

文章编号: 1004-0609(2004)11-1839-05

电子束表面合金化制备 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ 复相合金改性层^①

陈迎春, 冯吉才

(哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001)

摘 要: 通过使用高能量密度的电子束高速扫描预先涂有 Si 粉的 TiAl 合金表面, “原位”制得了以高硬度金属间化合物 Ti_5Si_3 为增强相、以 TiAl、 Ti_3Al 为基体的复相合金表面改性层。利用光学显微镜、电子探针、能谱仪及 X 射线衍射仪分析和研究了电子束表面改性层的显微组织结构; 同时测试了沿改性层深度方向的硬度分布。结果表明: 表面改性层由 TiAl、 Ti_3Al 、 Ti_5Si_3 相组成, Ti_5Si_3 相的形态及分布沿层深方向呈现梯度变化, 在表层为粗大的六棱柱状结构, 沿改性层向内, 其中、下部由于冷却速度相对较快, 硬质相的形态及分布趋于细小、密集; 改性层与基体间没有明显的界面, 为完全的冶金结合; 改性层具有较高的硬度, 显微硬度最高达到 895, 约为基体的 3 倍。

关键词: 电子束表面改性; γ -TiAl 合金; Ti_5Si_3 ; 显微组织; 显微硬度

中图分类号: TG 146.2; T 174.44

文献标识码: A

Electron beam surface alloying of γ -TiAl intermetallic alloy for $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{TiAl}$ composite coatings

CHEN Ying-chun, FENG Ji-cai

(State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In-situ $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Ti}_3\text{Al}/\text{TiAl}$ composite coatings reinforced by high hardness Ti_5Si_3 intermetallic phase were fabricated on γ -TiAl substrates precoated with silicon powders by means of electron beam surface alloying. The microstructure characteristics of the composite coatings were investigated using optical microscope, electron probe microanalysis, energy spectrometer and X-ray diffraction. Micro-hardness was measured from the surface down to the substrate by a Vickers hardness tester. The results show that composite coatings are composed of TiAl, Ti_3Al and Ti_5Si_3 phases. More specifically, the morphology and distribution of Ti_5Si_3 phase change with gradient transition along the depth of the coatings. In the upper level of the coatings, a considerable amount of large hexagonal-pillar-shaped Ti_5Si_3 phases were observed, while in the middle and lower level of the coatings, the particles get smaller and denser because of faster cooling speed. The bond zone between the substrate and the coatings is wholly metallurgical bonding with no apparent interface. As for the hardness of the composite coatings, it is higher than that of the substrate, its maximum value reaches 895, nearly triple the value of the matrix one.

Key words: electron beam surface alloying; γ -TiAl alloy; Ti_5Si_3 ; microstructure; micro-hardness

TiAl 合金由于具有密度低、比强度和比刚度高、高温力学性能优异等特点, 被誉为最有前途的航空航天轻质高温结构材料之一^[1, 2]。但其缺点是

表面耐磨性能差。关于 TiAl 合金耐磨性的研究, 一些研究者采用渗碳、离子注入等技术在 TiAl 合金表面制备硬质薄膜^[3, 4], 但是这些微米级的薄膜很

① 基金项目: 国家高技术研究发展计划资助项目(2002AA724040)

收稿日期: 2004-05-13; 修订日期: 2004-08-25

作者简介: 陈迎春(1975-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 陈迎春, 电话: 0451-86418735; E-mail: armstrong@hit.edu.cn

难满足 TiAl 合金作为高温运动零部件的使用要求。激光表面改性研究已取得一定的进展^[5-8], 但激光设备本身存在功率小和能量吸收利用率低的不足。电子束表面改性技术具有能量吸收率高, 扫描速度快, 束斑调整灵活, 设备功率大, 在真空中处理试样的特点, 并已经应用于在低碳钢、不锈钢、钛合金表面制备以 WC^[9]、Cr₃C₂^[10]、TiB₂^[11]、TiC^[11-13] 为增强相的表面熔覆层的研究。对 TiAl 金属间化合物表面改性方面的研究尚未见报道。因此, 本文作者采用高能量密度电子束对 TiAl 合金进行表面合金化处理, 并对表面改性层的组织和力学性能进行了分析和研究。

1 实验

选用近片层铸造 TiAl 合金为基材, 其微观组织如图 1 所示。其主要化学成分为(质量分数): 62.80% Ti, 31.32% Al, 2.12% Cr, 3.76% Nb。试样尺寸为 40 mm × 50 mm × 8 mm。试样经 500# 砂纸粗磨, 经丙酮除油后, 将 Si 粉用无机粘结剂(60% 硅酸乙脂+ 30% 无水乙醇+ 10% 稀盐酸)预涂于试样表面, 烘干后待用。为方便起见, 把电子束表面改性试样称为“S”试样。粉末粒度为 200 μm, 预涂层厚度为 0.5~ 1.0 mm。

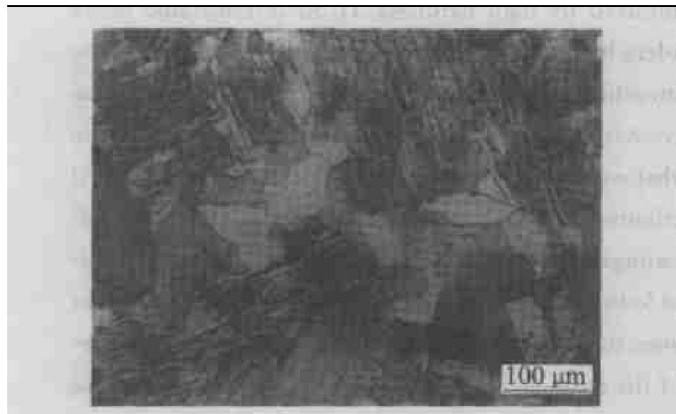


图 1 TiAl 母材的微观组织

Fig. 1 Microstructure of base material of TiAl

电子束表面合金化实验在法国 TECHMETA 公司生产的 6 kW 脉冲电子束焊机上进行, 采用表面聚焦方式振荡扫描。表面改性工艺参数见表 1。沿电子束扫描垂直方向切取试样, 使用 Kroll 溶液(100 mL H₂O+ 10 mLHNO₃+ 5 mLHF)对试样进行腐蚀。用 OLYMPUS PMG3 光学显微镜(OM)对改性层显微组织进行分析; 用 D/max-rB 旋转阳极 X 射线衍射仪(XRD)结合能谱分析对改性层进行物

相鉴定, 用 GEOL supper probe 733 电子探针对改性层中各元素的分布情况进行分析。使用金相图像分析系统测定改性层中增强相的体积分数。显微硬度测量采用 HX-1000 型显微硬度计, 加载载荷 1.96 N, 加载时间为 10 s。由改性层向基体层深度方向, 每一层深处测试 3 点, 取 3 次测量值平均值。

表 1 电子束表面改性工艺参数

Table 1 Process parameters of surface modification

Accelerating voltage/ kV	Beam current/ mA	Beam moving speed/(mm·min ⁻¹)
40	20	500
Scanning frequency/ Hz	Activity coefficient	Scanning width/ mm
200	1	10

2 实验结果

2.1 表面改性层的显微组织

图 2 所示为 TiAl 合金表面预涂 Si 粉后, 经电子束表面改性后合金层的 X 射线衍射谱。结果表明, 经电子束表面改性处理后, 在 TiAl 合金表面上制得了以高熔点、高硬度、高耐磨性的六棱柱状金属间化合物 Ti₅Si₃ 为增强相、以 TiAl、Ti₃Al 为基体的复相合金表面改性层。

图 3(a) 所示为 TiAl 合金经电子束高速扫描后试样 S 改性层横截面的低倍组织。其上部为合金化区, 下部 TiAl 母材。可见涂层组织均匀、致密、无气孔等缺陷, 电子束对母材基体的影响很小, 结合区很窄。

图 3(b)~ 3(d) 所示为 S 试样经电子束扫描处理后改性层从表面到结合区的局部放大显微组织。从图中可以发现, 上表面由于冷却速度相对较慢, 硬质增强相 Ti₅Si₃ 相得以充分长大, 形成了粗大六棱柱状组织结构(图 3(b))。与图 3(b) 相比, 图 3(c)、3(d) 中组织明显细小而均匀, 而且越接近基体, 增强相的形态越为细小, 形成大量细小、密集的硬质增强相均匀分布在基体上的组织结构。图 3(d) 所示为涂层与基体结合区的形貌。可见, 改性层与基体没有明显的界面, 从涂层到基体硬质增强相 Ti₅Si₃ 呈梯度分布, 涂层与基体结合良好, 为完全的冶金结合。

图 4 所示为 S 试样经电子束表面合金化改性层中 Ti、Al、Si 3 种元素的面扫描分析结果。可以发现, 在基体上均匀分布着大量六棱柱状结构, 由图 4(b)、4(c)、4(d) 可知, 六棱柱状结构为富含 Ti,

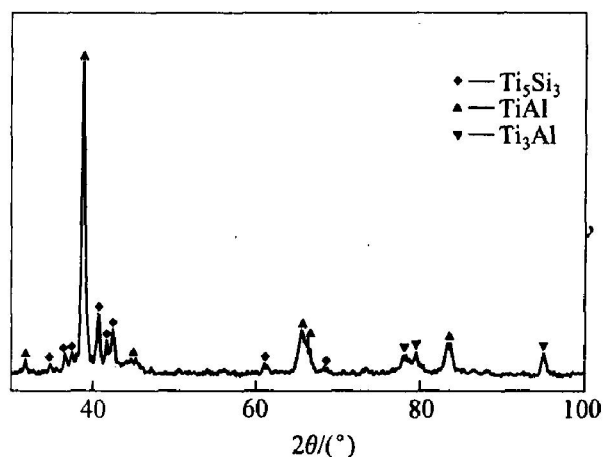


图 2 S 试样表面改性层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of surface composite layer of sample S

Si 元素的化合物, 并且含有一定量的 Al, 结合 XRD 及 EDAX 分析可知, 增强相为 $\text{Ti}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ 相。元素 Al 以过饱和的形式固溶在 Ti_5Si_3 相中^[13]。并且基体中含有一定量的硅。 Ti_5Si_3 相中间为富 Ti 的核。由图 4(b)、4(c) 可知, 基体为富含 Ti、Al 的结构, 结合 XRD 及 EDAX 分析可知为 TiAl、 Ti_3Al 相, 由于 TiAl 相的数量很少, 在图中分布不明显, 过量的 Si 以过饱和的形式固溶在基体中。

2.2 表面改性层显微硬度的分布

图 5 所示为 S 试样沿层深方向的显微硬度分布。从图中可以看出, 表面改性层的硬度得到很大提高, 约为基体的 2~3 倍。平均值硬度约为 855, 最高达 895。而且近表层的硬度值略高于改性层中、下部硬度值, 且存在一定的波动。改性层与基体的结合区很窄, 硬度值在结合区附近发生明显的变化。另外, 由于加热及冷却的迅速完成, 热影响区很窄, 硬度值较基体有所提高, 但不明显。

3 讨论与分析

3.1 表面改性层显微组织的形成与转变

TiAl 合金电子束表面改性层显微组织结构是合金化区经电子束快速加热、快速凝固的结果。用电子束对 TiAl 合金表面进行快速扫描时, 由于加热和冷却速度很快, 过饱和 α 相的分解将受到严重抑制, 这使得 α 相不再以 $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 的转变形式进行, 而是通过 $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 的有序化形式演变。最终, 过饱和的介稳态 α_2 相将随着快速冷却而保留下来^[14]。另外, α 相在快速冷却的条件下是不稳定的, 将按照 Blackburn 机制在相界处富集位错或层错的地方分解出 γ 相, γ 相向着邻近的晶粒长大,

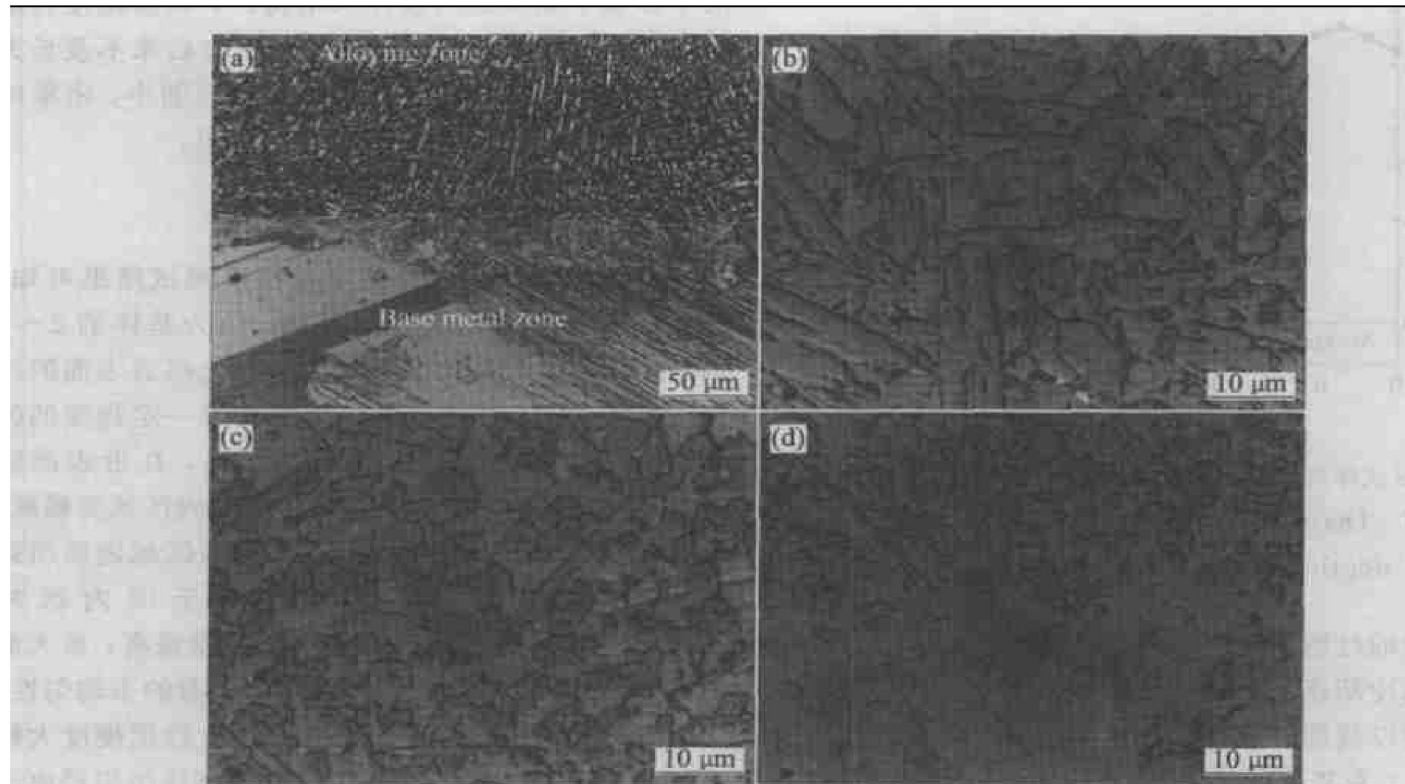


图 3 S 试样表面改性层的显微组织

Fig. 3 Microstructures of surface modification layer of sample S

(a) —Macrostructure; (b) —Microstructure of upper surface;
(c) —Microstructure of inner layer; (d) —Bond zone

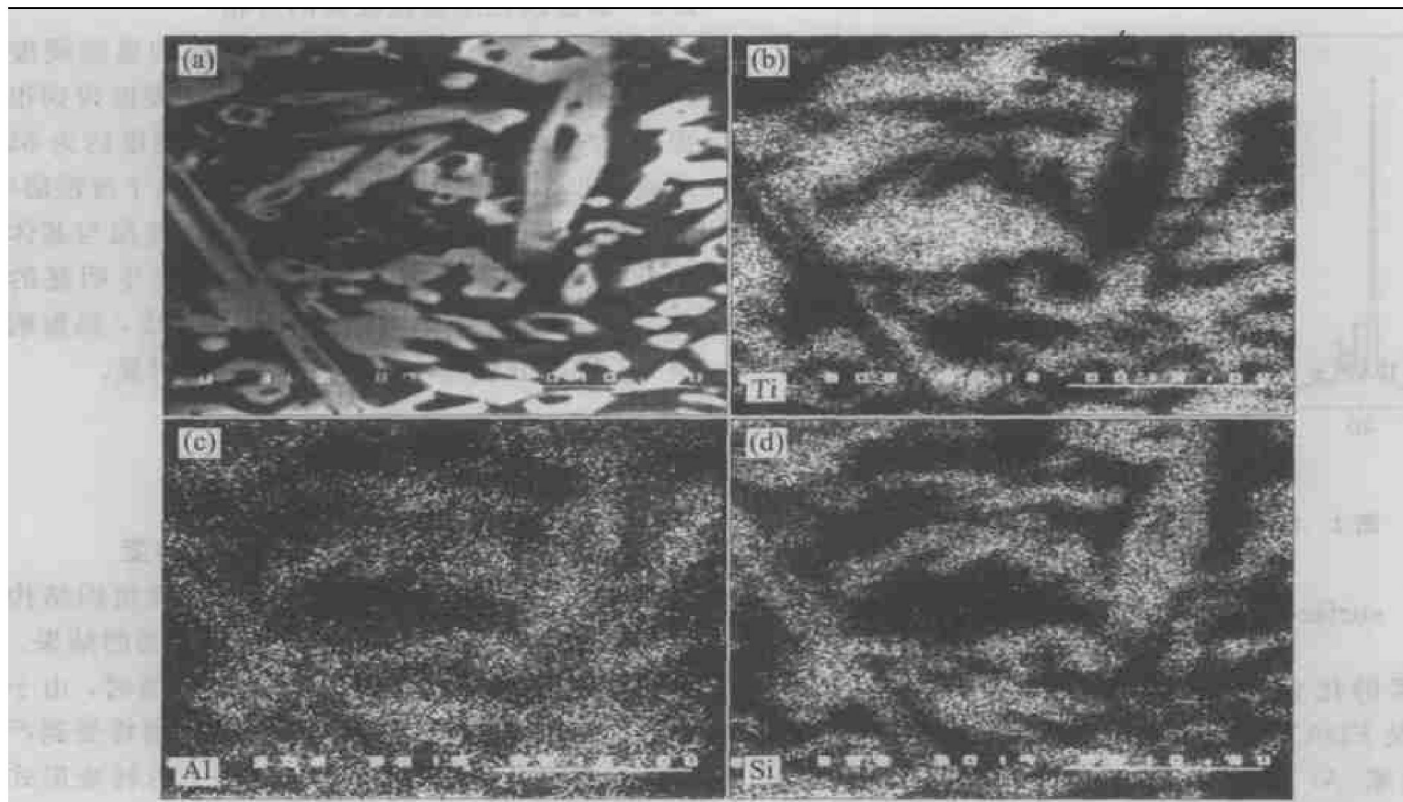


图 4 S 试样表面改性层背散射电子像及各元素面分布

Fig. 4 Backscattered electron image and EMPA face scanning data of precipitates in sample S
(a) —Backscattered electron image; (b) —Ti; (c) —Al; (d) —Si

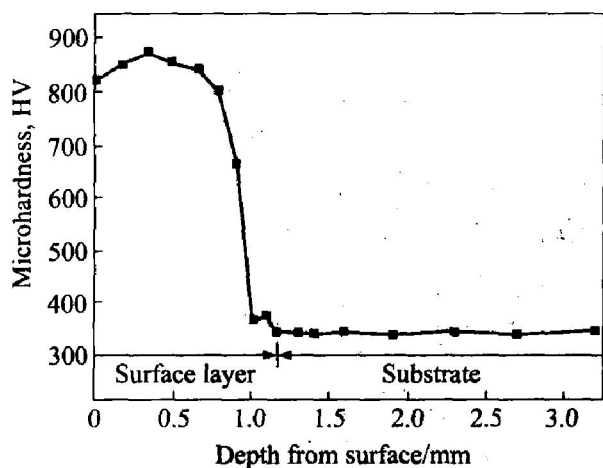


图 5 S 试样表面改性层显微硬度沿层深方向的分布

Fig. 5 Distribution of microhardness along depth from surface of sample S

随着溶解的过饱和度逐渐减少, 最终停止^[15, 16], 由于快速的冷却条件使得 γ 相的数量很少。而金属间化合物则以规则的形状存在于基体之上。最终形成了以 α_2 、 γ 为基体, 以硬质相 Ti_5Si_3 为增强相的复相合金表面改性层。由于电子束扫描对试样的加热和冷却相当迅速, 加之冷基体对改性层的自冷却作用的影响, 导致接近冷基体的改性层中下部的冷却速度要比改性层上表面要快。最终上表面由于冷

却速度相对较慢, 硬质增强相得以充分长大, 在改性层中形成了粗大的六棱柱状结构。下表面越接近熔合区冷却速度越大, 硬质增强相析出后来不及长大而被保留下来, 最终形成均匀分布的细小、密集的析出相均匀分布在基体上的显微组织。

3.2 表面改性层硬度提高因素分析

由 S 试样沿层深方向显微硬度测试结果可知, 改性层的硬度得到很大的提高, 约为基体的 2~3 倍。显微硬度的最大值出现在合金化层近表面的区域, 而且, 在该区域显微硬度值出现一定程度的波动。由改性层的显微组织可以看出, 在近表面区域, Ti_5Si_3 相的形态粗大, 分布较层内区域要稀疏, 同时定量金相分析的结果显示, 在该区域硬质增强相的体积分数 (55.79%) 要高于层内区域 (44.30%)。因此, 改性层上表面硬度最高, 最大值达到 895。另外由于粗大的硬质相分布的不均匀性, 导致硬度值在该区有一定的波动。改性层硬度大幅度提高的另外一个因素就是改性层基体组织经电子束改性处理后, 由原来的近片层粗大组织结构转变为单一 Ti_3Al 相或 Ti_3Al 相加少量 $TiAl$ 相的组织结构, 加之元素 Si 对基体的过饱和的固溶强化作用, 因此改性层硬度得以大幅度提高。

4 结论

1) 通过电子束表面合金化技术, 在 TiAl 合金表面制得了以金属间化合物 Ti_5Si_3 为增强相, 以 Ti_3Al 、 TiAl 为基体的复相合金表面改性层。涂层组织均匀、致密, 与基体为良好的冶金结合。

2) 经电子束表面改性后, 改性层显微硬度显著提高, 约为基体的 2~3 倍。 Ti_5Si_3 相的形态及分布是决定改性层硬度的关键因素。

REFERENCES

- [1] Yamaguchi M, Inui H, Ito K. High-temperature structural intermetallics[J]. *Acta Mater*, 2000, 48(1): 307 - 322.
- [2] Dimiduk D M. Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials[J]. *Mater Sci Eng A*, 1999, 263(2): 281 - 288.
- [3] Noda T, Okabe M, Isobe S. Hard surfacing of TiAl intermetallic compound by plasma carburization[J]. *Mater Sci Eng A*, 1996, 213(2): 157 - 161.
- [4] Wang Y, Qian Z, Li X Y, et al. Sliding wear properties of TiAl alloys with/without coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1997, 91(1): 37 - 42.
- [5] 刘秀波, 于利根, 王华明. $\gamma\text{-TiAl}$ 金属间化合物合金激光表面合金化改性[J]. *稀有金属材料与工程*, 2001, 30(3): 224 - 227.
LIU Xiurbo, YU Lirgen, WANG Huaming. Microstructure and properties of laser alloyed $\gamma\text{-NiCrAl/TiC/Cr}_7\text{C}_3$ composite coatings on $\gamma\text{-TiAl}$ intermetallic alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2001, 30(3): 224 - 227.
- [6] 刘常升, 陈岁元, 尚丽娟, 等. $\gamma\text{-TiAl}$ 合金激光表面气相氮化层的组织与性能[J]. *中国激光 A*, 2002, 29(3): 277 - 280.
LIU Chang-sheng, CHEN Su-yuan, SHANG Liruan, et al. Microstructure and property of laser gas nitriding on $\gamma\text{-TiAl}$ alloy[J]. *Chinese Journal of Lasers A*, 2002, 29(3): 277 - 280.
- [7] 刘秀波, 于利根, 王华明. TiAl 合金激光表面合金化涂层的组织与耐磨性[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 10(6): 785 - 789.
LIU Xiurbo, YU Lirgen, WANG Huaming. Microstructures and wear resistance of laser surface alloyed composite coatings on TiAl alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2002, 10(6): 785 - 789.
- [8] 何秀丽, 王华明. 工艺参数对 TiAl 合金激光表面合金化改性层组织与耐磨性的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2000, 10(6): 790 - 795.
HE Xiurli, WANG Huaming. Effects of processing parameters on microstructure and wear resistance of laser surface alloyed layer on TiAl alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2000, 10(6): 790 - 795.
- [9] Abe N, Morimoto J, Tomie M, et al. Formation of WC-Co layers by an electron beam cladding method and evaluation of the layer properties[J]. *Vacuum*, 2000, 59(1): 373 - 380.
- [10] Morimoto J, Abe N, Kuriyama F, et al. Formation of a $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ alloy layer by an electron beam cladding method and evaluation of the layer properties[J]. *Vacuum*, 2001, 62(2): 203 - 210.
- [11] Oh J C, Choo D K, Lee S. Microstructural modification and hardness improvement of titanium-base surface alloyed materials fabricated by high-energy electron beam irradiation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 127(1): 76 - 85.
- [12] Lee J, Euh K, Oh J C, et al. Microstructure and hardness improvement of TiC /stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2002, 323(1): 251 - 259.
- [13] Jun C O, Eunsub Y, Mikhail G, et al. Improvement of hardness and wear resistance in SiC/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron beam irradiation[J]. *Mater Sci Eng A*, 2003, 351(1): 98 - 108.
- [14] Wu G Q, Huang Z, Li Z F, et al. TEM observations of grain refinement of laser melted $\gamma\text{-TiAl}$ based alloy[J]. *Material Letters*, 2003, 57(24): 3810 - 3814.
- [15] Kim Y W. Ordered intermetallic alloys (part III): Gamma titanium aluminides[J]. *Journal of Metals*, 1994, 46(7): 30 - 35.
- [16] Hao S M, Wu W T. Mechanism and kinetics of phase transformation in two-phase TiAl based alloys[J]. *Journal of Materials Science and Technology*, 1994, 10(3): 170 - 174.

(编辑 陈爱华)