

## Ti6Al4V 表面激光熔覆原位自生 TiC 颗粒增强 钛基复合材料及摩擦磨损性能\*

张松<sup>1,2)</sup> 张春华<sup>1)</sup> 吴维安<sup>2)</sup> 王茂才<sup>2)</sup>

1) 沈阳工业大学材料科学与工程学院, 沈阳 110023

2) 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016

**摘要** 以 Ti, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 混合粉末作为预置合金涂层, 采用 YAG 固体激光器进行激光熔覆处理, 在 Ti6Al4V 合金表面制备出原位自生 TiC 颗粒增强钛基复合材料涂层。实验结果表明, 采用合适的合金粉末成分和激光辐照能量密度, 可以获得增强相 TiC 弥散分布的钛基复合材料熔覆层, 熔覆层结晶致密, 且与复合材料基体润湿性良好, 熔覆层中复合材料的基体组织随预置合金粉末成分的改变而变化。摩擦磨损实验结果表明, 原位自生 TiC/Ti 复合材料熔覆层可明显改善 Ti6Al4V 合金的表面硬度和摩擦磨损性能。

**关键词** 激光熔覆, 原位自生, 复合材料

**中图分类号** TB333

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2001)03-0315-06

## AN *IN SITU* FORMED TiC PARTICLE REINFORCEMENT COMPOSITE COATING INDUCED BY LASER MELTING ON SURFACE OF ALLOY Ti6Al4V AND ITS WEARING PERFORMANCE

ZHANG Song<sup>1,2)</sup>, ZHANG Chunhua<sup>1)</sup>, WU Weitao<sup>2)</sup>, WANG Maocai<sup>2)</sup>

1) Institute of Materials Science and Engineering, Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023

2) State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Song, associate professor, Tel: (024)25408440, Fax: (024)25404064,

E-mail: mfszhang@163.net

Manuscript received 2000-07-27, in revised form 2000-12-14

**ABSTRACT** By means of laser induced surface melting process an *in situ* formed TiC particle reinforcement composite coating was successfully synthesized on Ti based alloy Ti6Al4V with pre-placed powder mixtures of Ti and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. It was revealed that with a proper ratio of Ti to Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and power density of the pulse laser beam, a composite coating consisted of TiC particles dispersed in  $\beta$ -Ti matrix can be obtained. The coating has good metallurgical bonding with the substrate as well as there is a good wettability between the reinforcement TiC and the coating matrix. The microstructure and the phase distribution in the composite coating varied with changes of the chemical composition of the powder mixture and the laser processing parameters. The results of wearing test showed that the composite coating enhanced greatly the surface hardness and the wearing resistance of the alloy Ti6Al4V.

**KEY WORDS** laser melting, *in situ* synthesis, composite

钛合金由于具有密度小、比强度高、耐腐蚀性好等特点, 在航天航空工业中有着广泛的应用前景, 但由于钛合金的

摩擦系数大, 耐磨性差, 极大地限制了其在工程上的应用范围, 因而如何提高钛合金的耐磨性是许多材料工作者所关注的问题

\* 中国科学院院长基金资助项目

收到初稿日期: 2000-07-27, 收到修改稿日期: 2000-12-14

作者简介: 张松, 女, 1963年生, 副教授, 博士

金属材料表层的物理、化学性能对它的许多重要使用性能, 如硬度、耐磨性、耐腐蚀性、耐热性、抗氧化性, 甚至断裂和疲劳性能等均有决定的作用。高功率激光器的出现,

为材料表面改性提供了一种新的有效手段, 并已在金属材料表面上制备出陶瓷-金属基复合材料涂层, 以提高其耐磨性<sup>[1-6]</sup>。由于陶瓷材料具有一般金属材料难于比拟的耐磨性和耐蚀性, 因此可以针对零件的不同服役条件和失效特点, 选择不同的合金粉末和与之匹配的陶瓷颗粒相, 用激光束在金属基体表面熔覆一层复合材料保护层, 将金属材料良好的性能与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀及耐热性能有机结合起来, 大幅度地提高零件的使用寿命。以 Ti 为基的复合材料在航天航空领域极富吸引力, 已成为航天航空领域的航空发动机、火箭结构和涡轮发动机的首选材料<sup>[7-9]</sup>。鉴于在高温加工过程中, Ti 和陶瓷相易发生剧烈的反应, 并导致材料的某些性能下降, 故材料的加工工艺方法显得特别重要。原位自生法制备的金属基复合材料, 由于具有增强相热力学稳定, 尺寸细小, 分布均匀, 界面洁净, 与基体结合良好的特点, 受到人们的重视。目前制备颗粒增强轻金属基复合材料主要采用 SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiC、TiB<sub>2</sub> 等陶瓷颗粒作为增强相。Kuruvilla 等人<sup>[10]</sup>在比较了 Al/B<sub>4</sub>C、Al/TiC、Al/SiC、Al/TiB<sub>2</sub> 的拉伸强度和弹性模量后指出, TiC 具有高硬度, 高模量, 较高抗弯强度等特点, 其作为轻金属的增强相是很有潜力的。

本文借助于激光熔覆工艺, 利用接触反应原位生成增强相技术, 在 Ti6Al4V 合金表面制备原位自生 TiC 颗粒增强钛基复合材料涂层, 着重探讨和分析表面复合材料熔覆层中 TiC 的生成机制, 并对熔覆层的组织、结构及摩擦磨损性能进行研究, 为制备有良好综合性能的 TiC 增强钛基复合材料激光熔覆层提供理论依据。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 基材及合金粉末成分

基材为 Ti6Al4V( $\alpha + \beta$ ) 型钛合金, 其化学成分(质量分数, %)为: Al 6.01; V 3.84; C 0.1; Fe 0.3; Ti 余量。试样尺寸为 40 mm × 25 mm × 6 mm, 表面进行激光熔覆处理, 样品表面粗糙度  $R_a = 0.2 \mu\text{m}$ 。激光熔覆用合金粉末为工业纯度的 Ti 粉及 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉末, 其粒径为 60—70  $\mu\text{m}$ , 实验过程中两者按不同比例配制, 在滚筒式球磨机中混合均匀。

### 1.2 激光熔覆处理

将合金粉末在 150 °C 下烘干 2 h, 而后以松散粉末的形式置于 Ti6Al4V 基材上, 预置合金粉末层厚度 0.7—0.87 mm, 将样品放入一特制可控气氛加工室中, 抽真空后充入 Ar 气, 以保证在激光处理时合金粉末不被氧化。利用 JJ-D-400 型 Nd:YAG 固体脉冲激光加工机进行激光熔覆处理, 优化工艺条件为: 单脉冲能量 50 J, 频率 4 Hz, 脉宽 5 ms, 焦距 200 mm, 光斑直径 2 mm, 扫描速度 1.1—5.0 mm/s。

### 1.3 检测方法

将激光熔覆处理后的样品沿截面制成 SEM 样品, 利

用 Philips XL400-FEG 扫描电镜 (SEM/EDX) 进行组织及成分的检测。采用 D/max-ra 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定和分析。X 射线衍射条件为: Cu 靶石墨滤光器单色化, 管电压 50 kV, 管电流 100 mA, 扫描速度 1.5°/min。

磨损性能是在 EM5CB1-W3 型销板式磨损试验机上进行的, 其工作原理如图 1 所示, 磨损样品表面经 1000 号金相砂纸打磨。试样尺寸 40 mm × 25 mm × 4 mm, 摩擦副为直径 6 mm 的 GCr15 钢球, 硬度为 HRC60, 负荷 2 N, 往复滑动速度 15 mm/s, 采用室温干摩擦磨损方式, 在 Talysurf-4 型表面形貌仪上测试磨痕的二维形貌, 计算磨损体积, 以此评价复合材料熔覆层的磨损性能, 并利用扫描电镜对磨损表面形貌及磨痕进行形貌观察及分析。

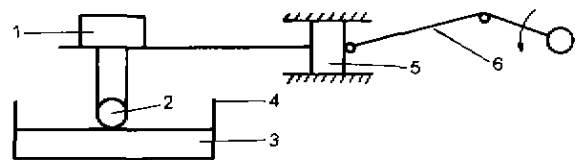


图 1 在往复滑动销板试验机工作原理图

Fig.1 Schematic of wearing test machine

1—Load; 2—Wearing pair; 3—Test sample;

4—Supporting stand; 5—Sliding vane; 6—Crank

## 2 实验结果及分析

### 2.1 激光辐照过程中熔区内 TiC 颗粒的原位自生机制

在激光辐照过程中, Ti6Al4V 基材表面的涂层材料通过吸收激光束的能量而熔化。材料对激光束的吸收率取决于材料的电阻率及激光束的波长, 可用下式表示<sup>[11]</sup>

$$\alpha(T) = 0.365 \{ \rho_{20} [1 + \rho(T-293)] / \lambda \}^{0.5} - 0.0667 \{ \rho_{20} [1 + \rho(T-293)] \lambda \} + 0.006 \{ \rho_{20} [1 + \rho(T-293)] / \lambda \}^{1/5}$$

式中,  $\alpha$  为材料的吸收率,  $\rho$  为材料电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $\lambda$  为激光束波长 ( $\mu\text{m}$ ),  $T$  为温度 (K),  $\rho_{20}$  为材料在 20 °C 下的电阻率。

由上式可知, 在激光束作用下钛合金表面涂层材料熔化时, 由于预加的 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 陶瓷相的电阻率比 Ti 及基材 Ti6Al4V 合金大得多, 因而陶瓷相 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 优先吸热, 被迅速加热到很高的温度, 再通过热传导传给周围的材料, 这种加热机制使得熔池内 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 颗粒及其周边的温度远高于熔池的平均温度, 从而容易诱发界面反应的发生。

为研究 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 原位反应生成 TiC 的机制, 降低激光束辐照功率密度和作用时间, 以探讨在激光束作用下陶瓷颗粒相的溶解析出与长大过程, 以及所生成的颗粒相在熔池中的分布。

图 2 为激光束作用下，半固态熔体中  $Cr_3C_2$  颗粒与熔融 Ti 反应生成 TiC 的 SEM 形貌。激光辐照时熔池内可能在某一瞬间达到很高的温度，由于  $Cr_3C_2$  粉末具有较高的激光能量吸收率和较低的导热系数， $Cr_3C_2$  颗粒边缘会发生部分溶解和熔化，其溶解程度的大小与陶瓷相颗粒的尺寸、其在液态金属中的溶解度有关，同时也取决于激光辐照时的工艺条件等因素。激光束的能量密度越高、与粉末的作用时间越长，陶瓷相颗粒越细，其溶解程度越大。在  $Cr_3C_2$  边缘局部溶解的同时，其周围形成了一层碳的富集区，并建立起一个碳的扩散场。由于熔融的 Ti 与碳原子有较大的亲和力，因而 Ti 具有正吸附作用，从而有利于 Ti、C 反应生成 TiC。图 3 为 TiC 颗粒的 TEM 明场像形貌，可以看出，原位反应生成的 TiC 颗粒与熔融 Ti(Cr) 之间没有界面反应相生成，其界面平直、清晰。同时由于熔融 Ti 对 TiC 粒子有良好的润湿性，阻碍了 TiC 粒子的聚集长大，因而获得了均匀细小，弥散

分布的 TiC 颗粒增强相。

### 2.2 原位自生 TiC/Ti 复合材料涂层的组织结构

图 4 为 Ti6Al4V 表面 TiC/Ti 激光熔覆层宏观形貌。可以看出，熔覆层与基材浸润性良好。选择优化的激光处理工艺参数，获得了与基体结合良好的合金熔覆层。图 5 为粉末成分为 95Ti-5 $Cr_3C_2$  及 90Ti-10 $Cr_3C_2$  激光熔覆层 SEM 组织形貌，可以看出，选择合适的激光辐照工艺参数，可使预置涂层中  $Cr_3C_2$  与 Ti 反应全部转变为 TiC，原位自生 TiC 的平均尺寸小于 1.5  $\mu m$ 。熔覆层结晶细密，熔覆层与 Ti6Al4V 基材呈良好的冶金结合，且整个涂层的 TiC 颗粒体积百分数呈梯度分布趋势。图 6 为 95Ti-5 $Cr_3C_2$  合金粉末的 X 射线衍射谱，原始合金粉末中 Ti 是以  $\alpha$ -Ti 的形式存在，图 7 为激光熔覆层的 X 射线衍射谱，对比图 6、7 可知，经激光辐照后，被置换出的 Cr 固溶于复合材料的基体中，由于 Cr 为促进  $\beta$ -Ti 生成元素，从而导致表层 Ti 基复合材料基体组织结构发



图 2  $Cr_3C_2$  周围原位自生 TiC 的 SEM 形貌

Fig.2 SEM morphology of a large  $Cr_3C_2$  particle with *in situ* formed TiC dispersing on its periphery



图 3 TiC 的 TEM 明场形貌

Fig.3 TEM morphology of a TiC particle

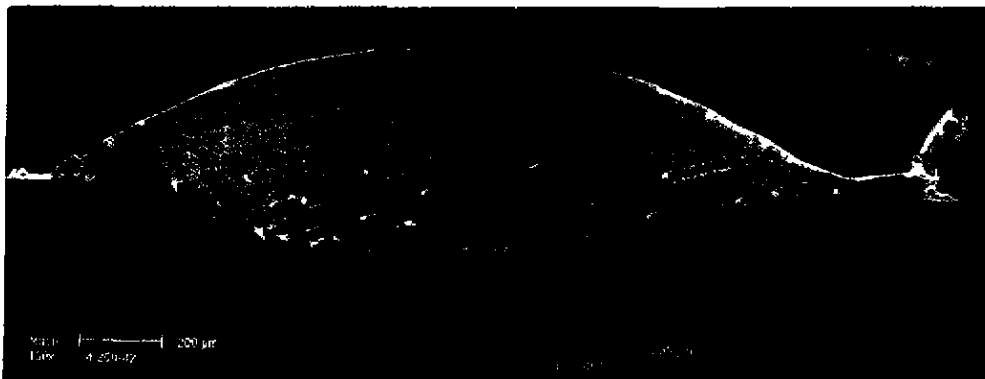


图 4 激光熔覆层宏观形貌

Fig.4 Macroscopic morphology of laser coating

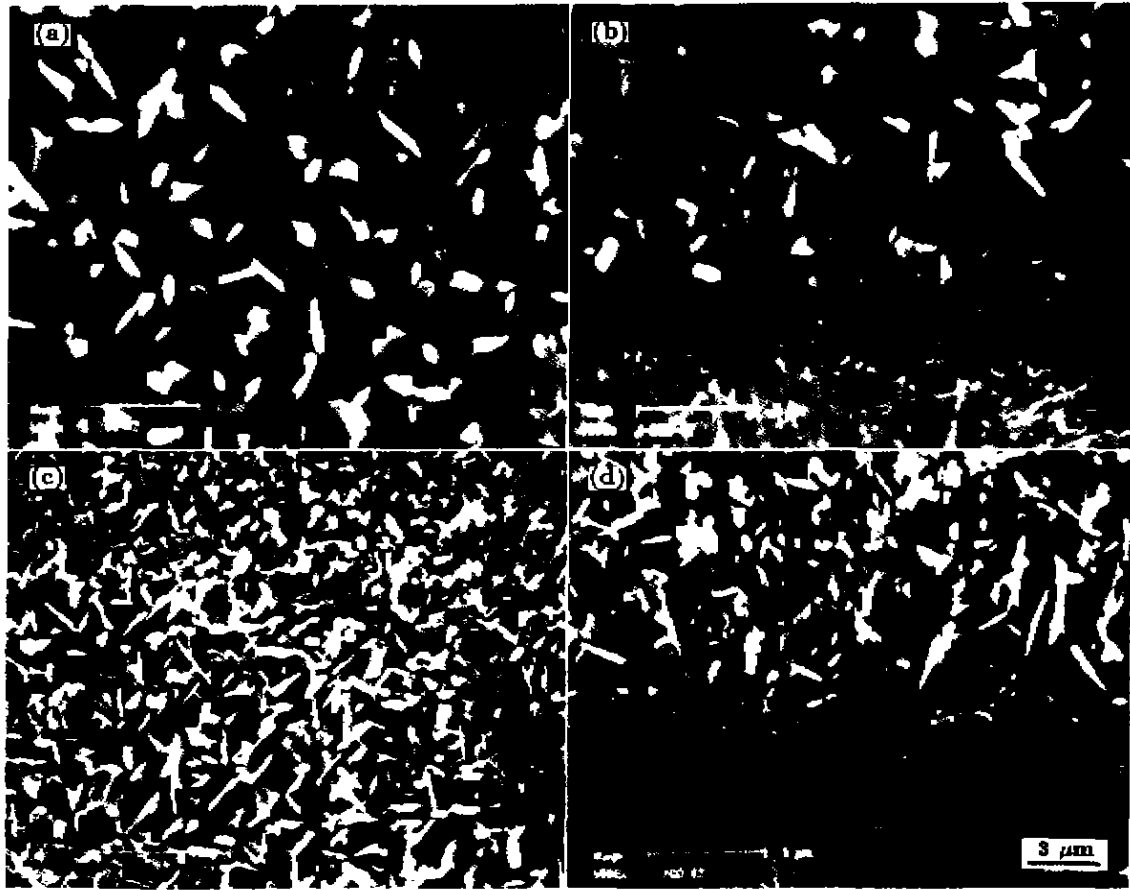


图 5 复合材料激光熔覆层 SEM 形貌

Fig.5 Cross sectional morphologies of composite coatings

- (a) coating 95Ti-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>    (b) near interface of alloy/coating (95Ti-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)
- (c) coating 90Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>    (d) near interface of alloy/coating (90Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>)

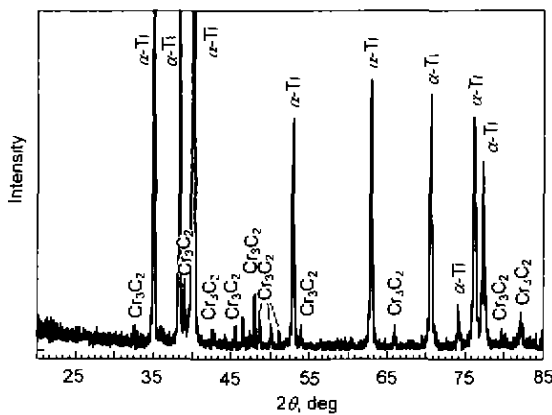


图 6 95Ti-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 合金粉末的 X 射线衍射谱

Fig.6 X-ray diffraction pattern of powder mixture of 95Ti-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

生了变化。实验结果表明，随涂层合金粉末中 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 含量的增加，复合材料熔覆层的基体组织由 α-Ti 向 β-

Ti 转变，而 β-Ti 具有良好的性能，是进行表面合金成分设计所期望得到的组织。这说明合理控制表面合金粉末的成分和激光处理工艺参数，可以获得以良好韧性的 β-Ti 为基体，弥散细小 TiC 颗粒作为增强相的复合材料熔覆层。图 8 为 TiC 颗粒及其周围(沿 AB 线扫描)EDX 分析的 Ti, Cr, C 元素线分布情况，可以看出，置换反应产生的 Cr 全部固溶于复合材料的基体组织中。TiC 颗粒 EDX 定点成分分析结果显示，原位反应自生的 TiC 成分与理论值相吻合。

### 2.3 复合材料的磨损性能

图 9 为复合材料熔覆层及基材 Ti6Al4V 的磨损曲线，从图中可以看出激光熔覆复合材料涂层的耐磨性能明显优于基材 Ti6Al4V，而 90Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉末激光熔覆层由于复合材料的基体组织为具有良好韧性的单一 β-Ti 相，且涂层中 TiC 的含量高达 40%，因而表现出最佳的耐磨性。

为研究 90Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 激光熔覆层及基材的磨损机

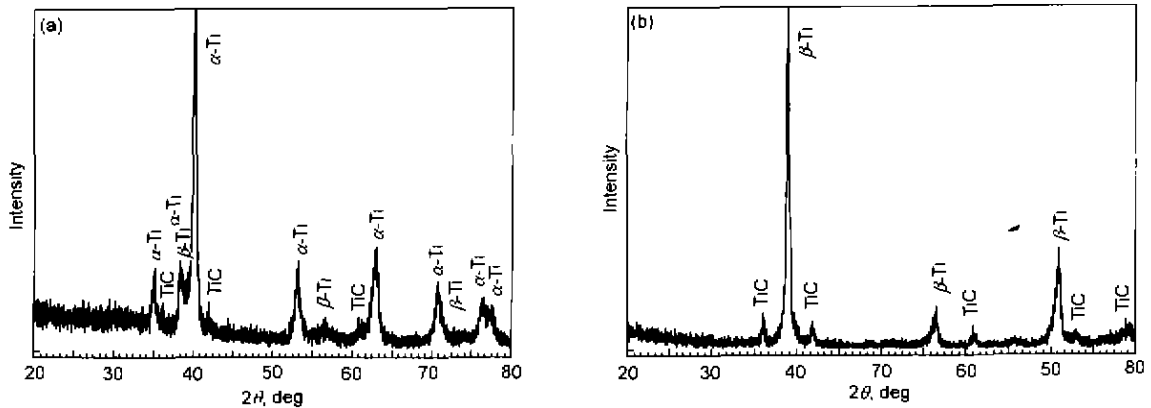


图 7 激光熔覆层的 X 射线衍射谱  
 Fig.7 X-ray diffraction patterns of composite coatings  
 (a) coating 95Ti-5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (b) coating 95Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

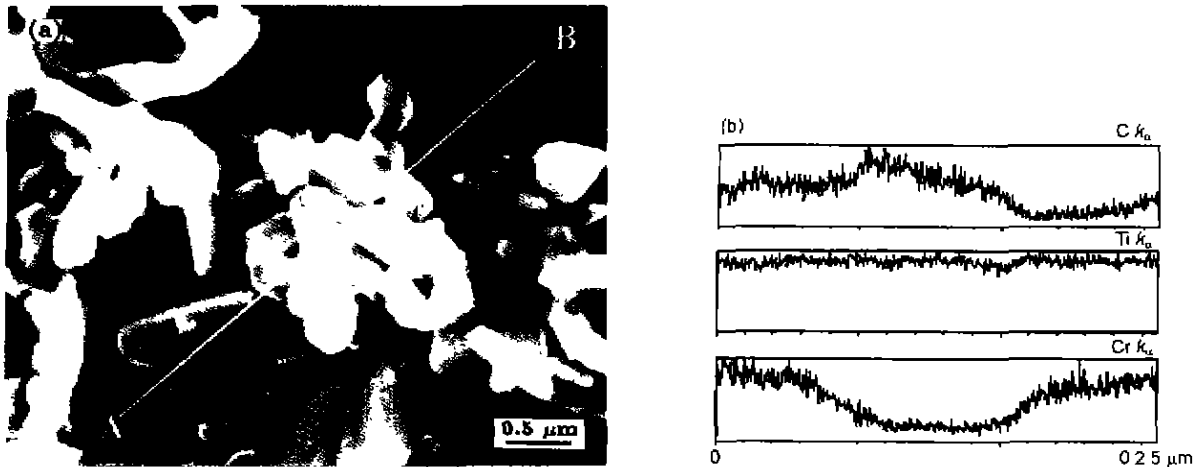


图 8 90Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 涂层的 SEM 像及沿 AB 线的元素分布  
 Fig.8 SEM image of TiC particles in coating 90Ti-10Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (a) and profiles of C, Ti and Cr along AB line in Fig.8a (b)

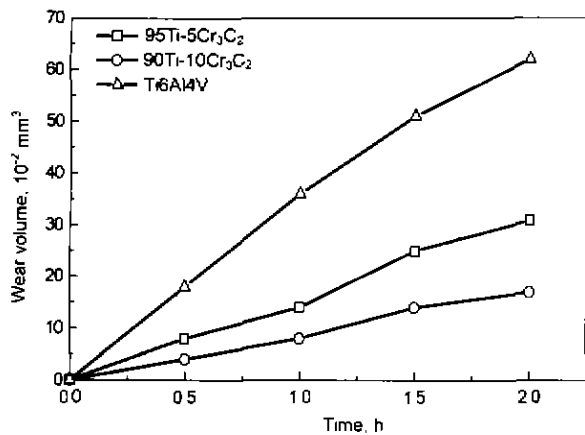


图 9 复合材料熔覆层及 Ti6Al4V 基材的磨损曲线  
 Fig.9 Wearing curves of composite coatings and Ti6Al4V bare alloy

制, 采用 SEM 对二者的磨损表面及其形貌进行分析。图 10 为 Ti6Al4V 基材、Ti6Al4V 与复合材料涂层界面及复合材料涂层的磨损表面和磨痕形貌 SEM 照片。图 10a 表明 Ti6Al4V 在磨损过程中已发生大块金属的转移, 其磨损表面呈严重的犁削脱落及粘着。图 10b 为基材 Ti6Al4V 与复合材料界面磨痕形貌, 图中的上半部分为 Ti6Al4V 基材热影响区的磨痕, 由于激光辐照快速熔凝及复合材料涂层合金元素向基材扩散的固溶强化作用, 使得该区域的磨痕较 Ti6Al4V 基材磨痕宽度及深度略小, 剥落倾向减小。图 10b 的下半部分为复合材料涂层底部靠近基材处的磨痕, 其磨痕较浅、磨痕宽度明显减小, 没有粘着磨损的情形。图 10c 为复合材料熔覆层的磨损表面形貌, SEM 观察发现, 其磨损机制主要是磨损过程中硬质碳化物被挤压及复合材料基体被犁削。从照片可以看出, 磨损表面均匀分布的硬质 TiC 颗粒仍保持在高韧性的基体 β-Ti 中, 说明在磨损过程中其对外力的挤压和犁

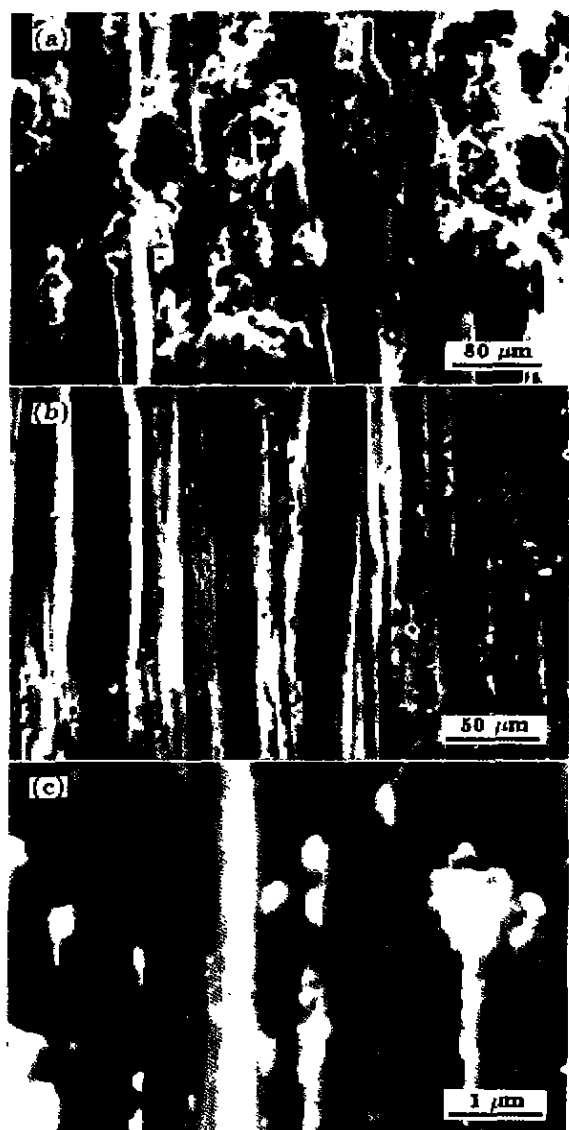


图 10 Ti6Al4V 合金及 TiC/Ti 复合材料熔覆层磨损表面形貌  
 Fig.10 Surface morphology of wearing Ti6Al4V bare alloy and TiC/ $\beta$ -Ti composite coating  
 (a) Ti6Al4V (b) Interface of Ti6Al4V/ coating  
 (c) coating

削起到了阻碍作用, 因而复合材料的耐磨性明显增强.

### 3 结论

(1) 选择合适的激光处理工艺参数, 利用 Ti-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 合金粉末, 在 Ti6Al4V 表面成功地制备出 TiC 颗粒增强 Ti 基复合材料熔覆层, 从熔液中原位生成的 TiC 颗粒弥散均匀分布, 其平均尺寸小于 1.5  $\mu\text{m}$ .

(2) 表层 TiC/Ti 复合材料中 TiC 颗粒与基体间没有反应, 为获得均质的复合材料提供了可靠的保证. Cr 为促进  $\beta$ -Ti 形成的稳定元素, 这样涂层中发挥合金耐磨性的最合适的基体  $\beta$ -Ti 可在激光辐照熔融、凝固、结晶置换反应的同时生成.

(3) TiC/Ti 激光熔覆层与 GCr15 钢球对磨时, 其磨损机制为碳化物被挤压和复合材料的基体的犁削, 高韧性的基体  $\beta$ -Ti 具有牢固地保持硬质 TiC 颗粒不脱落的能力, 因而明显地提高了 Ti6Al4V 合金的耐磨性.

本工作部分实验在香港理工大学完成, 在此表示谢意!

### 参考文献

- [1] Cadenas M, Vijande R, Montes H J, Sierra J M. *Wear*, 1997; 212: 244
- [2] Wang H, Xia W M, Jin Y S. *Wear*, 1996; 195: 47
- [3] zeng X Y, Wu X W, Tao Z Y, Zhu P D, Cui K. *Acta Metall Sin*, 1997; 33: 885  
 (曾晓雁, 吴新伟, 陶曾毅, 朱落蒂, 崔 昆 金属学报, 1997; 33 885)
- [4] Fouilland-Paille L, Ettaqi S, Benayoun S, Hantzpergue J. *Surface & Coatings Techn*, 1997; 88: 204
- [5] Ettaqi S, Benayoun S, Hantzpergue J J, Demiard P, Brec R. *J Mater Chem*, 1995; 5: 1905
- [6] Molian P A, Hualun L. *Wear*, 1989; 130: 337
- [7] Gorse S, Chaminade J P, Le-Petitcorps Y. *App Science Manufacturing*, 1998; 29: 1229
- [8] Froes F H, Eylon D. *Inter Mater Rev*, 1990; 35: 162
- [9] Eylon D, Fujishiro S, Postans P J, Froes F H. *J Met*, 1984, 36(11): 55
- [10] Kuruvilla A K, Prasad K S, Prasad V V. *Script Metall Mater*, 1990; 24: 873
- [11] Duley W W. *CO<sub>2</sub> Lasers: Effects and Applications*, New York, San Francisco, London: Academic Press, 1976. 136