

激光重熔对 TC4 钛合金表面激光原位熔覆层微观组织与性能的影响

林英华¹ 李月华² 陈志勇² 朱卫华² 文向东¹ 王新林^{1,2}

¹ 南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001
² 南华大学电气工程学院, 湖南 衡阳 421001

摘要 为了进一步提高激光原位熔覆层的质量, 利用激光重熔方法对 TC4 钛合金表面激光原位熔覆层进行了处理。采用扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)和显微硬度计分别对比研究了熔层的显微组织、相分布和显微硬度。结果表明, 适当工艺参数的激光重熔处理可以消除位于原位熔覆层底部的大气孔, 可以使熔层中的陶瓷相分布更均匀, 从而提高熔层的组织致密性; 激光重熔处理后熔层硬度值的梯度变化减弱, 熔层的平均显微硬度与质量的稳定性均得到提高。

关键词 激光技术; 激光熔覆; 激光重熔; TC4 钛合金; 显微组织

中图分类号 TN249; TG156.99 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.041403

Effect of Laser Remelting on Microstructure and Properties of *In-Situ* Coating by Laser Cladding on TC4 Titanium Alloy

Lin Yinghua¹ Li Yuehua² Chen Zhiyong² Zhu Weihua²

Wen Xiangdong¹ Wang Xinlin^{1,2}

¹ School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China
² School of Electrical Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China

Abstract In order to improve the *in-situ* synthesized coating quality by laser cladding, *in-situ* laser cladding coating on TC4 titanium alloy surface is processed by laser remelting. Microstructure, phase, and microhardness of the coatings are studied by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and micro-hardness tester. The results show that the pore of *in-situ* coating bottom is eliminated and the ceramic phase of coating is distributed homogeneously by laser remelting so that microstructure becomes denser. After laser remelting, the microhardness gradient is reduced. The average microhardness and coating quality are enhanced by laser remelting.

Key words laser technique; laser cladding; laser remelting; TC4 titanium alloy; microstructure

OCIS codes 140.3390; 350.3390

1 引言

TC4 钛合金具有密度小、无磁、强度高、抗腐蚀性优异、耐热性好等突出优点, 在航海、航天、航空、石油、化工、冶金等领域获得广泛应用^[1~3]。但钛合金表面硬度低、摩擦系数大、耐磨性能差、抗高温氧化性能差等缺点限制了它在摩擦构件中的广泛应用^[2,3]。激光原位熔覆在钛合金表面制备金属陶瓷复合层兼有金属基体和陶瓷增强相的双重优点, 而且该方法具有工艺简单、陶瓷颗粒分布均匀、陶瓷相与熔层基相界面纯净等优点^[4], 可以实现钛合金表面的高耐磨性^[5]。而在钛基熔层中同时引入 C 元素和 B 元素通过自生反应制备

收稿日期: 2011-12-06; **收到修改稿日期**: 2011-12-20; **网络出版日期**: 2012-03-02

基金项目: 湖南省自然科学基金(05JJY 300092)和湖南省教育厅科学研究项目(09C856)资助课题。

作者简介: 林英华(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光加工技术方面的研究。E-mail: lyh351258@163.com

导师简介: 王新林(1970—), 男, 教授, 硕士生导师, 主要从事激光科学与技术、激光与物质相互作用及激光加工技术等方面的研究。E-mail: wxl_ly000@yahoo.com.cn (通信联系人)

兼具常温强化(TiC)和高温性能(TiB、TiB₂)的复合涂层在近年来逐渐成为研究的热点^[6]。相关研究表明,在钛合金表面激光熔覆制备超硬陶瓷复合涂层的过程中易产生气孔、微裂纹等缺陷^[7]。针对这一问题,本文选用 B₄C 陶瓷粉末作为熔覆材料,采用激光熔覆原位反应合成结合激光重熔的复合工艺在钛合金表面制备了复合超硬涂层,发现激光重熔之后熔层的微观组织变得更致密。进而探讨了激光重熔过程中微观组织的晶粒细化与组织致密行为,为采用激光原位熔覆制备与激光重熔结合的复合工艺在钛合金表面制备高质量超硬陶瓷复合涂层提供参考。

2 试验材料与方法

试样基材为 TC4 钛合金,化学成分见表 1,试样尺寸为 $\Phi 30$ mm \times 15 mm,表面经砂纸打磨,并用无水乙醇和丙酮清洗。熔覆材料选用 B₄C 陶瓷粉末,粉末颗粒尺寸为 24 μ m,化学成分见表 2,采用 2123 酚醛树脂作为粘接剂,将粉末预置于基材的圆柱面上,预置熔层厚度为 0.20 mm。接着在氮气保护熔池的条件下使用 TJ-HL-T5000 型横流 CO₂ 激光器进行原位熔覆与激光重熔。激光原位熔覆所选用的工艺参数:激光功率 P 为 2.0~3.5 kW,激光束扫描速度 v 为 4~8 mm/s,光斑尺寸 D 为 3.7 mm \times 5.2 mm;激光重熔工艺参数:激光功率 P 为 2.0~3.5 kW,激光束扫描速度 v 为 4~8 mm/s,光斑尺寸 D 为 3.7 mm \times 5.2 mm。

表 1 TC4 钛合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy (mass fraction, %)

Al	V	S	Fe	C	N	H	O	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	0.15	0.30	0.10	0.05	0.015	0.20	Bal.

表 2 B₄C 粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical composition of B₄C powder (mass fraction, %)

B	C	B ₂ O ₃	O	N
78.4	20.91	0.10	0.15	0.03

激光加工试样经电火花线切割、研磨、抛光,用体积比为 $V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O})=3:2:95$ 的腐蚀剂腐蚀后,利用 JSM-6490LA 型扫描电镜(SEM)观察熔层的显微组织;用 X 射线衍射仪(XRD,D/max 2550 VL/PC)对所得激光原位熔覆/重熔层的表层与底部进行物相分析;采用 HXD-1000B 显微硬度计测试横截面熔层和基体的显微硬度,载荷砝码为 20 g,保持时间 15 s。

3 试验结果与讨论

经正交参数试验,对工艺参数优化选择到采用激光原位熔覆工艺参数,激光功率 P 为 3.5 kW,激光束扫描速度 v 为 7 mm/s,光斑尺寸 D 为 3.7 mm \times 5.2 mm;激光重熔工艺参数,激光功率 P 为 2 kW,激光束扫描速度 v 为 4 mm/s,光斑尺寸 D 为 3.7 mm \times 5.2 mm 时,得到较高质量的熔层。

3.1 熔层显微组织观察

图 1 为 TC4 钛合金表面激光原位熔覆层和激光重熔层横截面的低倍形貌图,从图中可以看出所制备的这两种熔层厚度大致相当,都约为 1.1 mm,而且熔层组织都较致密,且无裂纹缺陷存在,同时与基体形成了良好的冶金结合。但在激光原位熔覆层中,有两个较大的气孔存在,而且都在结合界面附近,位于熔层的右下方。这主要是由于在预置法中采用 2123 酚醛树脂作为粘接剂,在侧向吹气保护气的作用下进行激光加工,会导致有一部分粘结剂被气体吹向熔池底部,又由于熔池寿命极短、冷却速率极高,气体来不及上浮,熔池底部就发生凝固,从而造成气体在结合界面附近被冻结。而通过激光重熔之后,可观察到两个大气孔消失了。这主要是因为重新形成熔池,使得气体有机会上浮逸出。

图 2 为激光熔覆层由表及里的显微组织。图 2(a)为熔层结合区的显微组织,该组织呈现出类柱状树枝晶生长特征。由于整个原位反应是依靠熔化基材中的 Ti 来提供与 B、C 元素发生原位反应,必然导致熔池底部与相近基材之间的温度差异不大,这样就对结合区温度梯度 G 与凝固速度 R 之比(G/R)造成影响,使其下降,最后就影响到了凝固组织生长形态的选择^[8]。又由于凝固是从熔池底部开始,导致熔池底部存在

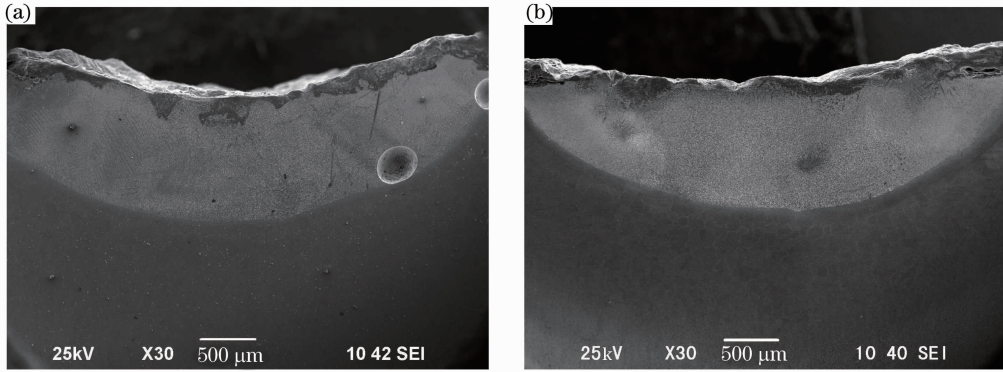


图1 熔层横截面低倍形貌。(a)激光原位熔覆层形貌；(b)激光重熔层形貌

Fig. 1 General view of coating. (a) *In-situ* synthesis coating by laser cladding; (b) laser remelting coating

的时间较短,所以结合区只呈现出类树枝晶生长特征。同时,热流方向主要是从熔层区指向基体,故类树枝晶方向大致从结合线向熔层中部垂直生长,因此最后呈现出了类柱状树枝晶生长特征。而在紧邻结合区下方是基体热影响区,呈现出较不规则的马氏体组织,并向下逐步过渡到钛合金基体。

图2(b)为熔层中部的显微组织,该熔层的组织结构呈现出介于类柱状枝晶与类等轴晶之间的特征,其形成主要受两个因素的影响:首先,在激光束的作用下处在上面的 B_4C 陶瓷粉末与处在下面的部分基材共同熔化形成熔池,在熔池流动中 B_4C 与Ti元素发生原位反应,另外从相图上来看^[9],在此区域的B与C元素浓度容易达到共晶反应区间,在凝固过程中碳化钛与硼化钛容易以共晶凝固方式为主;其次,反应产物碳化钛与硼化钛颗粒溶入液体合金中,彼此之间会互相阻碍生长,而且其中未反应的Ti元素也会起到封闭相区的作用^[10],所以在熔层中部呈现出了介于类柱状枝晶与类等轴晶之间的组织特点。

图2(c)为表层的显微组织,可以看到该熔层中部与下部主要呈网状或椭圆形貌的等轴晶组织形态,而在其上部,呈现出较为密集的枝晶生长特征。在表层内,由于温度梯度 G 值的减小,凝固条件已有利于等轴晶的形核和长大,而且在凝固后期随着冷却速率的下降,柱状生长不容易维持,因而转变为常规的等轴形态

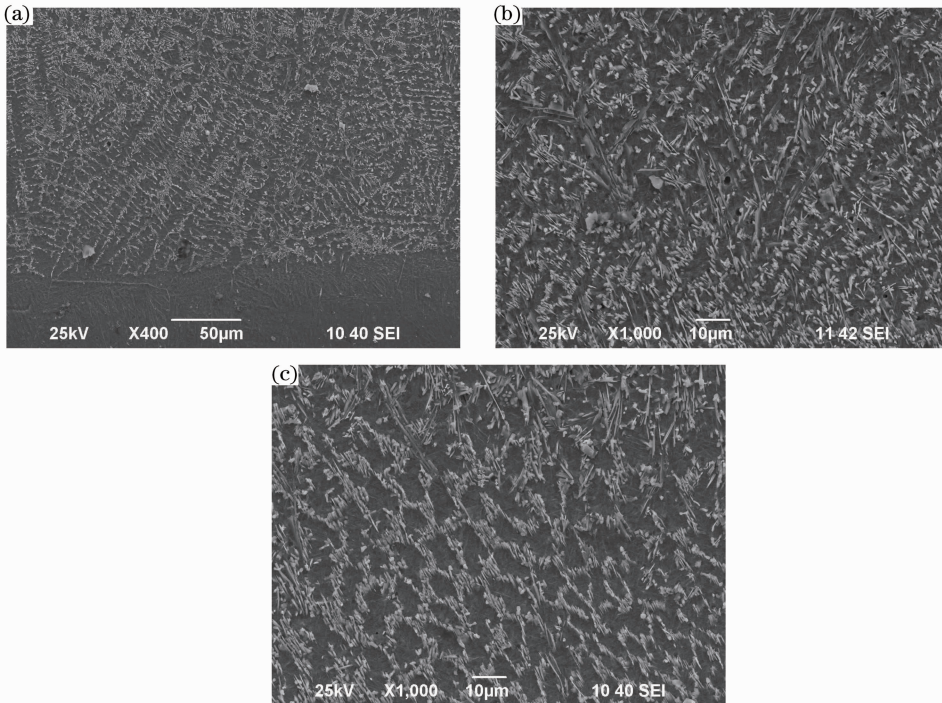


图2 激光熔覆原位熔覆层显微组织。(a)结合区；(b)中部；(c)表层

Fig. 2 Microstructure of *in-situ* synthesized coating by laser cladding. (a) Bonding zone; (b) middle zone of the coating; (c) near surface zone

与部分枝晶生长特征^[11]。

图 3 为激光重熔熔层由表及里的显微组织。图 3(a),(b)为重熔层结合区的显微组织,除了靠近基材界面的组织呈现出类树枝晶的生长形态之外,其他区域几乎都是具有小针状与小颗粒的组织特点,而且枝晶的间距明显都缩短了。而结合区底部仍然呈现出类树枝晶的生长特征,是由于在激光重熔的过程中所用激光功率相对较低,对结合区注入能量少,所以在激光熔覆中所形成的这种类树枝晶形态被保留了下来。

图 3(c),(d)分别为重熔层中部与表层的显微组织,这两个区域的显微组织也都具有小针状与小颗粒组织形态特征。初步分析认为,这与重新形成熔池后温度梯度与冷却速率及其形核率的变化密切相关。

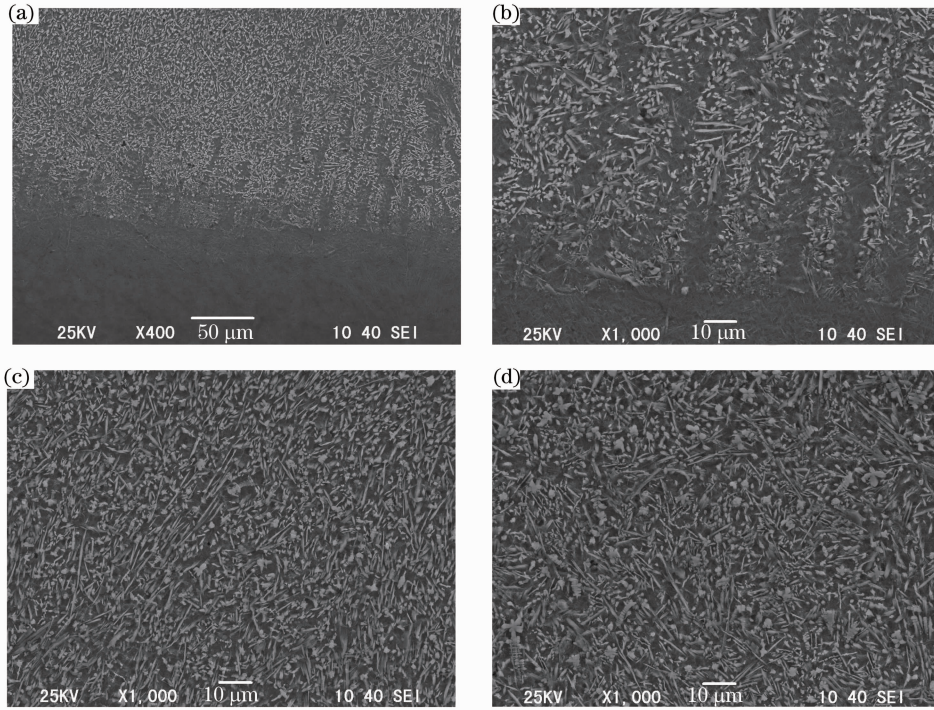


图 3 激光重熔层显微组织。(a)结合区;(b)结合区放大;(c)中部;(d)表层

Fig. 3 Microstructure of laser remelting coating. (a) Bonding zone; (b) enlarged bonding zone; (c) middle zone of the coating; (d) near surface zone

3.2 熔层的 XRD 结果分析

激光熔覆原位熔层和重熔层表层的 X 射线衍射图谱如图 4 和图 5 所示。由图可见,激光熔覆原位熔层与重熔层的表层组成相都为 Ti, TiB₂, TiC, 而且重熔层的 TiB₂ 含量比较低,说明在激光重熔过程中,有可能

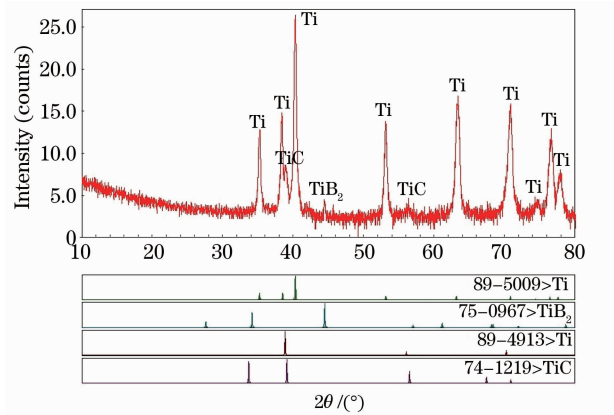


图 4 激光原位熔覆层表层区域的 X 射线衍射图谱

Fig. 4 XRD pattern of the surface zone *in-situ* synthesized coating by laser cladding

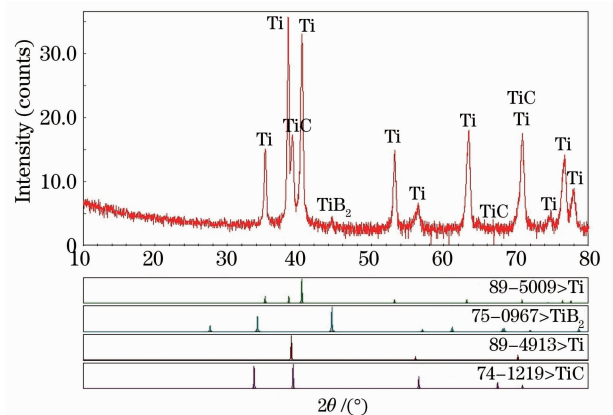


图 5 激光重熔层表层区域的 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD pattern of the surface zone of laser remelting coating

再发生 $\text{Ti} + \text{TiB}_2 \rightarrow 2\text{TiB}$ 反应,但此处没有检测到 TiB,可能是因为含量过低,导致检测不出来。

激光熔覆原位熔层底部位置的 X 射线衍射图谱如图 6 所示。图 6 表明激光原位熔覆层底部的主要组成相为 Ti, TiB, TiC。这说明采用 B_4C 为熔覆材料,在激光熔池中 B_4C 发生了分解,与 Ti 元素发生了原位反应,其可能的系列反应有: $5\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 4\text{TiB}$; $3\text{Ti} + \text{B}_4\text{C} \rightarrow \text{TiC} + 2\text{TiB}_2$; $\text{Ti} + \text{TiB}_2 \rightarrow 2\text{TiB}$ 。参考以上三个方程式中各反应成分和反应产物的负吉布斯自由能^[12],说明在热力学中这些反应都可能发生。而在实验样品的 X 射线衍射图谱中并没有发现 TiB_2 衍射峰,这可能与我们所采用的实验条件导致熔层底部区域 TiB_2 含量过低有关。但结合图 4 结果,可判断出激光熔覆原位熔层的组成相有 TiB_2 、TiB。

激光重熔层底部位置的 X 射线衍射图谱如图 7 所示。图 7 也表明激光重熔熔层底部的主要组成相为 Ti, TiB, TiC。但与图 6 对比可以发现图谱中最左边位置的 TiB 的衍射峰加强了,说明在激光重熔过程中再次发生了 $\text{Ti} + \text{TiB}_2 \rightarrow 2\text{TiB}$ 反应,而且也说明在熔池对流的驱动下陶瓷相分布得更均匀了。

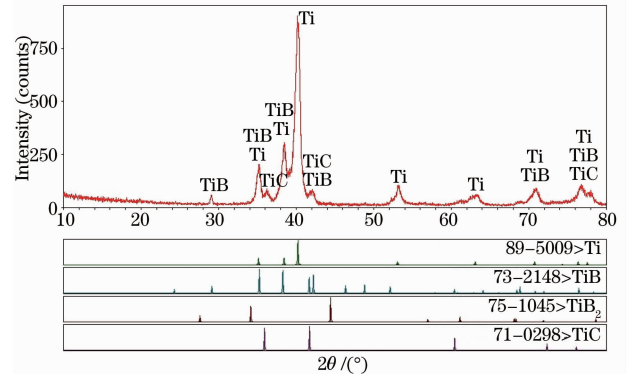
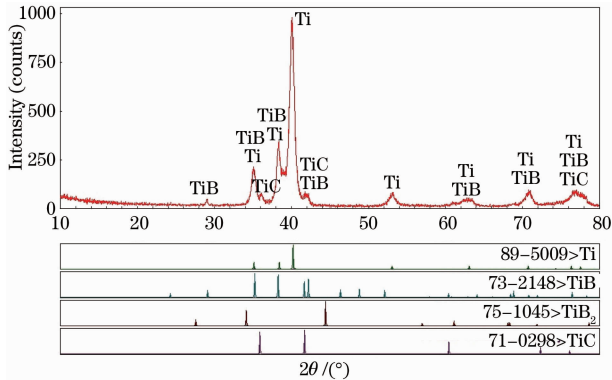


图 6 激光原位熔覆层底部区域的 X 射线衍射图谱

图 7 激光重熔层底部区域的 X 射线衍射图谱

Fig. 6 XRD pattern of the bottom zone of *in-situ* synthesized coating by laser cladding

Fig. 7 XRD pattern of bottom zone of laser remelting coating

3.3 激光重熔过程中陶瓷相分布变化与晶粒致密行为

上述分析表明,TC4 钛合金表面激光熔覆层中原位合成了 Ti、TiB、 TiB_2 和 TiC 相,这是由于在激光辐照加热过程中,预置在基材上部的 B_4C 首先发生了熔化,通过热传递使 TC4 钛合金基材亦发生了部分熔化,并在熔池对流的作用下相互混合,Ti 元素与 B_4C 受热分解的 B 和 C 元素发生原位反应形成了 TiB、 TiB_2 和 TiC 陶瓷相。而且熔覆层中上部区域的陶瓷相相比中下部区域的多,这主要是由于 B_4C 的导热系数比基材的低得多,导致在形成熔池初期,温度梯度在 B_4C 与基材刚好接触的界面位置达到最大,所以界面以上区域熔池对流更加强烈,加上上层的温度比底部的温度高,更有利于原位反应,同时凝固又是从底部开始,因此最后熔覆层中上部的陶瓷相多于中下部的陶瓷相。

经激光重熔之后,激光原位熔覆层重新形成了熔池,而且在熔池中又发生了 $\text{Ti} + \text{TiB}_2 \rightarrow 2\text{TiB}$ 原位反应。计算了该反应的生成焓 ΔH 。结果表明,该反应生成焓 ΔH 较大,说明在反应进行过程中释放出大量的热量,该热效应将同激光的热量耦合,对熔池持续加热使熔池升温,导致陶瓷相更多地发生熔化或溶解。而且在温度梯度的驱动下,使得熔池对流更充分,促使陶瓷相分布得更均匀。在随后的凝固冷却过程中,陶瓷相以形核-长大的方式从熔体中析出。

由以上分析可知,激光原位熔覆层经激光重熔之后,熔层微观组织发生的组织致密行为可以从凝固传热和传质两个角度来解释:1)在激光重熔过程中,熔层中 Ti 基体熔点较低,因此粘滞力较低,有利于熔池的整体流动,从而带动陶瓷相的流动;2)随着 $\text{Ti} + \text{TiB}_2 \rightarrow 2\text{TiB}$ 原位反应的进行,熔区内 Ti 相不断减少,导致熔层中导热率下降,不利于传热的进行,熔区冷却速率下降,给熔池的流动延长了时间;3)在温度梯度与浓度梯度的作用下,熔池中上部更多的陶瓷相向下流动,这样在陶瓷相与基体之间存在着极大的温度梯度,从而为陶瓷相的析出提供了极大的过冷度,导致形核率大大提高,从而产生晶粒致密的效果。

3.4 熔层的显微硬度

图 8 为激光原位熔覆层与激光重熔层横截面显微硬度由表面至基材的测试结果。可以看出两个熔层的

厚度均在 1.0 mm 左右,这与 SEM 测出的熔层厚度值大致相当。从图中可以看出原位激光熔覆层表层的显微硬度为 1177.24 HV_{0.2},而在次表层变为 1234.66 HV_{0.2},达到最大值,然后由次表层至底部显微硬度呈梯度减少,在最底部显微硬度仅达到 602.33 HV_{0.2},熔覆层的平均显微硬度为 682.50 HV_{0.2};而激光重熔层由表层至底部的显微硬度值由 1071.61 HV_{0.2}降低到 735.88 HV_{0.2},平均显微硬度为 846.89 HV_{0.2}。经过对比发现,激光重熔之后,整个熔层由表及里的显微硬度变化减弱了,而且熔层的平均显微硬度也得到了提高,这与陶瓷相分布均匀和晶粒致密直接相关。从图 8 中还可以发现两个熔层的基体热影响区都极大,而且显微硬度也比基材的大,这是因为在激光加工过程中熔化了较多的基材,又由于 TC4 钛合金的导热率不是很好,导致对邻近的基体热影响时间加长,从而使基体相变范围扩大。

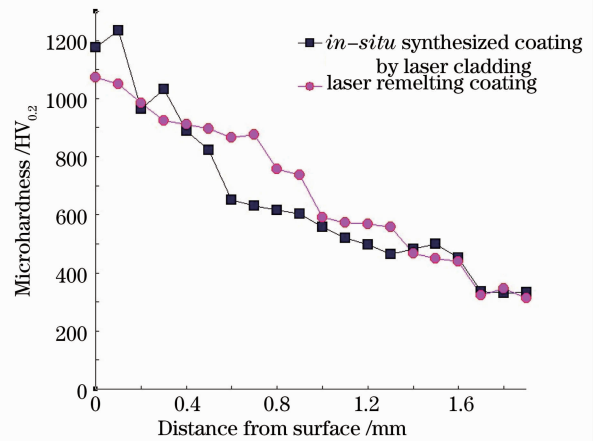


图 8 激光原位熔覆层与激光重熔层的显微硬度分析结果

Fig. 8 Micro-hardness results of *in-situ* synthesized coating by laser cladding and laser remelting coating

4 结 论

1) 激光重熔处理有利于进一步消除熔覆层中的气孔,改善熔层的质量。激光原位熔覆层的微观组织由类柱状树枝晶与等轴晶组成,而激光重熔层的微观组织为针状与细小颗粒组织。

2) 激光原位熔覆层主要组成相为 Ti, TiB, TiB₂, TiC, 而且熔覆层中上部的陶瓷相含量较多。经激光重熔之后,熔层中 TiB 含量增多,而且熔层中陶瓷相分布得更均匀,从而使熔层组织变得更致密。

3) 经激光重熔之后,整个熔层由表及里的显微硬度变化减弱,而且熔层的平均显微硬度得到提高。

研究表明,激光原位熔覆结合激光重熔的复合工艺是一种极有前途的在钛合金表面制备高质量超硬复合陶瓷层的技术手段。

参 考 文 献

- 1 C. Guo, J. Zhou, J. Zhao *et al.*. Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**(9): 4398~4405
- 2 N. Tsuji, S. Tanaka, T. Takasugi. Evaluation of surface-modified Ti-6Al-4V alloy by combination of plasma-carburizing and deep-rolling[J]. *Mater. Sci. Engng. A*, 2008, **488**(1): 139~145
- 3 C. Guo, J. Zhou, J. Chen *et al.*. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **205**(7): 2142~2151
- 4 H. C. Man, S. Zhang, F. T. Cheng *et al.*. Microstructure and formation mechanism of *in situ* synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. *Scripta Materialia*, 2001, **44**(12): 2801~2807
- 5 Tian Hao, Geng Lin, Ni Dingrui *et al.*. Microstructure of laser cladding coating with pre-placed B₄C and B₄C+Ti powders on TC4 substrate[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(3): 420~423
田浩, 耿林, 倪丁瑞等. TC4合金表面激光熔覆 B₄C及 B₄C+Ti粉末熔层的微观组织[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, **36**(3): 420~423
- 6 Li Fangcai, Yong Zhongzhang, Li Kaishi. Microstructure and formation mechanism of titanium matrix composites coating on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. *Rare Metals*, 2007, **26**(4): 342~346
- 7 Niu Wei, Sun Ronglu. Research progress and development on laser cladding on titanium alloys surface[J]. *Materials Review*, 2006, **20**(7): 58~60
牛伟, 孙荣禄. 钛合金激光熔覆的研究现状与发展趋势[J]. 材料导报, 2006, **20**(7): 58~60
- 8 Wang Xinlin, Zheng Qiguang. Study on the solidification microstructure control of layer during laser cladding sealing surface of petrochemical valves[J]. *J. Optoelectronics • Laser*, 2002, **13**(3): 285~287
王新林, 郑启光. 石油化学阀门激光熔覆层凝固组织控制的研究[J]. 光电子·激光, 2002, **13**(3): 285~287

- 9 T. B. Massalski. Binary Alloy Phase Diagrams [M] . Materials Park; American Society for Metals, 1990. 165,189
- 10 Li Zhiyuan, Zhao Weiyi, Gu Wenquan *et al.*. Effect of Ti on microstructure and properties of Co-based alloy coating by laser cladding[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(8): 2086~2090
李志远, 赵伟毅, 古文全 等. Ti 对 Co 基合金激光熔覆层组织与性能的影响[J]. *中国激光*, 2010, **37**(8): 2086~2090
- 11 W. Kurz, D. J. Fisher. Fundamentals of Solidification[M] . Enfield; Trans Tech Publications Ltd. , 1998. 86~88
- 12 Wang Weifu. Study on *in-situ* Synthesized Composite Coatings of Aluminum Alloy and Titanium Alloy Prepared by Laser Cladding and Electrospark Depositio [D]. Shenyang: Northeastern University, 2008. 66
王维夫. 采用激光与微弧火花制备铝、钛合金自生复合强化熔层研究[D]. 沈阳:东北大学, 2008. 66