

激光熔化沉积 TiAl 合金微观组织和磨损性能研究

王海江, 刘占起*, 梁健慧, 尹桂丽, 朱晓欧

(辽宁工业大学材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001)

摘 要: 采用激光同轴送粉沉积制造工艺在 TC4 基板上分别制备了一层、三层和五层的 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金样品。利用光学显微镜(OM)、扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射(XRD)分析了沉积层的显微组织、裂纹形貌、磨损面形貌、相组成。试验结果表明, 沉积一层的样品表面裂纹数量较少, 沉积三层和五层的样品表面裂纹较多且裂纹数量相差不大。随着沉积层数的增加, 沉积层中的显微组织结构由网篮组织向片层组织过渡, 组织中相的变化是由单相 $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma$ 双相转变。随着 α_2 相含量的降低, 耐磨性能随之降低, 平均摩擦系数由 0.34 增加到 0.55。

关键词: 激光沉积制造; TiAl 合金; 显微组织; 磨损性能

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)03-0086-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.03.012

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on microstructure and wear properties of TiAl alloy deposited by laser melting

Wang Haijiang, Liu Zhanqi*, Liang Jianhui, Yin Guili, Zhu Xiaou

(School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, Liaoning, China)

Abstract: One-layer, three-layer and five-layer Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy samples were prepared on TC4 substrate by coaxial laser powder-feeding deposition manufacturing process. The microstructure, crack morphology, wear surface morphology and phase composition of the deposited layer were analyzed by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The test results show that the number of cracks on the surface of the sample deposited with one layer is less, and the samples deposited with three and five layers have more surface cracks and the number of cracks is not much different. As the number of sedimentary layers increases, the microstructure in the sedimentary layer transits from a basket structure to a lamellar structure, and the phase change in the structure is from a single phase α_2 to $\alpha_2 + \gamma$ dual phase transition. As the α_2 phase content decreases, the wear resistance decreases, and the average friction coefficient increases from 0.34 to 0.55.

Key words: laser deposition manufacturing, TiAl alloy, microstructure, wear properties

收稿日期: 2023-05-21

基金项目: 辽宁省博士科研启动项目(编号: 2023-BS-195); 辽宁省教育厅基本科研项目(编号: LJKMZ20220960)。

作者简介: 王海江, 1999 年出生, 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要研究方向为激光增材制造技术, E-mail: ww1510545@163.com; * 通讯作者: 刘占起, 1990 年出生, 男, 辽宁朝阳人, 博士, 讲师, 主要研究方向为激光增材制造技术, E-mail: zhanqiliu1990@126.com。

0 引言

钛合金具有比强度高、密度小、抗氧化性优异以及生物相容性良好等优点,优异的性能使其在航空航天领域得到广泛应用,如飞机结构件,发动机零部件。此外钛铝合金也逐渐在汽车、船舶、医疗器械等领域得到广泛应用。由于钛合金长期处于高温下,其强度会降低,高温抗氧化能力不足,钛合金的工作温度通常限制在 500 ℃ 以内,而且钛合金展示出较差的高温抗氧化性。此外,低硬度和差的摩擦学性能严重限制了它们作为关键运动部件的应用。为了克服这一缺点,在钛合金表面上沉积金属间化合物涂层和陶瓷涂层是改善钛合金表面性能的有效方法^[1-5]。TiAl 合金具有高熔点(>1 450 ℃)、低密度(4 g/cm³)、高弹性模量(160~180 GPa)及高抗蠕变温度(高达 900 ℃),近年 TiAl 合金有逐渐代替钛合金、镍基高温合金及耐热钢等发展趋势^[6-8],TiAl 合金是一种很有前途的高温材料,用作耐热涂层。铝原子含量在 40%~50% 的 Ti-Al 合金称为 γ -TiAl 基合金。工业 γ -TiAl 基合金通常含有两相(γ 和 α_2)和少量第三相的强化析出物。在航空航天及车辆发动机制造领域极具潜力。钛合金在较高的工作温度下,发动机效率更高。

在各种材料中,TiAl 金属间化合物涂层是提高钛合金高温抗氧化性能和摩擦学性能的一种很有前途的方法^[9-12]。这是由于金属键和共价键共存在 TiAl 金属间化合物中,同时提供了金属的韧性和陶瓷的高温性能。为了提高钛合金的耐磨性,许多研究者通过激光表面处理制备了各种 TiAl 金属间化合物复合材料涂层。例如,Li 等^[13-14]人采用纯 Al 元素粉末和 TiC 粉末混合物激光熔覆 Ti6Al4V 合金,制备了 Ti3Al/TiAl 沉积层。结果表明,Ti3Al/TiAl 沉积层的耐磨性是原始 TC4 基体的 2 倍左右。涂层中裂纹的出现常常导致涂层性能严重下降。他们观察到 Ti3Al/TiAl 陶瓷层表面出现裂纹,磨损过程中陶瓷层部分脱落,导致涂层耐磨性下降。认为裂纹是由热应力大于陶瓷层屈服强度极限这一因素引起的。

激光熔覆是提高钛合金磨损和氧化性能的先进技术。与化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)、热喷涂相比,激光沉积制造(LDM)方法具有加工时间短、操作灵活、精度高等优点,在金属及合金表面改性中得到了广泛的应用。LDM 技术使

沉积层具有密度高、涂层与基体冶金结合良好、涂层厚度可控、高效率、高柔韧性等优点,在 TiAl 金属间化合物涂层和陶瓷涂层的制备中具有广阔的应用前景。但利用 LDM 技术制备 γ -TiAl 合金的报道还是很少,急需系统性的研究成果。

为了提高钛合金表面的耐磨性,通常采用焊接、气相沉积、离子注入等技术进行强化处理,提高其表面质量和性能。笔者采用 LDM 技术,在 TC4 钛合金基板上分别制备了 3 种不同层数 Ti48Al2Cr2Nb 合金,利用光镜(OM)、扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、能谱分析(EDS)和背散射衍射(EBSD)分析了不同层数 TiAl 合金涂层的微观组织、成分分布、相结构和晶体取向,以研究基板对沉积层的影响规律。同时分析了不同沉积层对摩擦系数的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

试验粉末材料为 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金(粒度为 53~150 μm),其化学成分如表 1 所示,将合金粉末在 150 ℃ 下烘干 1.5 h;基板采用 TC4 钛合金基板,尺寸为 80 mm×80 mm×20 mm,使用打磨机及丙酮将基板表面的氧化膜及油污等杂质去除。LDM 试验设备由 RAYCHAM 生产的 LDM8060,使用了 LDF4000-100 半导体激光器(额定输出功率 4 kW、传输光纤芯径 1 000 μm)。试验过程中,激光焦斑直径 3 mm、离焦量 0 mm、送粉气体(Ar)流量 8 L/min、基板预热温度 350 ℃、密封工作室保护气体 99.99%Ar 及密封工作室水和氧含量均 $\leq 50\times 10^{-6}$ 。

表 1 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金粉末的化学成分
Table 1 Chemical composition of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy powder %

Ti	Al	Cr	Nb	O	N
Bal.	32.5	2.64	4.62	0.06	0.005

LDM 的工艺参数为激光功率 1 400 W,扫描速度 7 mm/s,送粉速度 5.67 g/min (0.8 r/min),搭接率 50%,层厚 0.4 mm,尺寸 40 mm×40 mm,沉积层数分别为一、三层和五层 3 种。沉积后的样品沿垂直于激光扫描方向切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的横断面金相试样,摩擦磨损试验使用 MMU-5G 试验机,为销盘摩擦,试样尺寸为 10 mm×10 mm,对磨材料为淬火态 Cr12MoV 钢,硬度(HRC)为

58~60, 载荷为 150 N, 转速为 100 r/min, 时间为 5 min。

1.2 表征方法

用砂纸(粒度依次为 800[#]、1 000[#]、1 500[#]、2 000[#])进行研磨, 再进行抛光所用抛光剂为 ET-500 环保型金刚石喷雾抛光剂(粒度依次为 w2.5、w1.5、w0.5); 腐蚀液为 Kroll 溶液(体积比为 HF : HNO₃ : H₂O=2 : 3 : 10), 腐蚀时间约为 15 s, 腐蚀后用酒精冲洗, 并用风筒吹干; 用 ZX-10 型蔡司显微镜(OM)分析了沉积层显微组织; 用 X-7000 型 X-射线衍射分析仪和能量分散光谱仪对沉积层的相组成进行了分析; 用型号为 MMU-5G 摩擦磨损试验机测试了沉积层的摩擦系数。

2 试验结果和讨论

2.1 沉积层的相结构及元素分布

图 1 为基板和沉积层的 XRD 图谱, 随着沉积层的叠加, 合金经历相转变过程。TC4 基板主要由 α 相组成^[15-16]。第一层沉积层的相结构为 α_2 相及 $\gamma+\alpha_2$ 相。与沉积一层相比, 第三层沉积层的相结构并没有发生变化, 但各晶面衍射峰强度明显降低。当沉积层累积至第五层时, 独立的 α_2 相消失, 第五层沉积层的相组成为 γ 相及 α_2 相。图 2 为基板和沉积层的线扫描图, 沉积层中主要含有 Al 和 Ti 元素, Al 的含量逐渐增加, Ti 的含量先增加后减少。其他元素含量变化不明显。

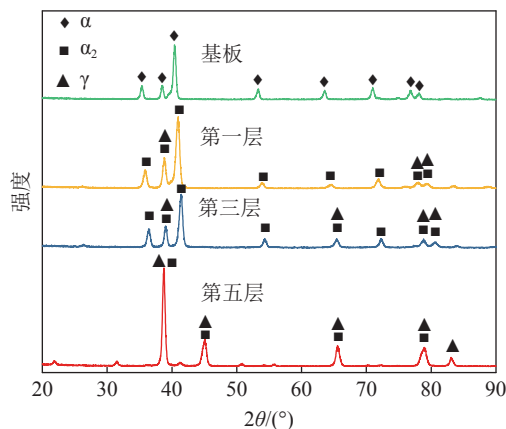


图 1 基板和沉积层的 XRD 分析
Fig. 1 XRD analysis of substrate and deposited layers

2.2 沉积层的宏观形貌

图 3 为沉积层的宏观形貌。沉积层不存在裂纹, 但经渗透检测后沉积层表面可以观察到裂纹, 如图 3(d)~(f)。随着沉积层数的增加, 裂纹数量及尺寸逐渐增加, 裂纹形状由一层的河流花样向三层和

五层的网状花样转变, 这是由于在激光沉积过程中 TC4 基板和 TiAl 合金材料的热膨胀系数不同, 在冷却凝固过程中 TC4 基板表面上产生的热应力大于 TiAl 合金材料的屈服强度, 致使沉积层表面产生裂纹。

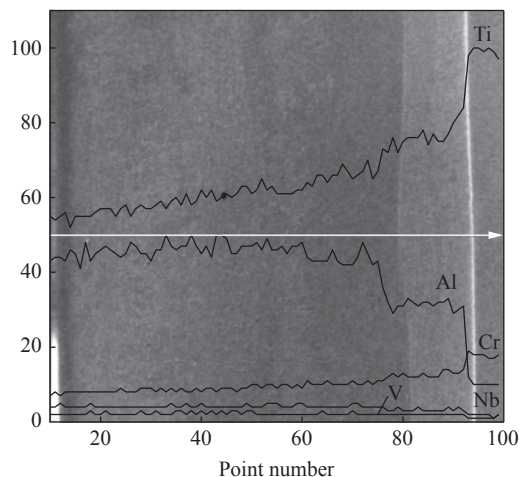


图 2 从基板到第五层沉积层线扫描结果
Fig. 2 Line scanning results from the substrate to the fifth deposited layer

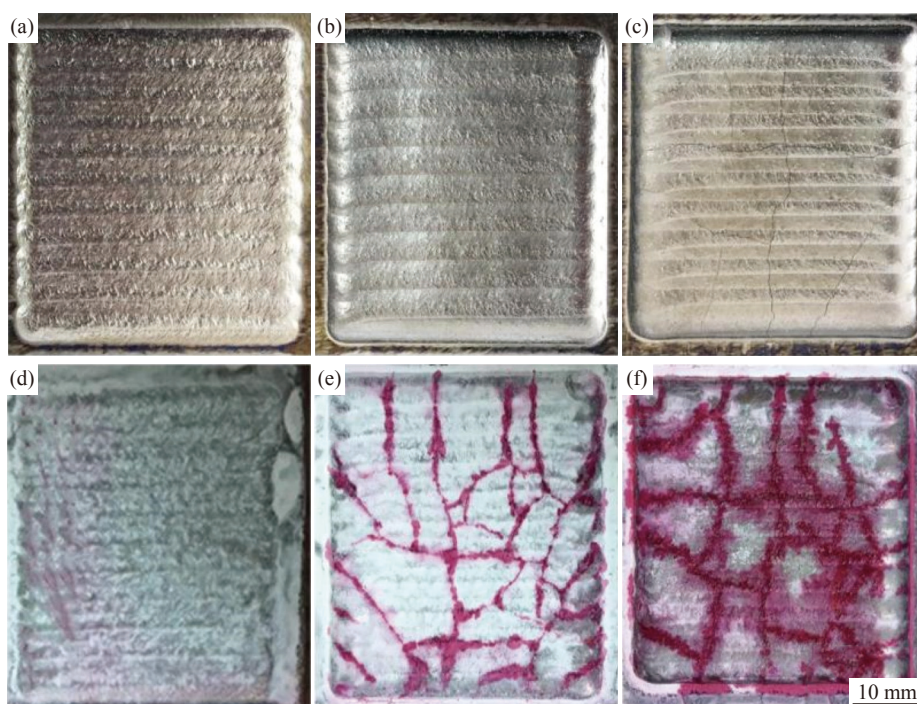
2.3 沉积层的微观形貌

图 4(a)~(f)为基板、一层、二层、三层、四层和五层沉积层的微观组织。图 4(a)中 TC4 基板显微组织为网篮组织, 且相邻网篮组织近乎垂直分布, 该组织是在原始 β 晶粒中析出, 由 α -Ti 和 $\alpha+\beta$ 组织构成。第一层沉积层中相互垂直的网篮组织转变为针状显微组织, 见图 4(b)。第二层沉积层表面显微组织为针状显微组织, 以及少量块状显微组织, 见图 4(c)。与第二层沉积层相比, 第三层沉积层内的针状显微组织减少, 块状显微组织增多, 见图 4(d)。从第四层沉积层的微观结构可以看出, 针状显微组织全部转变为不同尺寸的块状显微组织, 见图 4(e), 第五层沉积层的微观组织结构由块状组织转变为层状组织, 见图 4(f)。

图 5(a)为沉积层裂纹宏观形貌, 可以观察到裂纹由沉积层顶端贯穿至 TC4 基板。图 5(b)~(d)为沉积层裂纹的微观形貌, 随着裂纹的延伸, 裂纹的宽度逐渐减小, 到达 TC4 基板时裂纹消失。裂纹是在熔池凝固过程中形成的冷裂纹, TiAl 合金和 TC4 的热膨胀系数相差较大, 致使 TiAl 合金、TC4 钛合金的过渡区在冷却时收缩不均匀, 沉积层存在较大的残余应力。在快速冷却过程中, 当 TiAl 合金受到的残余应力超过其塑性储备时, 沉积层中率先产生

裂纹, 释放残余应力, 并逐渐向过渡区扩展。而 TC4 具有优异的延展性能, 在冷却过程中 TC4 合金

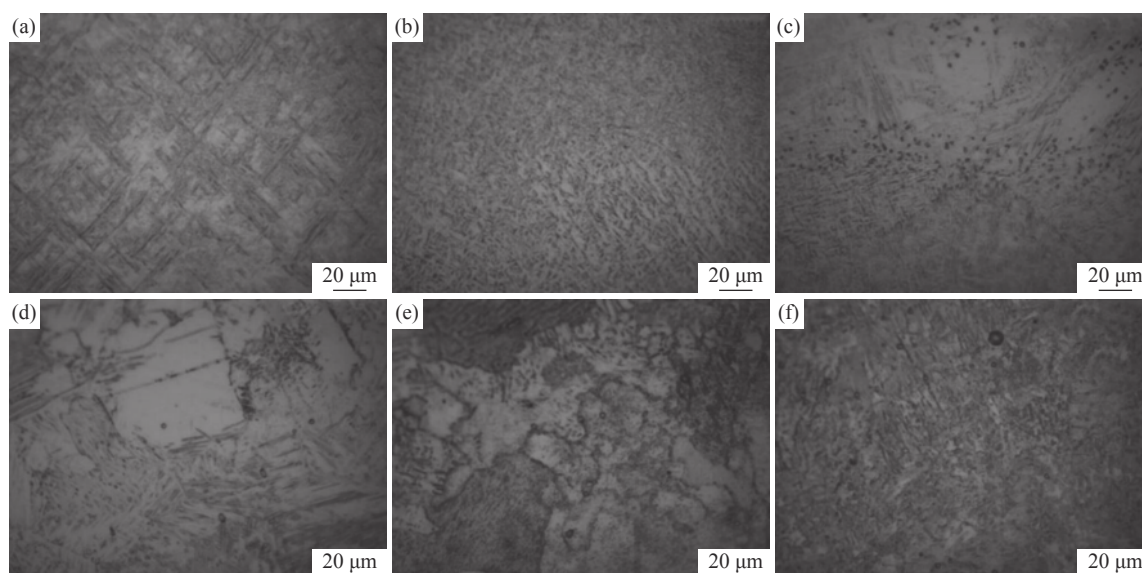
的塑性足以克服沉积层内部的残余应力, 因此纵向裂纹终止于熔合线, 并未扩展至热影响区^[5]。



(a)第一层外观形貌; (b)第三层外观形貌; (c)第五层外观形貌; (d)第一层渗透结果; (e)第三层渗透结果; (f)第五层渗透结果

图 3 沉积层的外观形貌和渗透检测结果

Fig. 3 Appearance and permeability test results of deposition layers



(a)基板组织; (b)第一层组织; (c)第二层组织; (d)第三层组织; (e)第四层组织; (f)第五层组织

图 4 沉积层的光学组织形貌

Fig. 4 Optical Morphology of deposited layers

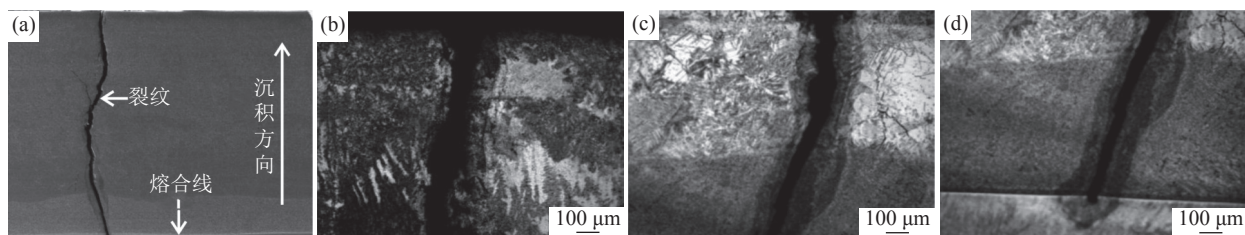
图 6 为裂纹的断口形貌。由图 6 知, 合金的断裂形貌由韧窝和少量的“河流花样”组成, 随着裂纹从顶部向底部延伸, “河流花样”逐渐减少, 韧窝数量增多, 表明距离基板较近的沉积层延伸性良好。

2.4 摩擦性能

图 7 为基板和沉积层的摩擦系数测试结果。TC4 基板的摩擦系数为 0.39, 一层沉积层的摩擦系数为 0.34, 对比 TC4 基板和一层沉积层摩擦系数,

说明沉积一层增强了基板的耐磨性,三层沉积层的摩擦系数为 0.38,五层沉积层的摩擦系数为 0.55。

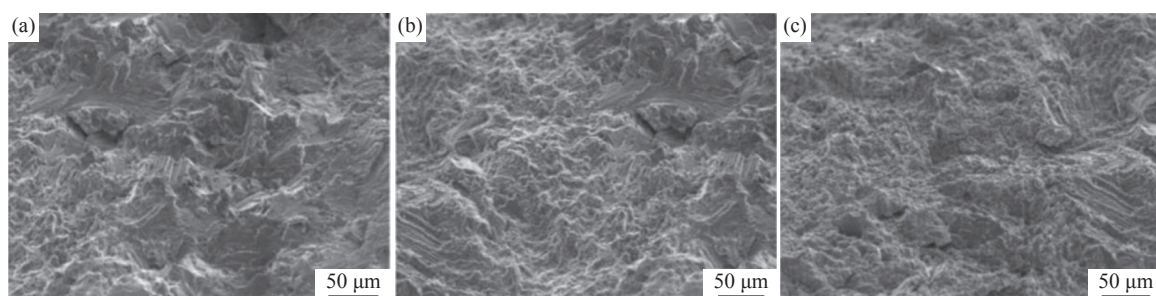
从沉积一层开始,随着沉积层的增加,摩擦系数越来越大,耐磨性逐渐减弱。



(a)宏观形貌; (b)顶部; (c)中部; (d)底部

图 5 沉积层的裂纹形貌

Fig. 5 Crack morphology of deposition layers



(a)顶部; (b)中部; (c)底部

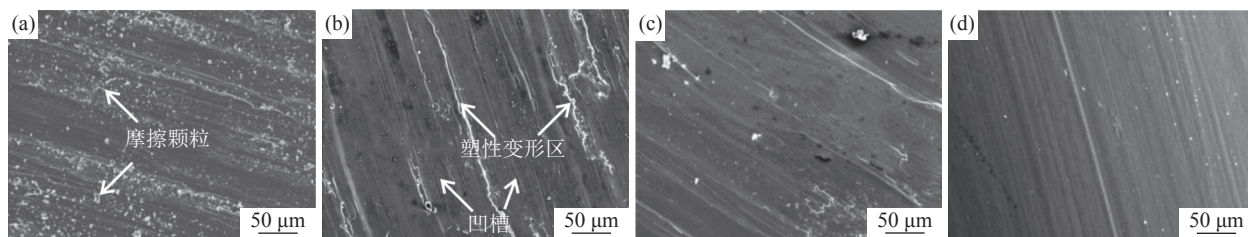
图 6 裂纹的断口形貌

Fig. 6 Fracture morphology of crack

2.5 磨损形貌和机制

图 7 为 TC4 基板和 TiAl 沉积层磨痕形貌。图 7(a)显示 TC4 基板表面分布大量白色颗粒,摩擦面上分布着与滑动方向一致的划痕,这是由于 TC4 基板在摩擦过程中发生了严重的粘着磨损现象。在载荷的作用下,对磨材料和磨损材料相互挤压相互磨损,由于磨损材料的硬度相对较低,Cr12MoV 钢会对基体进行切削,在摩擦面形成划痕犁沟,产生犁削磨损,被犁削下来的磨屑会继续参与到磨损中,继

续对基体表面产生切削,导致磨粒磨损。同时由于摩擦热的作用会对磨面产生局部氧化,所以 TC4 基本的磨损机理为犁屑磨损和磨粒磨损。图 7(b)为第一层沉积层磨痕形貌,较基板而言,白色颗粒大量减少,主要是因为 α_2 相的出现使硬度增加,导致摩擦系数降低。第五层沉积层外观形貌比第三层更平滑,没有大量白色颗粒,没有粘着磨损,只有与摩擦方向一致的划痕,符合摩擦系数图 7 分析的结果^[17]。



(a)基板; (b)第一层; (c)第三层; (d)第五层

图 7 不同沉积层磨损后的外观形貌

Fig. 7 Appearance and morphology of different deposited layers after wear

3 结论

1) 工艺参数为激光功率 1 400 W, 扫描速度

7 mm/s, 送粉速度 5.67 g/min (0.8 r/min) 的 LAM 技术制备了一层无宏观裂纹的沉积样品。

2) 随着沉积层的增加,显微组织由 TC4 基板的

网篮组织先向针状显微结构转变,再向块状结构转变,最后转变为层状结构。相结构转变为 $\alpha \rightarrow \alpha_2 \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, 沉积层中主要含有 Al 和 Ti 元素, Al 的含量逐渐增加, Ti 的含量先增加后减少。其他元素含量变化不明显。

3) TC4 基板的摩擦系数为 0.39, 一层沉积层的摩擦系数为 0.34, 耐磨性较基板增加了 12%。三层沉积层(0.38)的耐磨性和基板相比, 变化不明显; 五层沉积层(摩擦系数 0.55)的耐磨性最差。因此, 较其他沉积层的耐磨性, 一层沉积层的耐磨性最优异。

参考文献

- [1] Wang Haifeng, Zhang Zhiming, Niu Yunsong, *et al.* Effect of pre-oxidation on microstructure and wear resistance of titanium alloy by low temperature plasma oxynitriding[J/OL]. Acta Metallurgica Sinica, 1-11[2023-03-19].
(王海峰, 张志明, 牛云松, 等. 前置渗氧对 TC4 钛合金低温等离子复合渗层微观结构和耐磨损性能的影响 [J/OL]. 金属学报, 1-11[2023-03-19].)
- [2] Espejo H M, Bahr D F. Substrate cracking in Ti-6Al-4V driven by pulsed laser irradiation and oxidation[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 322: 46–50.
- [3] Aditya Kumar, Abhishek Choudhary, Abhishek Choudhary, *et al.* An investigation on wear characteristics of additive manufacturing materials[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 47: 3654–3660.
- [4] Emiralolu A, Nal R. Additive manufacturing of gamma titanium aluminide alloys: A review[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57(4): 1–26.
- [5] Xu C, Zhou Q, Xue W, *et al.* Surface protection of a V-4Cr-4Ti alloy through a multilayered TiAl/TiAlN composite coating[J]. Vacuum, 2023, 207: 111595.
- [6] Guo Jiaming, Liang Jinglong, Li Hui, *et al.* Research progress on preparation technology of titanium aluminum alloy and its intermetallic compounds[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(3): 1–5.
(郭佳明, 梁精龙, 李慧, 等. 钛铝合金及其金属间化合物制备工艺研究进展 [J]. 矿产综合利用, 2022(3): 1–5.)
- [7] Zheng R T, Zhang Y G, Chen C Q. The ambient temperature tensile behavior of duplex γ -TiAl-based alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2003, 362(1/2): 192–199.
- [8] Kong B, Wang S, Zhang M, *et al.* Atomic-scale investigation on fretting wear mechanism of γ phase in a cast Ti-45Al alloy[J]. Applied Surface Science: A Journal Devoted to the Properties of Interfaces in Relation to the Synthesis and Behaviour of Materials, 2021, 565(1): 1–20.
- [9] Chen Y, Wang H M. Microstructure and high-temperature wear resistance of a laser surface alloyed γ -TiAl with carbon[J]. Applied Surface Science, 2003, 220(1): 186–192.
- [10] Li W, Zhu S, Chen M, *et al.* Development of an oxidation resistant glass-ceramic composite coating on Ti-47Al-2Cr-2Nb alloy[J]. Applied Surface Science, 2014, 292(15): 583–590.
- [11] Abboud J H, Fidel A F, Benyounis K Y. Surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy with a high power CO₂ laser[J]. Optics & Laser Technology, 2008, 40(2): 405–414.
- [12] Zhang Jun, Cai Xiaolong, Gao Siyang, *et al.* Study on fretting wear resistance of brazed WC wear resistant layer on TC4 titanium alloy[J]. Electric Welding Machine, 2023, 53(1): 56–62.
(张军, 蔡晓龙, 高祺洋, 等. TC4 钛合金表面钎焊 WC 耐磨层的微动磨损性能研究 [J]. 电焊机, 2023, 53(1): 56–62.)
- [13] Li J, Chen C, Squartini T, *et al.* A study on wear resistance and microcrack of the Ti₃Al/TiAl + TiC ceramic layer deposited by laser cladding on Ti-6Al-4V alloy[J]. Appl. Surf. Sci, 2010, 257: 1550–1555.
- [14] Cheng Liang, Zhang Shuaijin, Yang Guang, *et al.* Tailoring microstructure and mechanical performance of a β -solidifying TiAl alloy via martensitic transformation[J]. Materials Characterization, 2021, 173(1): 110970.
- [15] Pang W. Tribological coating of titanium alloys by laser processing[D]. Hongkong: Hongkong Polytechnic University, 2010.
- [16] Ramesh S, Nayaka H S. Effect of multiaxial cryoforging on wear properties of Cu-1.5%Ti alloy[C]// Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2019.
- [17] Zheng Bowen, Dong Fuyu, Zhang Yue, *et al.* Effects of TiC volume fraction on the microstructure and friction properties of in-situ titanium matrix composites[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2018, 38(7): 705–708.
(郑博文, 董福宇, 张悦, 等. TiC 含量对原位钛基复合材料组织与摩擦性能的影响 [J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(7): 705–708.)