钛基复合材料激光熔覆层显微组织及其强化机制

武万良, 王振廷, 孙俭峰

(黑龙江科技学院 材料系, 黑龙江 哈尔滨 150027)

摘 要:利用激光熔覆技术在Ti-6Al-4V合金表面制备了TiC增强钛基复合材料涂层,复合材料的硬度明显高于基体, 平均硬度可达 940 HV_{0.2}。对复合材料的显微组织分析表明:TiC增强钛基复合材料的强化机制以细晶强化和弥散强化 为主。

关键词:复合材料;强化机制;激光熔覆;钛合金

中图分类号:TG156.99 文献标识码:A 文章编号:1007-9289(2005)04-0009-04

Microstructure and Strengthening Mechanisms of Titanium Matrix Composite Layer by Laser Cladding

WU Wan-liang, WANG Zhen-ting, SUN Jian-feng

(College of Materials Science and Engineering, Heilongjiang Institute of Science and Technology,; Heilongjiang Harbin; 150027)

Abstract :TiC strengthening titanium matrix composite layer was prepared by laser cladding on Ti-6Al-4V alloy substrate. The microstructure and strengthening mechanisms of the cladding layer was studied properly. The microhardness of composite was much higher than that of untreated titanium alloy. The average microhardness of cladding layer was 940 $HV_{0.2}$. The result showed that the main strengthening mechanism of the composite was fine grained and dispersion strengthening mechanism. **Key words** : composite ; strengthening mechanism ; laser cladding ; titanium alloy

0 引 言

钛合金由于具有比强度高、耐蚀性能好以及良 好的生物相容性等优点,已经在航天、航空、化工、 医药等领域得到越来越广泛的应用。但是,由于钛 合金耐磨性能差,极大地限制了其在工程上的应 用范围。利用激光熔覆技术在钛合金表面制备复合 材料涂层,可以明显的提高钛合金的耐磨性能,此 方面研究在国内外已有报道^[1-6]。主要的研究集中 在观察激光熔覆层材料的显微组织变化,测试材料 的耐磨性能,从而揭示出组织与性能的关系。笔者 在 Ti-6Al-4V合金表面制备了表面质量良好的 TiC/Ti复合材料熔覆层^[7]。文中从分析激光熔覆所 获得的复合材料涂层的强化机制入手,进一步探讨 了材料显微组织与强化机制及性能的关系。

收稿日期:2005-01-10;修回日期:2005-05-08 作者简介:武万良(1978-),男(汉),黑龙江七台河人,讲师,硕士。

1 试验材料及方法

试验用基体材料为Ti-6Al-4V钛合金, 原始棒 材热处理状态为 780 ℃保温 1 h后炉冷退火。原始 显微硬度为 345 HV_{0.2}, 涂层材料采用Ti粉和TiC粉。 其粒度范围为 50~100 µm。将熔覆材料进行机械混 合后采用化学粘结的方法预置在基体Ti-6Al-4V合 金表面。将表面预置粉末的试样在 120 ℃烘干 1 h 后进行激光熔覆试验。

激光熔覆试验采用ML-108 型CO₂激光器,试验所用的激光功率均为6kW,光斑直径为6mm。预置层的厚度为 1.0 mm。熔覆材料为Ti粉和 Ti+0.33φ(TiC)两种,采用的激光扫描速度分别为 8 mm/s与 15 mm/s。采用Ar气保护,保护方式为敞开 式侧吹保护,Ar气的流量为 20 L/min。

利用HXD-1000 型显微硬度计测量激光熔覆 试样的硬度,载荷为 200g,加载时间为 30s。将试 样抛光后用HNO₃ HF H₂O=5:3:92 的腐蚀剂进行 刻蚀,采用X射线衍射仪进行物相分析。采用扫描 电镜对复合材料涂层进行组织观察。

2 试验结果及分析

2.1 熔覆层的显微组织分析

通过激光熔覆试验,又在Ti-6Al-4V合金表面 制备了厚约 0.8 mm的激光熔覆层。图 1 示出了 Ti-6Al-4V合金表面TiC/Ti复合材料激光熔覆层的 X射线衍射图谱。对衍射峰的标定表明,熔覆层由a - Ti和TiC相组成,还含有微量的TiO₂相(金红石 型),含量低于1%。图2示出了Ti-6Al-4V合金表 面TiC/Ti复合材料激光熔覆层的显微组织形貌。结 合图 1 与图 2 可知:通过激光熔覆工艺已经在 Ti-6Al-4V合金表面获得了TiC增强钛基复合材料 涂层。









Fig.2 SEM micrographs showing the microstructure of TiC/Ti cladding layer (a)under low magnification ; (b) under high magnification

从图 2(a)中可以看出, 熔覆层中的 TiC 以细小的枝晶形式存在, 其分布较为均匀,构成网络状结构。图 2(b)为熔覆层高倍 SEM 图像。树枝晶的二

次枝晶臂间距约为 1~2 μm,树枝晶取向较紊乱。 Ti 基体填充在 TiC 树枝晶的间隙中,可起到连接 TiC 和传递载荷的作用。

2.2 熔覆层的强化机制分析

激光熔覆是个快速加热和冷却的过程,其加热 和冷却速率可达到 10^{5~109} ℃/S, 熔覆层冷却以后 的组织将得到快速凝固组织。又由于激光熔覆过程 中往往会添加或原位生成硬质陶瓷颗粒,最后得到 含有大量增强体的复合材料涂层,因此激光熔覆后 的材料与熔覆前相比会有明显的强化。这是由于多 种强化机制综合作用的结果。为了比较TiC/Ti复合 材料激光熔覆层的强化效果,从而认识熔覆层的强 化机制,笔者进行了激光熔覆纯Ti粉试验。结果表 明纯Ti粉激光熔覆层较未处理Ti-6Al-4V合金表面 也有一定程度的强化。用纯Ti粉进行激光熔覆,所 获得的熔覆层的平均硬度约为 725 HV0.2, 明显高 于基底。当熔覆层材料为Ti+TiC时,由于TiC的添 加, 使熔覆层的硬度进一步提高, 平均硬度达 940 HV₀₂, 而Ti-6Al-4V合金原始硬度只有 345 HV₀₂, 可见TiC的存在使熔覆层获得了更明显的强化效 果。通过对熔覆层的显微组织进行分析,所涉及的 强化机制主要表现在以下两个方面:细晶强化和弥 散强化。

2.2.1 细晶强化

熔覆层的细晶强化机制有3个来源:钛基体马 氏体相变导致的细晶强化,激光熔覆快速冷却得到 的细小 TiC 晶粒强化基体以及 TiC 颗粒阻碍晶界的 迁移使基体的晶粒细化。从图 3 中可以看出, 纯 Ti 粉激光熔覆层组织为分布细小均匀的马氏体组织。 这说明, 熔覆层在冷却过程中发生了马氏体转变。 虽然钛合金中马氏体组织的强度与钛合金退火组 织相比相差不大,但由于在激光熔覆过程中所获得 的马氏体组织非常细小,使其强度明显增高。TiC/Ti 复合材料激光熔覆层在冷却过程中, 也会发生类似 的细晶马氏体相变。所以, TiC/Ti复合材料激光熔 覆层的强化,有一部分来自于钛合金马氏体相变所 导致的细晶强化。由于激光熔覆工艺的加热和冷却 非常快,这样在表面熔化层和基体之间存在着极大 的温度梯度,从而为 TiC 的析出提供了极大的过冷 度,有利于得到细小的 TiC 晶粒,产生细晶强化效 应。从图 2(b)中可见,复合材料中的 TiC 以细小的

枝晶形式存在,其分布较为均匀。树枝晶的二次枝 晶臂间距约为 1~2 μm。另外,由文献[8]可知,TiC 颗粒可以阻碍晶界的迁移,使基体的晶粒细化,也 会产生细晶强化的效果。





Fig.3 SEM micrographs showing the microstructure of pure Ti cladding layer (a)under low magnification ; (b) under high magnification

2.2.2 弥散强化

金属基复合材料的主要强化机制是载荷从基体向增强体传递,增强体是载荷的主要承担者^[9],因此载荷传递机制是很重要的强化因素。从图 2 中可以看出,在Ti+TiC激光熔覆层中的TiC主要以树枝晶形式存在,而原始TiC为颗粒状,这说明TiC颗粒在激光熔覆过程中发生了溶解和析出^[7],形成网络状结构,构成了承载的骨架。而Ti相填充在TiC树枝晶间隙中,起到连接TiC和传递载荷的作用。由于TiC硬度较高(约 3 000 HV),而其周围的基体相较软,形成软基体上弥散分布细小硬质点的弥散强化效果。

由于作为硬质点的TiC粒子在基体中是弥散分 布的,对位错的滑移具有阻碍作用。当复合材料进 行塑性变形时,随着滑移的进行,位错难以越过TiC 颗粒而发生塞积,TiC引起的位错塞积可产生较高 的位错塞积能,从而形成较大的位错塞积应力场。 这样,基体中位错的运动需要附加额外的能量,即 强化了基体^[8]。另外,由于复合材料的塑性变形属 于两相不均匀变形,变形时首先在较软的钛基体上 进行,较硬的TiC颗粒不变形或变形很少。两相界 面上形成塑性变形不匹配,产生较高的形变应力, 形成形变应力场。因此这种变形的不匹配也会使基 体强化。在TiC/Ti复合材料激光熔覆层中还存在着 一种特殊的强化机制,即混杂增强机制。从图 2 中 可以看出,熔覆层由于激光的快速加热和基体的快 速冷却,所获得TiC树枝晶的增强体细小均匀。其 一次枝晶壁长约 20~30 µm,直径约为 1~2 µm,满 足了晶须增强的条件;而二次枝晶可视为颗粒增强 体。这样就使复合材料具有了颗粒和晶须两种增强 体,从而产生混杂增强效应^[10]。这种混杂增强效应 也属于弥散强化机制,但其增强效果及其机理还有 待进一步的研究。

3 结 论

(1) 在 Ti-6Al-4V 合金表面获得了 TiC 增强钛 基复合材料,激光熔覆层的显微组织为在钛基体上 弥散分布着细小均匀的 TiC 树枝晶。

(2) 通过激光熔覆工艺使Ti-6Al-4V钛合金表面得到明显的强化,熔覆层的平均硬度达 940 HV_{0.2}。

(3) 熔覆层的显微组织和性能与强化机制密切 相关。熔覆层的主要强化机制为细晶强化和弥散强 化。

参考文献:

- Ayers J D, Bolster R N. In Proceedings of the Conference on Lasers in Metallurgy [C]. February,1981, edited by K. Mukerjee and J. Mazumder (TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, 1981:115.
- [2] Abboud J H, West D R F. In situ production of Ti-TiC composites by laser melting [J]. Journal of Material Science Letter, 1992,11:1675-1677.
- [3] 张松,王茂才,毕红运,等.激光熔覆 TiC/Ti 复合材料的组织及摩擦学性能 [J]. 摩擦学学报, 1999,19(1):18-22.
- [4] 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 Metall, 2001,44: 2801-2807.
- [5] Sun R L, Yang D Z, Guo L X, et al. Dong, Laser cladding of Ti-6Al-4V alloy with TiC and TiC+ NiCrBSi powders [J]. Surface and Coatings Technology 2001, 135: 307-312.
- [6] Sun R L, Mao J F, Yang D Z. Microscopic mor-

phology and distribution of TiC phase in laser clad NiCrBSi-TiC layer on titanium alloy substrate [J]. Surface and Coatings Technology 2002, 155: 203-207.

- [7] 武万良,黄文容,杨德庄,等.Ti-6Al-4V 合金基体 上激光熔覆 Ti+TiC 粉末的显微组织 [J].激光技术, 2003,27(4): 307-310.
- [8] 毛小南,周康,曾泉浦,等. TiCp颗粒增强钛基复合 材料的强化机理研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2000,29(6): 378-381
- [9] 陈剑峰,武高辉,孙东立,等.金属基复合材料的强 化机制 [J]. 航空材料学报, 2002; 22(2): 49-53.
- [10] Wu wanliang, Liu yong, Yang Dezhuang, et al. Microstructure and Strengthening Mechanisms of Titanium Matrix Composite Layer by Laser Cladding
 [J]. Journal of material science letter, 2003,22: 1169-1171.

作者地址:哈尔滨松北区糖厂街1号 150027 黑龙江科技学院材料系 Tel:(0451) 89159536, 13351787364 E-mail:wuwanliang@126.com

(上接第5页)

- [4] 杨海奎,马世宁,姜长军.纳米材料固体润滑干膜 摩擦学性能研究 [J].中国表面工程,2000,(4).
- [5] 胡仲翔,杨军伟,李强.微区脉冲点焊技术用于模具修复 [J].中国表面工程.2002, 15(1):21-23.
- [6] 马世宁,李新.应急维修技术-纳米减摩与自修复 技术 [J]. 中国修船.2003(2):43-45.
- [7] 马世宁,李新. 应急维修技术 快速粘接堵漏技术[J].
 中国修船. 2003(1): 38-40.
- [8] 马世宁,刘谦,孙晓峰. 装备应急维修技术研究 [J].
 中国表面工程. 2003, 16(3): 7-11

作者地址:北京市丰台区杜家坎 21 号 100072 全军装备维修表面工程研究中心

Tel: (010) 66719224 Fax: (010) 66718871

(上接第8页)

综合XPS与电阻率,可以大致认为,采用IBED 方法制备出的这批碳膜碳键结构以sp²为主。

3 结 论

(1) XRD 和 TEM 证明采用离子束辅助磁控溅 射晶体结构是非晶,加入合金元素后在非晶基体上 形成一些微晶碳化物,这点在 XPS 中得到证实。

(2) XPS和FPM证明其碳键结构以sp²为主。电 阻率的测试结果也表明此类非晶碳膜的电阻率在 10⁻⁴~10⁻² Ω·m之间,更接近于石墨而与DLC相差甚远。

(3) 类石墨碳膜(GLC) 碳键结构以sp²为主, 类金刚石碳膜(DLC) 碳键结构以sp³为主。两者可 以通过碳键结构区分。

参考文献:

- Tsai Hsiao-chu, Bogy D B. Characterization of diamon-dlike carbon films and their application as overcoats on thin-film media for magnetic recording [J]. J.Cac. Sci. Technol, 1987,A5(6): 3287-3309.
- [2] Nir D. Stress relief forms of diamond like carbon thin films under internal compressive stress [J]. Thin Solid Films, 1984,112:41-49.
- [3] Yang S, Teer D G. Investigation of sputtered carbon / chromium multi-layered coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000,131:412-416.
- [4] Kulikovsky V, Metlov K, Kurdyunov A. Study of structure of hard graphite-like amorphous carbon films by electron diffraction [J]. Diam. Relat. Mater, 2002,11: 1467-1471.
- [5] Robertson. Recombination and photo luminescence mechanism in hydrogenated amorphous carbon [J]. Phys. Rev. B, 1996, 53:163-172.
- [6] Feng B, Cao D M, Meng W J. Characterization of microstructure and mechanical behavior of sputter deposited Ti-containing amorphous carbon coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 148: 153-162.
- [7] Grill. Electrical and optical properties of diamond-like carbon [J]. Thin Solid Films, 1999,355-356:189-193.

作者地址:北京市丰台区杜家坎 21 号 100072 装甲兵工程学院 再制造工程系 Tel: (010)66719249 E-mail: djjdhh@163.com