

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0042-05

钛合金基体上激光熔覆制备钛铝化物基复合涂层 组织特征

李晓莉¹, 刘文今¹, 钟敏霖¹, 王三环¹, 王海龙¹, 谭永生², 薛晓斌³

(¹清华大学机械工程系, 北京 100084; ²北京航空制造工程研究所, 北京 100024;
³天津修船技术研究所, 天津 300456)

摘要 采用含有 Ti, Al, Nb, Cr, C 元素的混合金属粉末, 以激光熔覆的方法在 Ti-6Al-4V 合金基材上制备了钛铝化物基原位合成碳化物增强复合涂层, 分析了涂层的成形、组织组成、成分分布、相结构组成以及显微硬度分布等显微结构特征。所制备的涂层组织细小均匀, 其显微结构特征可以描述为: 等轴 γ -TiAl 层片 (γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al) + 碳化物增强相, 其中, 等轴的 γ -TiAl 晶粒尺寸在微米量级, γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al 层片间距在 500 nm 以下, 碳化物增强相在涂层内部均匀分布, 呈微米级的短棒状形态。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 钛铝化物涂层; 钛合金

中图分类号 TB33; TG146; TG148 **文献标识码** A

Microstructure Characteristics of Titanium Aluminides Matrix Composite Coatings Made by Laser Cladding on Titanium Alloy Substrate

LI Xiao-li¹, LIU Wen-jin¹, ZHONG Min-lin¹, WANG San-huan¹, WANG Hai-long¹,
TAN Yong-sheng², XUE Xiao-bin³

¹ Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China
² Beijing Aeronautical Manufacturing Technology Research Institute, Beijing 100024, China
³ Tianjin Ship Repair Institute, Tianjin 300456, China

Abstract Laser cladding of powder mixture containing titanium, aluminum, niobium, chromium, carbon and other elements have been conducted on Ti-6Al-4V substrate in order to synthesize titanium aluminides matrix composite coatings reinforced by in-situ titanium carbide particles. Primary analysis of morphology, microstructure, composition, phase structure and microhardness of the coatings had been performed. The results revealed that the microstructure of coatings obtained here can be characterized as γ -TiAl grains + γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al lamellas + carbide particles. The γ -TiAl grains exhibit equivalent diameter of approximately one micron. The even distance of lamellas is below 500 nm. The carbide particles exhibit a stick length of several microns and distribute uniformly throughout the coating.

Key words laser technique; laser cladding; titanium aluminide composite coating; titanium alloy

1 引 言

钛合金的密度为 4.5 g/cm³ 左右, 具有比强度高、耐腐蚀性好等优点, 大量地用于化工设备和航空领域, 但是其耐磨性能、抗氧化性能和耐高温性能却较差^[1~3]。激光表面改性技术可以用来改善钛合金的这些性能, 已经大量地被用来进行钛合金的表面强化^[4~6]。钛铝金属间化合物与钛合金相比, 密度更

低, 并且具有更好的高温性能、抗氧化性能和耐燃性能, 工作温度可达 700~900 °C, 是目前最有希望的轻质高温结构材料^[7]。而钛铝化物基的复合材料更大程度地发挥了钛铝化物的性能优势, 也成为一大研究热点。但是室温塑性不足以及高的制造成本限制了钛铝化物和钛铝化物基的复合材料作为结构材料在工业上的应用^[8], 以之作为涂层材料则是一个

基金项目: 武器装备预研基金(51461020105JW0119)资助课题。

作者简介: 李晓莉(1976—), 女, 山西阳高人, 博士研究生, 主要从事激光加工方面的研究。E-mail: lixl0624@gmail.com

导师简介: 刘文今(1945—), 男, 湖南洞口人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光加工与成形制造方面的研究。

E-mail: liuwjdme@tsinghua.edu.cn

目前可能实现的应用方向。以钛铝化物基的复合涂层作为常规钛合金的强化表层,有望综合提高其表面的抗氧化性能、耐高温性能和耐磨性能。

已有研究表明,二元钛铝化物中复合添加 Nb, Cr 元素有助于改善其塑韧性、抗氧化性,进一步提高其高温性能^[9]。本文即研究了以激光熔覆的方法在 Ti-6Al-4V 合金基体上合成制备 Nb, Cr 合金化的钛铝化物基原位合成颗粒增强的复合涂层,并对其组织特征进行了分析。

2 实验方法

激光熔覆实验在配有 PRC3000 型 3 kW 快轴流 CO₂ 激光器的数控加工系统上进行。将粒度大小为-180~+360 目(40~90 μm)的钛、铝、铌、铬等几种纯金属粉末和碳化铬、石墨及少量助熔剂粉末(CaF₂,可以起到脱氢脱氧的作用^[10])按一定比例混合后,加入少量黏结剂预涂在 Ti-6Al-4V 合金试块表面,进行预置法激光熔覆,或直接利用混合粉末进行同轴送粉方式的激光熔覆,来制备原位合成碳化物颗粒增强钛铝基复合涂层。预置法激光熔覆在尺寸为10 mm×50 mm×10 mm的试块上进行,涂敷面尺寸为10 mm×50 mm,预置涂层厚度约0.8 mm。送粉法激光熔覆在尺寸为50 mm×70 mm×10 mm的 Ti-6Al-4V 合金试块上进行。主要工艺参数:CO₂ 激光功率1.3~1.8 kW,扫描速度0.15~0.3 m/min,送粉量4.0~5.0 g/min;采用高纯 Ar 保护受热区域,总气流量约1 kL/h;单道熔覆层宽度约2.5 mm。

激光熔覆实验后,切取试块的横截面试样,经化学浸蚀后,在光学显微镜(OM)及扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)下观察分析涂层及涂层与基体结合界面的微观组织特征,并以能谱(EDS)对涂层进行微区成分分析,结合 X-射线衍射分析和电子衍射分析结果确定涂层的物相组成和结构特征。以显微硬度计测定激光熔覆涂层硬度沿层深的分布曲线,载荷200 g,加载时间约15 s。

3 实验结果与分析讨论

3.1 涂层的成形特征

实验中采用的混合粉末配比方案(C1, C2, C3)见表1。考虑激光熔覆过程中涂层的稀释和粉末烧损,熔覆用的混合粉末中增加了铝粉的含量。混合粉末中 Ti/Al 原子比约为1:1.2, Cr₃C₂ 粉添加量(质量分数)约为15%。其中, C1 和 C2 方案中直接添加金属铬粉(考虑石墨的烧损和 Cr 元素对钛铝化物的致脆因素,配比作了调整),采取预置熔覆方式,而 C3 方案中添加 Cr₃C₂ 作为涂层中的 Cr 和 C 元素来源,采用送粉熔覆方式。

图1所示为三种粉末在激光熔覆所得涂层的宏观形貌。熔覆时激光输出功率1.8 kW,扫描速度0.2 m/min。由于预置涂层中添加有大量高熔点的 Nb 元素,所以为使涂层与基材形成冶金结合,激光熔覆时必须适当提高激光功率,并采用较低的扫描速度,以加大对预置涂层的热输入量;结果导致基材对涂层的稀释率很高,所得涂层堆高较小。可以看出,

表1 混合粉末成分配比

Table 1 Chemical composition of powders

Powder	Ti	Al	Nb	Cr	C	CaF ₂
	% (atom percent)					% (weight percent)
C1	38	50	10	2		4.8
C2	38	45	9	2	6	4.8
C3	33.8	46.1	9.7	6.3	4.2	2.2

前两种方案所得的涂层成形均较差。C1 方案的涂

层不能很好地铺展,并且有分层现象。C2 方案中添

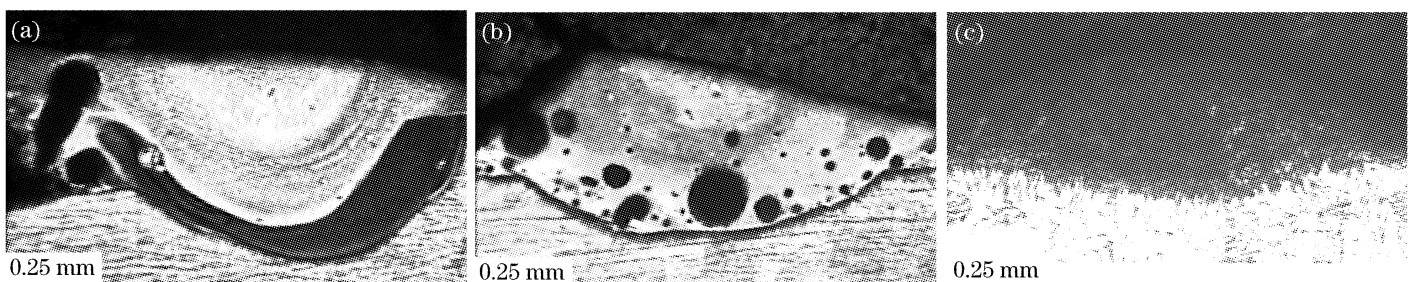


图1 涂层宏观形貌

Fig. 1 Macromorphology of coatings. (a) C1, (b) C2, (c) C3

加了较多的石墨,进行激光熔覆时热输入量又比较大,所以造成了大量气孔的生成和涂层形状的改变。在 C3 方案中,C 元素以 Cr_3C_2 的形式加入,涂层成形良好,基本消除了气孔缺陷。

3.2 涂层的显微组织和成分分布特征

图 2 所示为三种方案所得涂层的典型扫描电子显微镜显微组织形貌。表 2 中列出了三种方案的微区成分分析结果。可以看出,C1 方案的涂层从顶部到底部,Nb 元素含量变化不大,但 Cr 元素的

含量逐渐降低,涂层顶部中心区域含 Cr 量最高。涂层与 Ti-6Al-4V 合金基体间存在一个宽约 $50\ \mu\text{m}$ 的过渡区,其 Al 含量和合金元素含量均低于涂层内部。基体过热区晶粒较为粗大,并且延伸到过渡区内部。过渡区到涂层内部的组织和成分变化是突跃式的。由于涂层底部存在大量的未完全溶解的 Nb 粉颗粒,所以涂层中 Nb 元素的实际含量远低于混合粉末中的含量。

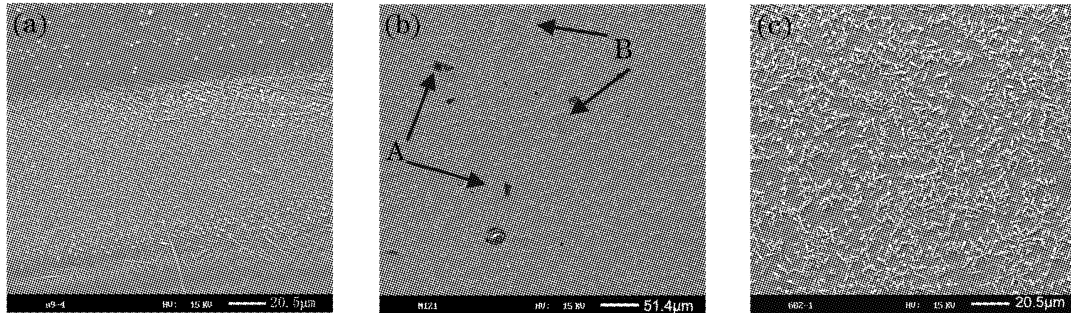


图 2 涂层显微组织形貌

Fig. 2 Micromorphology of coatings. (a) C1, (b) C2, (c) C3

表 2 涂层微区成分分析结果(原子数分数%)

Table 2 Measured results of EDX point analysis (atom percent)

Coating	Ti	Al	Nb	Cr	
C1	Top	45.19	45.80	6.41	2.59
	Center	45.37	45.39	6.45	2.49
	Transition	62.33	30.36	5.55	1.76
C2	Middle	54.60	34.68	6.73	2.19
	Precipitate	92.49	2.92	4.43	
C3	Center	45.91	44.46	4.80	4.83
	Bottom	53.69	38.30	3.85	4.20
	Precipitate	51.57	39.96	7.16	2.99

C2 方案所得涂层中的石墨片并没有完全溶解[图 2(b)A],同时还存在少量未熔的钛粉颗粒[图 2(b)B]。涂层中的 Al 元素含量(原子数分数)低于 40.0%。涂层中析出了大量球形或者花形的颗粒相,分布较为均匀。

C3 方案涂层组织和成分较为均匀,涂层顶部 Al 元素的含量比中下部的略高,其 Ti/Al 原子比接近 1:1,并且含有 3~4%(原子数分数)的合金元素 Cr。同时,涂层中含有大量的短棒状和细小片状的原位合成增强相,其尺寸在微米量级,在涂层内部分布较为均匀。微区成分分析结果表明,原位合成相的 Cr 含量和 Al 含量比其基体组织略低(因其尺寸很小,所以微区成分分析结果仅供参考)。同时,在涂层内部没有发现残余 Cr_3C_2 颗粒的存在。

3.3 涂层的显微结构特征

3.3.1 钛铝化合物

将涂层试样磨制减薄后在透射电子显微镜下观察并进行电子衍射分析(图 3)可以确定,涂层中原位合成增强相的基体组织主要组成是等轴 γ -TiAl 晶粒 + (γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al)层片。其中, (γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al)层片中 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 满足晶体学位向关系 $[0001]_{\alpha_2} // [1\bar{1}1]_{\gamma}^{[7]}$, γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相的晶格常数都有所变化(γ -TiAl 晶格常数范围: $a=0.4015\sim$

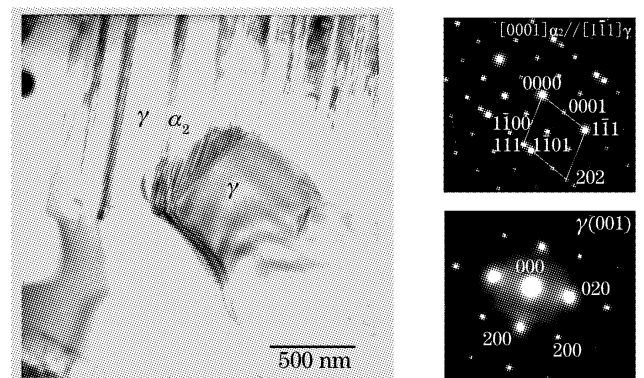


图 3 C3 涂层典型显微组织形貌

等轴 γ 相晶格常数: $a=0.3734\ \text{nm}$, $c=0.4022\ \text{nm}$ 。层片组织中 $a_{\gamma}=0.3909\ \text{nm}$, $c_{\gamma}=0.4237\ \text{nm}$; $a_{\alpha_2}=0.5900\ \text{nm}$, $c_{\alpha_2}=0.4643\ \text{nm}$

Fig. 3 Bright field image of C3

lattice of γ -grain: $a=0.3734\ \text{nm}$, $c=0.4022\ \text{nm}$. Lattice of lamella $a_{\gamma}=0.3909\ \text{nm}$, $c_{\gamma}=0.4237\ \text{nm}$; $a_{\alpha_2}=0.5900\ \text{nm}$, $c_{\alpha_2}=0.4643\ \text{nm}$

0.3975 nm, $c=0.4062\sim 0.4097$ nm; α_2 -Ti₃Al 晶格常数范围: $a=0.5783\sim 0.5640$ nm, $c=0.4760\sim 0.4619$ nm^[11]), 表明其中固溶了一些合金元素。其中, γ -TiAl 相的 c/a 值增加, 而 a 值减小, 与固溶有较多 Nb 元素 (5%~9%, 原子数分数) 的情形相吻合^[12]。

3.3.2 增强相

激光熔覆过程中, 预置涂层或载气送入的粉末在激光辐照条件下吸收激光束能量而熔化。而材料对激光的吸收率取决于材料的吸收率 α 及激光束波长 λ , 可以表示为^[13]:

$$\alpha(T) = 0.365 \left\{ \rho_{20} [1 + \rho(T - 293)] / \lambda \right\}^{1/2} - 0.0667 \left\{ \rho_{20} [1 + \rho(T - 293)] \lambda \right\} + 0.006 \left\{ \rho_{20} [1 + \rho(T - 293)] / \lambda \right\}^{1/5}.$$

式中 ρ 为材料电阻率, T 为温度, ρ_{20} 为材料在 20 °C 下的电阻率。

TiC, WC 和 Cr₃C₂ 作为陶瓷相, 其电阻率比钛、铝等金属的大很多, 导热率却比金属的低很多, 因而可以优先吸收激光辐射的能量而被迅速加热熔化。这三种碳化物常温电阻率分别为 17 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 52 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 75 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ^[14], 相对来说, Cr₃C₂ 粉的颗粒会更易于被熔化。

在激光束作用下, 碳化物陶瓷相颗粒边缘首先发生部分溶解和熔化, 其周围形成碳富集区, 由于 Ti 与 C 间有较大的亲和力, 易于发生反应生成稳定碳化物 TiC, 形成原位合成的 TiC 增强相。液态金属钛对 TiC 的良好浸润性, 将阻碍 TiC 析出相粒子的聚集长大, 因而可以获得细小弥散的 TiC 颗粒增强相。而碳化物陶瓷相溶解程度与其颗粒尺寸和在液态金属中的溶解度及激光辐照的工艺条件有关^[13]。

Cr 元素是钛铝基合金中的一种重要合金元素, 在合适的含量范围内, 可以提高钛铝合金的抗氧化性能和韧性, 包括有 Ti-48Al-2Nb-2Cr, Ti-48Al-8Nb-2Cr 等几种典型的合金体系。通常, Cr 元素含量不应该超过 4%~8% (原子数分数), 否则会使钛铝合金脆化^[9]。

以 Cr₃C₂ 作为涂层中增强相的碳源时, Cr₃C₂ 粉颗粒在熔化和溶解后可以同时实现涂层的合金化。

Al 元素作为钛合金的重要合金元素和钛铝化物的主要组成元素之一, 对涂层的基体结构和强化相的结构有重要的影响。根据 Ti-Al-C 三元相图的一些研究结果^[15], Ti-Al-C 三元系中存在三种类型的碳化物: Ti₃AlC (P 相), Ti₂AlC (H 相) 和 TiC 相 (图 4)。另外, 根据一些新的测定结果, Ti-Al-C 三元系中最主要

的碳化物也可能是 Ti₃AlC₂, Ti₂AlC 和 TiC^[16], 其中, Ti₃AlC₂, Ti₂AlC 只有很窄的稳定区^[17]。

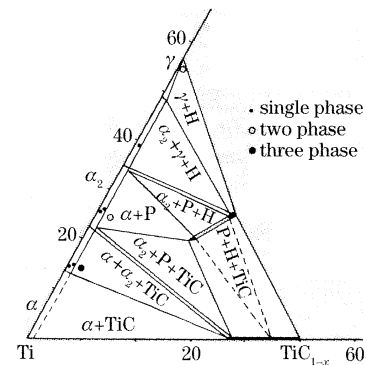


图 4 Ti-Al-C 三元相图 750 °C 等温截面^[15]

Fig. 4 Isothermal section of Ti rich corner of Ti-Al-C system at 750 °C^[15]

实验中的涂层成分落在含有三元碳化物的相区之内。Al 元素含量对 Ti-Al-C 三元系中的碳化物形式影响较大, C2 和 C3 两种方案的原位合成相形态与成分都有差别 (见表 2 和图 5)。两种涂层的显微硬度 (图 6) 和 X 射线衍射分析结果 (图 7) 也略有差别。Al 元素含量相对较低的 C1 涂层中, 原位合成相呈球状或花状形态, 其 Al 元素含量和 Cr 元素含量也比较低。这种形态的增强相从成分和形态上更接近于 TiC 相。当涂层中的 Al 元素含量相对较高时 (约 45%, 原子数分数), 增强相倾向于以短棒状形态析出, 只有在熔覆粉末中添加有少量混合稀土氧化物, 或者冷却条件相对较差 (在试块边缘熔覆, 甚至发生少量咬边现象) 时, 原位合成相才趋向于球状形态。考虑激光熔覆条件下快速加热与冷却特征, 可以初步判定, 短棒状的增强相与球状的相比, 是一种稳定性稍差的组织; 在合适的条件下, 将向更稳定的球状形态转变。从两种形态增强相的成分来说, 短棒状的增强相可以判定为 Ti-Al-C 三元碳化物, 而球状的增强相与 TiC 的成分更为接近。Ti-Al-C 三元碳化物比 TiC 的稳定性更差, 与 Ti-Al-C

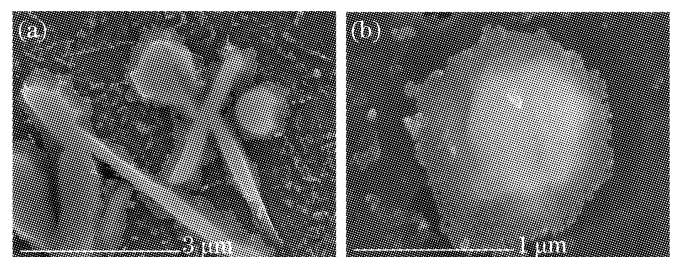


图 5 涂层中两种形态增强相的形貌

(a) 短棒状; (b) 球状

Fig. 5 Morphology of in-situ precipitates

(a) stick like; (b) ball like

三元相图^[15]的一些分析结果也是比较吻合的。

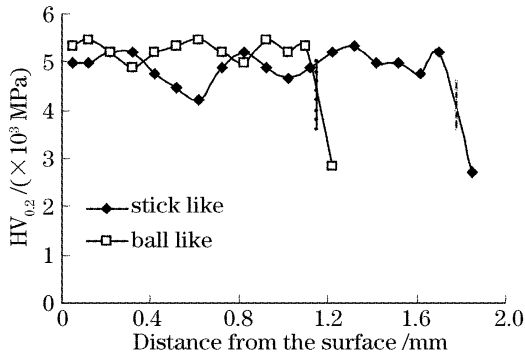


图 6 两种形态析出相涂层的显微硬度分布曲线
Fig. 6 Dependence of microhardness of coatings on the distance from the surface

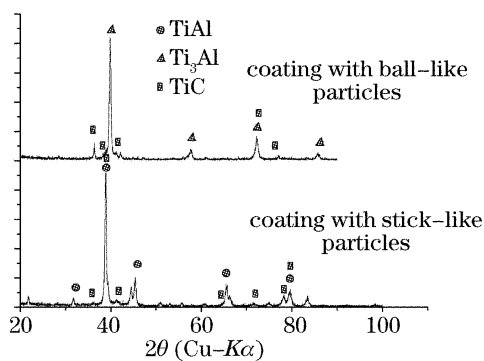


图 7 两种形态增强相涂层的 X 射线衍射分布曲线
Fig. 7 X-ray diffraction pattern of the coatings

综上所述,实验制备得到的涂层的组织组成可以描述为等轴 γ -TiAl+层片(γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al)+碳化物增强相,其中,等轴的 γ -TiAl 晶粒尺寸在微米量级, γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al 层片间距在 500 nm 以下,碳化物增强相在涂层内部均匀分布,呈微米级的短棒状形态。

4 结 论

实验采用了三种含有钛、铝的混合金属粉末,以激光熔覆的方法,在 Ti-6Al-4V 合金基材上研究制备钛铝化物基原位自生颗粒增强复合涂层。实验结果表明,利用钛、铝、铌、铬的元素粉末混合以后进行激光熔覆,成形不太理想,继续加入石墨粉后,涂层成形改善,同时伴生有大量气孔。采用碳化铬(Cr₃C₂)粉末作为铬和碳元素的来源,则可以完全溶解而没有残留,从而成功制备出组织和成分宏观较为均一的钛铝化物基原位自生颗粒增强复合涂层。涂层显微硬度达到基材 Ti-6Al-4V 合金的 1.5 倍以上,组织细小均匀,其显微结构特征可以描述为:等轴 γ -TiAl+层片(γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al)+碳化物增强相,其中,等轴的 γ -TiAl 晶粒尺寸在微米量级,

γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al 层片间距在 500 nm 以下,碳化物增强相在涂层内部均匀分布,呈微米尺度的短棒状形态。在一定条件下,原位合成的增强相将由短棒状形态转变为更为稳定的球状或花状形态。

参 考 文 献

- 1 R. R. Boyer. An overview on the use of titanium in the aerospace industry [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, **213**(1~2): 103~114
- 2 Makoto Yamada. An overview on the development of titanium alloys for non-aerospace application in Japan [J]. *Materials Science and Engineering A*, 1996, **213**(1~2): 8~15
- 3 J.-P. Immarigeon, R. T. Holt, A. K. Koul *et al.*. Lightweight materials for aircraft applications [J]. *Materials Characterization*, 1995, **35**(1): 41~67
- 4 J. Dutta Majumdar, B. L. Mordike, I. Manna. Friction and wear behavior of Ti following laser surface alloying with Si, Al and Si+Al [J]. *Wear*, 2000, **242**(1~2): 18~27
- 5 J. H. Abboud, D. R. F. West, R. D. Rawlings. Functionally gradient titanium-aluminide composites produced by laser cladding [J]. *J. Materials Science*, 1994, **29**(13): 3393~3398
- 6 Carcia, J. de la Fuente, J. J. de Damborenea. (Ti, Al)/(Ti, Al)N coatings produced by laser surface alloying [J]. *Materials Letters*, 2002, **53**(1): 44~51
- 7 S. Djanarthany, J.-C. Viala, J. Bouix. An overview of monolithic titanium aluminides based on Ti₃Al and TiAl [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2001, **72**(3): 301~319
- 8 C. M. Ward-Close, R. Minor, P. J. Doorbar. Intermetallic-matrix composites; a review [J]. *Intermetallics*, 1996, **4**(3): 217~229
- 9 D. W. McKee, S. C. Huang. The oxidation behavior of gamma-titanium aluminide alloys under thermal cycling conditions [J]. *Corrosion Science*, 1992, **33**(12): 1899~1914
- 10 Gurevich C. M., Zamkov V. N., Blashchuk V. E. *et al.*. Metallurgy and technology of welding titanium and its alloys (Metallurgiya i tekhnologiya svarki titana i ego splavov) [M]. Dumka; Naukova dumka, 1986. 108~130 (in Russian)
- 11 R. V. Ramanujan. Phase transformation in γ based titanium aluminides [J]. *International Materials Reviews*, 2000, **45**(6): 217~240
- 12 R. Gerling, H. Clemens, F. P. Schimansky. Powder metallurgical processing of intermetallic gamma titanium aluminides [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(1~2): 23~38
- 13 Zhang Song, Zhang Chunhua, Wu Weitao *et al.*. An in situ formed TiC particle reinforcement composite coating induced by laser melting on surface of alloy Ti6Al4V and its wearing performance [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, **37**(3): 315~320
张松,张春华,吴维等. Ti6Al4V 表面激光熔覆原位自生 TiC 颗粒增强钛基复合材料及摩擦磨损性能 [J]. *金属学报*, 2001, **37**(3): 315~320
- 14 H. Holleck. Material selection for hard coatings [J]. *J. Vacuum Science and Technology A*, 1986, **4**(6): 2661~2669
- 15 G. Cam, H. M. Flower, D. R. F. West. Constitution of Ti-Al-C alloys in temperature range 1250~750 °C [J]. *Materials Science and Technology*, 1991, **7**(6): 505~511
- 16 Wang Changan, Zhou Aiguo, Qi Liang *et al.*. Determination for contents of Ti₃AlC₂, Ti₂AlC and TiC in Ti-Al-C ternary system [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2004, **32**(9): 1103~1108
汪长安,周爱国,齐亮等. Ti-Al-C 三元系统中 Ti₃AlC₂, Ti₂AlC 和 TiC 物相含量的测定 [J]. *硅酸盐学报*, 2004, **32**(9): 1103~1108
- 17 Li Xiaolei, Zhou Aiguo, Wang Changan *et al.*. Preparation of Ti₃AlC₂ and Ti₂AlC by self-propagating high-temperature synthesis and study on mechanism of the reaction [J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2002, **30**(3): 407~410
李小雷,周爱国,汪长安等. 自蔓延高温合成 Ti₃AlC₂ 和 Ti₂AlC 及其反应机理研究 [J]. *硅酸盐学报*, 2002, **30**(3): 407~410