

TC4 钛合金表面激光合金化 Ti-Al-Nb 涂层的研究

戈晓岚, 仲奕颖, 许晓静, 陶俊, 刘庆辉, 吴桂兰, 何星华

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以钛铝铌单质元素球磨混合粉末为原料, 采用激光合金化技术在 TC4 钛合金表面成功制备出 Ti-Al-Nb 合金涂层。分析了涂层的物相组成、组织形貌及成分、显微硬度, 并利用 YG6 球对磨来测试涂层在干摩擦条件下的摩擦磨损性能。结果表明: 在激光功率 $P=1.8\text{ kW}$, 扫描速度 $V=5\text{ mm/s}$, 光斑直径 $D=2\text{ mm}$ 下制备的涂层整体均匀致密、无裂纹, 与 TC4 基体呈良好的冶金结合; 涂层组织主要由 Ti_3Al 、 AlNb_2 、 $\alpha\text{-Ti}$ 3 种物相组成; Ti-Al-Nb 涂层的显微硬度值沿层深方向呈平缓的梯度分布, 平均硬度 (HV) 为 5970 MPa, 比 TC4 基体 (3600 MPa) 提高了 66%; 涂层平均摩擦系数为 0.33, 比 TC4 钛合金 (0.45) 降低了 27%; 涂层的磨损体积为 0.044 mm^3 , 耐磨性是钛合金基体 (0.130 mm^3) 的 2.95 倍。

关键词: TC4 钛合金; 激光合金化; 复合涂层; 显微组织; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG178; TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2266-05

TC4 钛合金属于 Ti-Al-V 系, 是一种性能稳定的 $\alpha+\beta$ 型双相热强钛合金, 其比强度高、易于切削加工和焊接、抗热变和生物相容性好, 大量应用于航天、军事、医疗、化工、车辆等领域, 但硬度低、摩擦系数大、易磨损等缺点严重限制了其潜能的发挥^[1-5]。

Ti-Al-Nb 金属间化合物既有金属的韧性又兼具陶瓷的高温性能, 具有很高的刚度、比强度、比模量, 高温下具有良好的抗蠕变性、抗氧化性、抗腐蚀性等^[6,7]。优良的综合性能使其在汽车、航天、航海等领域广受欢迎, 被认为是一种极具竞争力的轻质耐高温材料。因此, 在 TC4 钛合金表面制备 Ti-Al-Nb 耐磨涂层不仅能改善其耐磨性, 还能提高其高温性能。激光合金化技术利用高能量激光束将基材与设计好的涂层材料同时熔化, 互相混合反应, 形成不同成分和结构的合金表层, 从而提高基体表面的耐磨、耐蚀、抗氧化等性能^[8-11]。

本研究采用激光合金化技术在钛合金表面制备了 Ti-Al-Nb 合金涂层, 并对涂层的组织与摩擦磨损性能进行了研究。

1 实验

实验所用基体材料为 TC4 钛合金, 其化学成分见表 1。试样尺寸为 $\Phi 40\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 。实验前分别用 120#, 280#, 500# 的砂纸打磨表面去除氧化层, 用超声波和无水乙醇将试样清洗干净。涂层材料为 Ti、Al、Nb

和 Y_2O_3 粉末, 各组分配比 (原子分数) 为: $48.5\text{Ti}-44.7\text{Al}-6.3\text{Nb}-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ 。采用 QM-3SP4 型行星式球磨机, 将粉末混合球磨 12 h 后置于干燥箱中烘干, 在 FW-4A 型手动粉末压片机上压制合金粉末片, 压片尺寸为 $24\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times (0.5\sim 0.7)\text{ mm}$ 。将压制好的合金粉末片放置在处理好的钛合金表面, 采用 YLS-6000 光纤激光器对其进行单道激光合金化实验。激光合金化工艺参数为: 激光功率 $P=1.8\text{ kW}$, 扫描速度 $V=5\text{ mm/s}$, 光斑直径 $D=2\text{ mm}$ 。

采用 Nikon EPIPHOH 300 型金相显微镜 (OM) 和 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 及其配备的能谱仪 (EDS) 对涂层的组织形貌、微区成分进行观察、分析。利用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 、步宽 0.01° 、Cu 靶 $K\alpha$ 射线、管流 200 mA, 扫描角度为 $20^\circ\sim 120^\circ$ 。采用 HV-1000 型维氏硬度计对涂层横截面硬度进行测量, 载荷为 2 N, 加载时间为 10 s。采用 UMT-2MT 型多功能摩擦学实验机对试样进行室温干滑动摩擦磨损实验。未经合金化处理的钛合金试样作为对比试样, 样块尺寸为 $10\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 3\text{ mm}$, 对磨球采用直径 $\Phi 10$

表 1 TC4 钛合金化学成分

Table 1 Composition of TC4 titanium alloy ($\omega/\%$)

Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O
Bal.	6.0	3.9	0.16	0.01	0.017	0.008	0.09

收稿日期: 2016-08-18

基金项目: 江苏大学拔尖人才工程基金 (1211110001); 江苏省优势学科资助

作者简介: 戈晓岚, 男, 1957 年生, 博士, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013, E-mail: xlge@ujs.edu.cn

mm, 硬度 90~92 HRA 的硬质合金 YG6, 试验参数: 试验力为 20 N, 行程 4 mm, 转台转速 100 r/min, 磨损时间为 15 min。记录实验中生成的摩擦系数曲线, 利用扫描电镜观察试样磨损形貌, 测量磨痕宽度 (测量 5 次, 取平均值), 利用公式 (1) 计算体积磨损量^[12]。

$$\Delta V = L \left[R^2 \arcsin \left(\frac{d}{2R} \right) - \frac{1}{2} d \sqrt{R^2 - \frac{1}{4} d^2} \right] \quad (1)$$

其中: R 为钢球的半径 (mm); d 为磨痕宽度 (mm); L 为滑动行程 (mm); ΔV 为磨损体积 (mm^3)。

2 结果与分析

2.1 涂层相组成

图 1 为涂层表面的 X 射线衍射 (XRD) 图谱, 可以看出, 涂层主要组成相为 Ti_3Al 、 $\alpha\text{-Ti}$ 和 AlNb_2 相, 其中 Ti_3Al 占多数。证明在激光快热作用下, Ti、Al、Nb 单质元素混合粉末可以在 TC4 钛合金表面上发生反应, 从而成功制备出 Ti-Al-Nb 复合涂层。高能激光束使材料表面在短时间内迅速升温形成熔池, 为 Ti-Al-Nb 之间发生反应创造了条件。基体对熔池具有稀释作用, 基体中大量的 Ti 向熔池扩散, 参与反应 $\text{Ti} + \text{TiAl} + \text{Al} \rightarrow \text{Ti}_3\text{Al} + \text{Ti}$ 的进行, 最终生成稳定的 Ti_3Al 和 Ti。此外, 高温下大部分 AlNb_2 的生成吉布斯自由能远低于 Ti_3Al 、 TiAl , 所以是最先生成的相, 但由于 Nb 活性是 Ti-Al-Nb 三元体系中最差的, 它与 Al 反应的速度远低于 Ti、Al 之间反应速度, 故在短暂的过程中 AlNb_2 生成的量较少。

2.2 涂层组织与成分

图 2 为涂层横截面形貌的光学显微镜 (OM) 照片。可以看出, 涂层整体均匀致密, 与基体呈良好的冶金结合, 整个合金化改性层明显分为: 合金化区、熔合区和基体热影响区, 无裂纹缺陷, 仅存在微量孔洞。这是由于在激光加工过程中熔池对流而产生的气体来不及逸出熔池, 从而形成了气孔^[13]。

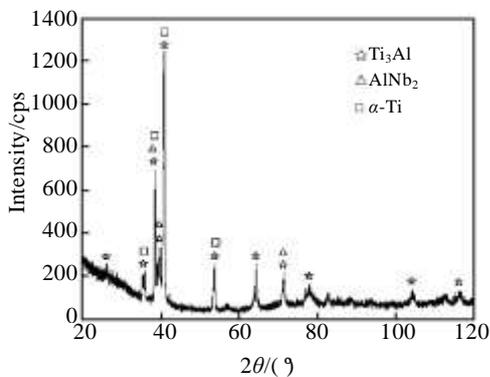


图 1 涂层表面的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of the coating surface

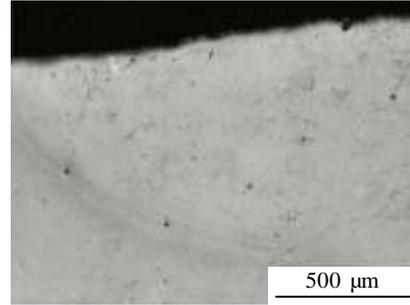


图 2 涂层横截面形貌

Fig.2 Cross-section morphology of the coating

图 3a、3b、3c 分别为涂层合金化区顶部、中部、底部组织的 SEM 照片。可以看出, 涂层合金化区组织均匀致密, 主要由长短不一的柱状晶和少量白色区域构成。但底部组织较中部与顶部组织明显细化, 出现更多短小或细长的柱状晶, 这是由于底部靠近基体, 温度梯度大, 结晶速率小, 形核率高, 存在一定的成分过冷, 故最终形成较为细小的柱状晶; 而中部与顶部, 温度梯度逐渐减小, 结晶速率增加, 进而导致涂层合金化区中部与上部组织粗化。涂层各区域柱状晶生长方向混乱, 这可能是由于合金化区激光斑点引起的热流紊乱所致。对其典型组织微区进行 EDS 能谱分析, 结果见表 2。可以看出, 涂层合金化区各组织的元素构成比例基本相同, 结合 XRD 分析结果可知, 此柱状组织相组成为 Ti_3Al 相以及少量的 AlNb_2 相和 $\alpha\text{-Ti}$ 相。与预置粉末 48.5Ti-44.7Al-6.3Nb-0.5Y₂O₃ 相比, Ti 元素含量 (原子分数) 明显增多, 达到 65% 以上, 说明在涂层制备过程中 Ti 由基体扩散进入熔池, 改变了涂层合金化区元素构成比例 (同时发现的微量 V 元素, 也验证了这一说法), 为 Ti_3Al 的生成提供了充足的 Ti 元素, 这与 XRD 分析结果一致。白色区域主要为未扩散完全的 Nb, 在此 Ti-Al-Nb 反应体系中, Nb 主要以置换固溶形式存在于其中。但由于整个激光作用的时间太短, 在短时间内 Nb 未能充分扩散, 剩下微量的 Nb 元素分布于柱状晶的界面处, 由于含量太少, 故 X 射线衍射图中未出现 Nb 元素衍射峰。

图 4 是涂层与基体交界处 (即熔合区) 组织的 SEM 照片。可以看出, 熔合区主要由深色粗大柱状晶及细短柱状晶组成, 涂层与基体完全熔合在一起, 保证了涂层与基体具有高的结合性能。从图中还发现, 基体热影响区出现了大量针状组织, 结合 XRD 分析结果, 针状组织为过饱和的 α 固溶体, 这是由于在激光加热过程中, 基体温度超过 TC4 的相变温度, 基体由片层状的 ($\alpha+\beta$) 双相组织变为单相 β 组织, 但由于激光加

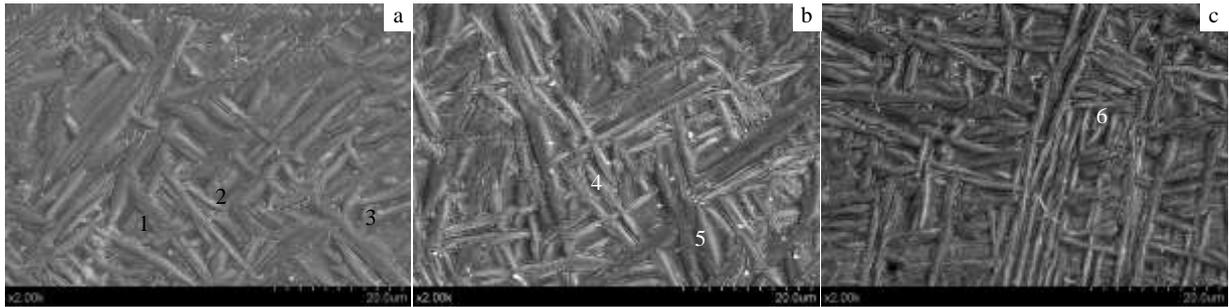


图 3 涂层合金化区组织 SEM 照片

Fig.3 SEM micrographs of the laser alloyed zone: (a) upper part, (b) middle part, and (c) bottom part

表 2 图 3 中涂层合金化区 EDS 分析结果

Table 2 EDS results of the laser alloyed zone in Fig.3 (at%)

Area	Ti	Al	Nb	V
1	65.73	29.47	4.35	0.45
2	67.44	27.55	4.51	0.5
3	67.7	27.25	4.4	0.65
4	66.12	27.94	4.75	1.19
5	67.46	27.61	3.96	0.98
6	66.93	27.49	4.64	0.94

热快冷的特点，β 相来不及析出，从而形成了过饱和的针状 α 固溶体^[14]。

2.3 显微硬度

图 5 为涂层截面显微硬度沿层深方向的分布曲线。可以看出，涂层硬度高、分布均匀，其平均硬度 (HV) 为 5970 MPa，比 TC4 材料 (3600 MPa) 提高了 66%。涂层硬度变化曲线主要分为 3 个部分：-1、-2 为基体热影响区硬度，0 为界面处硬度，1~10 则为涂层熔合区至合金化区的显微硬度。可以看出，涂层熔合区与合金化区硬度相差不大，这是由于两者组织都是主要成分为 Ti₃Al 的柱状晶，对提高基体的硬度作用显著。此外，Nb 元素主要以置换固溶的形式存在于涂层中，起到了一定固溶强化的作用，从而进一步提高了表面显微硬度。

2.4 摩擦磨损性能

图 6 为 TC4 钛合金基体与 Ti-Al-Nb 涂层的摩擦系数的比较。可以看出，钛合金基体的摩擦系数曲线经历了磨合和稳定 2 个阶段，变化趋势较为平缓；而 Ti-Al-Nb 的摩擦系数曲线磨合阶段并不明显，基本直接进入磨损的稳定阶段。整个磨损过程中，Ti-Al-Nb 涂层摩擦系数波动较大，这可能是因为 Ti-Al-Nb 涂层主要由 Ti₃Al 柱状晶构成，Ti₃Al 具有较高的硬度，摩擦磨损时，表面上的 Ti₃Al 柱状晶在载荷作用下出现

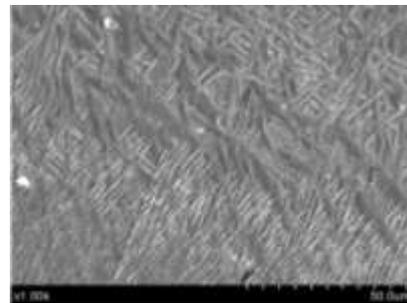


图 4 涂层熔合区组织 SEM 照片

Fig.4 SEM micrograph of the melted zone

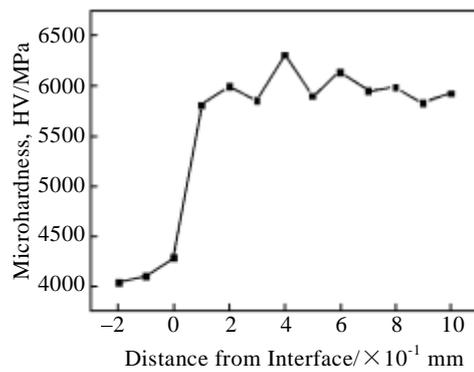


图 5 涂层截面显微硬度沿层深方向的分布曲线

Fig.5 Micro-hardness profile of the coating along the layer depth

脱落现象，脱落后形成微小的表面凹坑，随着磨损的进行，凹坑被磨损后形成新的表面组织，呈现磨损—脱落—磨损的过程，从而导致摩擦系数的波动。对摩擦系数曲线进行处理，钛合金的平均摩擦系数约为 0.45，而 Ti-Al-Nb 涂层的平均摩擦系数虽有波动，但

由于 Ti_3Al 相具有较高的硬度和耐磨性, 使得整体摩擦系数较低, 其平均值约为 0.33, 比钛合金基体减少了 27%。

表 3 为基体与涂层的磨痕宽度及磨损体积的比较。可以看出, 钛合金基体的磨痕宽度值约为 1.249 mm, 磨损量达到 0.130 mm^3 , 而 Ti-Al-Nb 涂层磨痕平均宽度为 0.869 mm, 磨损量约为 0.044 mm^3 , 耐磨性是同等实验条件下钛合金基体的 2.95 倍, 说明 Ti-Al-Nb 涂层可显著提高钛合金基体的耐磨性。

图 7a, 7b 分别是钛合金基体和 Ti-Al-Nb 涂层的磨损表面形貌 SEM 照片, 图 7c 为 Ti-Al-Nb 涂层表面的 EDS 能谱。可以看出, TC4 基体表面的磨痕与滑动方向基本相同, 且分布均匀, 磨痕在基体表面形成了深且宽的犁沟, 基体表面存在大量剥落和塑性变形, 由此推断, 钛合金基体的磨损是粘着磨损与磨粒磨损

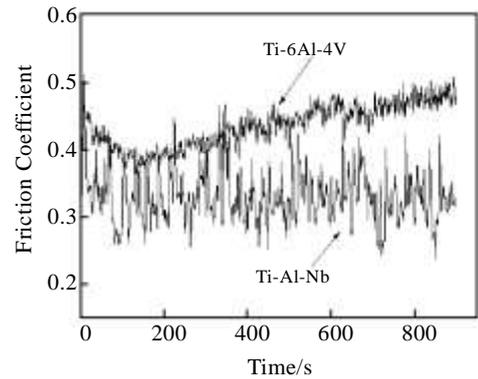


图 6 TC4 基体与 Ti-Al-Nb 涂层的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficients of TC4 substrate and Ti-Al-Nb coating

表 3 TC4 基体与 Ti-Al-Nb 涂层的磨痕宽度及磨损体积

Table 3 Wear scar width and wear volume of TC4 substrate and Ti-Al-Nb coating

Material	Wear scar width/mm	Average value/mm	Wear volume/ mm^3
TC4 substrate	1.261, 1.258, 1.246, 1.239, 1.242	1.249	0.130
Ti-Al-Nb coating	0.843, 0.863, 0.869, 0.887, 0.881	0.869	0.044

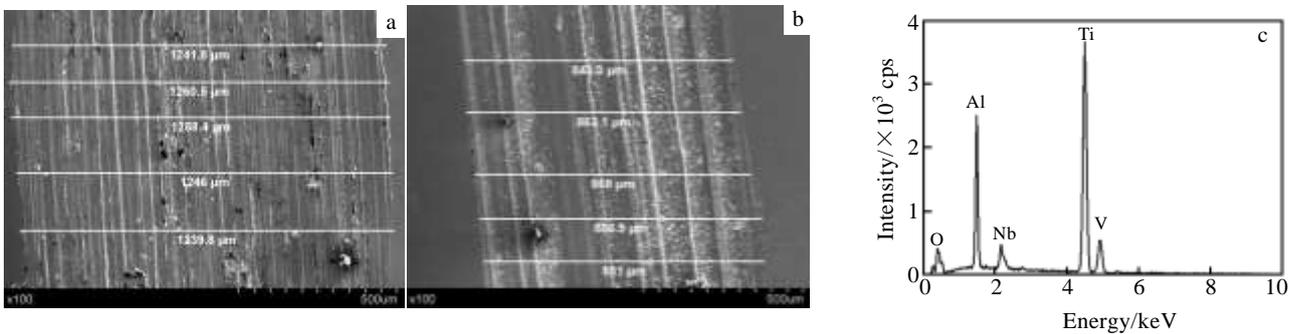


图 7 TC4 基体与 Ti-Al-Nb 涂层磨损表面形貌 SEM 照片及其 EDS 能谱

Fig.7 SEM micrographs of TC4 substrate (a) and Ti-Al-Nb coating (b); (c) EDS spectrum of Ti-Al-Nb coating

综合作用的结果。从图 7b 中可以看出, Ti-Al-Nb 涂层磨损表面存在少量深划痕, 但未发现有如钛合金基体 (图 7a) 中较明显的大塑性变形和大量剥落, 这是由于 Ti-Al-Nb 涂层中生成了大量与基体牢固结合的柱状晶, 这些柱状晶的主要成分为 Ti_3Al , 具有较高的硬度, 起到了硬质相的作用, 在材料变形过程中, 位错运动需克服更多的阻力, 才可以绕过这些柱状晶继续前进, 这使涂层具有很高的强度、硬度, 也提高了其抵御磨屑切削的能力, 其耐磨性自然得到增强^[15]。同时, 也证明涂层组织已经得到充分熔合(否则会剥落)。此外, 涂层磨损表面检测到 Ti、Al、Nb、V、O 等元素, 但

未发现来自对磨件的元素, 表明在整个磨损过程当中未发生明显的材料转移; 而 O 元素的存在可能是磨损过程中, 由于摩擦热的作用而引起氧化反应, 生成了磨屑氧化物。

3 结 论

1) Ti-Al-Nb 涂层和 TC4 钛合金基体呈良好的冶金结合, 涂层组织均匀致密, 无裂纹, 主要由 Ti_3Al 、 $AlNb_2$ 、 $\alpha-Ti$ 3 种物相组成。

2) Ti-Al-Nb 涂层相对于 TC4 钛合金基体有更高的显微硬度与摩擦磨损性能。Ti-Al-Nb 涂层的平均硬

度 (HV) 为 5970 MPa, 比 TC4 材料 (3600 MPa) 提高了 66%; 平均摩擦系数为 0.33, 比钛合金基体 (0.45) 降低了 27%; 磨损体积为 0.044 mm^3 , 耐磨性是钛合金基体 (平均磨损体积 0.130 mm^3) 的 2.95 倍。

参考文献 References

- [1] Cui Chunxiang, Hu BaoMin, Zhao Lichen *et al. Materials & Design*[J], 2011, 32(3): 1684
- [2] Tao Jun(陶俊), Xu Xiaojing(许晓静), Ge Xiaolan(戈晓岚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1959
- [3] Song Zhenhua(宋振华), Ge Xiaolan(戈晓岚), Xu Xiaojing(许晓静) *et al. Rare Metals*(稀有金属)[J], 2014, 38(4): 548
- [4] Li M, Huang J, Zhu Y Y *et al. Surf Coat Technol*[J], 2012, 206(19-20): 4021
- [5] Lin Yinghua(林英华), Chen Zhiyong(陈志勇), Li Yuehua(李月华) *et al. Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2012, 41(10): 2694
- [6] Ding Xiaofei(丁晓菲), Zeng Baoqing(曾葆青), Xie Zhongdong(谢忠东) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(1): 38
- [7] Brânzoi Ioan-Viorel, Iordoc Mihai, Brânzoi Florina. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*[J], 2009, 71(4): 31
- [8] Liu Xiubo(刘秀波), Yu Ligen(于利根), Wang Huaming(王华明). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2000, 10(6): 785
- [9] Wu Y, Wang A H, Zhang Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 258: 711
- [10] Ren Bo(任博), Wang Weifu(王维夫), Yao Jianhua(姚建华). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2013, 38(1): 63
- [11] Tian Y S, Chen C Z, Wang D Y *et al. Surface Review and Letters*[J], 2005, 12(2): 209
- [12] Zhang Xiaodong(张晓东), Dong Shiyun(董世运), Xu Binshi(徐滨士) *et al. Journal of Academy of Armored Force Engineering*(装甲兵工程学院学报)[J], 2009, 23(3): 73
- [13] Guo Chun(郭纯), Chen Jianmin(陈建敏), Yao Rungang(姚润钢) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2013, 33(1): 14
- [14] Sun Ronglu(孙荣禄), Yang Dezhuang(杨德庄). *Applied Laser*(应用激光)[J], 2000, 20(6): 261
- [15] Ma Haibo(马海波), Zhang Weiping(张维平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2189

Ti-Al-Nb Coating by Laser Alloying on TC4 Titanium Alloy

Ge Xiaolan, Zhong Yiyang, Xu Xiaojing, Tao Jun, Liu Qinghui, Wu Guilian, He Xinghua
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Ti-Al-Nb alloy coating was fabricated on the surface of TC4 titanium alloy by laser alloying using Ti, Al, Nb milled powders as the raw materials. The phase composition, microstructure and micro-hardness of the coating were investigated. The friction wear property of the coating was tested with the YG6 ball as counter-body under dry friction. Results show that with the laser power 1.8 kW, scanning speed 5 mm/s and spot diameter 2 mm, the prepared coating is uniform, dense and crack-free, and it has a good metallurgical combination with the TC4 substrate. The microstructure of the coating mainly consists of Ti_3Al , AlNb_2 and $\alpha\text{-Ti}$. The micro-hardness (HV) of the coating (5800~6300 MPa) is significantly higher than that of the TC4 matrix (3500~3600 MPa). The friction coefficient of Ti-Al-Nb coating is reduced from 0.45 to 0.33 and the wear resistance is 2.95 times greater than that of the substrate.

Key words: TC4 alloy; laser alloying; composite coating; microstructure; friction wear properties

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn