

[文章编号] 1004- 0609(2001) 06- 1026- 05

钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层^①

张 松^{1, 2}, 张春华¹, 康煜平¹, 吴维叟², 王茂才², 文効忠³

(1. 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110023;

2. 中国科学院金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016; 3. 香港理工大学, 香港, 九龙)

[摘 要] 利用 Cr_3C_2 和 TiC 生成自由能和稳定性的差异, 通过激光熔化法在 Ti6Al4V 表面制备 TiC 颗粒增强钛基复合材料涂层。结果表明: 选择合适的激光处理工艺, 可使 Cr_3C_2 和 Ti 合金粉末通过原位结晶置换反应生成 TiC/Ti 复合材料熔覆层; 亚微米级的 TiC 颗粒均匀地分布于复合材料的基体中, 复合材料的基体组织随合金粉末的成分不同而改变。

[关键词] 钛合金; 激光熔覆; 复合材料涂层; 原位自生

[中图分类号] TB 333

[文献标识码] A

钛基复合材料具有高比强、高比模量, 其耐磨性、耐高温和抗蠕变性能优异, 在航空、航天、汽车制造等工业领域有着广泛的应用前景。颗粒增强钛基复合材料 (PTMCs) 是近年世界材料研究领域的热点, 已成为航空发动机中高温转子部件的候选材料^[1~ 3]。PTMCs 的制造方法根据增强体的加入和生成方式可分为外加法和反应生成法两种。前者是在熔炼过程中直接加入微量的第二相硬质点, 如 TiB_2 , TiC 等颗粒。后者又称为原位 (in situ) 生成法, 通过某种方式加入能生成第二相颗粒的元素, 使这些微合金化添加剂能在熔炼过程中生成细小稳定的颗粒增强相。由于新生成的增强相晶体完整性好, 表面无污染, 与基体结合良好, 有助于获得性能优良的复合材料, 因而该方法日益受到重视, 已发展成为制造 PTMCs 的新方法^[4, 5]。

近 20 年来, 高能束激光已用于在传统的金属材料表面熔覆陶瓷-金属基复合材料涂层, 以提高其耐磨性^[6, 7]。陶瓷材料具有一般金属材料难以比拟的耐磨性和耐蚀性, 因此可以针对零件的不同服役条件和失效特点, 选择不同的合金粉末和与之匹配的陶瓷颗粒相, 用激光束在金属基体表面熔覆一层复合材料保护涂层, 将金属材料良好的性能与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀及耐热性能有机结合起来, 提高零件的使用寿命。由于钛基体化学活性较高, 高温下钛和陶瓷相极易发生剧烈的反应, 界面反应相将导致材料的某些性能下降, 故制备钛基复合材料涂层的加工工艺显得特别重要。作者采用

Nd: YAG 固体脉冲激光器, 选用 Cr_3C_2 陶瓷粉末及钛粉, 在 Ti6Al4V 合金表面进行激光熔覆处理, 通过原位自生法制备出 TiC/Ti 复合材料表面改性层, 为提高钛合金表面性能提供一条有效的途径。

1 实验

1.1 实验材料及激光熔覆处理

基体材料为经过 1 040 °C, 4 h 退火的 Ti6Al4V ($\alpha + \beta$) 型双相钛合金, 其化学成分见表 1, 平衡 β 相转变温度为 (1 000 $\pm$ 20) °C。

表 1 Ti6Al4V 合金的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of alloy

Ti6Al4V (mass fraction, %)

Al	V	Fe	Si	C	O	N	Ti
6.01	3.84	0.30	0.15	0.10	0.15	0.15	Bal.

采用 20 μm 的 Cr_3C_2 陶瓷粉末, 将 Cr_3C_2 与 Ti 粉按不同的比例在氩气保护下球磨混合后, 配制成实验用粉, 实验样品编号及成分见表 2。

样品表面粗糙度 $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ 。将合金粉末置于 Ti6Al4V 样品表面, 预置合金粉末厚度 0.7 mm, 将样品放入一可控气氛加工室中, 抽真空后充入氩气, 以保证在激光处理过程中表层合金及粉末不被氧化。采用 Nd: YAG 固体脉冲激光器进行激光熔覆处理, 优化工艺条件为: 单脉冲能量 50 J, 脉宽

① [收稿日期] 2000- 12- 21; [修订日期] 2001- 06- 01

[作者简介] 张 松(1963-), 女, 副教授, 博士。

表 2 样品编号及对应的化学成分(质量分数, %)

Table 2 Nominations of samples and relevant chemical compositions of powder mixtures(mass fraction, %)

Sample	Powder chemical composition
A	95Ti+ 5Cr ₃ C ₂
B	90Ti+ 10Cr ₃ C ₂
C	80Ti+ 20Cr ₃ C ₂

5 ms, 频率 4 Hz, 光斑直径 2 mm, 扫描速率 1. 1 mm/s。

1. 2 检测方法

将激光熔覆处理后的样品, 沿截面制成金相样品, 采用 0. 5 mL HF+ 99. 5 mL H₂O 酸性腐蚀剂腐蚀样品。利用扫描电子显微镜(SEM/EDAX) 进行组织及成分检测。利用 X 射线衍射仪进行熔覆层相结构测定, X 射线衍射条件为: CuK_α 衍射, 衍射束石墨单色器单色化, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA。

2 结果及讨论

2. 1 激光辐照条件下陶瓷-金属粉末反应的热力学分析

在对激光熔覆复合材料涂层进行成分设计时, 既要考虑复合材料的使用性能, 还应兼顾陶瓷颗粒相与复合材料基体间的物性匹配, 颗粒与液态金属熔液之间的浸润及化学反应等因素^[8, 9]。目前, TiB, TiB₂ 大都用来作高温钛基复合材料的颗粒增强剂, 而 TiC 多用来作耐磨钛基复合材料的颗粒增强剂。表 3 为 TiC 增强相的性能。

Cr 是 Ti 及其合金中强 β 相形成元素, 在一定温度下, Cr 的溶入可显著增大显微组织中 β 相比例, 从而有利于表层复合材料塑性的提高。在 高能激光束的辐照下, 陶瓷颗粒 Cr₃C₂ 与 Ti 金属界面的作用大致可以分为 3 个阶段: 第一阶段, 材料表面相互接触形成物理结合; 第二阶段, 当金属熔液与

Cr₃C₂ 固相接触时, 其材料表面活化, 建立起新的化学平衡, 固相元素通过扩散进入金属熔液, 与金属液中的元素发生反应形成化合物, 成为熔覆层中的强化相; 第三阶段, 材料相互作用的体积扩散。在第一阶段中, 表征陶瓷相与金属间润湿能力的润湿角, 随激光辐照过程中合金粉末熔化性质的变化而改变, 而熔覆层的组织能否按设计的要求而产生, 主要由第二阶段决定, 即材料在相互接触的过程中伴随着电荷的迁移和原子的转移, 将发生界面化学反应, 生成与原陶瓷相完全不同的新相。新相的生成, 不仅取决于合金粉末本身的性能, 而且还取决于激光熔覆的工艺参数等条件, 如温度、时间等。在激光辐照熔融过程中, Cr₃C₂ 和 Ti 之间可能发生如下化学反应:



由化学反应热力学可知, 在某一温度 *T* 情况下, 参加反应的各物质自由能

$G_{i, T} = H_{i, T} - TS_{i, T}$ (2)

根据式(1)中参加反应的各种物质的热力学数据^[11], 对其反应的生成自由能

$\Delta G = 2G_{TiC} + 3G_{Cr} - 2G_{Ti} - G_{Cr_3C_2}$ (3)

计算表明, 式(1)置换反应在高温下(1 600 K)的自由能变化 $\Delta G = - 61. 43 \text{ kJ}$ 。因此, 合金粉末经激光辐照生成 TiC 颗粒并分离出 Cr 原子为一自发反应过程。

2. 2 激光熔覆层截面的显微组织及晶体学结构

图 1 所示为激光熔覆层截面的低倍形貌及其截面 EDAX 分析元素分布情况。可以看出, 控制激光处理工艺参数, 可获得与基材 Ti6Al4V 结合良好, 表面涂层元素稀释率低的合金熔覆层。图 2(a), (b), (c) 所示为 3 种成分样品熔覆层表层的显微组织形貌, 可见增强相 TiC 弥散均匀地分布于复合材料熔覆层中。图 2(d) 所示为 B 样品激光熔覆层与 Ti6Al4V 基材的界面组织。可见, 表面复合材料熔覆层与基材具有良好的组织匹配性, 界面附近 TiC 颗粒分布呈梯度变化, 从而有利于熔覆层与基材的结合。

表 3 TiC 颗粒增强相的性能^[10]

Table 3 Some properties of TiC particle reinforcement^[10]

Density (g·cm ⁻³)	Microhardness /Hv	Melting point/℃	Elastic modulus /GPa	Thermal expansion coefficient/ K ⁻¹	Thermal conductivity coefficient/(J·cm ⁻¹ ·s ⁻¹ ·℃ ⁻¹)
4. 72	3 200	3 160	420~ 439	7. 4× 10 ⁻⁶	0. 17

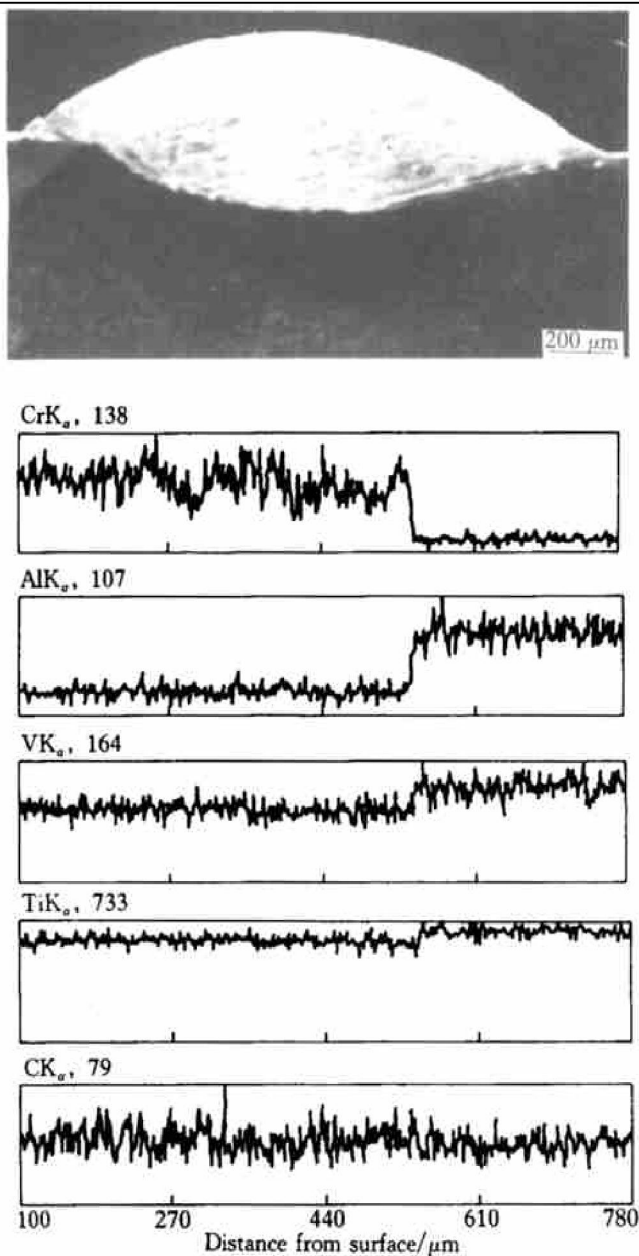


图 1 激光熔覆层截面的低倍组织形貌及截面 EDAX 分析元素分布情况

Fig. 1 Cross-sectional SEM morphology of laser melted zone and elemental line scan of cross section of laser melted zone

图 3 为 3 种成分样品的 X 射线衍射分析图谱。可见, TiC/Ti 表层复合材料的基体组织随合金粉末中 Cr_3C_2 含量的变化而改变。结果表明, 当预置合金粉末成分中 Cr_3C_2 含量增至一定值时, 复合材料熔覆层的基体由单相 $\beta\text{-Ti}$ 组成。EDAX 分析结果表明, B 样品表层基体 $\beta\text{-Ti}$ 中 Cr 的固溶度仅为 6.42% (质量分数)。由 Ti-Cr 二元相图^[12]可知, 含 6.42% Cr 的 $\beta\text{-Ti}$ 只有在 765 °C 以上才能稳定存在, 显然, 复合材料的基体组织 $\beta\text{-Ti}(\text{Cr})$ 是在激光快速熔凝过程中形成的亚稳相。

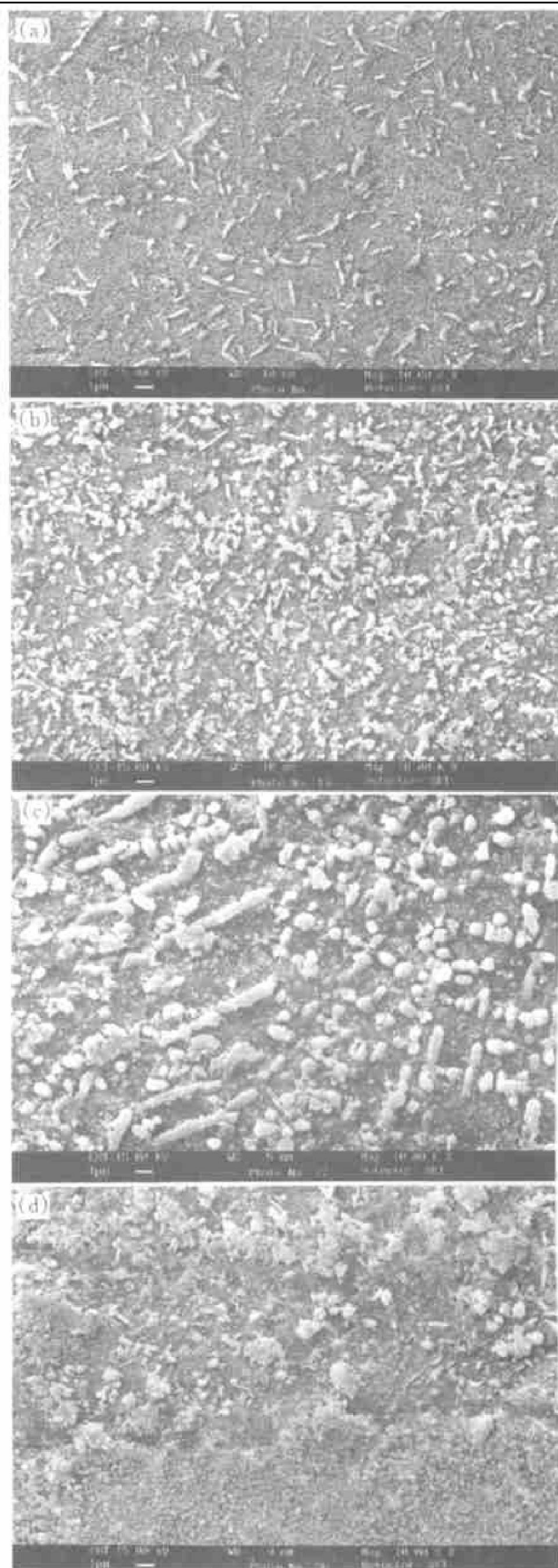


图 2 激光熔覆 TiC/Ti 复合涂层的显微组织形貌

Fig. 2 SEM microstructures of different coating samples and areas of TiC/Ti composite coating
(a) —Top zone of sample A; (b) —Top zone of sample B;
(c) —Top zone of sample C;
(d) —Interface zone of sample B/Ti6Al4V substrate

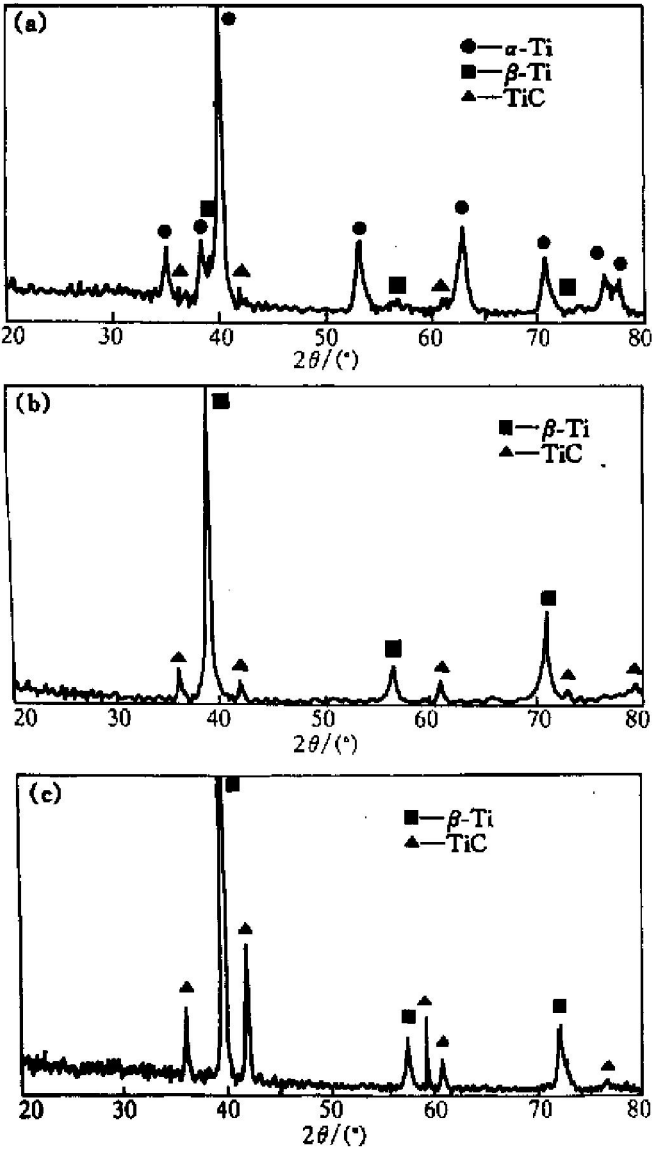
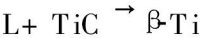


图 3 激光熔覆 TiC/Ti 复合涂层的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 XRD patterns of TiC/Ti composite coatings
formed from powder mixtures
(a) —95Ti+5Cr₃C₂; (b) —90Ti+10Cr₃C₂;
(c) —80Ti+20Cr₃C₂

2.3 激光辐照原位自生 TiC 的反应机理

激光辐照时熔池内可能在某一瞬间达到很高的温度。由于陶瓷粉末具有较高的激光吸收率和较低的导热系数, 因此在激光辐照过程中, Cr₃C₂ 陶瓷粉末颗粒边缘会发生部分溶解, 甚至完全熔化。这样在熔池的某一区域形成了富碳的浓度区, 为 TiC 的形成提供了一定的碳浓度, 从而形成了 TiC 初生晶核。图 4 为初生 TiC 的形貌。可以看出, 初生 TiC 在富碳浓度区产生后, 以螺旋生长台阶方式长大(如箭头所示), 但由于激光熔覆快速熔凝的工艺特点所决定, 初生的 TiC 难以聚集长大。在随后的冷却过程中, 初生的 TiC 将与熔体发生包晶反应:



或冷却熔体直接发生共晶反应:
$$L \rightarrow TiC + \beta-Ti$$

共晶 TiC 则以亚微米级颗粒弥散分布于 β-Ti 中, 如图 5 所示。



图 4 TiC/Ti 激光熔覆层中初生 TiC 形貌
Fig. 4 Morphology of primary TiC particle in
TiC/Ti composite coating

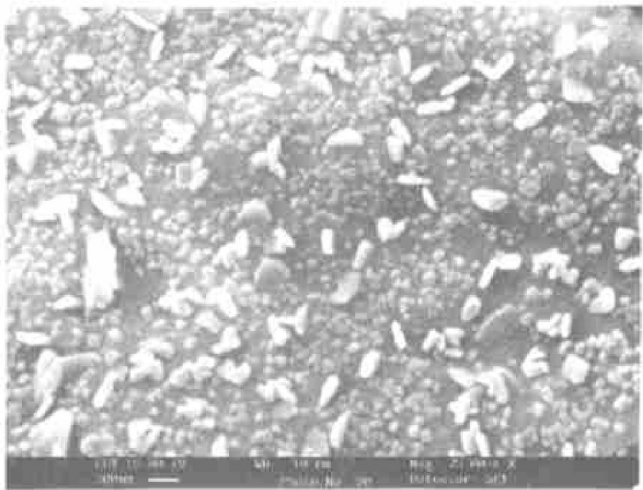


图 5 TiC/Ti 激光熔覆层中共晶 TiC 形貌
Fig. 5 Morphology of TiC particle in eutectic
mixture in TiC/Ti composite coating

3 结论

- 1) 热力学计算表明, Cr₃C₂ 和 Ti 合金粉未经激光熔化处理, 生成 TiC 颗粒增强钛基复合材料是可行的, 该反应为一自发过程。
- 2) 选择合适的激光处理工艺参数, 利用 Cr₃C₂ 和 Ti 合金粉末可制备出 TiC/Ti 颗粒增强表面复合涂层。从熔液中原位生成的微米及亚微米级的 TiC 颗粒弥散均匀分布, 为获得均质的复合层提供了可靠的保证。
- 3) 控制合金粉末成分, 可改变表层复合材料

的基体组织结构, 这样发挥复合层优异性能的基体组织 β -Ti 可在激光熔融、凝固、结晶置换反应的同时生成。

致谢

本课题为中国科学院院长特别基金资助项目, 部分实验在香港理工大学完成, 在此一并表示谢意!

[REFERENCES]

- [1] Suresh S, Mortensen A, Needleman A. Fundamentals of Metal-Matrix Composites [M]. Butterworth-Heinemann Press, 1993. 300.
- [2] ZHANG Song, WU Wei-tao, WANG Mao-cai, et al. Laser induced TiC particle reinforced composite layer on Ti6Al4V and their microstructural characteristics [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2000, 10(1): 6- 9.
- [3] Eylon D, Fujishiro S, Postans P J, et al. High-temperature titanium alloys—A review [J]. Journal Metals, 1984, 36(11): 55- 60.
- [4] Abboud J H, West D R F. In situ production of Ti-TiC composites by laser melting [J]. Journal Materials Science Letters, 1992, 11: 1675- 1677.
- [5] Olevisky F, Mogilevsky P, Gutmanas E Y, et al. Synthesis of in situ TiB₂/TiN ceramic matrix composites from dense BN-Ti-Ni powder blends [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1996, A27(8): 2071 - 2079.
- [6] ZHANG Song, KANG Yu-ping, ZHU Jing-pu, et al. Laser rapid melting structure and property for Nb-based tungsten carbide alloy [J]. Chinese Journal of Laser, 1996, B5(4): 379- 384.
- [7] WU Xiao-lei. In situ formation by laser cladding of a TiC composite coating with a gradient distribution [J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 115(2): 111 - 115.
- [8] Molian P A, Hualun L. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance [J]. Wear, 1989, 130: 337- 341.
- [9] ZHANG Song(张松), ZHU Jing-pu(朱荆璞), TAN Chao-xin(谭朝鑫), et al. 激光熔覆 Ni 基 WC 合金 [J]. Materials Science Progress(材料科学进展), 1990, 4(2): 168- 173.
- [10] SHI Chang-xu(师昌绪). Lexicon of the Materials(材料大辞典) [M]. Beijing: Chemical Industry Society, 1994. 921.
- [11] LIANG Ying-jiao(梁英教), CHE Yin-chang(车荫昌). Handbook of Thermodynamics of Inorganic Substance(无机化合物热力学数据手册) [M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1994. 120, 124, 372, 381.
- [12] ASM. Handbook Alloy Phase Diagrams Vol. 3 [M]. The Materials Information Society, 1992. 161.

Mechanism of in-situ formation of TiC particle reinforced Ti-based composite coating induced by laser melting

ZHANG Song^{1, 2}, ZHANG Chun-hua¹, KANG Yu-ping¹, WU Wei-tao², WANG Mao-cai², H. C. Man³

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023, P. R. China;

2. State Key Lab for Corrosion and Protection, Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China;

3. The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, Kowlong)

[Abstract] A new Ti-based composite coating reinforced with fine and dispersive TiC particles was prepared on Ti-alloy of Ti6Al4V by laser induced reaction of Cr₃C₂ and Ti with respecting the large difference of the thermal stability between Cr₃C₂ and TiC. The results show that laser induced melting is helpful for the formation of this kind of composite coating provided a suitable sets of processing parameters and the ratio of Cr₃C₂ to Ti are selected. The in-situ replacing reaction of Cr₃C₂ with Ti does surely produce a TiC/Ti composite layer containing fairly uniformly distributed fine TiC particles of sub-micrometers and with good bonding to the substrate. The microstructure of the coating can easy be controlled by varying the chemical composition of the powder mixtures pre-placed and also the processing parameters.

[Key words] titanium alloy; laser cladding; composite coatings; in-situ synthesis

(编辑 袁赛前)