

激光熔注制备纳米团聚颗粒增强 Zr0₂/Ti6AI4V 复合材料层的微观组织

陈文旗¹ **昝** 林² 欧阳自鹏¹ 成群林¹ 赵耀邦¹ 李中权¹ (1. 上海航天精密机械研究所,上海 201600; 2. 上海航天技术研究院,上海 201100)



摘要:采用激光熔注技术在 Ti6Al4V 表面制备了纳米团聚 ZrO2 陶瓷颗粒增强 ZrO2/Ti6Al4V 功能复合材料层,采用金相显微镜以及扫描电镜对激光熔注层的微观组织以及纳米结构 ZrO2 陶瓷颗粒的形态演变进行了观察与分析。结果表明,在合适的工艺参数条件下,可获得成形良好的激光熔注层,ZrO2颗粒分布于整个熔注层中并达到熔池底部。熔注层的平均深度为 0.5mm。 在熔注层顶部 ZrO2 陶瓷颗粒基本保持原始形态。随着进入深度的增加,纳米团聚 ZrO2颗粒逐步 发生离散分解。熔注层中 ZrO2 陶瓷颗粒与金属基体之间形成了良好的冶金结合。

关键词:激光熔注;纳米团聚;ZrO2;微观组织

Microstructure of Nano-agglomerated Particles Reinforced ZrO₂/Ti6Al4V Composite Layer Produced by Laser Melt Injection

Chen Wenqi¹ Zan Lin² Ouyang Zipeng¹ Cheng Qunlin¹ Zhao Yaobang¹ Li Zhongquan¹

(1. Shanghai Spaceflight Precision Machinery Institute, Shanghai 201600;

2. Shanghai Academy of Spaceflight Technology, Shanghai 201100)

Abstract: Nano-agglomerated particle reinforced ZrO₂/Ti6Al4V composites layer on the surface of Ti6Al4V was produced by laser melt injection (LMI). Microstructure of the LMI layer and morphological evolution of nano-structured ZrO₂ particles during LMI process were analyzed by OM and SEM. The results show that a well-formed LMI layer can be obtained under appropriate process parameters condition. ZrO₂ particles distributed in the whole region of the melt pool and can be injected to the bottom of the melt pool. The average thickness of LMI layers is 0.5mm. On the top of LMI layers, ZrO₂ particles retain original shape basically. With the increase of the depth to which ZrO₂ are injected in the LMI layer, nano-agglomerated ZrO₂ particles disperse gradually. The ZrO₂ particles exhibit a good metallurgical bonding with the metal matrix in LMI layers.

Key words: laser melt injection; nano-agglomerated; ZrO₂; microstructure

1 引言

在金属基体表面制备颗粒增强复合材料层 (PMMC)是一种能够有效改变材料表面性能的方法, 通过选择合适的增强颗粒可极大提高材料表面的物 理与化学性能,如耐磨、耐蚀、耐高温与抗氧化性能 等^[1-2]。

激光熔注(LMI)是一种全新的激光表面改性技术。激光熔注具体过程为:激光束在金属基体表面扫描移动形成熔池,同时将增强颗粒通过"拖尾"方式

作者简介:陈文旗(1987-),工程师,材料学专业;研究方向:激光表面处理技术。 收稿日期:2016-11-07

避开激光束直接送入熔池中,熔池快速凝固后增强颗 粒便凝结在金属基体中,从而形成颗粒增强复合材料 层。从中可以看出,激光熔注与激光熔覆在工艺过程 上有很大的相似性,但由于激光熔注过程中颗粒是避 开激光束从熔池尾部进入,这样就避免了增强颗粒的 烧损、熔化以及其与金属熔体过度反应的问题。激光 熔注层中,增强颗粒与金属基体融为一体,在化学成 分上与金属基体实现连续过渡,可起到缓和应力的作 用,从而保证熔注层的力学性能。近年来,激光熔注 技术得到了越来越多的关注与研究,已有大量文献研 究和相关报道^[3~5]。

目前,激光熔注使用的基体材料有碳钢、钛合金、 铝合金等,所采用注入增强颗粒主要为SiCp、WCp和 TiCp等碳化物陶瓷,陶瓷颗粒多为实心结构,熔注层 的主要作用是增加材料的起耐磨性,对其它功能复合 层和注入材料研究较少。钛合金由于具有密度低、比 强度高、抗腐蚀的特点,广泛应用于航天航空工业。 ZrO2陶瓷由于具有热导率低、热膨胀系数高以及良好 的抗热震性能等特点,是热障涂层中广泛采用的面层 材料。有研究表明,将ZrO2与钛合金复合对于热障功 能复合材料研究具有重要意义^[6]。本文采用激光熔注技 术,探索以纳米团聚结构的ZrO2陶瓷颗粒作为注入材 料,将ZrO2陶瓷与Ti6Al4V合金进行复合,在金属基 体表面制备热障复合材料层,对ZrO2/Ti6Al4V复合材 料层的显微组织以及纳米团聚颗粒在激光熔注层中的 形态演变过程进行了研究与分析。

2 试验材料及方法

选用 Ti6Al4V 作为激光熔注的基体材料,基材尺 寸为 100mm×50mm×6mm,热处理状态为 M 态, Ti6Al4V 主要化学成分见表 1。在激光熔注试验前先对 钛合金试板表面打磨,然后进行酸洗处理以去除试样 表面的氧化膜。酸洗后将试样烘干待用。

表 1 Ti6Al4V 的化学成分							wt.%
化学成分	Al	V	Fe	Si	С	0	Ti
质量分数	6.00	4.30	0.30	0.10	0.10	0.15	余量

试验采用的熔注材料为纳米团聚结构的 Y₂O₃ 部 分稳定 ZrO₂陶瓷颗粒,纳米原粉粒径约 50~100nm, 团聚后颗粒的粒径分布为 30~60μm,陶瓷颗粒的外形 近似于球形,其显微形貌如图 1 所示。



图1 纳米团聚ZrO2陶瓷颗粒的SEM形貌

激光熔注试验是在自主搭建的2kW光纤激光加工系统上进行,该系统主要由以下部分组成: IPG YLS-2000光纤激光器,KUKA 机器人和GTV PF2/2 送粉器。

图 2 为激光熔注试验的示意图,其具体工艺过程 为:激光束在基材表面移动上形成熔池,ZrO2陶瓷颗 粒通过"拖尾"方式注入熔池尾部从而避免粉末与激 光束直接接触,液态熔池快速凝固将陶瓷颗粒凝结在 金属基体中。粉末注入方向与基材表面形成55°夹角。 通过离焦的方式在基材表面形成直径约为3mm的光 斑。陶瓷粉末的输送采用具有气粉分离功能的送粉喷 嘴,送粉载气可由喷嘴后端的载气释放阀排出。激光 熔注过程采取同轴氩气保护,同轴保护气也可以起到 约束粉末流,增加粉末流的挺度的作用,这对于增强 激光熔注过程的稳定性十分重要。



图2 激光熔注过程示意图

通过分析不同工艺参数下获得的激光熔注层的宏观成形以及横截面形貌,确定了Ti6Al4V表面激光熔注纳米团聚ZrO2颗粒的较优工艺参数范围:激光功率 P=1800~2000W,扫描速度v=1.5~1.6m/min,送粉载 气流量L1=600~800L/h,保护气流量L2=240~450L/h。 在上述工艺参数范围内合理匹配,可获得良好的激光 熔注层。

采用线切割方法将激光熔注试样沿截面切开,制 成金相试样。采用 OLYMPUS-TOKYO 金相显微镜和 Quanta 200 型扫描电子显微镜对激光熔注层的显微组 织进行了观察与分析,采用能谱仪分析了激光熔注层 的化学成分。根据熔注层的截面金相照片测定了陶瓷 颗粒的体积分数。

3 试验结果与讨论

3.1 激光熔注层的宏观形貌

图 3 为激光熔注制备的 ZrO₂/Ti6Al4V 复合材料层 的截面形貌,从图中可以看出,在激光熔注过程中 ZrO₂ 陶瓷颗粒直接穿越熔池表面嵌入金属基体内。在激光 熔注过程中陶瓷颗粒没有发生严重的熔化现象,大部 分仍保持了初始形态。ZrO₂陶瓷颗粒分布于整个熔注 层中并达到了熔池的底部。熔注层的平均深度在 0.5mm 左右。熔注层中增强颗粒的体积分数是影响其 性能的重要参数,通过图像分析计算,熔注层中的 ZrO₂ 陶瓷颗粒的体积分数达到 70.6%。在熔注层的深度方 向上,ZrO₂陶瓷颗粒的体积分数体现出了上多下少的 梯度分布趋势,根据 Pei 等的研究结果^[4],熔注层中增 强颗粒在深度方向上的位置分布主要由颗粒初始速 度、颗粒穿越熔池表面所需的最低速度、熔池粘度和 熔池停留时间等因素共同决定。



a 橫截面 b 纵截面 图3 激光熔注ZrO₂/Ti6Al4V复合材料层截面形貌

3.2 激光熔注层的微观组织特征

在激光熔注过程中,陶瓷颗粒在穿越熔池的过程 中会由于高温金属熔体的热影响而产生一定的熔化现 象,熔化的程度取决于熔池的温度分布情况。

根据微观组织特征的不同,熔注层大致可分为两 个区域。图4为熔注层中不同部位的显微组织形貌。 从图4a中可以看出,在熔注层上部,ZrO2陶瓷颗粒的 表面熔化较少,颗粒保留了的原始形态。同时ZrO2陶 瓷颗粒之间的α-Ti基体上弥散分布着细小的块状晶与 树枝状晶,通过EDS 能谱分析可知,这些枝晶的成分 主要为Zr和O,质量分数分别为45.64%和42.16%, 从而可知其主要为ZrO2,这表明部分ZrO2从原始颗粒 中离散出来并均匀分布于Ti基体上。图4b为熔注层 底部的显微组织形貌,其中可以看到部分ZrO2颗粒的 熔化以及离散现象相比于熔注层上部有了进一步加 剧,尤其在靠近熔池底部的位置一些ZrO2颗粒的熔化 分解已经比较严重,无法保持原有的颗粒形态,如图 中的箭头所示。李福泉等关于激光-TIG 熔注制备 WCp/Al 的研究也报道了相似的结果,熔注层底部的 WC 颗粒相比与上部熔化更严重^[7]。



 a 上部
 b 底部

 图4 熔注层中不同位置的显微组织形貌

出现上述现象的原因有:固态 ZrO₂颗粒表面受到 高温金属熔体的热作用而熔化形成液态薄层,这些液 态 ZrO₂会在熔池表面张力的作用下与固态颗粒表面分 离,由于 ZrO₂与 Ti 之间良好的化学稳定性^[8],液态 ZrO₂重新在α-Ti 中凝固析出并弥散分布;另一方面, 注入的 ZrO₂颗粒本身是由纳米级的 ZrO₂颗粒通过烧 结颈而连接在一起,激光熔池中温度梯度和溶质梯度 引起的 Marangoni 流产生的热应力以及液态金属熔体 的润湿作用会使团聚 ZrO₂颗粒受到各种力的作用^[7], 从而促使其发生离散分解。在熔池下部,陶瓷颗粒在 穿越熔池的过程中经历的热影响时间最长,其离散分 解程度最严重,从而导致了图 4b 中的现象。而熔注层 上部的颗粒是最后进入熔池的,在液态熔池中停留的 时间,因而其受到的影响相对较小。



图5 熔注层中不同位置的陶瓷颗粒SEM形貌

(下转第33页)