

航空钛合金表面激光熔覆 Ti_3Al 基复合涂层的组织性能分析*

Analysis of Microstructure Performance of Laser Clad Ti_3Al Matrix Composite Coating on Aviation Titanium Alloy

中航工业北京航空制造工程研究所高能束流加工技术重点实验室 李嘉宁 巩水利 单飞虎 邓云华

[摘要] 介绍了各种不同条件下航空钛合金表面激光熔覆 Ti_3Al 基复合涂层的组织性能,对钛合金表面改性及强化技术的发展具有极为重要的实际意义。

关键词: 航空材料 钛合金 激光加工 表面

[ABSTRACT] The microstructure performance of the laser clad Ti_3Al matrix composite coating on aviation titanium alloys is introduced, which provides an important actual significance to the development of the surface modifications/strengthening of aviation materials.

Keywords: Aviation material Titanium alloy Laser machining Surface

近年来,随着航空科学技术的不断进步,现代军用飞机在制造过程中大量采用新材料与新技术,特别是飞机主要结构材料的使用,逐渐从铝合金、高强度结构钢转向钛合金和复合材料。飞机制造中较多地采用钛合金,如 $Ti-6Al-4V$ (牌号 TC4)。激光熔覆技术可有效运用于航空制造业中,达到提高航空钛合金表面硬度与耐磨性的目的,这对于航空材料的进一步发展具有重要意义^[1-2]。针对不同航空零部件的服役条件,以及高能密度激光束加热温度高与加热冷却速度快等特点,在钛合金表面激光熔覆制备金属/陶瓷复合涂层,可将金属材料的高塑性、韧性与陶瓷材料优异的耐磨、耐腐蚀等性能有机结合,从而达到大幅度延长航空零部件使用寿命的目的^[3-5]。

激光熔覆工艺中最先使用的熔覆材料是 Co 基^[6]、Fe 基^[7]以及 Ni 基^[8]自熔合金。 Ti_3Al 金属间化合物具有高比强以及良好的抗氧化性等性能,被认为是航空领域最具发展前景的轻质材料^[9-10]。激光熔覆 Ti_3Al 基金属陶瓷复合涂层既保持了陶瓷的高强度、高硬度、耐磨损、耐高温、抗氧化和化学稳定性等特性,又具备较好的

金属间化合物的韧性和可塑性的特点,是未来航空材料的研究热点;另外,由于激光束具有加热温度高及冷却速度快等特点,可在 Ti_3Al 基金属陶瓷复合涂层中生成部分非晶-纳米晶相,从而进一步改善涂层性能。

1 氮气环境中激光熔覆 Ti_3Al 基复合涂层的组织性能

激光氮化是在氮气环境中利用激光辐射熔化基材表面,并可在其表面制备组织结构致密的氮化层^[11]。在航空钛合金基材表面进行激光氮化可有效改善其表面的硬度与耐磨性能。激光氮化处理后钛的氮化物主要分布于激光熔覆层表层。

氮气作为保护气时,在 TC4 钛合金表面激光熔覆 $Ti_3Al+TiB_2$ 预置粉末可生成 $Ti_3Al+TiB_2/TiN$ 复合涂层。图 1 分别为氮气作为保护气,激光功率为 0.8~0.9kW,扫描速度 5mm/s 时,TC4 基材表面制备的 $Ti_3Al+30\%TiB_2$ 、 $Ti_3Al+40\%TiB_2$ 及 $Ti_3Al+50\%TiB_2$ 激光熔覆层的宏观组织形貌。

氮气环境中不同 TiB_2 含量的 Ti_3Al 基激光熔覆层的 SEM 图像如图 2 所示。比较图 2(a)与(b)可知, TiN 析出相在氮气环境中制备的 $Ti_3Al+20\%TiB_2$ 涂层中的尺寸明显大于其在 $Ti_3Al+40\%TiB_2$ 涂层中的尺寸。故可推测,当 TiB_2 在预置涂层中含量低于 50% 时,激光熔覆层组织的细化程度与 TiB_2 在预置涂层中的含量成正比;且 TiN 与 TiB_2 相间生长,这有利于抑制粗大化合物在激光熔覆涂层中的产生。

图 2(c)表明,大量硼化物聚集在 $Ti_3Al+40\%TiB_2$ 涂层基底的晶界处,对涂层起到细化及强化晶界的作用。另有不同形态的 TiB_2 析出相弥散分布在 $Ti_3Al+30\%TiB_2$ 涂层基底处,对涂层起到弥散强化作用(见图 2(d))。但由于激光熔池冷却速度极高, $Ti_3Al+30\%TiB_2$ 熔池中 TiB_2 生长时间极为有限,部分 TiB_2 无法获得充足时间长大,导致大量极为细小的 TiB_2 析出相产生,部分呈纳米粒子与纳米棒结构^[13]。

* 国防重大基础科研项目,博士后科学基金资助项目(2012M520135)资助。

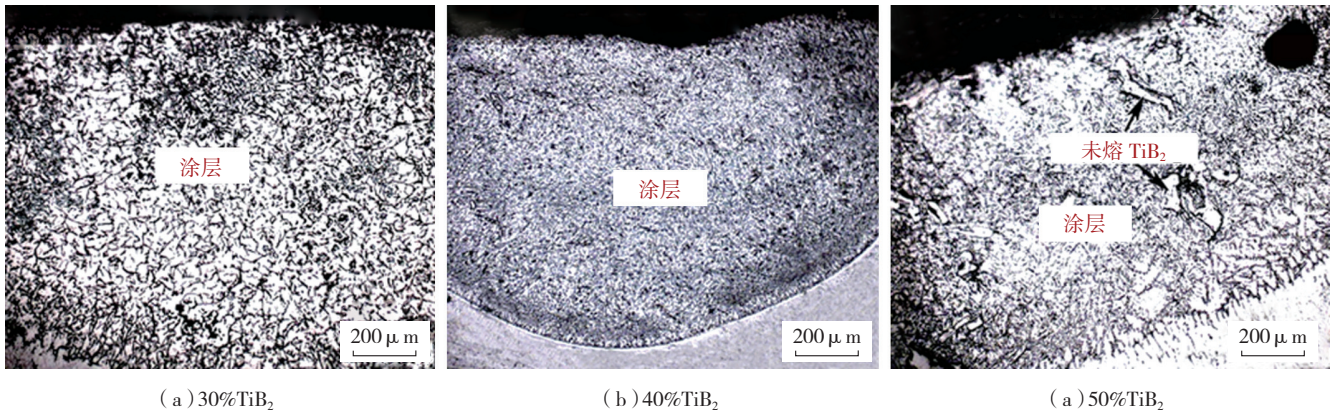


图1 氮气保护气中不同TiB₂含量的Ti₃Al基激光熔覆层的组织形貌^[12]

Fig.1 Images of Ti₃Al matrix laser clad coatings with different TiB₂ content in nitrogen atmosphere

磨损试验结果表明, TC4 钛合金的磨损失重约为 Ti₃Al+30%TiB₂ 以及 Ti₃Al+40%TiB₂ 激光熔覆层的 3 倍(见图 3)。在致密细化组织结构及较高显微硬度作用下, Ti₃Al+40%TiB₂ 激光熔覆层具有良好的耐磨性;而 Ti₃Al+50%TiB₂ 涂层的耐磨性则较差,这主要归因于其较差的组织结构及较低的显微硬度。且在该涂层中,由于 TiB₂ 陶瓷相含量过高,使涂层具有极大脆性。因此,在摩擦副作用下磨损形貌呈絮状撕裂。随着磨损进行,裂纹不断产生、扩展,就产生了剥层磨损;另外,该熔覆层中部分未熔 TiB₂ 在外力作用下极易从磨面中剥落,易形成较深的剥落坑,导致涂层耐磨性下降。

2 稀土氧化物改性激光熔覆 Ti₃Al 基复合涂层的组织性能

稀土有“工业黄金”之称,由于其优良的光电磁等物理特性,能与其他材料组成性能各异、品种繁多的新型材料,其最显著的功能就是可大幅度提高产品的质量和性能^[14-15]。近年来,稀土及其氧化物已在材料表面改性领域广泛应用。

氩气作为保护气时,在 TC4 钛合金表面激光熔覆 Al₃Ti-35TiB₂-10Al₂O₃-1Y₂O₃ 与 Al₃Ti-35TiB₂-10Al₂O₃-3Y₂O₃ (%) 预置粉末可生成 Ti₃Al 基复合涂层。因激光熔覆过程中,大量 Ti 由基材进入激光熔池,形成富 Ti 环境。在此环境下, Ti 易与 Ti₃Al 在高温下发生化学反应生成 Ti₃Al。

如图 4 (a) 所示,基材与 Ti₃Al-35TiB₂-10Al₂O₃-1Y₂O₃ 激光熔覆层之间形成冶金结合。Al₂O₃ 枝状晶与 TiB₂ 棒状析出相弥散分布于激光熔覆层中。实际上,当 Y₂O₃ 加入熔覆层时,晶界得到强化,晶界附近位错移动性也相应增强。激光熔覆过程中,所加 Y₂O₃ 分解为 Y 与 O₂。微量活性 Y 离子易吸附于晶核表面,使晶体长大受到抑制,细化了激光熔覆层组织^[16]。Y₂O₃ 的加入减小了液态金属表面张力与临界形核半径,同一时间内的形核点数目明显增加,有利于熔覆层组织结构细化。因此,在该激光熔覆层中, TiB₂ 与 Al₂O₃ 的析出相的尺寸非常细小(见图 4 (b) 与 (c)), 有利于提高激光熔覆层的耐磨性能。图 4 (d) 表明, Si-Al-Y-O 体系产生在该激光熔覆层中,该

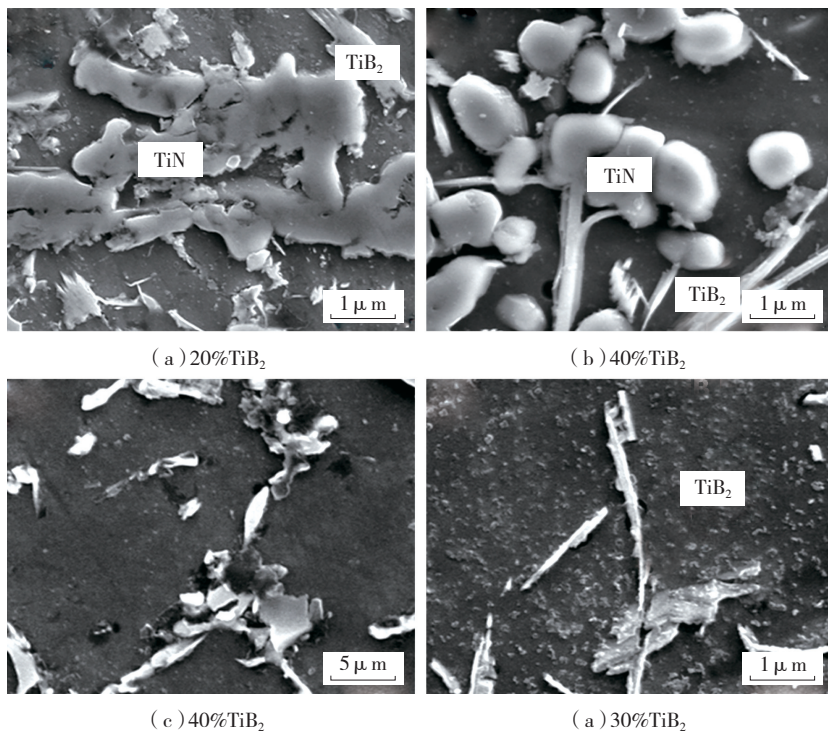


图2 氮气环境中不同TiB₂含量的Ti₃Al基激光熔覆层的SEM形貌

Fig.2 SEM images of Ti₃Al matrix laser clad coatings with different TiB₂ content in nitrogen atmosphere

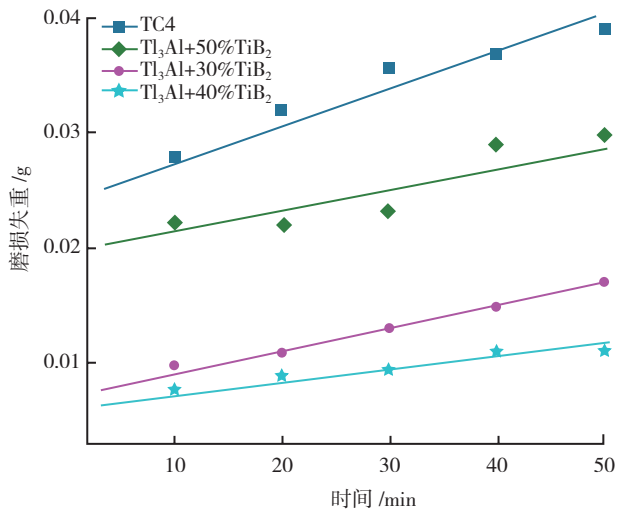


图3 激光熔覆涂层的磨损失重随时间变化
Fig.3 Change of wear mass losses of laser clad coatings with wear time

过程中 Y_2O_3 从激光中吸收了能量,降低了熔池温度。随着熔池温度的降低, Y_2O_3 扩散能力降低,在熔覆层局部发生聚集;另外,如熔覆层中 Y_2O_3 含量过高,且因 Y_2O_3 属于脆性相,使熔覆层具有很大脆性,易产生微裂纹(见图 5c)。

磨损试验结果表明, TC4 钛合金磨损体积分别约为 $Al_3Ti-35TiB_2-10Al_2O_3-1Y_2O_3$ 和 $Al_3Ti-35TiB_2-10Al_2O_3-3Y_2O_3$ 激光熔覆层的 4~5 与 2~3 倍(见图 6)。据之前分析可知,当 Y_2O_3 在预置涂层中含量为 3% 时,熔覆层具有极高的脆性,易产生裂纹。在外力作用下熔覆层表面易发生撕裂与脱落,极大降低了其耐磨性。

磨损过程中试样与磨轮摩擦副接触表面不是绝对光滑的。在磨损初期,微凸体会使磨损试样表面发生塑变,表面氧化层随之剥落。随后则会在表面产生犁沟甚至可以直接产生微观切削的痕迹。一些磨损初期的剥落物实际为试样表层的氧化物,硬度比基体高。当脱落

磨屑在摩擦副表面积聚时,磨损机制就会向磨粒磨损方式发生缓慢改变。由于磨屑尺寸较小,硬度较低的会在试样表面造成一些细小犁沟。而后在磨损过程中,试样表面经过反复塑性变形而剥落;而硬度较高的则会直接在试样表面造成微观切削,形成大而深的犁沟。

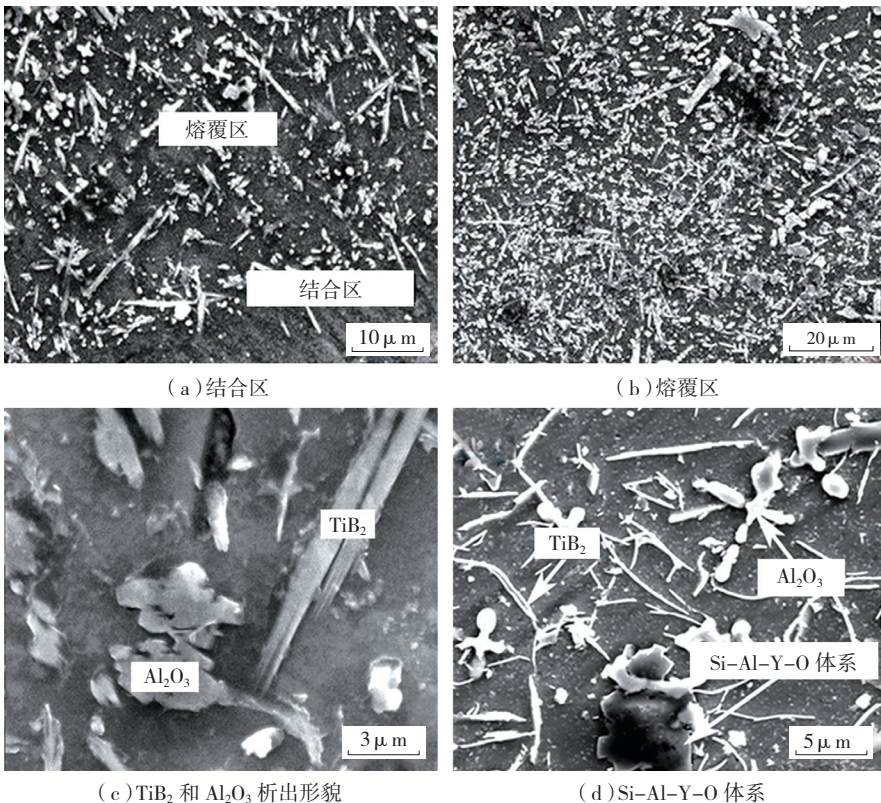


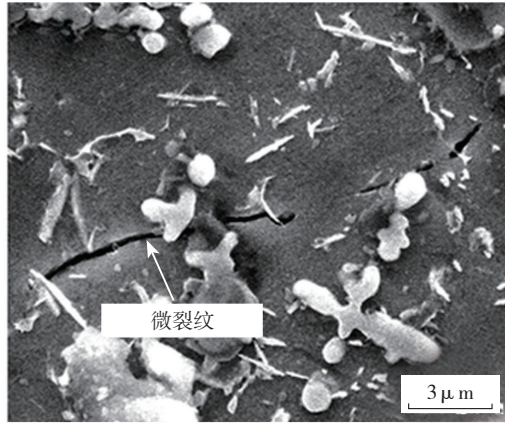
图4 $Al_3Ti-35TiB_2-10Al_2O_3-1Y_2O_3$ 激光熔覆层的 SEM 组织形貌^[18]
Fig.4 SEM images of $Al_3Ti-35TiB_2-10Al_2O_3-1Y_2O_3$ laser clad coating

3 Cu 改性非晶 - 纳米晶增强激光熔覆 Ti_3Al 基复合涂层的组织结构

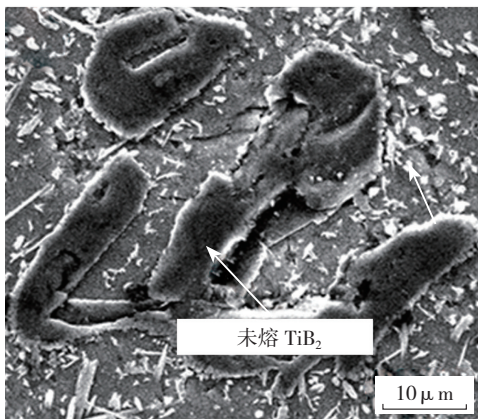
近年来,随着材料科学的飞速发展,开始将纳米材料及纳米技术用于表面工程领域,于是形成了“纳米表面工程”的新领域。纳米表面工程就是将纳米材料和纳米技术与表面工程交叉、复合、综合并开发应用^[19]。用于航空钛合金的热障抗磨涂层,需具有良好的抗磨损与高温氧化性能,否则涂层在服役过程中易脱落^[20]。通过纳米表面工程技术能够在机械零部件表面形成具有更加优异性能的纳米尺度结构的表面涂层。激光熔覆技术可以针对航空钛合金的不同服役条件,利用高能密度激光束加热温度高及加热冷却速度快等特点,在航空钛合金表面制备非晶 - 纳米晶增强金属陶瓷复合涂层,从而达到钛合金表面改性的目的。

体系主要由 $Y_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 体系构成,具有较好的力学性能,高比模量及高硬度^[17]。

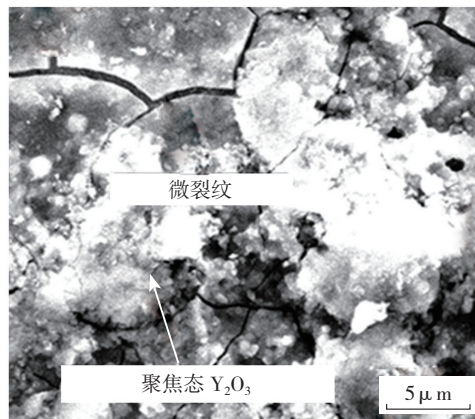
扫描电镜(SEM)分析表明,在 $Al_3Ti-35TiB_2-10Al_2O_3-3Y_2O_3$ 激光熔覆层中有裂纹产生(见图 5(a))。且有大量 TiB_2 未熔块状物出现在 $Al_3Ti-35TiB_2-10Al_2O_3-3Y_2O_3$ 熔覆层中,如图 5(b)所示。激光熔覆



(a) 熔覆区



(b) 未熔 TiB₂ 块



(c) 聚焦态 Y₂O₃

图5 Al₃Ti-35TiB₂-10Al₂O₃-3Y₂O₃激光熔覆层的SEM形貌

Fig.5 SEM images of Al₃Ti-35TiB₂-10Al₂O₃-3Y₂O₃ laser clad coating

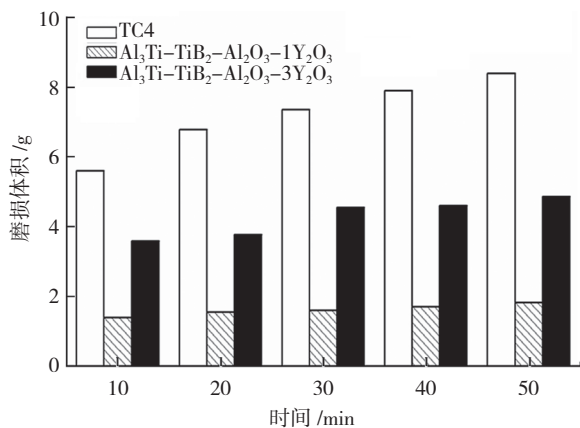


图6 激光熔覆层的磨损体积随时间变化

Fig. 6 Change of wear volume losses of laser clad coatings with wear time

氩气作为保护气时,在 TC4 钛合金表面激光熔覆 Al₃Ti-15TiB₂-7SiC-1Y₂O₃ (%) 预置粉末可生成非晶-纳米晶增强金属陶瓷复合涂层。图 7 (a) 表明,大量纳米晶颗粒在涂层中产生。这是由于该激光熔池包含多

元合金系,且含有多类具有原子半径差异较大的化学元素。因小原子半径的合金元素在涂层中产生压应力,大原子半径元素在涂层中产生拉应力,这两种应力场可相互作用从而有效降低合金体系应力,形成相对稳定的短程有序原子集团,有利于促进纳米晶相的形成^[21]。但由于纳米晶颗粒具有极大的比表面积,易在激光熔覆层发生聚集(见图 7 (a)),从而形成第二相粒子以降低系统的界面能。

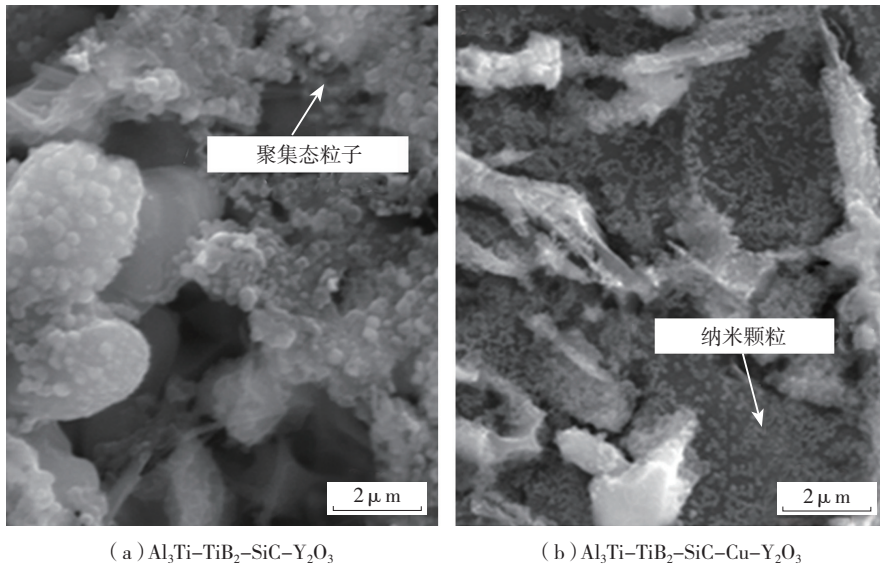
随着 Cu 粉在预置涂层中的加入,大量超细纳米晶颗粒在 Al₃Ti-15TiB₂-7SiC-6Cu-1Y₂O₃ 激光熔覆盖涂层中产生(见图 7 (b))。

图 8 (a) 与(b) 的 SEM 图象表明, TiB 纳米棒在 Al₃Ti-15TiB₂-7SiC-6Cu-1Y₂O₃ 激光熔覆层中产生。图 8 (c) 与(d) 的 TEM 图象与其对应的电子衍射斑点与非晶环表明,有

大量非晶相与 TiCu₂Al 纳米多晶体在该涂层中产生。纳米颗粒嵌入非晶基体的纳米材料中,晶粒长大率随粒度减小而减小,这是由于非晶/晶体界面所具有的高结合能所致。

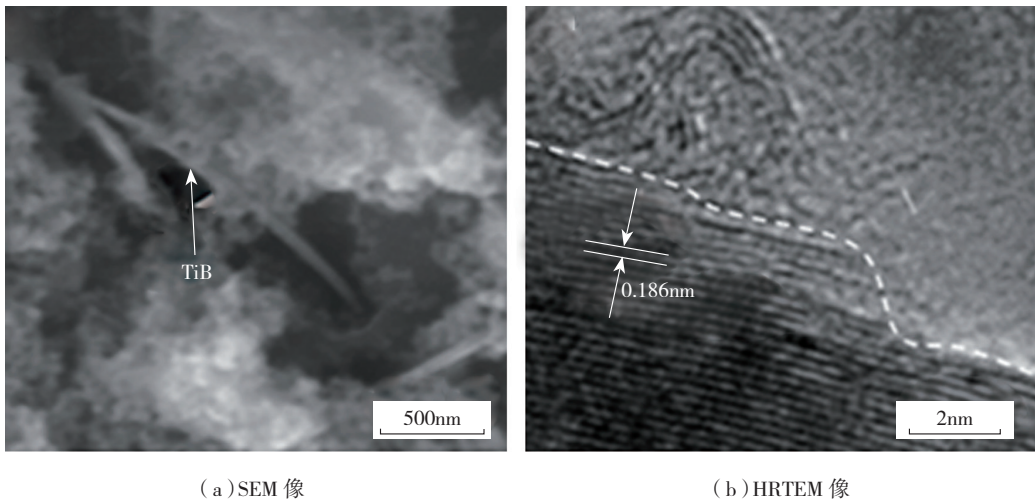
4 结束语

激光熔覆技术基于其较高的生产效率和较低的稀释率,可用于航空飞行器关键结构件表面强化与修复。与传统涂层技术相比,激光熔覆涂层具有界面干净、组织细小且致密等优点,具有显著的经济效益,尤其在航空工业领域具有巨大的应用潜力,受到欧美等发达国家的密切关注。为适应航空工业现代化建设的需要,发展激光纳米涂层、激光熔覆纳米-非晶涂层、激光超细纳米晶-非晶增强复合涂层等工程技术已刻不容缓。Ti₃Al 作为一种具有诸多优点的新型轻质航空材料,将在激光所制备的复合材料中起到举足轻重的作用,是未来航空材料的研究热点。激光熔覆技术的进一步完善和发展还需要大量相关科研人员继续加倍努力与探索,

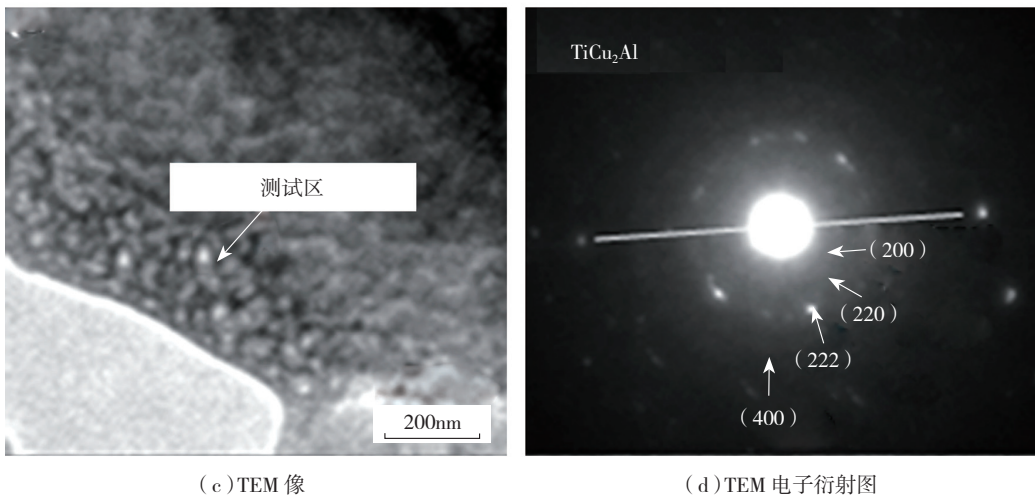


(a) $Al_3Ti-TiB_2-SiC-Y_2O_3$ (b) $Al_3Ti-TiB_2-SiC-Cu-Y_2O_3$

图7 激光熔覆层的SEM图像^[22]
Fig.7 SEM images of laser clad coatings



(a) SEM 像 (b) HRTEM 像



(c) TEM 像 (d) TEM 电子衍射图

图8 $Al_3Ti-TiB_2-SiC-Cu-Y_2O_3$ 激光熔覆涂层中各种图像
Fig.8 SEM, TEM and HRTEM images of $Al_3Ti-TiB_2-SiC-Cu-Y_2O_3$ laser clad coating

从而为未来航空工业的发展迎来一个崭新的明天。

参考文献

[1] 傅恒志. 未来航空发动机材料面临的挑战与发展趋势. 航空材料学报, 1999, 18(4):52-61.
 [2] 王华明. 金属材料激光表面改性 with 高性能金属零件激光快速成型技术研究发展. 航空学报, 2002, 23(5): 473-478.
 [3] Man H C, Zhang S, Cheng F T, et al. In situ formation of a TiN/Ti metal matrix composite gradient coating on NiTi by laser cladding and nitriding. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16/17): 4961-4966.
 [4] 左铁钊, 陈虹, 张冬云, 等. 激光制造技术在航空领域中的应用. 航空制造技术. 2008(21): 32-34.
 [5] 孙荣禄, 杨贤金. TC4 表面激光熔覆 TiC 和 TiC-NiCrBSi 涂层的微观组织研究. 应用激光, 2005, 25(2): 93-96.

[6] 刘喜明. Co 基自熔合金 +WC 送粉激光熔覆层再加热冷却过程中的显微组织变化特征. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(4): 621-624.

[7] Du, B S, Zou Z D, Wang X H, et al. In situ synthesis of TiB₂/Fe composite coating by laser cladding. Materials Letters, 2008, 62(4/5): 689-691.

[8] 孙荣禄, 杨贤金. TC4 合金表面激光熔覆 NiCrBSi+TiC 粉末涂层的微观组织研究. 金属热处理, 2006, 31(3): 27-29.

[9] Guo B G, Zhou J S, Zhang S T, et al. Microstructure and tribological properties of in situ synthesized TiN-Ti₃Al intermetallic matrix composite coatings on titanium by laser cladding and laser nitriding. Materials Science and Engineering A, 2008, 480(1/2): 404-410.

[10] Li Z, Gao W, Liang J, et al. Oxidation behaviour of Ti₃Al-TiC composites.

(下转第 84 页)

头。扩散焊过程分为：物理接触阶段；晶界迁移形成接头；体积扩散、孔隙和界面完全消失。原子扩散是界面焊合的主要因素^[8]。氢原子的加入，削弱了金属原子间的键合作用，降低了原子结合能，由此降低了原子扩散所必须克服的能垒，减小原子扩散激活能，促进了原子的扩散，这就是在同等条件下，置氢 TC4 扩散焊界面焊合率高于常规钛合金的主要原因。

2.3 氢对再结晶驱动力的影响

对置氢及常规 TC4 进行了焊前与焊后的 XRD 测试，图 7 给出了 XRD 测试结果。从图中可以看出：

(1) 同一成分的试样焊前与焊后的衍射谱重合，但焊前试样衍射峰比焊后试样衍射峰宽，这是由于 H 原子固溶于晶粒中造成晶格畸变所致。因常规 TC4 钛合金没有经过置氢热循环过程，焊后母材中残留 α 相较多。这可以从以下 2 个峰的变化上看起来： $2\theta=53.212^\circ$ 和 70.785° ，对应 (102) 晶面和 (103) 晶面。

(2) 3 种置氢量的置氢 TC4 的 X 射线衍射谱类似，但在 1.0% 焊前母材中检测出明显的 TiH₂ (δ 相)，但焊后未检测到，如图 7 中的圆圈所示。这一结果说明，在置氢 0.1% 及 0.4% 的置氢 TC4 母材中，TiH₂ 的含量极少，H 是以过饱和的形式存在于 a 和 b 相中，从而造成晶格的畸变，储存畸变能。畸变能的存在，增大了置氢 TC4 扩散焊过程中再结晶的形核驱动力，也为更多的晶界的产生（即晶界能的增大）提供了能量上的保证。

除以上 2 个因素外，氢致流动应力的下降使扩散焊加工时表面易于产生塑性变形^[9]，从而增加物理接触面积；更重要的是，流动应力的下降有利于接触表面产生粘塑性变形，从而促使界面孔洞自端部的弥合。另外，塑变过程中，造成了过剩的能够加速扩散运动的空穴的集聚，从而促进界面扩散的进行，有利于钛合金的扩散焊加工。这方面的研究也有报道，在此不再赘述。

3 结论

(1) 氢能够改善 TC4 钛合金置氢扩散焊加工性，降低加工时的能量输入，即在保证获得良好焊合的条件下，置氢能够降低焊接温度，或减小焊接压力或缩短保温时间。

(2) 氢是通过加速原子扩散、促进塑性变形及蠕变、增大再结晶驱动力这三方面来改善 TC4 钛合金扩散连接加工性。

参考文献

[1] 陶春虎, 曹春晓, 张卫方, 等. 航空用钛合金的失效及其预防. 北京: 国防工业出版社 2002:2-4.
[2] 曹春晓. 钛合金在大型运输机上的应用. 稀有金属快报,

2006,25(1):17-21.

[3] 邵绢. 钛合金及其应用研究进展. 稀有金属与硬质合金, 2007,35(4):61-65.
[4] 侯红亮, 李志强, 王亚军, 等. 钛合金热氢处理技术及其应用前景. 中国稀有金属学报, 2003, 13(3):533-549.
[5] Eliaz N, Eliezer D, Olson D L. Hydrogen-assisted processing of materials. Materials Science and Engineering(A), 2000, 289(1/2): 41-53.
[6] Eliezer D, Eliaz N, Senkov O N, et al. Positive effects of hydrogen in metals[J]. Materials Science and Engineering(A), 2000, 280(1): 220-224.
[7] 刘宏, 冯吉才, 何鹏. 置氢质量分数 0.15%Ti6Al4V 合金扩散连接. 焊接学报, 2007, 28(3): 97-100.
[8] 卡扎柯夫著. 材料的扩散连接. 北京: 国防工业出版社, 1984:5-6.
[9] 韩文波, 张凯锋, 王国峰. Ti-6Al-4V 合金多层板结构的超塑成形 / 扩散连接工艺研究. 航空材料学报, 2005, 06:29-32.

(责编 小城)

(上接第 80 页)

Materials Letters, 2003, 57(13/14): 1970-1976.

[11] Tian Y S, Cheng C Z, Chen L X, et al. Crack-free wear resistance coatings produced on pure titanium and Ti-6Al-4V by laser nitriding. Surface review and letters, 2005, 12(5/6): 741-744.
[12] Li J N, Chen C Z, Cui B B, et al. Surface modification of titanium alloy with the Ti₃Al+TiB₂/TiN composite coatings. Surface and Interface Analysis, 2011, 43(12): 1543-1548.
[13] Li J N, Gong S L, Liu H, et al. Physical properties and microstructures of Fe3Al matrix laser amorphous-nanocrystals reinforced coating. Materials Letters, 2013, 92(1): 235-238.
[14] 赵高敏, 王昆林, 李传刚. 稀土对 Fe 基金属激光熔覆层抗磨性能的影响. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 318-321.
[15] Li M X, He Y Z, Yuan X M. Effect of nano-Y₂O₃ on microstructure of laser cladding cobalt-based alloy coatings. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 2882-2887.
[16] 尚丽娟, 贺春林, 才庆魁, 等. 应用稀土及激光熔覆工艺制备钴基金属梯度涂层. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 653-657.
[17] Liu G H, Li J T, He B. Melt-casting of Si-Al-Y-O glasses and glass-ceramics by combustion synthesis under high gravity. Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357(1): 1764-1767.
[18] Li J N, Chen C Z, Wang D G. Surface modification of titanium alloy with Laser cladding RE oxides reinforced Ti₃Al-matrix composites. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3): 1207-1212.
[19] Choudhury A R, Ezz T, Chatterjee S, et al. Microstructure and tribological behaviour of nano-structured metal matrix composite boride coatings synthesized by combined laser and sol-gel technology. Surface and Coatings Technology. 2008, 202(13): 2817-2829.
[20] 黄拿灿, 胡社军. 稀土表面改性及其应用. 北京: 国防工业出版社, 2007.
[21] 张邦维. 纳米材料物理基础. 北京: 化学工业出版社, 2009.
[22] Li J N, Yu H J, Chen C Z, et al. Gong. Physical properties and formation mechanism of copper/glass modified laser nanocrystals-amorphous reinforced coatings. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(9): 4568-4573.

(责编 亦非)