

激光熔覆制备 TiC 颗粒增强涂层的组织和性能

杨光^{1,2,3}, 王向明², 王维¹, 钦兰云¹, 卞宏友¹

(1. 沈阳航空航天大学 航空制造工艺数字化国防重点学科实验室, 辽宁 沈阳 110136; 2. 沈阳飞机设计研究所, 辽宁 沈阳 110135; 3. 北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

摘要:为了改进 TC4 钛合金的耐磨性能, 开发具有热应力缓和功能的梯度涂层, 在对梯度涂层优化设计的基础上, 采用激光熔覆的方法在 TC4 钛合金的表面上制备耐磨钛基功能梯度(Ti-FGM)复合涂层, 观察了微观组织, 测量了 Ti-FGM 涂层和基材在大气环境室温下的摩擦磨损性能和显微硬度。结果表明: 原位自生的增强相 TiC 颗粒均匀分布在梯度功能耐磨熔覆层中, 微观组织沿熔覆方向呈现粗大树枝晶到颗粒状晶体的变化。复合涂层硬度呈现梯度上升趋势且涂层顶部表现出较优异的耐磨性能。

关键词: 涂层; 功能梯度材料; 激光熔覆; 钛合金; 磨损; TiC

中图分类号: TG665 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)03-0795-05

Microstructure and property of laser cladding TiC reinforced composition coating

Yang Guang^{1,2,3}, Wang Xiangming², Wang Wei¹, Qin Lanyun¹, Bian Hongyou¹

(1. Key Laboratory of Fundamental Science for National Defence of Aeronautical Digital Manufacturing Process, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Shenyang Aircraft Design & Research Institute, Shenyang 110135, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: Based on the optimum component design, wear resistant Ti-matrix functional gradient materials composite coating was fabricated on substrate of a titanium alloy TC4 by laser cladding process using TC4, Cr₂C₃ and Ti powder blends in order to enhance the tribological properties of TC4. Microstructure of the coating was characterized and the coating microhardness was tested. And its wear resistance was evaluated under room-temperature dry-sliding wear test conditions. The results show that the composite coating has fine microstructure consisting of in-situ TiC particles uniformly distributed in the matrix in the form of big dendrite and graininess structure along cladding direction and is metallurgically bonded to the titanium substrate. The coatings exhibit excellent wear resistance due to the rapidly solidified fine microstructure and the presence of a large amount of in-situ TiC.

Key words: coating; functionally graded materials; laser cladding; titanium alloy; wear; TiC

收稿日期: 2013-07-12; 修订日期: 2013-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(51305280, 51375316); 国防基础科研项目(A3520133001); 中航工业产学研专项项目(CXY2011SH16); 辽宁省教育厅科学技术研究(L2013077)

作者简介: 杨光(1978-), 男, 副教授, 博士, 主要从事激光沉积成形方面的研究。Email: yangguang@sau.edu.cn

0 引言

钛合金硬度低、耐磨性能较差,限制了其性能潜力的发挥。为提高钛合金的耐磨性,进行了高温渗碳及渗氮表面热处理、物理气相沉积及化学气相沉积硬质耐磨层及等离子喷涂等研究,然而表面涂层和改性技术都存在不足,如渗层薄、组织控制难,涂层较疏松,与基体结合强度不高,易于开裂和剥落等^[1-4]。于是采用离子注入、激光熔覆、激光熔注等技术成为近年来的研究热点^[5-8]。激光熔覆表面强化技术因其能量密度高、热影响区小是提高钛合金耐磨性能的有效方法,激光熔覆制备的陶瓷颗粒复合涂层将陶瓷材料的高硬度和金属材料的高塑性、高强度结合在一起,能够显著提高钛合金表面的耐磨性能^[9-11],但是复合涂层开裂倾向大是目前存在的主要问题,而控制成分梯度变化被证明是解决开裂的一种有效的手段^[11,12]。激光熔覆可通过同时输送多种材料粉末实现材料组成、组织结构和性能的梯度分布,避免传统技术制备的涂层存在明显的界面,易发生剥落损伤的缺点^[12-13]。

为了开发具有热应力缓和功能的耐磨钛基功能梯度材料,研究人员进行了相关研究工作^[14-15]。文中采用改变组分分布缓和热应力的数值模拟方法得到功能涂层的优化组分和结构,采用激光熔覆原位自生 TiC 的方法,在 TC4 表面上制备了耐磨的钛基功能梯度材料(Ti-matrix functional gradient materials, Ti-FGM)涂层,消除了传统工艺制备的复合材料宏观界面,使基体与涂层材料连续过渡,材料性能呈梯度变化。

1 实验方法

1.1 实验材料及方法

实验用基材为 TC4 合金,尺寸为 60 mm×60 mm×10 mm,实验前将基材表层氧化膜用砂纸打磨处理,并用丙酮擦拭干净,熔覆材料如表 1 所示,将基板和粉末在真空干燥机中干燥备用。

实验采用的激光熔覆装备由激光器及其光路传输系统、数控工作台、惰性气氛加工室、粉末输送系统四部分组成,保护气体采用高纯氩气。气氛的氧含量(体积分数)在 1×10^{-4} 以下。实验采用激光功率

表 1 熔覆粉末

Tab. 1 Cladding powder

No.	Powder	Size	Purity
1	TC4	44-100 μm	99.5%
2	Ti	About 74 μm	99.5%
3	Cr ₃ C ₂	About 74 μm	99%

2 000 W,扫描速度 5 mm/s,激光光斑直径约 2.5 mm,送粉速率为 0.3 rad/s,Z 向单层行程为 0.2 mm,道间扫描间距为 1.2 mm。采用 OLYMPUS-DP71 型光学显微镜和 SSX-550 型扫描电镜分析梯度熔覆层的宏观、微观组织和磨痕表面形貌。涂层室温大气环境下干滑动摩擦磨损性能测试采用 SRV-3 型摩擦磨损试验机,随机附件自动记录摩擦系数,在表面形貌仪上计算体积磨损量,法向载荷为 20 N,滑动速度为 0.02 m/s,频率为 10 Hz,行程 1 mm,时间 30 min。试样硬度检测采用 MVK-300 型显微硬度计,施加载荷为 0.98 N,加载时间 20 s。

1.2 材料设计

激光熔覆过程伴随着粉末材料的快速加热凝固的过程,而熔覆层材料体系是影响熔覆涂层性能一个主要因素,直接影响涂层的服役性能。因 TiC 硬度高、密度低、热力学特性优异,且与钛的热膨胀系数相近,物性参数与 Ti 最为匹配。因此对于 TC4 基体而言,选用激光原位自生 TiC 增强相可以提高熔覆层与基体润湿性,同时可避免在冷却过程中产生大的应力,防止裂纹的产生^[14]。对于 FGM,由于材料各梯度层线膨胀系数等参数的差异,在材料制备及使用过程中,材料内部将产生热应力,对材料的性能产生影响。影响涂层热应力分布因素有热膨胀系数、弹性模量等物性参数,所以涂层热应力的缓和可通过改变成分分布来实现,梯度涂层的成分分布采用幂函数表示 $C=(z/d)^p$,其中 P 为形状分布因子, z 和 d 为各中间层的位置坐标和梯度涂层的总厚度。通过改变形状分布因子 P 可改变 FGM 的成分结构分布,从而实现热应力的缓和^[14]。

对热应力采用数值模拟的方法计算分析其规律,为设计目标提供理论依据。课题组对此钛基梯度材料体系采用有限元方法对梯度层数,层厚和成分分布指数 P 对热应力的影响作了模拟运算,结果得出了最优结构 FGM 的形状分布因子 $P=0.5$ 、层数为

6 和单层厚度为 1 mm^[12,14]。考虑到增强相含量过多会导致涂层产生裂纹等缺陷,将碳化铬最高含量(wt%)控制在 20%,而稀土元素 Y 的添加是为提高梯度涂层的致密性,同时促进第二相的形核。通过计算得到每层材料成分设计数据如表 2 所示。实验前将纯钛粉和 Cr₃C₂ 粉末按照原位反应生成 TiC 的质量比进行混合,并将混合粉末和 TC4 粉装入送粉器的两个料仓,通过控制料仓的送粉速率改变各熔覆层的组分。

表 2 钛基 FGM 涂层组分(wt%)

Tab.2 Ti-FGM coatings composition of each layer (wt%)

Layers No.	TC4	Cr ₃ C ₂	Ti	Y
1	87.41%	8.16%	4.33%	0.1%
2	82.22%	11.55%	6.13%	0.1%
3	78.25%	14.14%	7.51%	0.1%
4	74.90%	16.33%	8.67%	0.1%
5	71.94%	18.26%	9.70%	0.1%
6	69.28%	20%	10.62%	0.1%

2 实验结果和讨论

2.1 梯度涂层微观组织

图 1 为激光制备 FGM 涂层的宏观形貌。可见 Ti-FGM 涂层与基体呈现致密的冶金结合,细小的白色新生相均匀地分布于灰黑色基体中,涂层组织均匀致密,无明显的气孔、裂纹等缺陷。

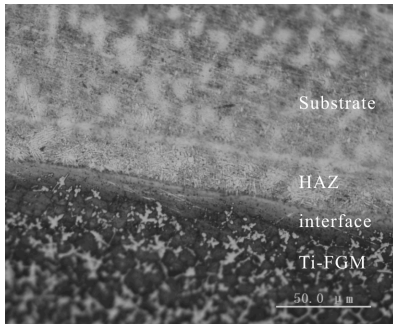
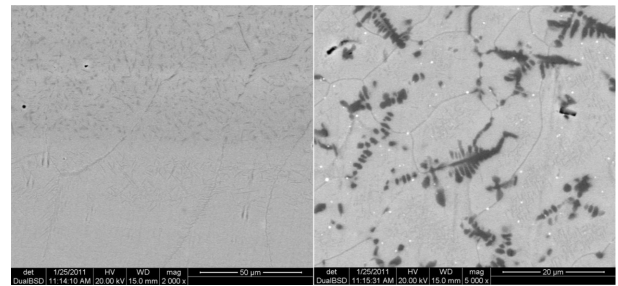


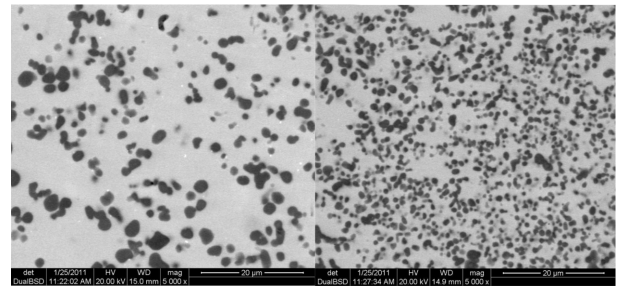
图 1 涂层与基体结合区形貌
Fig.1 Bonding zone of coating and substrate

图 2(a)为 Ti-FGM 涂层的低倍形貌,图 2(b)、(c)、(d) 分别为涂层从底部到涂层表层的微观组织形貌。

其中分布于基体上的黑色枝晶或颗粒状生成相的能谱成分分析结果(wt%)为 87.48%Ti、8.92%C、0.38%Al、3.22%Cr,可判定新生相 TiC。随距离基材的距离不同,各熔覆层的组织形态均不同,因为组织特征与涂层的粉末成分有直接的关系。靠近基材处的熔覆层中 TiC 相分布稀疏,是因为成形粉末中的 Cr₃C₂ 含量较少,且熔覆层被基材稀释的结果。随着各层中 Ti+Cr₃C₂ 含量增高,TiC 含量由基体到顶层逐渐增多,形状也由发达的树枝晶变化为颗粒状,且颗粒尺寸也逐渐减小,呈现多种形态,有球状、棒状和不发达枝晶状。



(a) 涂层低倍形貌 (b) 涂层底部
(a) Low magnification morphology of Ti-FGM coating (b) Bottom Ti-FGM layers



(c) 涂层中部 (d) 涂层顶部
(c) Middle Ti-FGM layers (d) Top Ti-FGM layers

图 2 Ti-FGM 涂层微观组织

Fig.2 Microstructure of Ti-FGM coating

2.2 Ti-FGM 涂层的显微硬度

图 3 为钛基梯度涂层沿厚度方向显微硬度分布图。基材硬度约为 310 HV 左右,而梯度涂层硬度在 400~450 HV 之间,约是基材的 1.3~1.5 倍。涂层显微硬度分布稳步上升,这是由于涂层微观组织的梯度变化致使力学性能连续梯度变化的结果,增强相 TiC 从基材到顶层逐渐增加,从而使涂层硬度有很大提高。

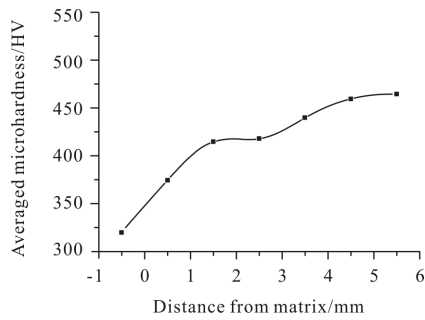


图3 Ti-FGM 涂层显微硬度曲线

Fig.3 Hardness curve of Ti-FGM coatings

2.3 摩擦磨损性能

2.3.1 强化机制

金属基颗粒增强型复合材料的主要强化机制为增强体是载荷的主要承担者,钛基功能梯度材料中,原位自生的 TiC 颗粒均匀分布于钛合金基体中,强化相 TiC 起承担载荷的“骨架”作用,增强了 Ti-FGM 涂层的耐磨性。TiC 颗粒与基体之间浸润性较好,无明显界面,结合强度高,使陶瓷颗粒剥落的几率降低,显著提高了涂层的耐磨性^[12,16]。另外,激光熔覆是个快速加热和冷却的过程,涂层冷却以后得到快速凝固组织为细小均匀的马氏体组织,产生了细晶强化作用。综上所述,梯度材料的强化主要有:(1) 增强体承载;(2) 基体晶粒细化。

2.3.2 摩擦磨损性能

图 4 是 TC4 基材、Ti-FGM 涂层在大气干滑动摩擦条件时,分别与 GCr15 钢球对磨后得到的摩擦系数曲线。可看出基体的摩擦系数随行程逐渐增大,磨损初期基体的摩擦系数从 0.5 迅速升至 0.9,而后在稳定的摩擦期间保持在一直保持在 0.9~1.0 之间。

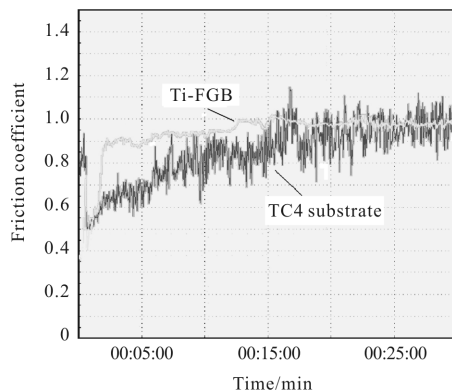
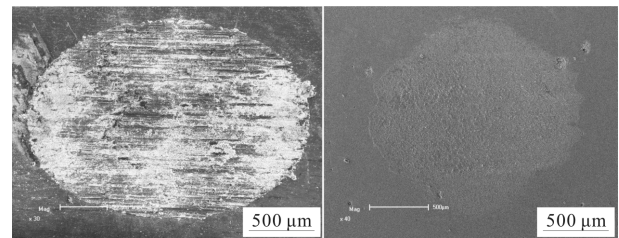


图 4 摩擦系数图

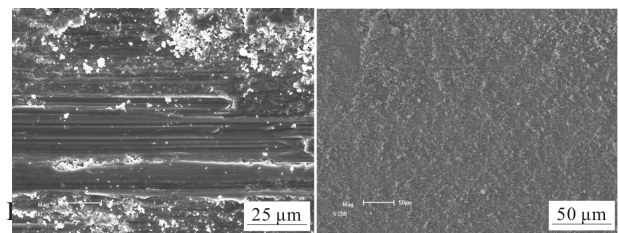
Fig.4 Friction coefficient curve

0.9~1.0 之间。测得基材和 Ti-FGM 沉积层的体积磨损而涂层的摩擦系数变化平缓,基本一直保持在磨损量分别是 0.127 mm^3 和 0.002723 mm^3 ,基材的体积磨损量是 Ti-FGM 沉积层的 46.6 倍,可见 Ti-FGM 涂层耐磨性能良好。

图 5 和图 6 分别是 TC4 基材和 Ti-FGM 涂层的磨损表面形貌 SEM 照片。可见基材表面存在明显的塑性变形,磨痕中的条状亮带即为钛合金在较高接触应力下产生的塑性延展时的边界。大量的犁削沟槽深而密,表面上出现了较多磨粒(白色切屑状或者颗粒状物体),表明发生了磨粒磨损。由于 TC4 在摩擦过程中加工硬化较为严重,在后续的摩擦和冲击作用下,容易产生疲劳裂纹并被挤压撕裂,脱离后形成片状磨屑,加上脱离的硬质相颗粒等在摩擦副接触区域形成较硬的磨粒,从而形成明显的犁沟。同时磨损过程中产生大量热,由于无法及时排出,也会导致对磨面间粘着焊合^[15]。Ti-FGM 涂层的磨损表面相对比较平整,分布着细小的划痕和一些脱落的颗粒,无明显塑性变形和剥落,呈现出磨粒磨损的特征。在磨损过程中,TiC 硬质相被挤压至基材的深处,



(a) 基材磨损表面 (b) 涂层磨损表面
(a) Wear TC4 substrate (b) Wear Ti-FGM coating

图 5 基材和涂层(Cr_3C_2 20wt%)磨损表面低倍形貌Fig.5 Low magnification morphology of wear substrate and Ti-FGM coating (Cr_3C_2 20wt%)

(a) 基材上的磨痕和犁沟 (b) 涂层上脱落的颗粒
(a) Friction track and grooving (b) Shedding particles

图 6 基材和 Ti-FGM(Cr_3C_2 20wt%)涂层磨损表面形貌
Fig.6 SEM morphology of the wear substrate and Ti-FGM (Cr_3C_2 20wt%) coating

阻碍了磨球对基体的犁削作用,而基体对硬质相起着支撑作用,降低了其剥落的可能性,因此TiC硬质相与基体的良好结合有效提高了涂层的耐磨性能。

3 结 论

(1) 在优化设计得到FGM的最优化组分和结构的基础上,采用激光熔覆方法制备了以原位自生TiC为颗粒增强相的耐磨钛基功能梯度涂层。显微组织分析表明,制备的Ti-FGM涂层与基材呈良好的冶金结合。

(2) TiC均匀分布在TC4基体上,且含量沿厚度方向呈递增趋势,实现了由基材到各熔覆涂层的梯度结构设计,微观形态逐渐呈现为粗大树枝晶、粗大颗粒和细小颗粒状。对应的Ti-FGM熔覆层硬度呈现梯度上升趋势,是基材的1.3~1.5倍。

(3) 由于原位合成的TiC弥散强化和激光熔覆Ti-FGM组织的细晶强化作用,Ti-FGM涂层较基材表现出优异的耐磨性能,磨损率显著降低,在室温大气干摩擦条件下,二者磨损体积比为1/46.6。TC4基材的磨损机制主要为磨粒磨损,伴随少量粘着磨损,钛基功能梯度涂层的磨损机制以磨粒磨损为主。

参考文献:

- [1] Y T Pei, V Ocelik, J Th M De Hosson. SiC_p/TC₄ functionally graded materials produced by laser melt injection [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(8): 2035-2051.
- [2] J J Candel, V Amigo, J A Ramos. Sliding wear resistance of TiC_p reinforced titanium composite coating produced by laser cladding[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 20(204): 3161-3166.
- [3] Li Chunyan, Zhang Song, Kang Yuping, et al. Comment on material system for laser cladding[J]. *Laser Journal*, 2002, 23(3): 5-9. (in Chinese)
- [4] Wang Ying, Zhang Lingyun, Yu Lili, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad Ti₂Ni₃Si/NiTi intermetallic coatings on titanium alloy [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2006, 35(1): 62-65. (in Chinese)
- [5] C Guo, J S Zhou, J M Chen. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature[J]. *Surface & Coating Technology*, 2010, 205: 2142-2151.
- [6] Li Liqun, Liu Dejian, Chun Yanbin. Electron microscopy study of reaction layers between single-crystal WC particle and Ti-6Al-4V after melt injection [J]. *Acta Materialia*, 2009, 57(12): 3606-3614.
- [7] J J Candel, V Amigo, J A Ramos. Sliding wear resistance of TiC_p reinforced titanium composite coating produced by laser cladding[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 2: 3161-3166.
- [8] Lin Yinghua, Chen Zhiyong, Li Yuehua, et al. Microstructure and hardness characteristic of in-situ synthesized TiB coating by laser cladding on TC4 titanium alloy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2012, 41(10): 2694-2698. (in Chinese)
- [9] Lei Yiwen, Sun Ronglu, Tang Ying. Temperature distribution simulation of laser cladding TiC/NiCrBSiC coating on Ti₆Al₄V alloy by a finite element model [J]. *Materials Science & Technology*, 2011, 19(6): 100-105.
- [10] Wei Niu, Sun Ronglu, Lei Yiwen, et al. Microstructure and formation mechanism of titanium matrix composites coating on Ti₆Al₄V by laser cladding[J]. *Chinese Journal of Laser*, 2008, 35(11):1756-1759.
- [11] Li Mingxi, Zhao Qingyu, He Yizhu. Effect of V-N alloy on microstructure and wear resistance of Co-Based alloy laser coating[J]. *Chinese Journal of Laser*, 2008, 35(8): 1260-1264. (in Chinese)
- [12] Yang Guang. Fabrication of Ti matrix FGM using laser metal deposition technique [D]. Shenyang: Chinese Academy of Sciences Shenyang Institute of Automation, 2010: 56-70. (in Chinese)
- [13] Yang Guang, Wang Wei, Liu Weijun, et al. Laser in-situ synthesized TiC reinforced titanium based wear-resistant coating and its tribological performance[J]. *Journal of Shenyang University of Technology*, 2011, 33(3): 259-264. (in Chinese)
- [14] Qin Lanyun, Wang Wei, Yang Guang, et al. Optimum design of Ti-FGM for laser metal deposition[J]. *Applied Laser*, 2013, 33(1): 30-33. (in Chinese)
- [15] Cui Aiyong, Hu Fangyou, Lu Changliang, et al. Microstructure and property of laser cladding Ti-matrix functional gradient layer[J]. *Laser Technology*, 2012, 36(2): 262-264. (in Chinese)
- [16] Zhang Song, Zhang Chunhua, Wu Weitao, et al. An in situ formed TiC particle reinforcement composite coating induced by laser melting on surface of alloy Ti₆Al₄V and its wearing performance[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2001, 37(3): 315-320.