

TC4 表面丝粉同步激光熔覆制备 复合材料层的微观组织和性能

李福泉, 高振增, 李俐群, 陈彦宾

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:针对 Ti-6Al-4V 耐磨性差的问题,采用激光熔覆技术在 Ti-6Al-4V 基材表面通过旁轴添加与基材同质的 Ti-6Al-4V 丝材,同轴送入 WC 颗粒作为强化相的方式制备表面 WC 颗粒增强钛基复合材料层。激光功率、扫描速度、送丝速度等工艺参数是影响复合材料层形成的主要工艺因素,通过实验确定了优化的工艺参数。采用 SEM,EDS 以及 XRD 对复合材料层的显微组织进行了研究。研究表明,复合材料层中主要包括 WC、W₂C、TiC、 α -Ti、W 相。复合材料层中 WC 颗粒呈现不同形态。TiC、W₂C 相形成并以不同形态分布于表面复合材料层中。WC 颗粒与 Ti 之间的反应区由多层组成,分别为 W₂C、W、TiC。性能分析发现,复合材料层的硬度 HV_{0.2}达到了 5.70 GPa,较基体提高了 1 倍。表面复合材料层的摩擦系数为 0.3,而钛基体的摩擦系数为 0.5。与基体相比,表面复合材料层摩擦系数显著降低。

关键词:激光熔覆;丝粉同步;WC 颗粒;钛合金;微观组织

中图分类号: TG174.453

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0177-06

钛合金具有比强度高优点,在航空航天、石油化工等领域得到了广泛应用^[1-3]。但钛合金耐磨性差,限制了其应用。如何提高钛合金表面的耐磨性,成为广受关注的问题。通过在钛合金中添加陶瓷颗粒的方式制备钛基陶瓷颗粒增强复合材料,能够有效地提高钛及钛合金的耐磨性。

激光熔覆是制备金属基颗粒增强复合材料的理想方法之一。与传统的堆焊、喷涂相比,激光熔覆技术具有稀释率低,气孔和裂纹缺陷少、组织致密、能量集中、热影响区小等优点^[4]。由于 WC 陶瓷与 Ti-6Al-4V 之间反应层比较薄,二者的线膨胀系数又相对接近,降低了裂纹形成的可能性,因此 WC 陶瓷目前被认为是制备钛基复合材料理想的增强颗粒^[5,6]。

按照熔覆材料加入的方式不同,激光熔覆可以分为两种,即两步法和同步法,两步法又称为预置粉末式激光熔覆技术,同步法又包括:送粉、送胶和送丝。激光熔覆的方式不同也导致了各自不同的特点^[7-10]。同步送粉式激光熔覆技术容易实现自动化控制,激光能量吸收率高,加工成形性良好,但对粉的质量要求比较高,熔覆层孔隙率比较大,粉的利用率不高,直接带来的结果是成本高,同时造成粉尘污染。同步送丝式激光熔覆技术制备的表面层致密度好,气孔率几乎为零,采用丝材

能够节省材料、降低成本,单道熔覆可以获得较大的厚度。丝粉同步添加激光熔覆综合了 2 种技术的优势,添加与基材同质的丝材可以减小基材的稀释率,降低由于内应力过高产生裂纹倾向,丝材的加入利于增大熔覆层的面积,可以制备相对较厚的表面层,提高激光熔覆的沉积效率。

本研究提出了在 Ti-6Al-4V 表面进行丝粉同步添加激光熔覆制备金属基表面复合材料层的方法。选取 Ti-6Al-4VELI 丝材及单晶 WC 颗粒,通过同轴送入 WC 颗粒,旁轴添加与基材同质丝材的方式制备复合材料层。丝粉同步添加可以调节钛基体与 WC 增强相之间的比例,提高 Ti-6Al-4V 的耐磨损性能。

1 实验

实验的基材为 Ti-6Al-4V($\alpha+\beta$ 型钛合金),化学成分如表 1 所示。丝材为 Ti-6Al-4VELI,丝材直径为 1.2 mm;粉末为 WC 单晶颗粒,颗粒度为 45~100 μm ,颗粒形态如图 1 所示。

实验设备主要包括:德国 IPG 公司的光纤激光器,最大功率为 5000 W,波长为 1.07 μm ,传输光纤直径 400 μm ;德国 KUKA 公司六轴联动机器人,定位精度在 0.1 mm;德国 PRECTIEC 公司的 YC52 同轴熔覆头,激光

收稿日期: 2015-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(511751114); 黑龙江省博士后科研启动基金(LBH-Q13065)

作者简介: 李福泉,男,1972 年生,博士,副教授,哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150001,电话: 0451-86415506, E-mail: lifuquan@hit.edu.cn

表 1 基材 Ti-6Al-4V 化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V (ω%)								
Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	0.096	0.03	0.01	0.013	0.0048	0.05	Bal.

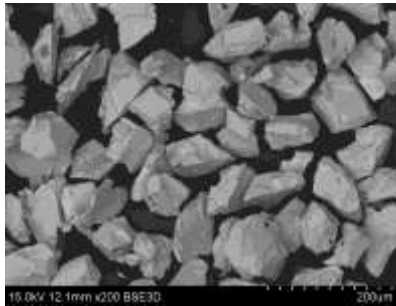


图 1 单晶 WC 颗粒

Fig.1 Monocrystal WC particles

焦距为 200 mm，聚焦透镜处的光束直径为 400 μm，焦点位于熔覆头下 13 mm 处；德国 GTV 公司的 MF-PF2/2 双桶送粉器，送粉精度可以达到 0.1 g/min，通过调节送粉盘的转速可以调节粉末的流量；福尼斯公司 KD4010 送丝系统。丝粉同步激光熔覆原理如图 2 所示。实验中采用同轴送粉，旁轴送丝的方式，WC 颗粒是依靠载气从熔覆头中送出，载气及保护气体共同对复合材料层起保护的作用。

采用 Quanta 200FEG 型扫描电镜分析涂层截面的组织形貌，并利用其配套的能谱仪对复合材料层微区进行元素分析。采用 D/MAX-RB 12KW 型 X 射线衍射仪分析涂层的相结构。采用 HVS-1000Z 型显微硬度计分析复合材料层硬度的变化，载荷 1.96 N，加载时间 10 s。在复合材料层上以 200 μm 为步长，进行显微硬度的测量。摩擦磨损性能测试是在 CJS111A 型多功能摩擦磨损试验机上完成的。摩擦副采用 Si₃N₄ 陶瓷球，转速 600 r/min，载荷为 1.47 N，每个试样测试总时长 10 min。

同轴送粉，旁轴送丝式激光熔覆工艺的主要参数包

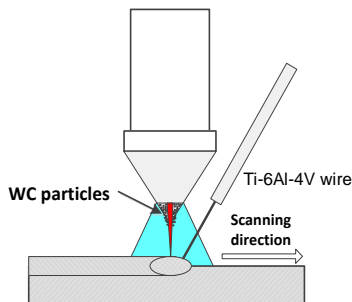


图 2 丝粉同步激光熔覆原理示意图

Fig.2 Schematic of coincident wire-powder laser cladding

括：激光功率 P 、送丝速度 V_a 、送丝角度 θ 、扫描速度为 V_b 、保护气流量 g_1 、送粉量 m 、载气流量 g_2 等。实验中采用正离焦，离焦量为 17 mm，得到工件表面光斑直径为 2.2 mm，熔覆头喷嘴与基体间的距离约为 30 mm，光斑能量分布为高斯分布，光丝间距为 10 mm。在其他因素不变的情况下，激光功率的大小决定了比能量的大小。激光功率提高时，单位面积单位时间辐照的能量增加。而由于送丝速度保持不变，即填入的材料一定，因此熔池的面积增大，复合材料层的宽度变大，复合材料层的厚度减小。当激光功率和光斑直径一定时，扫描速度的大小在很大程度上代表光束的能量效应^[1]。随着激光扫描速度的增大，复合材料层宽度和厚度都变小，二者的变化幅度都很大。扫描速度增大，激光与基材和丝材的作用时间减少，Ti-6Al-4V 的熔化量减少，因此复合材料层宽度和厚度会变小。在制备复合材料层的过程中，激光的能量一部分用于熔化丝材，一部分在基材表面形成熔池，由于有 WC 颗粒的加入会对激光能量有一定的吸收作用，因此在相同激光功率的情况下，在基材上形成的熔池小，熔滴润湿性差。当送丝速度减慢时，用于熔化丝材的激光的能量就相对的会减小，因此有利于在基材上形成一定熔深，同时也有利于熔滴的铺展。随着送粉量的增加，复合材料层中 WC 颗粒的体积分数也呈增加的趋势。综合考虑激光功率、扫描速度、送丝速度等的影响。通过试验确定了优化的工艺参数为：激光功率 $P=1400\text{ W}$ （光斑能量密度为 360 W/mm^2 ），送丝速度 $V_a=1.0\text{ m/min}$ ，送粉量 $m=3\text{ g/min}$ ，送丝角度 $\theta=10^\circ$ ，保护气流量 $g_1=15\text{ L/min}$ ，载气的流量 $g_2=5\text{ L/min}$ 。基于上述优化参数，复合材料层的截面宏观形貌如图 3 所示。复合材料层的厚度约 4 mm，与基体冶金结合良好，在工艺参数合适的情况下无裂纹和气孔的产生。WC 颗粒主要分布在复合材料层的中上部，基本实现了 WC 颗粒的梯度分布。涂层与基材为无界面物理冶金结合，并没有出现颗粒聚集沉底的现象。

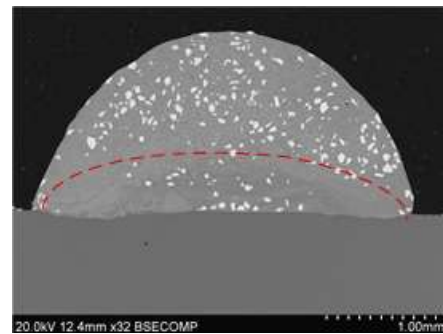


图 3 复合材料层的截面宏观形貌

Fig.3 Cross-section view of the compound layer

2 结果及分析

2.1 复合材料层物相分析

图 4 为复合材料层的 X 射线衍射图谱。复合材料层相组成有: α -Ti、WC、 W_2C 、TiC、W、 $(W, Ti)C_{1-x}$ 。根据金属材料与陶瓷材料之间的化学反应自由能可以预测液态熔池中可能发生的化学反应。若发生反应的物质之间的自由能变化小于零, 就能够进行反应; 若发生反应的物质之间的自由能变化大于零, 就不能进行反应。热力学分析结果表明, Ti 基体与 WC 颗粒之间可能发生的化学反应如下:



WC 颗粒与 Ti 基体反应会生成 TiC, TiC 的形成将导致 WC 颗粒周围 C 含量的降低, 将有利于 WC 向 W_2C 的转变, 生成的 W_2C 属于亚稳相, 可以与 Ti 反应, 会生成稳定的 TiC 和 W^[12]。

2.2 复合材料层形貌及微观组织分析

复合材料层的截面高倍微观形貌如图 5 所示。基体为浅灰色, 分布有深灰色的树枝状组织及少量的白色区域, 其能谱分析结果如表 2 所示。结合 XRD 分析结果, A 处 W 的原子分数为 33.96at%, 在图 5 中为白色的区域, 推断为 W_2C , B 处 Ti 原子分数为 63.18%, 分析为 Ti 基固溶体, C 处为反应生成的树枝状 TiC。基体中形成的 TiC 的形态如图 6 所示, TiC 大量地存在于复合材料层中, 与 WC 颗粒共同作为钛基体中的强化相, 起到增强钛基体强度的作用。

激光熔覆是激光束与熔覆材料相互作用的快速非平衡过程, 熔覆材料和基体材料必须加热到足够高的温度后形成熔池, 随后液态的熔池迅速冷却凝固。部分 WC 颗粒在添加过程中由于受到激光的辐照作用表面发生熔化, 进入液态熔池后, 由于液态熔池的温度很高, WC

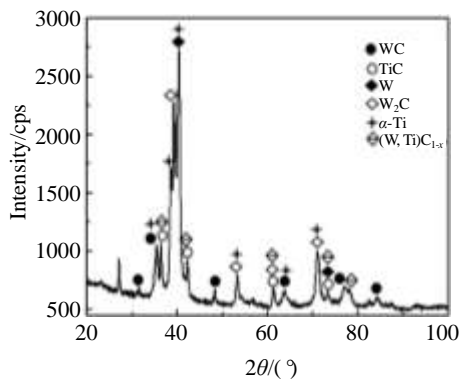


图 4 复合材料层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the compound layer

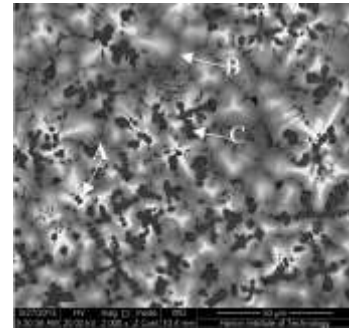


图 5 复合材料层微观组织的背散射照片

Fig.5 BSE image of the compound layer microstructure

表 2 图 5 中 A, B, C 区的 EDS 能谱分析结果

Table 2 EDS results at zones of A, B, and C in Fig.5 (at%)

Zone	Ti	W	C	Al	V
A	19.01	33.96	44.91	0.81	1.32
B	63.18	11.35	14.35	8.54	2.57
C	50.90	2.48	45.25	1.37	0

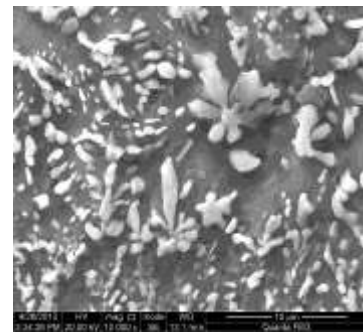


图 6 复合材料基体中 TiC 形态

Fig.6 SEM morphology of TiC in MMC matrix

颗粒会发生部分或者全部熔化, 熔化后的 WC 将以 W 原子和 C 原子的形式存在于复合材料层中^[13]。由于 W 属于 VIA 族元素, 与 C 的亲合力较低, Ti 与 C 的亲合力较高, 因此在液态熔池中的 C 原子会和 Ti 原子结合生成树枝状的 TiC 组织。同时由于 W 原子的半径很大, 其扩散激活能很高, 扩散的能力远不如 C 原子, 因此存在着大量的 W 原子的富集区。在 W 原子的富集区, W 原子的浓度将远大于 C 的浓度, 在成分上为 W_2C 的析出创造了条件; 另外从液相中析出 WC 的生成自由能较高, 而形成 W_2C 的生成自由能较低, 为 W_2C 的形成提供有利的能量条件。因此在复合材料层中会有 W_2C 的产生。

复合材料层中的 WC 颗粒形貌如图 7 所示。陶瓷与金属材料的润湿性能差, 由此可知, WC 颗粒与 Ti-6Al-4V 基材的结合同样存在严重的障碍。Ti 与 C 的结合能力强, WC 颗粒与 Ti 基材之间发生冶金结合生成

TiC 层。反应层的生成改善了 WC 颗粒与基材润湿性差的问题，增加了颗粒与基材的结合强度。图 7a 所示为 WC 颗粒的部分区域仍保持了棱角分明的形态；图 7b 所示为 WC 颗粒由于表层发生了大量的熔化，呈现出圆润的形态。WC 颗粒形态各异，主要是由于激光作用下熔池中陶瓷颗粒熔化程度不同造成的。

复合材料层内部的元素分析如图 8 所示。由图 8b 可知，W 元素除了存在于未熔的 WC 颗粒外，复合材料层中同样有明显的 W 元素分布较高的区域。这说明 WC 颗粒发生熔化，表层熔化的液态 WC 由于马兰格尼对流的作用被带到了复合材料层中的其他区域，其中的 C 与 Ti 结合生成 TiC，被夺走 C 的 WC 的形成根据贫 C 程度的不同，形成以 W_2C 为主的 W-C 化合物，在复合材料层中出现富 W 的区域。图 8e 显示出了 C 元素的分布情况，由图可知，C 元素主要存在于 WC、TiC 以及其他碳化物当中。

复合材料层中 WC 颗粒与 Ti 基体界面微观组织如图 9 所示。由图 9 可以看出，WC 颗粒与 Ti 之间的反应区由多层组成，分别为 W_2C 、W、TiC。W 与 C 的亲合力较低，Ti 与 C 的亲合力较高，WC 中的 C 原子被 Ti 夺走，WC 因而发生分解形成亚稳定的 W_2C 。Ti 与 C 结合在 WC 颗粒的外层形成 TiC。在 TiC 形成的同时，W 层也在 TiC 和 W_2C 之间形成。随着 W_2C 和 W 层的形成，阻碍了 C 的扩散，限制了 TiC 的生长。但是由于液态的熔池当中溶解了大量的 C，TiC 可能深入到液态熔池当中，形成 WC 颗粒表面 TiC 长短不一的形貌。

2.3 复合材料层硬度和耐磨性分析

图 10 为复合材料层显微硬度的分析结果。通过显微硬度曲线可以看出，表面复合材料层的硬度较高，WC 颗粒在液态熔池中表层发生了熔化，在复合材料层中生成了具有较高硬度 TiC 以及 W 等相，提高了 Ti-6Al-4V 的硬度。同时可以发现，从复合材料层向基体过渡区域硬度下降明显。这是由于在复合材料层与基体结合的地方存在稀释层，降低了复合材料层的硬度。复合材料层的硬度 $HV_{0.2}$ 最高达到了 5.70 GPa，较 Ti-6Al-4V 基体 3.30 GPa 提高了将近一倍。可见，WC 颗粒的加入显著提高了 Ti-6Al-4V 的硬度。

表面复合材料层及钛合金基体本身的摩擦系数曲线如图 11 所示。由图可以看出，复合材料层的摩擦系数小于基材的摩擦系数，基材的摩擦系数约为 0.5，复合材料层的摩擦系数约为 0.3。钛合金在干摩擦的情况，由于钛合金表面较软，在与 Si_3N_4 摩擦副接触下，首先发生弹

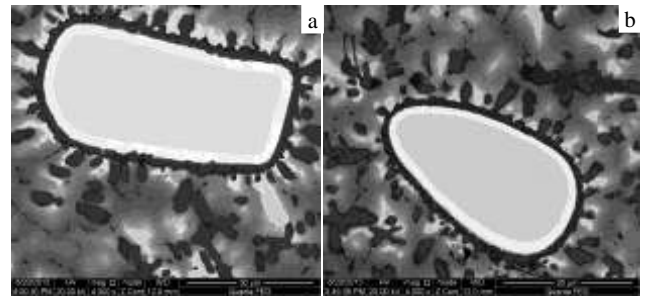


图 7 复合材料层中的 WC 颗粒形貌

Fig.7 BSE images of WC in the compound layer: (a) WC with sharp edges and (b) WC with smooth edges

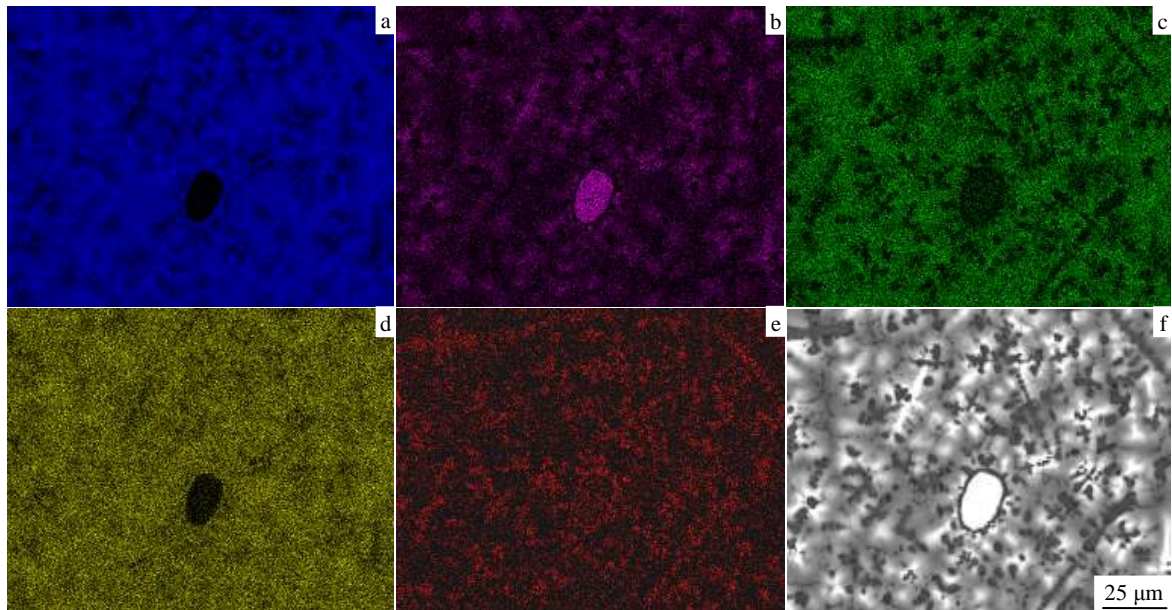


图 8 复合材料层内部的元素面分布

Fig.8 Element distribution of the compound layer: (a) Ti, (b) W, (c) Al, (d) V, (e) C, and (f) BSE morphology of the compound layer

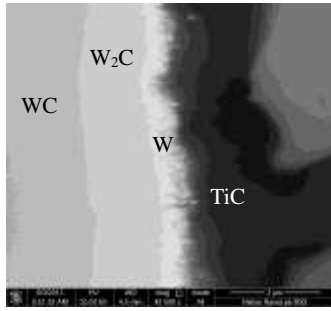


图 9 WC/Ti 界面的 BSE 形貌

Fig.9 BSE micrograph of the WC/Ti interface

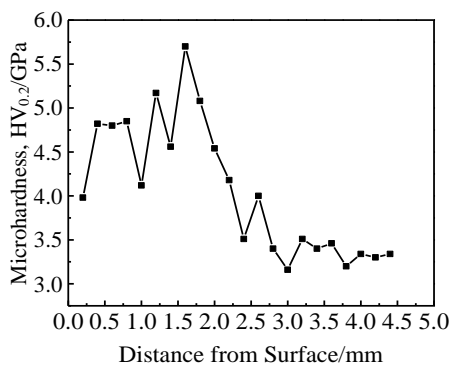


图 10 复合材料层的显微硬度

Fig.10 Microhardness of the compound layer

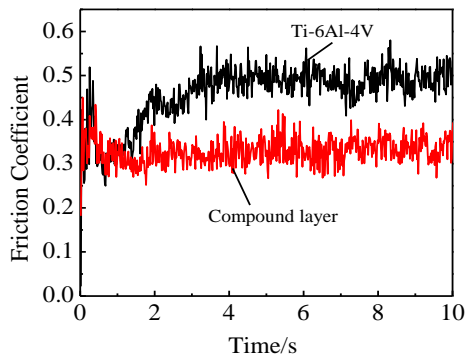


图 11 复合材料层及基体的摩擦系数

Fig.11 Friction coefficients of compound layer and substrate

性变形, 随后发生塑性变形, 使得初期的摩擦系数缓慢增加, 随后稳定在 0.5 左右。如此高的摩擦系数主要是由于钛合金在摩擦副的摩擦下表面发生划伤, 进而产生黏着, 增大了摩擦力。同时在干摩擦的作用下, 钛合金迅速与表面的空气接触, 发生氧化反应, 产生大量的热, 进一步加剧了表面的黏着和破坏, 而摩擦副坚硬的微凸体也将在钛合金表面产生大量的犁沟, 表面不断氧

化与剥落。与钛合金不同, 复合材料层内部有 WC、TiC 等相存在, 有效地提高了材料的抗载荷能力, 使其与微凸体之间不易发生黏着, 因而有效地降低了摩擦系数。

3 结论

1) 在激光功率 1400 W, 扫描速度 0.3 m/min, 送丝速度 1.0 m/min, 送粉量 3 g/min, 送丝角度 10°, 保护气流量 15 L/min, 载气流量 5 L/min 的条件下获得了与基体冶金结合良好的复合材料层。

2) 作为增强相的 WC 颗粒进入到复合材料层当中, 且与基体发生了冶金结合。复合材料层中呈现出复杂的相组成, 主要包括: α -Ti、WC、W₂C、TiC、W、(W, Ti)C_{1-x}。TiC 及 W₂C 相形成并以不同形态分布于钛基体中。WC 颗粒与 Ti 之间的反应区由多层组成, 分别为 W₂C、W、TiC。

3) 与基体相比, 复合材料层的硬度提高, 基体的 HV_{0.2} 硬度为 3.30 GPa, 表面复合材料层的硬度达 5.70 GPa。表面复合材料层的摩擦系数为 0.3, 较基体的摩擦系数 0.5 有所降低, 表明表面复合材料层的耐磨性提高。

参考文献 References

- [1] Boyer R R. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 213: 103
- [2] Li Liang(李 梁), Sun Jianke(孙健科), Meng Xiangjun(孟祥军). *Titanium Industry Progress*(钛工业进展)[J], 2004, 21(5): 19
- [3] Elias C N. *Biological Materials Science*[J], 2008, 7(3): 46
- [4] Zhao Yutao(赵玉涛), Dai Qixun(戴起勋), Chen Gang(陈 刚). *Metal Matrix Composites*(金属基复合材料)[M]. Beijing: China Machine Press, 2007: 22
- [5] Farayibi P K, Folkes J A, Clare A T. *Materials and Manufacturing Processes*[J], 2013, 28(5): 514
- [6] Li L, Liu D, Chen Y et al. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(12): 3606
- [7] Syed W U H, Pinkerton A J, Liu Z et al. *Applied Surface Science* [J], 2007, 253(19): 7926
- [8] Syed W U H, Pinkerton A J, Liu Z et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2007, 201(16): 7083
- [9] Wang F, Mei J, Jiang H et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2007, 445: 461
- [10] Wang F, Mei J, Wu X. *Applied Surface Science*[J], 2006, 253(3): 1424
- [11] Wu Wanliang(武万良), Huang Wenrong(黄问荣), Yang De-zhuang(杨德庄). *New Technology & New Process*(新技术新工艺)[J], 2003, 9: 41
- [12] Liu Dejian(刘德健). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009

- [13] Yao Jianhua(姚建华). *Laser Surface Modification Technology and Application*(激光表面改性技术及其应用)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012: 171

Microstructure and Properties of Compound Layer Fabricated by Coincident Wire-powder Laser Cladding on Ti6Al4V Surface

Li Fuquan, Gao Zhenzeng, Li Liquan, Chen Yanbin

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The aim of this paper is to overcome the poor anti-wear properties such as high friction coefficient and low hardness of Ti6Al4V alloy. Cladding of metal matrix composites (MMC) layer was conducted on Ti-6Al-4V substrate by coincident wire-powder laser deposition. During the experiment, the powder was fed from a coaxial nozzle and the wire was fed from a lateral nozzle into the deposition melt pool. Microstructure of the compound layer was analyzed by SEM, EDS and XRD. Results show that the compound layer mainly comprises WC, W₂C, TiC, α -Ti and W phase. TiC, W₂C phase is formed with different morphologies in different locations of the MMC layer. W₂C, W and TiC layer can be found at the interface of WC/Ti matrix. The HV_{0.2} hardness of the compound layer is 5.70 GPa, which is about 2 times of that of the substrate. The friction coefficient of MMC layer is 0.3, while that of Ti substrate is 0.5. Compared to the substrate, the friction coefficient of MMC layer declines significantly.

Key words: laser cladding; coincident wire-powder laser deposition; WC particle; titanium alloy; microstructure

Corresponding author: Li Fuquan, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86415506, E-mail: lifuquan@hit.edu.cn