

CFRP 表面激光熔覆 TC4 + AlSi10Mg 复合涂层的组织与性能

陶汪, 苏轩, 陈曦, 陈彦宾

(哈尔滨工业大学, 先进焊接与连接国家重点实验室, 哈尔滨, 150001)

摘要: 采用激光熔覆技术在碳纤维增强热塑性塑料 (carbon fiber reinforced thermoplastics, CFRP) 表面成功地制备了 TC4 + AlSi10Mg 复合涂层. 通过扫描电镜、能谱仪和透射电镜分析了 TC4 + AlSi10Mg 复合涂层与 CFRP 基体连接的界面层微观结构、元素成分分布及相组成. 采用纳米压痕仪对复合涂层到基材的硬度变化规律进行测试. 结果表明, 通过激光熔覆技术可以快速在 CFRP 材料表面形成连续的、均匀的 TC4 + AlSi10Mg 复合涂层. TC4 + AlSi10Mg 复合粉末在激光作用下, 受热熔化渗透到 CFRP 基体内部, 形成良好的冶金结合, 并在碳纤维-树脂-复合涂层之间形成连续的界面层. TC4 + AlSi10Mg 复合涂层与 CFRP 基体连接的界面层相成分为 TiC, Ti₃Al, TiS₂ 和 Ti₃AlC 相. CFRP 基体的平均硬度为 10.15 HV, 涂层的最高硬度可达 1914 HV. 基于试验观察和理论分析, 得出 CFRP 表面激光熔覆 TC4 + AlSi10Mg 复合涂层主要的界面反应机理为 $\text{Ti(s)} + \text{C(s)} \rightarrow \text{TiC(s)}$, $\text{Al(l)} + 3\text{Ti(s)} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al(s)}$.

关键词: 激光熔覆; CFRP; 显微组织; 连接机理

中图分类号: TG 453

文献标识码: A

doi: 10.12073/j.hjxb.20190924001

0 序言

碳纤维增强热塑性复合材料 (CFRP) 具有比强度和比刚度高, 可设计性强, 抗疲劳断裂性能好, 耐腐蚀及特殊的电磁性能等独特的优点, 在很多应用领域内都具有很强的竞争力^[1]. CFRP 在新一代航天飞行器和舰艇设计上因其所表现出的优异的性能而被广泛的应用. 然而, 用碳纤维增强塑料代替金属材料的主要缺点是易受到固体颗粒的侵蚀, 耐高温性能差以及导电性的急剧减少. 目前, 在 CFRP 材料表面制备金属涂层可以有效的提高其力学性能和使用寿命, 满足 CFRP 结构件的功能和防护要求. 通过在 CFRP 上沉积金属层可以使其更广泛的被工程应用^[2-3].

CFRP 或者树脂材料表面制备金属涂层的方法有物理气相沉积 (physical vapor deposition, PVD)、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 和等离子化学汽相沉积 (plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD), 但这些技术使用相对昂

贵, 不适合制造厚的金属涂层^[4-5]. 喷涂技术也被应用到 CFRP 或者树脂材料表面金属化, 可以快速、经济、稳定实现金属涂层的结合, 但涂层自身颗粒之间的结合, 以机械结合为主, 强度较低^[6-9]. 而随着激光熔覆技术的发展, 与其它表面加工技术相比, 具有应用面广、更易实现自动化, 并且可以实现涂层与基体冶金结合、组织致密等特点, 在工程上得到越来越多的应用^[10-11]. 因此, 文中重点采用激光熔覆技术^[12] 在 CFRP 材料表面制备金属涂层, 并对 CFRP 与涂层界面的形貌、组织性能进行分析, 研究界面结合机理.

1 试验材料和方法

试验材料包括碳纤维增强聚苯硫醚树脂基复合材料 (CFRP) 和合金粉末两部分. 其中, CFRP 厚度为 2.5 mm, 碳纤维的体积分数为 50%, 纤维排布方式为单向排列. 聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide, PPS), 是一种新型高性能热塑性树脂, 具有机械强度高、耐高温等优点, 为分子主链中带有苯硫基的热塑性树脂. CFRP 复合材料同步热分析结果如图 1 所示. CFRP 的熔化温度 (T_m) 和初始热分解温度

(T_{onset}) 分别为 275 和 400 $^{\circ}\text{C}$. 残余重量在 650 $^{\circ}\text{C}$ 以上基本保持不变, 剩余产物约为 70%.

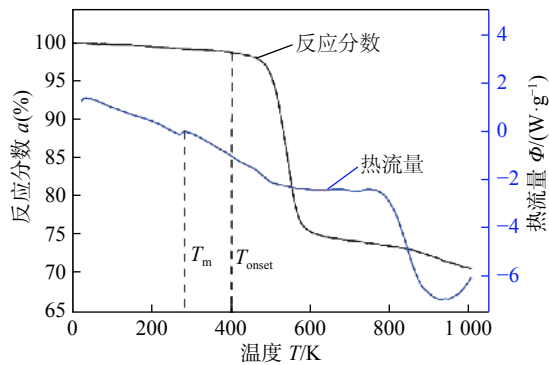


图 1 CFRP 材料 DSC 分析曲线
Fig. 1 DSC of CFRP

激光熔覆采用的 TC4 粉末形状是球状的, 粒度分布范围在 45 ~ 75 μm 之间, 其化学成分如表 1 所示. AlSi10Mg 粒度分布范围在 15 ~ 35 μm 之间, 其化学

成分如表 2 所示. 粉末质量配比为 TC4:AlSi10Mg = 9:1, 经球磨混合均匀后显微形貌如图 2 所示.

试验采用 IPG 生产的 YLR-5000 型光纤激光系统, 激光波长 1.07 μm , 激光的光斑尺寸、激光功率、扫描速度、铺粉厚度分别为 3.7 mm, 230 W, 0.02 m/s 和 0.7 mm. 在试验过程中采用充氩仓对激光熔覆工艺进行保护. 试验后沿垂直于碳纤维的横截面切取分析试样, 对试样抛光、腐蚀, 腐蚀的溶液为硝酸和氢氟酸的水溶液, 氢氟酸、硝酸、水的体积比为 1:1.5:2.5. 采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta 200FEG) 和透射电子显微镜 (TEM, Talos-F200X) 对涂层的微观组织结构进行观察. 涂层中元素的含量采用能谱仪 (energy disperse spectroscopy, EDS) 进行测量. 在负载控制模式下, 采用纳米压痕分析仪 (Agilent Nano Indenter G200) 来测试涂层的显微硬度分布.

表 1 TC4 钛合金的化学成分 (质量分数, %)
Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy

Fe	C	N	Al	V	H	Ti
0.30	0.10	0.05	5.5~6.8	3.5~4.5	0.015	其余

表 2 AlSi10Mg 合金的化学成分 (质量分数, %)
Table 2 Chemical composition of TC4 titanium alloy

Si	Mg	Mn	Cu	Fe	Zn	Al
9.2	0.48	0.21	0.26	0.84	0.25	其余

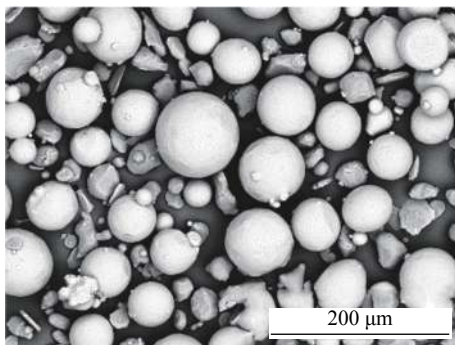


图 2 TC4 + AlSi10Mg 粉末显微形貌
Fig. 2 Micromorphology of TC4 + AlSi10Mg powder

2 结果与讨论

2.1 熔覆层组织微观结构

图 3 是激光熔覆复合涂层的扫描电镜图像. 图 3a 是涂层的整体形貌, 亮白色为 TC4 + AlSi10Mg 复合涂层, 深灰色为 CFRP 复合材料, 由图可知涂

层组织致密、均匀、连续, 可见 TC4 + AlSi10Mg 粉末在 CFRP 复合材料表面上润湿性良好, 可以在其表面润湿铺展. 但由于激光熔覆过程中聚苯硫醚 (PPS) 的热分解会产生气体, 部分气体会通过粉末的间隙向外排出, 对预制涂层粉末造成冲击, 导致涂层表面凹凸不平, 并且在界面处会形成气泡缺陷.

图 3b ~ 3d 分别为涂层上部、中部和界面处高倍显微形貌, 图中 I ~ IV 位置的 EDS 分析结果见表 3. 涂层上部其组织为颗粒状和网篮状的混合组织, 灰色颗粒相含碳量较高, 可判定其为 TiC. 由于 II 位置 Al 含量 (原子分数, %) 为 21.38%, 根据 Ti-Al 二元相图^[13](图 4), 可判定网篮状组织为针状 α' 马氏体和 Ti_3Al . 涂层中部同样为 α' 马氏体和 Ti_3Al 网篮状组织. 在涂层与 CFRP 界面处可以观察到 TC4 + AlSi10Mg 向 CFRP 复合材料间隙中渗透, 并与之形成良好的结合, 碳纤维被薄的金属间化合物层包围, 并且还观察到很多颗粒状、棒状相.

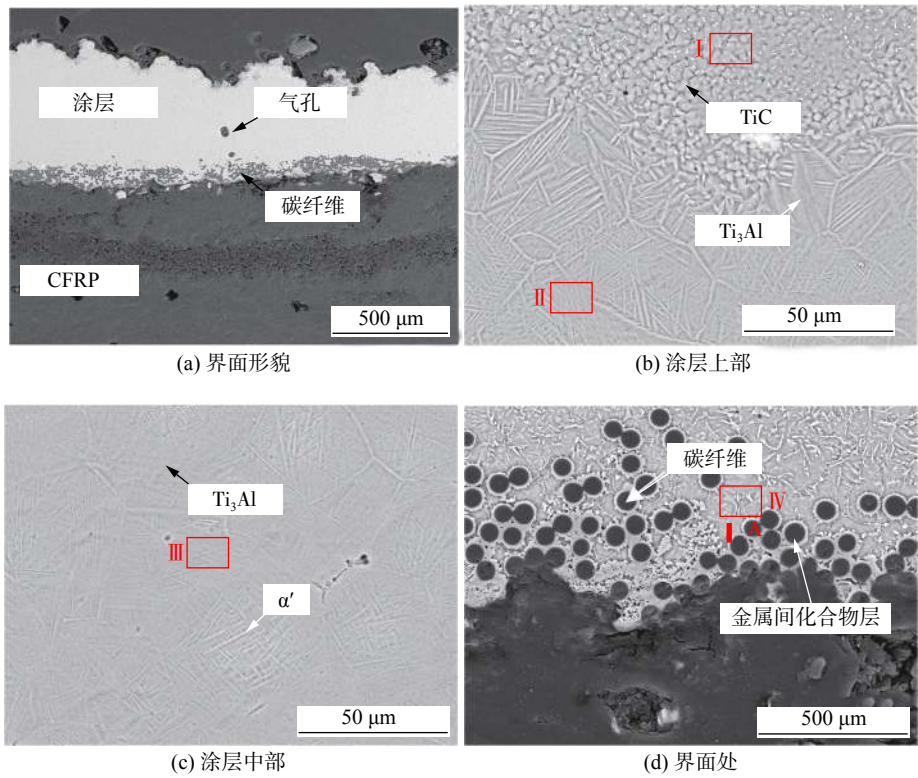


图 3 激光熔覆涂层横截面形貌

Fig. 3 Cross section morphology of laser cladding coating. (a) interface morphology; (b) top of coating; (c) middle of coating; (e) interface

表 3 图 3 标记区域的 EDS 分析结果 (原子分数, %)
Table 3 EDS results of marked areas in Fig. 3

元素	C	Al	Si	V	Ti
I	29.94	15.35	1.01	1.86	51.84
II	6.05	21.38	1.84	2.18	68.55
III	5.97	21.68	1.4	2.75	68.2
IV	11.56	19.12	1.06	2.56	65.7

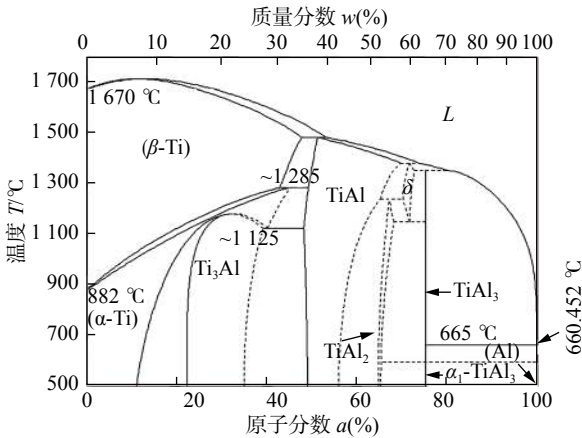


图 4 Ti-Al 二元合金相图
Fig. 4 Binary phase diagram of Ti-Al alloy

2.2 CFRP/涂层界面显微特征

为了确定金属间化合物层相组成, 分析涂层与

CFRP 两者间的结合机制, 对两者之间的界面进行 TEM 分析. 图 3d 中 A 区域为聚焦离子束显微镜 (focused ion beam, FIB) 切取试样的位置, 切取的界面在涂层与 CFRP 中碳纤维间.

图 5 为 CFRP/涂层界面 FIB 试样的高角环形暗场像 (high-angle annular dark field, HAADF) 和元素面分布结果. 图 5a 是在界面处切取的 FIB 试样背散射形貌, 由图可以看出 CFRP 材料与涂层形成紧密结合. 通过对图 5c ~ 5d 的元素面分布图分析可知, FIB 试样中含有 Ti, Al, C 元素, 而原始 TC4 + AlSi10Mg 粉末中不含有 C 元素. 从而说明粉末与基体 CFRP 在界面处发生了化学反应, 相互间原子进行了扩散. 根据图片的衬度不同, 可以看出 C 元素主要分布在尺寸较大的晶粒中, 呈块状, 晶粒尺寸约

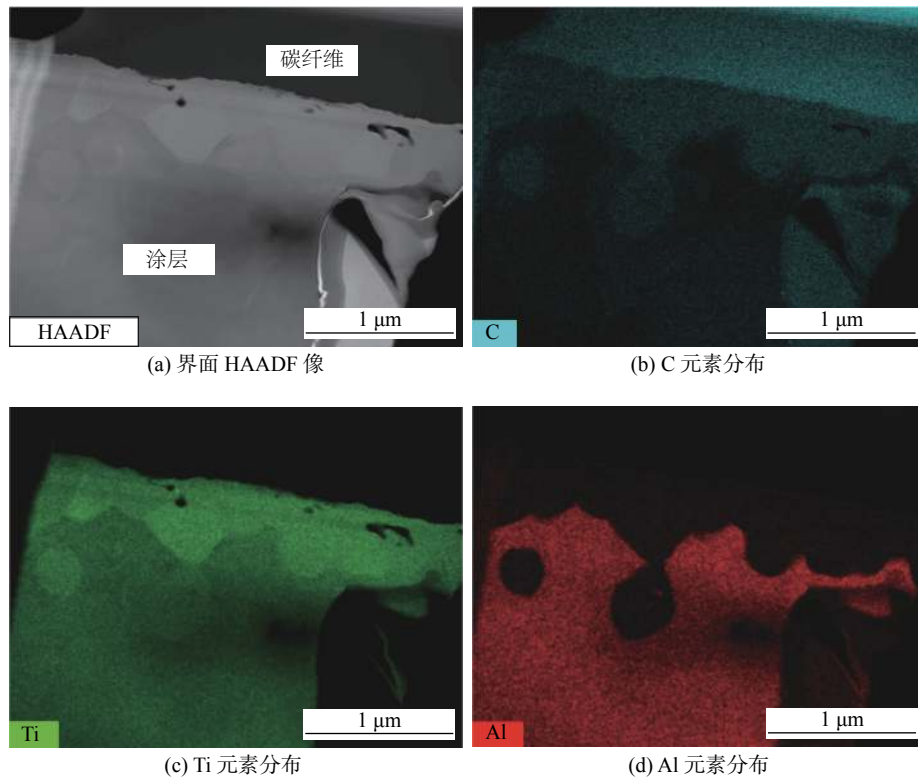


图 5 界面 HAADF 元素面分布

Fig. 5 HAADF elemental plane distribution of interface. (a) HAADF image of interface; (b) C element distribution; (c) Ti element distribution; (d) Al element distribution

为 0.5 μm, 而 Al 元素主要分布在块状晶粒的外侧位置.

图 6 为界面处 TEM 明场像和在碳纤维周围相对应的选区电子衍射 (selected area electron diffraction—

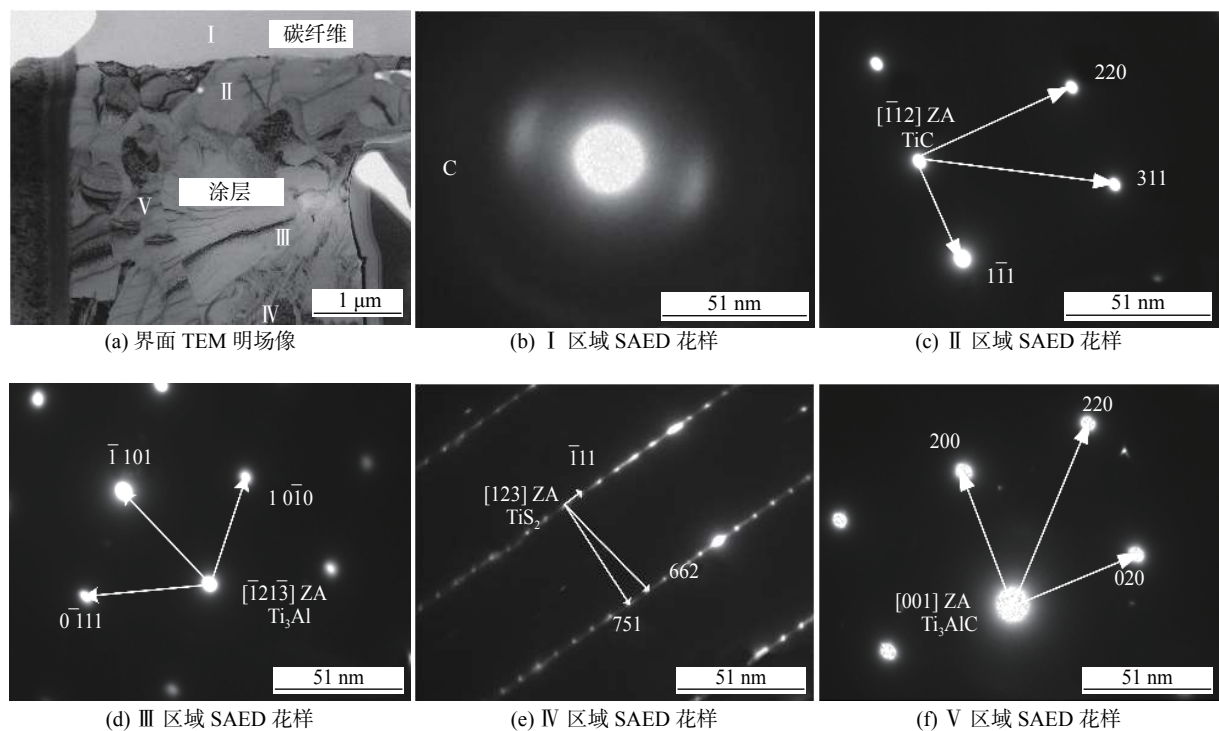


图 6 界面相衍射分析

Fig. 6 Phase diffraction analysis of interface. (a) bright field image of interface; (b) SAED pattern of I area; (c) SAED pattern of II area; (d) SAED pattern of III area; (e) SAED pattern of IV area; (f) SAED pattern of V area

ction, SAED) 花样. 图 6a 中标注的位置 EDS 分析结果如表 4 所示. 由图 6 可看出, 在 I 区域衍射花样为同心环中间有半月牙环, 所以可以判定该区域为碳纤维. II 区域块状物衍射分析为面心立方晶系, 可以确定为 TiC (PDF: 71-0298). III 区域经过衍射分析为密排六方晶系, 可以推断其为 Ti_3Al (PDF:

09-0098). IV 区域还发现存在长条状的相, 经过衍射分析, 其为二位层状结构, 确定其为 TiS_2 (PDF: 81-0687). V 区域经过衍射分析确定其为 Ti_3AlC (PDF: 17-0438). 可以看出界面处主要产物是 TiC, Ti_3Al , TiS_2 , Ti_3AlC 等, 由以上分析结果说明 TC4 + AlSi10Mg 涂层和 CFRP 基体之间形成了冶金结合.

表 4 图 6a 标记区域的 EDS 分析结果 (原子分数, %)

Table 4 EDS results of marked areas in Fig. 6a

元素	C	Al	S	Si	Ti
I	99.4	0.6	—	—	—
II	54.53	0.46	—	—	45.01
III	—	24.27	—	1.53	74.2
IV	—	0.3	35.67	—	64.03
V	5.12	23.11	—	1.62	70.15

2.3 连接机理分析

根据以上研究, 得出 CFRP 表面激光熔覆涂层结合机理, 如图 7 所示. 在激光照射过程中, 能量通过涂层热传导到 CFRP/TC4 界面, 使 CFRP/TC4 界面处温度升高. CFRP 复合材料表面树脂受热会熔化、分解碳化. 由于试验在氩气保护氛围下, 预置涂层与 CFRP 界面处氧含量较低, PPS 高温分解碳化的产物主要为碳化物、 H_2S 等^[14], 生成的气体一部分通过粉末空隙逸出, 另一部分会残留在涂层中.

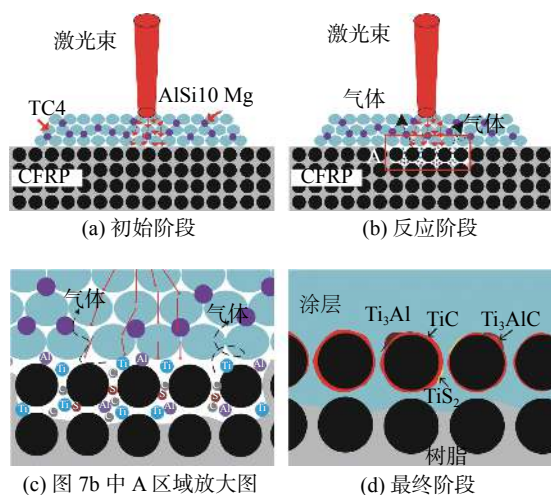
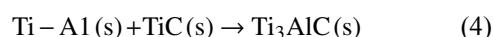
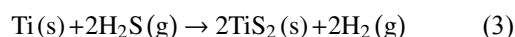
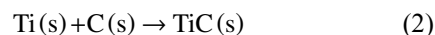
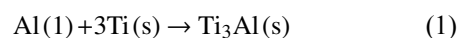


图 7 CFRP 与涂层的结合机理

Fig. 7 Bonding mechanism of the coating and CFRP. (a) initial stage; (b) reaction stage; (c) enlarged view of area A in Fig. 7b; (d) final stage

随着温度的继续升高, 涂层中 AlSi10Mg 粉末开始熔化, 并与 TC4 反应生成 Ti_3Al 化合物, 反应方程式如式 (1) 所示, 反应过程中会释放热量. 由

于 Ti 元素和 C 元素亲和力很高, 在 1 273 K 下 Ti 元素和 C 元素可以发生化学反应生成 TiC, 反应方程式如式 (2) 所示, 并且伴随着反应的产生会释放出很大的热量. 所以在界面处当温度高于 1 273 K 时, 钛合金和树脂分解生成的碳化物、气体还有碳纤维发生化学反应, 树脂分解生成的气体如 H_2S 与 Ti 元素发生化学反应生成 TiS_2 , 反应方程式如式 (3) 所示, 并且少量 Ti-Al 化合物会与 TiC 进一步反应生成 Ti_3AlC ^[15], 反应方程式如式 (4) 所示. 在激光能量和反应热的共同作用下, 预置在 CFRP 材料表面的 TC4 + AlSi10Mg 熔化. 经历了上述一系列的物理化学过程, 实现了 TC4 + AlSi10Mg 和 CFRP 材料之间的有效结合.



2.4 涂层显微硬度

图 8 为沿涂层深度方向显微硬度分布结果. 由结果可以看出, CFRP/涂层界面处显微硬度最高, 硬度达到 1 914 HV, CFRP 基体由于是树脂基复合材料, 树脂材质较软, 所以硬度较低, CFRP 基体平均显微硬度为 10.15 HV. 随着离界面处的距离增大, 涂层显微硬度降低, 最低值为 412 HV. 主要原因是在界面处金属 Ti 与基体中 C 元素反应, 生成 TiC 相, TiC 具有很高的硬度, 使得界面处显微硬度增加. 而在涂层中部 TC4 + AlSi10Mg 与 C 元素充分

反应较少, 生成的 TiC 含量较少, 所以显微硬度较低. 从纳米压痕试验结果可以看出在 CFRP/涂层界面处生成的金属间化合物硬度要远大于 TC4 和 CFRP 基体.

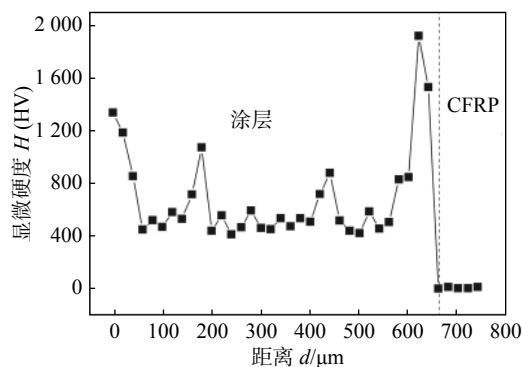


图 8 沿涂层深度方向显微硬度分布

Fig. 8 Microhardness profile along depth direction of coating

3 结论

(1) 通过激光熔覆技术可以快速的在 CFRP 材料表面形成连续的、均匀的 TC4 + AlSi10Mg 涂层, 从而改善基体表面的性能. 涂层显微硬度最高达到 1914 HV, CFRP 基体平均显微硬度为 10.15 HV.

(2) 涂层组织主要为颗粒状 TiC, α' 马氏体和 Ti_3Al 网篮状组织的混合组织. 在涂层与 CFRP 界面处可以观察到 TC4 + AlSi10Mg 向 CFRP 复合材料间隙中渗透, 并与之形成良好的结合, 碳纤维被薄的金属间化合物层包围.

(3) 在 CFRP/涂层界面处观察到生成的 TiC, Ti_3Al , 少量的 TiS_2 , Ti_3AlC 相, 证实 TC4 + AlSi10Mg 粉末与 CFRP 材料中树脂和碳纤维发生充分的化学冶金反应.

参考文献

- [1] Pan L, Yapici U. A comparative study on mechanical properties of carbon fiber/PEEK composites[J]. *Advanced Composite Materials*, 2016, 25(4): 359 – 374.
- [2] Chen C, Xie X, Xie Y, *et al.* Metallization of polyether ether ketone (PEEK) by copper coating via cold spray[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 342: 209 – 219.
- [3] Wu S, Ma Z, Xiao G, *et al.* Study on properties of Al film on CFRP after cryogenic-thermal cycling[J]. *Physics Procedia*, 2011,

- 18: 279 – 284.
- [4] Siegel J, Kotál V. Preparation of thin metal layers on polymers[J]. *Acta Polytechnica*, 2007, 47(1): 9 – 11.
- [5] Gonzalez R, Ashrafizadeh H, Lopera A, *et al.* A review of thermal spray metallization of polymer-based structures[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(5): 897 – 919.
- [6] Che H, Chu X, Vo P, *et al.* Metallization of various polymers by cold spray[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27: 169 – 178.
- [7] Che H, Vo P, Yue S. Metallization of carbon fibre reinforced polymers by cold spray[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 313: 236 – 247.
- [8] Ashrafizadeh H, Mertiny P, McDonald A. Determination of temperature distribution within polyurethane substrates during deposition of flame-sprayed aluminum – 12 silicon coatings using Green's function modeling and experiments[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 259: 625 – 636.
- [9] Gardon M, Latorre A, Torrell M, *et al.* Cold gas spray titanium coatings onto a biocompatible polymer[J]. *Materials Letters*, 2013, 106: 97 – 99.
- [10] Dai J, Li S, Zhang H, *et al.* Microstructure and high-temperature oxidation resistance of Ti-Al-Nb coatings on a Ti-6Al-4V alloy fabricated by laser surface alloying[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 479 – 488.
- [11] Su X, Tao W, Chen Y, *et al.* Microstructural characteristics and formation mechanism of laser cladding of titanium alloys on carbon fiber reinforced thermoplastics[J]. *Materials Letters*, 2017, 195: 228 – 231.
- [12] 傅卫, 方洪渊, 白新波, 等. 工艺路径对多层多道激光熔覆残余应力的影响 [J]. *焊接学报*, 2019, 40(6): 29 – 33.
Fu Wei, Fang Hongyuan, Bai Xinbo, *et al.* Effect of process paths on residual stress of multi-layer and multi-pass laser cladding[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2019, 40(6): 29 – 33.
- [13] 刘洪喜, 李庆铃, 张晓伟, 等. 激光熔覆 Ti-Al 金属间化合物复合涂层的显微组织和性能 [J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(6): 1140 – 1147.
Liu Hongxi, Li Qingling, Zhang Xiaowei, *et al.* Microstructures and property of Ti-Al intermetallic compound composite coating prepared by laser cladding[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(6): 1140 – 1147.
- [14] Perng L. Thermal decomposition characteristics of poly (phenylene sulfide) by stepwise Py-GC/MS and TG/MS techniques[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2000, 69(3): 323 – 332.
- [15] 张作贵, 刘相法, 边秀房. Al-Ti-C 系中 TiC 形成的热力学与动力学研究 [J]. *金属学报*, 2000, 36(10): 1025 – 1029.
Zhang Zuogui, Liu Xiangfa, Bian Xiufang. Thermodynamics and kinetic of forming TiC in Al-Ti-C system[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2000, 36(10): 1025 – 1029.

第一作者简介: 陶汪, 1981 年出生, 副教授; 主要从事航空领域先进焊接技术等方面研究; 发表论文 50 余篇; Email: taowang81@hit.edu.cn.

通信作者简介: 陈彦宾, 教授; Email: chenyb@hit.edu.cn.

(编辑: 朱艳)