

钛合金表面激光熔覆的研究进展

张维平, 赵玉兰, 李廷举

(大连理工大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116023)

[摘要] 钛合金具有优异的物理化学性能,其在航空航天行业中被广泛应用。但钛合金的低硬度和低耐磨性能使它的应用受到了限制。激光熔覆因其熔覆层与基体结合力强,无污染等优点成为钛合金表面改性研究热点之一。钛合金表面熔覆具有不同特性的熔覆材料来提高钛合金表面的相应性能。介绍国内外钛合金激光熔覆的研究现状和发展趋势。

[关键词] 钛合金; 激光熔覆; 表面改性

[中图分类号] TG146.2; TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)05-0068-03

The Development of Laser Cladding on Titanium Alloy

ZHANG Wei-ping, ZHAO Yu-lan, LI Ting-ju

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

[Abstract] Titanium and its alloys are widely used in aviation, aerospace and chemical industry due to their exceptionally physical and chemical properties such as low density, high specific strength and exceptional corrosion resistance. The use of titanium alloys is limited for the reason that the requirement of the materials is advanced. Lots of surface modification methods have been used to improve the surface properties of titanium alloys. Titanium laser cladding is one of the hot research points because of the perfect property. The cladding materials owning different properties give titanium alloys different properties so that the surface properties of titanium alloys are improved. The researches at home and abroad on titanium alloy laser cladding are introduced.

[Key words] Titanium alloys; Laser cladding; Surface modification

0 引言

钛合金具有密度低、比强度高、高温力学性能及耐腐蚀性能优异等特点,因此在航空、航天、化工、石油等多个行业中被广泛应用。虽然钛合金优点很多,但在制造技术及材料性能要求日益提高的今天,其摩擦因数高、耐磨性能差、高温高速摩擦易燃等缺点,严重限制了钛合金的应用范围。为了改善这一问题,国内外材料研究工作者对以钛合金为基体的表面改性技术进行了广泛的研究,如离子注入、气相沉积以及微弧氧化等^[1-4]。希望能在钛合金表面制备出性能优异的涂层以提高钛合金的表面性能。激光熔覆工艺作为一个前沿研究热点,材料研究者在这一课题上作了很多试验和研究,也取得了不少喜人的成果。

1 激光熔覆工艺及其特点

激光熔覆技术是通过在基底材料表面添加熔覆材料,利用激光束辐照加热,使熔覆材料及基底材料表面薄层发生熔化,并快速凝固,从而在基底材料表面形成熔覆层的工艺方法。熔覆材料的供给方式可分为预置式和同步送粉式,不管采用哪种方

式钛合金激光熔覆都需要采用抽真空或者气体保护。影响激光熔覆层质量的主要因素有2个:1)激光熔覆工艺参数 它主要包括:激光功率、扫描速度、光斑直径等;2)熔覆层材料 按照材料成分构成,激光熔覆材料主要分为金属粉末、陶瓷粉末和复合粉末等。在金属粉末中,采用较多的是自熔性合金粉末,如铁基合金粉末、镍基合金粉末、钴基合金粉末和金属陶瓷粉末等^[5]。

在工艺参数已定的情况下,熔覆层材料的选择直接影响到熔覆层的质量以及性能。激光熔覆材料选择的原则首先考虑所形成的熔覆层的使用性,如耐磨性、耐蚀性以及耐高温性等。然后从三方面考虑:1)激光熔覆材料与基体线性膨胀系数是否相匹配,尽量缩小两者之间的差距,以减小开裂倾向。2)熔覆材料与基体材料熔点之间的差异,力求选择具体合适熔点的涂层材料。3)熔覆材料与基体材料的润湿性。为了获得较好的金属陶瓷涂层,必须保证金属相和陶瓷相具有良好的润湿性。除此之外,还需熔覆材料具有良好的脱氧和造渣能力^[6-7]。熔覆层基体中的增强相及其分布对熔覆层的性能有直接的影响。熔覆材料除了直接添加增强相 TiC、TiN、B₄C、SiC 等陶瓷相外,还可采用 B、C、Si、Co、Cr₃C₂ 反应生成增强相,这样获得的熔覆层中的增强相的分布以及与基体的结合性更好,熔覆层性能更为优异^[8-12]。熔覆层的硬度要比钛合金基体高出 2~3 倍,特别是引入一些硬质陶瓷相作为增强相的熔覆层,其熔覆区硬度高达 1200~1400HV^[13]。此外,用合金粉末作为熔覆层材料的基体,可使熔覆层和基体之间产生硬度过渡区,避免了硬度陡降所造

[收稿日期] 2007-05-22

[作者简介] 张维平(1964-),男,江西溧阳人,副教授,博士,主要从事激光表面改性及金属基复合材料方面的研究。

成的开裂趋势。这些特点使得激光熔覆成为钛合金表面改性研究的热点之一,并取得了一定的进展。

2 目前国内外钛合金激光熔覆材料研究现状

钛合金激光熔覆研究始于20世纪80年代。自进行钛合金激光熔覆实验以来,最先选用的熔覆材料主要是传统的焊接粉末,其主要出发点是为了提高钛合金工件的耐磨性和耐蚀性。按照涂层的功能,激光熔覆的熔覆材料体系分为4种。

2.1 耐磨涂层

耐磨涂层是激光熔覆中研究最早也是最多的功能涂层。熔覆层的耐磨性能主要取决于增强相的种类、性能以及它们在熔覆层中的含量和分布状况。向熔覆层中引入增强相主要通过两种方法:原位自生法和直接添加法。TC4合金应用最广泛,大多数钛合金激光熔覆都选择它为基体材料^[14-17]。熔覆材料的选择主要考虑其与基体的相容性,热物理性能的差异,缺陷的形成及预防原因等。

张松等人^[14-15]在TC4上采用Ti粉和 Cr_3C_2 粉末制备出以高韧性的单相 β -Ti为基体,且含有高体积含量的TiC颗粒增强相的涂层,因此,其冲击磨粒磨损性能较基体提高了2倍,耐磨性能提高了3倍左右。孙荣禄等人^[16-17]在TC4基体上采用NiCrBSiC自熔性合金粉末进行激光熔覆。所获得的熔覆层组织为树枝状的初晶 γ -Ni、 γ -Ni与 Ni_3B 等相组成的多元共晶、TiC、TiB、 TiB_2 和 $\text{M}_{23}(\text{CB})_6$ 等相组成。获得的熔覆层的显微硬度为900~100HV,比基体提高了2~3倍。熔覆层在大气下的摩擦因数为0.3~0.4,磨损率下降了约1个数量级;在真空中,摩擦因数为0.4~0.5,磨损率比TC4合金降低了约50%。王华明等人^[18-19]采用Ti14Si6Ni80合金粉末在钛合金BT9表面进行激光熔覆,获得以高硬度高耐磨性 Ti_5Si_3 相为增强相,以高韧性高耐磨性金属间化合物NiTi为基体的金属间化合物复合涂层,摩擦因数由0.55下降到0.3。管丽娜等^[20]用65.91Cr28.61Ni5.48Si合金粉末在钛合金BT20上进行激光熔覆试验。制得了以金属硅化物 $\text{Cr}_{13}\text{Ni}_5\text{Si}_2$ 为增强相的冶金涂层,其在干滑动磨损条件下具有优良的耐磨性能。陈赤因等人^[21]在钛合金BT9上熔覆TiN粉末,所获得的熔覆涂层是在细密的 α -Ti基体上分布着大量的硬度的TiN相(枝晶TiN和未熔TiN)。

另一研究热点是在NiCrBSi系自熔性合金粉末中加入WC、TiC、SiC、 B_4C 等高熔点超硬陶瓷颗粒形成复合涂层^[22-25]。陶瓷熔覆层具有优异的耐磨、耐蚀、抗氧化性能以及较高的化学稳定性,能大幅度提高钛合金的表面硬度和耐磨性,但其脆性一直是其被广泛应用的障碍。激光熔覆是过大功率激光束的作用,形成均匀、致密、且与基体结合牢固并具有一定韧性的金属/陶瓷复合层,在一定程度上改善了这一障碍。

2.2 耐磨抗氧化涂层

王华明^[26-27]分别采用了Si、SiC、TiSiNi粉末等在钛合金表面进行激光熔覆。获得了以 Ti_5Si_3 为增强相,以 $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{NiTi}_2$ 金属间化合物共晶组织为基的新型金属间化合物耐磨涂层。与钛合金基材相比,室温干滑动磨损耐磨性能提高,摩擦因数降低了50%以上。刘元富等^[28]在钛合金BT9表面进行激光熔覆,获得

以 Ti_5Si_3 为增强相、以金属间化合物NiTi为基体的金属间化合物快速凝固高温抗氧化复合材料涂层。

王华明等人^[29]为进一步提高钛合金的高温抗氧化性能及耐磨性,采用了Ni80Cr20- Cr_3C_2 合金粉末在钛合金TC4表面进行激光熔覆,制得了以高体积分数的 $\text{Cr}_3\text{C}_2 + \text{TiC}$ 为耐磨增强相、以高温抗氧化性能及高温强韧性好的NiCr镍基高温合金固溶体为基的高温耐磨抗氧化熔覆层。涂层的平均硬度可达1000HV,耐磨性能可提高35~180倍。

激光熔覆抗氧化涂层中研究较多的是MCrAlY系合金(M代表Fe、Ni、Co等过渡族元素)。此类涂层在高温氧化环境中能形成表面氧化保护膜 Al_2O_3 (或 MAL_2O_4),在高温腐蚀环境中具有很高的惰性,氧化膜的增厚十分缓慢。稀土元素Y一般存在于氧化膜与合金界面的扩散前沿,优先氧化,阻碍界面的扩展;并能进一步细化组织、稳定晶界和减缓扩散,增强涂层的抗高温腐蚀能力。

2.3 生物涂层

激光熔覆生物涂层的研究主要集中在Ti基合金、不锈钢等金属表面熔覆羟基磷灰石HAP、氟磷灰石以及含Ca、Pr生物陶瓷玻璃陶瓷材料的熔覆层,该领域的研究起步较晚。国内有关学者利用离子喷涂、物理和化学气相沉积等表面改性方法进行了研究,但获得的HAP涂层均匀性及与基体结合强度较差,使临床应用出现脱落等现象。采用激光熔覆技术,导致HAP结构形态改变并显著细化其晶粒,使材料表面显微结构发生有利于肌体硬组织相容性、力学相容性的方向变化,这具有重要的理论意义和实际意义^[30-31]。

张亚平等^[32]在TC4合金上熔覆 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CaCO}_3$ 粉末,并在其中加入了稀土氧化物 Y_2O_3 ,制备出含羟基磷灰石HA活性生物陶瓷的复合涂层。 Y_2O_3 促进了HA等相生成并抑制其分解,提高了HA相结构的稳定性。稀土氧化物 Y_2O_3 的加入使激光熔覆层生物陶瓷层组织细化,硬度、强度提高,韧性得到改善。Nelea V等人^[33]利用激光熔覆技术制得较为致密的羟基磷灰石HA和 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3 \cdot \text{OH}$ 涂层。邓迟等人^[34]在TC4合金上熔覆制备羟基磷灰石HA生物陶瓷涂层,并向其中引入稀土。稀土的引入显著地降低了裂纹的数量和裂纹的大小,极大地削弱了其产生裂纹的倾向。

2.4 耐腐蚀层

激光熔覆耐腐蚀层以Ni基、Co基自熔性金属陶瓷复合涂层为主,具有优良的抗腐蚀性能。以Ni基自熔性合金为基的含有SiC、 B_4C 、WC等颗粒的复合涂层具有良好耐腐蚀性;以Co基自熔合金为基的硬质合金涂层则显示出良好的抗热气蚀和冲刷能力。钴基合金粉末的主要成分是Co、Cr、W,因此它具有良好的高温性能和综合力学性能,

3 激光熔覆技术的发展方向

3.1 扩充熔覆材料体系

熔覆层材料体系十分有限,主要是B、C、TiC、Si等粉末的简单组合。合理设计新的熔覆层材料,可从两方面进行更为深入地研究:1)新的增强相的引入,除了硬质陶瓷材料SiC、TiC、WC、

TiB₂ 等外,尝试其他具有优良耐磨性和高温抗氧化性的陶瓷材料和陶瓷/金属复合抗氧化材料;2)新的熔覆层材料体系应具有更好的表面性能以及基体的结合性能。可考虑适当加入稀土元素,稀土的特殊化学性能能提高涂层的耐磨性能、耐腐蚀和抗氧化性能。

3.2 改进熔覆材料的预置方式

采用粘结法预置熔覆材料时,粘结剂在高温下燃烧生成气体,这些易使熔覆层产生气孔,影响熔覆层质量。新的粘结剂的研发和运用会大大提高熔覆层的质量。采用自动送粉添加熔覆材料时,在熔覆材料颗粒度小的情况下,熔覆材料的流动性较差,未能达到流畅的送粉的要求。仍需要对送粉装置进行改进,以满足工业大规模生产的要求。

3.3 优化激光熔覆工艺参数

工艺参数的优化需要结合原理的掌握,从热力学和外延生长的角度出发,系统研究激光熔覆快速凝固行为,包括各种亚稳相的形成规律、组织特征及溶质在凝固过程的分配规律,借以进一步完善快速凝固理论。通过工艺参数的优化,达到减少裂纹和开裂的目的。

3.4 激光束和熔覆材料粉末的相互作用规律

重点解决同步送粉时,熔覆材料粉末在激光束中的运动规律、加热和吸热特点。为激光参数的选择和送粉控制系统的设计提供理论依据。

4 结 语

国外在大功率激光器和激光熔覆技术方面开发较早,与国外相比较,国内起步较晚,但随着国家对航空航天技术的重视,钛合金激光熔覆的研究越来越深入和系统化。目前,我国在激光熔覆体系开发、激光熔覆机理性研究等方面与发达国家还是存在一定差距,还需要相关工作者的不断努力。

[参 考 文 献]

- 钱苗根,姚寿山,张少宗. 现代表面技术[M]. 北京:机械工业出版社,2003. 198-204
- 孟庆武,耿林,郑镇洙,等. 钛合金表面激光熔覆技术的研究进展[J]. 材料导报,2004,(9):57-59
- 郭伟,徐庆鸿,田锡唐. 激光熔覆的研究发展状况[J]. 宇航材料工艺,1998,(1):1-8
- 黄瑞芬,罗建民,王春琴. 激光熔覆技术的应用及其发展[J]. 兵器材料科学与工程,2005,(4):57-59
- 徐滨士,刘世参. 表面工程新技术[M]. 北京:国防工业出版社,2002. 178-212
- 李春彦,张松. 综述激光熔覆材料的若干问题[J]. 激光杂志,2002,(3):5-9
- 张永康,周建忠. 激光加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 193-214
- 孙荣禄,杨贤金. 激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂Ni 基金属陶瓷涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. 硅酸盐学报,2003,31(12):1221-1224
- 蒋平,张继娟,于利根,等. Ti-6Al4V 合金激光表面合金化制备 Ti₅Si₃/Ti 耐磨复合材料涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程,2000,29(4):269-272
- Kathuria Y P. Nd-YAG laser cladding of Cr₃C₂ and TiC cermets[J]. Surface and Coatings Technology,2001,(140):195-199
- 孙荣禄,杨德庄. 激光熔覆参数对钛合金表面 NiCrBSi 合金熔覆层组织及硬度的影响[J]. 光学技术,2001,27(1):34-38
- 郭桂芳,陈芙蓉. 激光熔覆技术在钛合金表面改性中的应用[J]. 表面技术,2006,35(2):66-69
- 范小红,耿林. Ti6Al4V 表面激光熔覆 NiCrBSiC + B₄C 涂层的组织结构[J]. 中国表面工程,2006,19(1):28-32
- 张松,张春华. TiC/Ti 复合材料激光熔覆层的冲击磨粒磨损性能[J]. 金属学报,2002,(10):1100-1104
- 张松,张春华. 钛合金表面激光熔覆原位生成 TiC 增强复合涂层[J]. 中国有色金属学报,2001,(11):1026-1030
- 孙荣禄,郭立新,董尚利,等. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSiC 合金涂层的微观组织[J]. 佳木斯大学学报,2000,(3):214-218
- 孙荣禄,刘勇,杨德庄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSiC-TiC 复合涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. 中国激光,2003,(7):659-662
- Xue Y, Wang H M. Microstructure and wear properties of laser clad TiCo/Ti₂Co intermetallic coatings on titanium alloy[J]. Applied Surface Science,2005,(243):278-286
- Wang H M, Liu Y F. Microstructure and wear resistance of clad Ti₅Si₃/NiTi₂ intermetallic composite coating on titanium alloy[J]. Materials Science and Engineering,2002, A338:126-132
- 管丽娜,张灵韵,于荣莉,等. 钛合金表面激光熔敷 Cr13Ni5Si2 基金属硅化物涂层组织与耐磨性[J]. 稀有金属材料与工程,2005,(6):936-939
- 陈赤因,苏梅. TC9 激光熔覆 TiN 涂层的组织与耐磨性研究[J]. 北京航空航天大学学报,1998,(24):253-255
- 张春辉,马宏岩,王茂才. 钛合金表面强化新进展[J]. 钛工业进展,2003,(20):49-52
- 刘荣祥,郭立新,雷廷权. 激光重熔 NiCrBSiC-TiN 复合涂层及界面组织[J]. 中国激光,2005,(2):292-296
- 孙荣禄,杨贤金. TC4 表面激光熔 TiC 和 TiC-NiCrBSi 涂层的微观组织研究[J]. 应用激光,2005,(2):93-96
- 曲选辉,肖平安,祝宝军,等. 高温钛合金和颗粒增强钛基复合材料的研究和发展[J]. 稀有金属材料与工程,2001,(3):161-165
- Wang Y, Wang H M. Wear resistance of laser clad Ti₂Ni₃Si reinforced intermetallic composite coatings on titanium alloy[J]. Applied Surface Science,2004,229:81-86
- Wang H M, Duan G. Microstructure and wear resistance of a laser reinforced Cr₇Si metal silicide composite coating[J]. Materials Science and Engineering,2002,(A336):117-123
- 刘元富,赵海云,王华明. 激光熔敷 Ti₅Si₃/NiTi 金属间化合物复合材料涂层组织与耐磨性[J]. 稀有金属材料与工程,2003,(5):367-371
- 王华明. 金属材料激光表面改性与高性能金属零件激光快速成型技术研究进展[J]. 航空学报,2002,(23):473-478
- 金红. 医用钛合金及其表面改性技术的研究现状[J]. 稀有金属,2003,(6):794-798
- Liua Xuanyong, Chub Paul K, Dinga Chuanxian. Surface modification of titanium, titanium alloys and related materials for biomedical applications[J]. Materials Science and Engineering,2004,(R47):49-121
- 张亚平,高家成,文静. Y₂O₃ 对激光涂覆生物陶瓷涂层的影响[J]. 金属热处理,1999,(10):9-11
- Nelea V, Pelletier H. Mechanical properties improvement of pulsed laser-deposited hydroxyapatite thin films by high energy ion-beam implantation[J]. Applied Surface Science,2002,186:483-489
- 邓迟,王勇. 稀土对激光熔覆生物陶瓷涂层纵截面组织形貌的影响[J]. 表面技术,2006,35(4):31-37