

# 钛合金表面激光熔覆 Nb-Al-Ti 高温合金涂层 组织与性能

单晓浩 王存山 于 群

大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024

**摘要** 采用激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了不同 Ti 含量的 Nb-Al-Ti 高温合金涂层, 分析了 Ti 含量对该合金涂层的显微组织、硬度和抗高温氧化性的影响。结果表明, 随着 Ti 添加量的增加, 合金涂层依次形成了  $\beta$ -(Nb, Ti) 树枝晶+枝晶间  $Nb_3Al$  和  $\beta$ -(Nb, Ti) 树枝晶+枝晶间  $Nb_3Al+Nb_2Al$  组织, 合金涂层的显微硬度得到提高; 受金属间化合物数量和微观偏析等因素的影响, Ti 添加量的质量分数为 15.18% 时的合金涂层抗高温氧化性最优。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 高温合金涂层; Nb-Al-Ti 合金; 微观组织; 性能

**中图分类号** TN249; TG174.44

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201643.0802015

## Microstructure and Property of Nb-Al-Ti High Temperature Alloy Coatings by Laser Cladding on Ti Alloy Surfaces

Shan Xiaohao Wang Cunshan Yu Qun

*Key Laboratory for Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education,  
Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China*

**Abstract** By the laser cladding technique, the Nb-Al-Ti high temperature alloy coatings with different Ti contents are prepared on the TC4 alloy surfaces, and the influences of Ti contents on the microstructure, hardness and high temperature oxidation resistance property of alloy coatings are investigated. The results show that, with the increment of Ti addition, the microstructure develops from  $\beta$ -(Nb, Ti) dendrite+interdendritic  $Nb_3Al$  to  $\beta$ -(Nb, Ti) dendrite+interdendritic  $Nb_3Al+Nb_2Al$ , which results in an increase in microhardness. Under the influences of the intermetallic compounds quantity and microsegregation, the high temperature oxidation resistance of alloy coatings is optimal with a Ti addition of 15.18%.

**Key words** laser technique; laser cladding; high temperature alloy coating; Nb-Al-Ti alloy; microstructure; property

**OCIS codes** 140.3380; 140.3390; 310.1515

## 1 引 言

超声速飞行器具有高机动性及高可靠性的特点, 是武器系统和航空航天发展的主要方向之一<sup>[1]</sup>。如何进一步提高飞行器的飞行速度和增加推重比至关重要。提高发动机的推力和效率可以有效增加推重比, 这就需要尽可能地提高发动机涡轮进口温度<sup>[2]</sup>, 因此轻质、高强和耐高温材料的制备成为必需<sup>[3]</sup>。钛合金作为一种新型的耐高温材料, 因其密度低、比强度高、耐腐蚀性好等优点广泛应用于航天器和汽轮机热端部件, 但其抗高温氧化能力的不足使其应用范围严重受限<sup>[4-5]</sup>。

激光熔覆作为一种先进的表面改性技术, 可使得熔覆层组织致密均匀、性能优异、熔覆层与基体结合良好, 是提高钛合金表面抗高温氧化性能的有效方法之一<sup>[6-9]</sup>, 近年来, 国内外学者以镍基、钴基高温合金和

**收稿日期:** 2016-04-11; **收到修改稿日期:** 2016-05-09

**作者简介:** 单晓浩(1989—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: sxhjincai33@163.com

**导师简介:** 王存山(1963—), 男, 博士, 副教授, 主要从事激光表面改性方面的研究。

E-mail: laser@dlut.edu.cn(通信联系人)

TiAl 中间合金为熔覆材料开展了大量的研究工作,取得了重要研究进展,但这些涂层材料的最高使用温度一般不超过 1100 °C<sup>[10-13]</sup>,材料温度没有提升空间<sup>[14-15]</sup>。铌(Nb)合金具有高熔点、低密度、高温高强等优异性能,受到广泛关注<sup>[16-17]</sup>。但是,铌合金在 600 °C 以上的空气中易发生氧化,这在一定程度上限制了其工程化应用。合金化可作为改善铌合金抗高温氧化性能的一种有效途径,即通过选择合适的合金化元素如 Ti、Al 等,利用它们在高温下能够自生氧化物保护膜的特点来有效提高铌基合金的抗氧化性<sup>[18]</sup>。

本文以富铌的 Nb-Al 合金为激光熔覆基质材料,Ti 为合金化元素,利用激光熔覆技术在钛合金表面制备了不同 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 合金涂层,系统分析了 Ti 添加量对合金涂层的显微组织、硬度及抗高温氧化性能的影响。

## 2 实验材料与实验方法

选取尺寸为 30 mm×15 mm×10 mm 的 TC4 合金为基体材料,原始组织由  $\alpha$  和  $\beta$  相组成。将纯度均为 99.9%、粒度均为 300  $\mu\text{m}$  的 Nb、Ti、Al 粉末进行化学分配比,采用球磨机在真空条件下对其进行低速、长时间混合,使合金粉末成分均匀化,Nb-Al-Ti 合金粉末的化学成分见表 1。将合金粉末预置于 TC4 基体表面,预置层厚度约为 1.0 mm。在氩气保护下,采用 5 kW 横流 CO<sub>2</sub> 激光器进行激光熔覆。优化的各项工艺参数分别为功率 2.3 kW、光斑直径 4 mm、扫面速度 4 mm/s。

表 1 Nb-Al-Ti 合金粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of Nb-Al-Ti alloy powder (mass fraction,%)

Element	Sample number				
	1	2	3	4	5
Nb	89.42	84.55	79.25	73.49	67.18
Al	5.12	5.34	5.57	5.82	6.09
Ti	5.46	10.12	15.18	20.69	26.73

将激光熔覆试样切割成尺寸为 20 mm×15 mm×10 mm 的试样,对熔覆层表面进行打磨抛光,利用 X 射线衍射仪(XRD,EMPTRAN 型,PANalytical 公司,荷兰)对其进行物相分析。将熔覆试样沿横截面切割成尺寸为 10 mm×15 mm×10 mm 的金相试样,然后对其横截面进行打磨抛光和金相腐蚀,金相腐蚀液由 1 ml HF、2 ml HNO<sub>3</sub> 和 8 ml H<sub>2</sub>O 混合而成。利用扫描电子显微镜[SEM,Supra55(VP)型,Carl Zeiss 公司,德国]和电子探针(EPMA)对熔覆层横截面的微观组织和微区成分进行分析。将经金相腐蚀液腐蚀的金相试样重新打磨抛光,利用显微硬度计(HVS-1000Z 型,上海比目仪器有限公司,中国)测试熔覆层的显微硬度,载荷为 1.96 N,加载时间为 15 s。沿熔覆层的横截面由表及里每隔 0.10 mm 测试三次,取其算术平均值。将激光熔覆试样沿熔覆层纵截面切割成尺寸为 3 mm×2 mm×0.5 mm 的试样,经打磨抛光后,利用热重分析仪(TGA/SDTA851e 型,Mettler 公司,美国)对其进行连续变温高温氧化实验,升温速率为 10 °C/min,温度范围为 20~1200 °C,氧化环境为静态空气。氧化实验后,采用小角度 X 射线衍射仪和扫描电镜分别对表面氧化层的相组成和形貌进行分析。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 显微组织

图 1 所示为 Nb<sub>89.42</sub>Al<sub>5.12</sub>Ti<sub>5.46</sub> (89.42%、5.12%、5.46% 分别指对应组分所占的原子数分数,以下同)超高温合金熔覆层的 X 射线衍射图谱。由图 1 可知,熔覆层主要是由体心立方结构的  $\beta$ -(Nb,Ti) 固溶体和简单立方结构的 Nb<sub>3</sub>Al 金属间化合物组成。

图 2 所示为 Nb<sub>89.42</sub>Al<sub>5.12</sub>Ti<sub>5.46</sub> 超高温合金涂层横截面的微观组织形貌。按照组织的差异,整个合金涂层由表及里可大致分为熔覆层(CL)、界面结合区(BZ)、热影响区(HAZ)和基体 4 个亚层区。由图 2(a)可见,熔覆层表面区的组织是由细小的等轴树枝晶和分布其间的深色相组成。EPMA 微区成分分析表明,树枝晶和深色相的化学成分分别为 Nb<sub>77.2</sub>Ti<sub>8.2</sub>Al<sub>14.6</sub> 和 Nb<sub>78.7</sub>Ti<sub>10.98</sub>Al<sub>2.1.3</sub>。结合 XRD 的分析结果,可以判定树枝晶和深色相分别为  $\beta$ -(Nb,Ti) 固溶体和 Nb<sub>3</sub>Al 金属间化合物。基于上述组织形貌特征,可以推断出激光熔覆

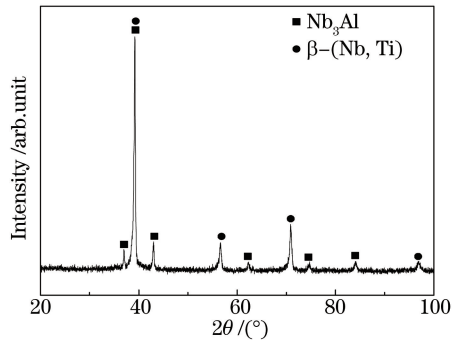


图 1 Nb<sub>89.42</sub>Al<sub>5.12</sub>Ti<sub>5.46</sub>合金熔覆层的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Nb<sub>89.42</sub>Al<sub>5.12</sub>Ti<sub>5.46</sub> alloy cladding layer

非平衡凝固条件下的熔覆层组织的演变过程:首先从过液相结晶析出  $\beta$ -(Nb, Ti) 初晶,当凝固温度达到包晶转变温度(约 2060 °C)时,已结晶的  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体与周围的液相发生包晶转变,形成 Nb<sub>3</sub>Al 金属间化合物。在进一步的固态冷却过程中,较快的冷却速度有效地抑制了二次  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体和二次 Nb<sub>3</sub>Al 金属间化合物的析出,熔覆层的高温组织被保留至室温。随着熔覆层与表面距离的增加,由于冷却速率的降低、温度梯度的增加以及来自基体的稀释作用,  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体的生长形态逐渐由等轴树枝晶转变为柱状树枝晶,且该固溶体的数量减少,尺寸增大。同时,在深色的 Nb<sub>3</sub>Al 相上析出一些细小颗粒状的二次  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体[图 2(b)]。熔覆层与基体间的界面结合区是由熔化的基体表面与熔覆材料混合而成的,这一形成特征使得该区具有较高的稀释率,结果导致 Nb<sub>3</sub>Al 基体上析出了大量的二次  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体,该固溶体沿着垂直和平行于界面法向方向择优生长[图 2(c)]。而与界面结合区相邻的热影响区,其受热温度高于  $\alpha$ -Ti 相变温度,在高温下  $\alpha$ -Ti 发生同素异构转变,形成  $\beta$ -Ti 相。在随后的快速冷却过程中,  $\beta$ -Ti 发生马氏体相变,形成细小的针状马氏体组织[图 2(d)]。随着热影响区与界面距离的增加,由于受径向温度分布的影响,组织由细小的针状马氏体组织逐渐过渡至原始的  $\alpha$ -Ti 和  $\beta$ -Ti 双相组织[图 2(e)]。

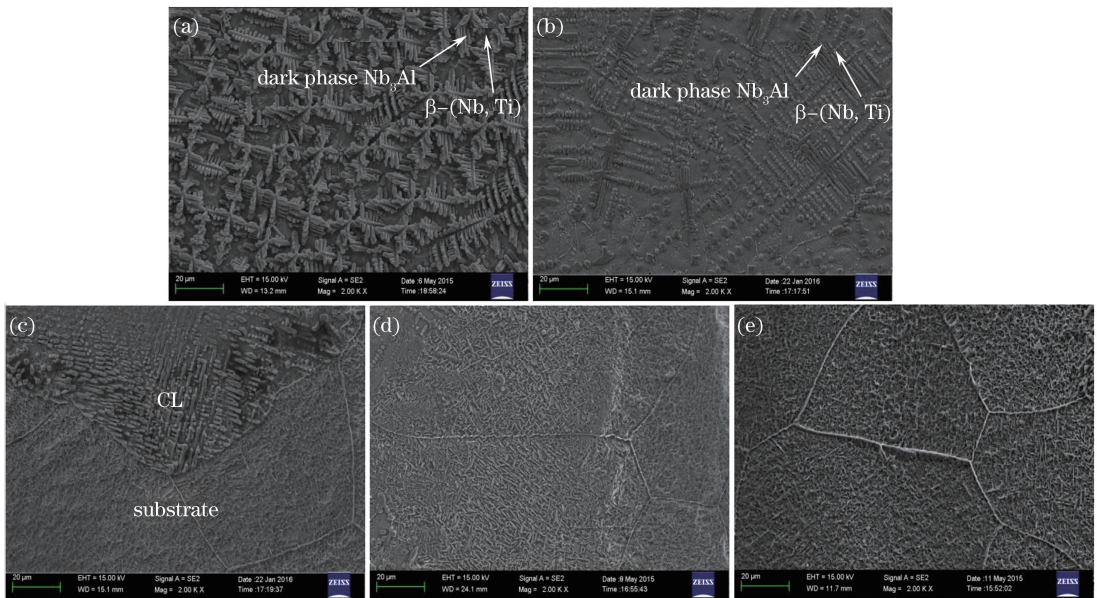


图 2 Nb<sub>89.42</sub>Al<sub>5.12</sub>Ti<sub>5.46</sub>合金涂层的横截面组织形貌。(a) 表面区; (b) 中部区; (c) 界面; (d) 热影响区; (e) 基体

Fig. 2 Cross-sectional morphology of Nb<sub>89.42</sub>Al<sub>5.12</sub>Ti<sub>5.46</sub> alloy coating.

(a) Surface zone; (b) middle zone; (c) interface; (d) HAZ zone; (e) substrate

### 3.2 Ti 含量对合金涂层显微组织的影响

图 3 所示为不同 Ti 添加量 Nb-Al-Ti 熔覆层的 X 射线衍射图谱,其中  $w(\cdot)$  为质量分数。由图可知, Ti 添加量的质量分数低于 20.69% 时,熔覆层主要由  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体和 Nb<sub>3</sub>Al 金属间化合物组成。而 Ti

添加量的质量分数高于 20.69% 时,除  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体和  $Nb_3Al$  金属间化合物外,还存在来自  $Nb_2Al$ (411) 晶面的衍射峰。利用参比强度法进行定量分析,结果表明,随着 Ti 添加量的增加,熔覆层中  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体逐渐减少,  $Nb_3Al$  金属间化合物发生先增加后减少、再增加的变化,即 Ti 添加量的质量分数分别为 10.12% 和 26.73% 时,  $Nb_3Al$  金属间化合物的数量存在极大值,而  $Nb_2Al$  金属间化合物的数量一直呈逐渐增加的变化趋势。

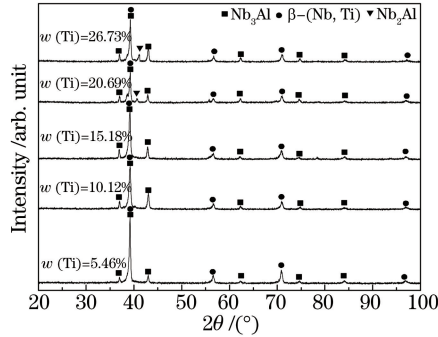


图 3 不同质量分数的 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 熔覆层 X 射线衍射图谱

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of Nb-Al-Ti alloy cladding layers with different mass fraction of Ti additions

图 4 所示为不同 Ti 添加量 Nb-Al-Ti 熔覆层表面区的组织形貌。结合图 2(a) 可知, Ti 添加量的质量分数低于 15.18% 时,熔覆层具有明显的包晶组织形貌特征,且随着 Ti 添加量的增加,合金成分逐渐偏向包晶成分,导致组织中  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体的数量减少,而  $Nb_3Al$  金属间化合物的数量增加[图 4(a)]; 当 Ti 添加量的质量分数为 15.18% 时,因为合金成分介于包晶成分和与其相平衡的液相成分之间,因此在凝固过程中首先通过匀晶转变和包晶转变依次形成  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体和  $Nb_3Al$  金属间化合物,而在进一步凝固过程中剩余的液相会与  $Nb_3Al$  发生二次包晶转变,形成细小的  $Nb_2Al$  组织[图 4(b)]。由于  $Nb_2Al$  相的含量较少,在 XRD 图谱中未发现与其对应的衍射峰,但它的形成导致了组织中  $\beta$ -(Nb, Ti) 和  $Nb_3Al$  相的含量稍有减少; 随 Ti 添加量的继续增加,因合金成分逐渐偏向与包晶成分相平衡的液相成分,这导致了组织中  $\beta$ -(Nb, Ti) 和  $Nb_3Al$  相的数量继续减少,  $Nb_2Al$  相的数量有所增加[图 4(c)]。当 Ti 添加量的质量分数进一步增加至 26.73% 时,凝固组织出现了异常生长现象,主要表现在  $\beta$ -(Nb, Ti) 初晶的晶粒尺寸明显增大,且该初晶与液相发生包晶转变所形成的  $Nb_3Al$  相的生长形态呈现出典型的魏氏体形貌特征。在更低温度下,由  $Nb_3Al$  和剩余液相发生包晶转变形成的  $Nb_2Al$  相分布在  $Nb_3Al$  层片间[图 4(d)]。与熔覆层表面区凝固组织变化相似,随着 Ti 添加量的增加,熔覆层中部区域也依次形成了  $\beta$ -(Nb, Ti) 树枝晶+枝晶间  $Nb_3Al$ 、 $\beta$ -(Nb, Ti) 树枝晶+枝晶间  $Nb_3Al+Nb_2Al$  组织,只是各组成相的相对含量和晶粒大小较表面区有所不同。熔覆层底部区域组织随 Ti 添加量的增加变化并不明显,均由  $Nb_3Al$  金属间化合物和二次  $\beta$ -(Nb, Ti) 固溶体组成。

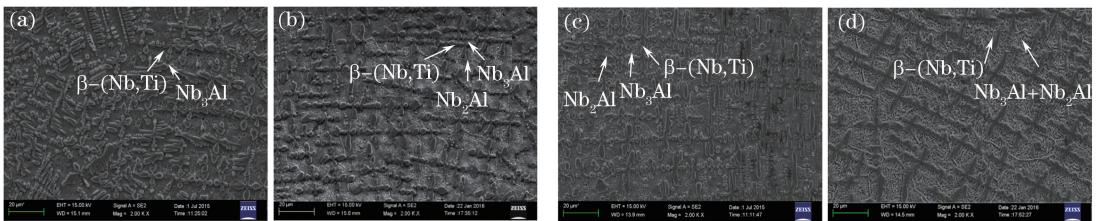


图 4 不同质量分数的 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 合金熔覆层表面区的组织形貌。

(a) 10.12% ; (b) 15.18% ; (c) 20.69% ; (d) 26.73%

Fig. 4 Surface microstructures of Nb-Al-Ti alloy cladding layers with different mass fraction of Ti additions.

(a) 10.12% ; (b) 15.18% ; (c) 20.69% ; (d) 26.73%

### 3.3 显微硬度

图 5 为不同 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 合金涂层的显微硬度随层深的变化曲线。由图可见,不同 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 合金涂层的显微硬度沿层深方向的分布十分相似,按照熔覆层、界面结合区、热影响区和基体的次序,显微硬度呈现出逐渐降低的变化趋势。由于 Ti 对  $\beta$  固溶体的强化作用,以及硬质金属间化合物的形

成,熔覆层区的平均硬度值最高,随着熔覆层深的增加,熔覆层组织中金属间化合物的数量逐渐增加,硬度呈逐渐增加的趋势。在界面结合区,由于 $Nb_3Al$ 基体上析出了大量的二次 $\beta-(Nb,Ti)$ ,硬度略有降低。在热影响区和基体,组织由细小的针状马氏体逐渐过渡至原始的 $\alpha+\beta$ 双相组织,硬度发生陡降。此外,由图5可以发现,随着Ti添加量的增加,由于组织中硬质金属间化合物的数量逐渐增加,熔覆层的平均硬度呈现逐渐增加的变化趋势。

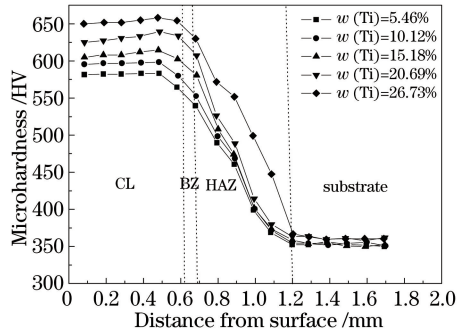


图5 不同质量分数的Ti添加量的Nb-Al-Ti合金涂层显微硬度随层深的变化

Fig. 5 Variation of microhardness of Nb-Al-Ti alloy coatings with different mass fraction of Ti additions with layer distance from surface

### 3.4 抗高温抗氧化性能

图6所示为不同Ti添加量的Nb-Al-Ti合金涂层的连续变温氧化动力学曲线,内置图为熔覆层在 $600\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内发生剧烈氧化时的局部放大图。由图可见,各合金涂层和TC4基体在连续变温过程中均经历了稳定氧化与剧烈氧化两个过程。当Ti添加量的质量分数低于15.18%时,合金涂层发生剧烈氧化的阈值温度随Ti添加量的增加而逐渐降低;当Ti添加量的质量分数为15.18%时,阈值温度开始增加,而后随Ti添加量的继续增加,阈值温度再次降低,氧化后合金涂层总增重随Ti添加量的增加呈现相反的变化趋势。阈值温度和氧化后合金涂层总增重的具体数值见表2。这一实验结果表明,当Ti添加量的质量分数为15.18%时,合金涂层的抗高温氧化性能达到最佳。此外,TC4合金发生剧烈氧化阈值温度和氧化总增重分别为 $645\text{ }^\circ\text{C}$ 和6.2383g,通过与TC4数据对比可以发现,不同Ti添加量的Nb-Al-Ti合金涂层的抗高温氧化性能均优于TC4基体。

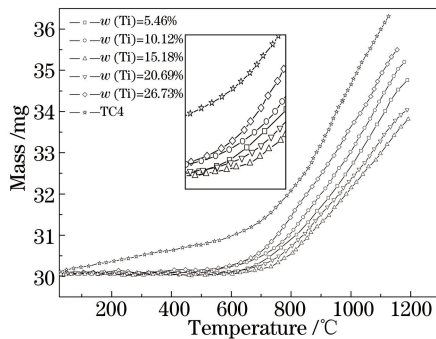


图6 不同质量分数的Ti添加量的Nb-Al-Ti合金涂层和TC4合金的连续变温氧化动力学曲线

Fig. 6 Continuous variable-temperature oxidation kinetic curves of Nb-Al-Ti alloy coatings with different mass fraction of Ti additions and TC4 alloy

表2 Nb-Al-Ti合金涂层的氧化阈值温度和氧化后的总增重

Table 2 Oxidation threshold temperature and total weight gain after oxidation of Nb-Al-Ti alloy coatings

	Sample number				
	1	2	3	4	5
Threshold temperature / $^\circ\text{C}$	760	710	785	710	685
Total mass gain /g	1.7604	3.4878	2.8557	3.5804	5.0402

图 7 所示为不同 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 合金涂层和 TC4 合金氧化表面形貌。由图可知,当 Ti 添加量的质量分数为 5.46% 时,合金涂层氧化表面不连续,存在着许多剥落坑[图 7(a)]。EPMA 成分分析表明,氧化表面主要含有 Nb 和 O 及少量的 Ti 和 Al(表 3)。进一步的 XRD 分析可知,氧化表面主要由  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  氧化物以及少量的  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物组成。基于上述实验数据,可以推测出,在连续变温氧化过程中,因 O 在金属 Nb 中的较高溶解度和较强扩散能力,在氧化初期 Nb 被优先氧化,形成  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  氧化物。随着氧化过程的进行,具有更高活性的 Ti 也被氧化形成  $\text{TiO}_2$ ,进而与  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  发生部分反应形成  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 。随着氧化温度的不断升高,外层氧化膜不断增厚,内应力作用导致表面氧化层发生局域脱落,形成剥落坑,为氧离子向内渗透提供通道,促使合金元素持续参与氧化反应,氧化进入剧烈氧化阶段<sup>[19]</sup>。Al 在 Nb 中的低扩散性以及内层 Nb 和 Ti 向表面的不断快速扩散与持续氧化导致了这两种元素的大量消耗,造成剥落坑内部 Nb 和 Ti 的贫乏,Al 的相对富集导致剥落坑内部发生明显的选择性氧化,形成大量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物(表 3)。当 Ti 添加量的质量分数增至 10.12% 时,由于氧在金属间化合物中的溶解度和扩散速度都很小,因此,  $\text{Nb}_3\text{Al}$  数量的增加有利于提高合金涂层的抗氧化能力。然而,  $\beta\text{-(Nb, Ti)}$  固溶体数量的降低导致该固溶体表面所形成的  $\text{TiO}_2$  量减少,使得一些  $\beta\text{-(Nb, Ti)}$  固溶体氧化表面产生孔洞和裂纹[图 7(b)],进而在孔洞和裂纹内部发生强烈的内氧化,形成了大量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  氧化物(表 3)。当 Ti 添加量的质量分数继续增至 15.18% 时,  $\text{Nb}_3\text{Al}$  和活性 Ti 数量的持续增加以及二次包晶反应产物  $\text{Nb}_2\text{Al}$  的形成,有效降低了 Nb 氧化物和形成该氧化物所消耗金属的体积比(PBR),合金涂层氧化表面孔洞和裂纹明显减少[图 7(c)],抗氧化能力增加。当 Ti 添加量的质量分数超过 15.18% 时,尽管涂层中金属间化合物的数量进一步增加,但在晶界处 Ti 的偏析程度也相应增大,这易使 Ti 的偏析区发生选择性氧化,进而导致涂层氧化表面空洞数量的增多[图 7(d)和图 7(e)],并使孔洞内部的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量减少(表 3),受此影响合金涂层抗氧化能力也随之降低。TC4 合金氧化表面虽未发现有明显空洞存在,但形成的  $\text{TiO}_2$  氧化膜十分疏松[图 7(f)],对合金表面保护作用较弱,致使合金抗高温氧化能力相对较弱<sup>[20]</sup>。基于以上实验结果,可以得出合金涂层的相组成和成分分布是影响涂层抗氧化能力的两个重要因素,增加涂层金属间化合物数量和降低晶界偏析程度可提高涂层的抗氧化能力。受热重分析仪最高测试温度的限制,只能测试熔覆层在 1200 °C 以下的抗高温氧化性能,但在 Ti 添加量的质量分数为 15.18% 时,熔覆层氧化表面仍保持非常好的致密性和完整性,在一定程度上预示着熔覆层至少可在 1200 °C 范围内具有很好的抗高温氧化性能,高于常规高温合金涂层的 1100 °C 的使用限度。

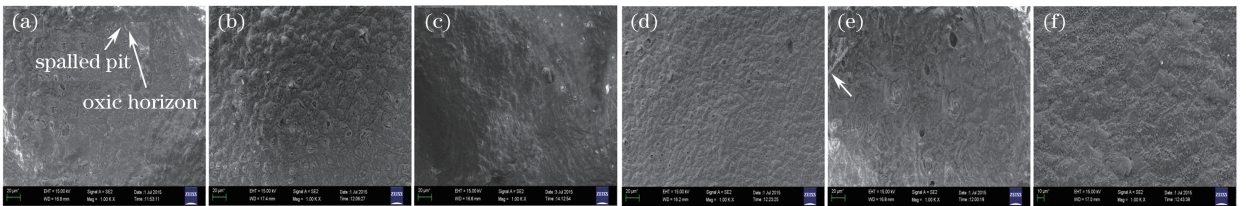


图 7 不同质量分数的 Ti 添加量的 Nb-Al-Ti 合金涂层和 TC4 合金氧化表面形貌。(a)  $w(\text{Ti})=5.46\%$ ;  
 (b)  $w(\text{Ti})=10.12\%$ ; (c)  $w(\text{Ti})=15.18\%$ ; (d)  $w(\text{Ti})=20.69\%$ ; (e)  $w(\text{Ti})=26.73\%$ ; (f) TC4 合金  
 Fig. 7 Morphologies of oxidized surface taken from Nb-Al-Ti alloy coatings with different mass fraction of Ti additions  
 and TC4 alloy. (a)  $w(\text{Ti})=5.46\%$ ; (b)  $w(\text{Ti})=10.12\%$ ; (c)  $w(\text{Ti})=15.18\%$ ;  
 (d)  $w(\text{Ti})=20.69\%$ ; (e)  $w(\text{Ti})=26.73\%$ ; (f) TC4 alloy

表 3 Nb-Al-Ti 合金涂层氧化表面和孔洞成分分析结果(质量分数,%)

Table 3 Component analysis results of oxidized surface and cavity taken from Nb-Al-Ti alloy coatings surface(mass fraction, %)

Sample number	Oxidized surface				Cavity			
	Nb	Ti	Al	O	Nb	Ti	Al	O
1	46.29	4.70	3.17	45.84	5.29	8.65	32.60	53.46
2	47.76	9.82	4.96	37.46	3.34	9.15	35.42	52.09
3	49.91	18.54	1.86	29.69	5.38	8.49	37.81	48.32
4	48.88	9.14	2.86	39.12	8.75	7.48	34.47	49.30
5	43.51	6.48	2.63	47.38	5.51	10.20	28.42	55.87

## 4 结 论

采用激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了不同成分的 Nb-Al-Ti 高温合金涂层,分析了 Ti 含量对该合金涂层的显微组织、硬度及抗高温氧化性能的影响规律。结果表明,随着 Ti 添加量的增加,合金涂层依次形成了  $\beta$ -(Nb,Ti)树枝晶+枝晶间 Nb<sub>3</sub>Al 和  $\beta$ -(Nb,Ti)树枝晶+枝晶间 Nb<sub>3</sub>Al+Nb<sub>2</sub>Al,且当 Ti 添加量的质量分数为 26.73%时,Nb<sub>3</sub>Al 的生长形态变化明显;随着 Ti 添加量的增加,合金涂层的显微硬度逐渐增加,而抗高温氧化性能呈先降低后升高、再降低的变化趋势,且当 Ti 添加量的质量分数为 15.18%时,合金涂层抗高温氧化性为最优。

## 参 考 文 献

- Zhao Dan. Preparation and properties of ultra high temperature ceramic precursors and composites[D]. Changsha: School of National University of Defense Technology, 2011: 1-3.  
赵 丹. 耐超高温陶瓷先驱体及其复合材料的制备和性能研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2011: 1-3.
- Zhang Peng, Zhu Qiang, Qin Heyong, *et al.* Research progress of high temperature materials for aero-engines[J]. Materials Review, 2014, 28(6): 27-31.  
张 鹏, 朱 强, 秦鹤勇, 等. 航空发动机用耐高温材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(6): 27-31.
- 张 霞. Nb-Ti-Al(Si) 钎合金高温氧化行为的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005: 1-10.
- Wang Yanshen, Zhang Zheng, Wang Bo. Temperature distribution of TC4 titanium alloy heated by infrared continuous fiber laser[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(s1): s114005.  
王延深, 张 征, 王 波. 钛合金 TC4 在连续光纤激光加热下的表面温度场分布研究[J]. 光学学报, 2014, 34(s1): s114005.
- Yu Pengcheng, Liu Xiubo, Lu Xiaolong, *et al.* Study on tribology and high-temperature oxidation resistance of laser cladding composite coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Chinese J of lasers, 2015, 42(10): 1003004.  
余鹏程, 刘秀波, 陆小龙, 等. Ti6Al4V 合金激光熔覆复合涂层的摩擦学 and 高温抗氧化性能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(10): 1003004.
- Xiao Hongjun, Peng Yun, Ma Chengyong, *et al.* Surface modification of laser[J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 10-12.  
肖红军, 彭 云, 马成勇, 等. 激光表面改性[J]. 表面技术, 2005, 34(5): 10-12.
- Ying Xiaodong, Li Wushen, Feng Lingzhi. Technology of laser surfacing modification and development situation domestically and abroad[J]. Welding & Joining, 2003(1): 5-8.  
应小东, 李午申, 冯灵芝. 激光表面改性技术及国内外发展现状[J]. 焊接, 2003(1): 5-8.
- Liang Cheng, Gao Wanzhen, Pan Lin, *et al.* Microstructure and microhardness of laser cladding nickel-based gradient coating on Ti6Al4V alloy[J]. Materials Protection, 2006, 39(11): 32-34.  
梁 城, 高万振, 潘 邻, 等. 钛合金表面激光熔覆 Ni 基梯度涂层的研究[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 32-34.
- Fu Fuxing, Chang Gengrong, Zhao Xiaoxia, *et al.* Influence of laser spot diameter on cladding layer cracking[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(3): 031401.  
付福兴, 畅庚榕, 赵小侠, 等. 激光光斑直径对熔覆层裂纹的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(3): 031401.
- Sun R L, Yang D Z, Guo L X, *et al.* Microstructure and wear resistance of NiCrBSi laser clad layer on titanium alloy substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132(2-3): 251-255.
- Molina P A, Hualun L. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance[J]. Wear, 1989, 130(2): 337-352.
- Liu H X, Zhang X W, Jiang Y H, *et al.* Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti<sub>3</sub>Al intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 670: 268-274.
- Cárcel B, Serrano A, Zambrano J, *et al.* Laser cladding of TiAl intermetallic alloy on Ti6Al4V-process optimization and properties[J]. Physics Procedia, 2014, 56: 284-293.
- Wu Jianpeng, Zhu Zhenfeng, Cao Yuquan, *et al.* Research status and development on intermetallics compounds[J]. Hot Working Technology, 2004 (5): 41-43.  
吴建鹏, 朱振峰, 曹玉泉. 金属间化合物的研究现状与发展[J]. 热加工工艺, 2004(5): 41-43.
- Fu Hengzhi. Challenge and development trends to future aero engine materials[J]. Journal of Aeronautical Materials,

1998, 18(4): 52-61.

傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋向[J]. 航空材料学报, 1998, 18(4): 52-61.

- 16 Yi Danqing, Zhang Xia, Li Jian, *et al.* Oxidation behavior of Nb-Ti-Al at high temperature alloys[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(2): 94-97.

易丹青, 张 霞, 李 荐, 等. Nb-Ti-Al 高温 Nb 合金氧化行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 94-97.

- 17 Jackson M R, Bewlay B P, Rowe R G, *et al.* High-temperature refractory metal-inter metallic composites[J]. JOM, 1996, 48(1): 39-44.

18 Zhao Qun, Yu Yongsu. Research on Nb-based alloys' high temperature oxidation resistance[J]. Materials Review, 2003, 17(2): 29-31.

赵 群, 于永泗. 铌基合金的抗高温氧化性研究[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 29-31.

- 19 Zhao Luxiang, Guo Xiping. Research progress in high temperature oxidation resistance of Nb-based alloys[J]. Materials Review, 2006, 20(7): 61-64.

赵陆翔, 郭喜平. 铌基合金抗高温氧化研究进展[J]. 材料导报, 2006, 20(7): 61-64.

- 20 Jin Tailai, Wei Jianfeng, Gu Zhaolin, *et al.* Research on extreme high temperature oxidation behavior of Ti-6Al-4V alloy [J]. Titanium Industry Progress, 2005, 22(4): 19-22.

金泰来, 魏建峰, 顾兆林, 等. TC4 合金特高温下的氧化行为研究[J]. 钛工业进展, 2005, 22(4): 19-22.