

文章编号 1004-924X(2019)02-0316-10

激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层的 微观组织和高温抗氧化性能

刘洪喜^{*}, 赵艳爽, 张晓伟, 郝轩宏, 张璐璐
(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要:为提高钛合金的高温抗氧化性能,采用激光熔覆原位自生技术,在 TC4 钛合金表面自行设计并制备了原子百分比为 Ti:Al:Si=41:41:18 和 Ti:Al:Si=35:35:30 的两种涂层。通过 XRD、OM、SEM 表征了涂层的微观组织和物相组成;借助管式电阻炉测试了涂层和基体试样在 800 °C×24 h×5 次循环氧化条件下的高温抗氧化性能;结合氧化增重和氧化动力学曲线分析了涂层的高温抗氧化机理。结果表明,涂层主要由 Ti₅Si₃、Ti₇Al₅Si₁₂、Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₃ 等物相组成。涂层中没有出现一般激光熔覆所产生的外延生长柱状晶组织,全部为细小等轴晶。在 800 °C×24 h×5 次循环氧化条件下,TC4 基材单位面积的氧化增重约为 35.1 mg·cm⁻²,涂层的约为 2.8 mg·cm⁻²和 3.3 mg·cm⁻²。两种涂层的高温抗氧化性能较钛合金基材分别提高了 12.5 倍和 10.6 倍。激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层能明显改善 TC4 钛合金的高温抗氧化性能。涂层抗氧化性改善的机理,一方面是表面生成了连续致密的 TiO₂、Al₂O₃、SiO₂ 氧化层,阻碍了氧扩散;另一方面是提高了氧化层的黏附性,使氧化层不易从涂层表面剥落,对涂层未氧化部分起到了很好的保护作用。

关键词:激光原位合成;钛合金;复合涂层;微观组织;高温抗氧化

中图分类号:TN249;TB331 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20192702.0316

Microstructure and high-temperature oxidation resistance of laser cladding in-situ synthesis Ti-Al-Si composite coatings

LIU Hong-xi^{*}, ZHAO Yan-shuang, ZHANG Xiao-wei, HAO Xuan-hong, ZHANG Lu-lu

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

^{*} Corresponding author, E-mail: piiiliuhx@sina.com

Abstract: To improve the high-temperature oxidation resistance of titanium alloys. Two kinds of Ti:Al:Si=41:41:18 (at. %) and Ti:Al:Si=35:35:30 (at. %) composite coatings were fabricated by laser cladding in-situ synthesis on TC4 titanium alloy. The microstructure and phase composition of the composite coatings were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscope (SEM). The oxidation resistance of the coatings and the substrate sample under 800 °C×24 h×5 times cycle oxidation condition was tested by tube resistance furnace. The mechanism of high-temperature oxidation resistance was analyzed by oxidation

收稿日期:2018-08-21;**修订日期:**2018-10-08.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(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)

kinetics curves and oxidation mass gain. The results show that the cladding coatings are mainly composed of Ti_5Si_3 , $Ti_7Al_5Si_{12}$, Ti_3Al , $TiAl$ and $TiAl_3$ phases, and there are no epitaxial columnar crystal structures as considered by a general laser cladding coating, all of which are fine equiaxed crystals. Under the condition of $800\text{ }^\circ\text{C}\times 24\text{ h}\times 5$ times cycle oxidation, the weight gain per unit area of TC4 substrate is about $35.1\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, and the laser cladding composite coatings are about $2.8\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $3.3\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$. The high-temperature oxidation resistance of the two kinds of coatings is 12.5 and 10.6 times higher than that of the titanium alloy substrate. The oxidation resistance of laser cladding in-situ synthesis Ti-Al-Si composite coatings has been significantly improved. On the one hand, the continuous dense TiO_2 , Al_2O_3 and SiO_2 oxide layers have been obtained on the surface, which hinders the diffusion of oxygen and improves the oxidation behaviors. On the other hand, the adhesion of the oxide layer is improved so that the oxide layer is not easily peeled off from the coating surface and the non-oxidized portion of the coating is well protected.

Key words: laser in-situ synthesis; titanium alloy; composite coating; microstructure; high-temperature oxidation resistance

1 引言

钛合金因具有密度低、比强度和屈强比高、耐腐蚀性和高温力学性能优良、生物相容性好等突出特点,而被广泛用作航空航天、国防、生物医疗等领域的重要结构材料。尤其在航空航天领域,钛合金用来制作飞机发动机的压气盘、叶片和机匣等零部件,能够提高航空发动机的推重比,从而提升飞机的机动性能^[1-2]。但钛合金普遍存在着高温抗氧化性能差的不足,当温度超过 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,钛合金表面会很快氧化,严重影响其服役寿命。所以,提高钛合金的高温抗氧化能力一直是钛合金领域亟待解决的难题^[3-4]。

目前,国、内外提高钛合金高温抗氧化性能主要有两条途径,一是发展新型钛合金,二是寻找能够提高现有钛合金综合性能的理想方法。大量实践表明,通过改进现有钛合金熔炼技术、化学组成、热处理工艺来发展新型钛合金存在着较大困难并受到一定限制。又由于钛合金的高温氧化失效主要集中在零件表面,因此,寻找能提高钛合金综合性能的表面改性技术便成为近年来各国科技工作者关注的热点。研究证实,激光熔覆可直接在钛合金表面制备功能复合涂层,且该技术制备的涂层能与基体形成牢固的冶金结合,不仅可克服渗氮、离子注入、离子束增强沉积等表面改性技术所制备膜层较薄的缺点,而且可解决机械镀、电镀等膜层与基体结合强度相对较弱的问题。激光

熔覆是一种绿色表面改性技术,能在保证钛合金基材原有特征的前提下,从根本上改善其使用性能的固有不足^[5-10]。

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,抗蠕变和抗腐蚀性能良好等优点,因此成为航空航天、发动机等耐热件极具竞争力的理想材料。但由于存在室温延性低、热加工塑性变形成形性差和高温抗氧化能力弱等问题,阻碍了其进一步的工程应用。这些问题一般通过合金化、显微组织控制、热等静压、热机械处理等方法加以改善,且主要集中于锻件、粉末烧结件和熔模精铸件^[11-13]。

研究表明,在钛合金表面制备 Ti-Al 金属间化合物涂层能显著提高其高温抗氧化性能^[14-16]。Maliutina 等在钛合金表面激光熔覆了 $Ti_{48}Al_{2}Cr_{2}Nb$ 涂层,研究了涂层结构和它在空气中经受 $700, 800, 900\text{ }^\circ\text{C}$ 持续 100 h 后的氧化性能,发现 Cr 和 Nb 的加入对改善钛合金的氧化性能起到了关键作用^[17]。郭纯等在 TC4 钛合金表面预置 Si 粉制备了 Ti-Al-Si 熔覆涂层,发现涂层为球状晶和块状晶,显微硬度较基材提高了 4.4 倍^[18]。Brova 等在核材料用钛合金表面激光熔覆了含 Yb 的 $Ti_xAl_{1-x}N$ 涂层,发现涂层的耐蚀性能和在 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下的抗氧化性得到了明显改善,耐蚀性较基体提高了 2.2 倍,且理想 Yb 含量在 $0.44\%\sim 0.64\%$ ^[19]。赵宇光等采用高温快速熔结技术在 Ti_6Al_4V 合金表面熔结 $80\%\text{ Al}+20\%\text{ Si}$ (质量分数),制备了具有抗高温氧化能力

的 Ti-Al-Si 熔结涂层^[20]。张红霞等以 Ti, Al 和 Si 为材料, 在 Ti₆Al₄V 合金表面激光熔覆了与基体呈现冶金结合的高硬耐磨复合陶瓷涂层。涂层由 Ti₅Si₃、Ti₇Al₅Si₁₂、Ti₃AlC₂、Ti₃Al、TiAl 和 TiAl₃ 等硬质强化相组成, 涂层组织细小致密, 当预置粉末的质量配比为 Ti-35Al-15Si、激光功率为 950~1 100 W 时, 熔覆层的硬度和耐磨性良好^[21]。单晓浩等采用激光熔覆原位自生技术在 TC4 合金表面制备了不同 Ti 含量的 Nb-Al-Ti 高温涂层, 分析了 Ti 含量对该合金涂层显微组织、硬度和高温抗氧化性的影响, 当 Ti 的质量分数为 15.18% 时, 涂层的高温抗氧化性最优^[22]。陶俊等采用激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面制备了 Ti-Al-Nb 涂层, 当激光功率为 1.8 kW, 扫描速度为 5 mm·s⁻¹, 光斑直径为 2 mm 时, 涂层的显微硬度达到 HV580~630, 是钛合金基体的 2.95 倍, 且摩擦系数明显降低^[23]。张晓伟等采用激光熔覆原位自生技术在 TC4 钛合金表面设计并制备了 TiN/Ti₃Al 金属间化合物功能涂层, 探讨了涂层在 600 °C 和 800 °C 下的抗氧化性能。结果表明, 涂层硬度达到 844 HV_{0.2}, 是钛合金基体的 3.4 倍; 涂层在 600 °C 和 800 °C 下持续氧化 15 h 后的高温抗氧化性能分别是钛合金基体的 6.83 倍和 3.94 倍^[24]。刘洪喜等采用激光原位合成技术和热处理相结合的方法在 BT3-1 钛合金表面制备了高钽 Ti-Al 金属间化合物功能涂层, 测试了 950 °C 循环氧化条件下热处理前后基材和涂层的抗氧化性能。结果表明, 热处理前涂层的高温抗氧化性能比基材提高了 2 倍, 热处理后涂层的高温抗氧化性能比基材提高了 20 多倍^[25]。

纵观国、内外有关激光熔覆 Ti-Al-Si 涂层的研究, 目前主要集中于其微观组织、力学性能和摩擦磨损性能等方面, 在钛合金表面制备兼具 Ti-Si 和 Ti-Al 优点的 Ti-Al-Si 复合涂层以提高其高温抗氧化性能的研究却鲜有报道。鉴于此, 本文采用激光熔覆原位自生技术, 借助 Ti-Al-Si 三元合金相图, 通过高能激光束作用下 Ti、Al、Si 三种元素混合粉末之间的原位反应, 在 TC4 钛合金表面设计并制备了以 Ti-Si 为增强相、以 Ti-Al 为基的金属间化合物 Ti-Al-Si 涂层。分析了激光熔覆涂层的物相结构和微观形貌, 探讨了熔覆涂层高温抗氧化性能得以提高的本质原因和高温抗氧化机理, 以期延长钛合金在高温环境下的服役寿命

和扩大其使用范围提供一条有效的技术途径。

2 实验材料及方法

2.1 实验材料及涂层制备

基材为轧制态 $\alpha+\beta$ 双相 TC4 钛合金, 尺寸为 80 mm×12 mm×5 mm, 主要化学成分为(质量分数): Al 6.02, V 4.00, Fe 0.30, N 0.05, C 0.08, O 0.20, Ti 余量。基材表面经 400 号金相砂纸打磨后用丙酮和酒精擦洗, 以去除表面残存氧化物、杂质和油污等。试样清洗后于 80 °C 干燥箱中干燥 2 h 待用。

为得到高温抗氧化性较理想的熔覆涂层, 实验设计以图 1 所示的 Ti-Al-Si 三元相图和激光熔池温度下存在的物相为根据, 按质量分数 Ti:Al:Si=41:41-18(A 组试样)和 Ti:Al:Si=35:35:30(B 组试样)的比例把纯度为 99.9%、平均粒径为 75 μm 的 Ti、Al、Si 三种粉末充分混合, 而后放入卧式球磨机中球磨。球磨时间为 2 h、球磨转速为 50 r·min⁻¹、球料比 $m_{\text{球}}:m_{\text{粉}}=16:1$ 。混合粉末球磨后, 用有机黏结剂预置在清洗和干燥好的 TC4 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 5 h 待用。

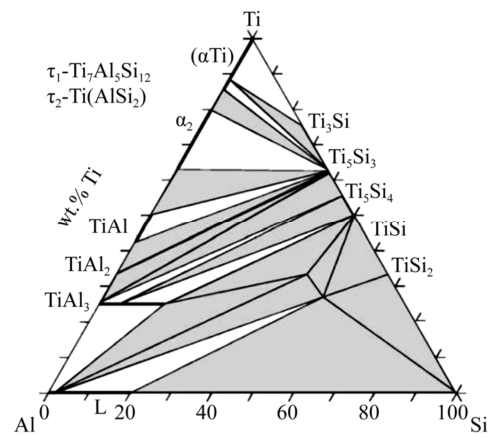


图 1 Ti-Al-Si 系 700 °C 下的等温图

Fig. 1 Isothermal diagram of Ti-Al-Si system at 700 °C

激光熔覆涂层制备在 GS-TFL6000A 型 6 kW 横流多模 CO₂ 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⁻¹(纯度为 99.99%)。具体的激光熔覆工艺参数为: 激光功率 3.5 kW, 扫描速度 350 mm·min⁻¹, 离焦量 45 mm, 圆形光斑尺寸 5 mm, 单道扫描长度 80 mm。

2.2 性能表征

利用 D/max-3BX 型 X 射线衍射仪(Cu K_{α})对激光熔覆原位合成的 Ti-Al-Si 复合涂层及其表面氧化层进行物相表征,管压为 40 kV,管流为 30 mA,连续扫描模式,扫描速率为 $5 (^{\circ}) \cdot \text{min}^{-1}$,衍射角为 $20 \sim 90 ^{\circ}$ 。借助高温管式电阻炉测试涂层和基体试样在 $800 ^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h} \times 5$ 次循环氧化条件下的抗氧化性能。根据每段时间内测定的实验数据计算该段时间内试样单位面积上的氧化增重,然后绘制试样单位面积内的氧化增重 $\Delta m/s$ 随氧化时间变化的氧化动力学曲线。通过 ZEISS-EVO 扫描电镜(SEM)及 BRUKER-Xflash 能谱仪(EDS)附件观察涂层及其表面氧化层的微观形貌和相应的元素分布特征。

3 结果分析与讨论

3.1 涂层显微组织

图 2 为激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 涂层的 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)图谱。由图可知,两种激光熔覆涂层的成分基本相同,均由 Ti_5Si_3 、 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 、 Ti_3Al 、 TiAl 和 TiAl_3 五种物相组成。激光熔覆过程中,预置的三种粉末在激光束作用下发生了原位反应,生成了 Ti_5Si_3 和 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 陶瓷硬质相。同时, Ti 和 Al 也发生了原位反应,生成了 Ti_3Al 、 TiAl 和 TiAl_3 二元金属间化合物。正是由于这些硬质相和金属间化合物的存在,才使得熔覆层的硬度和高温抗氧化性能得以提高。

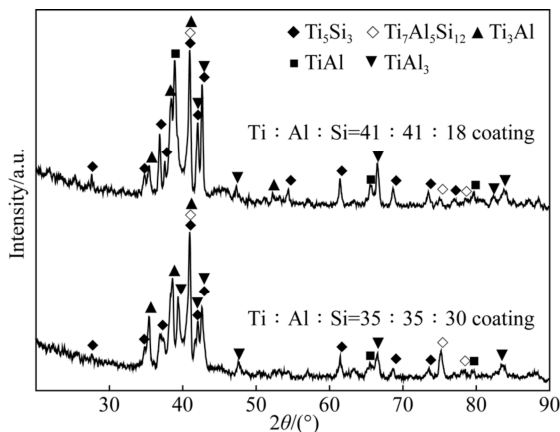
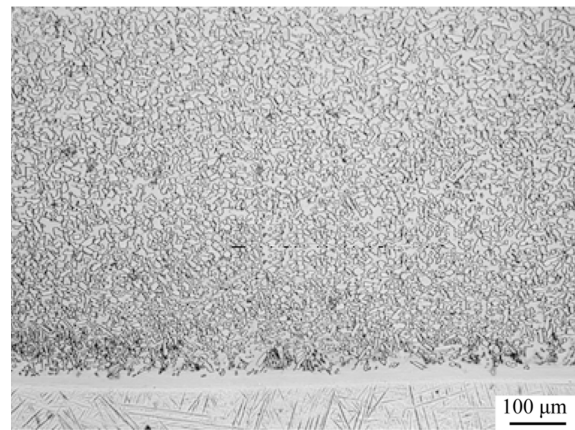


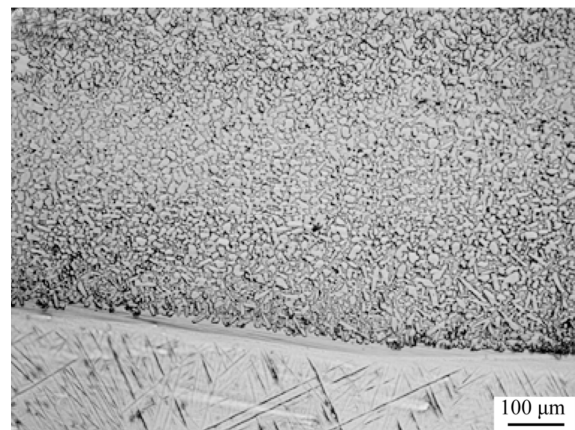
图 2 激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 涂层的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of in-situ synthesis Ti-Al-Si coating

图 3 是两种涂层的截面显微组织。可以看出,两种成分配比下所制备的熔覆涂层均与基体实现了良好的冶金结合,且存在厚约 $20 \sim 30 \mu\text{m}$ 的白亮带过渡层。熔覆涂层组织均匀致密,无明显孔洞或裂纹,亦未出现一般激光熔覆涂层所产生的外延生长柱状晶组织,全部为细小等轴晶。这表明,在高能激光束作用下, Ti、Al、Si 粉末之间发生了较为充分的原位反应。另外,通过比较两组涂层的显微组织发现, A 涂层组织更为细小,基本上为细小颗粒状,而 B 涂层中则出现了一些细长针状组织。这主要是因为涂层 B 中 Si 含量较高,生成了较多含 Si 的化合物所致。



(a) Ti : Al : Si = 41 : 41 : 18



(b) Ti : Al : Si = 35 : 35 : 30

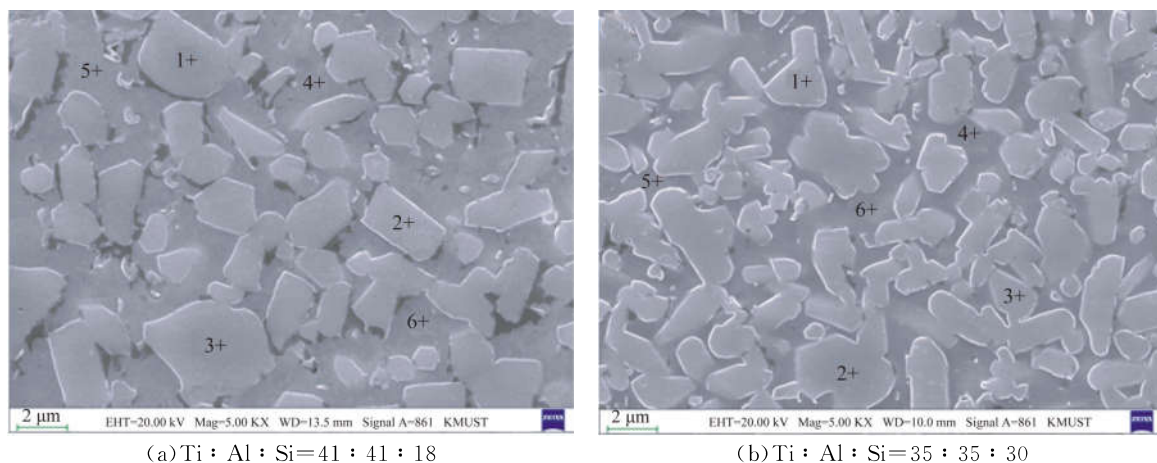
图 3 激光熔覆原位自生涂层横截面显微组织

Fig. 3 Cross-sectional microstructure of laser in-situ synthesis coating

为更加清晰了解涂层的微结构特征,图 4 进一步给出了图 3 所示两种涂层放大后的 SEM 照片。表 1 是图 4 中相应各点处元素的能谱分析结果。可明显看出,图 4(a)中的涂层主要为块状组织,图

4(b)则主要为条状组织,且组织分布相对较均匀。比较表 1 中所示的能谱结果可以发现,各能谱点的元素含量无明显波动,Ti、Al、Si 三种元素含量大致

相同,并未出现元素在涂层中的富集现象。涂层中 Si 含量较高,主要包含 Ti_5Si_3 相;基体中 Si 含量较少,主要包含 Ti-Al 金属间化合物。



(a) Ti : Al : Si = 41 : 41 : 18

(b) Ti : Al : Si = 35 : 35 : 30

图 4 激光熔覆原位自生涂层横截面放大显微组织

Fig. 4 Magnified cross-sectional microstructures of laser cladding in-situ synthesis

表 1 图 4 中两种涂层不同位置处的 EDS 元素成分分析结果

Tab. 1 EDS elements content analysis results of Ti-Al-Si coatings at different positions in Fig. 4

Position	Weight percentage/%			Atomic percentage/%			
	Ti-K	Al-K	Si-K	Ti-K	Al-K	Si-K	
Fig. 4(a)	Point 1	75.76	5.92	19.10	63.76	8.84	27.41
	Point 2	76.37	6.32	16.58	65.93	9.68	24.40
	Point 3	76.19	8.44	19.05	61.62	12.12	26.26
	Point 4	60.02	41.09	4.57	42.65	51.81	5.53
	Point 5	56.09	40.63	7.19	39.94	51.33	8.73
	Point 6	58.51	33.75	4.82	46.21	47.29	6.49
Fig. 4(b)	Point 1	73.60	7.01	16.21	64.75	10.94	24.31
	Point 2	75.57	9.36	19.29	60.43	13.28	26.29
	Point 3	74.32	8.17	17.63	62.54	12.05	25.41
	Point 4	67.40	18.63	11.20	56.37	27.65	15.97
	Point 5	69.66	24.69	10.86	52.78	33.20	14.03
	Point 6	68.47	22.91	8.91	55.08	32.71	12.22

3.2 熔覆层的高温抗氧化性能

图 5 为熔覆层和 TC4 基材在 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \times 24\text{ h}$ $\times 5$ 次循环氧化条件下测得的氧化动力学曲线。由图可知,TC4 基材单位面积的氧化增重 $\Delta m/s$ 较大,约为 $35.1\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$;涂层 A 单位面积的氧化增重较少,约为 $2.8\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,涂层 B 的氧

化增重比涂层 A 稍大,约为 $3.3\text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$;两种熔覆涂层试样的高温抗氧化性能相对 TC4 钛合金基材分别提高了 12.5 倍和 10.6 倍。可见,激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层能明显提高 TC4 钛合金的高温抗氧化性能。

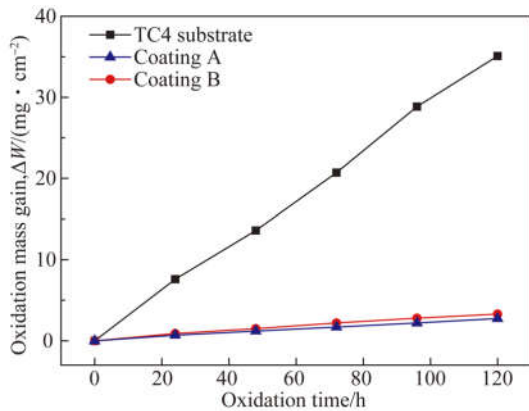
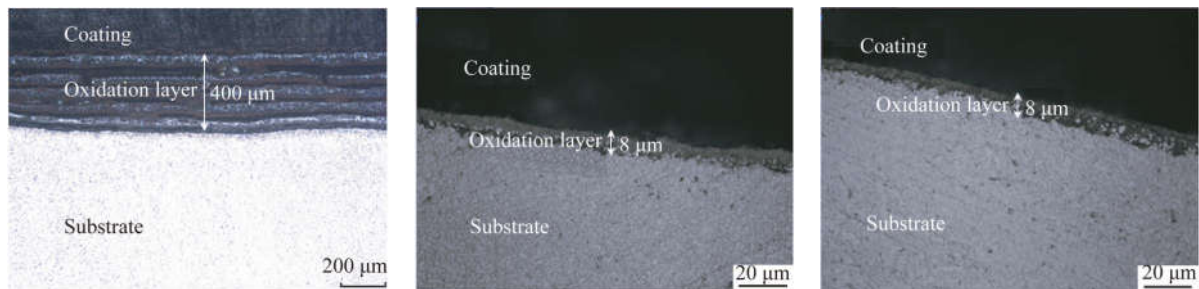


图 5 激光熔覆涂层和 TC4 基材在 800 °C × 24 h × 5 次循环氧化条件下测得的氧化动力学曲线

Fig. 5 Oxidation kinetics curves of TC4 substrate and Ti-Al-Si coating samples under 800 °C × 24 h × 5 times cycle condition

3.3 氧化后涂层的微观结构

图 6 为熔覆涂层和 TC4 基材在 800 °C × 24 h × 5 次循环氧化条件下的截面显微组织。可以看出,TC4 钛合金表面形成了厚约 400 μm 的氧化层,且该氧化层出现了分层断裂现象,结构疏松,部分氧化层已经从扩散层剥落。涂层试样 A 和 B 经循环氧化后均形成了厚约 8 μm 的氧化层,该氧化层较均匀致密,并未因为循环氧化而出现分层现象,且氧化层没有从未氧化部分剥落。表明激光熔覆涂层表面形成了黏附性较好的氧化膜,该氧化膜与涂层热膨胀系数接近从而紧密附着在涂层表面,有效阻碍了氧向涂层内部的快速扩散,大大降低了涂层的氧化速率,在高温下起到了对未氧化部分的保护作用。



(a) 铝合金基材 (b) Ti : Al : Si = 41 : 41 : 18 涂层 (c) Ti : Al : Si = 35 : 35 : 30 涂层
(a) Titanium alloy substrate (b) Ti : Al : Si = 41 : 41 : 18 coating (c) Ti : Al : Si = 35 : 35 : 30 coating

图 6 基材(a)和激光熔覆原位自生涂层(b)~(c)在 800 °C × 24 h × 5 次循环氧化条件下的截面显微组织

Fig. 6 Cross-sectional microstructures of substrate (a) and coatings (b)~(c) under 800 °C × 24 h × 5 times cycle condition

图 7 是钛合金基材和激光熔覆涂层氧化后的 XRD 图谱。由图可知,钛合金基材经 800 °C × 24 h × 5 次循环氧化后,氧化层中所含物相为 TiO₂ 和 Al₂O₃(图 7(a))。其中 TiO₂ 峰强度很高,Al₂O₃ 峰强度较低,这表明氧化物成分主要为 TiO₂ 相,Al₂O₃ 含量较少。熔覆 Ti-Al-Si 层氧化层中所含的物相均为 TiO₂, Al₂O₃ 和 SiO₂(图 7(b))。与 TC4 钛合金氧化层相比,激光熔覆 Ti-Al-Si 涂层的氧化层中出现了 SiO₂ 衍射峰,但峰强较低,含量不高。涂层中的 Al₂O₃ 峰显著增强,说明 Al₂O₃ 含量增多。Al₂O₃ 和 SiO₂ 物相结构相对于 TiO₂ 相结构更加致密,能较好地阻止氧气扩散,降低涂层的氧化速率。

图 8 为钛合金基材和激光熔覆涂层氧化层表面的 SEM 形貌。可以看出,钛合金基材表面氧化层结构比较疏松,形成了大量杆状氧化物,在局部位置出现了一些团簇岛状物。而激光熔覆涂层的氧化层结构则较致密,氧化层表面形成了尺寸均匀的长杆状氧化物,只不过涂层 B 中杆状氧化物的尺寸相对于涂层 A 要粗大一些。结合图 7 所示的 XRD 图谱和表 2 中氧化层的 EDS 能谱分析结果可知,钛合金基材表面氧化层中的杆状物主要为 TiO₂,团簇岛状物为 Al₂O₃,熔覆涂层表面氧化层中长杆状物主要为 TiO₂,Al₂O₃ 以及少量伴生物 SiO₂。

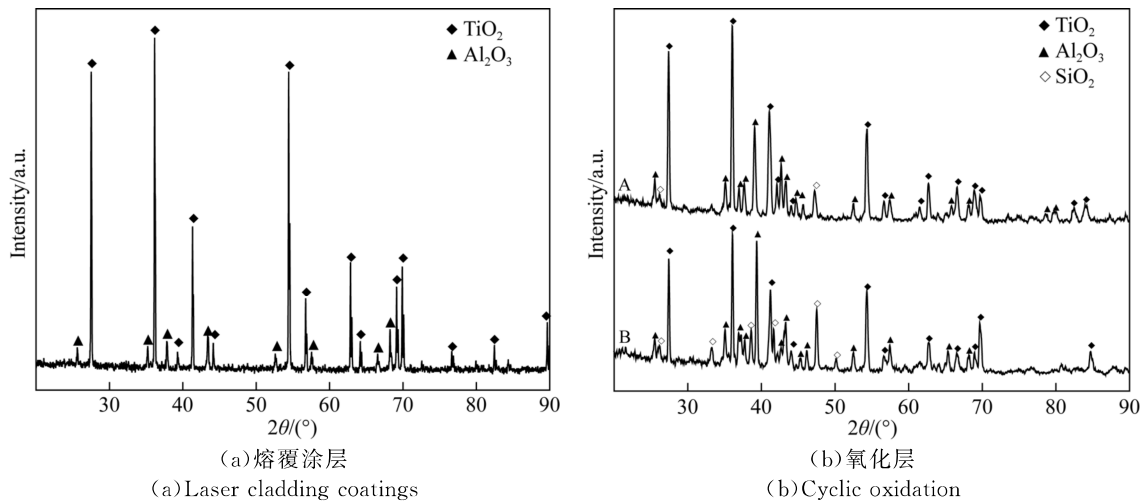


图 7 循环氧化后钛合金基材的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of titanium alloy substrate after surface oxidation

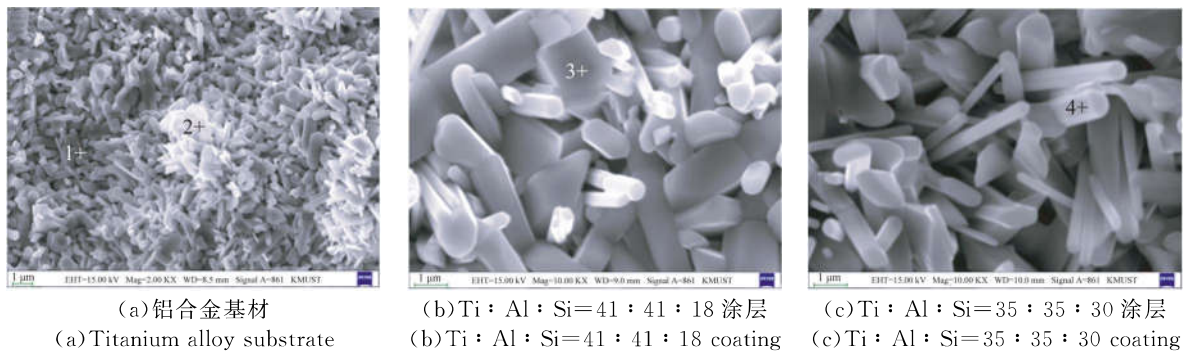


图 8 钛合金基材 (a) 和激光熔覆原位自生涂层 (b)~(c) 中氧化层的表面形貌

Fig. 8 Oxidation layer surface morphology of titanium alloy substrate (a) and laser cladding coatings (b)~(c)

表 2 图 8 中钛合金基材和熔覆涂层氧化层中不同位置处的 EDS 元素成分分析结果

Tab. 2 EDS elements content analysis results at different positions in oxide layer of laser cladding Ti-Al-Si coatings and titanium alloy substrate (at. %)

Position	O-K	Ti-K	Al-K	Si-K	V-K
Point 1	68.75	26.54	3.97	—	0.74
Point 2	71.55	4.02	23.91	—	0.52
Point 3	65.57	12.56	20.12	1.75	—
Point 4	66.97	13.48	17.23	2.32	—

3.4 熔覆涂层的高温抗氧化机理

TC4 钛合金基材表面氧化层中结构疏松的 TiO_2 为氧的快速扩散提供了通道, 反应物粒子在 TiO_2 中的扩散速率要远大于它在 Al_2O_3 中的扩散速率。由于氧化层的热膨胀系数与钛合金基材相差较大, 并且和钛合金基材间的黏着性较差, 因此, 在循环氧化过程中的热应力作用下出现了分

层甚至破碎掉落现象, 进一步增大了氧的扩散速率, 致使钛合金基材的高温抗氧化性能降低。

氧化膜具有保护性的前提条件是必须保持其完整性。若氧化膜体积 (V_{ox}) 大于氧化膜所在的金属体积 (V_{M}), 即满足 $V_{\text{ox}}/V_{\text{M}} > 1$ 时, 可保持氧化膜的完整性。当 $V_{\text{ox}}/V_{\text{M}} < 1$ 时, 氧化膜不能完全覆盖金属表面, 此时氧化膜疏松多孔, 达不到隔

离金属和气体环境的目的,无法起到保护效果。但当 $V_{\text{ox}}/V_{\text{M}}$ 值过大时,氧化膜的内应力也过大,易碎裂,亦不具备保护作用。一般具有保护性的氧化膜应满足 $V_{\text{ox}}/V_{\text{M}}$ 值稍大于 1, Al 和 Ti 的 $V_{\text{ox}}/V_{\text{M}}$ 值分别为 1.28 和 1.95,可见, Ti 氧化膜不如 Al 氧化膜的保护效果好^[26]。

高温循环氧化后,激光熔覆 Ti-Al-Si 涂层的氧化层中形成了均匀致密且氧化层厚约 $8 \mu\text{m}$ 的长杆状物 TiO_2 , Al_2O_3 及少量伴生物 SiO_2 ,氧化层并未碎裂或剥落,与涂层表面呈紧密附着状态。相对钛合金基材表面生成的结构疏松多孔且易从基材表面破碎剥落的氧化层来说,这种连续致密且与涂层紧密附着的氧化层具有更好的保护作用。

Ti-Al 金属间化合物由于 Ti 和 Al 各自的氧化物具有相近的生成能,且 Al 的活度为负偏差,故在高温下很难发生 Al 的选择性氧化生成具有保护性的 Al_2O_3 膜,而是 Al_2O_3 和 TiO_2 的混合氧化层^[25]。由于 TiO_2 的氧空位及间隙 Ti 离子等缺陷的存在,氧化膜会以 Ti 的外扩散和氧的内扩散两种方式进行外延生长,且生长速度较快。同时,因为 TiO_2 结构比较疏松,使得 $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合氧化层的黏附性较弱,导致合金的高温抗氧化性能较差。由于 Si 和 Ti 具有很好的亲和性,在合金中添加适量的 Si 能增加 Al 的活性,使 TiO_2 生长受到抑制,从而增加 Al_2O_3 氧化膜的致密度,进而促进富 Al_2O_3 保护膜的稳定形成,最终降低合金的氧化速率。

因此,激光熔覆原位自生 Ti-Al-Si 复合涂层高温抗氧化性能得到显著改善的主要原因体现在两个方面:一是涂层表面获得了连续致密的氧化

层,阻碍了氧的扩散;二是提高了氧化层的黏附性,使氧化层不易从涂层表面碎裂剥落。

4 结 论

本文利用高能激光束作用下 Ti、Al、Si 混合粉末之间的原位反应机制和 Ti-Al-Si 三元相图,设计了原子配比为 Ti:Al:Si=41:41:18 和 Ti:Al:Si=35:35:30 的两种合金体系,并在 TC4 钛合金表面制备了均匀致密且无孔洞和裂纹、组织为细小等轴晶、与基材呈冶金结合的 Ti-Al-Si 涂层。涂层主要由 Ti_5Si_3 、 $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ 、 Ti_3Al 、 TiAl 和 TiAl_3 等物相组成。在 $800 \text{ }^\circ\text{C} \times 24 \text{ h} \times 5$ 次高温循环氧化条件下,钛合金基材单位面积的氧化增重最大,约为 $35.1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。两组熔覆涂层试样单位面积的氧化增重较小,分别约为 $2.8 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $3.3 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。两种激光熔覆涂层试样的高温抗氧化性能相对 TC4 钛合金基材分别提高了 12.5 倍和 10.6 倍。钛合金基材表面氧化层结构疏松,形成了大量杆状 TiO_2 和团簇岛状 Al_2O_3 等氧化物,氧化层与基材的黏附性较差,出现了破碎和剥落现象。激光熔覆涂层表面氧化层中形成了均匀致密且厚约 $8 \mu\text{m}$ 的长杆状物 TiO_2 、 Al_2O_3 及少量伴生物 SiO_2 ,氧化层与涂层表面紧密附着,未出现碎裂或剥落,对涂层未氧化部分起到了很好的保护作用。激光熔覆 Ti-Al-Si 涂层的抗氧化性能之所以得到改善,一方面是因为获得了连续致密的氧化层,阻碍了氧的扩散;另一方面是因为提高了氧化层的黏附性,使氧化层不易从涂层表面碎裂剥落。

参考文献:

- [1] 蔡建明, 弭光宝, 高帆, 等. 航空发动机用先进高温钛合金材料技术研究与发展 [J]. 材料工程, 2016, 44(8): 1-10.
CAI J M, MI G B, GAO F, et al.. Research and development of some advanced high temperature titanium alloys for aero-engine [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8): 1-10. (in Chinese)
- [2] SINGH P, PUNGOTRA H, KALSI N S. On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(8): 8971-8982.

- [3] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, et al.. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 685(11): 784-798.
- [4] LIANG S X, YIN L X, LIU L X, et al.. Kinetics of thermodiffusion of TZ20 titanium alloy gas-nitride within temperature of $500 \text{ }^\circ\text{C}$ — $650 \text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 734(2): 172-178.
- [5] SITEK R, BOLEK T, MIZERA J. Microstructure and properties of Ti-Al intermetallic/ Al_2O_3 layers

- produced on $Ti_6Al_2Mo_2Cr$ titanium alloy by PACVD method [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437(4): 19-27.
- [6] KOSEKI S, INOUE K, SEKIYA K, *et al.*. Wear mechanisms of PVD-coated cutting tools during continuous turning of Ti_6Al_4V alloy [J]. *Precision Engineering*, 2017, 47(1): 434-444.
- [7] FOMIN A, FOMINA M, KOSHURO V, *et al.*. Structure and mechanical properties of hydroxyapatite coatings produced on titanium using plasma spraying with induction preheating [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(14): 11189-11196.
- [8] GAO C, DAI L, MENG W, *et al.*. Electrochemically promoted electroless nickel-phosphorous plating on titanium substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392(1): 912-919.
- [9] 刘洪喜, 李正学, 张晓伟, 等. 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 [J]. *光学精密工程*, 2017, 25(6): 1477-1485. LIU H X, LI ZH X, ZHANG X W, *et al.*. Microstructure characteristics of laser in situ synthesis high niobium Ti-Al intermetallic compound coating under heat treatment [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2017, 25(6): 1477-1485. (in Chinese)
- [10] YANG C Y, CHENG X, TANG H B, *et al.*. Influence of microstructures and wear behaviors of microalloyed coatings on TC11 alloy surface using laser cladding technique [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 337(3): 97-103.
- [11] SADEQ F O, SHARIFITABAR M, AFARANI M S. Synthesis of Ti-Si-Al coatings on the surface of Ti_6Al_4V alloy via hot dip siliconizing route [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 337(3): 349-356.
- [12] SHAHZAD A, ZADORAZHNYI V Y, PAVLOV M D, *et al.*. Deposition of the Ti-Al coatings on different metallic substrates by mechanical alloying and subsequent laser treatment [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731(1): 295-302.
- [13] VALKOV S, PETROV P, LAZAROVA R, *et al.* Formation and characterization of Al-Ti-Nb alloys by electron-beam surface alloying [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 389(12): 768-774.
- [14] DAI J J, ZHANG F Y, WANG A M, *et al.*. Microstructure and properties of Ti-Al coating and Ti-Al-Si system coatings on Ti_6Al_4V fabricated by laser surface alloying [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 309(1): 805-813.
- [15] CANDEL J J, JIMEMEZ J A, FRANCONETTI P. Effect of laser irradiation on failure mechanism of Ti-Al composite coating produced by laser cladding [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2014, 214(11): 2325-2332.
- [16] LIU H X, ZHANG X W, JIANG Y H, *et al.*. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/ Ti_3Al intermetallic composite coatings on Ti_6Al_4V alloy by laser cladding process [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670(6): 268-274.
- [17] MALIUTINA I N, MOHAND H S, SLJOBERT J, *et al.*. Structure and oxidation behavior of γ -TiAl coating produced by laser cladding on titanium alloy [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 319(6): 136-144.
- [18] 郭纯, 周建松, 陈建敏. 钛合金表面激光熔覆原位自生制备 Ti_5Si_3 涂层结构及摩擦学性能 [J]. *无机材料学报*, 2012, 27(9): 970-976. GUO CH, ZHOU J S, CHEN J M. Microstructure and tribological properties of Ti_5Si_3 coating in-situ synthesized on titanium substrate by laser cladding [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(9): 970-976. (in Chinese)
- [19] BROVA M J, ALAT E, PAULEY M A, *et al.*. Undoped and ytterbium doped titanium aluminum nitride coatings for improved oxidation behavior of nuclear fuel cladding [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2017, 331(12): 163-171.
- [20] 赵宇光, 周伟, 彭新, 等. 钛合金表面低压熔结 Al-Cr 涂层及其高温抗氧化性 [J]. *吉林大学学报(工学版)*, 2004, 34(4): 521-526. ZHAO Y G, ZHOU W, PENG X, *et al.*. Low oxygen pressure self-fused Al-Cr coatings formed on surface of titanium alloy and their oxidation resistance [J]. *Journal of Jinlin University (Engineering and Technology Edition)*, 2004, 34(4): 521-526. (in Chinese)
- [21] 张红霞. 钛合金表面激光熔覆陶瓷 Ti-Al-Si 复合涂层的组织结构与耐磨性 [D]. 济南: 山东大学, 2016. ZHANG H X. *Investigation on Microstructures and Wear Resistance of Ceramics and Ti-Al-Si Composite Coating* [D]. Jinan: Shandong University, 2016. (in Chinese)

- [22] 单晓浩,王存山,于群. 钛合金表面激光熔覆 Nb-Al-Ti 高温合金涂层的组织与性能 [J]. 中国激光, 2016, 45(8): 184-191.
SHAN X H, WANG C SH, YU Q. Microstructure and property of Nb-Al-Ti high temperature alloy coating by laser cladding on Ti alloy surfaces [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 45(8): 184-191. (in Chinese)
- [23] 陶俊. 钛合金表面几种新型耐磨涂层激光制备、组织及性能初步研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2014.
TAO J. *Preliminary Study on Preparation, Microstructure and Properties of New Types of Wear Resistance Coating on Titanium Alloy Substrate by Laser* [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2014. (in Chinese)
- [24] 张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. 激光铝热还原法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$ 复合涂层 [J]. 无机材料学报, 2013, 28(9): 1033-1039.
ZHANG X W, LIU H X, JIANG Y H, *et al.*. Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$ composite coatings prepared by laser aluminum thermal reduction processing [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, 28(9): 1033-1039. (in Chinese)
- [25] 刘洪喜, 李正学, 张晓伟, 等. 热处理对钛合金表面激光原位合成高铌 Ti-Al 金属间化合物涂层高温抗氧化行为的影响 [J]. 金属学报, 2017, 53(2): 201-210.
LIU H X, LI ZH X, ZHANG X W, *et al.*. Effect of heat treatment on high-temperature oxidation resistance of high niobium Ti-Al intermetallic coating fabricated by laser in situ synthesis on titanium alloy [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2017, 53(2): 201-210. (in Chinese)
- [26] BRAUN R, FROHLICH M, BRAUE W, *et al.*. Oxidation behavior of gamma titanium aluminides with EB-PVD thermal barrier coatings exposed to air at 900 °C [J]. *Surface & Coating Technology*, 2007, 202(3): 676-680.

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、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