

钛合金非氧化热喷涂金属钼涂层界面冶金特征

李晓泉, 于治水, 王光耀
(华东船舶工业学院 材料科学与环境工程系, 江苏 镇江 212003)

摘 要: 对 TA7 钛合金以氩气保护等离子热喷涂金属钼, 并进行保温扩散处理得到的涂层界面微观结构用金相显微镜、扫描电镜、电子探针、X 射线衍射等分析手段做了较详细的分析。结果表明, 采用亚音速等离子热喷涂金属钼可得到致密、基本无层状结构的涂层; 界面附近合金元素的相互扩散可促进形成冶金结合, 并对钛合金近界面组织结构产生一定的影响。

关键词: 钛合金; 热喷涂; 界面; 涂层界面

中图分类号: TG401 文献标识码: A 文章编号: 0253-360X(2003)04-25-04



李晓泉

0 序 言

燃汽动力装置中的活塞等零部件直接处于高温、高压及剧烈磨损等极为恶劣的工况条件下, 对此关键零部件进行表面改性, 以强化其使用性能, 是人们关注的热点。近年来, 随着钛合金在动力装置中的应用, 国外采用在钛合金表面进行热喷涂金属钼涂层, 利用钛合金比强度高、耐蚀性强、导热系数低及金属钼熔点高、高温硬度与强度好等优点, 研制出新型轻金属复合耐磨材料, 以替代传统用球墨铸铁热喷涂金属钼涂层构成的零部件。

关于钛合金的表面改性问题, 人们可采用电镀、物理气相沉积、离子注入、阳极氧化、激光表面处理等方法^[1, 2]。但也存在不少问题, 如涂层与基体的结合强度问题、湿法电镀存在氢脆、离子注入层太薄、激光处理易引起表面微裂等^[3, 4]。因此对该领域的研究还有待于进一步的深入进行。

热喷涂获得的涂层与基体一般为机械结合, 为获得良好结合强度的涂层, 可用适当的工艺使之形成冶金结合。关于钛合金与高熔点金属钼涂层之间的机械结合以及进一步的冶金结合问题迄今尚未见有公开文献报道, 显然该问题对获得优质的涂层又是极为重要的。文中对 TA7 钛合金采用非氧化热喷涂金属钼涂层的界面结构应用扫描电镜、电子探针、X 射线衍射等微观分析手段做了较详细的分析, 以期揭示出钛合金与金属钼涂层界面冶金结构特征。

1 试验方法

试验采用 Ti-Al-Sn 系 TA7 α 型钛合金, 其化学成分列于表 1, 试验使用 -160 ~ +200 目金属钼粉, 在林肯 CNC4500 系统热喷涂装置中, 以氩气作保护进行 5 组亚音速非氧化等离子喷涂, 喷涂工艺参数如表 2 所示。

表 1 TA7 钛合金化学成分(质量分数, %)
Table 1 Chemical compositions of TA7 titanium

Al	Sn	Ti	Fe	Si	C	N	H	O
5.2	2.6	Bal	≤0.30	≤0.30	≤0.10	≤0.05	≤0.01	≤0.20

将试验所得喷涂试样在真空度为 2.5×10^{-3} Pa 的真空炉中分别经 850 ℃、950 ℃、1 050 ℃ \times 1 h 扩散处理后沿涂层横截面用线切割加工成 200 mm \times 200 mm 试样, 经研磨抛光后用氢氟酸、硝酸、甘油、蒸馏水按 1:3:5:1 体积比配制的腐蚀液腐蚀, 然后

在 MM6 金相显微镜上做金相及显微硬度分析; 在 JXA-840A 扫描电镜上做 SEM 形貌及 EPMA 电子探针分析; 用 D/MAX-YA 转靶 X 射线衍射仪做相结构分析。

2 试验结果及分析

2.1 涂层微观形貌

收稿日期: 2002-12-20
基金项目: 船舶工业国防基金资助项目(97J56.2.3); 江苏省船舶先进设计制造重点实验室资助项目

表 2 等离子热喷涂工艺参数

Table 2 Arc spray technology parameters

Parameters	1	2	3	4	5
Spray distance D/mm	—	—	150	—	—
Spray power N/kW	—	—	32	—	—
Spray current I/A	—	—	500	—	—
Spray material	—	—	Mo powder	—	—
Argon pressure P/MPa	7.84	8.13	8.62	9.31	9.80
Argon flow ratio $v/(\text{L}\cdot\text{min}^{-1})$	5	10	15	20	25

图 1 示出第一组参数喷涂试样涂层的 SEM 形貌照片,该图显示金属钼涂层呈现出明显的层状结构,层与层间仍有一些空隙夹于其间。而图 2 示出的第五组参数喷涂试样涂层的 SEM 照片中却无该形貌,即层状结构基本消失。

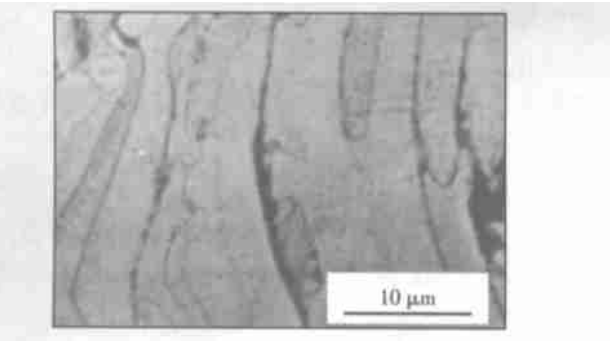


图 1 第一组试样涂层 SEM 照片

Fig 1 Coating SEM photographs of No. 1 specimen

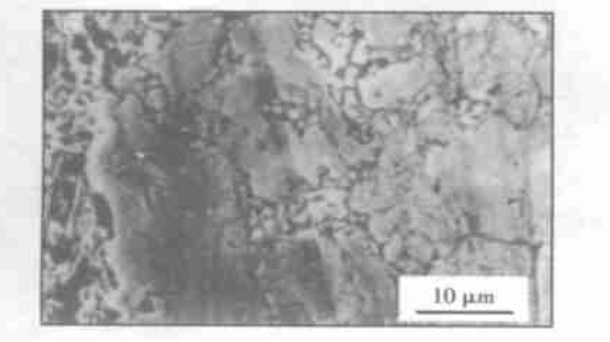


图 2 第五组试样涂层 SEM 照片

Fig 2 Coating SEM photographs of No. 5 specimen

涂层中的层状结构是由于喷涂熔融粒子撞击喷射面发生瞬间扁平变形及喷枪周期性运动作用结果而致,层状结构引起的空隙不仅影响涂层结合力,而且也影响涂层对钛合金基体的保护效果。随着喷枪送气压力的增大,一方面雾化效果增强,熔融粒子得到进一步细化,另一方面高速射流效应又增强了粒子的扁平铺展过程,因而得到致密的涂层。从试验

来看,应用 CNC4500 热喷涂系统对钛合金进行亚音速喷涂金属钼涂层,是可以得到致密的金属钼涂层的。

2.2 界面元素扩散特征

钛合金与金属钼涂层界面的扩散受几个方面因素制约,首先是扁平粒子与基体间的物理结合率不足,界面原子的迁移受空隙阻挡较大,其次是界面缺乏足够的塑性变形引入高密度的位错,因而界面元素的进一步体扩散尚缺乏足够的动力学;另外低温条件下,金属钼在 α 钛中的极限溶解度不超过 10%,显然这些因素对界面形成冶金结合是不利的。但另一方面,钼又是强烈的 β 同晶元素,在温度高于 883 $^{\circ}\text{C}$ 时,则可与钛形成无限固溶体,加之钛合金中 Al 熔点低,因此,对热喷涂后的试样进行适当温度保温扩散处理是形成冶金结合的一必要途径。

图 3 是第一组参数喷涂试样经 1 050 $^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 扩散后涂层/基体界面 SEM 照片及相应 Ti、Mo、Al 元素的背散射分析照片。研究表明,经过 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 高温扩散处理,钛合金近界面保留有相当的 β 组织,而远离界面主要为片层状的 α 组织;同时 Ti/Mo 界面已存在一明显的阴影带扩散层,尽管扩散层呈非平直的曲线带,但总体上看,扩散层还是比较均匀的。不过,各种元素对扩散层的形成作用不一,由于钛的原子半径比钼的原子半径小,钛在钼中有较强的扩散能力,其扩散深度约为 10 μm 。尽管钛合金原始表面由于机械加工及喷涂前的喷砂从而存在微观上的凹凸不平,但这并不对扩散层的形成造成多大的影响。面扫描结果还显示,作为钛合金基体中的铝元素由于其原子半径较小,熔点低,已明显穿越

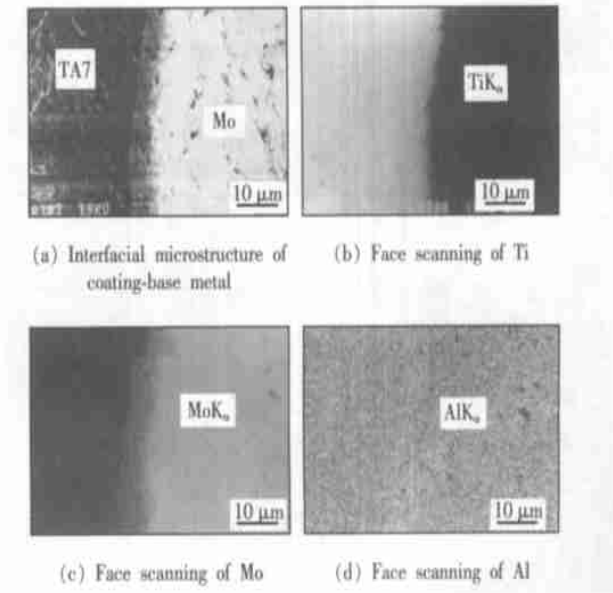


图 3 试样经 1 050 $^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ 界面结构

Fig. 3 Interfacial structure of specimen after 1 050 $^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$

扩散层, 在涂层中均匀分布。考虑到铝是钛合金中的一种主要合金化元素, 因而, 铝对钛合金涂钼界面冶金结合的这种有利作用是具有普遍意义的。

2.3 界面相结构分析

为分析界面冶金扩散层的相结构, 采用逐层分析方法, 即从涂层表面开始, 用金相砂纸每磨去一定深度 Z (分别 $Z=0, 30\text{ }\mu\text{m}, 60\text{ }\mu\text{m}, 120\text{ }\mu\text{m}, 180\text{ }\mu\text{m}, 240\text{ }\mu\text{m}$) 用酒精擦洗干净后进行 XRD 衍射分析, 直至钛合金基体为止, 从而得到一系列的衍射谱, 如图 4 所示。

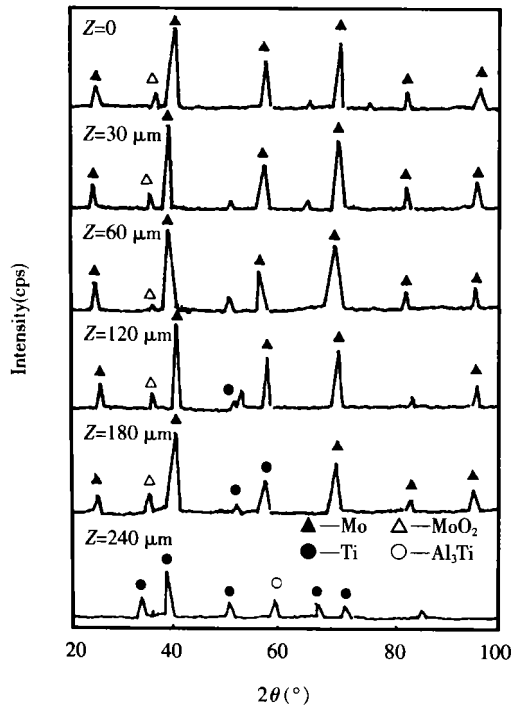


图 4 逐层 XRD 衍射谱

Fig. 4 XRD diffraction spectra of various layers

XRD 衍射试验显示, 从第五层便开始进入扩散过渡层, 直到第六层已进入钛合金基体, 根据 Ti—Mo、Mo—Al 二元相图^[5, 6], 金属钛基体中随着钼含量的增加, $\alpha \rightarrow \beta$ 转变温度降低, 当温度高于 $883\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 则形成 β 相的 Ti—Mo 无限固溶体, 同时, 界面附近 β 共晶元素 Mo, 向钛合金基体扩散, 特别是在热喷涂后进行保温扩散处理后, 相当一些 β 组织将有可能保留在近界面形成具有热强性能的 Ti—Al—Mo 合金层; 另外, Al 极易与钼形成一系列金属间化合物, 如 MoAl_{12} 、 MoAl_6 、 MoAl_8 、 MoAl_4 等, 显然界面附近由钛合金基体扩散进入金属钼涂层的 Al 元素, 如与 Mo 形成上述金属间化合物, 则有可能导致涂层脆化以至剥脱, 对此应有充分考虑。不过上述 XRD 衍射试验表明, 扩散层中尚无明显的 Mo—Al 金属间化合物形成, 显然, 这是扩散后的界面层内金属间化合物的形核及长大在热力学上尚未具备条件

所致。另外界面附近的显微硬度测试结果 (图 5 所示) 也显示, 从涂层到基体硬度在扩散层发生陡降变化, 但并无奇特的突变, 之后仍呈下降之势, 这除了由于 Ti—Mo 两物质本身的物理性能差异外, 还与钛合金近界面形成了热强性的 Ti—Al—Mo 合金层有关, 因为 Mo 含量超过 11% 就足以完全形成 β 相组织。这使得钛合金中近界面处的物理性能与远离界面具有 α 相组织的物理性能有所差异。

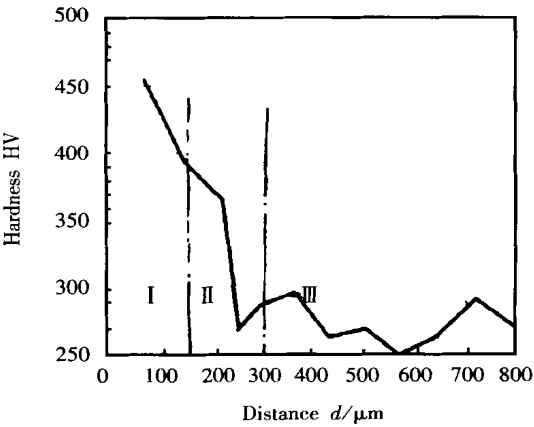


图 5 显微硬度沿涂层深度方向变化曲线图

Fig. 5 Curve of micro-hardness vs coating depth

Note: I region: coating II region: interface layer, III region: base body

3 结 论

- (1) TA7 钛合金应用 CNC4500 热喷涂系统在适当的工艺参数条件下进行非氧化热喷涂可得到致密、无明显层状结构的金属钼涂层。
- (2) TA7 钛合金热喷涂金属钼后经 $1\text{ }050\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{ h}$ 真空保温扩散处理后, 利用 Ti、Mo、Al 等元素的相互扩散, 可形成界面冶金结合层, 其中 Al 元素的扩散基本是均匀的, 同时界面扩散层的形成将有利于钛合金近界面保留 β 相组织, 从而与远离界面附近的 α 组织在性能上存在一定的差异。
- (3) XRD 衍射分析表明, TA7 钛合金热喷涂金属钼涂层界面尚未形成 Mo—Al 及其它金属间化合物, 因而热喷涂金属钼后进行 1 h 保温处理对界面性能不致带来不良影响。

参考文献:

[1] Saritas S, Procter R P M, Grant W G. Effect of iron implantation on fatigue fretting and fretting corrosion of Ti6Al4V[J]. Materials Science and Engineering A, 1989, 115(8): 307~314.

匀载荷和减摩抗磨作用,涂层的耐磨性得以提高。

3 结 论

(1) G112+(质量分数,%)4TiO₂ 涂层组织分为两层,即底部的胞状晶区和中部顶部的树枝状晶区。胞状晶区组织为 γ (NiFe)固溶体+Cr 碳化物+TiC 颗粒的伪多元共晶体;而树枝状晶区中不再析出粗大的块状脆性相,其组织为细小的树枝状或花朵状碳、硼化物多元共晶体+细小颗粒相+韧性基体相,熔覆层的微观组织均匀而细密。

(2) 在高硬度镍基合金激光熔覆层中加入适量的 TiO₂,能够均匀细化涂层组织,抑制涂层中粗大的块状脆性相的产生,提高涂层中韧性相成分分数,降低涂层的裂纹敏感性。

(3) G112+(质量分数,%)4TiO₂ 涂层的硬度在 720~770 HV0.3 之间,平均 750 HV 0.3,硬度分布均匀。

参考文献:

[1] Vilar R. Laser cladding [J]. International Journal of Powder Metallurgy, 2001, 37(2): 34~48.
[2] Ming Q, Lim L C, Chen Z D. Laser cladding of nickel-based hardfacing alloys [J]. Surface & Coatings Technology, 1998,

106(2, 3): 174~182.
[3] Kathuria Y P. Some aspects of laser surface cladding in the turbine industry [J]. Surface & Coatings Technology, 2000 132 (2, 3): 262~269.
[4] 钟敏霖,刘文今,任家烈. NiCrSiB合金高功率激光送粉熔覆裂纹形成的敏感因素[J].应用激光, 2000, 20(5): 193~197, 224.
[5] Wang KL, Zhang Q B, Sun M L, *et al.* Rare earth elements modification of laser-clad nickel-based alloy coatings [J]. Applied Surface Science, 2001, 174(3, 4): 191~200.
[6] 晁明举,袁 斌,赵 栋,等. MgO 对镍基碳化钨激光熔覆层组织和耐磨性的影响[J].应用激光, 2002, 22(2): 127~131, 126.
[7] Yang Yuanzheng, Zhu Youlan, Liu Zhengyi, *et al.* Laser remelting of plasma sprayed Al₂O₃ ceramic coatings and subsequent wear resistance [J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 291 (1, 2): 168~172.
[8] 李 强,王富耻,雷廷权,等. 激光熔覆 Ni-Cr-B-Si-C 合金的组织及其摩擦磨损特性[J].中国有色金属学报, 1998, 8 (2): 201~205.
[9] Sun RL, Mao J F, Yang D Z. Microstructure characterization of NiCrBSiC laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150(2, 3): 199~204.
[10] 杨松岚,王福会,冯钟潮,等. 激光熔覆 Fe-Ti-B 复相涂层的组织研究[J].金属热处理, 1999, 24(3): 20~23.

作者简介: 晁明举,男,1964 年 7 月出生,副教授,博士研究生。从事激光热处理和激光熔覆技术研究,发表论文 10 余篇。
E-mail: mjchao@163.com

[上接第 27 页]

[2] Kolkman H J. Effect of TiN/Ti gas turbine compressor coatings on the fatigue strength of Ti6Al4V base metal [J]. Surface and Coating Technology, 1995, 72(1): 30~36.
[3] Budinski K E. Tribological properties of titanium alloy [J]. Wear, 1991, 151(2): 203~217.
[4] Anthony J Perry, Jesse N Matossian. An overview of some advance surface technology in Russia [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1998, 29(2): 593~610.
[5] 鲍利索娃 E A. 钛合金金相学[M].陈石卿 译.北京:国防工业出版社, 1986.

[6] 虞觉奇,易文质,陈邦迪. 二元合金状态图集[M].上海:上海科学技术出版社, 1987.

作者简介: 李晓泉,男,1964 年 2 月出生,副教授。主要研究方向为焊接冶金及焊接材料,承担有多项基金项目及产、学、研开发项目,获部级三等奖 1 项,发表论文 20 余篇。

Email: kg2018@yahoo.com.cn