

钛基梯度功能涂层组织和腐蚀行为研究^{*}

崔爱永¹, 胡芳友¹, 回 丽², 彭 欣³

(1. 海军航空工程学院青岛分院 航空机械系, 山东 青岛 266041; 2. 沈阳航空航天大学 工程学院, 沈阳 110034; 3. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘 要: 为开发在高温环境、大温差条件下具有热应力缓和功能的新型耐蚀涂层,应用 Nd:YAG 激光在钛合金表面制备了钛基 FGM 和 N-FGM,观察了微观组织,测量了显微硬度变化规律以及 FGM 和 Ti600 基体的耐腐蚀性能。结果表明,原位合成的 TiC 球状增强体弥散分布在 FGM 中,主要呈 3 种不同的形态:粗大的或不完整的树枝晶,相对较为细小的等轴或近似等轴晶和细小短纤维状晶。由于快速凝固的微观结构和大量弥散均匀分布的 TiC 增强相,FGM 和 N-FGM 显微硬度值均较高,平均约为 1450 HV,是 Ti600 基材(310 HV)的 4.5~5 倍。且随梯度层中 TiC 增强相含量的减少,FGM 显微硬度值连续梯度降低。Ti600 基体和 FGM 耐蚀性均较好;极化电位较低;自腐蚀电流密度小,在 $10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围。FGM 耐蚀性能较 Ti600 得到提高,腐蚀电流密度和电阻值分别为 Ti600 的 0.72 和 1.31 倍。

关键词: 钛基梯度功能; 涂层; 微观组织; 显微硬度; 腐蚀

中图分类号: TG174; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)05-0018-04

Microstructure and Corrosion Behavior of Ti-Matrix Functional Gradient Layer

CUI Ai-yong¹, HU Fang-you¹, HUI Li², PENG Xin³

(1. Aeronautical Mechanical Institute, Naval Aeronautical Engineering College, Qingdao Branch, Qingdao Shandong 266041; 2. Engineering College, Shenyang Aeronautical Engineering University, Shenyang 110034; 3. Chemistry and Chemical Engineering College, Ocean University of China, Qingdao Shandong 266100)

Abstract: To development a new corrosion resistant layer with alleviating thermal stress function under hyperthermal and big difference in temperature conditions, research of producing Ti-matrix FGM and N-FGM on Ti600 substrates by pulsed Nd:YAG had been carried out. The microstructures and microhardness of FGM were investigated. The corrosion properties of FGM and Ti600 substrate were examined. It was found that in-situ synthesized TiC reinforced phase distributed in FGM evenly in the form of globular grains, which had three main different shapes, such as bulky or imperfect arborescent crystal, fine or approximately equiaxial crystal and chopped fibriform crystal. FGM and N-FGM had an average hardness of approximately 1450 HV, 4.5~5 times than that of Ti600 substrates, attributing to a rapidly solidified microstructure and TiC primary dendrites. With the reducing of weight percentage of TiC, microhardness of FGM decreased gradiently and continuously. The corrosion resistance of FGM and Ti600 was good. Polarization potential was low and the corrosion current was around $10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ level. Otherwise, the corrosion resistance of FGM was improved. Corrosion current and resistance were 0.72 and 1.31 times than that of Ti600 substrates, respectively.

Key words: Ti-matrix functional gradient; layer; microstructure; microhardness; corrosion

0 引 言

钛合金比强度高、热稳定性好、密度低,被广泛应用于航空、航天、化工、冶金、海洋等领域^[1-4],但钛合金结构件在服役过程中腐蚀破坏不可避免。激光熔覆金属陶瓷复合涂层技术可

将金属材料的强韧性与陶瓷材料优异的耐蚀和抗氧化性能有机地结合在一起,显著提高材料的耐蚀性能^[5]。随着航空业的发展,金属陶瓷复合材料在极限环境下服役时,由于二者热膨胀系数相差较大,往往在界面处产生较大的热应力,导致剥落或龟裂失效^[6]。为开发在高温环境、温度落差 1 000K 条件下使用具有缓和热应力功能的新型耐蚀涂层,引入梯度功能材料(Functional Gradient Materials,FGM)理念。FGM 是基于—

种全新的材料设计理念合成的新型复合材料,通过控制材料组成和显微结构的梯度分布来消除传统复合材料宏观界面,使材料性能呈梯度变化,缓和热应力^[7]。文中以钛基 Cr_3C_2 合金粉末为原料,原位合成 TiC 陶瓷增强相,在 Ti600 基体表面获得了具有良好冶金结合的梯度功能耐蚀涂层,以及传统的金属/陶瓷直接结合的层状非梯度涂层 (Non Functional Gradient Materials, N-FGM)。

1 试验材料及方法

基体材料采用 Ti600 合金,试样尺寸:30 mm×20 mm×5 mm。部分梯度层钛基合金粉末成分如表 1 所示,纯度 99.9%,颗粒直径 20~40 μm ,研磨后充分机械混合。同轴送粉法制备 FGM 总

10 层,每层厚度 0.2 mm。N-FGM 总 1 层。
试验用 JHM-1GX-200B 型脉冲 Nd:YAG 激光器。工艺参数为:单脉冲能量 15~30 J,扫描速度 3~6 mm/s,脉宽 8~15 ms,频率 6~12 Hz,光斑直径 2.5 mm。高纯氩气保护。多道搭接率为 30%。
使用丰田日立 S-3500N 型扫描电镜观察微观组织;日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪分析生成相;HXS-1000A 型电子显微硬度仪测量硬度;美国 Princeton 公司产 Model 273A 型电化学综合测试仪分析耐蚀性,辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极,工作电极用环氧树脂+7%乙二胺封样并固化 24 h 以上,试样面积为 0.64cm²。

表 1 梯度层各合金元素质量分数 (w/%)
Table 1 Composition of gradient layer alloys (w/%)

	Ti	Al	Sn	Mo	Si	Zr	Y	Cr_3C_2
第 2 层	83.7	6	2.8	1	0.4	4	0.1	2
第 4 层	80.7	6	2.8	2	0.4	4	0.1	4
第 6 层	77.7	6	2.8	3	0.4	4	0.1	6
第 8 层	74.7	6	2.8	4	0.4	4	0.1	8
第 10 层	71.7	6	2.8	5	0.4	4	0.1	10
N-FGM	71.7	6	2.8	5	0.4	4	0.1	10

2 试验结果及分析

2.1 梯度层微观组织

图 1 为 FGM 试样横截面 SEM 宏观形貌。可见,各梯度层之间实现良好冶金结合,各界面结合紧密,组织细密,过渡缓和自然,无层间组织分布的突变,消除了各梯度层之间的宏观结合界面,呈现了微观上的连续过渡。

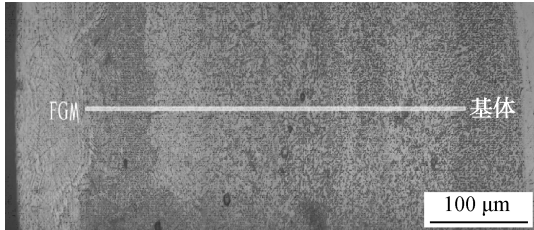


图 1 FGM 试样横截面 SEM 宏观形貌
Fig. 1 SEM cross-sectional microstructure of FGM

对第 10 梯度层表面进行背散射和能谱分析,如图 2 所示。黑色球状颗粒原子数分数的比

值(%)为 C:Ti=40.18:57.36,可见,原位自反应合成了 TiC 增强相,球状形态弥散分布均匀,且结晶度较高,晶体完整性和界面结合较好。

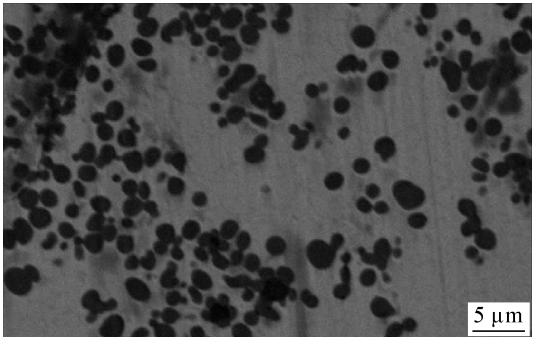
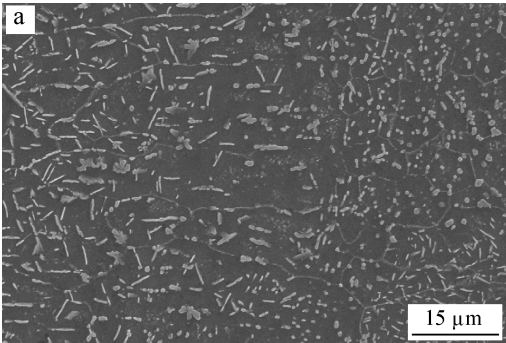


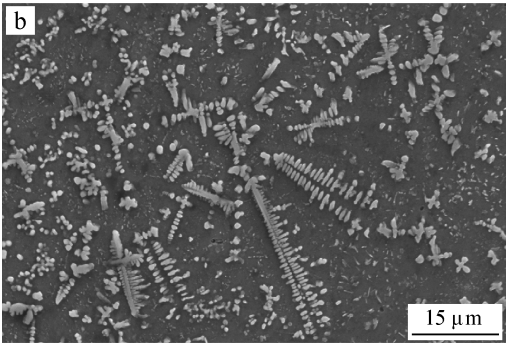
图 2 第 10 梯度层试样表面背散射电子相 (20 J/脉, 10 ms, 8 Hz, 3 mm/s)
Fig. 2 SEM backscattered electron image of FGM10 surface (20 J/pulse, 10ms, 8Hz, 3 mm/s)

为观察微观结构的梯度变化规律选取第 4、第 8 梯度层试样做 SEM 分析,如图 3。可见,宏观区域上增强体均匀分布在 FGM 上,均主要呈

3 种不同的形态:粗大的树枝晶或不完整的树枝晶形状,相对较为细小的等轴或近似等轴状的增强体和细小短纤维状增强体。较小的增强体一部分沿晶界析出,一部分弥散分布在一些不规则的区域内。这是因为原位合成的 TiC 为对称型晶体结构,在凝固过程中,以形核-长大机制析出,在对称晶面生长速率相同,易形成中心对称结构,即以等轴、球状生长。又由于激光辐射时间短,成分过冷度较大,故部分析出的 TiC 在微观上生长成枝晶形态。



(a) 第4梯度层



(b) 第8梯度层

图 3 第 4、第 8 梯度层 SEM 微观形貌 (20 J/脉,10 ms, 8 Hz, 3 mm/s)
Fig. 3 SEM morphologies of the fourth (a) and eighth (b) layer (20 J/pulse, 10 ms, 8 Hz, 3 mm/s)

2.2 显微硬度分布

沿 FGM 和 N-FGM 深度方向分别测量显微硬度值,测量点间隔 0.05 mm,载荷为 500 N,作用时间为 20 s,得到硬度分布如图 4 所示。可见,由于快速凝固的微观结构和大量弥散均匀分布的 TiC 增强相,FGM 和 N-FGM 显微硬度值均较高,平均约为 1450 HV,是 Ti600 基材 (310 HV) 的 4.5~5 倍。随梯度层中 TiC 增强相含量的减少,FGM 显微硬度值连续梯度的降低,当原始 Cr₃C₂ 含量(质量分数/%)在 1~4 之间时,降

低趋势逐渐变得平缓,而到达基体界面处时,硬度值急剧降低。

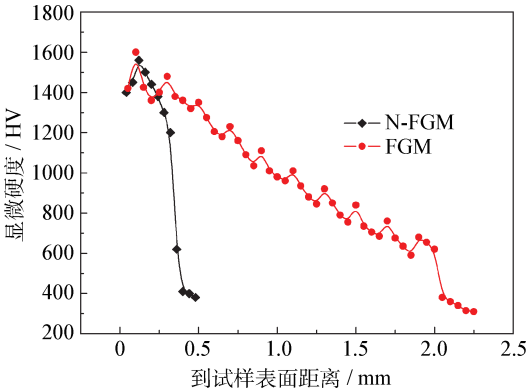


图 4 FGM 和 N-FGM 显微硬度分布规律 (20 J/脉,10 ms, 8 Hz, 3 mm/s)
Fig. 4 Microhardness distribution of FGM and N-FGM (20 J/pulse, 10 ms, 8 Hz, 3 mm/s)

2.3 腐蚀性能

Ti600 基体和 FGM 在海水溶液中的电化学行为如图 5 和表 2 所示。其中,由电化学过程控制

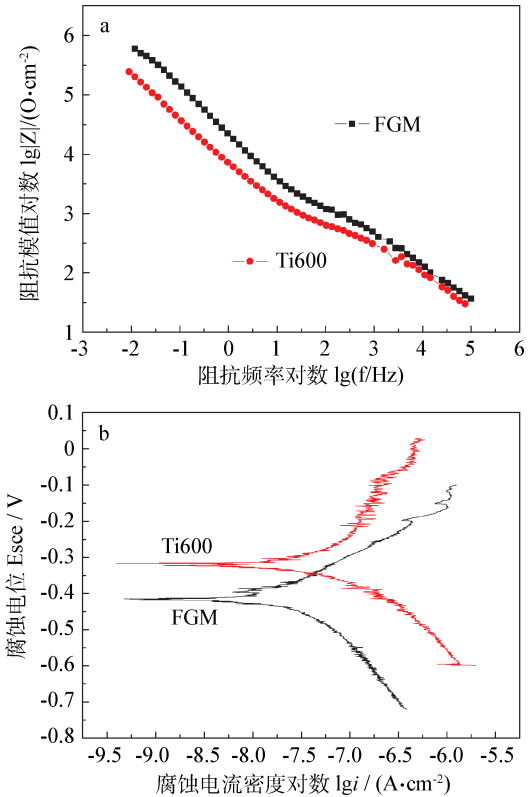


图 5 Ti600 和 FGM 在海水中的阻抗 Bode 图(a)和极化曲线(b)
Fig. 5 Impedance spectroscopy (a) and potential curves (b) of Ti600 and FGM in sea water

的界面过程等效电路如图 6 所示^[8], C_s 为界面电容, R_i 为法拉第电阻, R_t 为传递电阻, R_s 为溶液电阻。可见① Ti600 基体和 FGM 耐蚀性均较好, 钝化电位低, 维钝电流密度小, 钝化范围宽, 这是因为钛合金在海水中表面易生成氧化膜, 且钝化膜稳定, 将金属和介质分离, 阻碍钝化膜的进一步溶解。② FGM 电极的阻抗模值 $|Z|$ 整体较 Ti600 基材高, 腐蚀电阻值为 Ti600 的 1.31 倍, 说明耐蚀性能好于 Ti600 基材, 这和极化曲线中腐蚀电流为 Ti600 基材的 0.72 倍的结果吻合。这是因为 FGM 中原位合成的 TiC 耐蚀性较高, 且 Mo、Cr 含量增加, 使得钝化能力增强, 有利于钝化膜的自修复, 从而提高 FGM 耐蚀性能。

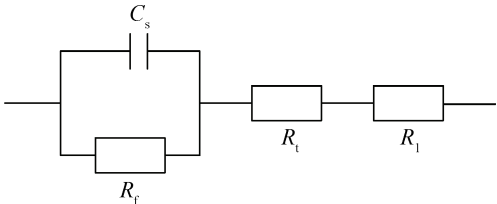


图 6 界面等效电路

Fig. 6 Interface equivalent circuit

表 2 由图 5 所得的电化学参数值

Table 2 Electrochemical parameters calculated from Fig. 5

	腐蚀电位	腐蚀电流	腐蚀电阻
	E/V	$i/(10^{-8} A \cdot cm^{-2})$	$R/(10^{12} \Omega)$
Ti600	-0.415	5.4	1.4
FGM	-0.316	3.9	1.9

3 结 论

(1) 原位合成的 TiC 球状增强体弥散均匀分布在 FGM 中, 主要呈 3 种不同的形态: 粗大的或不完整的树枝晶, 相对较为细小的等轴或近似等轴晶和细小短纤维状。且随梯度层中原始 Cr_3C_2 陶瓷含量的增加, 树枝晶的数量和大小均

呈上升趋势。
(2) FGM 和 NFGM 显微硬度均较高, 平均约为 1450 HV, 是 Ti600(310 HV) 的 4.5~5 倍。
(3) FGM 耐蚀性能较 Ti600 基材得到提高, 阻抗模值 $|Z|$ 整体较 Ti600 基材高, 腐蚀电流和电阻值分别为 Ti600 的 0.72 和 1.31 倍。

参考文献

[1] 崔爱永, 胡芳友, 回丽. 钛合金表面激光熔覆(Ti + Al/Ni)/(Cr₂O₃ + CeO₂)复合涂层组织与耐磨性能研究[J]. 中国激光, 2007, 3(34): 438-441.
[2] Wang Y, Wang H M. Wear resistance of laser clad Ti₂Ni₃Si reinforced intermetallic composite coatings on titanium alloy [J]. Applied Surface Science, 2004, 229: 81-86.
[3] 陈军, 胡耀军, 刘果宗, 潘志强. B 稳定元素对钛合金在 3.5%NaCl 溶液中电化学特性的影响 [J]. 中国有色金属学报. 1998, 8 (增): 328-332.
[4] 周国定, 廖强强. 钛钼合金电极在酸性介质中的电化学研究 [J]. 腐蚀与防护, 2005, 8 (26): 323-325.
[5] 孙荣禄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 组织和摩擦性能研究 [J]. 中国激光, 2003, 30(7): 659-662.
[6] PEI Y T, DEHOSSON J TH M. Functionally graded materials produced by laser cladding [J]. Acta mater. 2000, 48: 2617-2624.
[7] Koiaumi M. FGM activities in Japan [J]. Composites Part B, 1997, 28B: 1-4.
[8] 姜应律, 吴荫顺. 钛合金 TC4 塑性变形后在 3% NaCl 溶液中的交流阻抗谱 [J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(6): 616-620.

作者地址: 山东青岛四流中路 2 号研究生队 266041
海军航空工程学院青岛分院 航空机械系
Tel: 1526 6217 175
E-mail: cuiaiyonghaijun@163.com

• 本刊讯 •

欢迎订阅《中国表面工程》期刊

《中国表面工程》是中国期刊方阵“双效”期刊、中文核心期刊, 被五大国际重要数据库收录。由我国表面工程和再制造工程学科的开拓者徐滨士院士创办, 是表面工程和再制造工程领域的权威期刊, 主要报道行业基础理论研究成果和重大工程案例, 适合从事表面工程和再制造工程的高校师生、科研院所及企事业单位的技术人员阅读参考。全国各地邮局均可订阅, 邮发代号为 82-916, 20 元/期, 全年 120 元。也可致电编辑部订阅。电话: 010-6719325。