

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Al₃Ti, Al₃Fe, 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1000W,扫描速度为600mm/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949.5HV和600kΩ。

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、Ti₃Al及Al₃Ti。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≥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

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CO₂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/(mm·min ⁻¹)	预置厚度 h/mm	熔覆距离 d/cm	保护气流量 Q/(L·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

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 ℃、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。

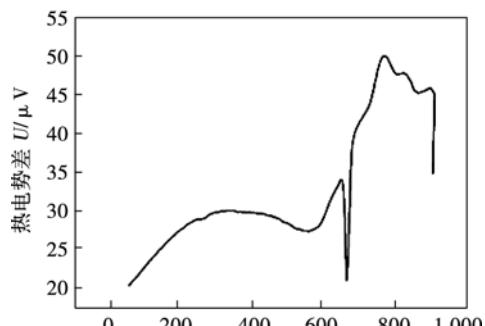
2 试验及分析结果

2.1 粉体的差热分析

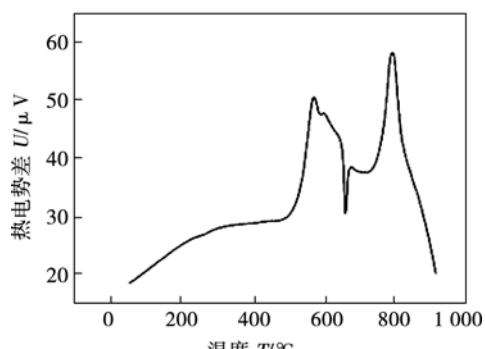
对两种粉末进行差热分析(DTA)以研究激光熔覆过程发生的反应。该方法是采用低温平衡反应来近似分析高温瞬态粉体非平衡反应。图1给出了两种不同粉末的DTA曲线。图1a为Ti,Al球磨粉末DTA曲线,从中可以看到,Ti,Al球磨粉末在300 ℃左右出现了一个平滑的放热峰,是粉末被空气氧化放出热量导致,约620 ℃时,又出现放热峰,其是铝,钛固相下相互扩散($\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$)形成金属间化合物引起;在660 ℃时,体系出现了吸热峰,这时温度达到了铝的熔点,为铝熔化所致,接近800 ℃时,出现了一个强放热峰,归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 ℃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 ℃/min升温速率加热Fe-25Al混合元素粉末压坯,在560~650 ℃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 ℃)

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 ℃时,铝和铁发生了反应。而660 ℃时的吸热峰为铝熔化吸热,在接近800 ℃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.

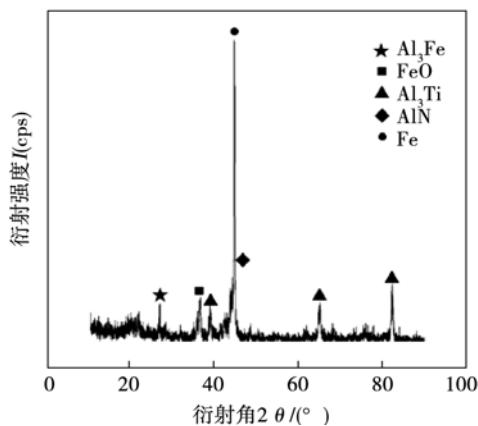


图2 Ti-Al涂层XRD分析结果

Fig. 2 XRD result of Ti-Al coating

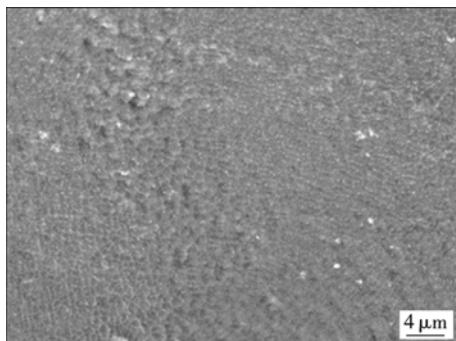


图3 激光熔覆 Ti-Al 涂层表面 SEM 形貌

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.

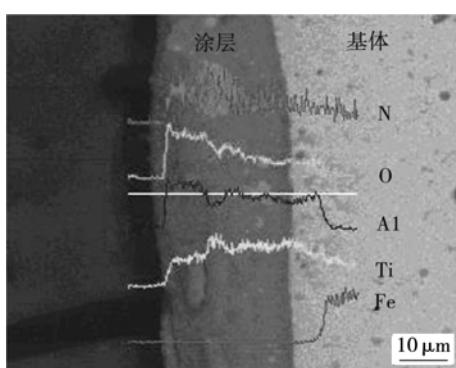


图4 Ti-Al涂层截面线扫描结果

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。

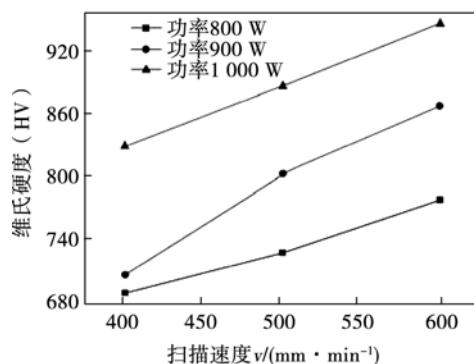


图5 Ti-Al涂层表面硬度

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

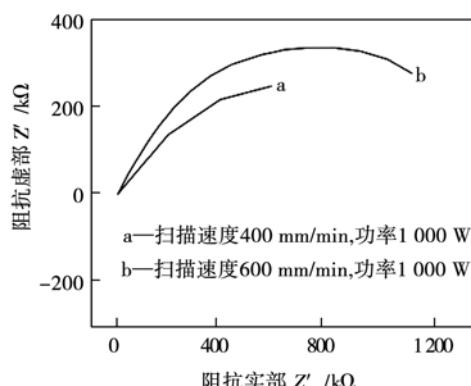


图6 Ti-Al涂层EIS曲线

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 ℃时,发生 $3\text{Al} + \text{Ti} \rightarrow \text{Al}_3\text{Ti}$,在接近800 ℃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 ℃时,Fe和Al优先反应生成 Al_3Fe ,生成在接近800 ℃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] Gedevanishvili 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, Gadhi 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: nanhangmigao@163.com

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