激光熔覆高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层的原位反应机制及其微结构

李正学，刘洪喜，张晓伟，李庆玲，蒋业华

(昆明理工大学，云南 昆明 650093)

摘 要: 通过激光熔覆技术在 BT3-1 钛合金表面制备了高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层。根据差热（DTA）和热重（TG）曲线，探讨了氩气和氮气保护下 Ti、Al、Nb 3 种元素混合粉末之间的激光原位合成反应机制。借助 X 射线衍射（XRD）和扫描电镜（SEM）分析了复合涂层的物相结构和微观形貌。结果表明：复合涂层主要由单质 Nb、金属间化合物 γ-TiAl、α_2-Ti_3Al 和 Ti_3Al_2 等物相组成，Nb 只有部分发生了原位反应。N_2 能够降低 Ti-Al 二元反应之间的反应温度，提高反应速率，对 Ti-Al 二元反应起催化作用。涂层中没有出现一般激光熔覆过程所具有的外延生长特性的柱状晶组织，而是细小的等轴晶。

关键词: 金属间化合物；激光熔覆；原位合成；复合涂层；微观组织

中图法分类号：TG156.99 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2018)05-1437-08

BT3-1 合金是 Ti-Al-Mo-Cr-Fe-Si 系（名义成分 Ti-6Al-2.5Mo-2Cr-0.5Fe-0.3Si）马氏体型 $\alpha+\beta$ 两相变形热强钛合金，可热处理强化，能在 400~450 ℃下长时间工作。该合金具有良好的高温力学和热加工性能，既可用作航空发动机的压气机盘件、叶片、增压涡轮、紧固件，又可制造飞机的隔框、接头等承力构件。由于其具有轻质、高强、耐热的特点而普遍应用于航空航天和军事装备领域[1-3]。但高温抗氧化性能不足却限制了 BT3-1 钛合金在高温复杂服役环境下的进一步广泛使用[4, 5]。

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而成为航天、航空、汽车发动机耐热件极具竞争力的理想轻质结构材料[6-9]。但室温延性低、热加工塑性变形成形性差和高温抗氧化性能不足等 3 大缺陷是阻碍该金属间化合物实用化的主要障碍。目前，通过合金化、显微组织控制、热等静压和热机械处理等方法已使得 Ti-Al 金属间化合物的室温延性和热加工塑性变形成形性得到了很大提高[10, 11]。而对于 Ti-Al 金属间化合物的高温抗氧化性能研究表明，通过加入 Si、Nb、Mo 等第 3 元合金元素能提高其抗氧化性，尤其是 Nb 加入后的效果更佳[12, 13]。因为高熔点组元 Nb 能在保持简单点阵结构的条件下，不仅提高合金熔点和有序化温度，还可降低合金的扩散激活能和层错能，从而使合金使用温度达到 900 ℃以上，显示出具有替代镍基高温合金的潜能[14, 15]。但不同 Nb 加入量对其高温抗氧化性的影响程度存在着较大的差异。通常把含 Nb 量在 5%以上的 Ti-Al 金属间化合物称为高铌 Ti-Al 金属间化合物[16]。Weijun Zhang 等[17]指出高铌 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能比普通 Ti-Al 金属间化合物要高一个数量级，8%~10%的 Nb 合金化能将 Ti-Al 合金的固相线提高 100 ℃左右，使其抗氧化性能接近镍基超合金。郑传林等[18]利用双层辉光等离子渗 Nb 的方法，在 Ti-Al 金属间化合物表面形成高 Nb 合金化层，发现在 950 ℃恒温氧化时，合金化层的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[19]测试了成分为 $TiAl_{100-x}Nb_x$（x=5, 14.2, 20, 40）的铸态高铌 Ti-Al 金属间化合物在 1000 ℃条件下的高温抗氧化性能，发现 Nb 含量较低时（x=5），Nb 合金化对 Ti-Al 金属间化合物氧化性能的改善不明显，而 Nb 含量高于 20%后，Nb_2Al 相的出现又会恶化高铌 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能。Dimiduk 和丁晓菲等[19, 20]发现 γ-TiAl+α_2-Ti_3Al 双相高铌 Ti-Al 金属间化合物抗氧化性更好。Huiren Jiang 等[21]关于 Nb 合金化对 Ti-Al 合金高温抗氧化性能影响的研究表明，Nb 含量在 10%~20%时，合金抗氧化性能最好，含量低于

收稿日期：2017-05-10

基金项目：国家自然科学基金（11674134，61368003）；云南省应用基础研究计划重点项目（2016FA020）；云南省中青年学术和技术带头人后备人才资助项目（2014HB007）

作者简介：李正学，男，1989 年生，硕士生，昆明理工大学材料科学与工程学院，云南 昆明 650093，E-mail：2480283086@qq.com

10%时，合金抗氧化性能较差，超过 20%后，由于氧化层中出现 $AlNbO_4$ 相，合金抗氧化性能也会降低。

激光熔覆是通过在基材表面添加熔覆材料，利用高能激光束使之与基材表面薄层一起熔凝，并快速凝固后形成稀释率极低，与基体呈冶金结合的表面涂层的一种表面改性强化技术。激光熔覆制备的涂层可显著改善基材表面耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化性能，以达到表面改性或修复的目的，既满足了在特定服役环境下对材料表面特殊性能的要求，又节约了大量贵金属元素[22-25]。相对其它表面改性技术具有综合成本低、柔性化程度高、选区熔覆等突出优点[26, 27]。如果能采用激光熔覆技术在钛合金表面制备抗氧化性能优良的高铌 Ti-Al 金属间化合物涂层，以阻止氧化性气氛与钛合金基材之间的直接接触，从而提高钛合金的高温抗氧性能，应该是一条有效的途径。而纵观目前国内外有关高铌 Ti-Al 金属间化合物高温抗氧化性能的研究，主要集中在粉末烧结件、锻件、熔模精铸件等领域，通过激光熔覆技术在钛合金表面制备 Ti-Al 金属间化合物涂层也有少量报道[28, 29]，但采用激光熔覆技术在钛合金表面制备高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层以提高钛合金高温抗氧化性能方面的研究却鲜见涉及。

鉴于此，本实验采用激光熔覆改性技术，通过高能激光束作用下 Ti、Al、Nb 3 种元素混合粉末之间的原位反应，在 BT3-1 钛合金表面制备高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层，研究 Ar 和 N_2 保护气氛下 Ti、Al、Nb 3 种元素混合粉末之间的激光原位合成反应机制，分析涂层的物相结构和微观形貌，探讨高铌 Ti-Al 金属间化合物复合涂层高温抗氧化性能得以改善的本质原因，以期为延长 BT3-1 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。

1 实　验

基材选用轧制的 BT3-1 钛合金板（80 mm×15 mm×4 mm），成分如表 1 所示。基材表面经不同粒度的金相砂纸打磨后用丙酮和乙醇反复擦洗，以去除表面残存的氧化物、杂质和油污等。试样清洗后于 80 ℃干燥箱中干燥 1 h。

根据文献[19]和 Ti-Al-Nb 三元相图[30]，为了在涂层中得到抗氧化性能最好的 α_2-Ti_3Al+γ-TiAl 双相组织，本实验按照质量比 Ti:Al:Nb=43:43:14 的比例把 Ti、Al、Nb 3 种粉末混合，而后放入球磨机中球磨 2 h、转速 50 r·min^{-1}、球料比 $m_{球}$:$m_{粉}$=18:1。混合粉末充分球磨后，用有机粘结剂将其预置在已清洗和干燥好的 BT3-1 板材表面（预置层尺寸 80 mm×5 mm×1 mm），并放入干燥箱中 80 ℃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_2 激光器及其配套的五轴四联动西门子数控机床上完成。Ar 保护（纯度 99.99%），气流量 25 L·min^{-1}。具体工艺如表 2 所示。

使用 NETCH STA 449F3 型综合热分析仪在 Ar 和 N_2 保护气氛下，对 Ti、Al、Nb 混合粉末球磨后进行差热（DTA）和热重（TG）分析，测试温度 10~1500 ℃，升温速率 2.5 ℃·min^{-1}。通过线切割将复合涂层试样沿垂直于激光扫描方向切取（15 mm×10 mm×4 mm）后制成金相试样，试样表面均经砂纸研磨抛光和丙酮清洗 15 min 后用自制腐蚀液（体积比 HF:HNO_3:H_2O=1:1:18）腐蚀 10~15 s，并由 XL30 ESEM-TMP 型扫描电子显微镜（SEM）观察熔覆层的组织形貌，然后运用 XL30 ESEM-TMP 型扫描电镜（SEM）及其所附的 Phoenix+OIM 能谱仪（EDS）测试熔覆层不同区域的元素分布。借助 D/max-3BXJ 型 X 射线衍射仪（Cu 阴极靶 Kα 线波长 0.154 06 nm）分析复合涂层试样的物相组成，管压 40 kV，管流 30 mA，连续扫描模式，扫描速率 10°·min^{-1}，衍射角范围 20°~90°。

2 结果与讨论

2.1 混合粉末原位反应机理分析

为了深入了解 Ti、Al、Nb 3 种元素混合粉末之间的原位反应机理，对混合粉末进行了差热（DTA）和热重（TG）分析。相应曲线如图 1 所示。图中绿色和

表 1　BT3-1 钛合金基材化学成分

Table 1　Chemical composition of BT3-1 titanium alloy (ω/%)

Al	Mo	Cr	Si	Fe	C	O	N	H	Ti
5.5~7.0	2.0~3.0	0.8~2.0	0.15~0.40	0.2~0.7	≤0.10	≤0.15	≤0.05	≤0.015	Balance

表 2　激光熔覆工艺参数

Table 2　Processing parameters of laser cladding

Sample No.	Laser power/ kW	Scanning speed/ mm·min^{-1}	Laser beam diameter/ mm	Length of coating/mm	Defocusing amount/mm
A1	4.2	450	5	80	45
A2	3.8	350	5	80	45

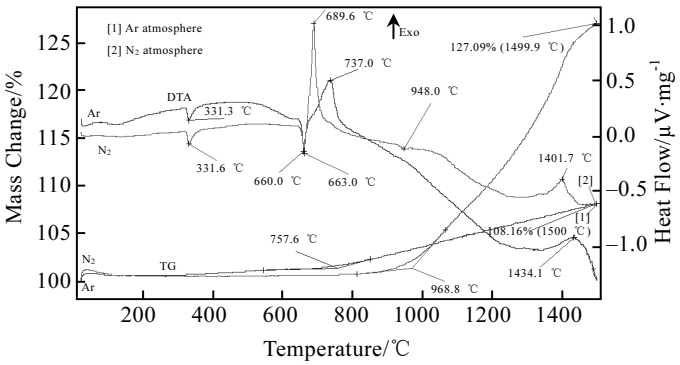


图 1　Ti、Al、Nb 混合粉末的差热（DTA）和热重（TG）分析曲线

Fig.1　DTA and TG curves of Ti, Al, Nb mixed powders

红色分别对应 Ar 和 N_2 保护气氛下的 DTA 和 TG 曲线。

从 DTA 曲线可以看出，在 331 和 660 ℃附近有明显的吸热峰，这两个峰对应温度分别为混合粉末中杂质的固态相变点和纯 Al 的熔点（660 ℃）。通过查阅《无机物热力学手册》[31]中 Ti、Al、Nb 单质及其氮化物、氧化物、卤化物的固态相变点、熔点和沸点等相关数据，均未发现固态相变点为 331 ℃的物质，但可确定纯 Al 的熔点为 660 ℃。可见，在 331 ℃附近出现的吸热峰是由混合元素粉末中的杂质发生固态相变吸热引起的，660 ℃附近出现的吸热峰是由 Al 粉熔化吸热引起的。另外，N_2 和 Ar 保护条件下，DTA 曲线上出现吸热峰的温度及吸热峰的形状接近，表明不同保护气氛对杂质、纯 Al 的相变过程几乎没有影响。

Al 熔化后，在 700 ℃左右有 2 个放热峰，N_2 保护下放热峰出现在较低温度（689.6 ℃），且该放热峰较为尖锐，Ar 保护下则较高（737.0 ℃），且放热峰较为平缓。这表明 N_2 保护下激光熔覆原位反应的速率更快。Al 熔化后呈液态铺展，包裹熔点较高的 Ti、Nb 颗粒，致使 Ti-Al、Nb-Al、N-Al 之间的接触面积迅速增大，原位反应更加剧烈。相对 Ar 保护条件，N-Al 之间的化合反应会释放出更多能量，这也是在 660 ℃后出现放热峰且 N_2 保护条件下放热峰峰值高于 Ar 保护条件下放热峰峰值的原因。

纯 Ti 在 882.5 ℃发生相变，由 α-Ti（hcp）转化为 β-Ti（fcc），但 DTA 曲线上并未在 Ti 的相变点 882.5 ℃附近出现吸热峰，表明 Al 熔化后与 Ti 发生的原位反应进行得较为彻底，混合粉末中无残余单质 Ti 存在。当温度升高到 1400 ℃后，再次出现放热峰。与 700 ℃附近的吸（放）热峰相似，N_2 保护下的放热峰出现在较低温度（1401.7 ℃），且峰较为尖锐，Ar 保护下放热峰出现在较高温度（1434.1 ℃）且放热峰相对平缓。这同样说明，N_2 保护下的原位反应速率较 Ar 保护下更快。

在 700 和 1400 ℃附近，DTA 曲线上 N_2 保护下放热峰的温度相对于 Ar 保护下的降低都在 30 ℃以上，且放热峰更为尖锐。这说明，N_2 作为保护气氛，一方面降低了原位反应温度，另一方面也提高了激光原位反应速率。TG 曲线上，在接近 700 和 1400 ℃时，放热峰出现的温度点在 689.6，737.0，1401.7，1434.1℃，TG 曲线上剩余质量都没出现突变现象，表明 N_2 和 Ar 均未与 Ti、Al、Nb 发生反应或在上述温度下形成的化合物是一种介稳相。

综合考虑 DTA 和 TG 曲线，可以看出，N_2 保护下 Al 和 Ti 的反应温度降低，反应速率升高，但 N_2 未与 Al 和 Ti 反应或在上述温度下形成的 N 化物是一种介稳相，N_2 在 Ti-Al-Nb 混合粉末的激光原位反应过程中起到了催化作用。较低的反应温度和较快的反应速率能够有效提高混合粉末元素间的原位反应程度。因此，N_2 保护条件下的激光熔覆原位合成制备涂层效果应优于 Ar 保护条件下的效果。这与张晓伟等[32]研究发现的结果基本一致，即 Ar 气氛下激光原位合成的复合涂层中含有较多未反应的 Ti，涂层组织均匀性较差，而 N_2 气氛下原位反应较为充分，涂层组织均匀致密。

从 TG 曲线中还可看出，Ar 保护条件下剩余质量发生变化的起始温度为 757.6 ℃，N_2 保护条件下剩余质量发生变化的起始温度为 968.8 ℃。当温度高于起始温度后，N_2 保护条件 TG 曲线平均斜率为 Ar 保护条件的 4.64 倍，即温度高于起始温度后，N_2 保护条件下混合粉末与保护气体之间平均反应速率为 Ar 保护条件下的 4.64 倍。

TG 曲线还显示，在从 25 ℃加热到 1500 ℃的过程中，Ar 保护条件下，剩余质量为原始粉末质量的 1.0816 倍；N_2 保护下，剩余质量为原始粉末质量的 1.2709 倍。惰性 Ar 不会与金属粉末发生反应，但粉末质量仍在增加，这是由 Ar 气氛中所含杂质与金属粉末发生反应而增重所致。N_2 保护下，剩余质量相对粉末质量变化较大，这一方面是由于 N_2 气氛中所含杂质与混合粉末发生了反应，更主要的是 N_2 在高温下与金属粉末发生反应而形成 N 化物。Al 与 N_2 的反应从 500 ℃开始，高于 700 ℃时反应明显加快[33]。单质 Ti 在常温下化学性质稳定，但高温下与 N_2 反应形成 TiN。Ti、Al 共存时，会与 N_2 反应形成 Ti_2AlN[32-35]。氮化物较氧化物的吉布斯自由能高，因而在氧化过程中，氮化物会自发转变为氧化物而恶化涂层氧化性

能[31]。这也是虽然 N_2 保护下的涂层宏观形貌优于 Ar 保护下涂层宏观形貌，但为了制备抗氧化涂层而不采用 N_2 保护的原因。

2.2 混合粉末和复合涂层的物相组成

图 2 为 Ti、Al、Nb 3 种混合粉末球磨后的 SEM 照片。左图为二次电子（SE）像，右图为背散射电子（BSE）像。从 SE 图像中可看出，粉末球磨后主要呈现出 3 种形貌，即细长杆状、球状和不规则块状。结合 BSE 像可知，细长杆状物是 Al 颗粒，体积较大的球状物是 Ti 颗粒，尺寸较大的不规则块状物为 Nb 颗粒。混合粉末中还分布着尺寸较小的不规则块状物，这也是 Nb 颗粒。在 Ti、Al、Nb 3 种粉末中，Al 强度最低，塑性最好，球磨后转变为细长杆状物；Ti 介于二者之间，并未在球磨过程中碎裂，仍保持球状形貌，但颗粒表面在冲击研磨作用下变得凹凸不平；Nb 塑性最差，在磨球冲击研磨作用下碎裂形成尺寸差别较大的不规则块状物。

为确定混合粉末球磨前后的物相变化，对球磨后的粉末进行了 XRD 分析。图 3 为 Ti、Al、Nb 混合粉末球磨后的 XRD 图谱。从 XRD 图谱中标定的结果可看出，混合粉末球磨后并未出现新物相，表明 Ti-Al-Nb 混合粉末在球磨过程中并未发生机械合金化反应。

图 4 是复合涂层的 XRD 图谱。从图谱标定结果可看出，涂层由 Nb 单质、γ-TiAl、α_2-Ti_3Al 和 Ti_3Al_2 4 种物相组成。残余单质 Nb 的存在表明 Ti-Al-Nb 混合粉末的原位反应并不彻底，Nb 元素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。

2.3 复合涂层的微观结构

图 5 为激光熔覆复合涂层的金相组织照片。从图中可以看出，涂层内并未出现一般激光熔覆过程的外延生长柱状晶组织，涂层中除了尺寸较大的 Nb 颗粒之外，均为细小等轴晶。

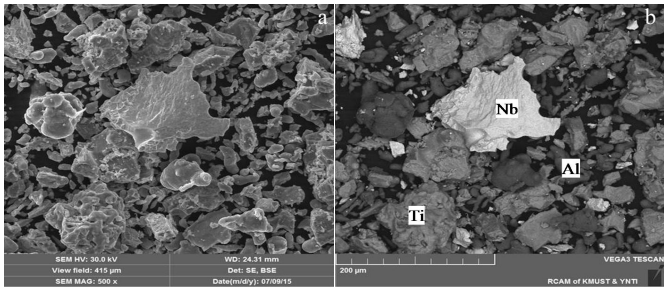


图 2 球磨后 Ti-Al-Nb 混合粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of Ti-Al-Nb mixture powders after ball milling: (a) SEI and (b) BSEI

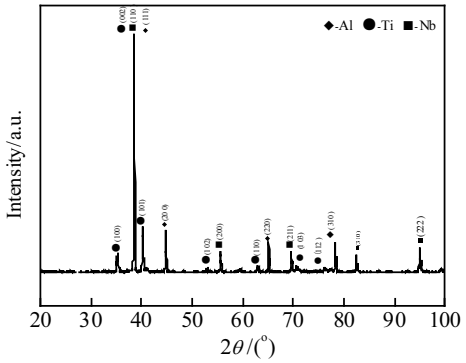


图 3 Ti-Al-Nb 混合粉末球磨后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of Ti-Al-Nb mixture powders after milling

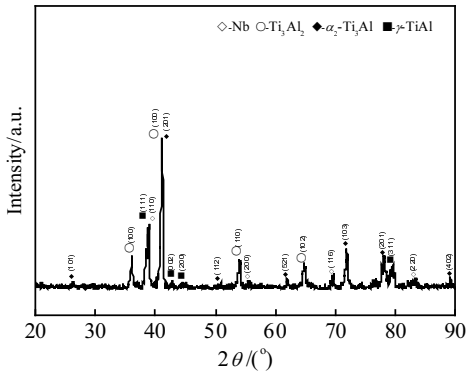


图 4 激光熔覆复合涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of laser cladding composite coating

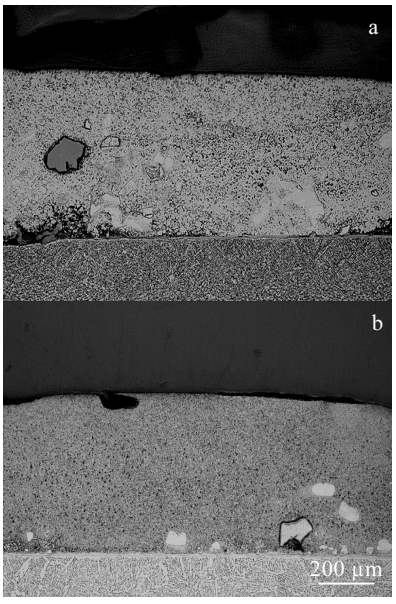


图 5 激光熔覆 Ti-Al-Nb 涂层的金相照片

Fig.5 Metallograph of laser cladding Ti-Al-Nb coating: (a) sample A1 and (b) sample A2

Hunt 等人[36]利用近似枝晶生长理论，于 1984 年提出了第 1 个 CET（柱状晶向等轴晶转变）模型来描述柱状晶和等轴晶的生长行为，即：

$$\text{全等轴晶判据：}G<0.6N_0^{1/3}\Delta T_{\mathrm{C}}\left(1-\frac{\Delta T_{\mathrm{n}}^3}{\Delta T_{\mathrm{c}}^3}\right) \quad (1)$$

$$\text{全柱状晶判据：}G>2.9N_0^{1/3}\Delta T_{\mathrm{C}}\left(1-\frac{\Delta T_{\mathrm{n}}^3}{\Delta T_{\mathrm{c}}^3}\right) \quad (2)$$

介于二者之间时，凝固组织中既有柱状晶又有等轴晶。Kurz 等人[37]把非平衡因素考虑到上述判据，在凝固速度 V 和温度梯度 G 较大情况下，简化了 Hunt 模型。研究表明，在 V 和 G 较大时，形核率对 CET 过程影响最大，而形核过冷度则可以忽略不计，从而得到简化的全柱状晶判据，即：

$$\frac{G^n}{V}>a\left(8.6\Delta T_0\frac{N_0^{1/3}}{n+1}\right)^n \quad (3)$$

式中，G 为界面温度梯度，V 为凝固速度，N 为形核密度，a、n 为与合金有关的常数，ΔT_{c} 为枝晶端部熔体过冷度，ΔT_{n} 为形核过冷度，ΔT_0 为平衡液固区间温度，N_0 为单位体积内的异质形核位数。

激光熔覆热输入较小，基材对热量的吸收和传导容易在熔池中得到平行于基材表面的温度梯度且具有凝固速度快、温度梯度大的特征，满足 Kurz 等提出的对 Hunt 模型的简化条件及全柱状晶判据而在涂层中得到定向的柱状晶组织，只有在涂层顶端由于散热条件的改变而出现枝晶或等轴晶转变。

张凤英等人[38]研究了激光多层沉积 Ti6Al4V 预合金粉末和混合元素粉末的凝固组织。采用预合金粉末时，不同激光功率下获得的凝固组织均为外延生长的柱状晶；采用混合元素粉末时，随着激光功率的增加，凝固组织由等轴晶转变为柱状晶。表明 Ti、Al、V 元素粉末反应时的焓变能改变热流方向而对凝固组织产生影响。

本研究中，由于粉末发生冶金反应释放热量的影响而在涂层中得到全等轴晶。把冶金反应释放的热量作为整体热源考虑，附加热源导致熔池整体温度升高及温度梯度降低，更易满足 Hunt 模型中全等轴晶判据或 Kurz 模型中简化全等轴晶判据而得到全等轴晶。把冶金反应释放的热量作为局部点热源考虑，附加热源会改变固-液界面前沿热流方向，热流扰动阻断了柱状晶外延生长而得到等轴晶。

此外，A1 和 A2 试样涂层底部残留尺寸较大的块状物，结合 XRD 及能谱结果可判断该块状物为单质 Nb。Nb 的熔点和密度远高于 Ti、Al，在激光原位反应过程中因反应不完全而沉积在界面位置。另外，A1 试样在涂层与基体界面结合位置存在明显的孔洞和裂纹，界面处未形成白亮带，表明 A1 试样界面并没形成良好冶金结合。A2 试样在涂层与基体界面结合处形成了厚约 10 μm 的白亮带，该白亮带厚度与涂层厚度相比较小，表明 A2 试样界面形成了良好的冶金结合且基材对涂层的稀释率较低。

用激光光束辐射能量密度来综合考虑粉末对激光能量吸收效率、激光功率、光斑直径和扫描速率对涂层与基材界面结合的影响，经推导可得[32]：

$$\rho_{\mathrm{E}}=\frac{kP}{DV_{\mathrm{S}}} \quad (4)$$

式中，ρ_{E} 为激光光束辐射能量密度，k 为粉末对激光能量吸收系数，P 为激光功率、D 为光斑直径，V_{s} 为激光扫描速率。

从式（4）可看出，ρ_{E} 与 P 和 k 成正比，与 D 和 V_{s} 成反比。

在激光原位反应制备涂层工艺中，进一步考虑激光光束辐射能量密度和混合元素粉末原位合成反应焓变对涂层显微组织的影响，经推导可得[36, 37]：

$$t_{\max}=\frac{(1-\alpha)(\rho_{\mathrm{E}}+\Delta H_{\mathrm{mix}})}{mC_{\mathrm{mix}}}+t_0 \quad (5)$$

式中，$t_{\max}$ 为熔池峰值温度，α 为能量吸收率（α 是与热量传导有关的常数，热传导系数 λ 越小，则 α 越小），ΔH_{mix} 为 Ti-Al-Nb 混合元素粉末原位反应焓变（混合粉末成分不变条件下，反应焓变相同），C_{mix} 为 Ti-Al-Nb 混合元素粉末的比热容，m 为单位面积粉末质量，t_0 为室温。

由式（5）可看出，反应焓变 ΔH_{mix}、激光光束辐射能量密度 ρ_{E}、能量吸收率 α 共同影响激光熔池的峰值温度 $t_{\max}$。熔池峰值温度直接影响合金液表面张力、流动性、粘度和基材的润湿性，进而影响涂层与基材之间的界面结合质量。总之，合金液流动性和基材的润湿性越好，表面张力、粘度越小，则合金液在基材上的铺展越充分，基材作为非均质形核质点的效果就越突出，涂层与基材之间界面结合也就越好。结合表 2 及式（4）、（5）可看出，试样 A2 的激光光束辐射能量密度及熔池峰值温度高于试样 A1，因此其界面结合质量优于 A1 试样而得到冶金结合界面。

但在优化激光工艺参数条件下仍无法消除涂层中残存单质 Nb。这是由于激光熔覆加热和冷却速度快、热输入小的特点使得熔覆过程中熔池温度还不能达到 Nb 单质熔点或无法在单质 Nb 的熔点温度停留足够长时间使 Nb 熔化而充分发挥高 Nb 合金化改善 Ti-Al 金属间化合物抗氧化性能的作用。而若进一步提高激光能量密

度，势必又会增大基材的稀释率，降低涂层对基材的强化效果。为了保证基材对涂层的低稀释率并充分发挥高铌合金化 Ti-Al 金属间化合物抗氧化性能的提升效果，还需采取进一步处理措施以消除涂层中残存的单质 Nb。

图 6 是涂层中元素的分布情况。图 6a 是涂层的放大形貌，图 6b、6c、6d 分别对应 Ti、Al、Nb 3 种元素在涂层中的分布状态。从图中可以看出，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，出现明显偏聚现象，而 Ti、Al 元素出现贫化现象。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 元素浓度显著降低，出现贫化现象。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 混合粉末的原位反应不充分，熔点高、密度大的 Nb 沉积在熔覆涂层底部所致。Nb 合金化能够显著提高 Ti-Al 金属间化合物的抗氧化性能，而 Nb 的偏聚则使 Nb 元素对 Ti-Al 金属间化合物抗氧化性能的优化作用减弱，这需采用合适的后处理工艺对熔覆涂层进行优化以消除宏观偏析，才能保证 Ti、Al、Nb 元素在整个涂层中均匀分布，从而提高涂层的高温抗氧化性能。

图 7 是复合涂层的 SEM 形貌。其中，图 7a 和图 7b 为背散射（BSE）模式下涂层横纵截面的显微组织。从图中可看出，横纵截面位置的涂层组织类似。在涂层顶部是均匀细小的等轴晶，在涂层底部靠近界面位置，沉积了大量形状不规则的白色颗粒状物质，即残存的单质 Nb 颗粒。Nb 颗粒主要集中在涂层底部，在 Nb 颗粒以外位置，Ti-Al 金属间化合物为典型的等轴晶组织。图 7c 和图 7d 是涂层中 2 种典型的微观形貌。图 7c 为涂层中残存的 Nb 颗粒，可看出，这里残存的 Nb 颗粒与球磨后的 Nb 颗粒形貌相似，颗粒边缘仍较为尖锐，表明激光熔池的温度并未达到 Nb 的熔点而使其轮廓在表面张力作用下向球形过渡。另外，Nb 颗粒边缘与 Ti-Al 基体之间有宽约 4 μm 的过渡层，表明尽管 3 元素混合粉末原位反应不完全，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，只要通过长时间均匀化热处理就完全可消除涂层中残存的 Nb 颗粒。图 7d 为颗粒以外区域局部放大图，从图中可看出，Ti、Al 粉末之间原位反应进行得较充分，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孔洞，涂层致密度较低。

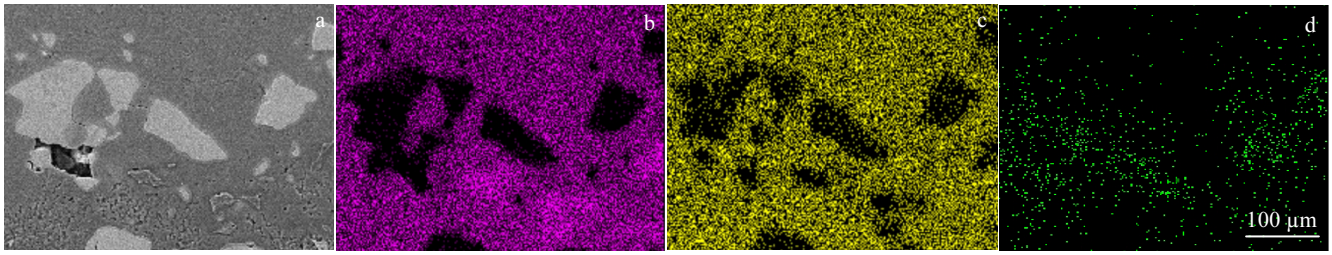


图 6　激光熔覆 Ti-Al-Nb 复合涂层中的元素分布

Fig.6　SEM morphology (a) element distribution of Ti (b), Al (c), Nb (d) in laser cladding composite coating

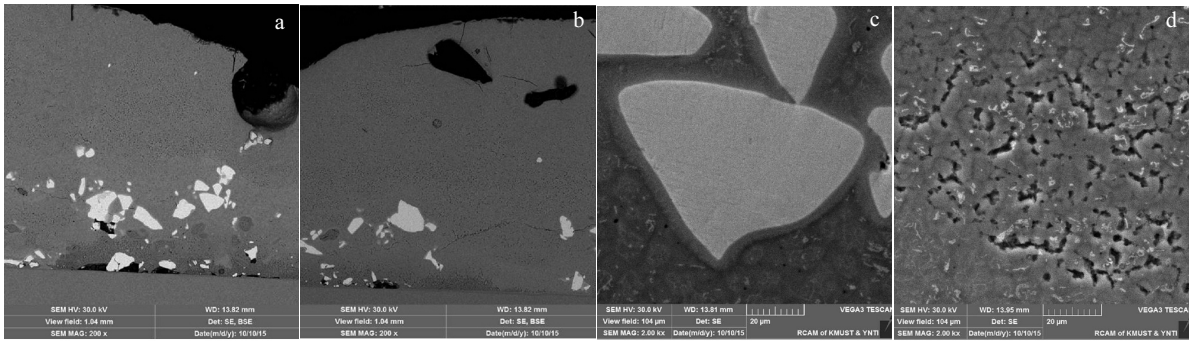


图 7　激光熔覆 Ti-Al-Nb 复合涂层的 SEM 照片

Fig.7　SEM images of laser cladding Ti-Al-Nb composite coating: (a) cross section BSE morphology, (b) longitudinal cross section BSE morphology, (c) SEM morphology of residual Nb particles in coating, and (d) amplified SEM morphology in local area beyond Nb particles

3 结 论

1）采用激光熔覆技术在 BT3-1 钛合金表面制备了 Ti-Al-Nb 金属间化合物复合涂层。涂层主要由单质 Nb 和金属间化合物 γ-TiAl、α_2-Ti_3Al、Ti_3Al_2 等物相组成，Nb 只有部分发生了原位反应。复合涂层中没有出现一般激光熔覆所具有的外延生长特性的柱状晶，而是形成了细小的等轴晶组织。

2）激光熔覆原位合成的涂层制备过程中，N_2 保护比 Ar 保护更能够降低 Ti-Al 二元反应之间的反应温度，提高反应速率，对 Ti-Al 二元反应起催化作用。但 N_2 和 Ar 2 种保护气氛对杂质、Al 的相变过程几乎无影响。

3）Ti、Al 粉末之间原位反应进行得较充分，形成了细小均匀的等轴晶组织。熔点高、密度大的 Nb 单质沉积在涂层底部而出现偏聚，使 Ti、Al 元素贫化。在残存 Nb 单质以外区域，Ti、Al 元素在熔覆涂层中的分布较为均匀，Nb 的浓度显著降低。

参考文献　References

[1] Weng Fei, Chen Chuanzhong, Yu Huijun. *Materials & Design* [J], 2014, 58(6): 412

[2] Liu Kun, Li Yajiang, Wang Juan *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 647(10): 41

[3] Ma Chao (马 超), Sun Zhichao (孙志超). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(7): 1661

[4] Zhang Jianbin (张建斌), Yu Dongmei (余冬梅). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(1): 247

[5] Vrancken B, Thijs L, Kruth J P *et al*. *Acta Materialia*[J], 2014, 68(4): 150

[6] Feng Guangjie, Li Zhuoran, Feng Shicheng *et al*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2015, 25(5): 1468

[7] Yang Z Y, Zheng X H, Cai W. *Scripta Materialia*[J], 2015, 99(4): 97

[8] Castillo-Rodríguez M, Nó M L, Jiménez J A *et al*. *Acta Materialia*[J], 2016, 103(1): 46

[9] Farooq M U, Khalid F A, Zaigham H *et al*. *Materials Letters* [J], 2014, 121(4): 58

[10] Sidnov K P, Belov D S, Ponomareva A V *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 688(12): 534

[11] Basiri Tochaee E, Madaah Hosseini H R, Seyed Reihani S M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 681(10): 12

[12] Shi Z W, Wei H, Zhang H Y *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 651(1): 869

[13] Zhang S Z, Cui H, Li M M *et al*. *Materials & Design*[J], 2016, 110(11): 80

[14] Kenel C, Leinenbach C. *Intermetallics*[J], 2016, 69(2): 82

[15] Shi Z W, Wei H, Zhang H Y *et al*. *Materials & Design*[J], 2015, 87(12): 1003

[16] Lu H, Li C X, Yin F X *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 541(4): 28

[17] Zhang Weijun, Chen Guoliang, Sun Zuqing. *Scripta Materialia* [J], 1993, 28(5): 563

[18] Zheng Chuanlin(郑传林), Xu Zhong(徐 重). *Materials Review* (材料导报)[J], 2002, 16(11): 14

[19] Ding Xiaofei (丁晓菲). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2004: 15

[20] Dimiduk D M. *Materials Science and Engineering A*[J], 1999, 263(1): 281

[21] Jiang Huiren, Hirohasi M, Lu Yun *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2002, 46(5): 639

[22] Liu Hongxi, Xu Qian, Wang Chuanqi *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 621(2): 357

[23] Song R, Li J, Shao J Z *et al*. *Applied Surface Science*[J], 2015, 355(11): 298

[24] Qin Lanyun (钦兰云), Yang Guang (杨 光). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(5): 1277

[25] Li G J, Li J, Luo X. *Optics & Laser Technology*[J], 2015, 65(1): 66

[26] Zhang Hui, Zou Yong, Zou Zengda *et al*. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 614(11): 107

[27] Liu Shasha, Wang Yuhang, Zhang Weiping. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(5): 1041

[28] Xiang Zhanfeng, Liu XiuBo, Ren Jia *et al*. *Applied Surface Science*[J], 2014, 313(9): 243

[29] Tian X J, Zhang S Q, Wang H M. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2014, 608(9): 95

[30] Ma Ding. *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2007: 8

[31] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *Inorganic Thermodynamic Data Manual*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeast University Press, 1993: 25

[32] Zhang Xiaowei(张晓伟), Liu Hongxi(刘洪喜), Jiang Yehua (蒋业华) *et al*. *Journal of Chinese Laser*(中国激光)[J], 2012, 39(11): 1

[33] Ma Xiangyuan (马祥元), Peng Jinhui (彭金辉). *Materials Review* (材料导报)[J], 2005, 11(19): 315

[34] Guo B G, Zhou J S, Zhang S T *et al*. *Materials Science and*

Engineering A [J], 2008, 480(40): 4

[35] Hei Lifu(黑立富), Xu Junbo(徐俊波). *Materials Engineering* (材料工程)[J], 2012, 7: 92

[36] Hunt J D. *Materials Science and Engineering A*[J], 1984, 65(1): 75

[37] Kurz W, Bezencon C, Gäuman M. *Advanced Materials*[J], 2001, 3(1): 185

[38] Zhang Fengying(张凤英), Tan Hua(谭 华), Chen Jing(陈 静) *et al*. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2012, 48(2): 159

Microstructure and in situ Reaction Mechanism of High Niobium Ti-Al Intermetallic Compound Composite Coating by Laser Cladding

Li Zhengxue, Liu Hongxi, Zhang Xiaowei, Li Qingling, Jiang Yehua

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: High niobium (Nb) Ti-Al intermetallic compound composite coating was fabricated on BT3-1 titanium alloy surface by laser cladding. The laser in situ synthesis reaction mechanism of Ti, Al, Nb mixed powder under the argon and nitrogen protection was discussed according to differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) curves. The phase composition and microstructure of the composite coating were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The results show that the composite coating is mainly composed of Nb, γ-TiAl intermetallic compounds, α_2-Ti_3Al and Ti_3Al_2, and only part of Nb participates in the in situ reaction. N_2 can decrease the reaction temperature and increase the reaction rate between Ti and Al, and can also catalyze the reaction between Ti and Al. The laser cladding composite coating possesses a fine equiaxed grain structure rather than columnar crystal of epitaxial growth characteristics which occurs in common laser cladding processes.

Key words: intermetallic compound; laser cladding; in-situ synthesis; composite coating; microstructure

---

Corresponding author: Liu Hongxi, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: piiiliuhx@sina.com