

TA2钛表面激光合金化制备耐 1000℃高温氧化Ti₅Si₃/Ti₃Al 复合涂层*

黄开金^{1,2}, 黄晚霞¹, 林鑫², 王爱华¹

(1. 华中科技大学模具技术及材料成形国家重点实验室, 武汉 430074;
2. 西北工业大学凝固技术国家重点实验室, 西安 710072)

[摘要] 为了提高钛和钛合金表面的抗高温氧化能力, 使用先预置一层硅粉后预置一层铝粉方式, 采用激光合金化技术在TA2钛表面制备出耐1000℃高温的Ti₅Si₃/Ti₃Al复合涂层, 并采用XRD、SEM和等温氧化技术对激光合金化后涂层的组织特征和1000℃、50h空气等温氧化性能进行了系统研究。研究表明: 涂层主要由初生的Ti₅Si₃相和Ti₅Si₃/Ti₃Al共晶组织组成; 复合涂层经过1000℃、50h空气等温氧化后的氧化增重速率约为基体的1/12; 复合涂层的氧化产物主要是TiO₂、Al₂O₃和SiO₂; 复合涂层中Ti₅Si₃和Ti₃Al两相的存在是其抗高温氧化性能提高的主要原因。

关键词: 激光合金化; TA2钛合金; Ti₅Si₃/Ti₃Al复合涂层; 显微组织; 高温氧化

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2018.23/24.046



黄开金

副教授, 主要从事激光材料加工和纳米材料制备及应用方面的研究工作, 已发表论文80余篇, 授权国家发明专利2项和出版高等学校规划教材一部。

钛及钛合金是一种密度小(4.5g/cm³)、强度高(500~1400MPa)、耐低温和高温(可长时间工作温度区间为-250~550℃)的轻金属结构材料, 被广泛应用于航空航天、化工、船舶等领域。如用钛合金制造的飞机发动机压气盘、叶片和机匣等零部件, 可以提高航空发动机的推重比和飞机的机动性能。随着航空航天工业的发展, 发动机的使用温度进一步提高, 这对钛合金的使用温度和高温性能也提出了更高的要求。而高温下使用的钛合金的氧化和氧化脆成为影响钛合金热稳定性的主要因素。目前, 钛合金的使用温度一般

* 基金项目: 西北工业大学凝固技术国家重点实验室开放基金(SKLS201733)。

低于600℃, 随着工作温度的升高, 尤其当温度超过600℃时, 钛合金将在空气环境中发生更快的氧化反应, 使性能受到明显破坏。为了提高钛合金的使用温度, 开发新型耐高温钛合金或者TiAl合金、使用新型高效气冷叶片技术和研制新型高温抗氧化涂层成为钛合金研究领域的3大主要任务^[1-6]。目前, 通过添加不同种类合金元素, 确实一定程度上可以提高钛合金的抗高温氧化能力, 但也面临降低钛合金塑性和韧性的问题^[1], 而在钛合金表面制备一层抗高温氧化涂层, 无疑是在保持钛合金固有性能优点的前提下解决钛合金高温抗氧化性能差的最有效的方法之一。

目前国内外主要采用了表面合金化和表面涂层两类技术方案^[1]。前者包括热扩散、离子注入、预氧化、激光表面合金化等方法；后者包括气相沉积、化学转化涂层、离子电镀、热喷涂、溶胶-凝胶、激光熔覆等方法。其中激光熔覆/激光合金化法是近年来研究较多的方法之一^[7-22]。研究的基体材料包括纯Ti^[7-10]和钛合金(如BT3-1(TC6)^[11]、Ti-6Al-4V^[12-21]、BT9^[22]、TA6Zr4DE^[16]等)；研究的抗高温氧化涂层体系包括一元体系(如纯Al^[8, 10, 15, 17]、纯Si^[10]等)、二元体系(如Al-Si^[10, 15]等)、三元体系(如Ti-Ni-Si^[12, 22]、Ti-Al-Nb^[11, 21]、Ti-Al-Si^[19]等)、四元体系(如Ni-Cr-B-Si^[13]、Ti-Al-Cr-Nb^[16]等)、五元体系(如Ni-Cr-B-Si-C^[13]、Ti-V-Cr-Al-Si^[18]等)、复合粉末(GH4169合金粉^[7]、NiCrBSi+WC-Ni^[9]、NiCrBSiC+TaC^[13]、NiCr/Cr3C2+Al+Si^[20]、Ti+AlN^[14]等)；激光熔覆/合金化时主要使用预置^[8-9, 11-15, 17, 19-22]和同步送粉^[7, 10, 16, 18]两种方式；研究涂层抗高温氧化主要采用等温氧化^[7, 10-20, 22]和连续变温氧化^[8-9, 21]两种方法；研究涂层抗氧化的最高温度分别为等温氧化的1000℃^[13, 22]和连续变温氧化的1400℃^[8]；研究涂层抗氧化的最长氧化时间为1000h^[15, 17]，涂层的氧化速率均在几到几百mg/cm²级^[10-19, 22]；涂层氧化动力学曲线基本遵循抛物线规律^[10, 13, 15-16, 19, 22]；涂层氧化后的主要产物包括TiO₂^[10-22]、Al₂O₃^[7, 10-22]和SiO₂^[12, 13, 18-19, 22]。

可见，Al和Si是钛及钛合金表面制备抗高温氧化涂层的两个首先元素，可能原因是它们生成的氧化物(通常为α-Al₂O₃和SiO₂)致密且具有最低的生长速率^[23]；涂层1000℃等温氧化的文献报道不多，大部分等温氧化温度不超过800℃。另外，Ti₅Si₃是一种高熔点(2130℃)、低密度(4.3g/cm³)、保持高温强度超过

1200℃和在氧气中抗氧化能力超过1000℃的高温候选硅化物材料^[24-25]；Ti₃Al是一种高熔点(1600℃)、低密度(4.2g/cm³)和在氧气中抗氧化能力达到650℃的高温候选钛铝金属间化合物材料^[26-27]。本文拟选用外层Al粉内层Si粉的预置方式，采用激光合金化技术在TA2钛表面制备出耐1000℃高温的Ti₅Si₃/Ti₃Al复合涂层，并研究其抗高温氧化的原因。

试验及方法

试验基材为100mm×50mm×10mm的TA2板材。首先在TA2板材表面预置一层厚度为0.4mm的纯Si粉层，然后再在纯Si粉上预置一层厚度为0.4mm的纯Al粉层。接着用Rofin 4kW光纤激光器扫描整个铺粉层。扫描时的激光参数如下：激光功率1kW，激光光斑直径2mm，激光扫描速度10mm/s，激光光斑重叠度为35%，保护高纯氩气纯度为99.999%，气流量为16L/h。

激光合金化后的试样用线切割机切割成9mm×9mm×10mm的XRD和SEM用试样及9mm×9mm×1.2mm的高温氧化用试样。涂层氧化前后物相鉴定采用荷兰帕纳科(PANalytical)公司生产的X'Pert PRO型X射线仪；涂层氧化前后形貌观察及能谱分析采用日本电子JEOL公司生产的JSM-7600F型高分辨率扫描电镜，所用腐蚀剂为HF:HNO₃:H₂O=7:43:50；涂层高温空气等温氧化试验采用河南成仪设备科技有限公司生产的M1210型1200℃箱式炉，空气等温氧化温度为1000℃，空气等温氧化时间为50h，氧化增重采用德国赛多利斯QUINTIX124-1CN型电子天平，称量精度为0.1mg。

结果分析与讨论

1 激光合金化涂层的组织结构分析

图1是激光合金化涂层的XRD

谱图。激光合金化涂层主要由Ti₅Si₃和Ti₃Al两相组成，而且Ti₅Si₃相的含量比Ti₃Al相多，可能是因为Si在Ti-Al相中具有较低的溶解度，使Ti₅Si₃在激光合金化涂层中容易生成^[28]。这两相的生成对于提高激光合金化涂层的耐高温氧化性能是十分有利的。在激光合金化过程中，预置的Al粉和Si粉在激光作用下熔化，并与熔化的基体Ti发生原位反应，生成Ti₅Si₃(5Ti+3Si=Ti₅Si₃)和Ti₃Al(3Ti+Al=Ti₃Al)。根据张红霞^[29]的计算结果，上述两个反应在300~1500K温度范围内的ΔG和ΔH都为负值。从热力学角度说，ΔH为负值表明上述两个反应均为放热反应，ΔG为负值表明上述两个反应可以自发进行。

图2是激光合金化后涂层横截面的整体形貌。激光合金化层厚度超过1.4mm；激光合金化层与基体之间为结合强度高的冶金结合，涂层中未出现明显的气孔和裂纹

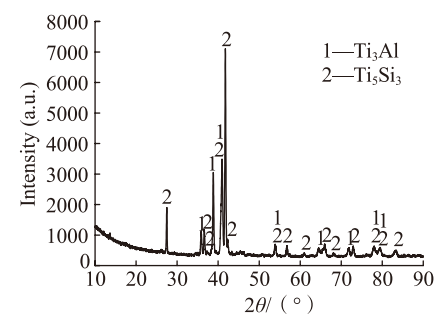


图1 激光合金化涂层的XRD谱图

Fig.1 XRD pattern of laser alloying coating

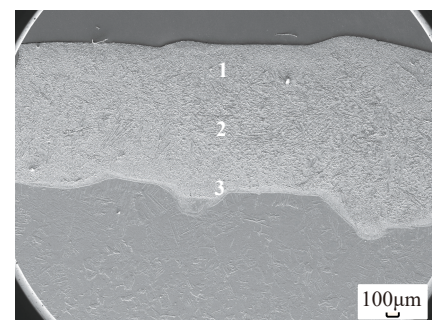
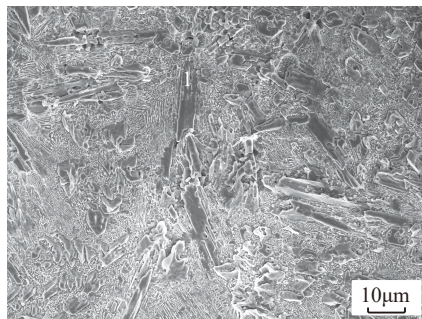


图2 激光合金化涂层横截面的整体形貌

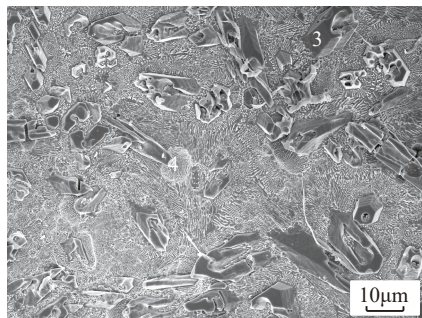
Fig.2 Overall morphology of cross section of laser alloying coating

等缺陷。

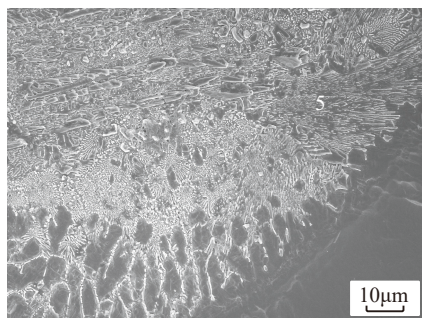
图3是图2不同部位的形貌放大SEM图。根据EDS结果(表1),结合XRD标定结果,可以确定涂层中黑色大块状物体为初生Ti₅Si₃相,其余组织为典型的Ti₃Al/Ti₅Si₃共晶组织;靠近涂层上部和中部的初生Ti₅Si₃相比较多(图3(a)的位置点1和图3(b)的位置点3),而靠近涂层底部的初生Ti₅Si₃相较少,甚至完全变成Ti₃Al/Ti₅Si₃共晶组织(图3(c)位置点5处)。这种组织形貌与Vojtěch等^[30]和吴建生等^[31]报道的



(a) 涂层上部位置1处的SEM形貌



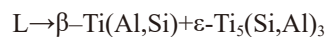
(b) 涂层中部位置2处的SEM形貌



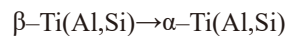
(c) 涂层下部位置3处的SEM形貌

图3 图2中不同位置的SEM形貌图
Fig.3 SEM morphologies at different locations in Fig.2

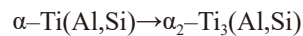
形貌一致,而且Al、Si和Ti 3者的成分(见表1)也在文献[31-33]报道的Ti₃Al/Ti₅Si₃过共晶成分的范围。其凝固过程如下:高功率激光作用于Al粉和Si粉层后,Al粉、Si粉和部分基体Ti吸收激光能量而熔化。在熔池搅拌力的作用下,3者进行混合。当高功率激光离开后,熔池中熔化的熔体开始凝固,首先是高熔点的Ti₅Si₃相结晶,形成初生Ti₅Si₃相;随着温度的降低,剩下的液相发生高温共晶反应^[30]:



随着温度的继续降低,β-Ti(Al,Si)相发生同素异构转变^[30]:



当温度持续降低时,α-Ti(Al,Si)相发生有序反应^[30]:



因此,当温度降低到室温时,最终得到的组织为初生Ti₅Si₃相和α₂-Ti₃(Al,Si)+ε-Ti₅(Si,Al)₃共晶组织。

2 激光合金化涂层的高温抗氧化性能

图4是TA2基体和激光合金化涂层在1000℃、50h空气等温氧化条件下测得的氧化动力学曲线。在1000℃、50h空气等温氧化条件下,激光合金化涂层能够明显提高TA2基体的高温抗氧化性能;涂层的高温抗氧化性能比TA2基体的提高了12.3倍,且涂层和基体的单位面积氧化增重分别为0.07mg/mm²和0.86mg/mm²。这一结果优于文献[18]

报道的结果。后者以Ti、V、Cr、Al和Si混合粉末为原料,采用激光同步送粉方式,在Ti-6Al-4V合金表面制备出(Ti,V)₅Si₃/BCC固溶体复合涂层,其中涂层800℃、50h的氧化增重为4mg/mm²。

可以用公式(1)来反映试样单位面积上氧化增重Δm/s与氧化时间t的关系,从而得到涂层和基体单位面积上氧化增重随时间的变化规律:

$$\Delta m/s = kt^n \quad (1)$$

对式(1)两边取对数,得到:

$$\ln(\Delta m/s) = \ln k + n \ln t \quad (2)$$

通过最小二乘法对试验数据进行拟合,可得到氧化增重指数n和反应速率常数k,结果见表2。

由表2可知:TA2基体1000℃、50h空气等温氧化动力学曲线参数中指数n接近于1/7,反应速率常数k较大,为0.36131,其氧化动力学曲

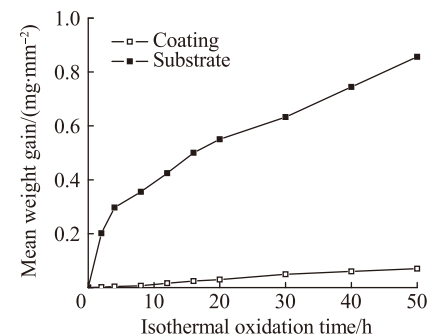


图4 1000℃、50h空气中不同试样的等温氧化动力学曲线

Fig.4 Isothermal air oxidation kinetic curves of different samples at 1000℃ for 50h

表1 涂层中不同位置处的EDS结果及可能的相

Table 1 EDS results and possible phases in different positions of the coating

位置点	原子数百分数/%			可能的相
	Al	Si	Ti	
1	4.01	35.06	60.92	Ti ₅ Si ₃
2	19.97	9.79	70.24	Ti ₅ Si ₃ +Ti ₃ Al
3	3.35	33.13	63.52	Ti ₅ Si ₃
4	19.82	9.06	70.12	Ti ₅ Si ₃ +Ti ₃ Al
5	19.65	9.73	70.61	Ti ₅ Si ₃ +Ti ₃ Al

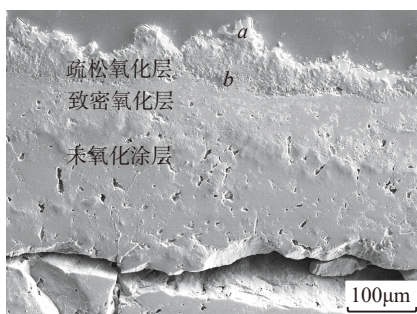
表2 涂层和基体1000℃、50h空气等温氧化动力学曲线参数

Table 2 Isothermal air oxidation kinetics curve parameters of substrate and coating at 1000℃ for 50h

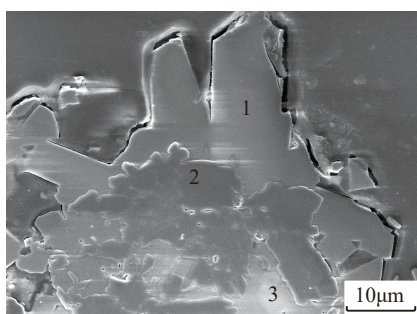
试样	k	n	t
基体	0.36131	0.13994	0~50h
涂层	0.02090	0.08582	0~50h

线为呈横向抛物线型的幂函数。涂层的指数 n 接近于 $1/12$, 反应速率常数 k 为 0.02090, 这表明涂层的氧化动力学曲线也是呈横向抛物线型的幂函数并且氧化反应速率较小, 原因是在氧化试验过程中, 涂层的表面形成了具有保护作用的氧化膜, 使氧难以扩散到涂层内部, 进而减慢了氧化速率, 从而在某种程度上使涂层的氧化行为发生了改变。

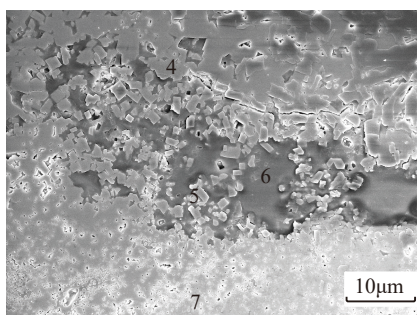
图 5 (a) 是涂层 1000℃、50h 空气等温氧化后的横截面整体形貌图。涂层经过 1000℃、50h 空气等温氧化后形成了疏松氧化层和致密氧化层两层, 其中致密氧化层紧密地附着在涂层的表面, 因此能有效地阻碍氧向涂层内部的快速扩散, 从而大大降低了涂层的氧化速率, 进而在高温下起到对未氧化部分的保护作用。图 5 (b) 和图 5 (c) 分别是图 5 (a) 中位置 a 和位置 b 的局部放大形貌图。表 3 是图 5 (b) 和图 5 (c) 不同位置点的 EDS 结果。结合图 5 (b) 和图 5 (c) 的形貌图可知: 涂层经过 1000℃、50h 空气等温氧化后, 最外层是纯的 TiO_2 层, 次外层是含有少量 Ti 的 Al_2O_3 层, 第 3 层是含有少量 Al 和 Si 的 TiO_2 层, 第 4 层是含有较多 Al 和 Si 的 TiO_2 氧化层。这一氧化膜层的形成显然与 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 3 种氧化物的热力学和动力学两方面有关。从热力学上讲, 热稳定性依次降低的顺序是 Al_2O_3 、 TiO_2 和 SiO_2 [26]; 从动力学上讲, TiO_2 膜中反应离子扩散速度高, 膜生长速度快 [26]。因此, 当 Ti、Al 和 Si 3 种



(a) 整体形貌图



(b) 位置 a 的局部放大



(c) 位置 b 的局部放大

图5 涂层氧化后的横截面形貌

Fig.5 Cross section morphology of the coating after oxidation

元素共存时, 在常压和高温环境下, TiO_2 膜最容易形成, Al_2O_3 膜和 SiO_2 膜则较难形成, 而且一旦形成, 其致密性也优于 TiO_2 膜。由于涂层中主要存在 Ti_3Al 和 Ti_5Si_3 两相(图 1), 因此在 1000℃ 的常压下, 外层形成 TiO_2 层, 次外层形成 Al_2O_3 层, 次外层以后逐步形成含有较多 Al 和 Si 的 TiO_2 氧化层就十分正常。

图 6 是涂层 1000℃、50h 空气等温氧化后的表层 XRD 谱图。氧化涂层主要由 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 3 相组成, 这与表 3 的 EDS 结果是一致的。

通过上述试验结果, 可以推断出涂层抗氧化性能提高的原因: 采用优化后的激光合金化工艺, 在 TA2 钛表面成功制备出 Ti_5Si_3/Ti_3Al 复合涂层, 且涂层由表层至内部是初生 Ti_5Si_3 相逐渐减少, 直至完全

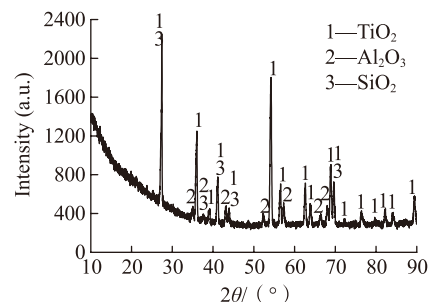


图6 涂层表面1000℃、50h空气等温氧化后的XRD谱图

Fig.6 XRD pattern of the coating after isothermal air oxidation at 1000℃ for 50h

表3 氧化后涂层不同位置点的EDS结果及可能的相

Table 3 EDS results and possible phases of the coating at different locations after oxidation

位置点	原子数百分数/%				可能的相
	O	Ti	Al	Si	
1	70.53	29.47	—	—	TiO_2
2	59.25	0.29	40.46	—	Al_2O_3
3	72.79	26.98	0.11	0.12	TiO_2
4	69.16	30.77	0.03	0.03	TiO_2
5	74.93	25.07	—	—	TiO_2
6	87.17	7.86	4.97	—	$TiO_2 + Al_2O_3$
7	71.99	21.74	1.17	5.10	$TiO_2 + Al_2O_3 + SiO_2$

变成 Ti_3Al/Ti_5Si_3 共晶组织(图 3)。而 Ti_5Si_3 和 Ti_3Al 两相均具有较好的抗高温氧化性能,其中 Ti_5Si_3 相和 Ti_3Al 相的抗氧化能力分别超过 $1000^\circ C$ 和 $650^\circ C$ [24-27],从而使得该涂层经过 $1000^\circ C$ 、50h 空气等温氧化后的抗氧化性能得到了提升。原因一是 Al 和 Ti 的 V_{ox}/V_M (V_{ox} 为氧化膜的体积; V_M 为氧化膜所对应的金属体积)值分别为 1.28 和 1.95,这意味着 Ti 氧化膜的高温氧化保护效果不如 Al 氧化膜的好;二是由于 Si 和 Ti 具有很好的亲和性,通过在涂层中添加适量的 Si 能够增加 Al 元素的活性,使 TiO_2 的生长得到抑制,从而使 Al_2O_3 氧化膜的致密度增加,并促进富 Al_2O_3 保护膜的稳定形成,最终降低涂层的氧化速率。相反,TA2 基体只有单相 Ti,在 $1000^\circ C$ 的高温空气中很容易氧化成 TiO_2 相,而且 TiO_2 相的组织结构疏松,为氧的快速扩散进入基体提供了通道,因此 TA2 基体的抗氧化性能差。

此外,根据图 4 的氧化增重-时间动力学曲线知:基体 TA2 试样的氧化增重-时间动力学曲线分为快速氧化增重(0~4h)和稳定氧化增重(4~50h)两个阶段,前者的氧化增重速率从 0 快速增加到 $0.2973mg/mm^2$,后者的氧化增重速率则从 $0.2973mg/mm^2$ 逐步增加到 $0.856mg/mm^2$;涂层试样的氧化增重-时间动力学曲线也分为快速氧化增重(0~4h)和稳定氧化增重(4~50h)两个阶段,前者的氧化增重速率从 0 快速增加到 $0.0038mg/mm^2$,后者的氧化增重速率则从 $0.0038mg/mm^2$ 逐步增加到 $0.0704mg/mm^2$ 。其原因在于:基体 TA2 试样遵循金属 Ti 的氧化规律,即刚开始活泼性强的 Ti 元素与空气中的氧气发生反应,形成 TiO_2 膜,这一过程进行得非常快,表现形式是快速氧化增重。随着氧化时间的延长, TiO_2 膜的厚度增厚,这时氧离子

或者基体中的 Ti 离子必须穿过 TiO_2 膜才能使 $Ti+O_2 \rightarrow TiO_2$ 氧化反应持续进行,表现形式是进入稳定氧化增重阶段。但对于 Ti_5Si_3/Ti_3Al 涂层试样而言,由于涂层中存在 Ti、Al、Si 3 种合金元素,因此其氧化过程要复杂得多,刚开始 TiO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 可同时生成与生长,表现形式也是出现快速氧化增重。但随着氧化时间的延长,由于 TiO_2 生长速度比 Al_2O_3 和 SiO_2 快得多,形成纯 TiO_2 组成的外层,余下为 TiO_2 与 Al_2O_3 (对 Ti_3Al 相而言)或 TiO_2 与 SiO_2 (对 Ti_5Si_3 相而言)混合物氧化层,且由于 Al_2O_3 和 SiO_2 的阻挡作用,氧离子进入内层的速度明显降低,导致氧化增重减少,表现形式是氧化增重虽然持续进行,但氧化增重速率明显下降,进入稳定氧化增重阶段。需要指出的是,由于 $1000^\circ C$ 、50h 空气等温氧化时间较短,基体 TA2 试样和涂层试样的氧化增重-时间动力学曲线均没有进入出现急剧增重的失稳氧化阶段(图 4)。

结论

(1) 通过采用外层铝粉内层硅粉的预置方式和合适的激光合金化工艺参数,成功地在 TA2 表面制备出 Ti_5Si_3/Ti_3Al 复合涂层,其组织形成过程经历了 3 个反应历程。

(2) Ti_5Si_3/Ti_3Al 复合涂层经过 $1000^\circ C$ 、50h 空气等温氧化后,其抗高温抗氧化性能比 TA2 基体的提高了 12.3 倍,且涂层和基体的单位面积氧化增重分别为 $0.07mg/mm^2$ 和 $0.86mg/mm^2$,同时都遵循抛物线规律。

(3) Ti_5Si_3 和 Ti_3Al 两相的存在是复合涂层耐高温氧化性能提高的重要原因。

参考文献

[1] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving

high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 685: 784-798.

[2] 李威,肖来荣,温燕宁,等.钛合金高温抗氧化涂层的研究进展[J].材料导报,2011,25(1):123-126.

LI Wei, XIAO Lairong, WEN Yanning, et al. Progress in research on high temperature oxidation resistant coatings of titanium alloys[J]. Materials Review, 2011, 25(1): 123-126.

[3] 黄旭,李臻熙,高帆,等.航空发动机用新型高温钛合金研究进展[J].航空制造技术,2014,57(7):70-75.

HUANG Xu, LI Zhenxi, GAO Fan, et al. Recent development of high-temperature titanium alloys for aeroengine[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2014, 57(7): 70-75.

[4] 申造宇,黄光宏,何利民,等.大尺寸 TiAl/Ti₃Al 微叠层超薄板制备和力学性能[J].材料工程,2018,46(5):72-78.

SHEN Zaoyu, HUANG Guanghong, HE Limin, et al. Preparation and mechanical properties of large sized TiAl/Ti₃Al microlaminated thin sheets[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5): 72-78.

[5] ERDELYI P, STARON P, MAAWAD E, et al. Lattice and phase strain evolution during tensile loading of an intermetallic, multi-phase γ -TiAl based alloy[J]. Acta Materialia, 2018, 158: 193-205.

[6] LU Z C, JIANG F C, CHANG Y P, et al. Multi-phase intermetallic mixture structure effect on the ductility of Al_3Ti alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2018, 721: 274-285.

[7] LIU F C, MAO Y Q, LIN X, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Ti-Ni gradient coating on TA2 titanium alloy fabricated by laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2016, 83: 140-147.

[8] GUO C, ZHOU J S, ZHAO J R, et al. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser-cladding Ti_3Al coating at elevated temperature[J]. Tribology Letters, 2011, 42(2): 151-159.

[9] GUO C, ZHOU J S, CHEN J M, et al. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature[J]. Surface and Coatings

- Technology, 2010, 205(7): 2142–2151.
- [10] MAJUMDAR J D, WEISHEIT A, MORDIKE B L, et al. Laser surface alloying of Ti with Si, Al and Si+Al for an improved oxidation resistance[J]. *Materials Science and Engineering A*, 1999, 266(1/2): 123–134.
- [11] 刘洪喜, 李正学, 张晓伟, 等. 热处理对钛合金表面激光原位合成高钒 Ti-Al 金属间化合物涂层高温抗氧化行为的影响[J]. *金属学报*, 2017, 53(2): 201–210.
- LIU Hongxi, LI Zhengxue, ZHANG Xiaowei, et al. Effect of heat treatment on high temperature oxidation resistance of high niobium Ti-Al intermetallic coating fabricated by laser in situ synthesis on titanium alloy[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(2): 201–210.
- [12] ZHUANG Q Q, ZHANG P L, LI M C, et al. Microstructure, wear resistance and oxidation behavior of Ni-Ti-Si coatings fabricated on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. *Materials*, 2017, 10(11): 1248–1–15.
- [13] LV Y H, LI J, TAO Y F, et al. High-temperature wear and oxidation behaviors of TiN/Ti₃Ni matrix composite coatings with TaC addition prepared on Ti6Al4V by laser cladding[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 478–494.
- [14] LIU H X, ZHANG X W, JIANG Y H, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 268–274.
- [15] DAI J J, ZHANG F Y, WANG A M, et al. Microstructure and properties of Ti-Al coating and Ti-Al-Si system coatings on Ti-6Al-4V fabricated by laser surface alloying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 309: 805–813.
- [16] MALIUTINA I N, SI-MOHAND H, SIJOBERT J, et al. Structure and oxidation behavior of γ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 319: 136–144.
- [17] DAI J J, YU H J, ZHU J Y, et al. Mechanical properties and high temperature oxidation behavior of Ti-Al coating reinforced by nitrides on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface Review and Letters*, 2016, 23(5): 16500311.
- [18] HUANG C, ZHANG Y Z, SHEN J Y, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2011, 206(6): 1389–1395.
- [19] 董涛. 钛合金表面激光熔覆 Ti-Al-Si 涂层的结构特征及其高温抗氧化性能[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- DONG Tao. Microstructure characteristics and high temperature oxidation resistance of Ti-Al-Si coating on titanium alloy by laser cladding[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [20] 余鹏程, 刘秀波, 陆小龙, 等. Ti6Al4V 合金激光熔覆复合涂层的摩擦学和高温度抗氧化性能研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(10): 81–88.
- YU Pengcheng, LIU Xiubo, LU Xiaolong, et al. Study on tribology and high-temperature oxidation resistance of laser cladding composite coatings on Ti6Al4V alloy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(10): 81–88.
- [21] 单晓浩, 王存山, 于群. 钛合金表面激光熔覆 Nb-Al-Ti 高温合金涂层组织与性能[J]. *中国激光*, 2016, 43(8): 184–191.
- SHAN Xiaohao, WANG Cunshan, YU Qun. Microstructure and property of Nb-Al-Ti high temperature alloy coatings by laser cladding on Ti alloy surface[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(8): 184–191.
- [22] 刘元富, 赵海云, 张凌云, 等. 激光熔覆 Ti₃Si₃/NiTi 金属间化合物复合材料涂层组织与高温抗氧化性能研究[J]. *应用激光*, 2002, 22(3): 269–271, 274.
- LIU Yuanfu, ZHAO Haiyun, ZHANG Lingyun, et al. Microstructure and oxidation resistance of a laser clad Ti₃Si₃/NiTi intermetallic composite coating[J]. *Applied Laser*, 2002, 22(3): 269–271, 274.
- [23] BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. 2nd ed. London: Cambridge University Press, 2006: 1–10.
- [24] TANG Z H, WILLIAMS J J, THOM A J, et al. High temperature oxidation behavior of Ti₃Si₃-based intermetallics[J]. *Intermetallics*, 2008, 16(8): 1118–1124.
- [25] TANG Z H, THOM A J, AKINC M. Role of nitrogen on the oxidative stability of Ti₃Si₃ based alloys at elevated temperature[J]. *Intermetallics*, 2006, 14(5): 537–543.
- [26] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 3, 431–442.
- ZHANG Yonggang, HAN Yafang, CHEN Guoliang, et al. Structural intermetallics[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 3, 431–442.
- [27] KOO C H, YU T H. Pack cementation coatings on Ti₃Al-Nb alloys to modify the high-temperature oxidation properties[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 126(2/3): 171–180.
- [28] VOJTECH D, LEJCEK P, KOPECEK J, et al. Properties of (Ti,Nb)Al-(Ti,Nb)₃Si₃ eutectic composite[J]. *Composite Structure*, 2010, 92(6): 1440–1448.
- [29] 张红霞. 钛合金表面激光熔覆陶瓷 Ti-Al-Si 复合涂层的组织结构与耐磨性[D]. 济南: 山东大学, 2017.
- ZHANG Hongxia. Investigation on microstructure and wear resistance of Ti-Al-Si ceramic composite coatings on titanium alloys by laser cladding[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [30] VOJTĚCH D, NOVÁK M, NOVÁK N, et al. Unidirectional crystallization and high-temperature oxidation of in situ Ti₃(Al,Si)-Ti₅(Si,Al)₃ composite[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 489(1/2): 1–10.
- [31] 吴建生, 邱国华, 张澜庭. Ti-Al-Si 三元系中 β -Ti(Al,Si) 和 Ti₅(Si,Al)₃ 的共晶线[J]. *材料科学与工艺*, 1994, 2(1): 1–7.
- WU Jiansheng, QIU Guohua, ZHANG Lanting. The β -Ti(Al,Si)+Ti₅(Si,Al)₃ eutectic line in the Ti-Al-Si ternary system[J]. *Material Science & Technology*, 1994, 2(1): 1–7.
- [32] WU J S, BEAVEN P A, WAGNER R. The Ti₃(Al,Si)+Ti₅(Si,Al)₃ eutectic reaction in the Ti-Al-Si system[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1990, 24(1): 207–212.
- [33] WU J S, QIU G H, ZHANG L T. The β -Ti(Al,Si)+Ti₅(Si,Al)₃ eutectic line in the Ti-Al-Si ternary system[J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1994, 30(2): 213–218.

通讯作者: 黄开金, E-mail: huangkaijin@hust.edu.cn.

(下转第58页)

[11] RAZAWI R S, SALEHI M, MONIRVAGHEFI M, et al. Effect of laser gas nitriding on the microstructure and corrosion on properties of Ti-6Al-4V alloy[J]. ISIJ International, 2007, 47(5): 709-714.

[12] MAJUMDAR J D. Laser gas alloying Ti-6Al-4V[J]. Physics Procedia, 2011, 12: 472-477.

[13] 吴桂兰, 许晓静, 戈晓岚, 等. TC4

钛合金表面激光合金化制备 Ti-Si 涂层[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(7): 1949-1953.

WU Guilian, XU Xiaojing, GE Xiaolan, et al. Ti-Si coating by laser alloying on TC4 titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(7): 1949-1953.

[14] 刘丹, 陈志勇, 陈科培, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆复合涂层的组织和耐磨性[J]. 金属热处理, 2015, 40(3): 58-61.

LIU Dan, CHEN Zhiyong, CHEN Kepei, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad composite coating on TC4 titanium alloy surface[J]. Heat Treatment of Metal, 2015, 40(3): 58-61.

通讯作者: 邱长军, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属材料表面改性, E-mail: qiuchangjun@hotmail.com.

In-Situ Synthesized TiN Coating by Laser Nitriding on TC4 Titanium Alloy Surface

LIU Xiong, QIU Changjun, LIU Hao, HU Liangbin, CHEN Yong

(School of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

[ABSTRACT] TiN coatings with no crack and uniform compact structure were fabricated on the TC4 titanium alloy by laser micro-fusion in-situ synthesized technology. The micro-structure, chemical composition and phase of the coating were analyzed, in addition, the micro hardness of the coating, bond strength between coating and titanium alloy matrix, and the wear resistance of coating were tested. The resistance of erosion of SiO₂ particles with high-speed was also tested. It was found that the bonding strength of TiN coating and TC4 titanium alloy was 240-270MPa due to good metallurgical combination between them. The micro hardness of the coatings was found to reach 1550HV_{0.1}, around 4.5 times of the matrix which is ascribed to the formation of TiN with high hardness. Moreover, the loss weight of coating wear was 14.7% of TC4 titanium alloy and the mass loss of the substrate was twice that of the coating at an erosion angle of 60°.

Keywords: TC4 titanium alloy; Laser micro-melting; In-situ synthesis; TiN coating

(责编 李丹)

(上接第51页)

Laser Alloying for Improvement of Oxidation Resistance at 1000°C of Ti₅Si₃/Ti₃Al Composite Coating on TA2 Titanium Alloy

HUANG Kaijin^{1,2}, HUANG Wanxia¹, LIN Xin², WANG Aihua¹

(1. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology,

Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

[ABSTRACT] To improve the high temperature oxidation resistance of titanium and titanium alloys, a Ti₅Si₃/Ti₃Al composite coating with oxidation resistance at 1000°C was prepared by laser alloying on TA2 titanium alloy with inner layer of silicon powder and outer layer of aluminum powder. XRD, SEM and isothermal oxidation technology were used to study the microstructure and the air isothermal oxidation performance of the coating at 1000°C for 50h. The results show that the composite coating is mainly composed of primary Ti₅Si₃ phase and Ti₅Si₃/Ti₃Al eutectic structure; the oxidative weight gain rate of the composite coating is about one twelfth of that of the substrate; the oxidation products of the composite coating are mainly TiO₂, Al₂O₃ and SiO₂; the existence of two phases Ti₅Si₃ and Ti₃Al in the composite coating is the main reason for the improvement of its oxidation resistance at 1000°C.

Keywords: Laser alloying; TA2 titanium alloy; Ti₅Si₃/Ti₃Al composite coating; Microstructure; High temperature oxidation

(责编 李丹)