第 30 卷第 9 期 Volume 30 Number 9 2020 年 9 月 September 2020

DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2020-35925

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: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10~40 s 加热,Ta-W涂层使加热区熔透深度从无涂层基体的190~250 µm 明显减少至125~180 µm,非加热区平均温度从无涂层基体的350~900 ℃大幅降低至250~500 ℃。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熔化层、熔合层、扩散层组成的微观组织,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起到持续保护作用。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: 1004-0609(2020)-09-2059-16 中图分类号: TB43 文献标志码: 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 等^[13]和

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: 2020-04-03; 修订日期: 2020-06-18

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

DENG 等^[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^[1],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。本文作者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 α+β 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 (质量分数,%)),试样加工成尺寸为 d 35 mm×3 mm 的圆片。采用电弧离子镀(AIP)技术在合金表面沉积 Ta-10W(名义成分(质量分数,%))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-10W 涂层及未沉 积涂层的基体圆片试样切割成 10 mm×10 mm×3 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/m²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/mm²,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、20、30 及 40 s,对应循环加热次数为 50、100、 150 和 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 mm×10 mm×3 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。



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

1.4 检测分析

采用 Rigaku D/Max 2500 型 X 射线衍射仪对试样 相组成进行分析,使用 Cu 靶 K_{al}射线,波长 0.154056 nm,加速电压 36 kV,电流 30 mA,扫描速率 4 (°)/min, 步宽 0.02°;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 所示为钛合金基体和 Ta-W 涂层试样脉冲激 光加热温度场不同时间后不同位置曲线。由图 2(a)可





Fig. 2 Temperate distribution curves of different positions of Ti alloy substrate and Ta-W coating samples after laser pulse heating for different time: (a) Top of substrate surface; (b) Under 0.15 mm of substrate; (c) Top of Ta-W coating surface; (d) Under 0.15 mm of Ta-W coating surface; (e) Substrate without Ta-W coating; (f) Substrate with Ta-W coating

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 ℃ (10 s)、2826.7 ℃(20 s)、2843.2 ℃(30 s)、2920.2 ℃(40 s)。由图 3(a)~(d)可知, 基体非加热区整体平均温度分 别为 350、580、800 和 900 ℃。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 2405.9~2816.7 ℃间,相比同一加热时间表面温度低 约 100~150 ℃,如图 2(b)所示。若以纯钛熔点(1670 ℃ ^[2])为参考,加热时间为 10 s 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 ℃), 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(e)所示。

沉积 Ta-W 涂层试样表面温度分布与基体类似, 如图 2(c)所示。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 ℃(10 s)、3176.5 ℃(20 s)、3179.7 ℃(30 s)、 3150.9 ℃(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 ℃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 ℃(10 s 和 20 s,见图 3(e)和(f))和 500 ℃ (30 s 和 40 s,见图 3(g)和(h))。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



图 3 钛合金基体和 Ta-W 涂层试样不同时间脉冲激光加热温度场有限元分析结果

Fig. 3 SYSWELD finite element analysis results of temperate field after laser pulse heating for different time of Ti alloy substrate and Ta-W coating samples: (a) Substrate, 10 s; (b) Substrate, 20 s; (c) Substrate, 30 s; (d) Substrate, 40 s; (e) Ta-W coating, 10 s; (f) Ta-W coating, 20 s; (g) Ta-W coating, 30 s; (h) Ta-W coating, 40 s

在 1817.5~1867.3 ℃间,比基体表面最高温度降低 1300 ℃左右,如图 2(d)所示。因此,涂层试样的激光 熔透深度比基体试样的明显减小,加热 10 s 和 20 s 时的熔透深度为 125 µm,加热 30 s 和 40 s 时的熔透深 度为 180 µm,如图 2(f)所示。

Ta-10W 合金具备高熔点(3080 ℃)、较高热导率 (25 ℃,纯Ta 为54 W/(m·K),纯Ti 为 15 W/(m·K)) 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,热量分布更加集中,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 4 所示为钛合金基体和沉积 Ta-W 涂层试样脉 冲激光加热烧蚀动力学曲线(mg/cm²~s)。由图 4(a)可 看出,加热 10 s 和 20 s 时试样的质量增幅呈直线变化; 加热 30 s 和 40 s 时试样的质量增幅明显减小,进入稳 定期。文献表明:基体钛合金在 900 ℃大气气氛中循 环氧化时,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而质量明显减小^[4],如图 4(b) 所示; TC4 钛合金 900 ℃静态氧化质量增加,最终增 加可达 76.2 mg/cm²(见图 4(c)^[17])。本研究中钛合金表



面最高温度可达 2920.2 ℃,但最终质量增加仅为 0.1121 mg/cm², 且无明显剥落现象(如图 5(a)~(d))。由 图 5(a)~(d)可知:加热 30 s 后基体加热区内部开始呈 金属光泽,加热40s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。涂层试样质量变化趋势与基体相似,但增幅 明显小于基体试样,加热40s时质量增加仅为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 5(e)~(h)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和 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 热震性能和对基体的防护作用。

2.3 钛合金基体大气气氛脉冲激光烧蚀显微组织形貌

图 6 所示为钛合金基体脉冲激光加热后表面显微 形貌和 XRD 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



图 4 钛合金基体和 Ta-W 涂层脉冲激光加 热烧蚀动力学曲线

Fig. 4 Laser ablation kinetics of substrate and Ta-W coating: (a) Laser pulse heating ablation kinetics of Ta-W coating; (b) Cyclic oxidation kinetic of Ta-W coating at 900 °C;
(c) Static oxidation kinetic of TC4 titanium alloy at 700–900 °C^[4,17]

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 6(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 6(b)、(c)所示。加热 40 s 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 6(d)所示。由 图 6(e)的 XRD 结果可知,Ti-6.48Al-0.99Mo-0.91Fe 合 金由 α-Ti 及少量 β-Ti 组成,经大气气氛加热 10~40 s 后,合金仍主要由 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 6(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%(质量分数)),同时利于孔洞的形 成与聚集,而形成孔洞(带),如图 6(g)所示。在后续 脉冲激光加热中,在循环热应力作用下,Al 元素富集



图 5 钛合金基体和 Ta-W 涂层脉冲激光加热烧蚀宏观形貌

Fig. 5 Macrostructures of Ti alloy substrate((a)–(d)) and Ta-W coating((e)–(h)): (a), (e) 10 s; (b), (f) 20 s; (c), (g) 30 s; (d), (f) 40 s s (c) s (



50 µm

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 7 所示为钛合金基体脉冲激光加热后截面显微 形貌。由图 7(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)。在其他条件一定的情况下,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、20 和 30 s 时其厚度 分别约为 190、180 和 220 μm,与温度场模拟结果吻 合。加热 10 s 后,基体表层熔化、凝固后形成"黑色" 富铝区(图 7(a)箭头所示;表 1 位置 6 铝含量达 12.1%(质量分数)),随加热时间延长至 20 s,富铝区集 聚成富铝带(图 7(b)箭头所示,表 1 位置 9 铝含量达 55.0%(质量分数));加热 30 s 时,富铝带显微组织更 明显(图 7(c)箭头所示,表 1 位置 11 铝含量达 45.5%(质 量分数))。由循环热应力作用下,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,基体在加热 10 s 后便开始出现源于富铝区、向 加热区扩展的横向裂纹(图 7(a),约 110 μm)。随加热 时间延长至 20 s 和 30 s 时,加热区横向裂纹尺寸增加 至 120 μm(见图 7(b))和 220 μm(见图 7(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 7(e)所示。熔化层表层由 典型树枝晶组成,树枝晶组织在加热 10 s 时约 30 μm





Fig. 7 Cross-section microstructures of titanium alloy after laser pulse heating for different time: (a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (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

表1 图7中钛合金基体脉冲激光加热试样元素分析结果

Table 1	Elements	contents	of titanium	allov	laser 1	pulse	heating	in	Fig.	7
Table 1	Liemento	contents	or manuall	unoy	luser	puise	neuting	111	115.	'

A	D:4:	Mass fraction/%						
Area	Position	Та	W	Ti	Al	Мо	Fe	0
Oxide on surface	1	_	-	78.5	2.3	0.7	0.2	18.3
	2	_	-	31.5	45.9	_	0.3	22.3
Surface Al-riched area	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
	7	—	-	94.8	1.6	0.4	0.3	2.9
Cross-section Ti-riched area	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	_	_
	6	_	_	85.2	13.2	0.5	0.3	0.8
	9	_	_	24.7	55.0	0.7	_	19.6
Cross-section Al-riched area	11	_	_	83.0	15.0	0.5	0.3	1.2
	13	_	_	89.0	10.6	0.3	0.1	_
Cross-section Mo, Fe-riched area	12	_	-	34.4	6.6	42.4	13.9	2.7

厚(见图 7(a)红色虚线),在加热 20 s 时,约 39 μm 厚, 在加热 30 s 时增至 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(见表 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(见 图 7(h)中"白色"颗粒,表 1 位置 12 钼和铁含量分别 为 42.4%和 13.9% (质量分数))。加热后,基体表面 O 含量为 20.0%左右(见表 1 中 1~4 位置),内部 O 含量 在 4.0%以内(见表 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。高温氧化为钛合金基体在大气 气氛脉冲激光烧蚀中的非主要失效因素。

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 8 所示为 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热 表面显微形貌和 XRD 谱。由图 8(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 8(e)和 EDS 结

果(表 2 中位置 1 中 Ta、W 含量分别为 68.6%和 7.4% (质量分数))可知,氧化膜主要由 β -Ta₂O₅、WO₃、WO₂、 Ta_{0.3}W_{0.7}O_{2.85}、[TaO]及少量 TiO₂、Al₂O₃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(见图 8(b)、(d)较显著),表面出现大尺 寸"未熔"富 Ta-W 涂层元素组织(见图 8(b)~(d));随 加热时间的延长,"未熔"涂层组织尺寸变小而呈颗 粒状(表 2 中 12 位置, Ta 含量为 71%), 分布于富 Ti、 Al(表 2 中 11 位置, Ti、Al 含量分别为 60.6%和 4.7%(质 量分数))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 -Ti 和 β -Ti, 如图 8(e)所示), 如图 8(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 8(g)箭头所示)及低熔点 AI 元素富集区(表 2 中 2、3、4 点 AI 含量分别为 10.3%、 17.4%、52.1%(质量分数)),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%(质量分数)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 8(c)所示。涂 层试样加热后表面 XRD 谱仍含涂层 α -Ta 相,说明涂



表2 图 8 中 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热试样元素 EDS 分析结果

Table 2	Elements contents of	Ta-W coating a	after laser pul	lse heating of	positions sho	own in Fig. 8
					•	

	Position -	Mass fraction/%						
Area		Ta	W	Ti	Al	Мо	Fe	0
	1	68.6	7.4	12.2	2.8	1.2	0.6	7.2
Surface of heating area	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
	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
Edge of heating area of 20 s	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
	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
Edge of heating area of 40 s	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

层仍有效,如图 8(e)所示。

图 9 所示为 Ta-W 涂层/钛合金基体脉冲激光加热 截面显微形貌。由图 9(a)、(c)、(e)和(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)和 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 9(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,并导致加 热 30 s 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 9(e)箭头所示),加热 40 s 后纵 向裂纹则贯穿整个加热区(见图 9(g))。由图 9(b)、(d)、 (f)和(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), 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 层厚度分别约为 145 µm(10 s)、123 µm(20 s)、190 μm(30 s)和 171 μm(40 s), 与温度场模拟分布大致吻合 (加热 10 s 和 20 s 时,高于基体熔点区厚度约为 125 μm, 加热 30 s 和 40 s 时约为 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 10 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(见图 9(b)、(d)、(f)和(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 9(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 9(d)和(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 (见图 9(h)),元素经该区域互扩散可形成孔洞(带)(见 图 9(d))。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(见图 9(e)),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(见图 8(h))。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

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 ℃)、较高热传导率(54 W/(m·K),对比纯钛热导率 15 W/(m·K))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,由温度场有限元分析结果可知,在加热过程中,涂层试样的表面最高温度高于无涂层

基体的,但涂层试样的温度分布更集中,其非加热区 平均温度比无涂层基体试样的大幅降低(加热 40 s 时,非加热区整体温度最高可降低 400 ℃),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、升温和降温速度快,不利 于O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 因素。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



图 9 Ta-W 涂层/钛合金基体激光脉冲加热截面显微形貌

Fig. 9 Cross-section microstructures of Ta-W coated titanium alloy after laser pulse heating: (a) Image of 10 s; (b) Image of area A;
(c) Image of 20 s; (d) Image of area B; (e) Image of 30 s; (f) Image of area C; (g) Image of 40 s; (h) Image of area D



图 10 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. 10 Cross-section microstructure (a) and element section-distributions of Ta (b), W (c), Ti (d), Al (e) and O (f) after 20 s laser pulse heating

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 6(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 6(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。在循环热应力作用下,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。

经脉冲激光加热后,Ta-W 涂层试样表面温度升高,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。经加热 10~30 s, 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,但加热40s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、熔合区和 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 11 所示。

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 ℃增加至 2920.2 ℃, 非 加热区温度从 350 ℃增加至 900 ℃,基体熔透深度约 为 190~250 μm; Ta-W 涂层表面最高温度虽升至 3150 ℃左右,但非加热区温度却大幅降低至 250~ 500 ℃,熔透深度明显减少至 125~180 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。



图 11 Ta-W 涂层/钛合金基体体系脉冲激光加热烧蚀示意图

Fig. 11 Schematic diagram of ablation behavior under pulse laser heating of titanium alloy((a)-(c)) and Ta-W coating((d)-(f)) for different time: (a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 10 s; (e) 30 s; (f) 40 s

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约 190 μm (10 s)、 180 μm (20 s)、220μm (30 s) 减少至涂层试样的约 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)[J]. 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.
- [16] SHABALIN I L. Ultra-high temperature materials I [M]. Berlin: Springer-Verlag, 2014.
- [17] 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.
- [18] 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.

[19] 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

[20] 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[J]. 中国有色 金属学报, 2015, 25(1): 1-8.

YU Hong-jiang, FAN Ru-yi, HUANG Jian, PAN Li-hua, WANG Yong. Microstructure and mechanical properties of high-strength TC11 titanium alloy joints welded by laser beam[J]. 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 Geng-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 Ta-W coating absorbs and gathers heat during heating process for high melting point and thermal conductivity (comparing with the substrate), Ta-W coating can work as thermal barrier to the substrate for absorbing and gathering heat. During 10-40 s heating, the fusion depth obviously decreases from 190-250 µm of the substrate to 125-180 µm of the coating in heated zone and the average temperature sharply drops from 350-900 °C of the substrate to 250-500 °C in unheated zone after depositing Ta-W coating. Porous and reticular TiO2 and Al2O3 mixed oxides film forms on the substrate surface, but integrated, compact, mainly consisted of β -Ta₂O₅ and Ta, W-riched oxides film forms on the coated sample. Unlike the static and cyclic oxidation in atmosphere, there are no obviously spalling of the laser pulse heated oxides film for the short heating time. High temperature oxidation is 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, form easily in this zone. Composition segregation is obvious in melted layer of the substrate, which leads 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 is made up of melted layer, fusion layer and inter-diffusion layer after heating. Ta-W coating particles sizes decrease with the heating time increasing, intersperse in the melted layer. Then, the melted layer is rich in Ta and W elements, which maintains the protective effect of the coating during the heating. The pore belts, forming during the inter-diffusion of coating and substrate elements, provid convenient paths for the longitudinal cracks in the cross section under thermal cycling stress. The size of the cracks increases with the heating time, which leads to the spalling of the Ta, W-riched layer. Heat fusing and thermal cycling stress are 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; Projects (2020JJ5100, 14JJ3132) supported by the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China; Project(16B058) supported by the Scientific Research Fund of the Hunan Provincial Education Department, China

Received date: 2020-04-03; Accepted date: 2020-06-18

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