

TC4表面耐高温氧化熔覆涂层的制备及性能分析

郑立娟 谢印凯 张阔 付宇明[†]

(燕山大学 机械工程学院, 河北 秦皇岛 066004)

摘要: 由于TC4材料在高温环境下易发生氧化失效, 因此在高温、海洋等恶劣环境条件下, TC4材料的使用寿命大大缩短。为延长TC4材料表面的耐高温氧化性能, 该文采用激光熔覆技术在TC4表面制备含梯度质量分数添加相的耐高温氧化熔覆涂层, 并利用扫描电子显微镜(SEM)对涂层的微观组织进行观察, 分析添加相对熔覆涂层微观组织形态的影响; 然后利用微观硬度试验获得不同材料组分涂层的微观硬度分布, 分析添加相含量对熔覆涂层显微硬度的影响; 最后利用宏观形貌观察、氧化动力学分析、SEM扫描电镜分析和X射线衍射分析等方法对高温氧化试验后的熔覆试件进行耐高温氧化性能评估, 分析添加陶瓷相变量和高温氧化过程对熔覆涂层微观组织及物相组成的影响规律, 并探究涂层的耐高温氧化机理。试验结果表明: 添加陶瓷相粉末后, 熔覆涂层的微观硬度明显提高, 微观组织更加细化紧密, 高温氧化过程中生成的致密氧化产物能够有效地隔绝高温氧化环境, 大幅提升表面熔覆涂层的抗高温氧化性能; 熔覆涂层表面生成的高温氧化产物 Ta_2O_5 具有结构致密、高温稳定性强且抗氧化性能突出等特点, 是提升含陶瓷相TC4熔覆涂层表面耐高温氧化性能的主要原因。

关键词: 钛合金; 陶瓷粉末; 高温氧化; 激光熔覆

中图分类号: TG178

文章编号: 1000-565X(2025)03-0097-08

TC4的材料组成为Ti-6Al-4V, 是一种质量轻、强度高、耐疲劳强度高、综合性能优异的钛合金, 常应用于机械、船舶和电子等各个领域^[1-4]。但随着发动机涡轮叶片、军事武器热端部件等特殊应用场景对材料在恶劣环境中使用要求的不断提升, TC4材料在高温、海洋环境条件下表现出易氧化、易腐蚀等问题, 严重约束了实际应用与发展研究的进程^[5]。

有研究表明, TC4在高温条件下易与环境中的杂质气体发生反应, 导致基材组织遭到破坏, 力学性能降低^[6]。当环境温度高于550℃时, TC4中的Ti

与氧气发生反应生成的氧化物 TiO_2 具有疏松多孔的特点, 无法通过隔绝氧化环境的方式减缓基材氧化速度; TC4中的Al在高温条件下生成致密氧化物 Al_2O_3 , 但因Al含量过低无法在TC4表面形成连续致密的氧化膜, 因此TC4的抗高温氧化性能较差^[7]。由此可见, 进一步改善TC4在高温环境中的稳定性, 是发挥其使用潜力的关键, 对延长TC4在高温环境下的使用寿命, 拓宽TC4的实际应用场景具有重要意义。TC4在高温环境中的氧化过程一般由表面开始, 因此制备表面改性涂层是提高TC4抗高温氧化稳定性的主要方法之一^[8-9]。

收稿日期: 2023-07-19

基金项目: 河北省自然科学基金项目(E2021203218)

Foundation item: Supported by the Natural Science Foundation of Hebei Province (E2021203218)

作者简介: 郑立娟(1971—), 女, 博士, 教授, 主要从事激光熔覆及高熵合金新材料制备研究。E-mail: ydzlj@ysu.edu.cn

[†] 通信作者: 付宇明(1971—), 男, 博士, 教授, 主要从事激光熔覆及高熵合金新材料制备研究。E-mail: mec9@ysu.edu.cn

覃鑫等^[10]利用激光熔覆技术在 TC4 表面制备 NiCrCoAlY-Cr₃C₂ 复合涂层, 结果表明, 复合涂层在高温条件下氧化 100 h 增加的质量约为基材增加的质量的 1/3, 有效提高了 TC4 的表面抗高温氧化性能。周璇等^[11]在 TC4 合金表面制备了 TiAl 熔覆涂层, 研究表明, TiAl 涂层在 600~1 000 ℃ 高温下循环氧化 50 h 的氧化动力学曲线符合抛物线规律, 且单位氧化增重和氧化速率均小于 TC4 基体, 证明 TiAl 涂层在高温条件下生成的致密氧化膜能够保护基材不被进一步氧化。单晓浩等^[12]采用 Nb、Al 和 Ti 作为熔覆材料制备改性涂层, 研究不同 Ti 含量对熔覆涂层高温抗氧化性能的影响, 结果表明, Ti 含量过多或过少都会降低涂层的抗高温氧化性能。

碳化钽(TaC)和碳化铪(HfC)同属于过渡族难熔金属碳化物, 具有熔点高、耐超高温氧化和耐腐蚀性能强等优点^[13]。HfC 具有碳化物陶瓷材料范围内最高的熔点, 在高温条件下能够生成致密氧化物 HfO₂, 阻止基材的进一步氧化^[14]。TaC 在高温条件下可以保持优异的力学和微观组织性能, 具有较强的高温稳定性^[15]。因此, 将 TaC 和 HfC 作为熔覆材料中的陶瓷增强相以提高涂层耐高温氧化性能的方案, 具有理论可行性。而且目前对 TC4 表面制备金属陶瓷复合熔覆涂层以提升材料耐高温氧化性能的研究鲜见报道。为此, 文中在 TC4 表面制备 TC4-TaC-HfC 金属陶瓷复合熔覆涂层, 将熔覆材料组分作为研究变量, 对比分析不同材料组分对熔覆涂层宏观形貌、金相组织、微观硬度、抗高温氧化性能的影响, 以提升 TC4 在高温环境下的实际性能和使用寿命, 拓宽 TC4 在工程实际中的应用领域和适用场景。

1 试样制备与试验方法

熔覆试验的基体材料采用 TC4 钛合金, 尺寸设为 100 mm×100 mm×10 mm。熔覆材料选用 TC4、TaC 和 HfC, 并按一定质量分数制备成混合粉末, 各组熔覆材料配比如表 1 所示, 其中试件 D 为纯 TC4 熔覆组, 作为熔覆试验的对照组。

激光工艺参数对激光熔覆涂层的表面质量有直接的影响^[16-18]。结合激光工艺参数对熔覆涂层性能表征的影响规律^[19-23]及预实验研究结果, 文中选用的工艺参数组合如下: 激光功率为 3 000 W, 扫描速度为 300 mm/min, 光斑尺寸为 2.5 mm×11.5 mm, 矩形光斑搭接率为 40%, 预置粉末厚度为 1.5 mm。

采用 Qness 显微硬度计在试件表面进行显微硬

表 1 熔覆材料各组分的质量分数
Table 1 Proportion of powder mass fraction of cladding material

实验组编号	质量分数/%		
	TaC	HfC	TC4
A	2.5	2.5	95.0
B	5.0	5.0	90.0
C	7.5	7.5	85.0
D	0.0	0.0	100.0

度测试, 载荷 500 g 保压 10 s, 从熔覆涂层到基材每隔 0.2 mm 打点一次, 共打点 10 次, 获得试件横切面表面区域显微硬度的变化趋势。采用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪对氧化后的试件进行 X 射线衍射(XRD)试验, 获得熔覆涂层的物相分析结果。采用 M330-HK830 金相显微镜和 Hitachi-3400N 扫描电子显微镜对熔覆试件进行显微观察, 获得熔覆涂层的显微组织表征。利用能谱仪(EDS)对氧化后的熔覆试件进行元素分析, 获得熔覆试件中元素的详细构成与含量, 探究熔覆层表面的氧化产物对涂层耐高温氧化性能的影响规律及作用机理。

高温氧化试验前, 利用线切割技术制备 8 mm×8 mm×10 mm 尺寸的熔覆试件, 经砂纸打磨和超声波清洗后, 将试件放置在干燥处理后的陶瓷坩埚中。高温氧化试验分别在 550、600、700 和 800 ℃ 的静止空气中氧化 60 h。试验步骤大致如下: ①将一体式智能马弗炉空载加热至设定的试验温度; ②将打磨光亮的试件放在马弗炉的最中间进行恒温氧化; ③每隔 6 h 将高温氧化的试件取出, 在精密分析天平上称重一次。依据称重结果采用氧化增重法绘制氧化动力学曲线, 并采用氧化动力学方法分析实验结果, 探究高温氧化生成的氧化膜对基材是否有保护作用^[24]。

2 试验结果及分析

2.1 微观组织观察

4 组熔覆试件氧化前熔覆涂层横截面的扫描电子显微镜(SEM)的扫描结果如图 1 所示。根据对微观组织特征的分析结果可知: 添加 5% 陶瓷相的熔覆试件 A 的显微组织以针状晶和枝晶形态为主, 存在少量柱状晶; 添加 10% 陶瓷相的熔覆试件 B 的显微组织以枝晶为主, 存在少量等轴晶; 添加 15% 陶瓷相的熔覆试件 C 的显微组织呈典型的网篮状马氏体组织, 组织晶粒更加细致紧密; 纯 TC4 熔覆试件 D 的显微组织绝大部分以枝晶和平面晶形态存在。

网篮状马氏体组织具有较强的高温稳定性, 在

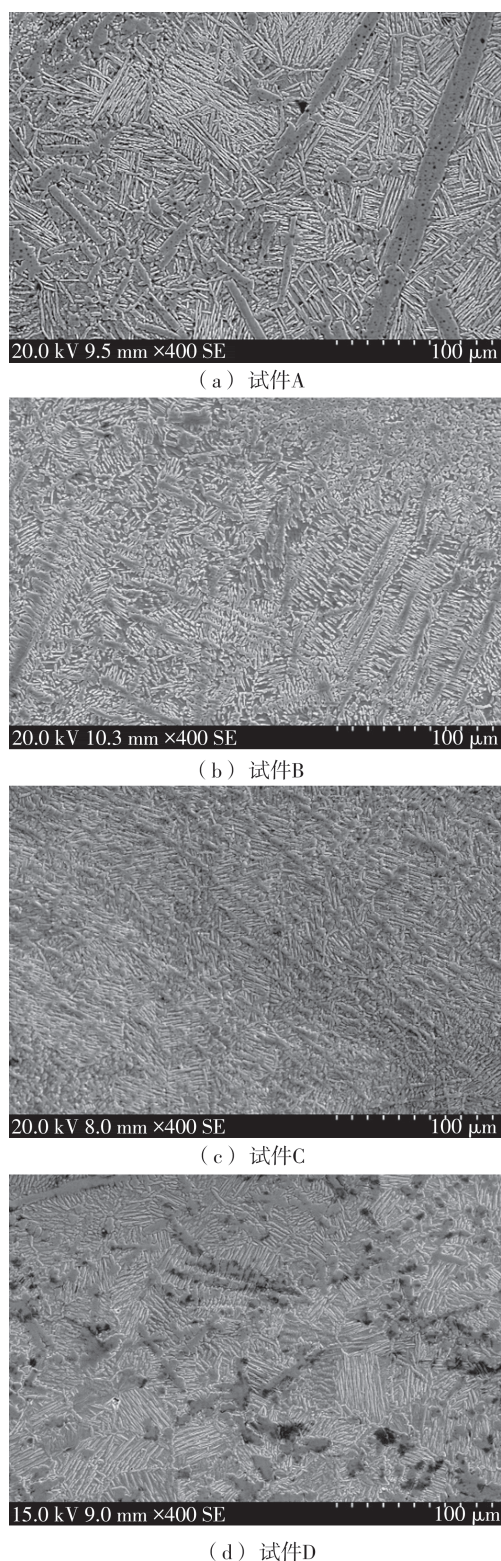


图1 熔覆涂层横截面的显微组织

Fig. 1 Microstructure of cross section of cladding coating

高温环境中可以保持持久的优良性能^[25-26]。试件C熔覆涂层形成网篮状马氏体组织的主要原因是:熔覆材料中高熔点、低自由能的TaC和HfC在熔池中率先析出并自发形核生成等轴晶粒,破坏熔覆基粉

材料TC4中原始 β -Ti晶粒边界的变形过程,导致不生成或仅少量生成呈分散分布的颗粒状 α -Ti晶界,原始 β 晶粒内存在的 α 片变短,各片丛交错排列,形成犹如编织状的网篮状马氏体组织。

由此可见,在熔覆材料中添加TaC和HfC陶瓷增强相,能够细化熔覆涂层组织晶粒,减小晶粒尺寸,使金相组织更加均匀致密,并在陶瓷相添加量较多时生成高温稳定性优良的网篮状马氏体组织,大幅提高熔覆涂层的微观组织性能。该优化作用在一定范围内随着陶瓷相粉末含量的增加而增强。

2.2 显微硬度分析

对4组熔覆试件进行显微硬度测试,结果如图2所示。由图中可知,添加陶瓷相粉末的试件A、B、C的显微硬度均较纯TC4熔覆对照试件D有显著的提高,且显微硬度随陶瓷相添加量的增加而提高,添加15%陶瓷相的试件C的显微硬度达到最高值643 HV,较基材提高了近一倍。

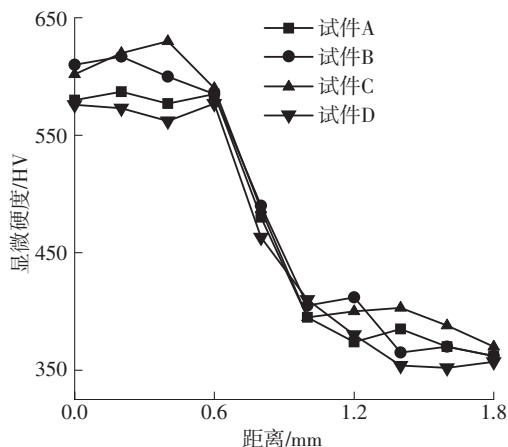


图2 熔覆涂层的截面显微硬度分布图

Fig. 2 Section microhardness distribution of cladding coating

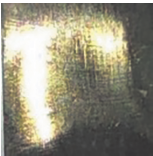
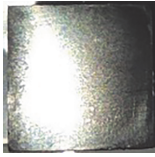
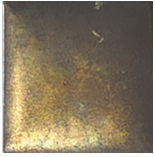
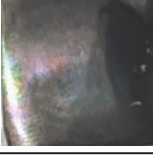
由硬度试验分析结果可知,添加TaC和HfC陶瓷相,能够提高熔覆涂层的表面硬度,且增强效果与陶瓷相添加量呈正相关。

2.3 抗高温氧化性能分析

2.3.1 宏观形貌分析

对4组试件进行高温氧化试验,并记录试验过程中的熔覆涂层宏观形貌,观测结果如表2所示。由表中可知,在550℃恒温氧化60h条件下,添加陶瓷相的3组试件A、B、C的表面均变为亮黄色,纯TC4熔覆涂层对照组试件D的表面呈暗黄色。根据精密天平的测量结果,高温氧化前后4组试件的质量基本保持不变,说明550℃恒温氧化60h条件下各组试件熔覆涂层基本没有被氧化。

表2 不同试验条件下熔覆涂层的形貌
Table 2 Morphology of cladding layer under different experimental conditions

试样编号	形貌				
	初始状态	550℃恒温氧化60h时	600℃恒温氧化60h时	700℃恒温氧化60h时	800℃恒温氧化60h时
A					
					
					
					

在 600℃恒温氧化 60h 条件下，添加陶瓷较多的试件 B、C 的熔覆涂层表面仍呈亮黄色，试件 A、D 的熔覆涂层表面呈暗红色，其中纯 TC4 熔覆涂层对照组试件 D 的熔覆涂层表面颜色最暗且表面明显粗糙化。4 组试件的熔覆涂层表面均未出现氧化膜开裂或剥落现象。

在 700℃恒温氧化 60h 条件下，各试件底面及侧面基材部分出现表面剥落现象，说明暴露在高温氧化环境中 TC4 基材生成的氧化膜失去了对内部材料的保护作用。试件 D 在该条件下也出现了表面氧化膜脱落现象，添加陶瓷相的试件 A、B、C 的熔覆涂层表面完好且无裂纹，说明添加陶瓷相能够提升熔覆涂层氧化膜对材料的保护作用。

在 800℃恒温氧化 60h 条件下，试件 A、D 熔覆涂层的表面出现大量裂纹，轻按氧化膜后发生较大面积脱落；试件 B 熔覆涂层的表面出现轻微裂纹，且有进一步开裂的趋势；试件 C 熔覆涂层的表面仍未出现裂纹，表面氧化膜尚具有一定余量的抗高温氧化性能。

结合不同条件下熔覆涂层高温氧化形貌可知，添加 TaC 和 HfC 陶瓷相能够显著提高熔覆涂层的抗高温氧化性能，且对耐高温氧化性能的强化作用随着陶瓷相添加量的增加而增强。

2.3.2 氧化动力学分析

由于 550℃恒温氧化试验中各组试件的氧化程度较轻，不具备氧化动力学研究价值，因此对 600、700 和 800℃恒温氧化条件下的 4 组试件进行氧化动力学分析，氧化动力学曲线如图 3 所示。

对比图 3(a)曲线可知，在 600℃恒温氧化 60h 条件下，4 组试件的氧化增重曲线均呈抛物线形，氧化反应速率呈随时间减缓的趋势，氧化增重量呈先增大后趋于平缓的趋势，说明 4 组试件在氧化过程中生成的氧化膜阻挡了氧化环境与内部金属的接触，有效地遏制了氧化过程。试件 D 的氧化增重量最大，试件 B、C 的氧化增重量相近且远小于试件 A、D。

对比图 3(b)曲线可知，在 700℃恒温氧化 60h 条件下，试件 A、D 的氧化增重曲线接近为直线，试件 B、C 的仍大致符合抛物线形规律，且氧化产物增重量从小到大排序为试件 C、B、A、D。

对比图 3(c)曲线可知，在 800℃高温氧化 60h 条件下，4 组试件的氧化增重曲线均接近为直线，添加陶瓷相的试件 A、B、C 的氧化增重量远小于试件 D，且氧化产物增重量从小到大排序为试件 C、B、A。在氧化动力学分析中，氧化增重曲线呈直线，说明高温条件下试件表面熔覆涂层发生剧烈氧化，材料内部热应力增大，导致氧化膜产生裂纹并发生脱落，

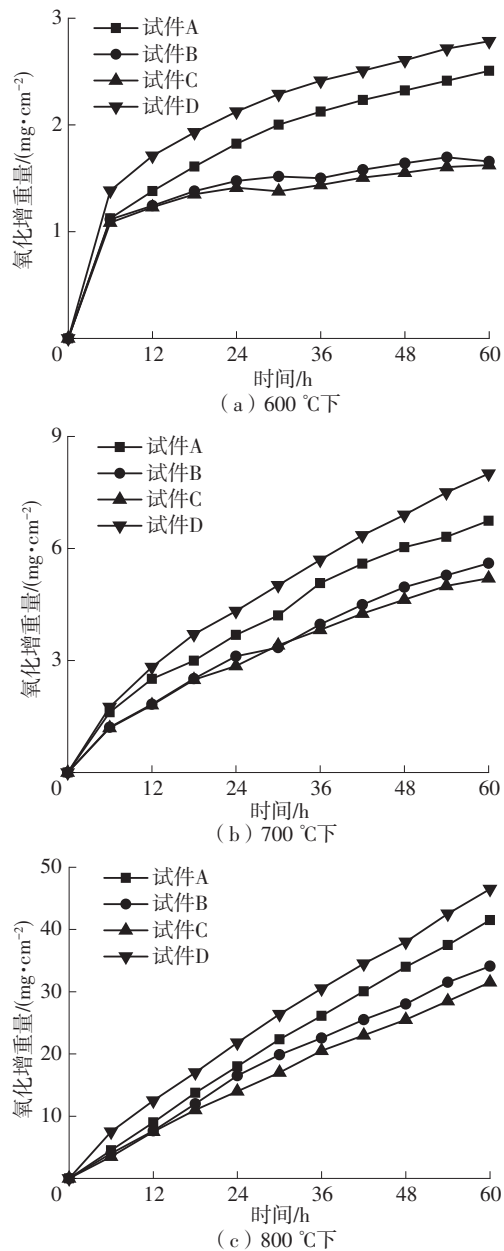


图3 不同恒温氧化条件下4组试件的氧化动力学曲线
Fig. 3 Oxidation kinetics curves of four groups of specimens under different isothermal oxidation conditions

基材重新接触氧气并继续发生氧化，最终造成氧化膜生成、剥落、又生成、又剥落的循环，因此氧化增重曲线接近直线。

经氧化动力学分析可知，在 600、700 和 800 °C 高温氧化试验中，添加陶瓷相的试件 A、B、C 的氧化增重速率明显低于试件 D，且最终的氧化产物增重量较小；添加陶瓷相最多的试件 C 在各高温氧化试验中表现最佳。

2.3.3 氧化层显微分析

选取 800 °C 恒温氧化实验中表现最佳的试件 C

做进一步微观分析，氧化试件的 XRD 衍射试验结果如图 4 所示，SEM 结果如图 5 所示。

根据 XRD 物相分析结果，试件 C 熔覆涂层表面在高温氧化后生成了 TiO_2 、 Al_2O_3 及 Ta_2O_5 等氧化物，

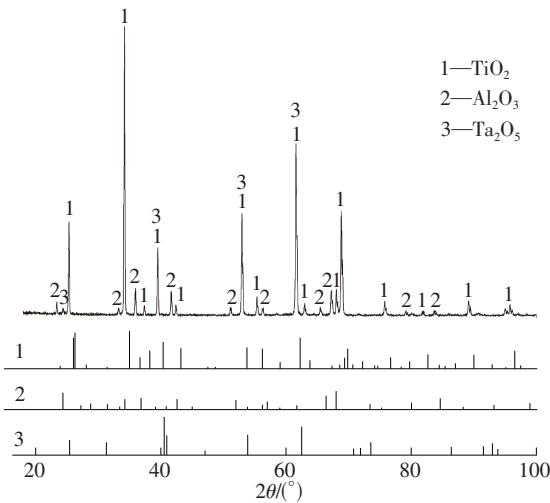
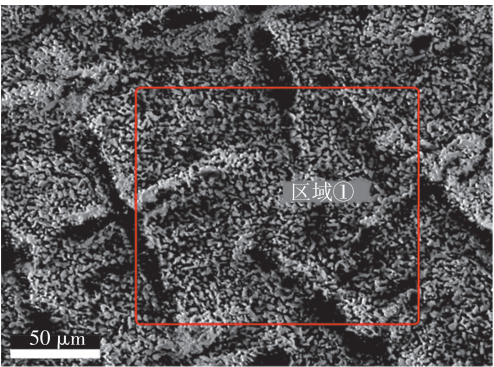
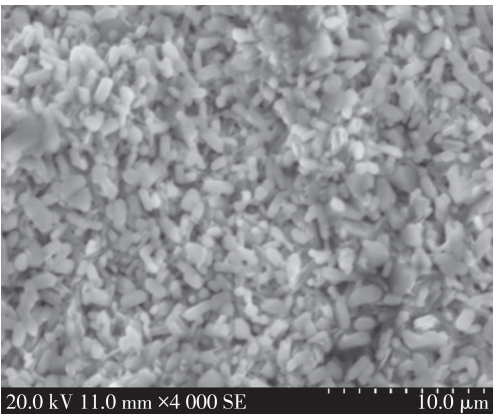


图4 800 °C恒温条件下试件C的氧化物的X射线衍射图
Fig. 4 X-ray diffraction pattern of oxide of specimen C under constant temperature of 800 °C



(a) 低倍数形貌



(b) 高倍数形貌

图5 800 °C恒温条件下试件C的熔覆涂层氧化形貌
Fig. 5 Oxidation morphology of cladding layer of specimen C under constant temperature of 800 °C

说明熔覆涂层添加相中的TaC在高温氧化过程中生成了氧化物 Ta_2O_5 。

根据扫描电镜微观组织观测结果,经高温氧化的试件C的熔覆涂层表面出现大量的“十字形状”物质,且周围伴有白色氧化物生成,如图5(a)所示;将熔覆涂层放大4000倍后,观察到该类氧化物呈颗粒状紧密排列,如图5(b)所示。

为进一步探究图5区域氧化产物的元素构成,对图5(a)所示区域①进行EDS元素分析试验,发现该区域的氧化产物主要由O、Ti、Al、Ta和Hf组成,含量分别为35.10%、53.26%、9.23%、1.52%和0.89%。结合试件C氧化产物的XRD测试结果可知,区域①的氧化产物主要为 TiO_2 、 Al_2O_3 及 Ta_2O_5 。而区域①的氧化产物中Ti和Al元素绝大部分来自于TC4基粉。虽然这二者含量较高,但结合氧化动力学分析结果可知,由TC4材料自身生成的氧化物对基材有一定的保护作用,能够小幅提升TC4表面的抗氧化能力,但与添加了陶瓷相的试验组相比,突出的抗氧化性能明显较差,因此 TiO_2 和 Al_2O_3 并不是含陶瓷相熔覆涂层表面耐高温氧化性能大幅增强的主要原因。

Ta_2O_5 是熔覆粉末中添加陶瓷相TaC在高温氧化后形成的产物。根据氧化动力学分析可知,添加陶瓷相后,熔覆涂层在高温条件下的氧化速率下降,涂层的耐高温氧化性能大幅增强,因此氧化产物 Ta_2O_5 的生成与涂层耐高温氧化性能的提升有关。相关研究表明, Ta_2O_5 具有结构致密、高温稳定性强和抗氧化性能突出等特点^[27]。由此可知,TC4涂层添加陶瓷相后耐高温氧化性能大幅提高的主要原因之一是氧化产物 Ta_2O_5 的生成。

结合EDS检测结果可知,试件C的熔覆涂层表面存在Hf元素,但元素含量较少,而XRD技术一般只能检测出材料中含量达5%(质量分数)以上的物相组成,因此当HfC添加量较小时,无法被记录在XRD衍射结果中。

熔覆涂层表面Hf元素含量较少的原因可以解释为:HfC是碳化物陶瓷体系中熔点最高的材料^[28],在激光辐射过程中以固体形态存在的时间最久,受重力影响的时间最长,在熔池中的下降位移最大,因此在熔覆涂层表面留存的含量很低。

由于熔覆涂层表面Hf元素的含量较少,无法准确探究HfC粉末在激光熔覆过程中发生的化学反应,这同样说明,由涂层中Hf元素在高温氧化环境下生成且存留在熔覆涂层表面的氧化产物较少,因此需要进一步优化材料设计方案及试验方法,以

更加深入地探究HfC及其氧化产物对熔覆涂层耐高温氧化性能的影响规律及相关机理。

3 结论

文中在TC4表面制备TC4-TaC-HfC金属陶瓷复合熔覆涂层,将熔覆材料组分作为研究变量,对比分析不同材料组分对熔覆涂层宏观形貌、金相组织、微观硬度、抗高温氧化性能的影响,结合整体试验结果及分析过程,可以得出如下结论:

(1)添加TaC和HfC陶瓷相的熔覆涂层表面平整,与基材呈良好冶金结合;显微硬度较纯TC4熔覆涂层明显提高,当陶瓷相添加量达15%时,显微硬度达到最大值643HV,较基材提高近一倍;显微组织细化紧密,陶瓷相添加至15%时显微组织呈典型的网篮状马氏体组织,该组织具有高硬度、耐腐蚀及高温性能稳定等优良性能。

(2)添加TaC和HfC陶瓷相后,熔覆试件抗高温氧化性能提高,氧化速率降低,氧化产物增重量减小,且对涂层耐高温氧化性能的强化作用随陶瓷相添加量的增加而提高;添加陶瓷相的熔覆涂层的高温氧化产物包括 TiO_2 、 Al_2O_3 和 Ta_2O_5 ,其中 Ta_2O_5 具有结构致密、高温稳定性强且抗氧化性能突出等特点,能够阻碍高温氧化环境与内部材料的接触,是提升含陶瓷相TC4熔覆涂层表面耐高温氧化性能的主要原因。

参考文献:

- [1] LIU Z, ZHANG D C, GONG L J, et al. Microstructures and mechanical properties of *in situ* TiC- β -Ti-Nb composites with ultrafine grains fabricated by high-pressure sintering [J]. Scientific Reports, 2018, 8: 9496/1-9.
- [2] 付宇明, 马顺芯, 刘绍峰, 等. TC4表面激光熔覆硬质复合涂层组织与性能 [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2024, 52(3): 10-17.
FU Yuming, MA Shunxin, LIU Shaofeng, et al. Microstructure and properties of laser cladding hard composite coating on TC4 surface [J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2024, 52(3): 10-17.
- [3] ZHANG D C, MAO Y F, YAN M, et al. Superelastic behavior of a β -type titanium alloy [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2013, 20: 29-35.
- [4] SONG R, LI J, SHAO J Z, et al. Microstructural evolution and wear behaviors of laser cladding Ti_2Ni/α (Ti) dual-phase coating reinforced by TiB and TiC [J]. Ap-

- plied Surface Science, 2015, 355: 298-309.
- [5] GUO S Q. Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: a review [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2009, 29(6): 995-1011.
- [6] LI Z, GOBBI S, NORRIS I, et al. Laser welding techniques for titanium alloy sheet [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 65: 203-208.
- [7] XU X, YU Y, HUANG H. Mechanisms of abrasive wear in the grinding of titanium (TC4) and nickel (K417) alloys [J]. Wear, 2003, 255: 1421-1426.
- [8] QIN Y, XIONG D, LI J. Tribological properties of laser surface textured and plasma electrolytic oxidation duplex-treated Ti6Al4V alloy deposited with MoS₂ film [J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 269: 266-272.
- [9] KUMAR S A, RAMAN S G S, NARAYANAN T S N S, et al. Influence of counterbody material on fretting wear behaviour of surface mechanical attrition treated Ti-6Al-4V [J]. Tribology International, 2013, 57: 107-114.
- [10] 覃鑫, 祁文军, 左小刚. TC4钛合金表面激光熔覆 NiCrCoAlY-Cr₃C₂复合涂层的摩擦和高温抗氧化性能 [J]. 材料工程, 2021, 49(12): 107-114.
- QIN Xin, QI Wen-jun, ZUO Xiao-gang. Friction and high temperature oxidation resistance of laser cladding NiCrCoAlY-Cr₃C₂ composite coating on TC4 titanium alloy [J]. Journal of Materials Engineering, 2021, 49(12): 107-114.
- [11] 周璇, 肖华强, 赵欣鑫, 等. TC4合金表面激光熔覆 TiAl涂层的高温循环氧化行为 [J]. 中国有色金属学报, 2023, 33(2): 400-412.
- ZHOU Xuan, XIAO Hua-qiang, ZHAO Xin-xin, et al. High-temperature cyclic oxidation behavior of laser cladding TiAl coating on TC4 alloy surface [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2023, 33(2): 400-412.
- [12] 单晓浩, 王存山, 于群. 钛合金表面激光熔覆 Nb-Al-Ti高温合金涂层组织与性能 [J]. 中国激光, 2016, 43(8): 0802015/1-8.
- SHAN Xiaohao, WANG Cunshan, YU Qun. Microstructure and property of Nb-Al-Ti high temperature alloy coatings by laser cladding on Ti alloy surfaces [J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(8): 0802015/1-8.
- [13] 于多, 殷杰, 张步豪, 等. 碳化物超高温陶瓷材料研究进展 [J]. 航空制造技术, 2019, 62(19): 53-64.
- YU Duo, YIN Jie, ZHANG Buhao, et al. Recent research progresses on ultrahigh temperature carbide ceramic materials [J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2019, 62(19): 53-64.
- [14] YOO H, KIM H S, HONG B G, et al. Hafnium carbide protective layer coatings on carbon/carbon composites deposited with a vacuum plasma spray coating method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(7): 1581-1587.
- [15] 董天下, 孟凡桂, 陈红梅, 等. 石墨表面TaC涂层的熔盐法制备及表征 [J]. 表面技术, 2023, 52(2): 297-306.
- DONG Tian-xia, MENG Fan-gui, CHEN Hong-mei, et al. Preparation and characterization of TaC coating on graphite via molten salt method [J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 297-306.
- [16] GOWTHAM A, CHAITANYA G, KATIYAR J K, et al. Experimental investigations on laser cladding of NiCrBSi+WC coating on SS410 [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27: 1984-1989.
- [17] MOSTAJERAN A, SHOJA-RAZAVI R, HADI M, et al. Evaluation of the mechanical properties of WC-FeAl composite coating fabricated by laser cladding method [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 88: 105199/1-10.
- [18] YAO J, ZHANG J, WU G, et al. Microstructure and wear resistance of laser cladded composite coatings prepared from pre-alloyed WC-NiCrMo powder with different laser spots [J]. Optics and Laser Technology, 2018, 101: 520-530.
- [19] 吴腾, 师文庆, 谢林圯, 等. 激光熔覆铁基TiC复合涂层成形质量的控制方法 [J]. 激光技术, 2022, 46(3): 344-354.
- WU Teng, SHI Wenqing, XIE Linyi, et al. Forming quality control method of laser cladding Fe-based TiC composite coating [J]. Laser Technology, 2022, 46(3): 344-354.
- [20] 侯锁霞, 赵江昆, 李强, 等. 对激光熔覆形成缺陷的影响因素的探究 [J]. 材料导报, 2022, 36(Z1): 22030105/1-4.
- HOU Suoxia, ZHAO Jiangkun, LI Qiang, et al. Study on the influencing factors of laser cladding defects [J]. Materials Reports, 2022, 36(Z1): 22030105/1-4.
- [21] 张杰, 张群莉, 姚建华, 等. 激光熔覆工艺参数对IN718合金组织及元素偏析的影响 [J]. 热加工工艺, 2022, 51(19): 30-34, 40.
- ZHANG Jie, ZHANG Qunli, YAO Jianhua, et al. Effect of laser cladding process parameters on microstructure and element segregation of IN718 alloy [J]. Hot Working Technology, 2022, 51(19): 30-34, 40.
- [22] 赵晖, 孙旭, 杜春燕, 等. TC4合金表面激光熔覆材料研究进展 [J]. 沈阳理工大学学报, 2022, 41(1): 31-37.
- ZHAO Hui, SUN Xu, DU Chunyan, et al. Progress in research of laser cladding materials on TC4 alloy surface [J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2022, 41(1): 31-37.

- [23] 许明三, 周春辉, 张正, 等. 激光熔覆过程中的粉、气、光耦合温度场 [J]. 中国机械工程, 2022, 33(1): 70-77.
XU Mingsan, ZHOU Chunhui, ZHANG Zheng, et al. Temperature distribution of powder-gas-optical coupling temperature field in laser cladding processes [J]. China Mechanical Engineering, 2022, 33(1): 70-77.
- [24] BARIN I, KNACKE O, KUBASCHEWSKI O. Thermochemical properties of inorganic substances [M]. Berlin/Heidelberg: Springer, 1977.
- [25] 张伟祥, 唐超兰, 陈志茹, 等. 退火温度对激光选区熔化成形 TC4 钛合金组织及力学性能的影响 [J]. 金属热处理, 2019, 44(6): 122-127.
ZHANG Weixiang, TANG Chaolan, CHEN Zhiru, et al. Effect of annealing temperature on microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy formed by selective laser melting [J]. Heat Treatment of Metals, 2019, 44(6): 122-127.
- [26] 肖振楠, 刘婷婷, 廖文和, 等. 激光选区熔化成形 TC4 钛合金热处理后微观组织和力学性能 [J]. 中国激光, 2017, 44(9): 0902001/1-9.
XIAO Zhennan, LIU Tingting, LIAO Wenhe, et al. Microstructure and mechanical properties of TC4 titanium alloy formed by selective laser melting after heat treatment [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(9): 0902001/1-9.
- [27] CHEN Dong, WANG Quansheng, LIU Yanbo, et al. Effect of Ta₂O₅-Y₂O₃ dopants on phase structure, fracture toughness and thermophysical properties of zirconia [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2021, 50(6): 1890-1895.
- [28] 李浩, 王松, 余艺平, 等. Ta-Hf 体系材料研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2020, 56(11): 10-18.
LI Hao, WANG Song, Yu Yiping. Research progress of Ta-Hf system materials [J]. China Ceramics, 2020, 56(11): 10-18.

Preparation and Performance Analysis of High Temperature Oxidation Cladding Coating on TC4 Surface

ZHENG Lijuan XIE Yinkai ZHANG Kuo FU Yuming

(School of Mechanical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

Abstract: Due to the susceptibility of TC4 material to oxidation failure in high-temperature environments, its service life is significantly shortened under harsh conditions such as high temperatures and marine environments. To augment the high-temperature oxidation resistance of TC4 material surfaces, this paper employed laser cladding technology to prepare a high-temperature oxidation-resistant cladding coating with a gradient mass fraction of additive phases on the TC4 surface. The microstructure of the coating was observed using scanning electron microscopy (SEM), and the impact of the additive phase on the microstructure morphology of the cladding was analyzed. Subsequently, microhardness tests were performed to obtain the microhardness distribution of coatings with different material compositions, and the effect of additive phase content on the microhardness of the cladding was analyzed. Ultimately, macroscopic morphology observation, oxidation kinetics, SEM, and XRD methods were employed to evaluate the high-temperature oxidation resistance of the clad samples after high-temperature oxidation tests. The effects of ceramic phase content and the high-temperature oxidation process on the microstructure and phase composition of the cladding layer were analyzed, and the oxidation resistance mechanism of the coating was explored. The experimental findings reveal that the incorporation of ceramic phase powders results in a marked improvement in the microhardness of the cladding layer, along with a refinement and densification of its microstructure. The dense oxide products formed during the high-temperature oxidation process effectively isolate the coating from the oxidizing environment, thereby substantially enhancing its resistance to high-temperature oxidation. The high-temperature oxidation product Ta₂O₅ formed on the surface of the cladding layer has a dense structure, strong high-temperature stability, and excellent oxidation resistance, which is the main reason for the improved high-temperature oxidation resistance of the ceramic phase-containing TC4 cladding layer.

Key words: titanium alloy; ceramic powder; high temperature oxidation; laser cladding