

[文章编号] 1004-0609(2000)06-0785-05

TiAl 合金激光表面合金化涂层的组织与耐磨性^①

刘秀波, 于利根, 王华明

(北京航空航天大学 激光材料加工与表面工程实验室, 北京 100083)

[摘要] 以 NiCr-WC 混合粉末为原料, 对 TiAl 合金进行激光表面合金化处理, 制得了以 γ -NiCrAlTi 镍基固溶体为基体, 以 TiC、W₂C 及 M₂₃C₆ 为增强相的耐磨复合材料表面改性层。分析了改性层的组织, 并测试了其在滑动摩擦试验条件下的耐磨性。实验结果表明, 激光表面合金化涂层具有较高的硬度及较好的耐磨性。

[关键词] TiAl 合金; 激光表面合金化; 显微组织; 耐磨性

[中图分类号] TG 146

[文献标识码] A

γ -TiAl 金属间化合物具有密度低、比强度和比刚度、抗高温蠕变和抗高温疲劳性能好等突出优点, 被看作是未来航空航天等领域最有前途的新型高温结构材料之一。近年来国内外材料工作者在通过合金成分设计提高 TiAl 合金室温脆性方面, 以及利用表面改性技术提高高温抗氧化性能方面, 都已取得了可喜的进展^[1, 2]。关于 TiAl 合金耐磨性的研究, 文献[3]作者利用多弧离子注入法(Multi-arc ion implantation)在 Ti-50Al-2Mn-1.5Nb 表面上沉积数微米厚、硬度为 Hv 1 200~1 500 的 TiN 薄膜; 文献[4]作者对全片层组织铸造合金 Ti-33.5Al-1Nb-0.5Cr-0.5Si 进行等离子体渗碳(Plasma carburization)处理制得了厚度为 3 μ m 的 Ti₂AlC 硬质薄膜, 但这些微米级的薄膜显然难以满足 γ -TiAl 合金作为高温运动副零部件使用的要求。利用激光表面合金化技术, 可在 TiAl 合金表面制得厚度达 1 mm 以上、分别以 TiN 及 TiC 为增强相的复合材料表面改性层, 有效地提高了 TiAl 合金的耐磨性^[5~8]。为进一步提高 TiAl 合金表面改性层的耐磨性及耐热性, 本文作者以 NiCr-WC 混合粉末为原料, 对 TiAl 合金进行激光表面合金化处理, 分析了改性层的组织, 并测试了其在滑动摩擦试验条件下的耐磨性。

1 实验方法

材料选用具有全片层组织的铸造 TiAl 合金 Ti-48Al-2Cr-2Nb(摩尔分数, %), 试样尺寸为 8 mm × 10 mm × 40 mm, 将 3 种 NiCr 和 WC 混合粉末

(NiCr 与 WC 体积百分比分别为 20:80, 50:50 和 80:20) 预涂于试样表面, 粉末粒度为 40~140 μ m, 预涂层厚度为 1.5~2.0 mm。

激光处理采用 5 kW CO₂ 横流激光器, 激光输出功率 3.0 kW, 光斑直径 5.0 mm, 光束扫描速度 3.3 mm/s, 采用多道扫描搭接, 搭接宽度为 1.5 mm。

沿激光扫描的垂直方向切取试样, 在 Rigaku Rotaflex D/max rB 型 X 射线衍射仪上进行 XRD 分析, 利用 SEM(型号为 JEOLJSM-5800 和 S-530, 装有 Oxford Link ISIS EDS 系统)分析合金化改性层的组织和相成分, 显微硬度测试采用 Π M Φ 3 型显微硬度计, 载荷为 200 g, 加载时间为 10 s。

干滑动摩擦试验在 MM-200 环块式摩擦试验机上进行, 试样尺寸为 8 mm × 10 mm × 10 mm, 对磨环为淬火—低温回火的 45# 钢, 硬度 HRC(53 ± 3)。试验条件为法向载荷 98 N, 试环旋转速度为 400 r/min, 滑动行程为 2.21 × 10³ m。采用称重法, 用感量为 10⁻⁴ g 的分析天平称取试样磨损量(所有结果均为 3 个试样的平均值), 用相对耐磨性作为评定试样耐磨性高低的标准, 相对耐磨性为原始试样磨损量和合金化层磨损量的比值。

2 实验结果与分析

图 1 为激光表面合金化改性层 X 射线衍射分析结果。可见, 通过激光表面合金化处理, 在 Ti-48Al-2Cr-2Nb 基材表面制得了以抗腐蚀及抗氧化

① [基金项目] 美国联合技术公司(United Technologies Corporation)1999 年资助项目和国家自然科学基金资助项目(59671050)
[收稿日期] 2000-01-04; [修订日期] 2000-04-18 [作者简介] 刘秀波(1970-), 男, 博士研究生。

性能良好的 γ -NiCrAlTi 镍基固溶体为基体，以 TiC, γ -W₂C 及 M₂₃C₆ 等碳化物为主要耐磨增强相的复合材料表面改性层。

图 2 为预涂 NiCr-50% WC 和 NiCr-20% WC(体积分数)混后粉末后进行激光表面合金化处理获得改性层的宏观组织。可见，预涂 NiCr-50% WC 获得的改性层表面较粗糙，改性层中存在气孔，这主要是由于激光合金化熔池表面处于过热状态，WC 在激光熔池中发生高温氧化烧损，同时卷吸的环境气体有部分溶解在激光熔池中，加之后续冷凝速率极快，溶解气体来不及完全释放，以致在熔池中形成气孔^[9]；预涂 NiCr-20% WC 获得的改性层表面相对平整光滑，宏观质量较好，内部组织致密；而预涂 NiCr-80% WC 试样，由于激光功率较低、光束扫描速度较高，合金粉末尚未充分熔化与基体混合，因而未能形成完整的改性层。

图 3 是预涂 NiCr-20% WC 激光表面合金化改

性层的显微组织照片。可见，合金层中整体组织致密，主要由连续相基体、灰黑色树枝状组织、白色不规则块状组织及沿基体晶界析出的网状组织组成。进一步对这些物相进行 EDS 成分分析，表明灰黑色树枝状组织为富 Ti 的碳化物，而白色不规则块状组织则含有较高的 W 和 C，网状组织富含 Ni, Cr, Ti 和 C。结合 XRD 分析结果，可以判断该合金化层主要由基体 γ -NiCrAlTi 以及 TiC, W 的碳化物, Cr 的碳化物或 Cr, Ti 的复合碳化物组成。由 W-C 二元系相图^[10]可知，该体系存在 3 个共晶反应，包括 3 个中间相：W₂C, WC 和 α -WC_{1-x}，其中 W₂C 在高温下存在着多晶型转变，在 2 100~2 400 °C 范围内存在 β -W₂C \rightarrow α -W₂C 转变；Cottrell^[11]对结合能的计算表明，在富 C 环境下，WC 相对稳定，而在富 W 环境或贫 C 环境下，W₂C 相对稳定；由此可见，贫 C 的激光熔体中更易形成 W₂C 型碳化物。由于 TiC 相形成自由能(- 180 kJ/mol)

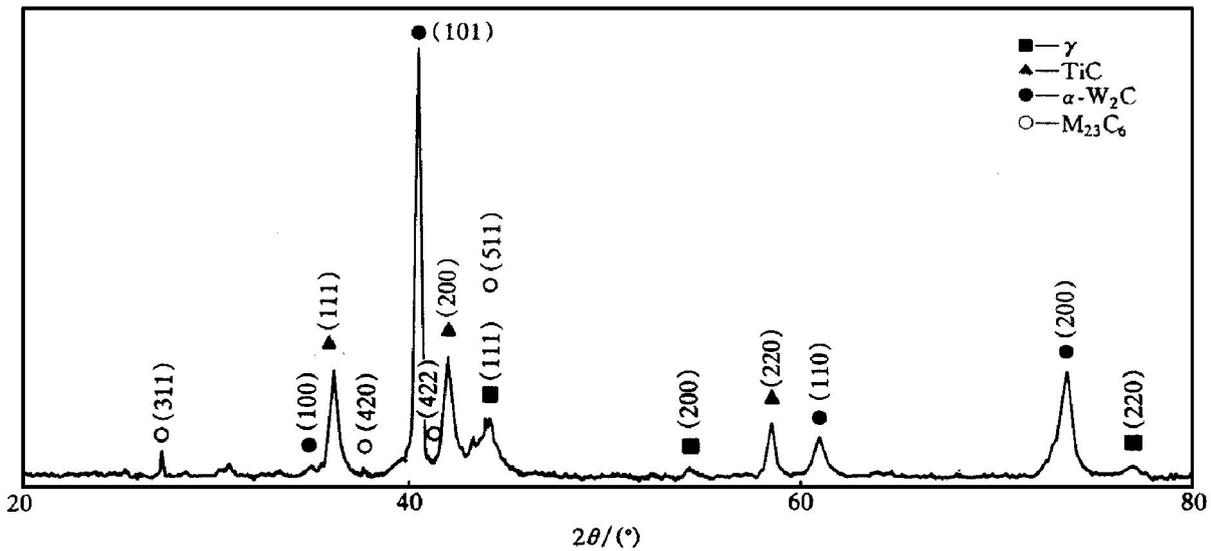


图 1 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金预涂 NiCr-50% WC 激光表面合金化改性层 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of laser surface alloyed composite coating on Ti-48Al-2Cr-2Nb with NiCr-50% WC powder pre-coating

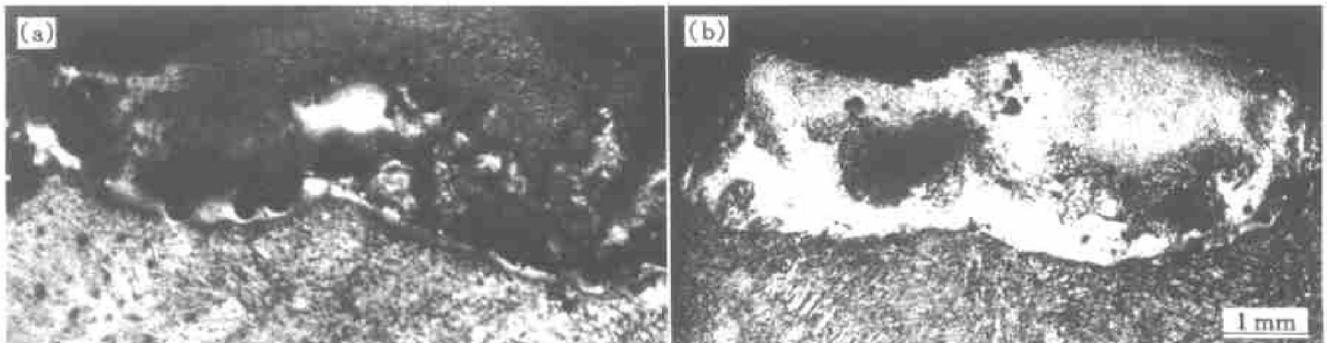


图 2 预涂 NiCr-50% WC (a) 及 NiCr-20% WC (b) 激光表面合金化改性层宏观组织

Fig. 2 Macrostructures of laser surface alloyed composite coatings on Ti-48Al-2Cr-2Nb with NiCr-50% WC (a) and NiCr-20% WC (b) powder pre-coatings

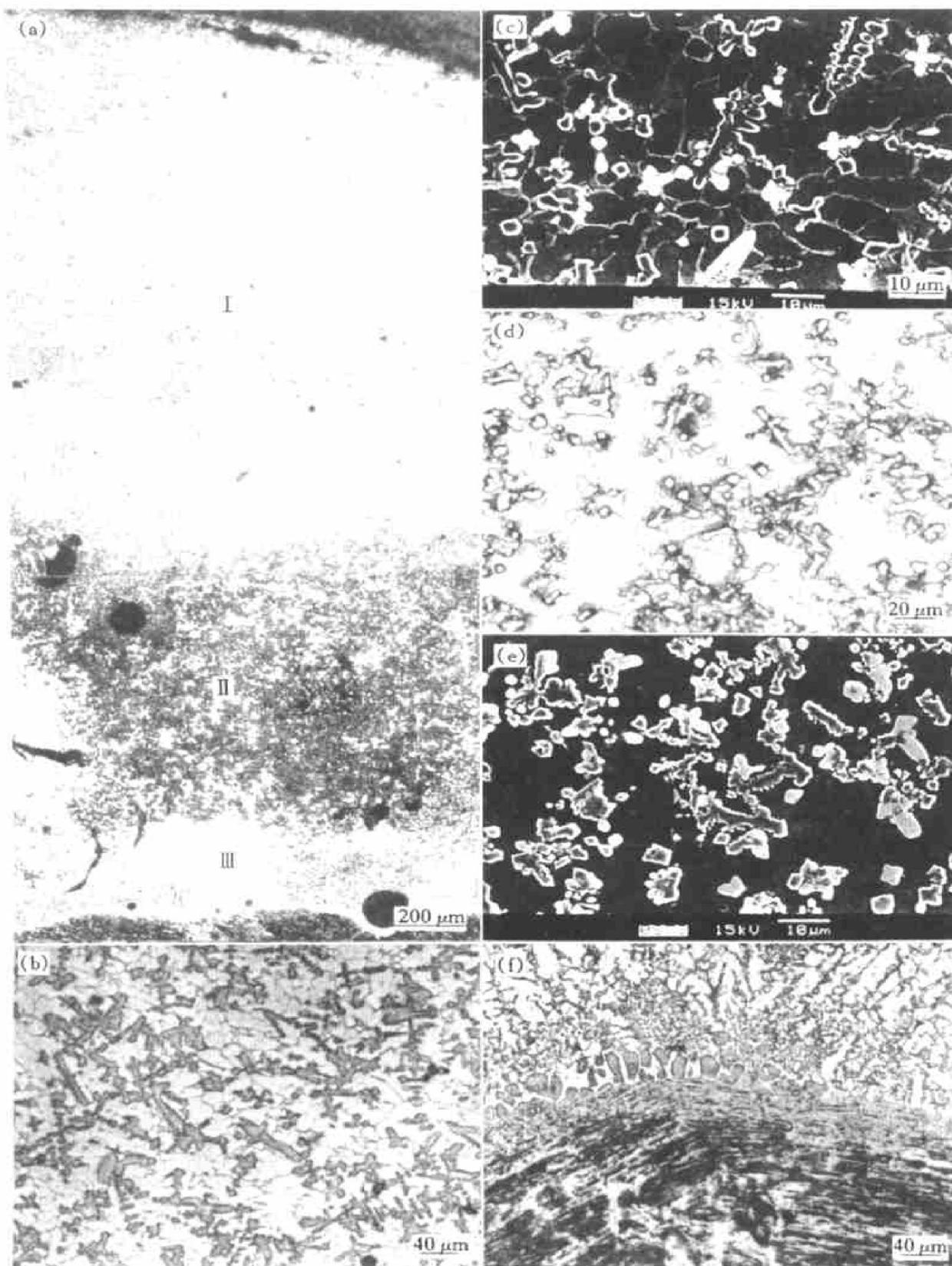


图 3 预涂 NiCr-20% WC 激光表面合金化改性层的显微组织

Fig. 3 Microstructures of laser surface alloyed composite coating on Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy with NiCr-20% WC powder pre-coating

(a) —Whole alloyed layer; (b) and (c) —Zone I; (d) and (e) —Zone II; (f) —Zone III

比WC(- 24.5 kJ/mol)的低, 所以激光熔体中首先会形成熔点较高而形成自由能较低的 TiC 而造成

贫 C 环境, 据此判断, 后析出的 W 的碳化物应为 α -W₂C 型。元素 Cr 为强碳化物形成元素(Cr₇C₃ 及

Cr₂₃C₆ 相形成自由能分别为 - 26. 0 kJ/mol 和 - 18. 4 kJ/mol), 在激光合金化的快速熔化和快速凝固过程中, 除一部分固溶于 γ 基体中, 另外还与熔池中未完全耗尽的 C 形成 M₂₃C₆ 型碳化物, 在晶界呈网状分布^[12]。结合 XRD 和 EDS 的分析结果, 可推断在 γ 固溶体基体晶界处呈网状分布的应为 (Cr, Ti)₂₃C₆ 型碳化物。

图 4 为激光表面合金化改性层与 TiAl 合金基体结合区的显微组织照片, 可见界面为完全的冶金结合, 保证了在磨损过程中改性层与基体之间的结合强度。

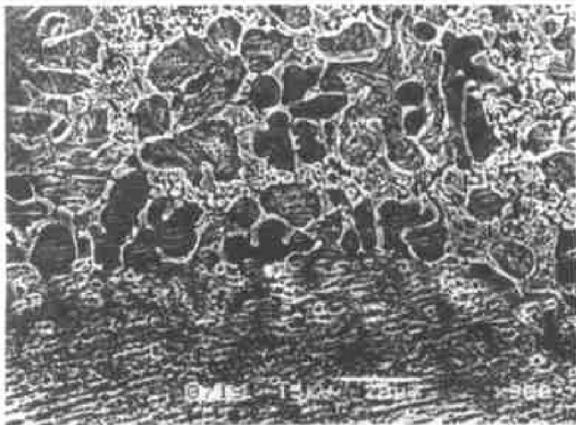


图 4 预涂 NiCr-20% WC 激光表面合金化层与基体结合区显微组织的 SEM 照片

Fig. 4 SEM image for bonding zone of laser surface alloyed composite coating with NiCr-20% WC powder pre-coating

图 5 为预涂 NiCr-50% WC 和 NiCr-20% WC 激光表面合金化改性层 I 区显微组织比较照片。可见, 改性层显微组织基本相似, 主要都是由 γ -NiCrAlTi 镍基固溶体基体、增强相 TiC, α -W₂C 及 M₂₃C₆ 组成, 但从图 4 可观察到预涂 NiCr-20% WC 激光表面合金化改性层中的白色不规则块状组织 (α -W₂C) 及灰黑色颗粒状和树枝状组织 (TiC) 的体积分数明显小于预涂 NiCr-50% WC 合金的, 这说明改性层中各相的体积分数在很大程度上取决于预涂合金的成分。

图 6 为激光表面合金化改性层的显微硬度曲线。可见, 由于晶粒十分细小, 且存在大量的碳化物, 整个激光表面合金化改性层的硬度高且较均匀。其中预涂 NiCr-50% WC 激光表面合金化改性层具有较高的硬度, 平均值达到 Hv900; 而预涂 NiCr-20% WC 激光表面合金化改性层的平均硬度约为 Hv600, 这是由于预涂 NiCr-50% WC 激光表

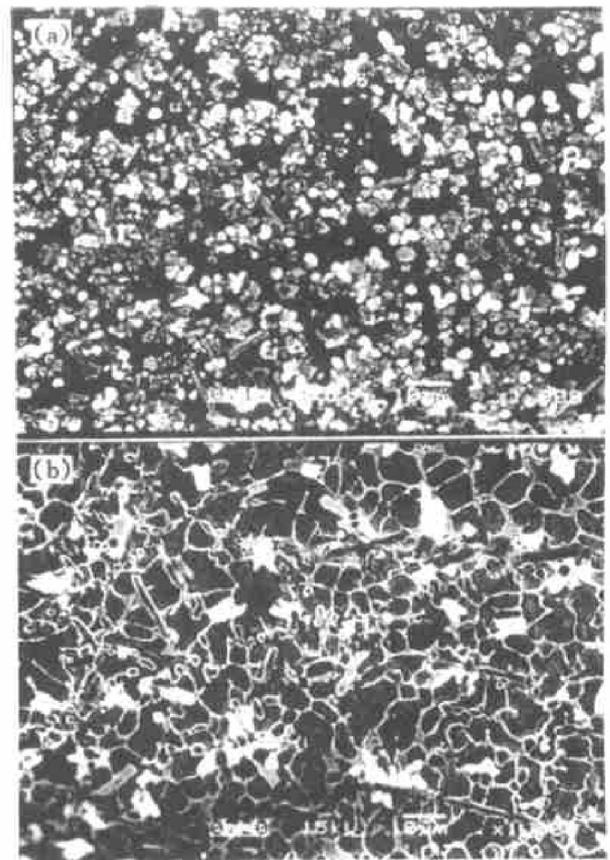


图 5 预涂 NiCr-50% WC (a) 和 NiCr-20% WC (b) 激光表面合金化改性层 I 区组织比较

Fig. 5 Microstructures of zone I of laser surface alloyed composite coatings with NiCr-50% WC (a) and NiCr-20% WC (b) powder pre-coatings

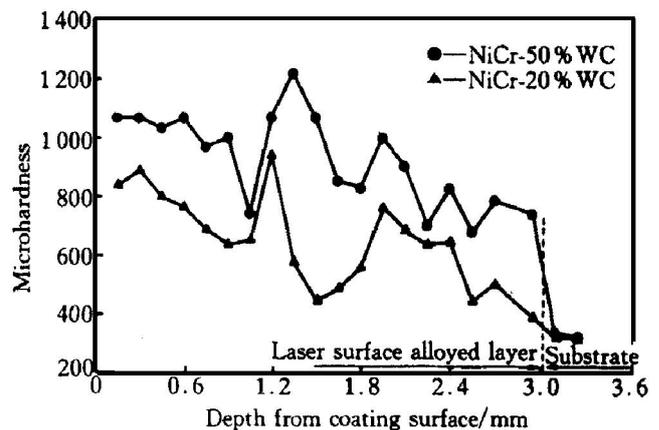


图 6 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金预涂不同成分 NiCr-WC 合金激光表面合金化改性层的显微硬度曲线

Fig. 6 Hardness profiles of laser surface alloyed composite coatings on Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy

面合金化改性层中增强相 TiC, α -W₂C 及 M₂₃C₆ 体积分数较高。

从激光表面合金化改性层的耐磨性试验结果, 可以看出预涂 NiCr-50% WC 获得的改性层的相对耐磨性为 1.84, 而预涂 NiCr-20% WC 获得的改性层的相对耐磨性为 5.7。干滑动摩擦条件下, 其主导磨损机制为粘着和局部开裂引起的剥落, 随着

WC 颗粒含量的增加, 改性层的粘着磨损抗力增强, 这就是预涂 NiCr-20% WC 获得的改性层耐磨性提高的原因; 但当添加量超过某一临界值时, 造成改性层脆性增大, 另外, 激光表面合金化改性层中的气孔使合金化层的组织致密度降低, 结合界面上的气孔则削弱合金化层与基体的结合强度, 这些都造成合金化层易于剥落, 所以预涂 NiCr-50% WC 获得的改性层的耐磨性反而较 NiCr-20% WC 的差。同时还发现, 激光表面合金化试样摩擦力矩的波动比原始未经合金化处理试样的大, 可能是由于合金化改性层中 TiC, α -W₂C 和 M₂₃C₆ 相非常耐磨而成为微凸体, 使 45[#] 钢对磨试环磨损增多, 在磨屑脱落的瞬间, 摩擦力矩骤降而后又回升, 如此反复, 表现为摩擦力矩波动较大。摩擦试验结果表明, 预涂 NiCr-20% WC 合金的合金化改性层具有更好的干滑动磨损耐磨性。

3 结论

1) 以 NiCr-WC 混合粉末为原料, 对 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金进行激光表面合金化处理, 制得了以 γ -NiCrAlTi 镍基固溶体为基体, 以 TiC, α -W₂C 及 M₂₃C₆ 为增强相的耐磨复合材料表面改性层。

2) 激光表面合金化复合材料表面改性层具有较高的硬度和较好的耐磨性。

[REFERENCES]

- [1] DING Shu-shen(丁树深). Intermetallics(金属间化合物) [M]. Beijing: Science Press, 1991.
- [2] Dimiduk D M. An emerging materials technology in gamma titanium aluminides [A]. Kim Y W, Wagner R and Yamaguchi M, eds. Gamma Titanium Aluminides [C]. TMS, 1995, 3.
- [3] 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: 37-42.
- [4] Noda T, Okabe M and Isobe S. Hard surfacing of TiAl intermetallic compound by plasma carburization [J]. Materials Science and Engineering, 1996, A213: 157-161.
- [5] Wang H M, He X L, Li S P, et al. Improvement of wear resistant of TiAl by laser surface alloying [A]. Proceedings of The First Asia International Conference on Tribology [C]. Beijing, 1998, 2: 603-607.
- [6] WANG Huaming(王华明) and HE Xiuli(何秀丽). TiAl 合金激光气体合金化 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1997, 33(10): 917-920.
- [7] HE Xiuli(何秀丽), WANG Huaming(王华明), ZHENG Qiguang(郑启光), et al. TiAl 合金碳化元素激光表面合金化显微组织研究 [J]. Acta Metallurgica Sinica(金属学报), 1998, 34(9): 983-986.
- [8] WANG Huaming(王华明). TiAl 金属间化合物合金激光气体合金化表面改性研究 [J]. Chinese Journal of Lasers(中国激光), 1997, 24(11): 1049-1052.
- [9] Guo J J, Li B S, Zhao J Z, et al. Microstructure change of laser surface remelting WC-Co coating [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1995, 5(4): 142-145.
- [10] YU Jueqi(虞觉奇) and YI Wen-zhi(易文质). The Constitution Diagrams of the Binary Alloys(二元合金状态图集) [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1987.
- [11] Cottrell A H. Cohesion in tungsten carbide [J]. Materials Science and Technology, 1995, 11(3): 209-212.
- [12] WANG Xiaotian(王笑天). Metal Materials(金属材料学) [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1991.

Microstructures and wear resistance of laser surface alloyed composite coatings on TiAl alloy

LIU Xiubo, YU Ligen, WANG Huaming

(Laboratory of Laser Materials Processing and Surface Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, P. R. China)

[Abstract] γ -NiCrAlTi/TiC-W₂C-M₂₃C₆ composite coatings were fabricated on γ -TiAl intermetallic alloy by laser surface alloying with NiCr-WC alloy powder pre-coatings. Microstructures of the composite coatings were investigated by OM, SEM, XRD and EDS and the wear resistance of the laser treated samples were evaluated under full dry sliding friction condition. The results show that the laser surface alloyed composite coatings have high hardness and good wear resistance.

[Key words] TiAl alloy; laser surface alloying; microstructure; wear resistance

(编辑 杨兵)