

Nb₄Si 含量对激光熔覆 Ti-Fe 合金涂层组织和性能的影响

王锐, 王存山

5 (大连理工大学三束材料改性教育部重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要: 采用激光熔覆技术, 在 TA15 钛合金表面制备了具有不同 Nb₄Si 添加量的 Ti-Fe 合金涂层。采用 X 射线衍射仪、扫描电镜、显微硬度计、纳米压痕仪和摩擦磨损试验机, 系统研究了 Nb₄Si 含量对合金涂层组织和性能的影响规律。研究表明, 不同 Nb₄Si 含量的 Ti-Fe 合金涂层皆主要是由 β -(TiNb) 树枝初晶和 β -(TiNb)+TiFe 共晶组织所构成。但有所不同的是, 随着 Nb₄Si 添加量的增加, 涂层中共晶组织的数量呈现出先增后减的变化趋势, 即在 Nb₄Si 添加量为 2.0 at.% 时, 共晶组织的数量为最多, 且在 Nb₄Si 的添加量超过 0.5 at.% 时, 涂层中开始有少量的 β -Nb₅Si₃ 相形成。由于受共晶组织增强作用的影响, 在 Nb₄Si 添加量为 2.0 at.% 时, 合金涂层的硬度、减磨性和耐磨性能为最高, 而弹性模量为最低。

关键词: 激光熔覆; Ti-Fe 合金; 组织; 性能

15 **中图分类号:** TG178

Influence of Nb₄Si content on microstructure and properties of Ti-Fe alloy coating prepared by laser cladding

Wang Rui, Wang Cunshan

20 (State key lab for materials modification by laser, ion, and electron beams, dalian University of Technology, Ministry of Education, LiaoNing DaLian 116023)

Abstract: Ti-Fe alloy coatings with different Nb₄Si additions were prepared by laser cladding on TA15 alloy. The influence of Nb₄Si content on microstructures and properties of the coatings were investigated by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, electron probe microanalyzer, Vickers hardness tester, nano-indenter, and friction wear testing machine. The results show that the coatings with different Nb₄Si additions mainly consist of β -(TiNb) dendrite and β -(TiNb)+TiFe eutectic. However, what has changed is that with increasing the Nb₄Si addition, the content of the eutectic presents the trend of first increasing then decreasing, namely, the highest value is obtained at 0.2at.% Nb₄Si addition. Another change in the microstructure is that a small amount of β -Nb₅Si₃ phase is formed as the Nb₄Si addition is beyond 0.5 at.%. When the Nb₄Si addition is 0.2 at.%, the hardness, friction and wear properties of the coatings reach the highest, respectively, while the elastic module is the lowest, as result of high eutectic content.

Keywords: Laser cladding; Ti-Fe alloy; Microstructure; Properties

35 0 引言

钛合金具有密度低、比强度高、耐蚀性和高温性能好等优异性能, 在航空航天、国防军事、船舶、汽车、石化和生物医学等领域有着重要的应用价值和广阔的应用前景^[1-3]。然而, 钛合金低的耐磨性和差的强韧性匹配, 在一定程度上制约了其应用。实验表明, 激光熔覆技术由于具有对基体热影响小、工艺灵捷, 且可实现涂层与基体间良好的冶金结合等优点, 是提高钛合金表面性能的一种有效方法^[4,5]。

熔覆材料的选择与设计是实现钛合金表面改性的重要前提。最近研究表明, Ti-Fe 二元共晶合金体系在无贵金属添加和冷却速度为 10K/s 条件下, 即可获得由有序 TiFe 金属间化合物和过饱和 β -Ti 固溶体构成的非平衡组织, 其不仅具有优良的力学性能(压缩强度和塑性

作者简介: 王锐, (1985-), 男, 主要从事于激光表面改性方面研究。

通信联系人: 王存山, (1963-), 男, 副教授, 主要从事激光表面改性方面研究。E-mail: laser@dlut.edu.cn

应变量可分别达到 2200MPa 和 6.7%)，而且具有良好的流动性能和物化相容性^[6,7]，是钛合金表面改性的理想材料。先期，我们在进行多元钛合金研究中发现，当在合金中添加原子比为 4:1 的 Nb 和 Si 元素时，因其具有细晶强化和硬质增强作用，可以有效提高钛合金的力学性能。为此，本文采用激光熔覆技术，在具有重要工程应用价值的 TA15 钛合金表面制备了具有不同 Nb₄Si 含量的 Ti-Fe 合金涂层，系统研究了 Nb₄Si 含量对 Ti-Fe 合金涂层组织与性能的影响规律。

1 实验材料与方法

选取尺寸为 30mm×20mm×10mm 的 TA15 钛合金为基体材料，其原始组织是由等轴状 α -Ti 与分布其晶界处的 β -Ti 所组成。选取质量纯度大于 99.9%、粒度为 200 目的 Ti、Fe、Nb 和 Si 粉为熔覆材料。首先按照表 1 所示原子比计算粉末单重，然后将粉末按比例称重并采用球磨机进行长时间均匀混合。

表 1 熔覆材料的化学成分 (at. %)

Tab.1 Chemical composition of the laser cald powder (at. %)

Sample number	Ti	Fe	Nb	Si
1	70.5	29.5	-	-
2	70.15	27.35	2	0.5
3	69.79	25.21	4	1
4	69.09	20.19	8	2
5	68.39	16.61	12	3
6	67.68	12.32	16	4

将厚度约为 1.0mm 的合金粉末预置于 Ti 合金表面。在氩气保护下，采用 5kW 横流 CO₂ 激光器进行单道激光熔覆。优化的工艺参数为：激光功率 3.3kW，光斑直径 4mm，扫描速度 6.0mm/s。

采用 XRD6000 型 X 射线衍射仪、JSM-5600LV 型扫描电镜和 EPMA-1600 型电子探针对合金涂层的物相、微观组织形貌和成分进行分析；利用 DMH-2LS 型显微硬度计测试涂层的显微硬度，使用载荷 25gf，加载时间 15s，沿激光熔覆层横截面由表及里每隔 0.10mm 测试，每点测试三次，取其算术平均值；采用 MTS-Nano Indenter XP 纳米压痕仪测试合金的弹性模量，测试时采用波式压针，压入深度为 1000nm；摩擦磨损实验是在 CETR UMT-2 磨损试验机上进行的，采用球盘往复磨损方式。上试样为直径 5mm 的刚玉球，下试样为激光熔覆样品。上试样所加法向载荷为 5N，磨损时间为 30min。

2 实验结果与分析

2.1 显微组织

图 1 所示为 Ti_{70.5}Fe_{29.5} 共晶合金涂层的 X 射线衍射图谱。可见，合金涂层是由体心立方结构的 β -Ti 固溶体和简单立方结构的 TiFe 金属间化合物所构成。

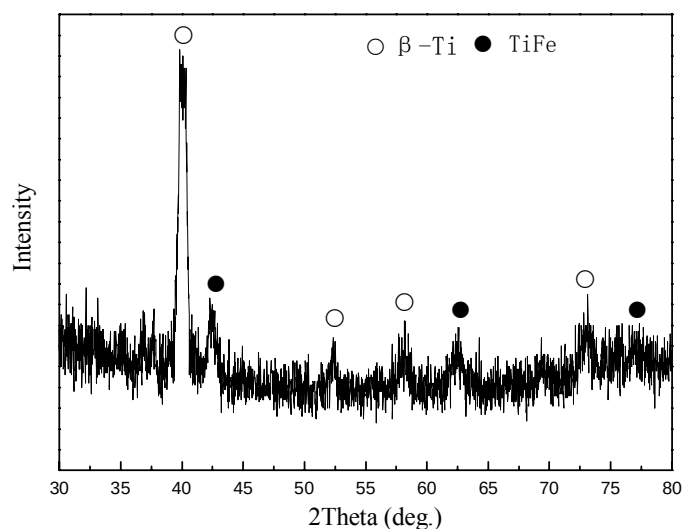


图 1 激光熔覆 $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$ 合金涂层 X 射线衍射图谱
Fig. 1 X-ray diffraction pattern of the $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$ alloy coating.

图 2 所示为 $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$ 共晶合金涂层横截面的微观组织形貌。由于受激光熔覆过程中来自基体稀释的影响,具有名义共晶成分的熔覆区呈现出明显的亚共晶组织形貌特征,即其组织是由树枝初晶 $\beta\text{-Ti}$ 和晶间深色的($\beta\text{-Ti}+\text{TiFe}$)共晶组织所构成(图 2a)。采用深浸的方法,在放大视场下做进一步观察发现,共晶组织具有典型的胞状集群结构(图 2b)。基于 Ti-Fe 二元合金相图,并结合组织形貌特征,可以判断合金熔体在非平衡凝固过程中首先析出树枝状的 $\beta\text{-Ti}$ 初晶,温度继续降低时剩余合金熔体将发生共晶转变,形成胞状($\beta\text{-Ti}+\text{TiFe}$)共晶组织。由于 Fe 元素对 $\beta\text{-Ti}$ 的稳定作用,以及激光熔覆快的凝固速率,使更低温度下发生的 $\beta\text{-Ti}\rightarrow\alpha\text{-Ti}+\text{TiFe}$ 共析反应受到抑制,从而使非平衡亚共晶组织被保留至室温。随着距表面距离的增加,由于凝固速率的降低、温度梯度的增大和稀释率的增高,组织中树枝初晶 $\beta\text{-Ti}$ 缩短变粗,数量逐渐增加(图 2c)。界面结合区是基体微熔表面与液态熔覆材料搅拌混合,并以热影响区为非均质形核位置凝固而成的。由于该微区是整个熔池中温度梯度最大和凝固速率最低的区域,致使界面结合区组织以平面晶的生长形态沿热流方向生长出来,并与热影响区之间的界面近似平直。随着凝固过程的进行,生长着的凝固前沿由于受非平衡动态凝固特征的影响,凝固速率逐渐的增加,温度梯度逐渐降低,加之凝固前沿合金熔体稀释程度的降低,凝固组织构成和形态也随之发生变化,形成呈聚合态生长的 $\beta\text{-Ti}$ 初晶和($\beta\text{-Ti}+\text{TiFe}$)共晶组织(图 2d)。在热影响区,由于加热温度位于 $\alpha\text{-Ti}\rightarrow\beta\text{-Ti}$ 固溶体转变线(约为 950°C)之上,将从 $\alpha\text{-Ti}$ 晶界处析出 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体,并依附于原始 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体长大。在随后的快速冷却过程中,因 $\beta\text{-Ti}$ 向 $\alpha\text{-Ti}$ 扩散相变进行的较为缓慢,致使组织中 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体的数量较原始组织有明显增加,尺寸有所增大(图 2e 和 f)。

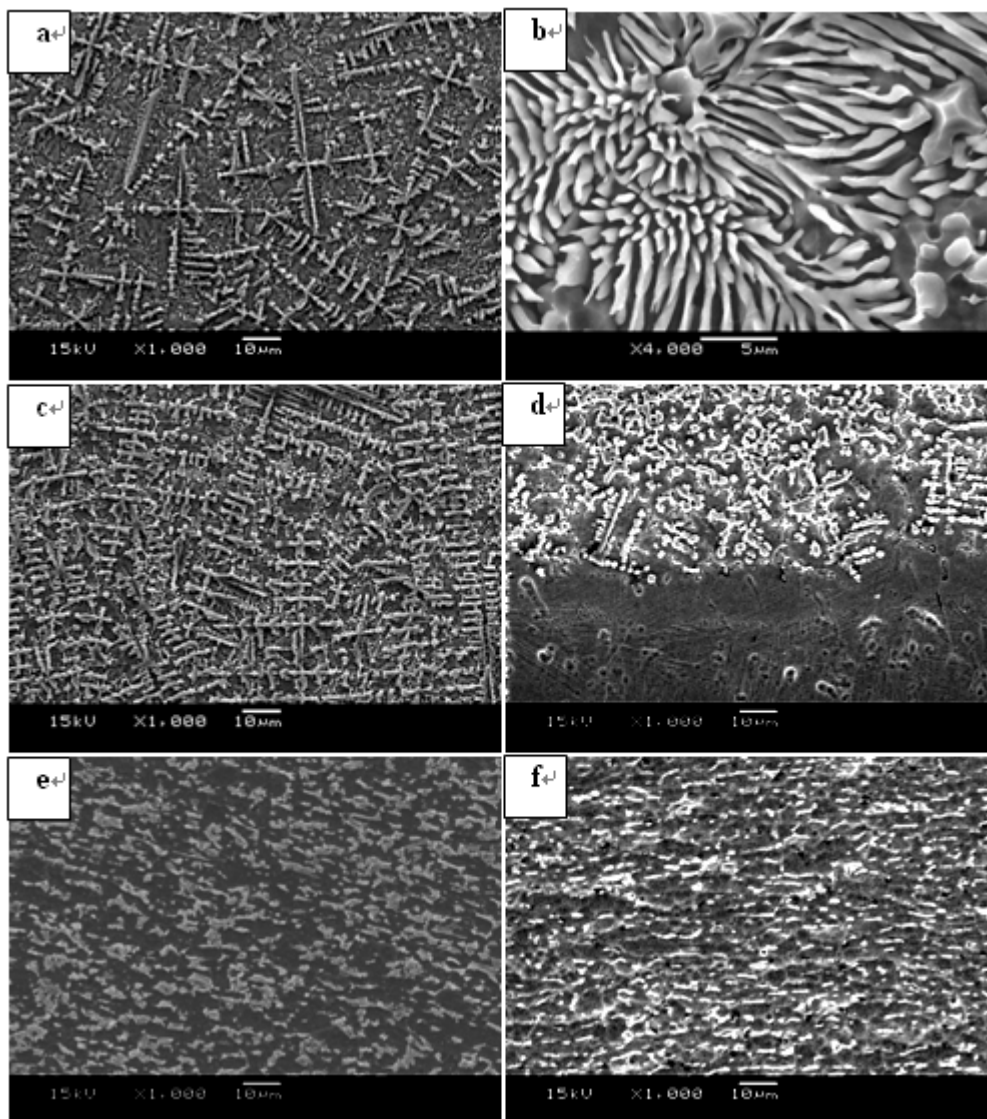


图2 激光熔覆 $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$ 合金涂层横截面的组织形貌

(a) 表面层 (b) 共晶组织 (c) 亚表面层 (d) 结合区 (e) 热影响区 (f) 基体

Fig. 2 Cross-sectional SEM micrographs of the $\text{Ti}_{70.5}\text{Fe}_{29.5}$ alloy coating.

(a) surface (b) eutectic (c) subsurface (d) interface (e) heat-affected zone (f) substrate

图3所示为添加不同 Nb_4Si 含量合金涂层的X射线衍射图谱。当 Nb_4Si 的添加量为0.5at.%时,合金涂层组织仍是由 β -Ti固溶体和TiFe金属间化合物所构成,只是与未添加 Nb_4Si 的合金涂层相比,组织中TiFe相的数量有所增加;当 Nb_4Si 的添加量增至1.0at.%时,除上述两种组成相外,还发现有 β - Nb_5Si_3 新相的形成,且随着 Nb_4Si 添加量的增加, β - Nb_5Si_3 和TiFe相的数量增多, β -Ti相的数量减少;当 Nb_4Si 的添加量继续增至2.0at.%以后, β - Nb_5Si_3 和TiFe相的数量开始减少,而 β -Ti相的数量则明显增多。这主要是由于在Ti-Fe-Nb-Si组成的熔覆合金体系中,Nb和Si间具有最大的负混合焓(-56KJ/mol)。因而,当 Nb_4Si 的添加量超过一定阈值时,伴随着合金熔体中组元之间的混合,Nb和Si间将发生强烈的原子结合反应,形成高熔点(2520℃)的 β - Nb_5Si_3 相,并在其中固溶一定数量的Ti元素。由于 β - Nb_5Si_3 相数量随着 Nb_4Si 添加量的增加而增多,致使固溶于 β - Nb_5Si_3 中的Ti元素数量增加,这将使合金熔体成分逐渐偏向共晶点,从而导致共晶组成相TiFe数量的增多。然而,当 Nb_4Si 的添加量大于2.0at.%时,多余的Nb元素将以 β -(TiNb)固溶体的形式析出,从而导致组织中 β 固溶体数量开始增加,其衍射峰强度逐渐增强。同时,由于Nb的Glodschidmt半径(0.147

nm) 高于 Ti 的 Glodschidmt 半径 (0.146 nm) , Nb 溶入 Ti 中会导致钛的晶格发生变化, 这体现在其衍射峰的位置随着 Nb₄Si 添加量的增加而逐渐向低角区偏移, 晶格常数有逐渐增大的变化趋势 (表 2) 。

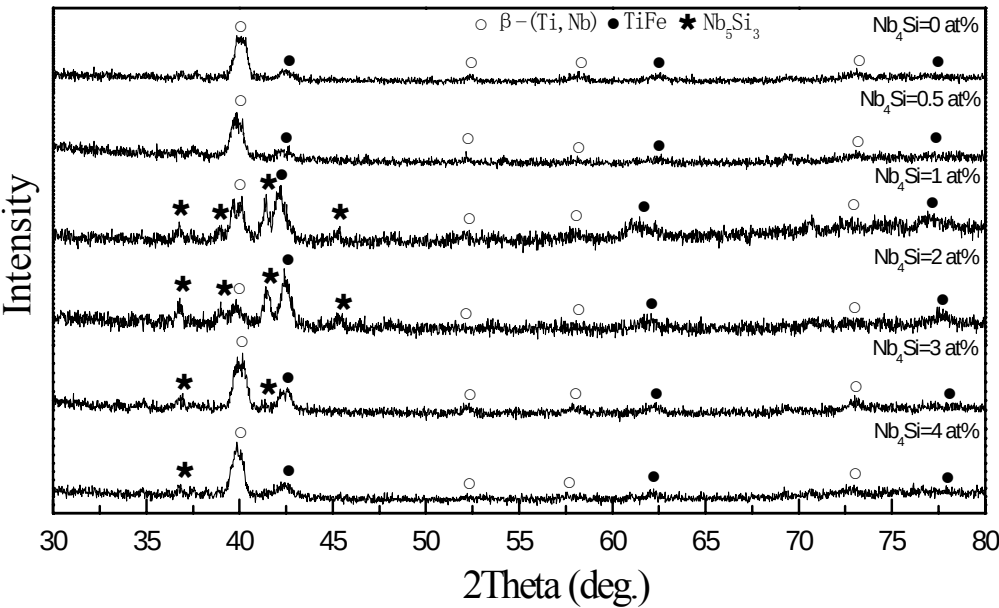


图 3 添加不同 Nb₄Si 含量合金涂层的 X 射线衍射图谱
Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the TiFe alloy coatings with different Nb₄Si additions.

表 2 β -(TiNb)固溶体晶格常数随 Nb₄Si 添加量的变化关系
Tab.2 Influence of Nb₄Si addition on lattice constant of the β -(TiNb) solid solution.

Nb ₄ Si 添加量(at.%)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0
晶格常数 (nm)	0.31822	0.31936	0.31942	0.31950	0.31953	0.31967

图 4 所示为添加不同 Nb₄Si 含量合金涂层典型的 SEM 形貌。可见, 添加不同 Nb₄Si 含量的合金涂层仍保持着亚共晶组织的形貌特征。然而, 由于受 β -Nb₅Si₃析出对合金熔体成分和晶粒生长抑制作用的影响, 以及 Nb 析出形式的多样化, 致使 β -(TiNb) 树枝初晶随着 Nb₄Si 添加量的增加逐渐细化, 其数量则呈现出先减少后增加的变化趋势, 即在 Nb₄Si 添加量为 2.0at.%时, β -(TiNb) 树枝初晶的数量为最少, 而 β -(TiNb)+TiFe 共晶组织数量变化趋势则相反, 在添加量 2.0at.%时为最高, 这与上述 XRD 的分析结果是相一致的。由于 β -Nb₅Si₃的数量较少, 而在 SEM 二次电子形貌衬度像下难以分辨, 但通过对 Nb、Si 两种元素进行面成分分析, 并参照背散射电子原子序数衬度像, 可以初步判断 β -Nb₅Si₃主要分布于 β -(TiNb) 树枝初晶的周围 (图 5) , 这种分布特征可能与多余的 Nb 从 β -Nb₅Si₃中析出, 进而与 Ti 形成 β -(TiNb)固溶体有关。

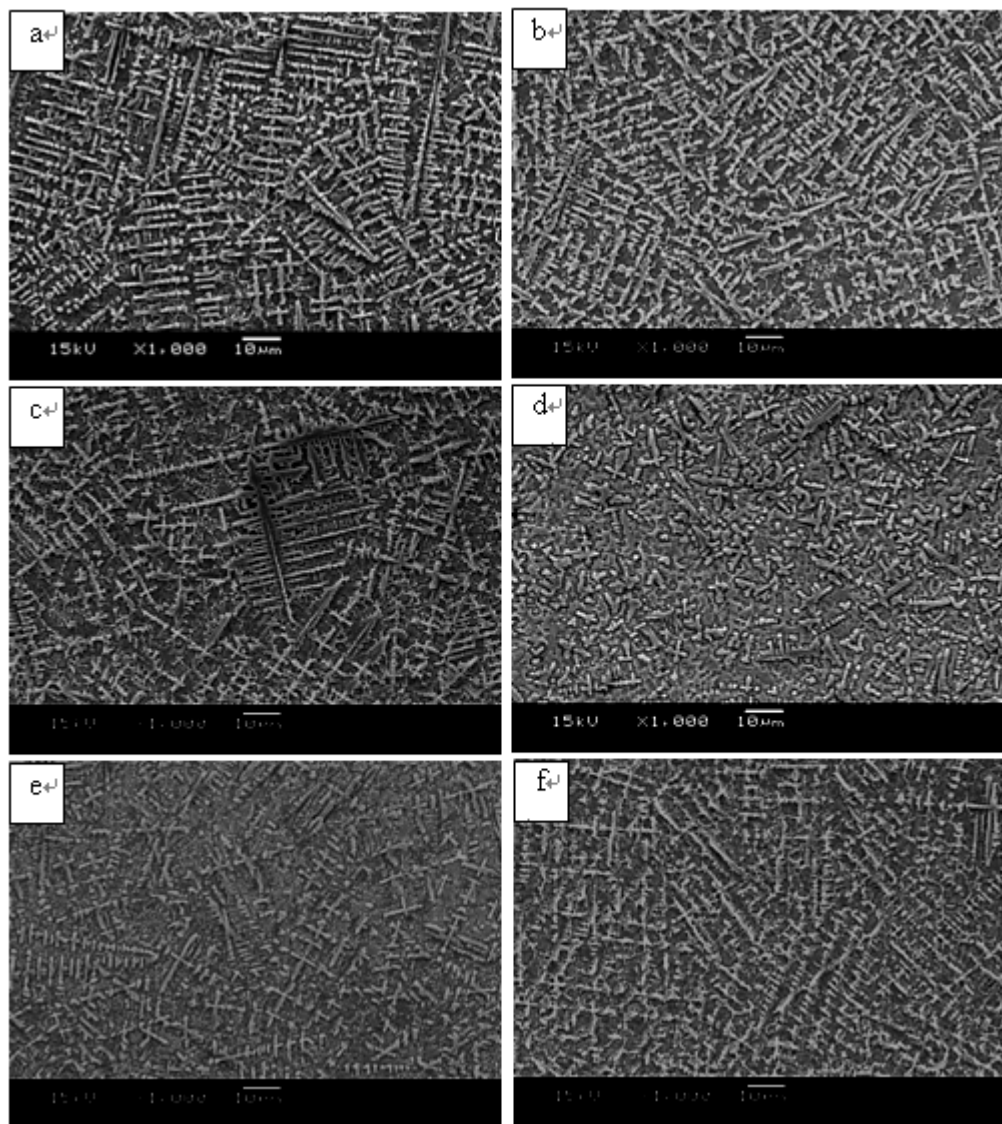


图 4 添加不同 Nb₄Si 含量合金涂层典型的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM micrographs of the TiFe alloy coatings with different Nb₄Si additions.

(a) 0.0 at.% Nb₄Si; (b) 0.5 at. % Nb₄Si; (c) 1.0 at. % Nb₄Si;
(d) 2.0 at. % Nb₄Si; (e) 3.0 at. % Nb₄Si; (f) 4.0 at. % Nb₄Si

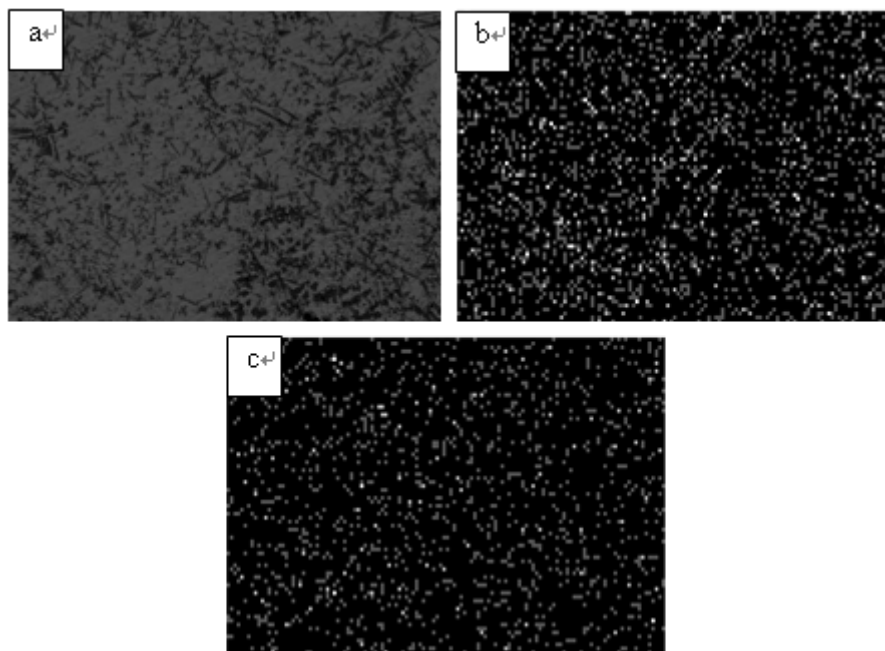


图 5 合金涂层背散射电子像和元素的面分布
(a) 背散射图 (b) Nb 元素分布 (c) Si 元素分布
Fig. 5 BSE photograph and element area distribution.
(a) BSE photograph; (b) Nb element; (c) Si element

2.2 硬度和弹性模量

图 6 所示为不同 Nb_4Si 含量合金涂层显微硬度沿层深的变化曲线。可见，不同成分合金涂层的显微硬度沿层深方向皆呈现出明显的阶梯状分布特征，其分别与熔覆层 (CL)、界面结合区 (BZ)、热影响区 (HAZ) 和基体 (Substrate) 相对应。其中，熔覆层因细小的 $\beta\text{-(TiNb)+TiFe}$ 共晶组织的增强作用，而具有最高的硬度值，且随着距表面距离的增加，组织中 $\beta\text{-Ti}$ 树枝初晶数量的增多，显微硬度呈现出逐渐减低的变化趋势；在界面结合区，因其组织是由单相的 $\beta\text{-Ti}$ 平面晶所组成，致使显微硬度开始缓慢降低；而至热影响区，显微硬度开始发生陡降，且随着层深的增加，因组织中 $\beta\text{-Ti}$ 固溶体数量的逐渐减少，显微硬度也随之进一步降低。值得关注的是：随着 Nb_4Si 添加量的增加，尽管熔覆层组织逐渐细化，细晶强化作用逐渐增强，但因受 $(\beta\text{-Ti+TiFe})$ 共晶组织和 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 相数量变化的影响，熔覆层显微硬度呈现出先增后减的变化趋势，即在 Nb_4Si 添加量为 2.0at% 时，熔覆层具有最高的硬度值。

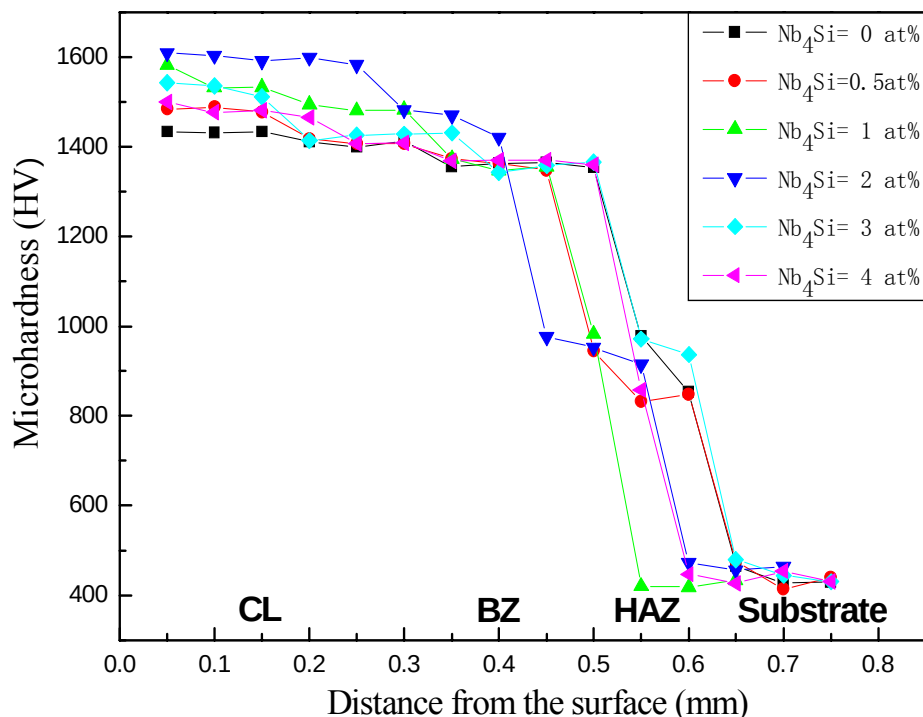
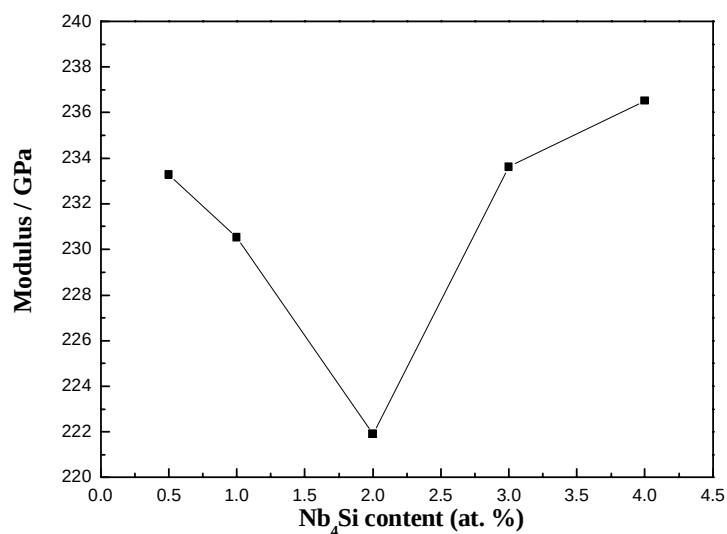
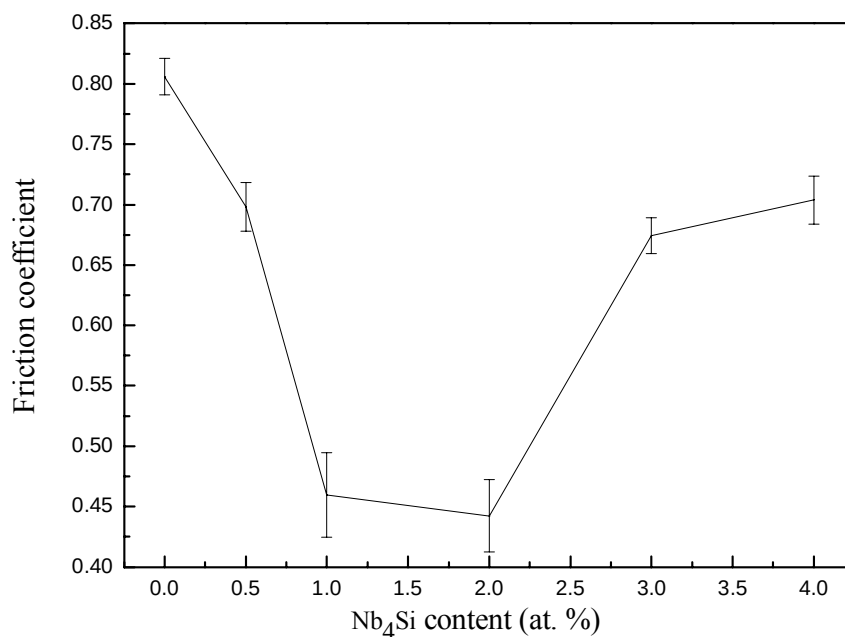
图6 不同 Nb₄Si 含量合金涂层显微硬度沿层深的变化曲线Fig.6 Cross-section hardness curves of the TiFe alloy coatings with different Nb₄Si additions.

图7所示合金涂层弹性模量随 Nb₄Si 含量的变化曲线。弹性模量是一个只决定于原子间结合力的力学性能指标。晶界和相界是原子排列不规则的区域，其原子配位数要比晶粒和合金相内的原子配位数小，原子间距较大，原子间的作用力相对较小。因而，随着 Nb₄Si 添加量的增加，晶粒的逐渐细化，将有助于合金涂层弹性模量的降低。但从合金成分因素考虑，合金的弹性模量可用各组元的弹性模量来估算^[8]，即 $E^{-1} = \sum (f_i \times E_i^{-1})$ ，式中 f_i 和 E_i 分别为合金各组元的原子百分数和组元的弹性模量。将相关参数代入上式进行计算表明，随着 Nb₄Si 添加量的增加，合金涂层的弹性模量则是逐渐增加的。由于受上述面缺陷因素和合金成分因素综合作用的结果，致使合金涂层的弹性模量呈现出先降低后升高的变化趋势，即在 Nb₄Si 添加量为 2.0at% 时，合金涂层具有最低的弹性模量。

图 7 合金涂层弹性模量随 Nb₄Si 含量的变化曲线Fig. 7 The influence of Nb₄Si content on elastic modulus of the Ti-Fe alloy coatings.

2.3 摩擦磨损性能

在干滑动摩擦磨损过程中,合金涂层在稳定磨损阶段平均摩擦系数随 Nb₄Si 添加量的变化曲线如图 8 所示。随着 Nb₄Si 添加量的增加,因合金涂层中 (β -Ti+TiFe) 共晶组织数量的逐渐增多,有效地降低合金涂层与摩擦副间的粘着力,从而导致合金涂层摩擦系数随之减小,并在 Nb₄Si 添加量为 2at.%时,其值降至最低,减磨性达到最高。随着 Nb₄Si 添加量继续增加,因组织中 β -(TiNb)+TiFe 共晶组织数量开始降低,致使合金涂层的摩擦系数重新升高,减磨性降低。

图 8 合金涂层摩擦系数随 Nb₄Si 添加量的变化曲线Fig. 8 Friction coefficient of the TiFe alloy coatings with different Nb₄Si additions.

合金涂层磨损体积随 Nb_4Si 添加量的变化曲线如图 9 所示。图 10 为不同 Nb_4Si 成分的 TiFeNbSi 合金涂层磨损表面形貌。随着 Nb_4Si 添加量的增加, 合金涂层的磨损体积亦呈现出先降后升的变化趋势, 即在 Nb_4Si 的添加量为 2at.% 时, 合金涂层具有最低的磨损体积, 耐磨性为最高。在扫描电镜下对合金涂层表面磨损形貌做进一步观察发现, 由于未添加 Nb_4Si 合金涂层与摩擦副之间相对较高的粘着力, 易使摩擦表面微突点之间产生粘着作用。这种局部受力特点会导致表面变形程度增大, 实际接触面积增加。接触突点间长程范德华力及原子间强烈的短程交互作用, 使接触面积发生焊合, 最终被剪切, 形成剥落坑。进而一些剥落下来、且呈游离态的磨屑将作为磨粒参与到磨损过程中, 合金涂层的磨损机制也由粘着磨损转为磨粒磨损, 从而在磨损表面产生犁沟 (图 10a); 在合金涂层中添加 0.5at.% Nb_4Si 时, 由于合金涂层与摩擦副之间粘着力的降低, 粘着磨损程度有所减弱, 但磨粒磨损程度则有所增加, 涂层磨损表面出现了较深而宽的犁沟 (图 10b); 随着 Nb_4Si 添加量的增加, 由于组织中共晶组织数量的逐渐增加, 使磨损表面抵抗粘着磨损和磨粒磨损能力得到进一步增强, 这体现在剥落坑的数量逐渐减少, 犁沟逐渐变窄 (图 10c), 甚至在 Nb_4Si 添加量为 2.0at.% 时, 合金涂层磨损表面只发生了轻微的磨粒磨损 (图 10d); 当 Nb_4Si 添加量继续增加时, 由于共晶组织数量的降低, 再次加剧了合金涂层的磨粒磨损程度, 犁沟重新变的宽而深 (图 10e), 且在 Nb_4Si 添加量为 4.0at.% 时, 合金涂层磨损表面甚至发生了明显塑性涂抹迹象 (图 10f)。这种粘着磨损形式主要来自硬质摩擦副对软涂层接触表面的推碾作用, 使转移金属与涂层表面发生粘着, 最终在剪切应力的作用下以磨屑的形式被撕脱下来。

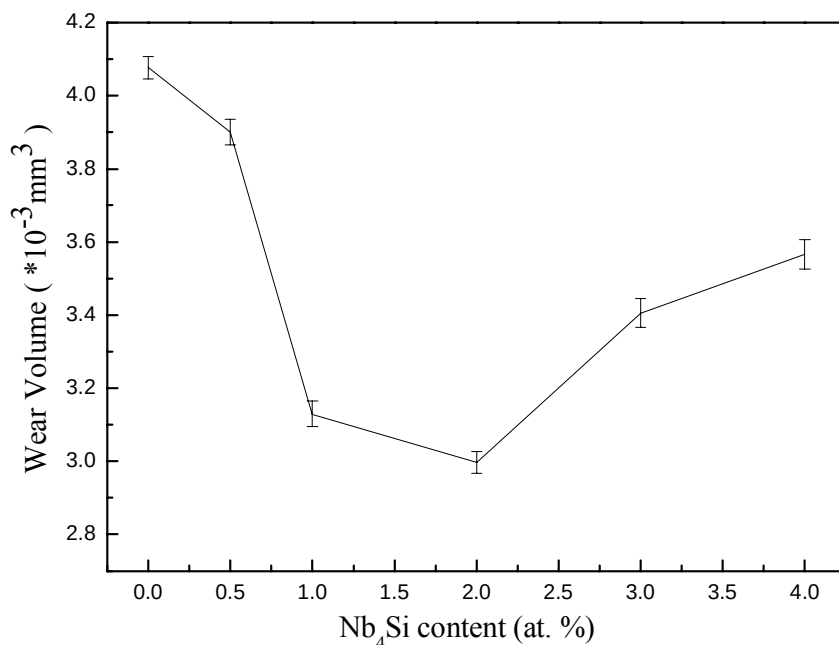


图 9 合金涂层磨损体积随 Nb_4Si 添加量的变化曲线
Fig. 9 Wear volume of the TiFe alloy coatings with different Nb_4Si additions.

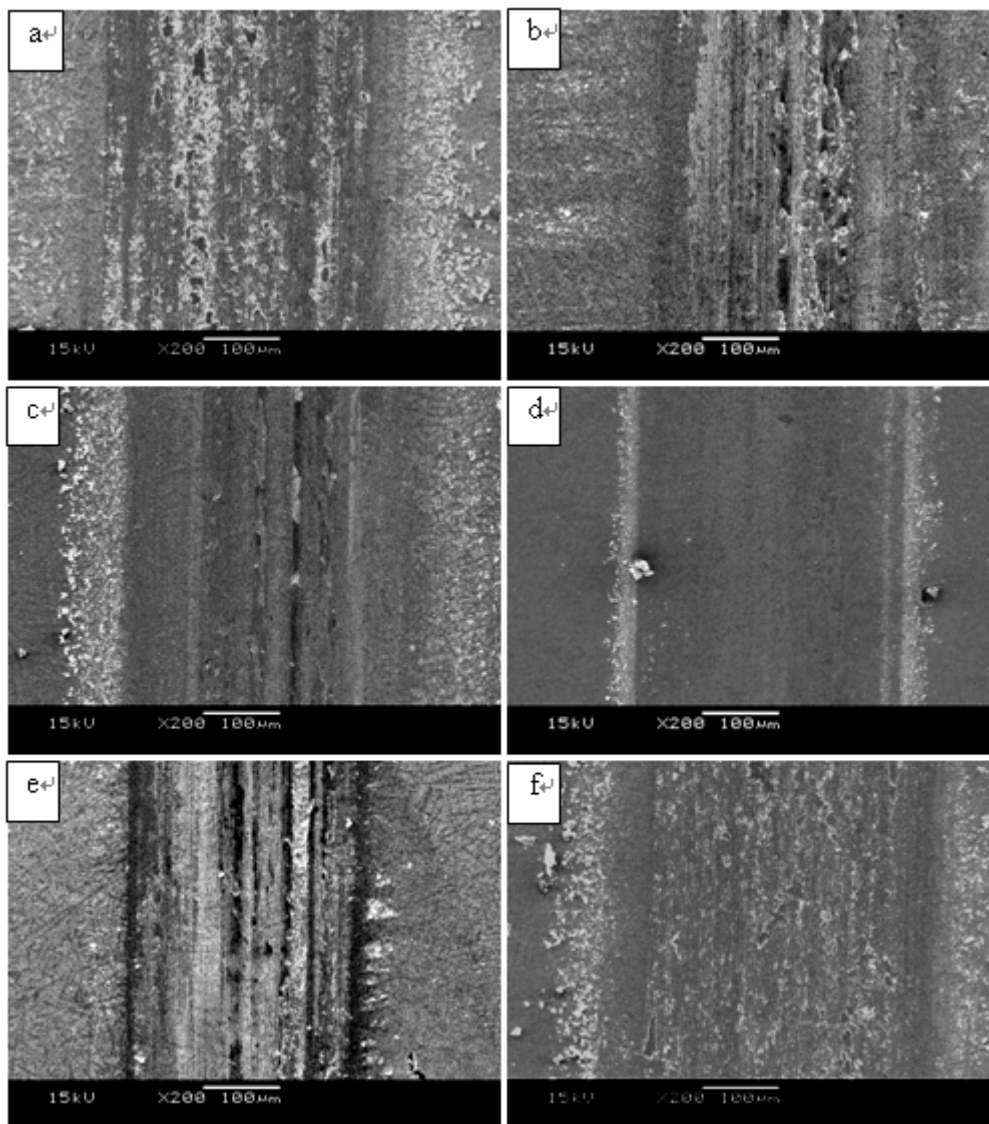


图 10 不同 Nb_4Si 成分的 TiFeNbSi 合金涂层磨损表面形貌

Fig. 10 Worn micrographs of the TiFe alloy coatings with different Nb_4Si additions.

(a) 0.0 at.% Nb_4Si ; (b) 0.5 at. % Nb_4Si ; (c) 1.0 at. % Nb_4Si ;
(d) 2.0 at. % Nb_4Si ; (e) 3.0 at. % Nb_4Si ; (f) 4.0 at. % Nb_4Si

3 结论

本文给出了不同 Nb_4Si 含量的 Ti-Fe 合金涂层主要是由 $\beta\text{-(TiNb)}$ 树枝初晶和 $\beta\text{-(TiNb)+TiFe}$ 共晶组织所构成。但有所不同的是：随着 Nb_4Si 添加量的增加，涂层中共晶组织的数量呈现出先增后减的变化趋势，即在 Nb_4Si 添加量为 2.0 at.% 时，共晶组织的数量为最多，且在 Nb_4Si 的添加量超过 0.5 at.% 时，涂层中开始有少量的 $\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$ 相形成；当 Nb_4Si 添加量为 2.0 at.% 时，合金涂层不仅具有高的硬度和优异的摩擦磨损性能，而且具有低的弹性模量。

[参考文献] (References)

- [1] 闫平等. 高强度铸造钛合金的应用及发展[J]. 铸造, 2007, 56 (5): 451-452.
- [2] 朱艳春. 钛合金棒线材轧制过程模拟分析[D]. 山西: 太原科技大学, 2009.
- [3] 耿保友主编. 新材料科技导论[M]. 浙江: 浙江大学出版社, 2007.

[4] Fengxiao Huang, Zhonghao Jiang. Microstructure and properties of thin wall by laser cladding forming[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209:4970-4976.

[5] 李春彦, 张松等. 综述激光熔覆材料的若干问题[J]. 激光杂志, 2002, 23 (3) : 5-9.

230 [6] Dmitri V. Louzguine, Hidemi Kato, Akihisa Inoue. High strength and ductile binary Ti-Fe composite alloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 384:L1-L3.

[7] Dmitri V. Louzguine, Hidemi Kato. High-strength binary Ti-Fe bulk alloys with enhanced ductility [J]. Journal of Materials Research, 2004, 19(12):3600-3606.

235 [8] Niinomi M, Kvroda P, Fvkvngha K, et al. Corrosion wear fracture of new β type biomedical titanium alloys[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 263:193-199.