

文章编号: 0258-7025(2009)06-1591-04

# $\gamma$ -TiAl 合金 Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> 复合材料激光熔覆

刘秀波<sup>1</sup> 石世宏<sup>1</sup> 傅戈雁<sup>1</sup> 刘元富<sup>2</sup> 穆俊世<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 苏州大学机电工程学院, 江苏 苏州 215021; <sup>2</sup> 北京交通大学机电工程学院, 北京 100044)

**摘要** 以 Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> 复合合金粉末为原料, 采用激光熔覆技术, 在  $\gamma$ -TiAl 合金基体表面制备出高温自润滑耐磨复合材料涂层, 采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱仪 (EDS) 等手段对所制备复合材料涂层的显微组织进行了分析。结果表明, 该复合材料涂层由初生的短棒状或树枝状 TiC 和次生的块状 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 碳化物增强相以及细小、弥散、球状分布的 CaF<sub>2</sub> 固体润滑颗粒均匀分布在塑性良好的 NiCrAlTi ( $\gamma$ ) 固溶体基体中, 其平均显微硬度约为 HV 650, 是基体 TiAl 合金的 2 倍。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 显微组织; 高温耐磨复合材料涂层; 固体润滑;  $\gamma$ -TiAl 合金

**中图分类号** TN249; TG174.44; TG178 **文献标识码**: A **doi**: 10.3788/CJL20093606.1591

## Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> Composite Laser Cladding on $\gamma$ -TiAl Intermetallic Alloy

Liu Xiubo<sup>1</sup> Shi Shihong<sup>1</sup> Fu Geyan<sup>1</sup> Liu Yuanfu<sup>2</sup> Mu Junshi<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Mechanical & Electric Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)  
(<sup>2</sup> School of Mechatronics Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

**Abstract** Experiments of laser cladding Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> precursor mixed powders to form a high-temperature self-lubrication wear resistant composite coating on  $\gamma$ -TiAl substrate was carried out. The microstructure of the coating was examined using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The coating has a unique microstructure consisting of primary dendrite or short-stick TiC and secondary block Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> carbides reinforcement as well as fine isolated spherical CaF<sub>2</sub> solid lubrication particles uniformly dispersed in the ductile and tough NiCrAlTi ( $\gamma$ ) matrix. The average microhardness of the composite coating is approximately HV 650 and it is 2-factor greater than that of the TiAl substrate.

**Key words** laser technique; laser cladding; microstructure; high-temperature wear resistant composite coating; solid lubrication;  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloy

## 1 引 言

TiAl 合金具有低密度、高比强度和高温抗蠕变性能好等优点, 成为航空航天以及汽车工业中最具潜力的高温结构材料之一, 特别适用于制造那些惯性大、在高温条件下工作的零部件, 如燃气轮机叶片、发动机排气阀等, 引起各国的极大关注<sup>[1~4]</sup>。其部件在大多数工作状态下, 有高温高速气流流过, 异物冲击和/或高温摩擦, 高温下受强烈的氧化和磨损。因此, TiAl 合金在高温下的抗氧化和耐磨性的好坏是决定

工作部件服役寿命的关键因素之一<sup>[5~8]</sup>。

工件的磨损和氧化总是从表面开始的, 表面的失效往往会导致整个零件的损坏。因此, 对 TiAl 合金部件进行表面改质改性, 对其耐磨及高温抗氧化性能的提高具有十分重要的意义。刘秀波等采用激光熔覆技术, 以 Ni-Cr-C, Ni-Cr-W-C 和 Ni-Cr-Si 等复合粉末为原料, 在 TiAl 合金表面制得以 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> + TiC<sup>[5,6]</sup>, W<sub>2</sub>C<sup>[7]</sup> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub><sup>[8]</sup> 为耐磨增强相, 以  $\gamma$ -NiCrAlTi 镍基固溶体为基体的复合材料涂层。初

收稿日期: 2008-08-29; 收到修改稿日期: 2008-11-13

作者简介: 刘秀波(1968—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光加工与材料科学等方面的科研与教学工作。

E-mail: liubobo0828@yahoo.com.cn

步研究结果表明,复合材料涂层具有较好的耐磨损和高温抗氧化性能。从摩擦学的观点看,采用上述高温高硬度耐磨材料涂层虽然能提高工件自身的耐磨性能,但在很多情况下却加剧了对偶件的磨损,即对配偶件的摩擦相容性差,这在很多情况下也是有害的和不允许的。采用先进的表面工程手段在 TiAl 合金表面制备出具有优异的高温自润滑和耐磨性能的多功能复合材料涂层,是解决上述问题的有效方法之一。CaF<sub>2</sub> 因为具有 cF12 形层状晶体结构以及在温度高于约 600 °C 时发生脆-韧转变而表现出优异的高温自润滑性能,在很多情况下充当高温材料中的自润滑相而改善与配偶件的摩擦相容性<sup>[9~12]</sup>。本文采用激光熔覆技术,以 Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> 复合粉末为原料,探索在 TiAl 合金表面制备高温自润滑耐磨多功能复合材料涂层的可行性,以期 TiAl 合金的多功能表面改性研究提供有益参考。

## 2 实验方法

基体材料选用具有全片层组织的铸造 Ti-44.5Al-0.9Cr-1.1V-2Nb (原子数分数, %), 试样尺寸为 8 mm × 10 mm × 40 mm, 激光熔覆复合粉末的成分为 Ni14.4-Cr40-C5.6-CaF<sub>2</sub> 40 (质量分数, %), 粉末粒度 40~140 μm。首先用混料机将其混合均匀, 然后用纤维素乙醚将其调成糊状, 预涂层厚度约 1.2 mm。采用 5 kW CO<sub>2</sub> 横流激光器, 为最大限度减少激光熔覆过程中 CaF<sub>2</sub> 的上浮、热分解和蒸发, 根据前期的摸索实验并参考文献<sup>[12, 13]</sup>, 精心选择了较低激光能量密度。工艺参数为: 激光输出功率 2.0 kW, 光斑直径 4.0 mm, 光束扫描速度为 10 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, 利用扫描电子显微镜 (SEM) (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。在 nMF-3 型显微硬度计上对涂层进行显微硬度测试, 载荷为 200 g, 加载保持时间为 10 s, 从激光熔覆涂层的自由表面垂直向下, 每隔一定的距离测量显微硬度值, 据此来测出涂层的平均硬度及沿层深方向的硬度分布曲线。

## 3 结果与分析

### 3.1 XRD 分析结果

图 1 为 TiAl 合金预涂 Ni14.4-Cr40-C5.6-CaF<sub>2</sub>

40 (质量分数, %) 复合粉末激光熔覆涂层的 XRD 分析结果, 可见, 在 TiAl 基材表面形成了由高温硬度高、抗氧化性能和耐磨性能优异的树枝状或粒状 TiC, 不规则块状 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>, 细小球状 CaF<sub>2</sub> 颗粒以及连续相基体 NiCrAlTi (γ) 镍基固溶体组成的复合材料涂层。

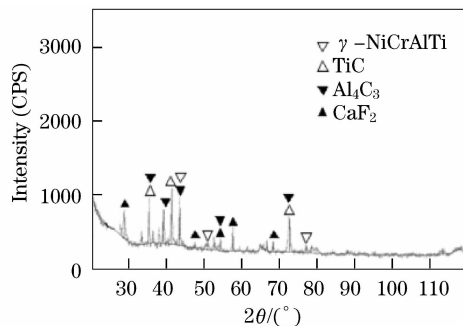


图 1 激光熔覆复合材料涂层的 XRD 分析结果  
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the laser-clad composite coating

### 3.2 显微组织分析结果

图 2 为激光熔覆涂层的显微组织照片, 图 3 是图 2 的放大相。预涂 Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> 合金粉末激光熔覆涂层组织, 是在激光辐照下, Ni-Cr-C-CaF<sub>2</sub> 原料合金粉末熔解, 基材 Ti, Al 合金熔化而形成一具有较高 Ti, Al 含量的 Ni-Cr-C-F-Ca-Ti-Al 复杂合金化熔池, 该熔池主要依靠基体的快速热传导和向外界空气的辐射传热作用而快速非平衡凝固。由图 2 (a) 和图 3 可见, 激光熔覆涂层组织较均匀致密, 涂层组织由灰黑色块状相 (区域 A)、连续相基体 (区域 B)、白色树枝状或颗粒状相 (区域 C) 以及弥散分布于它们之间的灰色细小球状颗粒相 (区域 D) 组成。图 2 (b) 显示涂层与基体之间形成了冶金结合。

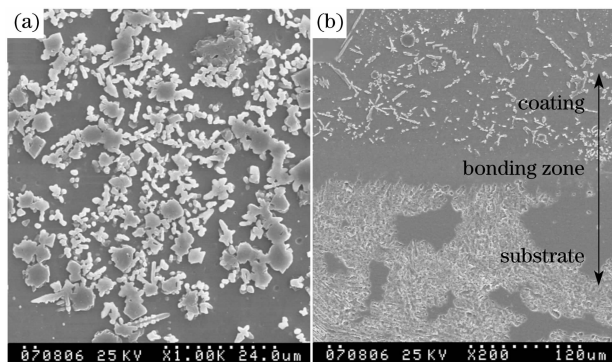


图 2 TiAl 合金激光熔覆复合材料涂层的典型组织 (a) 及涂层-基体结合区 (b)

Fig. 2 Typical microstructure (a) and bonding zone (b) of the laser clad composite coatings on TiAl alloy

表 1 TiAl 合金激光熔覆涂层中组成物相的 EDS 分析结果

Table 1 Compositional analysis of the laser-clad composite coating on TiAl alloy

Area	Composition (mass fraction, %)						
	Ni	Cr	C	F	Ca	Ti	Al
Blocky grey (A)	0.53	1.42	17.30	10.93	0.28	17.10	52.44
Grey continuous matrix (B)	10.52	20.52	6.41	3.17	0.07	44.22	15.08
White dendrite or short-stick (C)	0.24	3.59	13.15	10.75	0.18	66.35	5.74
Spherical particles (D)	2.65	7.44	2.77	26.42	30.31	18.71	11.70

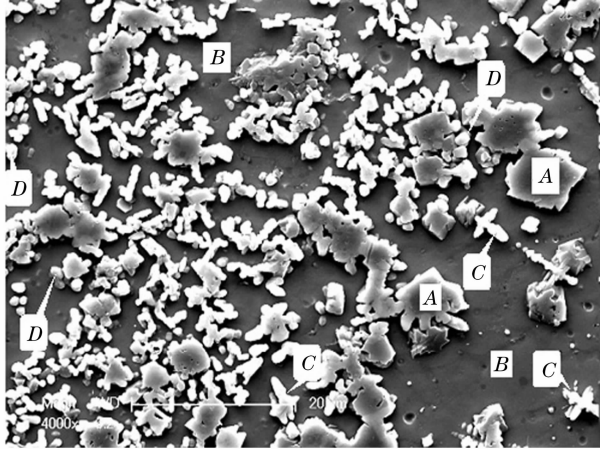


图 3 TiAl 合金激光熔覆复合材料涂层的放大相

Fig. 3 Magnified SEM micrograph showing the clear typical microstructure of the composite coating on TiAl alloy

对图 3 中所示各区域进行能谱仪(EDS)分析结果如表 1, 灰色块状相(区域 A)富含 Al 和 C, 其原子比接近 4 : 3, 灰黑色连续相基体相(区域 B)中含有较多的 Ni, Cr, Ti 和 Al, 各元素的含量较为均匀; 白色树枝状或短棒状物相(区域 C)含有很高的 Ti 和 C, 细小的球状颗粒相(区域 D)则富集了较多的 Ca 和 F, 同时也含有一定的 Ni, Cr, Ti 和 Al。

因为 TiC 的吉布斯形成自由能 ( $-221.75$  kJ/mol) 远低于  $Al_4C_3$  ( $-121.34$  kJ/mol) 和  $Cr_7C_3$  ( $-26.0$  kJ/mol), 意味着 Ti 是比 Al, Cr 更强的碳化物形成元素。同时考虑到 TiC 在上述三类碳化物中具有最高的熔点 ( $3140$  °C) ( $Al_4C_3$  熔点约  $2500$  °C,  $Cr_7C_3$  熔点  $1565$  °C)<sup>[14]</sup>, 因此有理由认为 TiC 会首先从 Ni-Cr-C-F-Ca-Ti-Al 激光熔池中以白色的短棒状形式析出, 它们中的一些由于局部的能量和成分起伏环境会发展成为树枝状形态(图 3 区域 C), 然后是灰色块状的  $Al_4C_3$  相大多以六变形或小片形析出(图 3 区域 A)。伴随着 TiC 和  $Al_4C_3$  的析出, 剩余熔池中贫 C, 所以大部分 Cr 只能在激光熔覆导致的非平衡凝固过程中过饱和地固溶在 Ni 基体中而形成稳定的 NiCrTiAl( $\gamma$ ) 固溶体,  $\gamma$  具有良好的塑韧性、耐高温氧化和抗腐蚀性能的金属基体。这一结果与以前的研究<sup>[5, 6]</sup>有所不同, 以

前的研究表明, 除了 TiC, 在激光熔覆的复合材料中还形成了  $Cr_7C_3$  而非  $Al_4C_3$ 。通过仔细的比较与分析, 认为导致这一差异的主要原因是熔覆材料的不同成分, 特别是其中预涂混合粉末中 Cr/C 元素的质量比, 以前的研究中这一数值为  $(8:1) \sim (18:1)$ , 而本文中为  $7:1$ 。在 Ni-Cr-C-Ti-Al 熔池的非平衡凝固过程中, 相对较高的 Cr/C 元素质量比有益于  $Cr_7C_3$  的形成, 而较低的 Cr/C 元素质量比则有益于  $Al_4C_3$  的形成。因此可以说在预涂材料方式的激光熔覆条件下, 预涂材料的成分对最终所形成的显微组织有很大的影响。最近 G. X. Luo 等<sup>[15]</sup>在对激光表面改性的  $\gamma$ -TiAl 合金与镍基合金的扩散焊接过程中也观察到了类似的现象, 镍基合金预涂 Ni-Cr-Ti-Al 复合材料激光熔覆涂层的显微组织特征在很大程度上取决于预涂材料的成分。最后, 与金属基体相比具有较低熔点 ( $1270$  °C) 和密度 ( $3.18$  g/cm<sup>3</sup>) 的  $CaF_2$ , 以细小、球状、颗粒的形式独自地在初生的白色短棒状或树枝状 TiC 和次生的灰色块状  $Al_4C_3$  之间析出。正是由于在金属陶瓷熔体在凝固过程中  $CaF_2$  与碳化物和金属基体的不相溶性导致了这一组织特征的形成, 但是考虑到预涂材料中  $CaF_2$  的质量分数达到  $40\%$ , 由于其低熔点、低密度及与金属基体界面不良的相容性,  $CaF_2$  在一定程度上应该发生了上浮、分解和蒸发。

图 4 为 TiAl 合金激光熔覆复合材料涂层沿层深方向的显微硬度分布曲线, 可以看出涂层的显微硬度在 HV 550 ~ HV 750 范围, 而基体在 HV 320 ~ HV 360 之间, 涂层的平均显微硬度约为 HV 650, 约为 TiAl 合金基体的 2 倍。涂层与基体之间的显微硬度分布存在一个过渡区域。

由于  $\gamma$ -NiCrTiAl 固溶体具有塑性和韧性, TiC 和  $Al_4C_3$  在本文条件下尺寸细小且分布均匀, 它们都具有很高的硬度和很强的原子键结合, 具有 cF12 层状晶体结构的  $CaF_2$  在高于约  $600$  °C 下经历脆-韧转变, 形成一具有很低剪切强度的全塑性相<sup>[14]</sup>, 因而可望具有优异的高温自润滑性能。所以, 这一复合材料涂层在 TiAl 合金的摩擦学 and 高温自润滑领

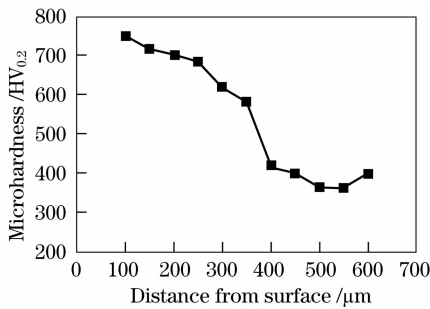


图 4 TiAl 合金激光熔覆复合材料涂层沿层深方向的显微硬度分布曲线

Fig. 4 Microhardness profile of the composite coating as a function of the distance from the surface

域显得很有潜力。进一步的研究工作主要集中在该复合材料涂层激光制备工艺的优化、质量控制以及常温和高温磨损与自润滑机理分析等方面。

## 4 结 论

以 Ni14.4-Cr40-C5.6-CaF<sub>2</sub>40 (质量分数,%) 复合合金粉末为原料,采用激光熔覆技术在 TiAl 合金表面制备出  $\gamma$ /TiC/Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>/CaF<sub>2</sub> 金属基复合材料涂层,该复合材料涂层的显微组织是:初生的白色短棒状或树枝状 TiC 和次生的灰色块状 Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 碳化物增强相以及以细小弥散球状分布的 CaF<sub>2</sub> 固体润滑颗粒均匀分布在塑韧性良好的 NiCrAlTi ( $\gamma$ ) 固溶体基体中,其平均显微硬度约为 HV 650,是基体 TiAl 合金的 2 倍。

## 参 考 文 献

- 1 C. T. Liu, P. J. Maziasz. Microstructural control and mechanical properties of dual-phase TiAl alloys[J]. *Intermetallics*, 1998, **6** (7): 653~661
- 2 S. Karthikeyan, G. B. Viswanathan, P. I. Gouma, *et al.*. Mechanisms and effect of microstructure on creep of TiAl-based alloys[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2002, **329~331**: 621~630

- 3 T. Novoselova, S. Malinov, W. Sha. Experimental study of the effects of heat treatment on microstructure and grain size of a gamma TiAl alloy[J]. *Intermetallics*, 2003, **11**(5): 491~499
- 4 G. Q. Wu, Z. Huang. Weldability and microstructure of laser surface-remelted TiAl intermetallic alloy[J]. *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, **345**(1): 286~292
- 5 X. -B. Liu, H. -M. Wang. Modification of tribology and high-temperature behaviors of Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallic alloy by laser cladding[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, **252** (16): 5735~5744
- 6 X. -B. Liu, H. -M. Wang. Microstructure and tribological properties of laser clad  $\gamma$ /Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>/TiC composite coatings on  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloy[J]. *Wear*, 2007, **262** (5~6): 514~521
- 7 X. -B. Liu, R. -L. Yu. Microstructure and high-temperature wear and oxidation resistance of laser clad  $\gamma$ /W<sub>2</sub>C/TiC composite coatings on  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloy[J]. *J. Alloys Compd.*, 2007, **439** (9): 279~286
- 8 X. -B. Liu, H. -M. Wang. Microstructure, wear and high-temperature oxidation resistance of laser clad Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/ $\gamma$ /TiSi composite coatings on  $\gamma$ -TiAl intermetallic alloy[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, **200** (14~15): 4462~4470
- 9 J. X. Deng, T. K. Cao, X. F. Yang *et al.*. Self-lubrication of sintered ceramic tools with CaF<sub>2</sub> additions in dry cutting[J]. *Int. J. Mach. Tool. Manu.*, 2006, **46**(9): 957~963
- 10 J. X. Deng, L. L. Liu, X. F. Yang *et al.*. Self-lubrication of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/CaF<sub>2</sub> ceramic composites in sliding wear tests and in machining processes[J]. *Mater. Des.*, 2007, **28**(3): 757~764
- 11 Z. M. Liu, T. H. C. Childs. The study of wear characteristics of sintered high speed steels containing CaF<sub>2</sub>, MnS and TiC additives at elevated temperature[J]. *Wear*, 2004, **257** (3~4): 435~440
- 12 H. M. Wang, R. L. Yu, S. Q. Li. Microstructure and tribological properties of laser clad CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> self-lubrication wear-resistant ceramic matrix composite coatings [J]. *Scr. Mater.*, 2002, **47**(1): 57~61
- 13 Ming Chang Jeng, Yung-Liang Soong. Wear behaviour of solid lubricants Ag and BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> obtained by laser surface cladding [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **57**(2~3): 145~150
- 14 Cheng Lanzheng, Zhang Yanhao. Physical Chemistry [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1988
- 15 G. X. Luo, G. Q. Wu, Z. Huang *et al.*. Diffusion bonding of laser-surface-modified gamma titanium aluminide alloy to nickel-base casting alloy[J]. *Scr. Mater.*, 2007, **57** (6): 521~524