



Ta-W 涂层/钛合金体系 大气气氛脉冲激光烧蚀行为

彭小敏^{*1}, 周凡¹, 高平平¹, 王建明¹, 朱耿立¹, 彭华凤¹, 夏长清²

(1.湖南工程学院 机械工程学院, 湘潭 411101;

2.中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083)

摘要: 本文采用电弧离子镀(AIP)在 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe (质量分数, %) 钛合金表面制备了 Ta-10W (质量分数, %)涂层。通过脉冲激光加热试验模拟火药气体烧蚀工况、采用有限元温度场数值模拟、X 射线衍射分析 (XRD)、扫描电镜(SEM)与能谱(EDS)分析等方法, 研究了 Ta-W 涂层/钛合金体系大气气氛循环热加载烧蚀行为。结果表明: 脉冲激光加热过程中, 高熔点、高热导率(相比纯钛) Ta-W 涂层吸收、富集热量, 对钛合金基体具有热障保护作用, 经 10 s~40 s 加热, Ta-W 涂层使加热区熔透深度从无涂层基体的 190 μm ~250 μm 明显减少至 125 μm ~180 μm , 非加热区平均温度从无涂层基体的 350 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ 大幅降低至 250~500 $^{\circ}\text{C}$; 钛合金基体表面形成疏松多孔的网状 TiO_2 、 Al_2O_3 混合氧化膜, 而 Ta-W 涂层试样形成致密、完整的以 $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 相为主的富 Ta、W 氧化膜, 由于累计加热时间短, 试样均无大气静态和热震氧化时的明显剥落行为, 高温氧化为非主要失效因素; 由于加热区边缘温度低、温差大、熔体流动性差, 利于孔洞及低熔点 Al 元素富集区的形成, 在循环热应力作用下, 该区域易成为表面横向和纵向裂纹策源地; 钛合金基体加热后熔化层成分偏析严重, 形成富 Al 带、富 Mo 和 Fe 区, 在循环热应力作用下, 富 Al 带成为截面横向裂纹的策源地; Ta-W 涂层试样加热后形成由熔化层、熔合层、扩散层组成的截面组织, 随加热时间延长而尺寸逐渐变小的 Ta-W 涂层颗粒散布于熔化层, 导致涂层元素富集于此而持续作用。由于涂层与基体元素互扩散在熔合层形成孔洞(带), 在循环热应力作用下, 孔洞(带)为起源于表面加热区边缘的截面纵向裂纹的扩展提供便捷路径, 且随加热时间(热震次数)的增加裂纹尺寸增大, 并可导致富 Ta、W 元素层的剥落而失效; 热熔化及循环热应力为 Ta-W 涂层/钛合金体系大气气氛脉冲激光烧蚀失效的主要因素。

关键词: Ta-W 涂层; 钛合金; 脉冲激光加热; 烧蚀行为; 循环热应力

文章编号:

中图分类号: TB43

文献标识码: A

随着航空航天发动机推重比的不断提高、零部件减重以减少运行成本、武器装备减重以提高其机动性能和攻击精度等应用需求的出现, 器件轻量化的需求在上述领域日渐迫切^[1]。上述领域部分关键零部件, 如燃气轮机叶片、枪炮身管等, 往往暴露于高温、富侵蚀气体、含冲刷性高速固体颗粒流、快速热冷热震性烧蚀气氛中。高温钛合金(包括 Ti-Al 基金属间化合物)以其优异的比强度和良好的高温性能及抗蠕变性能, 被认为是极具应用前景的轻型高温结构材料之一^[2, 3]。但钛合金耐烧蚀、耐磨损性能不佳的特点, 限制了其在上述领域的应用^[3, 4]。

电镀 Cr 涂层体系已应用于钢基枪炮身管及其它高温压力容器表面, 起到防烧蚀、冲刷作用^[5]。但电镀 Cr 层在制备和使用中易产生裂纹, 且制备过程产生的六价 Cr 为高污染性物质^[6]。物理气相沉积(PVD)Ta、W、Ta-W 等高温涂层被认为是电镀 Cr 层的理想替代物^[4, 7-10]。钢制炮管内表面制备纯 Ta 层, 经实弹靶试表现出优异的耐烧蚀性能^[7, 8]。纯 Ta 添加钨(W)元素有望进一步提高 Ta 涂层的耐烧蚀、冲刷性能, 且 Ta、W 和 Ti、Al 间无脆性金属间化

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51671085, 51101054); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ5100, 14JJ3132); 湖南省教育厅资助科研项目(16B058)。

收稿日期:

修订日期:

通讯作者: 彭小敏, 博士, 副教授; 电话: 0731-58688521; E-mail: xmpeng@hnie.edu.cn

合物形成而影响涂层/基体体系的寿命^[1, 4, 11], Ta-W 涂层适合钛及其合金的高温防护。

脉冲激光加热试验可模拟不同气氛(如空气、氩气、氧气、氮气和氢气等)中枪炮发射时膛管表面极短时间内(5-10 ms)高热量输入的热环境特征,可便捷地评估材料耐烧蚀性能和失效机理^[12]。Shin^[13]和Deng^[14]认为脉冲激光加热能较好地模拟涂层循环热加载实际工况。Cote等^[15]研究表明,Cr涂层/炮钢材料体系经脉冲激光加热后,可观察到大部分与实际火药气体烧蚀后产生的热破坏特征,能较好地模拟实际工况。

前期研究表明,Ta-W 涂层/钛合金体系具备良好的抗热震性能^[4]、界面及元素稳定性能^[4],但尚未关于 Ta 基涂层(Ta-W 涂层)/钛合金体系应用于实际烧蚀性气氛工况的报道。本文利用电弧离子镀在某高温钛合金表面制备了 Ta-W 涂层,采用脉冲激光加热模拟火药气体烧蚀工况,结合 SYSWELD 软件温度场数值模拟,研究了 Ta-W 涂层/钛合金体系大气环境中脉冲激光烧蚀行为及失效机理,为 Ta-W 涂层在钛合金表面高温防护的应用及材料耐烧蚀性能的评估提供理论指导。

1 实验

1.1 材料及涂层制备

选择由宝钛集团研制的某 $\alpha+\beta$ 型高温钛合金挤压棒材作为试样基材(名义成分 Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe, wt. %),试样加工成尺寸为 $\Phi 35\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的圆片。采用电弧离子镀(AIP)技术在合金表面沉积 Ta-10 W(名义成分,wt. %)涂层,Ta-W 靶材直径为 100 mm。基体试样的前期准备及涂层沉积工艺参数可参考文献[1, 4]。将沉积好 Ta-10 W 涂层及未沉积涂层的基体圆片试样切割成 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 方片,以便进行后续试验。

1.2 脉冲激光加热

采用武汉楚天激光(集团)股份有限公司生产的 JHM-1GXY-500 型多功能激光加工机对 Ta-W 涂层/钛合金体系进行加热以模拟烧蚀性气氛(如火药气体等)的循环热作用。由于传统高温火药推进剂每发加热时间为 5 ms,热流量约为 1 J/mm^2 ^[12],因此采用 200 MW/m^2 激光功率和 5 ms 脉冲宽度以模拟每次脉冲加热基体吸收的热流量约为 1 J/mm^2 ,加热时间为 5 ms。加热光斑直径为 3 mm,脉冲频率为 5 Hz。加热时间为 10 s、20 s、30 s 及 40 s,对应循环加热次数为 50 次、100 次、150 次及 200 次。期间用天平记录试样质量变化,天平称量精度为 0.1 mg。

1.3 脉冲激光加热温度场数值模拟

采用 SYSWELD 软件对脉冲激光加热过程温度场进行模拟。根据脉冲激光加热试样的实际尺寸($10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$)建立有限元模型,考虑热源附近存在较大温度梯度,以 Bell Curve(钟形曲线)分布形式在长度和宽度方向划分网格,节点中间密两端疏,以线性分布形式在高度方向划分网格,节点上密下疏,如图 1(a)和(b)所示。选择 SYSWELD 激光焊接模块三维高斯热源模型,热源直径为 3 mm,脉冲频率为 5 Hz,脉冲宽度为 5 ms。材料热物理性能参数的选择如图 1(c)所示。

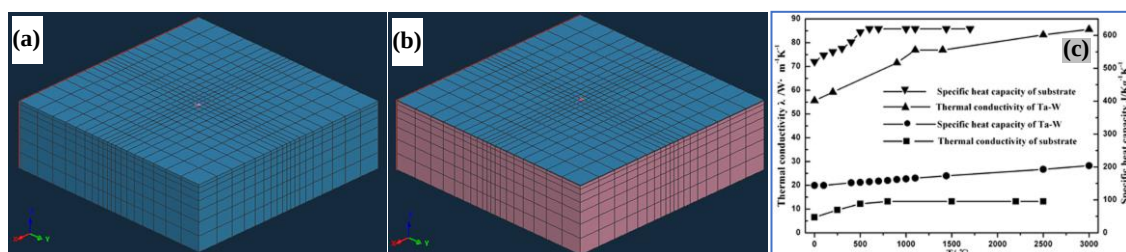


图 1 SYSWELD 有限元分析网格划分及材料热物理参数选择

Fig.1 Mesh dividing and thermophysical properties parameters of SYSWELD finite element analysis: Mesh dividing of titanium alloy without (a) and with (b) Ta-W coating; (c) Thermophysical property parameters.

1.4 检测分析

采用 Rigaku D/Max 2500 型 X-ray 衍射仪对试样相组成进行分析, 使用 Cu 靶 $K_{\alpha 1}$ 射线, 波长 0.154056 nm, 加速电压 36 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 $4 (^{\circ})/\text{min}$, 步宽 0.02° 度; 采用 Sirion200 场发射扫描电镜 (SEM) 观察试样微观形貌, 并使用其自带的 GENESIS60E 能谱仪 (EDS) 分析试样元素分布情况。

2 结果与讨论

2.1 温度场数值模拟结果

图 2 为钛合金基体及 Ta-W 涂层试样脉冲激光加热温度场有限元分析结果。由图 2(a)可知: 钛合金表面温度符合高斯分布规律, 由加热区边缘至中心急剧升高至最大值, 高温区集中在约 3 mm 直径加热区内, 加热区外温度维持在较低值。随着加热时间的延长, 基体表面加热区中心最高温度、非加热区表面温度均增加, 中心最高温度分别为 2554.3°C (10 s)、 2826.7°C (20 s)、 2843.2°C (30 s)、 2920.2°C (40 s)。由图 2(e)~(h)可知, 基体非加热区整体平均温度分别约为 350°C 、 580°C 、 800°C 、 900°C 。基体试样表面以下 150 μm 深处温度分布与表面相似, 最高温度在 $2405.9\sim 2816.7^{\circ}\text{C}$ 间, 相比同一加热时间表面温度低约 $100\sim 150^{\circ}\text{C}$, 如图 2(a)插图所示。若以纯钛熔点 (1670°C ^[2]) 为参考, 加热时间为 10 s

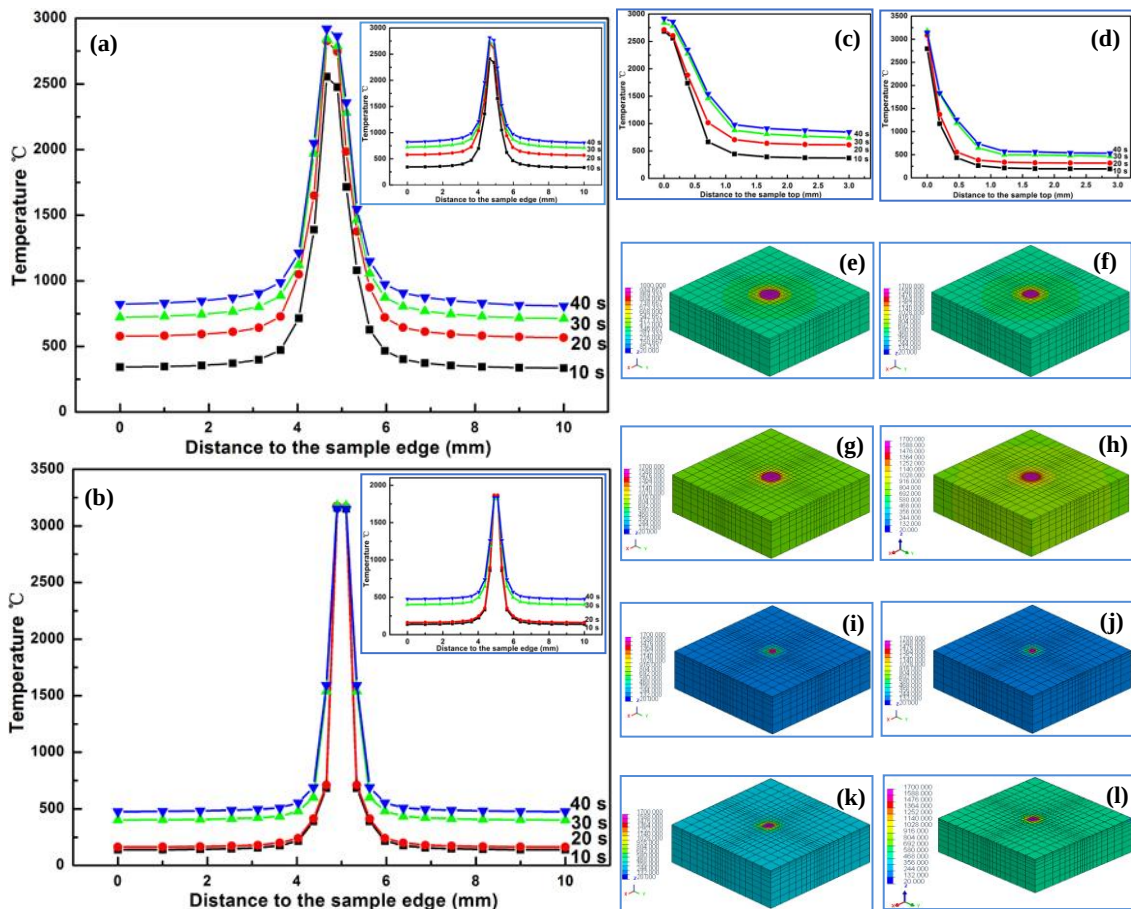


图 2 钛合金基体及 Ta-W 涂层试样脉冲激光加热温度场有限元分析结果

Fig. 2 SYSWELD finite element analysis results of temperate field after laser pulse heating: temperature vs distance to sample edge of the substrate surface (a) and under 0.15 mm of the surface (the inset of (a)); the Ta-W coating surface (b) and under 0.15 mm of the surface (the inset of (b)); temperature vs distance to sample top of the substrate without (c) and with (d) Ta-W coating; temperature of the substrate after 10 s (e), 20 s (f), 30 s (g) and 40 s (h) laser heating; temperature of the coated samples after 10 s (i), 20 s (j), 30 s (k) and 40 s (l) laser heating.

和 20 s 时，基体表面以下 190 μm 深处温度降至基体熔点以下（约 1300 $^{\circ}\text{C}$ ），30 s 和 40 s 时表面以下 250 μm 深处温度降至基体熔点以下，如图 2(c)所示。

如图 2(b)所示，沉积 Ta-W 涂层试样表面温度分布与基体类似。但涂层试样表面温度分布有以下特点：（1）最高温度明显高于无涂层基体表面温度，分别为 3158.6 $^{\circ}\text{C}$ （10 s）、3176.5 $^{\circ}\text{C}$ （20 s）、3179.7 $^{\circ}\text{C}$ （30 s）、3150.9 $^{\circ}\text{C}$ （40 s），且随加热时间延长无明显变化；（2）温度分布更集中：基体 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以上温度集中在加热区中心周围约 0.97 mm（10 s）、1.31 mm（20 s）、1.60 mm（30 s）、2.02 mm（40 s）内，而涂层试样集中在约 0.2 mm（10 s）、0.2 mm（20 s）、0.68 mm（30 s）、0.68 mm（40 s）内；（3）非加热区温度比基体试样明显降低，其整体平均温度约为 250 $^{\circ}\text{C}$ （10 s 和 20 s，图 2(i)及图 2(j)）和 500 $^{\circ}\text{C}$ （30 s 和 40 s，图 2(k)及图 2(l)）。如图 2(b)插图所示，Ta-W 涂层可大幅降低基体温度，涂层试样表面以下 150 μm 深处最高温度在 1817.5~1867.3 $^{\circ}\text{C}$ 间，比基体表面最高温度降低 1300 $^{\circ}\text{C}$ 左右。因此。涂层试样激光熔透深度比基体试样明显减小，10 s 和 20 s 加热时约为 125 μm ，30 s 和 40 s 时约为 180 μm 开始，如图 2(d)所示。

Ta-10W 合金具备高熔点（3080 $^{\circ}\text{C}$ ）、较高热导率（25 $^{\circ}\text{C}$ ，纯 Ta 为 54 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，纯 Ti 为 15 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）的特性^[16]，使加热过程中热量富集于涂层，导致涂层表面最高温度升高，分布更加集中，从而降低基体温度起到“热障”作用而减小激光熔透深度。

2.2 烧蚀动力学

图 3 为钛合金基体及沉积 Ta-W 涂层试样脉冲激光加热烧蚀动力学曲线($\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)及宏观形貌。10 s 和 20 s 加热试样增重呈直线变化，30 s 和 40 s 时增幅明显减小，进入稳定期，如图 3(a)所示。文献表明：基体钛合金 900 $^{\circ}\text{C}$ 大气气氛循环氧化时^[4]，合金表面经 15 个周期循环后形成厚氧化膜，之后氧化膜严重剥落重量明显减小，如图 3(a)插图 I 所示；TC4 钛合金 900 $^{\circ}\text{C}$ 静态氧化最终增重可达 76.2 mg/cm^2 （图 3(a)插图 II^[17]）。本研究中钛合金表面

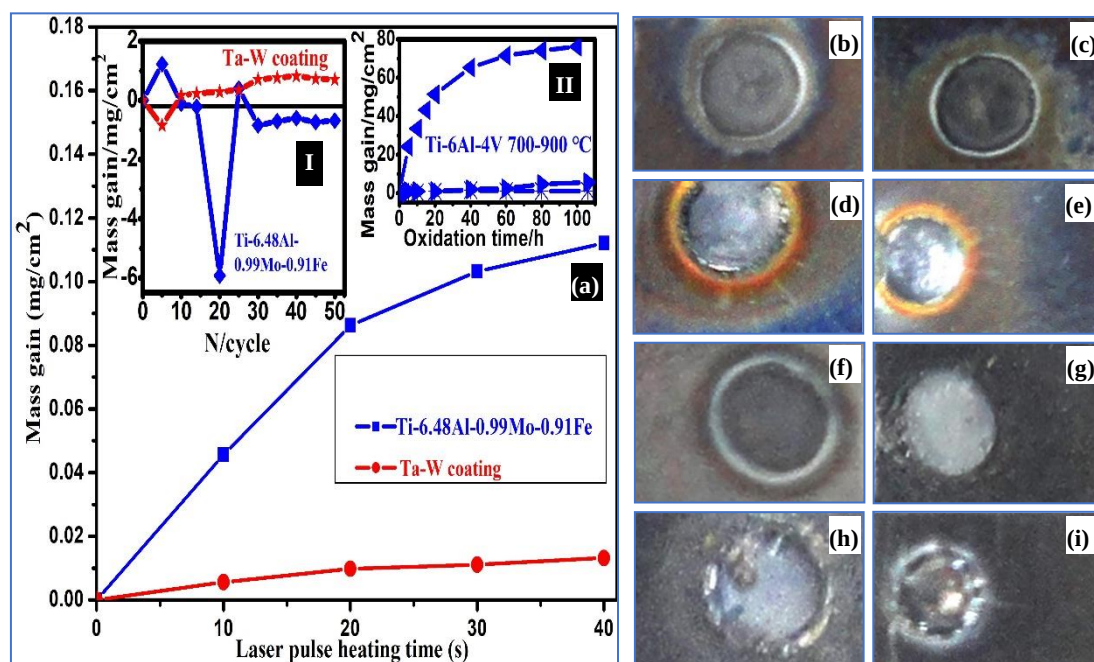


图 3 钛合金基体及 Ta-W 涂层脉冲激光加热烧蚀动力学及宏观形貌

Fig. 3 Ablation kinetics and macrostructure of the substrate and Ta-W coating: laser pulse heating ablation kinetics (a), cyclic oxidation kinetics at 900 $^{\circ}\text{C}$ (inset I) and static oxidation kinetics at 700-900 $^{\circ}\text{C}$ (inset II) from ref. [4, 17]; images of substrate after 10 s (b), 20 s (c), 30 s (d) and 40 s (e) laser pulse heating; images of Ta-W coating after 10 s (f), 20 s (g), 30 s (h) and 40 s (i) laser pulse heating.

最高温度可达 2920.2 °C，但最终增重仅为 0.1121 mg/cm²，且无明显剥落现象（如图 3(b)~(e)）。由图 3(b)~(e)可知：加热 30 s 后基体加热区内部开始呈金属光泽，40 s 后金属光泽明显，非加热区随时间的延长，由深蓝色氧化膜向褐色氧化物过渡，仅加热区边缘有轻微剥落。因此，基体在脉冲激光加热时的烧蚀行为主要表现为加热区的熔化和非加热区表面的氧化。涂层试样重量变化趋势与基体相似，但增幅明显小于基体试样，40 s 加热时增重量仅为 0.0132 mg/cm²，约为基体的 1/10。随加热时间的延长，加热区内 Ta-W 涂层熔化现象逐渐明显，而非加热区宏观形貌无明显变化，如图 3(f)~(i)所示。上述结果说明，由于脉冲激光加热时间极短，不利于氧化过程的进行及厚氧化膜的形成，高温氧化为非主要失效形式。Ta-W 涂层在大气气氛脉冲激光加热过程中表现出良好的抗热震性能及对基体的防护作用。

2.3 钛合金基体大气气氛脉冲激光烧蚀显微组织形貌

图 4 为钛合金基体脉冲激光加热后表面显微形貌及 XRD 图谱。经 10 s 脉冲激光加热后，加热区粗糙度增加，呈明显的激光烧蚀（刻蚀）状态，中心形成网状裂纹，出现从加热区边缘向中间延伸的横向裂纹（黄色虚线），而非加热区基体形貌无明显变化；加热区边缘基体侧形成明显纵向裂纹，如图 4(a)所示。随加热时间的延长，加热区中心网状裂纹及边缘横向裂纹（尺寸和数量）增加，加热区边缘基体侧出现剥落，如图 4(b)、(c)所示。40 s 加热时，随着表面熔化的进行，加热区中心呈明显的“凸台”状，加热区边缘形成了几乎贯穿该区域的横向裂纹，如图 4(d)所示。由图 4(e) XRD 结果可知，Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe 合金由 α -Ti 及少量 β -Ti 组成，经大气气氛 10 s~40 s 加热后仍主要由 α -Ti 及 β -Ti 相组成，但出现 TiO₂ 及 Al₂O₃ 相，表明形成的 TiO₂、Al₂O₃ 混合氧化膜较薄。EDS 结果可进一步说明氧化膜由 TiO₂、Al₂O₃ 混合物组成（表 1 位置 1 元素含量），氧化膜呈网状、疏松多孔状（如图 4(f)箭头所示）。钛合金表面疏松多孔的混合氧化膜对基体的防护效果非常有限^[4]，可为烧蚀性气氛的侵蚀提供“快捷”通道。由于加热区边缘温度远低于中心区，低温熔体流动性差，导致低熔点 Al 元素在此区域富集（表 1 中 2, 3, 4 点 Al 含量分别高达 45.9, 40, 11.1 wt. %），同时利于孔洞的形成与聚集，而形成孔洞（带），图 4(g)所示。在后续脉冲激光加热中，在循

表 1 钛合金基体脉冲激光加热试样元素分析结果 (wt.%, 位置参考图 4-5, EDS)

Table 1 Elements contents of titanium alloy laser pulse heating (wt. % and positions are shown in Fig. 4-5, EDS)

	Position	Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe	O
Oxides on surface	1	-	-	78.5	2.3	0.7	0.2	18.3
Surface Al-riched area	2	-	-	31.5	45.9	-	0.3	22.3
	3	-	-	38.0	40.0	0.2	0.3	21.5
	4	-	-	67.2	11.1	0.4	3.8	17.5
	5	-	-	98.2	0.5	-	0.3	1.0
Cross-section Ti-riched area	7	-	-	94.8	1.6	0.4	0.3	2.9
	8	-	-	97.0	1.0	0.5	-	1.5
	10	-	-	95.3	0.8	0.5	0.3	3.1
	14	-	-	99.4	0.3	0.3	-	-
Cross-section Al-riched area	6	-	-	85.2	13.2	0.5	0.3	0.8
	9	-	-	24.7	55.0	0.7	-	19.6
	11	-	-	83.0	15.0	0.5	0.3	1.2

	13	-	-	89.0	10.6	0.3	0.1	-
Cross-section Mo, Fe-rich area	12	-	-	34.4	6.6	42.4	13.9	2.7

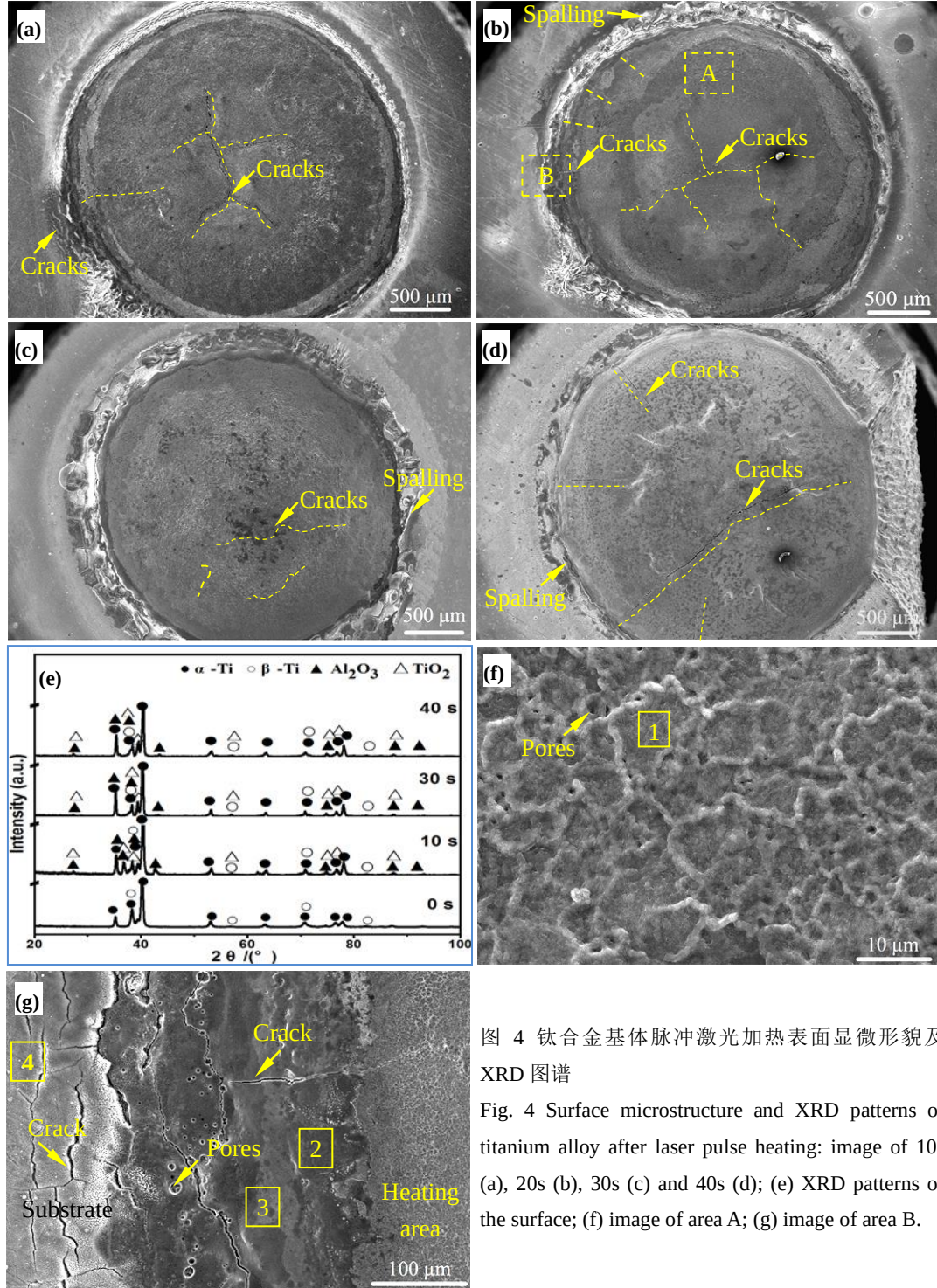


图 4 钛合金基体脉冲激光加热表面显微形貌及 XRD 图谱

Fig. 4 Surface microstructure and XRD patterns of titanium alloy after laser pulse heating: image of 10s (a), 20s (b), 30s (c) and 40s (d); (e) XRD patterns of the surface; (f) image of area A; (g) image of area B.

环热应力作用下，Al 元素富集区及孔洞（带）极易成为裂纹的策源地，从而在加热区边缘基体侧形成纵向裂纹（箭头所示）及起源于富铝区和孔洞（带）、由加热区边缘向中间延伸

的横向裂纹。

图 5 为钛合金基体脉冲激光加热后截面显微形貌。由图 5(a)~(c)可知：脉冲激光加热后在基体表面形成边缘薄、中间厚“柳叶”状加热区域（黄色虚线所示）。在其它条件一定的情况下，激光加热深度主要由激光功率决定^[18]，因此加热区厚度随加热时间的延长变化不明显，加热时间为 10 s、20 s、30 s 时其厚度分别为~190 μm 、~180 μm 和~220 μm ，与温度场模拟结果吻合。10 s 加热后，基体表层材料熔化、凝固后形成“黑色”富铝区（图 5(a) 箭头所示，表 1 位置 6 铝含量达 12.1 wt. %），随加热时间延长至 20 s，富铝区集聚成富铝带（图 5(b) 所示，表 1 位置 9 铝含量达 55.0 wt. %），30 s 时，富铝带显微组织更明显（图 5(c) 所示，表 1 位置 11 铝含量达 45.5 wt. %）。循环热应力作用下，低熔点富铝区（带）易成为裂纹的策源地，促进加热区横向裂纹的形成。因此，基体经 10 s 加热后便开始出现源

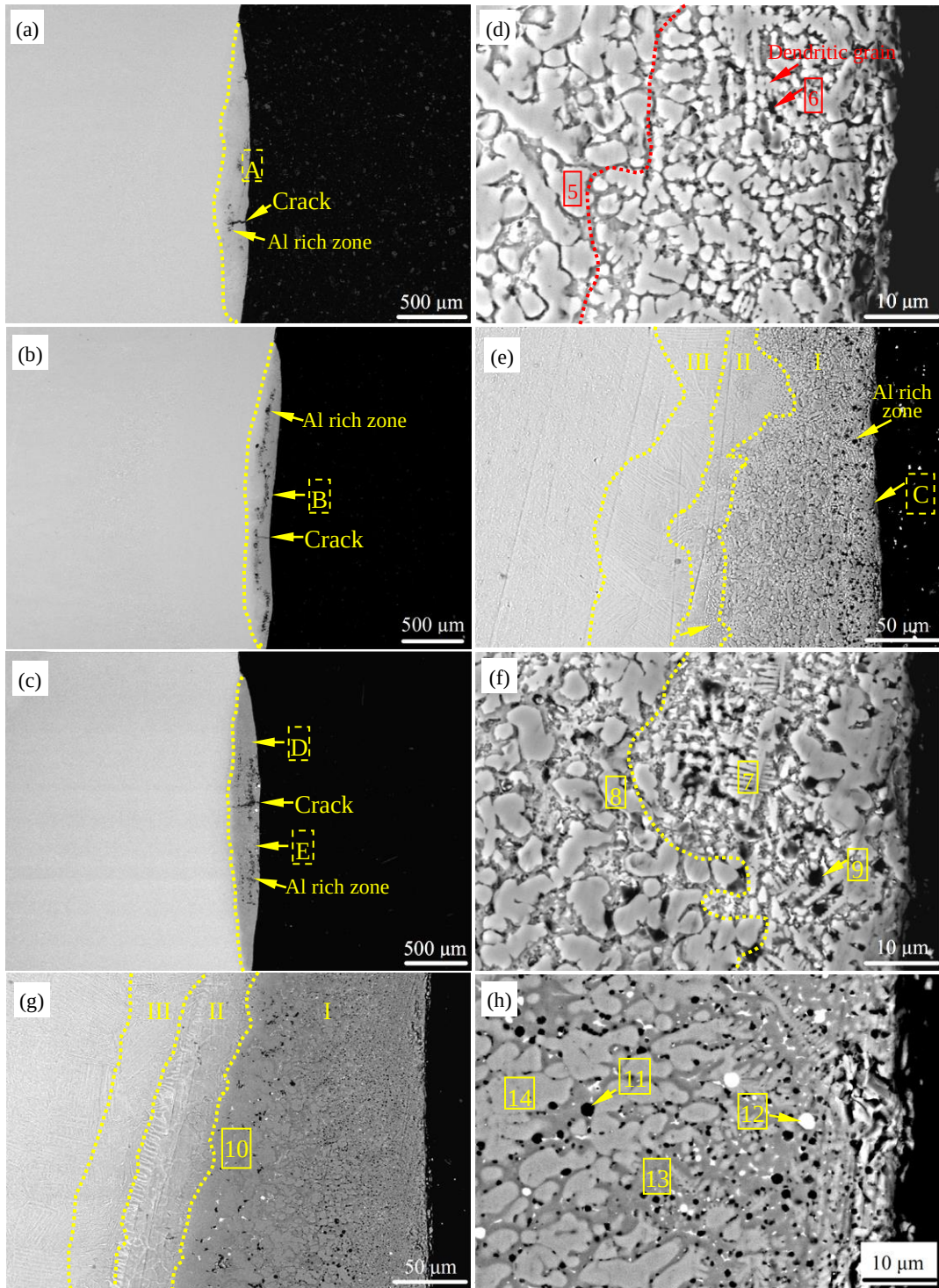


图 5 钛合金基体脉冲激光加热截面显微形貌

Fig. 5 Cross-section microstructure of titanium alloy after laser pulse heating: image of 10s (a), 20s (b) and 30s (c); (d) image of area A; (e) image of area B; (f) image of area C; (g) image of area D; (h) image of area E.

于富铝区、向加热区扩展的横向裂纹（图 5(a)，约 110 μm ）。随加热时间延长至 20 s、30 s 时，加热区横向裂纹尺寸增加至 120 μm （图 5(b)）和 220 μm （图 5(c)）。基体加热区截面呈 3 层典型组织：I 层为熔化层，由表层树枝晶和近粗大柱状晶组成；II 层为显微组织变化区，该区域靠近熔池，温度较高，组织有重结晶长大趋势（如 II 层箭头所示）；III 层为热影响区，其基体组织受循环热影响呈现粗化迹象，如图 5(e)所示。熔化层表层由典型树枝晶组成，10 s 加热时树枝晶组织约 30 μm 厚（图 5(a)红色虚线），20 s 时约 39 μm 厚，30 s 时增加至约 67 μm 。由于激光快速加热、冷却，树枝晶组织成分偏析明显，枝晶中先凝固高熔点 Ti 元素富集（表 1 位置 5、7、8、10、14 钛含量偏高），晶间低熔点 Al 元素富集（表 1 位置 6、9、11、13 铝含量明显偏高）。加热过程中可出现富 Mo、Fe 区域（图 5(h)中“白色”颗粒，表 1 位置 12 钼和铁含量分别为 42.4 wt. % 和 13.9 wt. %）。加热后，基体表面氧元素含量为 20.0 wt. % 左右（表 1 中 1~4 位置），内部氧元素含量在 4.0 wt. % 以内（表 1 中 7~14 位置）。因此，由于激光脉冲加热实际作用时间短，不利于氧化的进行，氧化行为集中在基体表面。氧化为钛合金基体大气气氛脉冲激光烧蚀非主要失效因素。

2.4 Ta-W 涂层/钛合金体系大气气氛脉冲激光烧蚀显微组织形貌

图 6 为 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热表面显微形貌及 XRD 图谱。由图 6(a)~(d) 可知，与基体试样不同，涂层试样脉冲激光加热初期，加热区氧化膜完整，未出现裂纹。随着加热时间延长至 30 s 时，由于循环热应力作用时间增加，加热区边缘处氧化膜开始出现裂纹并有轻微剥落迹象，40 s 时加热区边缘处氧化膜剥落严重并向中心扩展。由图 6(e) 及 EDS 结果（表 2 中位置 1 中 Ta、W 含量分别为 68.6 wt. % 和 7.4 wt. %）可知，氧化膜主要由 $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ 、 WO_3 、 WO_2 、 $\text{Ta}_{0.3}\text{W}_{0.7}\text{O}_{2.85}$ 、 $[\text{TaO}]$ 及少量 TiO_2 、 Al_2O_3 氧化物组成，氧化膜致密、完整，可有效阻挡 O 等侵蚀性成分扩散^[19]而对基体起到有效防护。随加热过程的进行，涂层试样表面激光烧蚀（刻蚀）形貌逐渐明显，加热区中心呈“凸台”状（图 6(b)、(d)较显著），表面出现大尺寸“未熔”富 Ta-W 涂层元素组织（如图 6(b)~(d)所示），随加热时间的延长，“未熔”涂层组织尺寸变小而呈现颗粒状（表 2 中 12 位置 Ta 为 71 wt. %）分布于富 Ti、Al（表 2 中 11 位置 Ti、Al 分别为 60.6，4.7 wt. %）钛合金基体中（涂层试样加热后表面 XRD 仍能检测到钛合金基体相 α -、 β -Ti，如图 6(e)所示），如图 6(i)所示。与基体试样类似，涂层试样在加热初期，由于加热区与非加热区温差大，在加热区边缘开始形成纵向裂纹，随着加热时间的延长，该区域逐渐出现涂层剥落、孔洞（带）（图 6(g)箭头所示）及低熔点 Al 元素富集区（表 2 中 2，3，4 点 Al 含量分别 10.3，17.4，52.1 wt. %），但该区域仍以涂层元素为主（表 2 中 6~10 点位置 Ta 含量为 56 wt. % 以上）。纵向裂纹、孔洞、富 Al 区易成为横向裂纹的策源地，促进表面横向裂纹的形成，如图 6(c)所示。涂层试样加热后表面 XRD 图谱仍含涂层 α -Ta 相，说明涂层仍有效，如图 6(e)所示。

图 7 为 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热截面显微形貌。由图 7(a)、(c)、(e)、(g) 可知，经脉冲激光加热后试样表面形成边缘薄，中间厚“柳叶”状加热区域，厚度分别约为~218 μm （10 s）、~248 μm （20 s）、~227 μm （30 s）、~294 μm （40 s）。与基体加热试样对比，涂层试样表面形貌有以下不同：（1）加热初期（10 s、20 s），加热区无明显横向裂纹形成，说明加热区具备良好的抗热震性能；（2）加热区与基体界面处形成涂层与基体元素互扩散层；（3）由于剧烈的元素互扩散，在加热区与基体界面处可形成孔洞（带）（如图 7(c)、(e)、

(g)箭头所示)；(4) 孔洞（带）可成为裂纹发展的“便捷”途径，即在试样表面加热区边缘纵向裂纹、孔洞带、富 Al 区的策源下，促成截面纵向裂纹的形成，并导致 30 s 加热后开始出现始于加热区边缘，沿孔洞（带）扩展的截面纵向裂纹（如图 7(e)箭头所示），40 s 后纵向裂纹则贯穿整个加热区（图 7(g)）。由图 7(b)、(d)、(f)、(h)可知：Ta-W 涂层试样加热后形成 3 个典型组织层：I 层为熔化层，即熔化的涂层与基体材料混合层；II 层为熔合层（区），

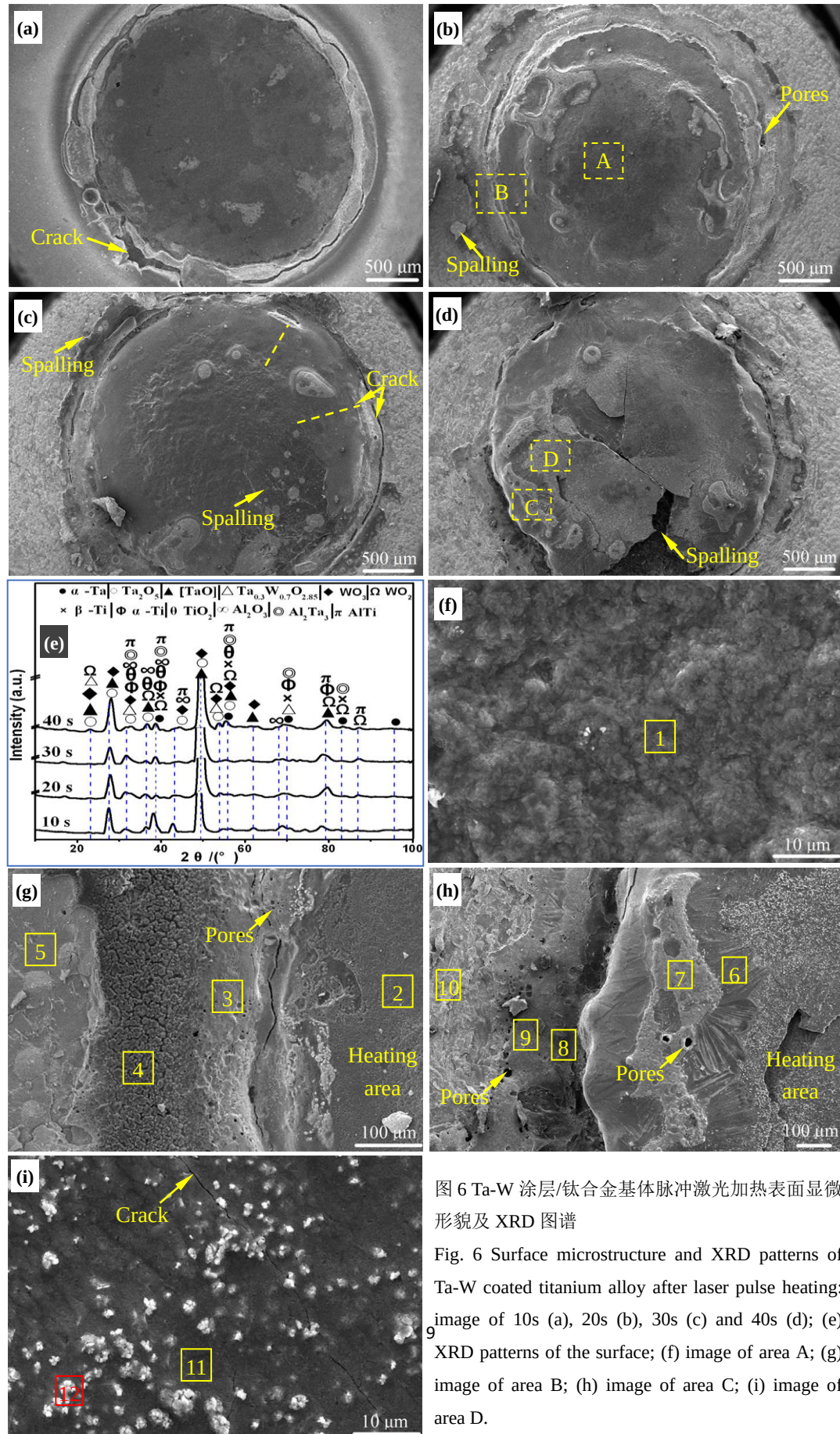


图 6 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热表面显微形貌及 XRD 图谱

Fig. 6 Surface microstructure and XRD patterns of Ta-W coated titanium alloy after laser pulse heating: image of 10s (a), 20s (b), 30s (c) and 40s (d); (e) XRD patterns of the surface; (f) image of area A; (g) image of area B; (h) image of area C; (i) image of area D.

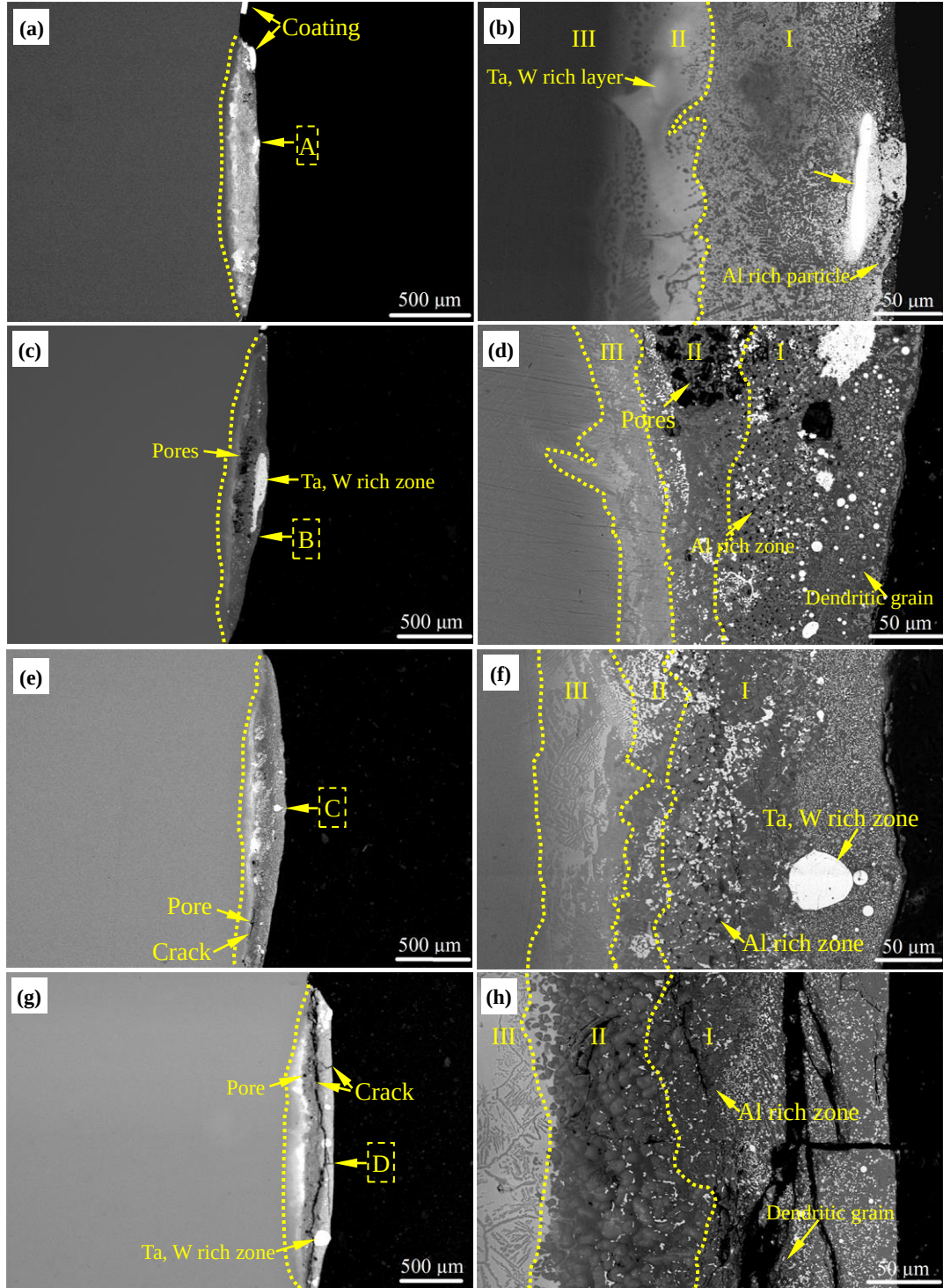


图 7 Ta-W 涂层/钛合金基体激光脉冲加热截面显微形貌

Fig. 7 Cross-section microstructure of Ta-W coated titanium alloy after laser pulse heating: (a) image of 10s; (b) image of area A; (c) image of 20s; (d) image of area B; (e) image of 30s; (f) image of area C; (g) image of 40s; (h) image of area D.

即固态基体与熔池交界区，由于该区域温度较高，晶粒呈长大趋势；III 层为扩散层，由涂层和基体元素经熔合区互扩散而形成。熔化层厚度分别为~145 μm (10 s)、~123 μm (20 s)、~190 μm (30 s) 及 171 μm (40 s)，与温度场模拟分布大致吻合（10 s 和 20 s，高于基体熔点区厚度约为 125 μm ，30 s 和 40 s 约为 180 μm ），表明高熔点 Ta-W 涂层自身吸热熔化，可有效缓解脉冲激光对基体的烧蚀。由图 8 可知，熔化层由 Ta-W 涂层和基体元素组成，绝大部分 Ta、W 元素富集于此，并含有“未熔化”的大尺寸涂层颗粒（如图 7(b)、(d)、(f)、(h) 中“白色”颗粒组织）。随加热时间的延长，涂层颗粒逐渐熔化，尺寸变小，而散布于熔化层（如图 7(h)）。加热过程中，低熔点、低密度 Al 元素先熔化、后凝固，在熔化层逐渐形成富 Al 区（带），如图 7(d)、(f) 所示“黑色”颗粒状组织。熔合区位于熔池与基体界面处，温度低于基体材料熔点，该区域基体组织呈长大趋势（如图 7(h) 所示），元素经该区域互扩散可形成孔洞（带）（如图 7(d) 所示）。熔合区形成的孔洞（带）在循环热应力作用下可为该处裂纹扩展提供“便捷”途径，从而加速截面纵向裂纹的形成（如图 7(e) 所示），且随着循环热应力作用时间的延长，纵向裂纹可扩展至整个截面加热区域（如图 7(h) 所示）。热影响区为富 Ta、W 元素扩散层，加热过程中涂层元素向基体方向扩散，若该区域温度高于钛合金 $\alpha \leftrightarrow \beta$ 相转变温度^[1]，将加速元素的扩散。

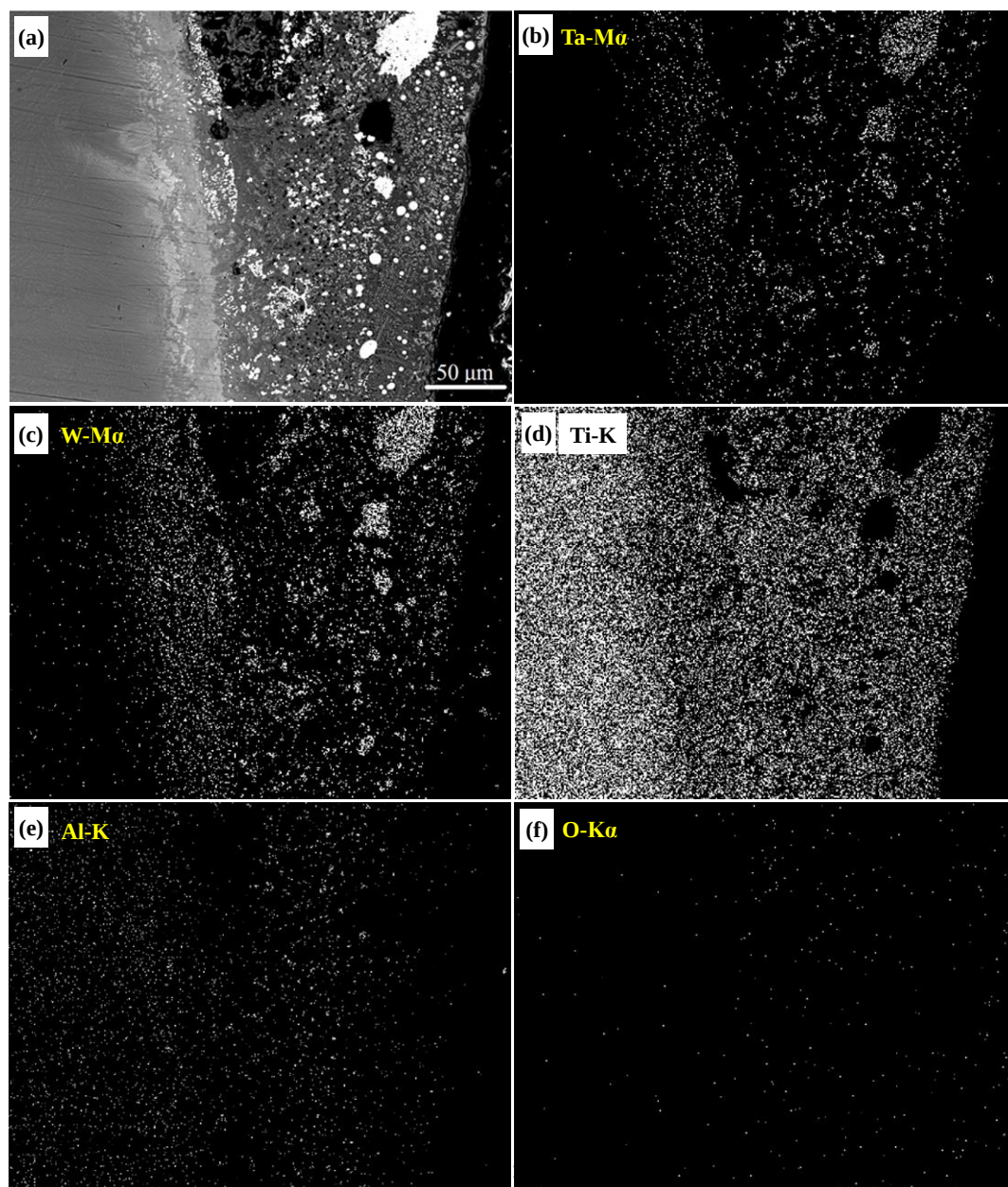


图 8 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热截面显微形貌及元素分布

Fig. 8 Cross-section microstructure (a) and element section-distributions of Ta (b), W (c), Ti (d), Al (e) and O (f) after 20s laser pulse heating.

表 2 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热试样元素 EDS 分析结果 (wt.%, 位置参考图 6-7)

Table 1 Elements contents of Ta-W coating after laser pulse heating (wt. %, EDS, positions are shown in Fig. 6-7)

	Position	Ta	W	Ti	Al	Mo	Fe	O
Surface of heating area	1	68.6	7.4	12.2	2.8	1.2	0.6	7.2
	11	21.5	-	60.6	4.7	0.1	0.2	12.9
	12	71.0	-	18.3	1.9	0.6	0.2	8.0
Edge of heating area of 20s	2	1.3	1.0	68.0	10.3	0.2	0.4	18.8
	3	60.7	1.9	9.7	17.4	-	3.3	7.0
	4	5.3	0.8	13.9	52.1	0.2	7.7	20.0
	5	89.3	5.2	0.2	0.9	-	-	4.4
Edge of heating area of 40s	6	56.7	-	32.1	1.1	0.2		9.9
	7	75.2	12.5	2.1	0.8	0.8	2.5	6.1
	8	71.0	3.0	14.2	2.3	0.2	1.0	8.3
	9	87.7	3.3	2.2	1.0	0.2	0.3	5.3
	10	86.2	7.6	0.4	0.7	-	0.2	4.9

2.5 Ta-W 涂层/钛合金体系大气气氛脉冲激光烧蚀行为

Ta-W 合金的高熔点 (3080 °C)、较高热传导率 (54 W·m⁻¹·K⁻¹, 对比纯钛热导率 15 W·m⁻¹·K⁻¹) 的特性^[16], 使涂层在加热过程中吸收、富集热量, 起到“热障”作用而保护基体。因此, 正如温度场有限元分析可知, 涂层试样加热过程中表面最高温度高于无涂层基体, 但涂层试样温度分布更集中, 非加热区平均温度比无涂层基体试样大幅降低 (40 s 时, 非加热区整体温度最高可降低 400 °C), 熔透深度从无涂层基体的约 190~250 μm 减小至涂层试样的 125~180 μm。

虽然钛合金基体脉冲激光加热后, 表面将形成保护作用欠佳的网状、疏松多孔的 TiO₂、Al₂O₃ 混合氧化膜, 但由于加热时间短、升温 and 降温速度快, 不利于氧的扩散及氧化的进行, 因此氧化仅限于试样表面, 高温氧化失效为基体脉冲激光加热烧蚀的非主要失效行为。加热区边缘温度相对较低, 熔体流动性差, 而易在基体侧形成富 Al 区和孔洞 (带)。由于加热区边缘温度差大, 基体侧在降温过程中承受较大的拉应力, 形成纵向裂纹, 如图 4(g)所示。富 Al 区和孔洞 (带) 易成为向加热区中心扩展裂纹的策源地, 促成表面横向裂纹的形成, 如图 4(a)~(d)所示。由于试验激光功率保持不变, 基体加热区厚度随加热时间的变化不明显, 主要由熔化层、显微组织变化层、热影响层组成。钛合金热导率低、激光能量密度高、快速升降温等因素易造成熔化层过热, 利于粗大柱状晶的形成^[20]。熔合区靠近熔池而温度较高, 其组织有长大、粗化的趋势。熔化层元素偏析现象明显: 先凝固的树枝晶富 Ti、贫 Al, 枝晶间富 Al 并可能聚集成富 Al 带, 甚至可以形成富 Mo、Fe 组织。循环热应力作用下, 低熔点富 Al 带可成为裂纹策源地, 促成截面横向裂纹 (基体表面中心网状裂纹) 的形成。加热区裂纹的形成可为侵蚀性气氛提供“快捷”路径^[5, 6, 12], 可预测钛合金基体并不具备直接暴露于热震、侵蚀性气氛中的能力。

Ta-W 涂层试样脉冲激光加热后表面温度升高, 但温度分布更加集中, 非加热区温度大幅降低, 熔化层厚度明显减小, 涂层在加热过程中能起“热障”作用而保护基体材料。涂层

试样加热后,表面形成致密、完整氧化膜,氧化膜以富涂层元素氧化物为主,可有效阻挡 O 向基体扩散,使高温氧化行为受限。涂层试样表面加热区边缘形成的富 Al 区、孔洞带可成为该区域纵向裂纹的策源地,进而促成该区域纵向裂纹的形成。经 10 s~30 s 加热,涂层表现出良好的抗热震性能,加热区表面未形成明显裂纹,但 40 s 加热后随着热震次数的增加,起源于表面加热区边缘孔洞带、富 Al 区、裂纹的纵向裂纹快速扩展,氧化膜剥落明显。涂层试样加热后截面形成 3 个区域,即熔化区,熔合区及热影响区。高熔点 Ta-W 涂层,在短时间内加热未完全熔化,形成“未熔化”大尺寸 Ta-W 涂层颗粒分布于熔化层,但随加热时间的延长涂层颗粒逐渐熔化变小而散布于熔化层。绝大部分 Ta、W 涂层元素富集于熔化层,可认为高熔点涂层元素依然可起到防护作用。涂层试样加热后在熔化层易形成富 Al 区(带)。熔合区基体组织呈长大趋势,在此区域涂层与基体元素互扩散可形成孔洞。虽然 Ti 和 Ta 的热膨胀系数相差不大,但富 Ta、W 元素熔化层与非加热区钛合金基体间温差大,从而导致循环热应力的存在。在上述循环热应力作用下,截面纵向裂纹可起源于涂层试样表面加热区边缘的富 Al 区、孔洞带及表面纵向裂纹,并沿熔合区孔洞快速扩展并可导致试样表层部分剥落。

Ta-W 涂层/钛合金体系大气环境脉冲激光加热烧蚀行为如图 9 所示。

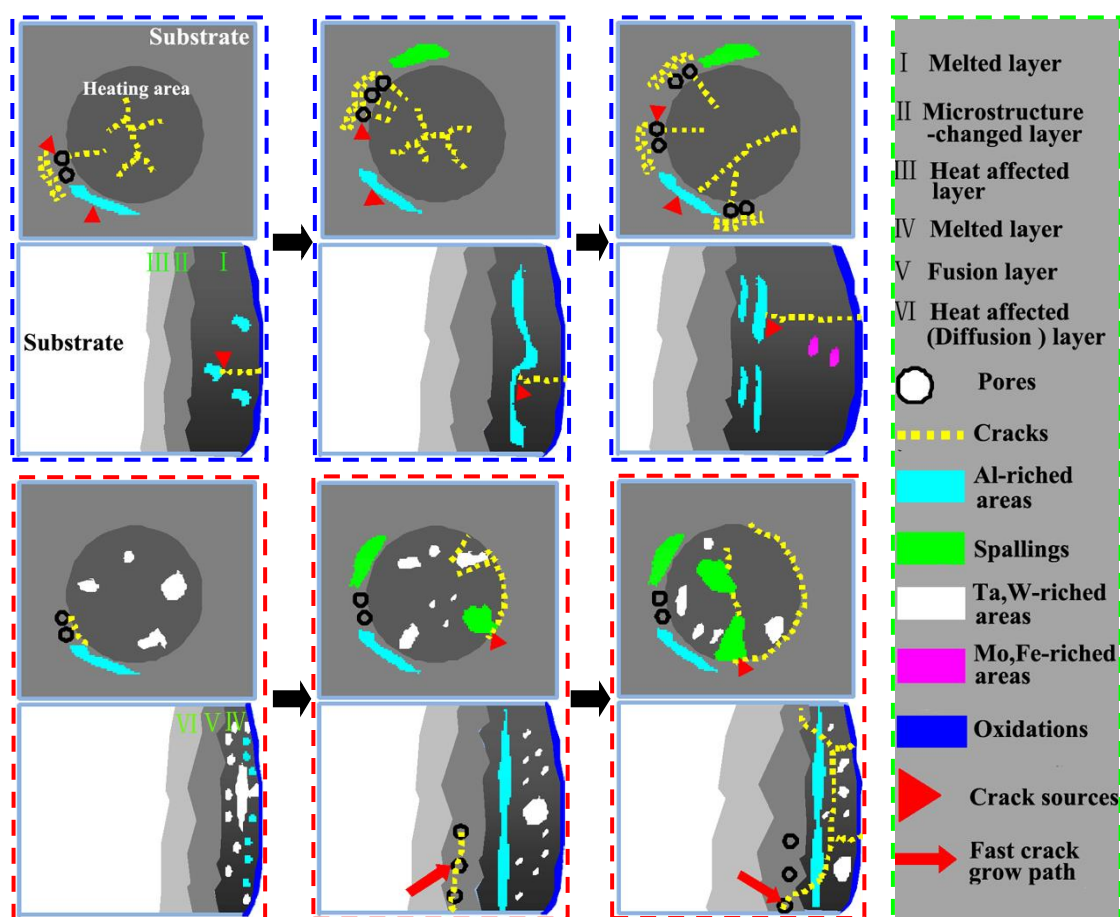


图 9 Ta-W 涂层/钛合金基体体系脉冲激光加热烧蚀示意图

Fig. 9 Schematic of the ablation behavior under pulse laser heating of Ta-W coating/titanium system: 10 s heating (a), 20s (b) and 30 s (c) of titanium alloy; 10 s heating (d), 30 s (e) and 40 s (f) of Ta-W coated substrate.

3 结论

1) 随脉冲激光加热时间从 10 s 增加至 40 s, 钛合金表面最高温度在从 2554.3 °C 增加至

2920.2 °C, 非加热区温度从 350 °C 增加至 900 °C, 基体熔透深度约为 190 μm~250 μm; Ta-W 涂层表面最高温度虽升至 3150 °C 左右, 但非加热区温度却大幅降低至 250~500°C, 熔透深度明显减少至 125 μm~180 μm, 高熔点 Ta-W 涂层具备 “热障” 作用保护作用;

2) 大气环境脉冲激光加热后, 钛合金基体表面形成疏松多孔的网状 TiO₂ 和 Al₂O₃ 混合氧化膜, 而 Ta-W 涂层试样形成致密、完整的以 β-Ta₂O₅ 等氧化物为主的富 Ta、W 氧化膜。由于累计加热时间短, 基体及涂层试样增重分别仅为 0.1121 mg/cm² 和 0.0132 mg/cm², 无大气静态、热震氧化的明显剥落行为, 氧元素仅富集试样表面, 高温氧化非主要失效因素;

3) Ta-W 涂层能对钛合金基体起到有效防护作用, 脉冲激光加热熔化层厚度从基体的 ~190 μm (10 s)、~180 μm (20 s)、~220 μm (30 s) 减少至涂层试样的 ~145 μm (10 s)、~123 μm (20 s)、~190 μm (30 s) 及 171 μm (40 s); 循环热应力作用下, 试样表面加热区边缘形成的富 Al 区、孔洞 (带) 及熔化层形成的富 Al 带为裂纹策源地, 易促成横向和纵向裂纹的形成, 并可导致试样表层的剥落; 绝大部分 Ta、W 涂层元素以未熔颗粒状富集于熔化层可起到持续防护作用; 热熔化、循环热应力为试样脉冲激光烧蚀失效的主要因素。

REFERENCES

- [1] 彭小敏, 董丽君, 孙小刚, 吴安如, 夏长清. 纯热暴露下 Ta-W 涂层/钛合金体系稳定性[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(6): 1198-1209.
PENG Xiao-min, DONG Li-jun, SUN Xiao-gang, WU An-ru, XIA Chang-qing. Stability of Ta-W coating/titanium alloy under pure thermal exposure[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(6): 1198-1209.
- [2] LEYENS C, PETERS M. Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications[M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [3] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉, 王健农. TiAl 基合金的抗氧化性及其改善[J]. 稀有金属材料与工程, 1999, 28(2): 93-96.
PENG Chao-qun, HUANG Bai-yun, HE Yue-hui, WANG Jian-nong. Oxidation resistance and its improvement of the Ti-Al based alloys[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28(2): 93-96.
- [4] 彭小敏, 夏长清, 吴安如, 董丽君, 李东锋, 谭季秋. 钛合金表面 Ta-W 涂层的制备及循环氧化行为[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(6): 1567-1578.
PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WU An-ru, DONG Li-jun, LI Dong-feng, TAN Ji-qiu. Preparation of Ta-W coating on titanium alloy and its oxidation behavior[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(6): 1567-1578.
- [5] UNDERWOOD J H, VIGILANTE G N, MULLIGAN C P, TODARO M E. Thermomechanically controlled erosion in army cannons: A review[J]. Journal of Pressure Vessel Technology, Transactions of the ASME, 2006, 128 (2): 168-172.
- [6] UNDERWOOD J H, VIGILANTE G N, MULLIGAN C P. Review of thermo-mechanical cracking and wear mechanisms in large caliber guns[J]. Wear, 2007, 263 (7-12): 1616-1621.
- [7] LEE S L, WINDOVER D, AUDINO M, MATSON D W, MCCLANAHAN E D. High-rate sputter deposited tantalum coating on steel for wear and erosion mitigation[J]. Surface Coatings and Technology, 2002, 149(1): 62-69.
- [8] LEE S L, CIPOLLO M, WINDOVER D, RICKARD C. Analysis of magnetron-sputtered tantalum coatings versus electrochemically deposited tantalum from molten salt[J]. Surface

- Coatings and Technology, 1999, 120-121: 44-52.
- [9] COLIN J J, ABADIAS G, MICHEL A, JAOUEN C. On the origin of the metastable β -Ta phase stabilization in tantalum sputtered thin films[J]. *Acta Materialia*, 2017, 126: 481-493.
- [10] NIU Y S, CHEN M H, WANG J L, YANG L X, GUO C, ZHU S L, WANG F H. Preparation and thermal shock performance of thick α -Ta coatings by direct current magnetron sputtering (DCMS), *Surface Coatings and Technology*. 2017, 321: 19-25.
- [11] 祁小红, 胡昌义, 蔡宏中, 郑旭, 魏燕. CVD Ta/W复合材料的力学性能及影响因素[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(1): 197-200.
- QI Xiao-hong, HU Chang-yi, CAI Hong-zhong, ZHENG Xu, WEI Yan. Mechanical properties of the Ta/W composite prepared by CVD and their influencing factors[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(1): 197-201.
- [12] COTE P J, TODARO M E, KENDALL G, WITHERELL M. Gun bore erosion mechanisms revisited with laser pulse heating[J]. *Surface Coatings and Technology*. 2003, 163-164: 478-483.
- [13] SHIN H -G, JEON S, CHOI Y, SONG J -K, LEE H. Degradation behaviour of TiN and TiCN coatings after laser ablation[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(2): 142-147.
- [14] DENG J, LI S, XING Y, LI Y. Studies on thermal shock resistance of TiN and TiAlN coatings under pulsed laser irradiation[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(3): 195-203.
- [15] COTE P J, KENDALL G, TODARO M E. Laser pulse heating of gun bore coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 146-147: 65-69.
- [17] SHABALIN I L. Ultra-high temperature materials I[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2014.
- [18] 彭小敏, 夏长清, 王金惠, 刘莹颖, 刘 娟. TC4 钛合金沉积 NiCrAlY涂层的氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 601-607. PENG Xiao-min, XIA Chang-qing, WANG Jin-hui, LIU Ying-ying, LIU Juan. Oxidation behavior of TC4 titanium alloy with NiCrAlY coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 601-607.
- [19] YILBAS B S, AL-DWEIK A Y, AL-AQEELI N, AL-QAHTANI H M. Laser Pulse Heating of Surfaces and Thermal Stress Analysis[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2014.
- [20] CHANELIERE C, AUTRAN J L, DEVINE R A B, BALLAND B. Tantalum pentoxide(Ta₂O₅) thin films for advanced dielectric applications[J]. *Materials Science and Engineering R*, 1998, 22: 269-322
- [21] 虞鸿江, 范如意, 黄 坚, 潘丽华, 王勇. TC11高强钛合金激光焊接接头的显微组织与力学性能中国有色金属学报, 2015, 25(1): 1-8.
- YU Hongjiang, FAN Ruyi, HUANG Jian, PAN Lihua, WANG Yong. Microstructure and mechanical properties of high-strength TC11 titanium alloy joints welded by laser beam The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 1-8.

Ablation behavior of Ta-W coating/titanium alloy under laser pulse heating in ambient atmosphere

PENG Xiao-min¹, ZHOU Fan¹, GAO Ping-ping¹, WANG Jian-ming¹, ZHU Gen-li¹, PENG Hua-feng¹, XIA Chang-qing²

(1. School of Mechanical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411101, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Ta-10W (mass fraction, %) coating was deposited on Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe (mass fraction, %) titanium alloy by arc ion plating (AIP). Laser pulse heating was used to simulate the heat input and duration in a gun barrel during firing. Finite element analysis of temperate field, XRD, SEM and EDS analysis were carried out to study the behavior of the Ta-W coating/titanium alloy system during laser pulse heating in atmosphere. The results show that with high melting point and thermal conductivity (compared with the substrate), Ta-W coating worked as thermal barrier to the substrate for absorbing and gathering heat. During 10 s~40 s heating, the fusion depth obviously decreased from 190 μm ~250 μm of the substrate to 125 μm ~180 μm in heated zone and the average temperature sharply dropped from 350 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ of the substrate to 125 μm ~180 μm in unheated zone after depositing Ta-W coating. Porous and reticular TiO_2 and Al_2O_3 mixed oxides film formed on the substrate surface, but integrated, compact, mainly consisted of $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ and Ta, W-riched oxides film formed on the coated sample. Unlike the static and cyclic oxidation in atmosphere, there were no obviously spallings of the laser pulse heated oxides film for the short heating time. High temperature oxidation was not the main failure factor of laser pulse heated Ta-W coating/titanium alloy system. For lower temperature, large temperature difference and poor fusant fluidity at the edge of heating zone, pores and Al-riched zone, which may be the sources of the transverse and longitudinal cracks under thermal cycling stress, formed easily in this zone. Composition segregation was obvious in melted layer of the substrate, which led to the formation of Al-riched belt and Mo, Fe-riched zone. The Al-riched belt may become the source of the transverse cracks in the cross section under thermal cycling stress. The cross section of Ta-W coated sample was made up of melted layer, fusion layer and inter-diffusion layer after heating. Ta-W coating particles, the size of which decreased with the heating time, interspersed in the melted layer. Then the melted layer was rich in Ta and W elements, which maintained the protective effect of the coating during the heating. The pore belts, formed during the inter-diffusion of coating and substrate elements, provided convenient paths for the longitudinal cracks in the cross section under thermal cycling stress. The size of the cracks increased with the heating time, which led to the spalling of the Ta, W-riched layer. Heat fusing and thermal cycling stress were the main failure factors of laser pulse heated Ta-W coating/titanium alloy system.

Key words: Ta-W coating; Titanium alloy; Laser pulse heating; Ablation behavior; Thermal cycling stress

Foundation item: Projects (51671085, 51101054) supported by National Natural Science Foundation of China; [Project \(2020JJ5100, 14JJ3132\) supported by Hunan Provincial Natural Science Foundation of China](#); [Project \(16B058\) supported by Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department](#).

Received date:

Accepted date:

Corresponding author: PENG Xiao-min; Tel: +86-731-58688521; E-mail: xmpeng@hnie.edu.cn