

钢表面激光熔覆 Ti-Al 球磨粉合成复合涂层

贺文雄¹, 赵 健², 吕志军³, 赵洪运¹

(1. 哈尔滨工业大学(威海)材料科学与工程学院, 威海 264209;
2. 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;
3. 海洋石油工程(青岛)有限公司, 青岛 266520)

摘 要: 为提高钢的表面硬度及耐腐蚀性, 选用钛、铝机械球磨粉末在 Q235 钢基体表面进行激光熔覆试验, 使钛、铝发生反应并制备 Ti-Al 金属间化合物复合涂层。综合运用 DTA、XRD 和 SEM 分析方法对激光熔覆涂层的成分与组织进行分析, 并对复合涂层的硬度及耐腐蚀性进行测试。结果表明, 机械球磨可使粉体细化, 涂层与基体形成了冶金结合, 涂层由 Al_3Ti 、 Al_3Fe 、Fe、AlN 和 FeO 组成, 同时激光熔覆涂层具有较高的硬度及优良的耐腐蚀性能。当激光功率为 1000 W, 扫描速度为 600 mm/min 时, 复合涂层同时获得最高显微硬度和耐腐蚀阻抗值, 分别为 949.5 HV 和 600 k Ω 。

关键词: 机械球磨; 激光熔覆; Ti-Al 金属间化合物; 显微硬度; 耐腐蚀性

中图分类号: TG 174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2015)05-0085-04

0 序 言

Ti-Al 金属间化合物主要包括 TiAl、 Ti_3Al 及 Al_3Ti 。其具有低密度、高比强度、比弹性模量和耐热性, 优良的抗高温蠕变性能、抗氧化性和耐腐蚀性而被广泛应用于航空航天、工业燃气轮机、汽车及发动机耐热件等领域^[1, 2]。但 Ti-Al 金属间化合物结构材料本身的一些缺点, 如低温脆性大, 室温延性基本为零, 这限制了其作为结构材料的应用^[3]。而在塑韧性良好的钢基体表面熔覆 Ti-Al 金属间化合物涂层, 即可保证 Ti-Al 金属间化合物的优点, 同时又可满足对材料塑韧性的要求, 提高材料性能的同时可节约成本。

通过合金化来改善 Ti-Al 金属间化合物的低温脆性, 是近年来发展的一个重要方向。目前制备涂层的方法主要有物理气相沉积、化学气相沉积和反应等离子喷涂等方法, 而激光熔覆作为一种高能密度表面改性技术, 其具有涂层与基体形成冶金结合、稀释率低、热影响区小、加工速度快和涂层晶粒细小等优点。国内外大量学者对该技术进行了广泛而深入的研究^[4-6]。

文中利用激光熔覆在 Q235 钢基体表面制备 Ti-Al 金属间化合物复合涂层, 对涂层的组织及物相进

行分析, 并对涂层的显微硬度及耐腐蚀性能进行了测试。

1 试验方法

试验选用的钛粉(纯度为 99.4%、粒度为 300 目)与铝粉(纯度 $\geq 99.0\%$ 、粒度为 200 目)化学成分分别见表 1 与表 2 所示。基体为 Q235 钢。采用 QM-2SP(16)型球磨机将钛粉与铝粉按摩尔分数比 1:1 进行球磨, 磨球与粉体的质量比为 10:1, 为防止球磨过程中粉体粘贴在罐体上, 应沿罐壁倒入约粉体质量 5% 的甲醇, 并用氩气保护, 球磨时间 4 h, 转速 300 r/min。

表 1 钛粉的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of Ti powder

Fe	Si	C	N	H	O	Ti
0.14	0.12	0.02	0.002	0.001	0.16	余量

表 2 铝粉的化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical compositions of Al powder

Fe	Si	N	Cu	Al
≤ 0.6	0.3	0.01	≤ 0.05	余量

收稿日期: 2013-11-10

基金项目: 哈尔滨工业大学(威海)博士启动基金项目(HIT(WH) ZB200907)

熔覆前, 基体表面用砂纸去除铁锈, 并用丙酮清洗, 用无水乙醇将熔覆粉末调成糊状置于母材表面,

未干时进行焊接,预置层厚度约几百微米.采用型号为 JSK35GS-3000 W 的横流 CO_2 激光器进行试验,具体工艺参数如表 3 所示.

表 3 激光熔覆制备 Ti-Al 涂层的工艺参数

Table 3 Processing parameters of Ti-Al coatings fabricating by laser cladding

粉体类型	激光功率 P/W	扫描速度 $v/(\text{mm}\cdot\text{min}^{-1})$	预置厚度 h/mm	熔覆距离 d/cm	保护气流量 $Q/(\text{L}\cdot\text{h}^{-1})$
球磨钛铝粉	800	400	0.5	10	350
	800	500	0.5	10	350
	800	600	0.5	10	350
	900	400	0.5	10	350
	900	500	0.5	10	350
	900	600	0.5	10	350
	1 000	400	0.5	10	350
	1 000	500	0.5	10	350
	1 000	600	0.5	10	350
	1 000	600	0.5	10	350

采用 ZRY-2P 型综合热分析仪对球磨及混合粉体进行差热分析.并对涂层组织特点进行分析.选用 HXD-1000TB 型数显显微硬度计对涂层表面硬度进行测试,所加载荷为 100 N,加载时间 15 s. 浸入温度为 20 $^{\circ}\text{C}$ 、质量分数为 3.5% NaCl 的电解液中对涂层的耐腐蚀性进行测试.

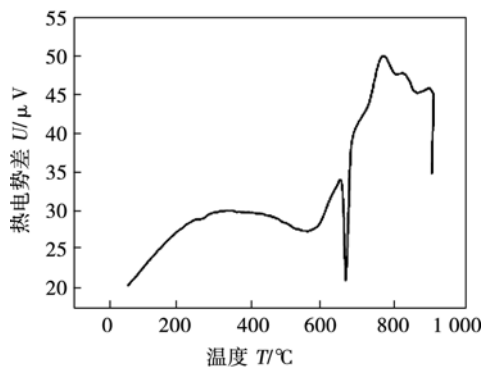
2 试验及分析结果

2.1 粉体的差热分析

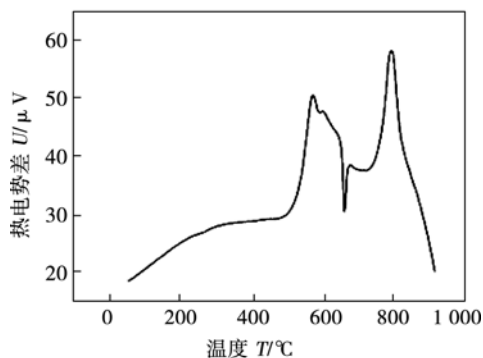
对两种粉末进行差热分析(DTA)以研究激光熔覆过程发生的反应.该方法是采用低温平衡反应来近似分析高温瞬态粉体非平衡反应.图 1 给出了两种不同粉末的 DTA 曲线.图 1a 为 Ti,Al 球磨粉末 DTA 曲线,从中可以看到,Ti,Al 球磨粉末在 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现了一个平滑的放热峰,是粉末被空气氧化放出热量导致,约 620 $^{\circ}\text{C}$ 时,又出现放热峰,其是铝、钛固相相互扩散($\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$)形成金属间化合物引起;在 660 $^{\circ}\text{C}$ 时,体系出现了吸热峰,这时温度达到了铝的熔点,为铝熔化所致,接近 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,出现了一个强放热峰,归结于熔化的铝发生强烈反应 $\text{Al} + 3\text{Ti} + \text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow 4\text{TiAl}$,形成了 TiAl [7].

图 1b 为钛、铝和铁混合粉末的 DTA 曲线,从中可以看到,钛、铝、铁混合粉末初期氧化现象并不明显,而在接近 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,体系出现强放热峰,这是由铝、铁发生反应生成 Al_3Fe 放热形成.研究表明,以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率加热 Fe-25Al 混合元素粉末压坯,在 560 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 温度区间反应可放出大量的热量,从而导致试样温度快速升高至铝熔点(660 $^{\circ}\text{C}$)

以上而引发自蔓延[8].这与图中放热峰正好匹配,证明了在 560 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ 时,铝和铁发生了反应.而 660 $^{\circ}\text{C}$ 时的吸热峰为铝熔化吸热,在接近 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,体系又出现了较强的放热峰,这是由于钛、铝及铁,铝发生反应所致.



(a) Ti,Al球磨粉DTA曲线



(b) Ti,Fe混合粉末DTA曲线

图 1 两种不同粉末的 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of two different kinds of powder

2.2 涂层物相及显微组织

图 2 为激光熔覆 Ti-Al 复合涂层的 XRD 结果.从图 2 中可以看出,涂层主要由 Al_3Ti , Al_3Fe , Fe, AlN 和 FeO 相组成.熔覆过程中,由于铝的熔点最低,可以在极短时间发生熔化,使铝与钛、铁接触面增大,促进了反应的进行.DTA 分析表明铝与固态铁及钛均可发生反应,由于激光熔覆具有快速加热及凝固特点,熔池存在时间极短,元素之间的反应并不充分,多体现为非平衡反应过程.根据文献[9]可知, Al_3Ti 为中间产物,XRD 结果中 Al_3Ti 的存在验证激光熔覆快冷的特点.

图 3 为 Ti-Al 复合涂层表面形貌,从图 3 中可以看出,涂层有两部分组成,一是大小和形状相近的灰色致密组织,主要为 Ti 和 Al 元素,细小的晶粒呈规则的多边形,尺寸大约 0.4 μm .二是在灰色组织上弥散分布的许多白色颗粒,经能谱分析,其成分主要为铁,铁颗粒有些沿多边形边缘,有些分布于多边形

内部,这是由于基体被稀释所致.

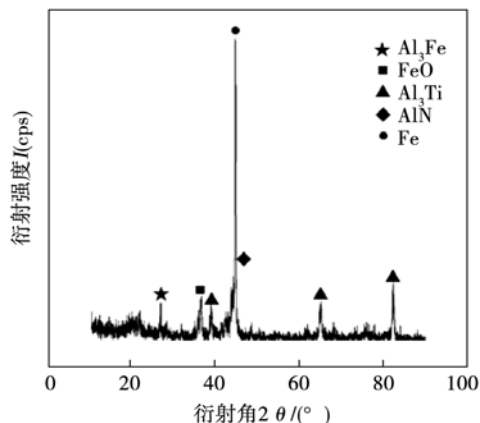


图2 Ti-Al 涂层 XRD 分析结果
Fig. 2 XRD result of Ti-Al coating

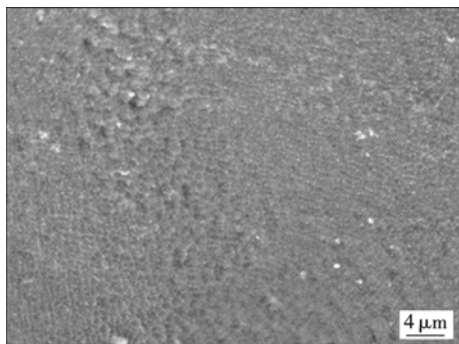


图3 激光熔覆 Ti-Al 涂层表面 SEM 形貌
Fig. 3 SEM micrograph of Ti-Al coating surface

图4为 Ti-Al 复合涂层截面线扫描图,从中可以看出涂层与基体形成了冶金结合,涂层表面平整,其厚度约为 20 μm ,复合涂层中氧元素含量相对较高,主要是因为球磨使粉体细化,球磨后粉体表面积增大显著,在制备涂层时并未采取保护措施,使粉体氧化所致.

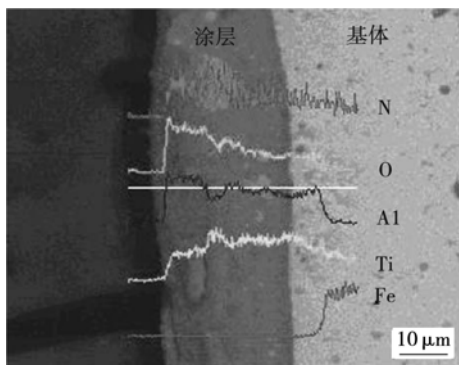


图4 Ti-Al 涂层截面线扫描结果
Fig. 4 Line scanning result of cross-section of Ti-Al coating

2.3 涂层硬度

图5给出了 Ti-Al 涂层表面硬度随激光功率和扫描速度变化的关系曲线,复合涂层在功率为 1 000 W,扫描速度为 600 mm/min 时获得最高硬度,为 949.5 HV. 涂层表面的硬度随着扫描速度的增加而增大. 这是因为扫描速度增加导致焊接热输入减小,减少了熔池中的热输入量,且激光焊接具有冷却速度快的特点,极大的缩短了晶粒长大时间,晶粒得到细化,从而导致涂层硬度提高.

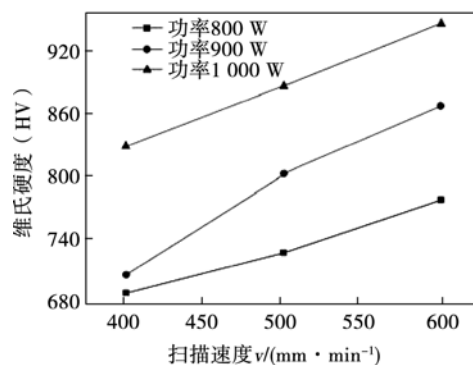


图5 Ti-Al 涂层表面硬度
Fig. 5 Microhardness of Ti-Al coating surfaces

2.4 涂层耐腐蚀性

图6给出的是 Ti-Al 复合涂层电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 曲线,横坐标代表涂层单位面积的阻抗值,阻抗值越大,则表示耐腐蚀性越好. 关于涂层的耐蚀性能,国内外已开展了大量研究工作,发现孔隙等缺陷是影响涂层性能的主要因素,结构致密的涂层具有较好的耐蚀性能^[10,11]. 从图6可以看出,a涂层的耐腐蚀性较差,b涂层的耐腐蚀性更好. 原因是随着热输入的减小,涂层晶粒细化,组织致密,从而使涂层的耐腐蚀性得到了提高. 当功率为 1 000 W,扫描速度为 600

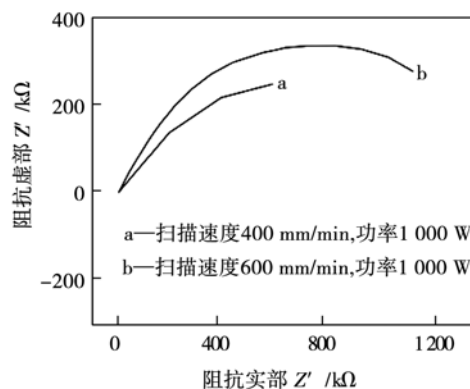


图6 Ti-Al 涂层 EIS 曲线
Fig. 6 EIS curves of Ti-Al coatings

mm/min 时, Ti-Al 复合涂层阻抗值最高约为 600 k Ω .

3 结 论

(1) 对于钛, 铝球磨粉末体系, 在 620 $^{\circ}\text{C}$ 时, 发生 $3\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$, 在接近 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 发生 $\text{Al} + 3\text{Ti} + \text{Al}_3\text{Ti} \rightarrow 4\text{TiAl}$ 反应; 而对于钛, 铝, 铁混合粉体系, 在接近 600 $^{\circ}\text{C}$ 时, Fe 和 Al 优先反应生成 Al_3Fe , 生成在接近 800 $^{\circ}\text{C}$ 时, 主要为钛, 铝及铁, 铝的反应.

(2) 激光熔覆 Ti-Al 球磨粉末所得复合涂层由 Al_3Ti , Al_3Fe , Fe, AlN 和 FeO 相组成. 无缺陷致密涂层与基体形成冶金结合, 涂层厚度大约为 20 μm .

(3) 激光熔覆 Ti-Al 球磨粉末所得复合涂层具有较高的硬度及耐腐蚀性, 当功率为 1 000 W, 扫描速度为 600 mm/min 时, 涂层获得最高硬度及耐腐蚀阻抗值, 分别为 949.5 HV 与 600 k Ω .

参考文献:

- [1] Dimiduk D M. Gamma titanium aluminide alloys-an assessment within the competition of aerospace structural materials[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263(2): 281-288.
- [2] Yang R, Cui Y Y, Dong L M, *et al.* Alloy development and shell mould casting of gamma TiAl[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 135(2): 179-188.
- [3] Sopunna K, Thongtem T, McNallan M, *et al.* Surface modification of the γ -TiAl alloys by the nitridation[J]. Surface Science, 2004, 566/568: 810-815.
- [4] Gao Y L, Wang C S, Lin Q, *et al.* Broad-beam laser cladding of Al-Si alloy coating on AZ91HP magnesium alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2701-2706.
- [5] Ocelik V, Matthews D, De Hosson J Th M. Sliding wear resistance of metal matrix composite layers prepared by high power laser[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 197(2/3): 303-315.
- [6] Jagdheesh R, kamachi M U, Sastikumar D, *et al.* Laser cladding of Si on austenitic stainless steel [J]. Surface Engineering, 2005, 21(2): 113-118.
- [7] Akhtar F, Hasan F. Reactive sintering and properties of TiB_2 and TiC porous cermets [J]. Materials Letters, 2008, 62(8/9): 1242-1245.
- [8] Gedevarishvili S, DeeVi S C. Processing of iron aluminides by pressureless sintering through Fe + Al elemental route[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 325(1/2): 163-176.
- [9] 赵 刚. 机械球磨 Ti/Al 复合粉反应烧结及挤压工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [10] Marco J F, Agudelo A C, Gancedo J R, *et al.* Corrosion resistance of single TiN layers, Ti/TiN bilayers and Ti/TiN/Ti/TiN multilayers on iron under a salt fog spray(phohesion) test; an evaluation by XPS[J]. Surface and Interface Analysis, 1999, 27(2): 71-75.
- [11] Chen B F, Pan W L, Yu G P, *et al.* On the corrosion behavior of TiN-coated AISI D2 steel[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 111(1): 16-22.

作者简介: 贺文雄,男,1968 年出生,博士,副教授. 研究方向为机械合金化微纳米材料、表面涂覆改性技术. 发表论文 15 篇. Email: hwxhit@yahoo.cn

[上接第 46 页]

- [3] Price M A, Armstrong C G. Hexahedral mesh generation by medial surface subdivision; part II. solids with flat and concave edges [J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 1997, 40(1): 111-136.
- [4] Price M A, Armstrong C G, Sabin M A. Hexahedral mesh generation by medial surface subdivision; part I. solids with convex edges[J]. International Journal for Numerical Methods in Engineering, 2005, 38(19): 3335-3359.
- [5] Li H, Cheng G. New method for graded mesh generation of all hexahedral finite elements[J]. Computers & Structures, 2000, 76(6): 729-740.
- [6] Sheffer A, Etzion M, Rappoport A, *et al.* Hexahedral mesh generation using the embedded voronoi graph, Engineering with Computers, 1999, 15(3): 248-262.
- [7] Liu S S, Uicker Jr J, Gadh R. A dual geometry-topology constraint approach for determination of pseudo-swept shapes as applied to hexahedral mesh generation[J]. Computer-Aided Design, 1999, 31(6): 413-426.

作者简介: 米高阳,男,1987 年出生,博士研究生. 主要从事焊接有限元模拟方面的科研. 发表论文 6 篇. Email: nanhangmigaoyang@163.com

通讯作者: 魏艳红,女,教授. Email: yhwei@nuaa.edu.cn