

La₂O₃ 含量对激光熔覆 TiB/Ti 涂层显微结构的影响

朱快乐, 张有凤, 何力, 黄赫

(上海工程技术大学, 上海 201620)

摘要:目的 改善钛合金表面激光熔覆复合涂层的组织结构, 提高钛合金的硬度, 使其在相应领域得到更广泛的应用。方法 采用激光熔覆快速非平衡合成方法制备原位反应合成 L₂O₃-TiB 增强钛基复合涂层。用 L₂O₃、Ti 和 B 的混合粉末在 Ti-6Al-4V 基体表面激光熔覆制备 L₂O₃-TiB/Ti 复合涂层, 并对其进行 XRD 物相分析、SEM 显微结构观察及显微硬度分析。结果 添加不同含量的 L₂O₃ 的激光熔覆钛合金复合涂层均与基体较好的结合, 涂层中均只有 α -Ti 和 TiB 两种物相。随 L₂O₃ 含量的增加, 激光熔覆复合涂层中的增强相 TiB 的形貌越均匀细小, 添加不同含量的 L₂O₃ 的激光熔覆复合涂层的硬度值约为基体材料的 2~3 倍, 添加质量分数为 3% 的 L₂O₃ 的激光熔覆复合涂层硬度最高, 其显微硬度值大约为 1300HV。结论 添加稀土氧化物 L₂O₃ 后制备的激光熔覆钛合金复合涂层与基体结合良好, 稀土元素的添加使涂层组织细化, 硬度得到了明显提高。

关键词: 激光熔覆; 复合涂层; 显微组织; 硬度; TiB; La₂O₃

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)04-0053-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.04.009

Effect of La₂O₃ Content on Microstructure of the TiB/Ti Composite Coatings Prepared by Laser Cladding

ZHU Kuai-le, ZHANG You-feng, HE Li, HUANG He

(Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China)

ABSTRACT: **Objective** To improve the microhardness and microstructure of composite coatings on titanium alloys prepared by laser cladding, in order to enable its wide application in corresponding fields. **Methods** In-situ reaction synthesized L₂O₃-TiB reinforced titanium matrix composites were fabricated using rapid non-equilibrium synthesis techniques of laser cladding. L₂O₃-TiB/Ti composite coating was fabricated on Ti-6Al-4V surface using L₂O₃, Ti and B powder mixture by laser cladding. XRD spectrum, SEM morphology observation and Hardness test of the in situ synthesized Y₂O₃-TiB/Ti composite coatings were investigated. **Results** The coatings containing different amounts of L₂O₃ were well bonded with the substrate, and there were only α -Ti and TiB phases in the coatings. With the increase of La₂O₃ content, the TiB morphology became more uniform and the grain size became finer in the composite coatings. The microhardness values of the composite coatings prepared by laser cladding were 2~3 times higher than that of the substrate material. The composite coatings with 3wt.% L₂O₃ content had the highest hardness of about 1300HV.

收稿日期: 2015-11-10; 修订日期: 2016-01-27

Received: 2015-11-10; Revised: 2016-01-27

基金项目: 国家级大学生创新训练项目(201510856020); 上海市大学生创新训练项目(cs1405012)

Fund: Supported by National Student Innovation Training Program(201510856020) and Shanghai Student Innovation Training Program(cs1405012)

通讯作者: 张有凤(1978—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为金属材料表面改性。

Corresponding author: ZHANG You-feng (1978—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface modification of metallic materials

Conclusion The laser cladding titanium alloy composite coatings bonded well with the substrate, and the addition of La_2O_3 powder could improve the microhardness of composite coatings, and fine-grained matrix microstructure was formed in the composite coatings.

KEY WORDS: laser cladding; composite coating; microstructure; hardness; TiB; La_2O_3

钛和钛合金有其广泛的应用领域,如航空、化工、石油、核能等。其比强度高、耐腐蚀性好,但其耐磨性差是影响其使用性能的重要因素之一。提高钛合金耐磨性能的一种有效方法是通过表面改性技术,作为表面改性技术的一种,激光熔覆是将涂层材料在激光作用下熔覆预置粉末或送粉的基体表面,形成与基体冶金结合的表面层,且激光熔覆操作灵活、扫描速度快、不需要激光处理后再热处理^[1]。原位反应技术能够克服传统加入方法中陶瓷相与基体之间润湿性差的缺点,使相界面结合紧密,原位增强复合涂层的关键因素是合理地选择增强相。TiB 热化学稳定性好,力学性能高,热膨胀性稳定,是一种较好的陶瓷增强相,其弹性模量为 550 GPa,热膨胀系数为 $8.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,密度为 4.51 g/cm^3 ^[2]。近年来在涂层中添加稀土元素的研究也较多,添加稀土元素对提高结晶形核率和细化晶粒具有显著的效果,而且激光熔覆原位反应技术激光辐射能量密度高、材料逐渐熔凝、凝固速度快,可抑制增强相的快速生长,在钛基复合涂层中可获得超细增强相。超细增强相可使复合涂层获得优异的综合力学性能,如韧性、硬度和耐磨性等。多种钛合金涂层的预置粉末体系曾有过报导,如 $\text{Ti-B}_4\text{C}$ ^[3]、 Ti-TiB_2 ^[4] 和 Ti-TiC ^[5],但在钛合金表面预置粉末中添加稀土元素,通过激光熔覆原位合成技术制备 TiB/Ti 复合材料涂层的研究还少有报道。本文对激光扫描速度为 5 mm/s 时,预置涂层粉末中稀土元素 La_2O_3 含量对 La_2O_3 -TiB 增强钛基涂层的显微组织结构及硬度进行研究。

1 试验

熔覆材料为 La_2O_3 粉(质量分数分别为 1%、2% 和 3%)、B 粉(质量分数为 10%) 和 Ti 粉(余量)的混合粉末。将称量后的粉末用玛瑙球球磨干混 2 小时。基体为 Ti-6Al-4V 合金,预置粉末的厚度为 0.5 mm。合金棒切割成尺寸为 $\phi 50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的圆片状,先除去油污,使涂层和基体之间结合良好,然后再消除表面污染物。钛合金的成分(以质量分数计)为: Al 6.5%, V 4.26%, Fe 0.22%, N 0.03%, C 0.07%, O 0.14%, Ti 余量。激光熔覆过程在 HL-5000 型连续式 CO_2 激光系统下完成,光斑直径为 4 mm,激光运行模

式为 TEM01。激光功率为 3.0 kW,扫描速率为 5 mm/s。复合涂层的物相分析在 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行,采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速度 $10 (^\circ)/\text{min}$ 。在平行和垂直于扫描方向上分别制备涂层横断面的金相试样。采用 VHX-600K 数码显微镜观察激光熔覆涂层横截面的显微组织,在 HX-1000 型显微硬度仪上进行显微硬度测试,载荷 0.1 kg,保压 15 s。

2 结果及讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为添加了不同质量分数的 La_2O_3 的涂层 XRD 分析图谱。由图 1 可见,代表 α -Ti 和 TiB 物相的衍射峰较强且清晰可见,表明在相同厚度下,添加不同含量 La_2O_3 ,激光熔覆 Ti、B 都可以直接原位合成 TiB,而过量的 Ti 粉在激光熔覆后快速冷却形成同素异构体 α -Ti。涂层中并未发现 La_2O_3 的物相,即添加不同含量的 La_2O_3 对激光熔覆复合涂层的相组成没有显著影响,可能是 La_2O_3 的含量较少的缘故,这与相关文献报道的结果一致^[7]。图 1 的衍射图谱中添加了质量分数为 1% La_2O_3 的涂层的 α -Ti 衍射峰较添加了 2% 和 3% La_2O_3 的涂层的更强烈、明显。

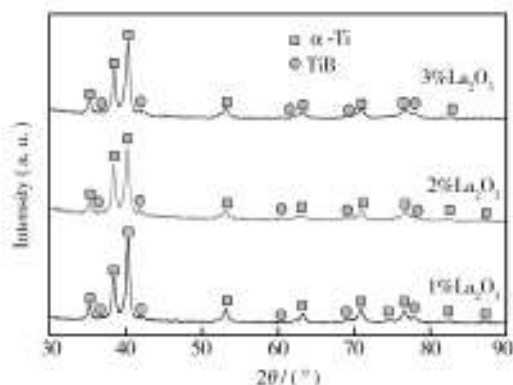


图 1 不同质量分数 La_2O_3 的涂层 XRD 分析图谱

Fig. 1 XRD patterns of the composite coatings with different contents of La_2O_3

2.2 涂层显微组织

熔覆区、熔化区和热影响区组成激光熔覆层。激

光熔覆后基体表面以上的涂层部分是熔覆层,结合区为由于激光辐射发生熔化的基体部分。温度超过基体材料的相变点,而基体组织没有变化,部分基体由于极速冷却而发生淬火相变的区域是热影响区。图2为添加不同含量的 La₂O₃ 涂层的中部显微组织形貌照片。由图2可见,白色的物相均匀分布于涂层中,根据前期研究可知其为 TiB^[6]。图2a是 La₂O₃ 质量分数为1%时熔覆层的显微组织图,可知白色物相均匀分布于熔覆层内,以颗粒状为主,可能是晶粒还没有来得及长大,有向枝晶状发展的趋势,胞晶以及细小颗粒状物相夹杂于枝晶四周。图2b为 La₂O₃ 质量分数为2%时涂层的显微组织形貌照片,可知白色物相大多为枝晶状、鱼骨状,大小在40~100 μm之间,与图2a相比,枝晶较明显,并且分布均匀,胞晶及细小颗粒较少,夹杂在枝晶周围。图2c为 La₂O₃ 质量分数为3%时涂层的显微组织形貌照片,可知白色物相大多为枝晶状、鱼骨状,与图2a和图2b相比,枝晶更加细小,并且分布非常均匀,胞晶及细小颗粒较少,夹杂在枝晶周围。由此可见,随 La₂O₃ 含量的增加,激光熔覆制备的涂层组织越来越细小,分布也越来越均匀。

分析涂层显微组织细化的原因,一方面,在熔池

中,液相成分在微观上是不均匀的,这会导致产生不同的结晶形态,结晶前熔凝金属的形态决定了其结晶后的形态,而内部液相成分及结晶参数又同时影响着熔池结晶前的状态。结晶参数包括结晶方向上的温度梯度 G 、形核率 N 和冷却速度 dT/dt 等参数。显微组织特征受 G/R (温度梯度/凝固速度) 比值的影响,显微组织的尺寸受冷却速度 dT/dt 的影响。熔池中液态金属成分保持不变时, G/R 比值越大,以等轴晶长大方式的趋势越小,以胞状晶、胞状树枝晶或树枝晶等长大方式的趋势越大。 G/R 比值的大小和涂层厚度及扫描速度有关。涂层中虽没有发现 La₂O₃ 相,但涂层的组织明显被细化,相关文献也有报导添加稀土元素对提高结晶形核率和细化晶粒具有显著的效果,而且激光熔覆原位反应技术的激光辐射能量密度高、材料逐渐熔凝、凝固速度快等特点,可抑制增强相的快速生长,在钛基复合涂层中可获得超细增强相^[7]。另一方面,在实际分析衍射数据时,在对照PDF卡片的衍射峰时,常发现 θ 值发生稍许偏移,由公式 $2d_{hkl}\sin\theta=\lambda$ 可知, d 值也发生了相应的偏移。添加 La₂O₃ 会增大衍射角,减小晶面间距和晶格常数。因此,随着 La₂O₃ 的加入,涂层中的组织会被细化。

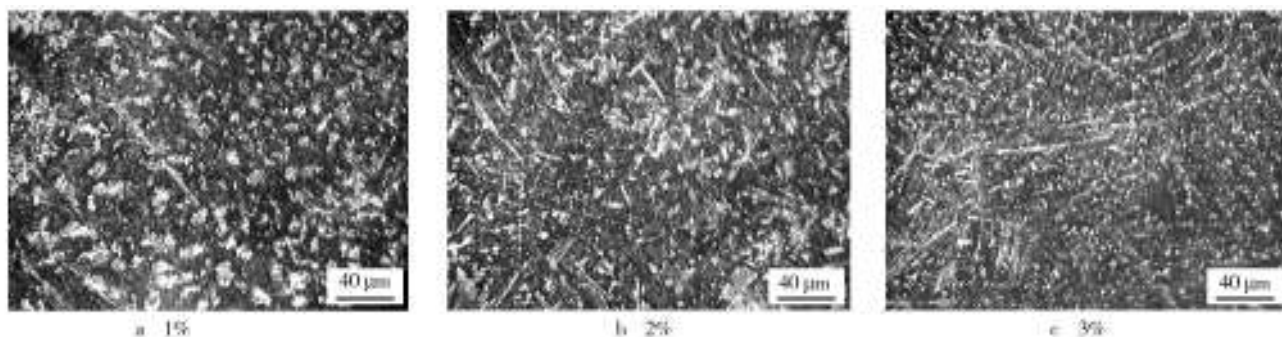


图2 不同质量分数 La₂O₃ 的涂层的组织形貌

Fig. 2 Optical micrographs of the composite coatings with different contents of La₂O₃

2.3 涂层显微硬度分析

图3为添加不同含量 La₂O₃ 的涂层的显微硬度曲线图。可知 La₂O₃ 质量分数为1%和3%时涂层的厚度均为0.6 mm,而质量分数为2%时涂层的厚度为0.7 mm。三种涂层的硬度最大值分别为834.8HV、1259.9HV、1346.5HV。硬度值先后经过熔覆层、结合区、热影响区,直至基体。三个样品的硬度值总体均呈缓慢下降的趋势,在热影响区附近有明显的下降过程,直到基体附近趋于平稳。熔覆层的硬度值最高,基本保持在800~1300HV。当达到基体后,三条曲线

的硬度值都接近400HV左右,即激光熔覆后涂层的硬度值较基体的硬度值提高了约2~3倍。

由图3还可见, La₂O₃ 质量分数为1%时涂层的平均硬度最低,质量分数为3%时涂层的平均硬度最高。即随着 La₂O₃ 质量分数的增加,涂层的平均硬度逐渐提高,这是涂层中增强相 TiB 作用的结果。随着 La₂O₃ 含量的增加,涂层组织会变得越来越细小,分布也更加均匀,因此涂层硬度的提高是增强相细晶强化和弥散强化共同作用的结果,可见添加稀土氧化物 La₂O₃ 对提高涂层的硬度具有显著作用。

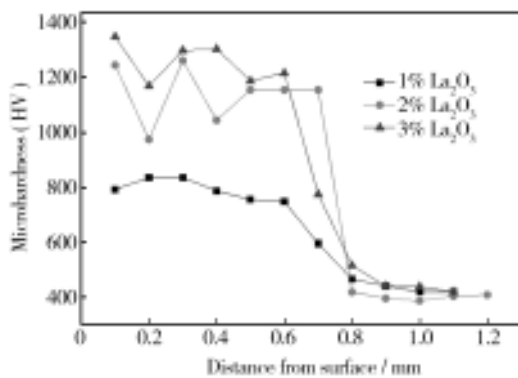


图3 不同质量分数 La_2O_3 的涂层的显微硬度曲线

Fig. 3 Microhardness of composite coatings with different contents of La_2O_3

3 结论

采用激光熔覆快速非平衡合成方法制备了原位反应合成 La_2O_3 -TiB 增强钛基复合涂层, 激光扫描速度为 5 mm/s, La_2O_3 质量分数分别为 1%、2% 和 3%, 通过对制备的激光熔覆复合涂层的显微结构和硬度进行研究, 得出以下结论。

1) 添加不同质量分数的 La_2O_3 的激光熔覆复合涂层中均只有 α -Ti 和 TiB 两种物相, 添加 La_2O_3 对激光熔覆复合涂层的相组成没有显著影响。

2) 添加不同质量分数的 La_2O_3 的激光熔覆复合涂层均与基体较好的结合。随 La_2O_3 含量的增加, 激光熔覆制备的钛合金复合涂层组织越来越细小, 分布也越来越均匀, 激光熔覆涂层中的增强相 TiB 的形貌也越均匀细小。

3) 添加不同质量分数的 La_2O_3 的激光熔覆复合涂层的硬度值约为基体材料硬度值的 2~3 倍, 明显提高了基体的硬度, La_2O_3 质量分数为 3% 时激光熔覆复合涂层的硬度最高, 其显微硬度值大约为 1300HV。

参考文献

- [1] 刘录录, 孙荣禄. 激光熔覆技术及工业应用研究进展[J]. 热加工工艺, 2007, 36(11): 58—61.
LIU Lu-lu, SUN Rong-lu. Development of Laser Cladding Technology and Industrial Application[J]. Hot Working Technology, 2007, 36(11): 58—61.
- [2] FAN Z, MIODOWNIK A P, CHANDRASEKARAN L, et al. The Young Moduli of In-situ Ti-TiB Composites Obtained by Rapid Solidification Processing[J]. Journal of Material Science, 1994, 29(4): 1127—1134.
- [3] NI D R, GENG L, ZHANG J, et al. Effect of B_4C Particle Size on Microstructure of in situ Titanium Matrix Composites Prepared by Reactive Processing of Ti- B_4C System[J]. Scripta Materialia, 2006, 55(5): 429—432.
- [4] CHANDRASEKAR P, BALUSAMY V, CHANDRANB K S, et al. Laser Surface Hardening of Titanium-titanium Boride (Ti-TiB) Metal Matrix Composite[J]. Scripta Materialia, 2007, 56(7): 641—644.
- [5] MAN H C, ZHANG S, CHENG F T, et al. Microstructure and Formation Mechanism of In-situ Synthesized TiC/Ti Surface MMC on Ti-6Al-4V by Laser Cladding[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(12): 2801—2807.
- [6] ZHANG Y F, LI J. Microstructure of In-situ TiB Reinforced Titanium Matrix Composite Coatings by Laser Cladding with Different Pre-placed Powder Thickness[J]. Advanced Materials Research, 2011, 239—242: 899—902.
- [7] LIU X B, YU R L. Effects of La_2O_3 on Microstructure and Wear Properties of Laser Clad $\gamma/\text{Cr}_7\text{C}_3/\text{TiC}$ Composite Coatings on TiAl Intermetallic Alloy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 101: 448—454.
- [8] HUANG L J, GENG L, LI A B, et al. In-situ TiBw/Ti-6Al-4V Composites with Novel Reinforcement Architecture Fabricated by Reaction Hot Pressing[J]. Scripta Materialia, 2009, 60: 996—999.
- [9] WANG F, MEI J, WU X H. Direct Laser Fabrication of Ti6Al4V/TiB[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 195: 321—326.
- [10] GENG A, BANERJEE R, HILL D, et al. Structure of TiB Precipitates in Laser Deposited In-situ, Ti-6Al-4V-TiB Composites[J]. Materials Letters, 2006, 60: 859—863.
- [11] BANERJEE R, GENG A, HILL D, et al. Nanoscale TiB Precipitates in Laser Deposited Ti-matrix Composites[J]. Scripta Materialia, 2005, 53: 1433—1437.
- [12] XU J, LI Z Y, ZHU W H, et al. Investigation on Microstructural Characterization of In-situ TiB/Al Metal Matrix Composite by Laser Cladding[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 447: 307—313.
- [13] KOOI B J, PEI Y T, DE HOSSON J T M. The Evolution of Microstructure in a Laser Clad TiB-Ti Composite Coating[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 831—845.
- [14] SOBOYEJO W O, SHEN W, SRIVATSAN T S. An Investigation of Fatigue Crack Nucleation and Growth in a Ti-6Al-4V/TiB In-situ Composite[J]. Mechanics of Materials, 2004, 36: 141—159.
- [15] BILOUS O O, ARTYUKH L V, BONDAR A A, et al. Effect of Boron on the Structure and Mechanical Properties of Ti-6Al and Ti-6Al-4V[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 402: 76—83.