表面微凸体切削的能力降低,使得其优异的抗磨作用不能得到应有的发挥。这一正一反两方面的影响,使得添加 10% La_2O_3 的熔覆涂层的耐磨性并无实际提高,这也反映过分细小的显微组织固然对提高材料的硬度、塑性有帮助,但却不一定能提高其耐磨性。

3.4 抗氧化性

预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 合金的涂层在高温氧化 50 h 后, TiO_2 峰仍然较强,但涂层表面生成了较多的 Cr_2O_3 , 并且 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的量也明显增多。涂层氧化产物表面由许多细小的球状晶粒组成,能量谱仪 EDS 分析得知,氧化产物中含有很强的 Ti, Al, Cr 峰,表明氧化产物由 TiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 组成,见图 4(a)。经过 50h 等温氧化以后,熔覆涂层氧化表面仍然有局部剥落现象,见图 4(b)。

由图 4(c)可看出,预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 及添加 4% La_2O_3 激光熔覆涂层在 1000 °C 恒温氧化 50 h 的氧化层表面也由许多细小的球状晶粒组成,氧化产物由 TiO_2 , Al_2O_3 和 Cr_2O_3 组成,但此时熔覆涂层氧化层表面未见有剥落现象。证明 La_2O_3 的加入能很好地细化熔覆涂层组织,提高涂层的韧性,进而提高氧化膜的致密性和附着性。马信清等^[10]和 P. Moon^[11]通过对稀土氧化物改进高温涂层的氧化行为的研究表明,添加适量的稀土氧化物可降低 Al_2O_3 膜的生长速率,而在较高的温度下其降低作用更加显著。表面形貌观察进一步表明,稀土氧化物可改善生成氧化物膜的质量,提高氧化膜的完整性,从而增强保护性能。比较图 4(a), (b) 和 (c) 就可看出添加稀土氧化物对改进熔覆涂层的高温抗氧化性能具有良好的作用。

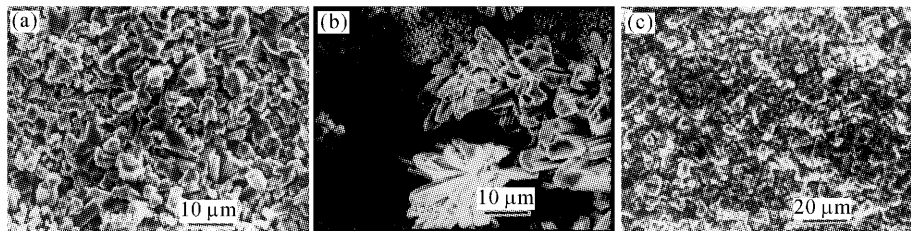


图4 预涂 NiCr-50% Cr_3C_2 合金激光熔覆涂层 1000 °C 恒温氧化 50 h 氧化层表面(a)及其局部剥落形貌(b)以及添加 4% La_2O_3 后的表面形貌(c)

Fig.4 SEM images of surface (a) and local cracking (b) of laser clad composite coating with NiCr-50% Cr_3C_2 precursor mixed powders after exposure at 1000 °C for 50 h and surface (c) of laser clad composite coating with the addition of 4% La_2O_3 after exposure at 1000 °C for 50 h

4 结 论

La₂O₃ 的加入,使激光熔覆涂层初生相明显细化、球化,共晶组织数量增多。在本文的实验条件下,4%La₂O₃ 的添加量更能提高涂层的硬度、韧性、耐磨性和抗氧化性,具有最好的综合性能;熔覆涂层显微组织的细化提高了其强度、韧性和硬度。而涂层的净化可以降低其夹杂物的数量,有利于提高其耐磨性和抗氧化性。La₂O₃ 对 TiAl 合金激光熔覆复合材料涂层组织与性能的所有影响主要取决于稀土元素 La 本身的化学和物理特性。

参 考 文 献

- Hengqiang Ye. Recent developments in Ti₃Al and TiAl intermetallics research in China [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1999, **A263**:289~295
- R. Yang, Y. Y. Cui, L. M. Dong *et al.*. Alloy development and shell mould casting of gamma TiAl [J]. *J. Mater. Processing Technol.*, 2003, **135**:179~188
- Liu Xiubo, Yu Ligen, Wang Huaming. Microstructure and properties of laser surface alloyed γ -NiCrAl/TiC/Cr₇C₃ composite coatings on γ -TiAl intermetallic alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001, **30**(3):224~227
刘秀波,余利根,王华明. γ -TiAl 金属间化合物合金激光表面合金化改性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, **30**(3):224~227
- Tian Nailing, Du Rongjian, Zhou Changchi. Study on stress status of WC doped Ni-based alloy by laser cladding [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(4):505~508
田乃良,杜荣建,周昌炽. 激光熔覆添加碳化钨的镍基合金应力状况研究[J]. *中国激光*, 2004, **31**(4):505~508
- 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
孙荣禄,刘 勇,杨德庄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. *中国激光*, 2003, **30**(7):659~662
- Wang Kunlin, ZHANG Qingbo, Wei Xingguo. Rare-earth La₂O₃ modification of laser-clad coatings [J]. *J. Mater. Sci.*, 1998, **33**:3573~3577
- K. L. Wang, Q. B. Zhang, M. L. Sun *et al.*. Effect of laser surface cladding of ceria on the wear and corrosion of nickel-based alloys [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1997, **96**:267~271
- You Wang, Radovan Kovacevic, Jia-jun Liu. Mechanism of surface modification of CeO₂ in laser remelted alloy spray coatings [J]. *Wear*, 1998, **221**:47~53
- Zhao Tao, Cai Xun, Wang Shunxing *et al.*. Effect of CeO₂ on microstructure and corrosive wear behavior of laser-clad Ni/WC coating [J]. *Thin Solid Films*, 2000, **379**:128~132
- Ma Xinqing, Peng Xiao, Li Tiepan. Research on improvement of oxidation behavior of rare earth oxides on elevated-temperature coatings [J]. *The Chinese Journal of Corrosion and Protection*, 1997, **17**(Suppl.):436~440
马信清,彭 晓,李铁藩. 稀土氧化物改进高温涂层的氧化行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 1997, **17**(增刊):436~440
- P. Moon. Role of reactive elements in alloy protection [J]. *Materials Science and Technology*, 1989, **5**:754~762