

文章编号 1004-924X(2017)06-1477-09

## 热处理条件下激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层的微结构特征

刘洪喜\*, 李正学, 张晓伟, 郭新政, 王悦怡  
(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 为了提高钛合金的高温抗氧化性能, 推动钛合金在高温和复杂工况环境下的进一步工程应用, 利用高能激光束作用下 Ti、Al、Nb 三种元素混合粉末之间的原位反应在 BT3-1 钛合金表面制备了高温抗氧化的高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层。针对原位反应所制备涂层存在的缺陷, 通过自行设计的热处理工艺优化了涂层和界面微观组织。借助光学显微镜(OM)、X 射线衍射仪(XRD)、扫描电镜(SEM)分析了热处理前后复合涂层的物相结构及显微形貌。结果表明: 热处理前的涂层主要由单质 Nb、金属间化合物  $\gamma$ -TiAl、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 等物相组成; 热处理后的复合涂层, 单质 Nb 固溶到  $\gamma$ -TiAl 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 中, 同时形成了新相 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub>, 涂层近似为  $\gamma$ -TiAl+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 双相层片状等轴晶组织。此外, 涂层中并未观察到减弱抗氧化性的单质 Nb 颗粒和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 相, Ti、Al、Nb 的宏观偏析得以消除, 涂层与基材界面位置的气孔和裂纹均以消失, 出现了明显的白亮带冶金结合过渡层, 涂层组织也更加均匀致密。热处理对提高钛合金表面 Nb 的合金化程度和改善 Ti-Al 金属间化合物的高温抗氧化性能起到了显著的促进作用。

**关键词:** 激光原位合成; 热处理; Ti-Al 金属间化合物; 复合涂层; 微观组织

**中图分类号:** TN249; TB331 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20172506.1477

## Microstructure characteristics of laser in situ synthesis high Niobium Ti-Al intermetallic compound coating under heat treatment

LIU Hong-xi\*, LI Zheng-xue, ZHANG Xiao-wei, GUO Xin-zheng, WANG Yue-yi

(School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

\* Corresponding author, E-mail: piiliuhx@sina.com

**Abstract:** In order to improve the high-temperature oxidation resistance and further promote the engineering application of titanium alloy in high temperature and complex service environment conditions, high niobium Ti-Al intermetallic compound oxidation resistance coatings were prepared on BT3-1 titanium alloy surface by laser in situ synthesis process. Microstructure of the composite coating and interface was optimized through a self-designed heat treatment process according to the defects in the coating. The phase structure and microstructure of the coating before and after heat treatment were analyzed by Optical Microscope (OM), X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results show that the coating mainly consists of Nb, intermetallic  $\gamma$ -TiAl,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al and

收稿日期: 2017-01-20; 修订日期: 2017-02-25.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61368003, No. 11674134); 云南省应用基础研究计划重点项目(No. 2016FA020); 云南省中青年学术技术带头人后备人才资助项目(No. 2014HB007)

Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> phases before heat treatment. But after heat treatment, the Nb is dissolved in  $\gamma$ -TiAl and  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, and new phase Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> is observed in the coating. The microstructure of the coating is approximately  $\gamma$ -TiAl+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al biphasic lamellar equiaxed grains structure. Moreover, the element Nb particle and Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> phase which weaken inoxidizability are not observed in the coating. The macro segregation of Ti, Al and Nb is eliminated, and the pores or cracks at interface positions between the composite coating and substrate are disappeared. A distinct white band transition metallurgical bonding layer is generated, and the microstructure of the coating is more uniform and dense. Heat treatment plays an important role in improving the Nb alloying extent on titanium alloy surface and increasing the high temperature oxidation resistance of the Ti-Al intermetallic composite coating.

**Key words:** laser in situ synthesis; heat treatment; Ti-Al intermetallic compounds; composite coating; microstructure

## 1 引 言

BT3-1 钛合金为钛-铝-钼-铬-铁-硅系马氏体型  $\alpha+\beta$  两相合金。它因具有轻质、高强、耐热、良好的高温力学性能和热加工性能等特点,而普遍应用于航空、航天、发动机等领域<sup>[1-3]</sup>,尤其适用于制造工作温度在 400~450 °C 的叶片、增压涡轮等部件。但高温抗氧化性不足却限制了 BT3-1 钛合金在高温和复杂服役环境下的进一步推广<sup>[4-5]</sup>。

Ti-Al 金属间化合物具有密度低,比强度、比熔点和比弹性模量高,高温强度和刚度优异,抗蠕变和抗腐蚀能力良好等优点,因此成为航空、航天、发动机耐热件极具竞争力的理想轻质结构材料<sup>[6-8]</sup>。但它却存在室温延性低、热加工塑性变形能力差和高温抗氧化能力弱等三大固有缺陷。目前,主要通过显微组织控制、合金化、热等静压、热机械处理等方法来改善 Ti-Al 金属间化合物的性能<sup>[9-11]</sup>。有关钛合金的研究表明,加入 Si、Nb 和 Mo 等第三组元合金能提高其表面 Ti-Al 金属间化合物的高温抗氧化性,尤其加入 Nb,效果更佳<sup>[12-14]</sup>。一般把含 Nb 在 5% (质量分数) 以上的 Ti-Al 金属间化合物称为高钨 Ti-Al 金属间化合物。Ti-Al 金属间化合物中加入高熔点组元 Nb,可在保持较简单点阵结构的条件下,提高合金熔点和有序化温度,降低合金的扩散激活能和层错能,从而使合金服役温度达到 900 °C 以上,具有替代高温镍基合金的潜能<sup>[15-16]</sup>。

陈国良等<sup>[17]</sup>指出,高钨 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能比普通 Ti-Al 金属间化合物高一个数量级,8%~10% 的 Nb 合金化能够将 Ti-Al 合

金的固相线提高 100 °C 左右,使其高温抗氧化性能接近甚至超过镍基超合金。郑传林等<sup>[18]</sup>利用双层辉光等离子渗 Nb 方法在 Ti-Al 金属间化合物表面制备了高 Nb 合金化层,发现在 950 °C 恒温氧化时,Ti-Al-Nb 合金氧化增重速率降低了 75%~80%,且氧化剥落速率比 Ti-Al 金属间化合物低一个数量级。丁晓菲等<sup>[19]</sup>测试了合金成分为 (TiAl)<sub>100-x</sub>Nb<sub>x</sub> ( $x=5, 14, 2, 20, 40$ ) 的铸态高钨 Ti-Al 金属间化合物在 1 000 °C 下的抗氧化性能,发现 Nb 含量较低时( $\leq 5\%$ ),Nb 合金化不能明显改善 Ti-Al 金属间化合物的氧化性能;而当 Nb 含量高于 20% 后会出现 Nb<sub>2</sub>Al 相,从而恶化高钨 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能。Dimiduk<sup>[20]</sup>和丁晓菲<sup>[19]</sup>等人证实, $\gamma$ -TiAl+ $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 双相高钨 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能最为理想。Huiren Jiang<sup>[21]</sup>和 Koo<sup>[22]</sup>等关于 Nb 合金化对 Ti-Al 合金高温抗氧化性能影响的研究结果表明,当 Nb 含量在 10%~20% 时,合金的氧化性能最好;Nb 含量低于 10% 的合金抗氧化性能较差;Nb 含量超过 20% 后,由于氧化层中出现 AlNbO<sub>4</sub> 相,合金的抗氧化性能反而降低。

目前,有关高钨 Ti-Al 金属间化合物高温抗氧化性能的研究主要集中在锻件、粉末烧结件、熔模精铸件等领域,通过激光燃烧原位合成制备高钨 Ti-Al 金属间化合物复合涂层来提高钛合金高温抗氧化性能还未见报道<sup>[23-24]</sup>。本文利用高能激光束作用下 Ti、Al、Nb 混合元素粉末之间的原位反应,在 BT3-1 钛合金表面激光原位合成了 Ti-Al-Nb 金属间化合物复合涂层,结合激光原位合成所制备的复合涂层特点,为充分发挥 Nb 合金化对 Ti-Al 金属间化合物高温抗氧化性能的改善

作用,通过自行设计的热处理工艺进一步优化了涂层相结构并消除了涂层中元素的宏观偏析,得到了高温抗氧化性能优良且均匀致密的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 层片状双相组织。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 实验材料及复合涂层制备

基材选用轧制的变形热强马氏体型  $\alpha + \beta$  两相 BT3-1 (TC6) 钛合金板,尺寸为 80 mm × 15 mm × 4 mm,主要化学成分(质量分数)如下: Al 为 5.5~7.0, Mo 为 2.0~3.0, Cr 为 0.8~2.0, Si 为 0.15~0.40, Fe 为 0.2~0.7, C ≤ 0.10, O ≤ 0.15, N ≤ 0.05, 余量为 Ti。基材表面经 600 号金相砂纸打磨后用丙酮和酒精擦洗,以去除表面残存的氧化物、杂质和油污等。试样清洗后于 80 °C 干燥箱中干燥 1 h。

实验中,按质量分数 Ti : Al : Nb = 43 : 43 : 14 的比例把纯度为 99.9% 的 Ti、Al、Nb 3 种粉末混合,而后放入卧式球磨机中球磨时间为 2 h,球磨转速为 50 r · min<sup>-1</sup>、球料比  $m_b : m_p = 18 : 1$ 。混合粉末充分球磨后,用有机黏结剂预置在清洗和干燥好的 BT3-1 钛合金板材表面(预置层尺寸为 80 mm × 5 mm × 1 mm),并放入干燥箱中 80 °C 干燥 6 h 待用。激光熔覆复合涂层制备在 GS-TFL6000A 型 6 kW 横流多模 CO<sub>2</sub> 激光器及其配套的五轴四联动西门子数控机床上完成。Ar 作为保护气,流量为 25 L · min<sup>-1</sup>(纯度为 99.99%)。具体工艺参数如下:激光功率为 4.2 kW,扫描速度为 350 mm · min<sup>-1</sup>,离焦量为 45 mm,圆形光斑尺寸为 5 mm,单道扫描长度为 80 mm。

### 2.2 热处理工艺制定

由于 Nb 的熔点较高,在 101 kPa 下为 2 468 °C,激光原位合成所制备的 Ti-Al-Nb 复合涂层中,混合粉末原位反应不是很充分,还残留较多 Nb 单质沉积在界面位置,且存在除  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -TiAl 之外其它对高温抗氧化性不利的物相。根据丁晓菲等<sup>[19]</sup>的研究和马丁等<sup>[25]</sup>利用 Thermo-Calc 软件对 Ti-Al-Nb 三元合金在 1 000 K、1 473 K 等温截面的相图计算分析结果(1473 K 时,Ti-Al-Nb 三元合金由 B2-BCC 和 TiAl 两相组成;1 000 K 时,Ti-Al-Nb 三元合金由 TiAl、Ti<sub>3</sub>Al、 $\sigma$  三相构成),认为激光原位合成涂层为  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +

$\gamma$ -TiAl 双相组织时,高温抗氧化性能最优。图 1 是 Nb 含量为 15% 的 Ti-Al-Nb 合金三元变温截面相图。可以看出,当温度在 1 473 K 以上时,含 Nb 为 15% 的 Ti-Al-Nb 合金由  $\gamma$ -TiAl、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和 B2-BCC 三种相构成;当温度降低到 1 273 K 以下时,B2-BCC 相发生共析转变成  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 双相组织;随着温度的继续降低,不会再有新物相生成, $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 双相一直维持到室温,即从 1 273 K 到室温,含 Nb 量为 15% 的 Ti-Al-Nb 三元合金成分为  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 双相组织。

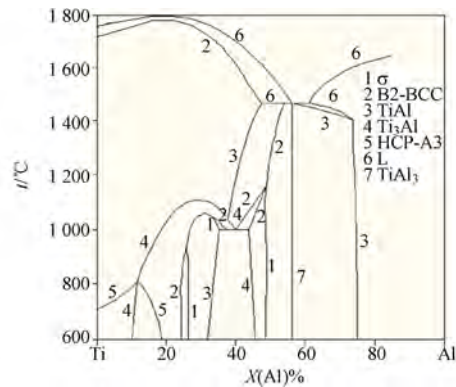


图 1 含 Nb 为 15% 的 Ti-Al-Nb 的变温截面相图  
Fig. 1 Temperature section phase diagram of Ti-Al-Nb alloy with Nb containing of 15%

由此可见,为了消除激光原位合成所制备 Ti-Al-Nb 复合涂层中残留在界面位置的 Nb 单质和对高温抗氧化性不利的物相,得到高温抗氧化性能较为优异的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 双相组织,需要对复合涂层进行均匀化热处理,热处理在 GSL-1600X 型管式炉中进行。处理前,将管式炉抽真空至  $5 \times 10^{-2}$  Pa,而后向管式炉中通入 Ar 气 10 min 至压强为 0.7 MPa。

热处理分为两个阶段:第一阶段是在 873 K 下保温 2 h,其目的是防止残余 Al 单质和 Al 的固溶体及其它低熔点物质熔化而出现与复合涂层中高熔点物质离析的现象,影响涂层性能;第二阶段是在 1473 K 下保温 5 h,因为  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 的共析温度为 1448 K,在共析温度以上长时间保温可保证原位反应充分进行,进而消除涂层中残存的 Nb 单质,使涂层更为致密均匀。延长保温时间不仅可使基材与涂层之间的元素充分扩散,消除界面缺陷,并在随炉冷却过程中共析得

到  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 双相组织,还可降低高温对 BT3-1 钛合金基材组织的影响。因此,制定本热处理工艺的主要宗旨有两个,一是消除涂层中残存的 Nb 单质,优化复合涂层微观结构,得到抗氧化性能较为优异的  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al +  $\gamma$ -TiAl 双相组织;二是改善涂层与基材之间的界面结合质量,得到冶金结合界面。具体热处理工艺参数及路线如图 2 所示。

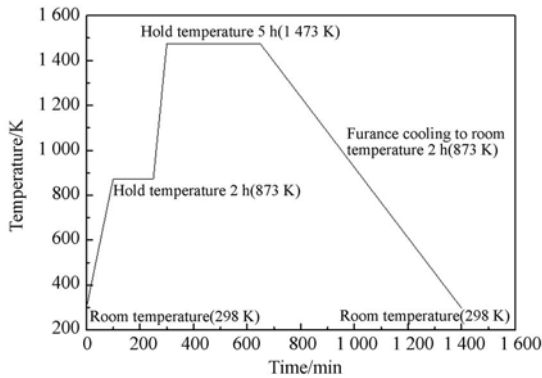


图 2 钛合金基材和激光原位合成涂层的热处理工艺  
Fig. 2 Heat treatment process of titanium alloy substrate and laser in situ synthesis coating

为方便描述,未热处理的 BT3-1 钛合金基材试样用 A0 表示,热处理后的 BT3-1 钛合金基材试样用 A01 表示,未热处理的激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层试样用 A1 表示,热处理后的激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层试样用 A11 表示。

### 2.3 性能表征

利用 D/max-3BX 型 X 射线衍射仪对钛合金基材和激光原位合成复合涂层进行物相表征,管压为 40 kV,管流为 30 mA,连续扫描模式下的扫描速率为  $10(^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$ ,衍射角为  $20^{\circ} \sim 100^{\circ}$ 。通过自制的腐蚀液(体积比 HF : HNO<sub>3</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 18)腐蚀涂层试样横截面 10~15 s 后,采用 Leica DFC280 型显微镜观察高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层显微组织。借助 XL30 ESEM-TMP 型扫描电镜(Scanning Electronic Microscopy, SEM)及其所附的 Phoenix + OIM 能谱仪(Energy Density Spectrometer, EDS)分析复合涂层不同区域的元素分布及微观相貌。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 涂层物相分析

图 3 是热处理前后激光原位合成复合涂层的 XRD 图谱。从衍射图谱标定结果可以看出,热处理前的复合涂层由 Nb 单质、 $\gamma$ -TiAl、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 4 种物相组成,热处理后复合涂层由  $\gamma$ -TiAl 和  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 3 种物相组成。依 X 射线衍射原理可知,衍射峰强度与物相含量密切相关。未经热处理的涂层,单质 Nb 衍射峰数目多且强度较高,说明涂层中仍残留较多单质 Nb。残余单质 Nb 的存在预示着 Ti, Al, Nb 混合元素粉末的原位反应不彻底, Nb 并未与其他元素发生原位反应或只是部分发生了原位反应。热处理后复合涂层并未出现 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 和单质 Nb 的衍射峰,表明热处理后单质 Nb 固溶到周围的  $\gamma$ -TiAl、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 两相中,并反应形成了新相 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub>。另外,在 A11 试样谱中,物相 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 的衍射峰数量较少,且衍射峰强度较低,即涂层中 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 相含量较少,热处理后的涂层中近似为  $\gamma$ -TiAl +  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 双相组织。

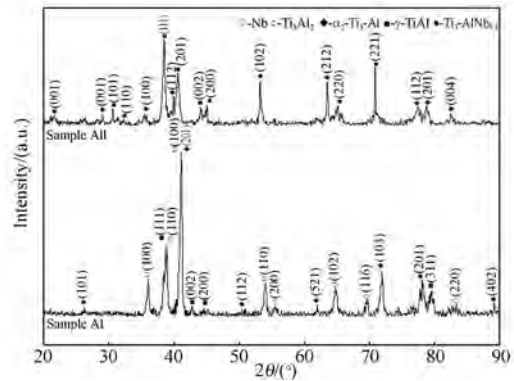


图 3 激光原位合成 Ti-Al-Nb 涂层的 XRD 谱  
Fig. 3 XRD patterns of laser in situ synthesis Ti-Al-Nb composite coating on sample A1 and A11

### 3.2 热处理前涂层的微观结构

图 4 为激光原位合成 Ti-Al-Nb 金属间化合物复合涂层的金相组织照片。从图中可看出,涂层中下部残留着尺寸较大的块状物,结合 XRD 标定结果可判断它为单质 Nb。另外,在涂层与基体界面结合位置存在少量孔洞和裂纹,试样界面位置未形成白亮带,表明界面并没有形成良好的冶金结合。

图 5 是热处理前激光原位合成复合涂层中元

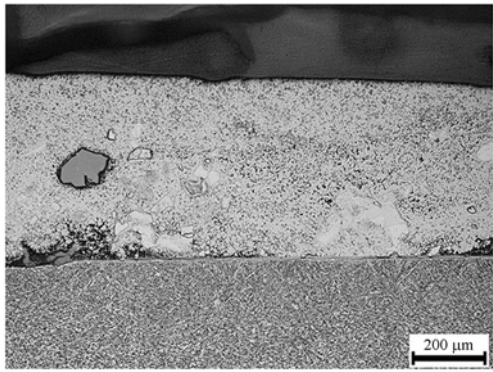
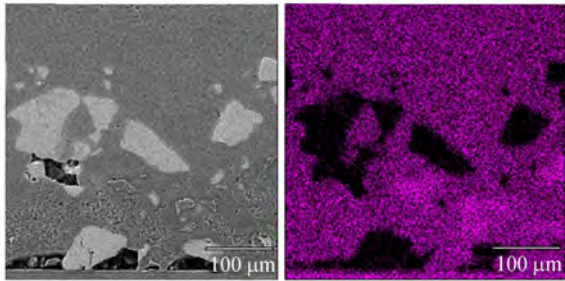
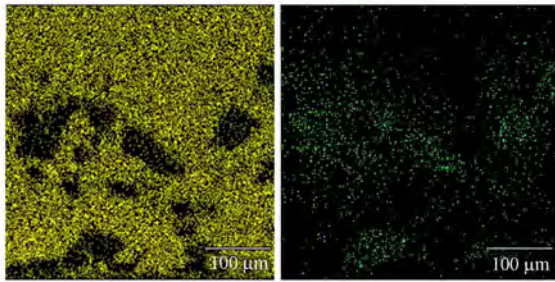


图 4 Ti-Al-Nb 复合涂层的金相照片  
Fig. 4 Metallograph of Ti-Al-Nb composite coating



(a) 涂层放大形貌 (b) Ti 分布状态  
(a) Enlarged morphology of coating (b) Distribution of Ti



(c) Al 分布状态 (d) Nb 分布状态  
(c) Distribution of Al (d) Distribution of Nb

图 5 激光原位合成 Ti-Al-Nb 复合涂层中的元素分布  
Fig. 5 Element distribution of Ti, Al, Nb in laser in situ synthesis Ti-Al-Nb composite coating

素的分布情况。图 5(a)是复合涂层的放大形貌,图 5(b)、5(c)、5(d)分别对应 Ti, Al, Nb 3 种元素在涂层中的分布状态。可以看出,涂层底部残存着大量单质 Nb 颗粒,在残存 Nb 单质位置 Nb 元素的浓度升高,出现明显的偏聚现象,而 Ti, Al 元素则出现贫化现象。在残存 Nb 单质以外区域, Ti, Al 元素在涂层中的分布较为均匀, Nb 元素的

浓度显著降低,出现贫化现象。复合涂层中 Nb 元素的偏聚和 Ti, Al 元素在局部位置的贫化主要是由于 Ti-Al-Nb 混合粉末在激光燃烧过程中原位反应不充分,熔点高、密度大的 Nb 单质沉积在涂层底部所致。虽然已有研究表明 Nb 合金化能显著提高 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能<sup>[19]</sup>,但本实验中 Nb 的偏聚会减弱 Nb 元素对 Ti-Al 金属间化合物抗氧化性能的优化作用,因而需要通过均匀化热处理加以改善。

图 6 是激光原位合成复合涂层热处理前的 SEM 形貌。其中,图 6(a)和图 6(b)为背散射 (BSE)模式下涂层试样不同截面的显微组织。从图中可以看出,不同截面位置的复合涂层组织类似。在涂层顶部是均匀细小等轴晶,而在涂层底部靠近界面的位置,沉积了大量形状不规则的白色颗粒状物质,即残存单质 Nb 颗粒。在单质 Nb 颗粒以外的位置, Ti-Al 金属间化合物为典型的等轴晶组织。图 6(c)和图 6(d)是涂层中两种典型的微观形貌。图 6(c)为涂层中残存的 Nb 颗粒,可看出,此处残存的 Nb 颗粒边缘较为尖锐,表明激光熔池的温度并未达到 Nb 熔点,因此其轮廓在表面张力的作用下向球形过渡。另外, Nb

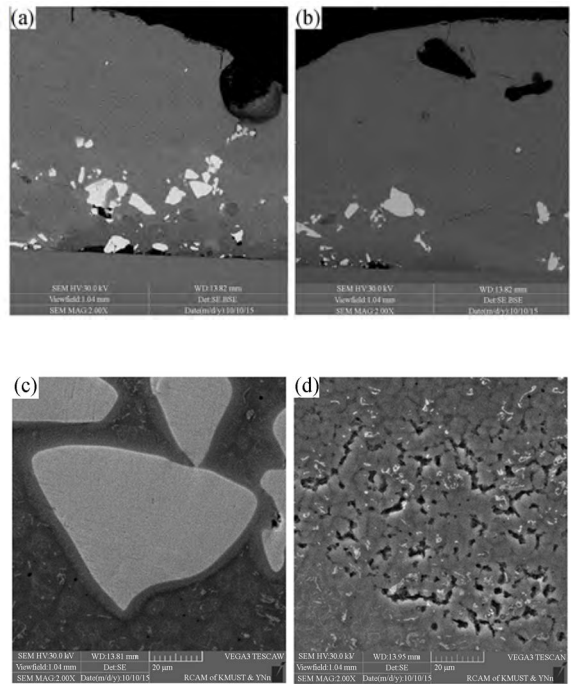


图 6 热处理前激光原位合成 Ti-Al-Nb 复合涂层的 SEM 形貌

Fig. 6 SEM images of laser in situ synthesis Ti-Al-Nb composite coating before heat treatment

颗粒边缘与 Ti-Al 基体之间有宽约  $4\ \mu\text{m}$  的过渡层,显示了尽管 Ti-Al-Nb 混合粉末的原位反应不完全,但 Nb 仍能与周围 Ti-Al 基体发生微弱反应。这进一步说明,Nb 与周围 Ti-Al 基体的原位反应可在低于其熔点温度下缓慢进行。图 6(d) 为颗粒以外区域的局部放大图,可看出,Ti,Al 粉末之间的原位反应进行得较为充分,二者反应后形成了细小均匀的等轴晶组织;但在涂层内部仍存在一些小的孔洞,涂层致密度较低。

### 3.3 热处理后涂层的微观结构

图 7 为热处理后涂层的显微组织。从图中可看出,热处理后涂层与基材结合界面位置的孔洞和裂纹均已消失,出现了明显的白亮带过渡层。这是因为在高温热处理条件下,涂层内部、涂层与基材之间的元素快速扩散迁移。同时,在热处理过程中,管式炉内 Ar 的压力为  $0.7\ \text{MPa}$ ,在外压和高温的作用下,涂层与基材均会发生一定程度的塑性变形,长时间保温使这种微弱的塑性变形累积成明显的塑性变形。上述因素的综合作用逐步填补焊合了涂层内部及界面位置的孔洞和裂纹,使得涂层与基材界面结合转为良好的冶金结合,复合涂层组织也更加致密。另外,热处理后的涂层中并未观察到单质 Nb 颗粒,涂层中细小的等轴晶转为晶粒尺寸稍大的等轴晶,整个涂层内部组织也变得更加均匀。这表明在热处理保温过程中,残存 Nb 颗粒与周围 Ti-Al 基体进行了充分反应,涂层中残存的 Nb 颗粒固溶到周围 Ti-Al 金属间化合物基体中,形成了所期望得到的高纯 Ti-Al 金属间化合物。

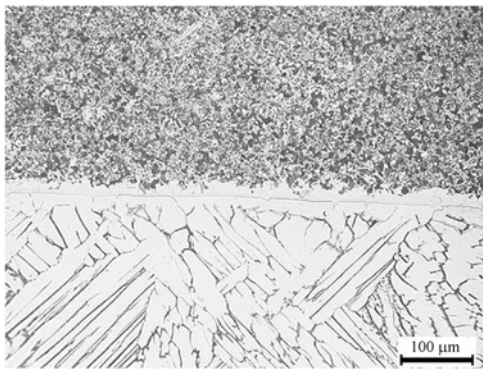
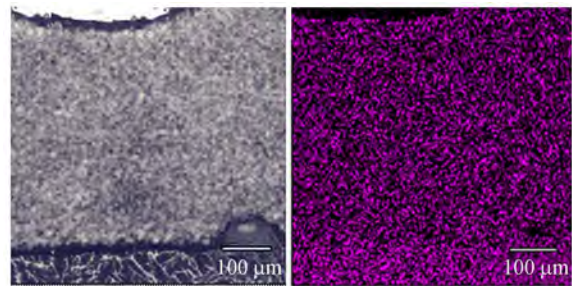


图 7 热处理后 Ti-Al-Nb 复合涂层显微组织

Fig. 7 Microstructure of laser in situ synthesis Ti-Al-Nb composite coating after heat treatment

图 8 是热处理后复合涂层中元素的分布情况。其中,图 8(a) 是涂层的放大形貌,图 8(b)、8(c) 和 8(d) 分别对应 Ti, Al, Nb 3 种元素在涂层中的分布状态。可看出,热处理后的涂层中, Ti, Al, Nb 三种元素分布均匀,均未出现明显的偏聚现象。可见,热处理能有效消除激光原位合成复合涂层中元素的宏观偏析,特别是 Nb 的宏观偏析,充分发挥了 Nb 合金化对 Ti-Al 基体高温抗氧化性能的改善作用。

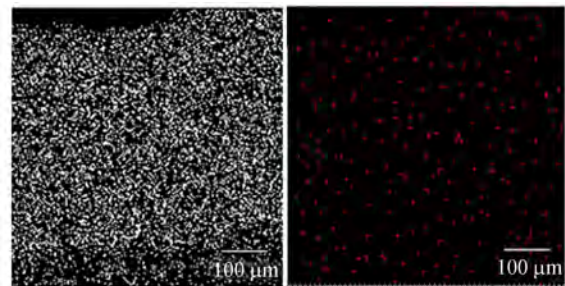


(a) 涂层放大形貌

(b) Ti 分布状态

(a) Enlarged morphology of coating

(b) Distribution of Ti



(c) Al 分布状态

(d) Nb 分布状态

(c) Distribution of Al

(d) Distribution of Nb

图 8 热处理后 Ti-Al-Nb 复合涂层的元素分布

Fig. 8 Element distribution of laser in situ synthesis Ti-Al-Nb coating after heat treatment

图 9 是热处理后激光原位合成复合涂层试样 A11 中两种典型的微观组织,表 1 为图 9 中各能谱点的元素含量分析结果。从图 9(a) 中可以发现,热处理后涂层的微观组织为典型的层片状组织,不同形貌的片层交替分布。对照表 1 所示的能谱分析结果,能看出各个能谱点的元素含量没有出现明显的波动, Ti, Al, Nb 3 种元素在各组织中的含量与混合粉末的配比大致相同。由热处理后 XRD 标定结果可知,复合涂层由  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 $\gamma\text{-TiAl}$  及少量的  $\text{Ti}_3\text{AlNb}_{0.3}$  等组成,但针对涂层

中组织差异明显的元素能谱分析结果,各能谱测试点内 Ti, Al, Nb 3 种元素的含量大致相同,并未出现在某种形貌片层中的富集现象。这表明,涂层中  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -TiAl 和 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 3 种物相并不会形成单一片层,涂层中的片层是由  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -TiAl 及 Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 3 种物相互相伴生形成,且三物相在片层中交替分布,所以不同形貌的组织中物相的组成基本相同。

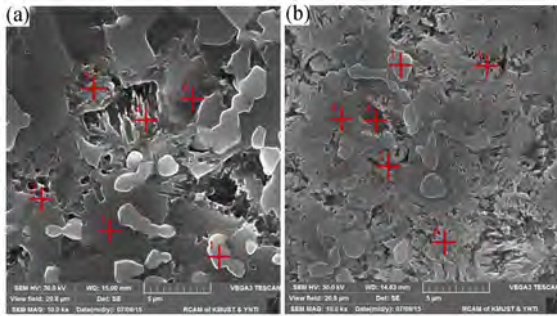


图 9 热处理后 Ti-Al-Nb 复合涂层的微观组织  
Fig. 9 Microstructure of laser in situ synthesis Ti-Al-Nb composite coating after heat treatment

表 1 Ti-Al-Nb 复合涂层中不同位置处各元素的能谱分析结果  
Tab. 1 EDS analysis results of element content at different points in Ti-Al-Nb composite coating

Position	Element content(mass %)			Position	Element content(at %)		
	Ti-K	Al-K	Nb-K		Ti-K	Al-K	Nb-K
Point 1 in Fig. 9(a)	48.81	25.72	25.47	Point 1 in Fig. 9(a)	43.78	42.89	13.33
Point 2 in Fig. 9(a)	48.86	27.20	23.94	Point 2 in Fig. 9(a)	43.94	45.27	10.79
Point 3 in Fig. 9(a)	47.44	25.81	26.75	Point 3 in Fig. 9(a)	44.29	42.82	12.89
Point 4 in Fig. 9(a)	49.98	33.09	17.93	Point 4 in Fig. 9(a)	41.84	50.26	7.90
Point 5 in Fig. 9(a)	54.94	27.78	17.28	Point 5 in Fig. 9(a)	48.50	43.62	7.88
Point 6 in Fig. 9(a)	48.67	26.64	24.69	Point 6 in Fig. 9(a)	44.76	43.52	11.72
Point 1 in Fig. 9(b)	45.53	26.48	27.99	Point 1 in Fig. 9(b)	42.50	44.01	13.49
Point 2 in Fig. 9(b)	52.39	27.53	20.08	Point 2 in Fig. 9(b)	46.92	43.80	9.28
Point 3 in Fig. 9(b)	47.71	26.63	25.06	Point 3 in Fig. 9(b)	44.05	43.62	12.33
Point 4 in Fig. 9(b)	58.71	30.90	10.39	Point 4 in Fig. 9(b)	49.23	46.16	4.61
Point 5 in Fig. 9(b)	48.84	29.55	21.61	Point 5 in Fig. 9(b)	43.41	46.68	9.91
Point 6 in Fig. 9(b)	51.16	26.51	22.33	Point 6 in Fig. 9(b)	46.06	43.34	10.60

从图 9(b)中可看出,热处理后的涂层中,另一种组织呈现少量层片状与块状交替分布的形态。从另一个角度仔细观察可发现,图 9(b)中所示组织实质上也是一种典型的层片状结构,但该层片状组织的生长位向与切割剖面间成一定角度。在块状结构内部可观察到一些互相平行的条

纹,这些条纹实质上是各片层之间的分界面。结合表 1 可知,图 9(b)中各能谱点的元素含量与图 9(a)中大致相同,无明显波动。Ti, Al, Nb 在各组织中的含量与混合粉末配比中大致相同,各能谱测试点 Ti, Al, Nb 3 种元素的含量也基本一致,并未出现在某种形貌片层中富集的现象。这表明,生长位向的改变并不会影响  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -TiAl、Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 3 种物相互相伴生形成层片状组织的特征。

综上所述,热处理后涂层中的组织为典型层片状结构。一部分层片状组织的生长位向与试样剖面平行,直观地呈现出层片状特征;另一部分层片状组织的生长位向与试样剖面成一定角度聚集成团,表现出块状特征。两种组织的生长位向不同,但本质上没有差别。另外,在涂层中可以观察到各个晶粒之间存在着少量的细小孔洞,这是因为生长位向的差异会导致试样剖面成一定夹角方向生长的晶粒与平行于试样剖面方向生长的晶粒之间不能完全嵌合在一起,进而导致涂层中存在少量孔隙,致密度降低。

### 3.4 热处理前后涂层的高温抗氧化性能

图 10 是 BT3-1 钛合金基材和激光燃烧合成高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层在 950 °C 循环氧化条件下测得的氧化动力学曲线。可以看出,热处理对高铌 Ti-Al 金属间化合物激光原位合成涂层的高温抗氧化性能有明显影响。热处理后 A11 试样单位面积的氧化增重最少,约为 2.6 mg · cm<sup>-2</sup>; A1 试样次之,约为 31.2 mg · cm<sup>-2</sup>。热处理对 BT3-1 钛合金基材的高温抗氧化性能影响不

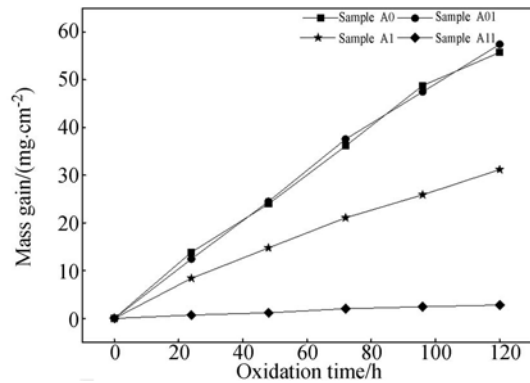


图 10 钛合金基材和复合涂层试样在 950 °C 循环氧化条件下的氧化动力学曲线

Fig. 10 Oxidation kinetics curves of titanium alloy and composite coating samples under 950 °C

大,循环氧化后,A0 和 A01 试样单位面积内的氧化增重较为接近,分别为  $55.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  和  $57.4 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。根据对基材和涂层循环氧化动力学曲线的比较分析可知,经过热处理的激光原位合成高铌 Ti-Al 金属化合物复合涂层能够显著提高 BT3-1 钛合金在  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化条件下的抗氧化性能。未经热处理复合涂层的高温抗氧化性能相比 BT3-1 钛合金基材提高了 83.9%,经热处理后复合涂层的高温抗氧化性能比则提高了 21.1 倍左右。

#### 4 结 论

本文利用高能激光束作用下 Ti-Al-Nb 混合元素粉末之间的原位反应,在 BT3-1 钛合金表面激光原位合成了 Ti-Al-Nb 金属间化合物复合涂

层。涂层主要由 Nb 单质、 $\gamma$ -TiAl、 $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al 和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 4 种物相组成。为消除高熔点单质 Nb 在激光燃烧合成过程中原位反应欠充分而沉积在界面位置和 Ti<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 存在而降低涂层高温氧化性能的不利现象,通过自行设计的热处理工艺对复合涂层进行了均匀化热处理,使得单质 Nb 能完全固溶到 Ti-Al 金属间化合物基体中,得到了  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al+ $\gamma$ -TiAl 双相组织,优化了涂层结构,改善了涂层与基材之间的冶金结合质量。热处理后的 Ti-Al-Nb 复合涂层为  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al、 $\gamma$ -TiAl、Ti<sub>3</sub>AlNb<sub>0.3</sub> 3 种物相相互交替分布而形成的层片状等轴晶组织。热处理消除了复合涂层与基材结合界面位置处的孔洞和裂纹以及涂层中元素的宏观偏析,使得涂层中 Ti, Al, Nb 3 种元素的分布更加均匀。经热处理的涂层在  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  循环氧化条件下的抗氧化性能比钛合金基材提高了 21.1 倍。

#### 参考文献:

- [1] YANG Z Y, ZHENG X H, CAI W. Martensitic transformation and shape memory effect of Ti-V-Al lightweight high-temperature shape memory alloys [J]. *Scripta Materialia*, 2015, 99: 97-100.
- [2] WENG F, CHEN C Z, YU H J. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review [J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412-425.
- [3] CASTILLO-RODRÍ GUEZ M, NÓ M L, JIMÉNEZ J A, *et al.*. High temperature internal friction in a Ti-46Al-1Mo-0.2Si intermetallic, comparison with creep behaviour [J]. *Acta Materialia*, 2016, 103: 46-56.
- [4] 赵志伟,王续跃,于冬洋,等. 中间层法钛/钢层合板激光熔覆制备及性能 [J]. *光学精密工程*, 2016, 24(10): 12-19.  
ZHAO ZH W, WANG X Y, YU D Y, *et al.*. Preparation and properties of titanium clad steel plate with interlayer in laser cladding [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(10): 12-19. (in Chinese)
- [5] 史吉鹏,周彦彬,刘黎明. 钛合金厚板激光-电弧复合热源打底焊工艺 [J]. *光学精密工程*, 2016, 24(10): 280-286.  
SHI J P, ZHOU Y B, LIU L M. Root welding process in laser-TIG hybrid welding of titanium alloy thick plate [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2016, 24(10): 280-286. (in Chinese)
- [6] SHI Z W, WEI H, ZHANG H Y, *et al.*. Investigation of a hot-pressed Nb-Ti-Al alloy: Mechanical alloying, microstructure and mechanical property [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 651: 869-877.
- [7] 刘洪喜,陶喜德,张晓伟,等. 机械振动辅助激光熔覆 Fe-Cr-Si-B-C 涂层的显微组织及界面分布形态 [J]. *光学精密工程*, 2015, 23(8): 2192-2202.  
LIU H X, TAO X D, ZHANG X W, *et al.*. Microstructure and interface distribution of Fe-Cr-Si-B-C laser cladding alloy coatings assisted by mechanical vibration [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(8): 2192-2202. (in Chinese)
- [8] CHEN L, YANG Y, WU M J, *et al.*. Correlation between arc evaporation of Ti-Al-N coatings and corresponding Ti<sub>0.50</sub>Al<sub>0.50</sub> target types [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 275: 309-315.
- [9] LIU H X, ZHANG X W, JIANG Y H, *et al.*. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti<sub>3</sub>Al intermetallic composite coatings on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloy by laser cladding process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 268-274.
- [10] TEPPERNEGG T, ANGERER P, KLÜNSNER T, *et al.*. Evolution of residual stress in Ti-Al-Ta-N coatings on hard metal milling inserts [J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 52: 171-175.
- [11] ABI-TANNOUS T, SOUEIDAN M, FERRO G,

- et al.*. Parametric investigation of the formation of epitaxial  $Ti_3SiC_2$  on 4H-SiC from Al-Ti annealing[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 347: 186-192.
- [12] SHI Z W, WEI H, ZHANG H Y, *et al.*. Nanotwinned Ti(O, C) induced by oriented attachment in a hot-pressed Nb-Ti-Al alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 105: 114-120.
- [13] ZHANG D Q, WU J Y, LI B, *et al.*. Preparation of ceramic membranes on porous Ti-Al alloy supports by an in-situ oxidation method[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 476: 554-560.
- [14] ZHANG Q, CHEN J, WANG L L, *et al.*. Solidification microstructure of laser additive manufactured Ti-6Al-2Zr-2Sn-3Mo-1.5Cr-2Nb titanium alloy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2016, 32(4): 381-386.
- [15] LI D K, CHEN J F, ZOU C W, *et al.*. Effects of Al concentrations on the microstructure and mechanical properties of Ti-Al-N films deposited by RF-ICPIS enhanced magnetron sputtering[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 609: 239-243.
- [16] FAROOQ M U, KHALID F A, ZAIGHAM H, *et al.*. Superelastic behaviour of Ti-Nb-Al ternary shape memory alloys for biomedical applications [J]. *Materials Letters*, 2014, 121: 58-61.
- [17] 陈国良. 金属间化合物结构材料研究现状与发展 [J]. *材料导报*, 2000, 14(9): 1-5.  
CHEN G L. R&D status and prospect on the ordered structural intermetallics [J]. *Materials Review*, 2000, 14(9): 1-5. (in Chinese)
- [18] 郑传林, 徐重, 贺志勇, 等. TiAl 金属间化合物高温抗氧化研究进展 [J]. *材料导报*, 2002, 16(11): 14-16.  
ZHENG CH L, XU ZH, HE ZH Y, *et al.*. Progress in research on high temperature oxidation resistance of TiAl intermetallics [J]. *Materials Review*, 2002, 16(11): 14-16. (in Chinese)
- [19] 丁晓非. Ti-Al-Nb 三元系中的合金组织对性能的影响 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.  
DING X F. *Effect of Microstructures on Mechanical Properties for Ti-Al-Nb Ternary Alloys* [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2014. (in Chinese)
- [20] 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.
- [21] JIANG H R, HIROHASI M, LU Y, *et al.*. Effect of Nb on the high temperature oxidation of Ti-(0-50 at, %)Al [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46(9): 639-643.
- [22] KOO C H, YU T H. Pack cementation coatings on  $Ti_3Al-Nb$  alloys to modify the high-temperature oxidation properties [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 126(2-3): 171-180.
- [23] KENEL C, LEINENBACH C. Influence of Nb and Mo on microstructure formation of rapidly solidified ternary Ti-Al-(Nb, Mo) alloys [J]. *Intermetallics*, 2016, 69: 82-89.
- [24] BAI R, ZHENG X, LI Z K, *et al.*. Precipitation strengthening mechanism of Nb-Ti-Al alloys [J]. *Procedia Engineering*, 2012, 27: 1241-1247.
- [25] 马丁. 基于 Thermo-Calc 的 Ti-Al-X 三元合金相图热力学计算 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.  
MA D. *Thermodynamic Calculation of Ti-Al-X Phase Diagrams Based on Thermo-Calc Software* [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007. (in Chinese)

#### 作者简介:



刘洪喜(1972—),男,湖北黄冈人,博士,教授,博士生导师,2003年、2007年于哈尔滨工业大学分别获得硕士和博士学位,主要从事离子束和激光束表面改性、功能涂层优化设计与制备、激光增材制造方面的研究。E-mail: piiliuhx@sina.com



李正学(1989—),男,云南曲靖人,博士研究生,2013年于西北工业大学获得学士学位,2016年于昆明理工大学获得硕士学位,主要从事激光束表面改性方面的研究。E-mail: 2480283086@qq.com