

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

Friction and high temperature oxidation resistance of laser cladding NiCrCoAlY-Cr₃C₂ composite coating on TC4 titanium alloy

覃 鑫¹, 祁文军¹, 左小刚²

(1 新疆大学 机械工程学院, 乌鲁木齐 830017;

2 新疆众和股份有限公司, 乌鲁木齐 830013)

QIN Xin¹, QI Wen-jun¹, ZUO Xiao-gang²

(1 School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2 Xinjiang Joinworld Company Limited, Urumqi 830013, China)

摘要: 为了提高 TC4 钛合金表面摩擦磨损和高温抗氧化性能,以 NiCrCoAlY+20%(质量分数)Cr₃C₂ 混合粉末作为熔覆粉末,采用激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面制备 NiCrCoAlY-Cr₃C₂ 复合涂层,利用 OM,SEM,XRD,EDS 等分析涂层的显微组织和物相组成;采用 HXD-1000TB 显微硬度计测量涂层显微硬度;采用 MMG-500 三体磨损试验机与 WS-G150 智能马弗炉对涂层和基体进行摩擦磨损及高温抗氧化实验。结果表明:利用激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面可以制备形貌良好、无裂纹和气孔等缺陷的复合涂层。熔覆区显微组织结构致密,多为针状晶和树枝晶;结合区的显微组织主要由平面晶、胞状晶和树枝晶组成,生成了多种可提高耐磨性和高温抗氧化性的碳化物、氧化物和金属间化合物。复合涂层的最高显微硬度为 1344HV,约为钛合金基体 350HV 的 3.8 倍;复合涂层的摩擦因数为 0.2~0.3,较钛合金基体的摩擦因数 0.6~0.7 明显下降;相同条件下复合涂层的磨损失重为 0.00060 g,是钛合金基体磨损失重 0.06508 g 的 0.9%;恒温 850 ℃氧化 100 h 后复合涂层氧化增重为 6.01 mg·cm⁻²,约为钛合金基体氧化增重 25.10 mg·cm⁻² 的 24%。激光熔覆技术有效改善了 TC4 钛合金表面的摩擦磨损和高温抗氧化性能。

关键词: TC4 钛合金;激光熔覆;显微组织;磨损性能;高温抗氧化性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000989

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)12-0107-08

Abstract: In order to improve the surface friction, wear and high temperature oxidation resistance of TC4 titanium alloy, NiCrCoAlY + 20% (mass fraction) Cr₃C₂ mixed powder was selected as the cladding powder to prepare NiCrCoAlY-Cr₃C₂ composite coating on the surface of TC4 titanium alloy by using laser cladding technology. The microstructure and phase composition of the coating were analyzed by OM, SEM, XRD, EDS, etc. The microhardness of the coating was measured by HXD-1000TB tester. MMG-500 three-body wear tester and WS-G150 smart muffle furnace were used to test the friction, wear and high temperature oxidation resistance of the coating and substrate. The results show that the laser cladding technology can be used to prepare the good composite coating on the surface of TC4 titanium alloy without cracks and pores. The microstructure of the cladding zone is dense, mostly needle-like crystals and dendrites. The microstructure of the bonding zone is mainly composed of planar crystals, cellular crystals and dendrites, which generates a variety of products including the carbides, oxides and intermetallic compounds that can improve wear resistance and high temperature oxidation resistance. The maximum microhardness of the composite coating is 1344HV, which is about 3.8 times of the 350HV of the titanium alloy substrate. The friction factor of the

composite coating is 0.2-0.3, which is significantly lower than the friction factor of the titanium alloy substrate of 0.6-0.7. Under the same conditions, the wear mass loss of the composite coating is 0.00060 g, which is 0.9% of that of 0.06508 g of titanium alloy substrate. After oxidation at 850 °C for 100 h, the oxidation mass gain of the composite coating is $6.01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, which is about 24% of that of $25.10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ of titanium alloy substrate. Laser cladding technology effectively improves the friction and wear performance and high temperature oxidation resistance of the TC4 titanium alloy surface.

Key words: TC4 titanium alloy; laser cladding; microstructure; wear property; high temperature oxidation resistance

钛合金具有比强度高、密度低、抗腐蚀性能好及良好的生物相容性等优点,在航空航天、生物医疗、石油化工等领域具有广泛应用^[1-2]。随着科学发展和技术进步,对钛合金的综合性能要求也愈来愈高。然而钛合金摩擦因数高、高温抗氧化性能低、黏着磨损严重、耐磨性差且润滑难度大等缺点^[3-5],极大地限制了钛合金在实际应用中的使用范围。激光熔覆技术是改善钛合金摩擦磨损和高温抗氧化性的有效手段之一^[6-7],与其他表面改性技术相比,激光熔覆技术不仅可以获得与基材冶金结合质量良好的涂层,而且涂层组织致密、厚度易于调控,显著提高了钛合金的使用性能。选择合适的熔覆材料体系和激光熔覆工艺参数,在钛合金表面获得良好冶金结合的激光熔覆层,可有效提高钛合金表面的摩擦磨损性能和高温抗氧化性^[8-10]。

谭金花等^[11]研究了 Ni60/h-BN 含量对激光熔覆钛基复合涂层组织及性能的影响,利用 RFL-C1000 锐科光纤激光器在 TC4 钛合金表面制备钛基复合涂层,通过 SEM, XRD, EDS, 显微硬度计, 摩擦磨损试验机对熔覆层的宏观形貌, 微观组织, 显微硬度以及摩擦磨损性能进行观察及测试。结果表明:当 Ni60/h-BN 的添加量为 25% (质量分数, 下同) 时, 熔覆层组织均匀致密, 硬度与耐磨性能较基体有了显著提高。但 Ni60/h-BN 复合涂层是否可以提高 TC4 钛合金表面的高温抗氧化性并未得到验证。徐江宁等^[12]采用激光熔覆技术, 在 Ti6Al4V 合金表面制备 Ni80Cr20-40Al-20Si 复合涂层, 系统地分析涂层的物相、显微组织结构及高温抗氧化性能。研究表明:复合涂层中没有发现裂纹, 仅有少量气孔, 且与基体实现良好的冶金结合; $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\text{Al}_3\text{Ni}_2$ 作为增强相均匀分布于基体 $\text{Al}_3\text{Ti}/\text{NiTi}$ 中; 经恒温 800 °C 氧化 32 h 后, 复合涂层的氧化膜主要由 Al_2O_3 和 NiO 组成, 结构连续致密, 氧化动力学曲线近似符合抛物线规律, 表现出较好的高温抗氧化性能。但是 NiCrAlSi 复合涂层能否提高 Ti6Al4V 合金表面的耐磨性未得到证实。Feng 等^[13]以 $\text{Ti}+\text{Ni}+\text{B}_4\text{C}$ 粉末混合物为原料, 利用激光熔覆技

术在 TA15 钛合金基材表面制得 TiB-TiC 共同增强 TiNi-Ti₂Ni 金属间化合物复合涂层。采用 OM, SEM, XRD, EDS 及 AFM 等分析激光熔覆涂层的显微组织及磨损表面, 测试涂层的室温干滑动磨损性能。结果表明:激光熔覆 TiB-TiC 增强 TiNi-Ti₂Ni 金属间化合物复合涂层具有独特的显微组织, 菊花状的 TiB-TiC 共晶均匀分布在 TiNi-Ti₂Ni 双相金属间化合物基体中。由于高硬度、高耐磨性 TiB-TiC 陶瓷相与高韧性 TiNi-Ti₂Ni 双相金属间化合物基体的共同配合, 激光熔覆涂层表现出优异的耐磨性, 但未分析复合涂层是否具有高温抗氧化性。综上可知, 目前国内外研究主要集中在利用激光熔覆技术制备金属合金复合涂层和陶瓷涂层, 但对制备金属合金-陶瓷复合涂层的研究相对较少。

镍基合金粉末^[14-16]具有优越的自熔性、润湿性、耐磨性以及成本低廉等优点, 但是不耐高温。陶瓷粉末^[17-19]具有高硬度、高熔点等优点, 在激光熔覆过程中可作为增强相使用, 但其韧性低, 易产生裂纹。金属合金-陶瓷复合材料可以将激光熔覆技术、金属合金粉末的韧性和陶瓷粉末的耐高温、耐磨性有机结合, 实现涂层良好的综合性能。金属-陶瓷复合涂层也是目前激光熔覆研究的热门领域^[20]。本工作以 NiCrCoAlY 镍基自熔性合金粉末和 Cr_3C_2 陶瓷粉末混合作为激光熔覆粉末, 所选取的镍基合金中的微量稀土元素可以减少熔覆层中的裂纹、气孔等缺陷, 并且具有细化晶粒的效果^[21-22]。利用激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面制备 NiCrCoAlY- Cr_3C_2 复合涂层, 分析复合涂层的耐磨性和高温抗氧化性, 为 TC4 钛合金在耐磨和高温环境下的应用提供参考。

1 实验材料与方法

激光熔覆实验的基材为 TC4 钛合金, 化学成分如表 1 所示。试样尺寸为 120 mm×50 mm×10 mm, 采用普通砂纸 120 目去除基材表面的氧化膜, 并用丙酮清洗干净吹干后备用。根据钛合金激光熔覆选材原

则^[23],经过实验确定熔覆粉末为 NiCrCoAlY + 20% Cr₃C₂ 的混合合金粉末,其中 NiCrCoAlY 合金粉末的粒度为 150~300 目,化学成分如表 2 所示;Cr₃C₂ 粉末是 NiCr 包覆的金属陶瓷复合粉末,粒度为 150~300 目,化学成分如表 3 所示。

表 2 NiCrCoAlY 粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 2 Chemical compositions of NiCrCoAlY powder (mass fraction/%)

Cr	Co	Al	Y	C	Fe	Ni
16.00-22.00	4.00-8.00	3.00-7.00	0.20-0.60	0.20-0.70	<1.00	Bal

表 3 Cr₃C₂ 粉末的化学成分(质量分数/%)

Table 3 Chemical compositions of Cr₃C₂ powder (mass fraction/%)

Ni	Cr	Cr ₃ C ₂
16.00	4.00	Bal

采用 YLS-2000-TR 型 IPG 光纤激光器以同轴送粉方式进行激光熔覆实验,保护气体为氩气。最终经实验验证获得本配方下的激光熔覆最优工艺参数为:激光功率 600 W,扫描速率 2.00 mm/s,送粉速率 10.27 g/min,激光束光斑直径 5 mm,多道熔覆的搭接率为 30%。

激光熔覆实验完成后,采用线切割机将板材沿垂直扫描方向的截面切成 10 mm×10 mm×10 mm 的试样待测。采用 LED-1430V 型扫描电镜观察涂层微观组织形貌,利用 OXFORD-2000 能谱仪测量涂层微观结构元素组成,采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪检

表 1 TC4 钛合金化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of TC4 titanium alloy (mass fraction/%)

Fe	C	N	H	O	Al	V	Ti
≤0.30	≤0.10	≤0.05	≤0.02	≤0.20	5.50-6.80	3.50-4.50	Bal

测涂层物相,采用 HXD-1000TB 显微硬度计测量涂层显微硬度,使用 MMG-500 磨损试验机检测磨损性能,采用 WS-G150 智能马弗炉进行高温氧化实验。

2 实验结果分析

2.1 宏观形貌分析

图 1 为 TC4 钛合金表面激光熔覆 NiCrCoAlY + 20%Cr₃C₂ 混合粉末熔覆层形貌。从图 1(a)可以看出,熔覆层横剖截面没有气孔和裂纹,且形成了质量良好的熔覆层;图 1(b)为图 1(a)熔覆层横剖截面的局部放大形貌图,可以看出熔覆层组织均匀致密,内部无气孔、裂纹和夹渣等缺陷;结合区存在一条明亮的细线,说明熔覆层与基体之间形成良好的冶金结合;从图 1(c)可以看出,熔覆层纵剖面没有气孔和裂纹,成形较好;图 1(d)为熔覆层宏观形貌,可见熔覆层表面成形良好,没有明显缺陷。

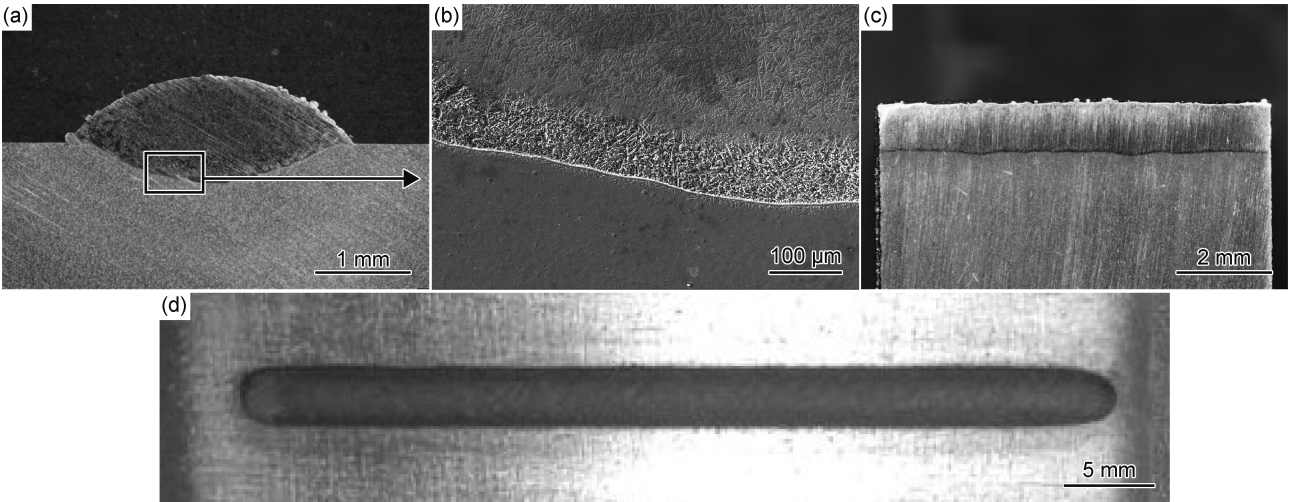


图 1 熔覆层形貌

(a)熔覆层横剖形貌;(b)熔覆层横剖局部放大形貌;(c)熔覆层纵剖形貌;(d)熔覆层宏观形貌

Fig. 1 Morphologies of cladding layer

(a)cross-section morphology of cladding layer;(b)cross-section local magnified morphology of cladding layer;

(c)longitudinal profile morphology of cladding layer;(d)macro morphology of cladding layer

2.2 熔覆层显微组织分析

图 2 为熔覆层的 EDS 线扫形貌图和显微组织图,图 2(a)为图 1(a)熔覆层的 EDS 线扫截面图。表 4 为图 2 中显微组织的 EDS 成分分析。自左至右选取的位置是从熔覆层顶部到基体,结合 EDS 线扫结果(图 3)分析可知:Ti 在基材中含量很高,而选取的熔覆粉末中不含有 Ti 元素,所以从熔覆层到基材,Ti 的元素含量发生了突变,又因熔覆层与基材存在直接的稀释作用,一定量的 Ti 原子扩散到熔覆层中,使 Ti 含量在结合区有一个明显的上升,同理其他元素的含量也存在类似的情况。图 2(b)为熔覆层上部显微组织,组织较为致密,主要由树枝晶、细小的针状晶以及树枝晶间的共晶组织组成。这是由于熔覆层上部与空气介质接触,冷却速率极高而形成的。结合表 4 的 EDS 分析,针状晶 A 中富含 C,Cr,Ni 等元素,树枝晶 B 中富

含 Ti,Cr,Ni 等元素,形成的陶瓷碳化物和金属间化合物,增强了熔覆层的耐磨性和高温抗氧化性。图 2(c)为熔覆层中部显微组织,组织较为稀疏,主要由粗大的树枝晶、针状晶以及枝晶间的共晶组成,发生了熔覆层由上部至中部的晶体由小到大的转变。这是因为熔覆层中部的冷却速率比熔覆层上部的低。胞状晶 C 中富含 Ti,Cr,Ni 等元素,等轴晶 D 中富含 C,Ti,Cr,Ni 等元素。图 2(d)结合区显微组织,主要由平面晶、柱状晶和等轴晶组成,平面晶 E 富含 Ti,Cr,Ni 元素。由凝固理论可知^[24],结晶参数 G/R (温度梯度/凝固速率)可以影响涂层组织形态。在激光熔覆过程中,处于高温状态的熔池与温度低的钛合金基体接触,形成了极大的温度梯度,这时凝固速率 R 最小,导致 G/R 值增大,故结合区生长出平面晶 E,由结合区向熔覆层内部,温度梯度逐渐减小,凝固速率逐渐增大,使 G/R 值

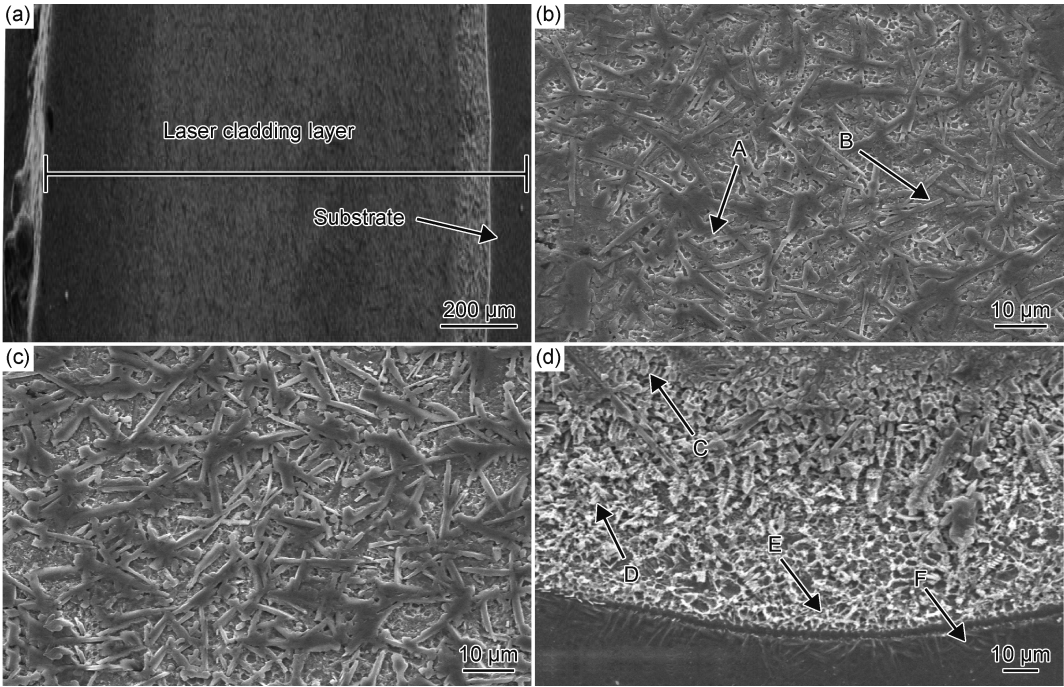


图 2 熔覆层 EDS 线扫截面图(a)以及熔覆层上部(b)、中部(c)与结合区(d)显微组织
Fig. 2 EDS line scan cross-section image of cladding layer (a) and microstructures of upper (b), middle (c) and bonding zone (d) of cladding layer

表 4 熔覆层微观组织 EDS 成分分析结果(质量分数/%)

Table 4 EDS composition analysis results of microstructure of cladding layer (mass fraction/%)

Point	C	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni
A	18.28	1.70	7.00	—	25.83	5.39	41.80
B	15.50	2.69	20.45	0.68	21.77	3.37	35.54
C	7.28	4.30	47.23	2.40	11.94	3.14	23.71
D	6.01	5.46	52.33	2.80	8.89	2.98	21.53
E	3.26	5.92	65.46	3.12	5.06	1.13	16.05
F	—	6.21	80.36	4.01	3.30	—	6.12

逐渐减小,晶体结构由结合区底部平面晶向上逐渐转变为柱状晶、树枝晶,至熔覆层顶部, G/R 值最小,同时成分过冷较大,形成了大量的晶核,从而形成树枝晶。此外,从图 2(d)还可以看出,热影响区形成了针状马氏体组织 F,表明在激光熔覆过程中,热影响区的温度已经超过了 TC4 合金的相变点,由 $\alpha+\beta$ 相组织转变为粗大的单相 β 组织,由于基体温度较低导致熔覆过程中冷却速率过高,形成了过饱和的 α' 固溶体,从而形成了 F 区针状马氏体组织。热影响区 F 针状

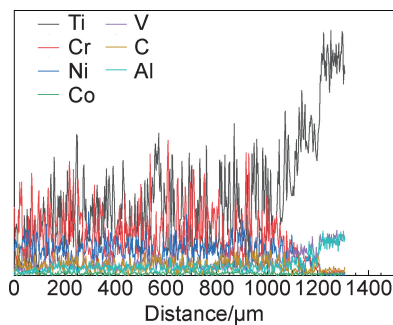


图 3 EDS 线扫元素含量强度分布图

Fig. 3 Distribution diagram of EDS line scan element content intensity

马氏体成分主要为 Ti, Al, V, 是钛合金主要组成元素, 同时含有少量的 Ni, Cr 等元素。

2.3 熔覆层显微组织的物相分析

图 4 为激光熔覆试样熔覆区的 X 射线衍射图谱。结合表 4 的 EDS 分析可得熔覆区的物相组成, 对衍射峰标定表明, 熔覆区包含 γ -Ni, Cr_7C_3 , TiC 和 Cr_3Ni_2 等物相。由图 4 可知: 针状晶 A 中 Cr_7C_3 可提供形核点, 能够显著细化熔覆层晶界处的共晶结构, 进而产生细晶强化, 并且因其是硬质增强相减缓了位错的运动从而产生弥散强化, 提高了熔覆层的耐磨性能; 树枝晶 B 中 γ -Ni 固溶体可提高 TC4 合金基体强度且有一定塑性, 热稳定性好, 增强了熔覆层的高温抗氧化能力, 平面晶 E 中金属间化合物 Cr_3Ni_2 , 由于 Cr 能溶于 Ni 中形成镍铬固溶体从而增加熔覆层强度, 提高熔覆层的抗氧化性。热影响区的针状马氏体 F 物相分析为过饱和 α' 针状马氏体, 可使热影响区硬度提高, 而 Ni, Cr 元素溶于基体中造成的晶格畸变起到固溶强化作用, 从而使合金强度提高。综上可知: 熔覆层中 Cr_7C_3 , TiC 等碳化物和 Cr_3Ni_2 金属间化合物, 可以显著提高熔覆层的耐磨性和高温抗氧化性。

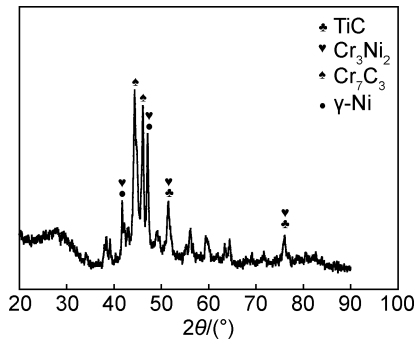


图 4 熔覆区的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of the cladding zone

2.4 熔覆层显微硬度分析

图 5 为激光熔覆试样从熔覆层顶部向基体方向显

微硬度分布曲线。由图 5 可知, 显微硬度分布可以分为 3 个区, 分别为熔覆区 (CZ)、稀释区 (基体熔化区 DZ) 和基体 (substrate)。基体的显微硬度约为 350HV。熔覆区的显微硬度最高可达 1344HV, 但硬度值分布不均匀, 在 1207~1344HV 之间有一定波动, 约为基体硬度 350HV 的 3.8 倍。稀释区的显微硬度呈明显下降趋势, 从 1154HV 降至 602HV, 主要由于在激光熔覆过程中基体与熔覆层之间的相互稀释作用, 导致稀释区显微硬度大幅度降低。结合熔覆层的显微组织和物相组成分析, 熔覆层硬度提高的原因主要有两方面: 一方面是熔覆层中原位生成的陶瓷颗粒 Cr_7C_3 和 TiC 的弥散强化作用, 对熔覆层的硬度和高温抗氧化性起到提高作用; 另一方面, 由于熔池底部对熔覆层的稀释增强, $\text{NiCrCoAlY-Cr}_3\text{C}_2$ 含量相对较少; 熔池底部凝固后显微组织以平面状结构和颗粒状形式存在, 虽然硬度呈逐渐降低的趋势, 但仍然高于基体, 结合区的硬度介于熔覆层和基体之间, 这对熔覆层和基体的冶金结合以及防止熔覆层脱落是十分有益的。

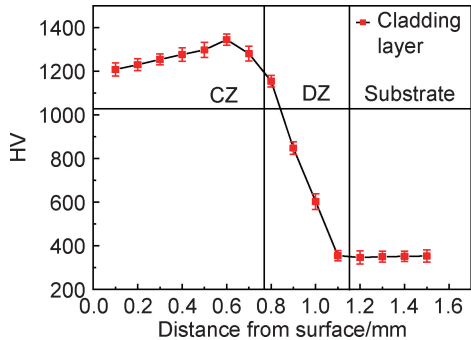


图 5 激光熔覆层至基体的显微硬度分布曲线

Fig. 5 Microhardness distribution curves of laser cladding layer to matrix

2.5 熔覆层摩擦磨损性能分析

图 6 为激光熔覆层和钛合金基体的摩擦曲线。由图 6 可知, 在磨损实验过程中, 随着时间的变化, TC4 钛合金基体和激光熔覆层的摩擦因数均为先上升后降低最后趋于稳定阶段, 摩擦因数初期的升高是由于在磨损初期, 磨损面之间的实际接触面积较小, 接触应力较大所致; 一段时间后, 磨损面之间的实际接触面积增大, 接触应力减小, 摩擦因数降低, 同时在磨损过程中, 表层与亚表层材料不断地受到滑动挤压而发生加工硬化, 对摩偶件之间的黏合作用减弱, 也会导致摩擦因数的降低^[25]并且最后趋于稳定。从图 6 还可以看出, 在稳定磨损阶段, 钛合金基体的摩擦因数处于 0.6~0.7 之间, 激光熔覆层的摩擦因数处于 0.2~0.3 之间, 由

此可得,激光熔覆层的摩擦因数较钛合金基体的摩擦因数有明显降低。这是由于激光熔覆层的显微硬度比 TC4 钛合金基体的显微硬度有较大提升,耐磨性显著提高。

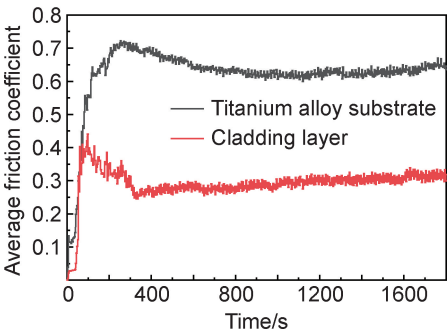


图 6 激光熔覆层和钛合金基体的摩擦因数与时间关系
Fig. 6 Relationship between friction coefficient and time of laser cladding layer and titanium alloy substrate

图 7 为钛合金基体和熔覆层的磨损失重图。由图 7 可知,钛合金基体的磨损量约为 0.06508 g;而激光熔覆层的磨损量约为 0.00060 g,是基体磨损失重的 0.9%。结合图 2 可知,在激光熔覆层中存在大量的针状晶和树枝晶以及 γ -Ni、 Cr_7C_3 、 Cr_3Ni_2 和 TiC 等增强相,显著提高了激光熔覆层的强度和硬度,从而增加了激光熔覆层的耐磨性,使得激光熔覆层的磨损量较钛合金基体的磨损量大幅度降低。

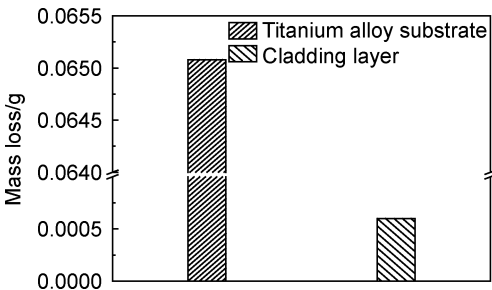


图 7 钛合金基体和熔覆层的磨损失重
Fig. 7 Wear mass loss of titanium alloy substrate and cladding layer

图 8 为 TC4 钛合金基体和熔覆层表面磨损形貌。由图 8(a)可以看出,钛合金基体表面有很明显的摩擦划痕,出现大面积剥落现象。这是由于钛合金硬度较低,在摩擦过程中对摩擦副 GCr15 硬质合金与 TC4 钛合金基体进行干摩擦,对摩擦副 GCr15 硬质合金对 TC4 钛合金基体表面产生了较强的犁削作用,从而产生了较大的磨损量。TC4 钛合金基体磨损主要表现为黏着磨损^[26];由图 8(b)可以看出,激光熔覆层磨损表面较为光滑、平坦,存在轻微的磨痕,这是由于在激光熔覆层中存在大量的针状晶和树枝晶以及 γ -Ni、 Cr_7C_3 和 TiC 等增强相,显著提高了激光熔覆层的硬度和耐磨性,因而产生较小的磨损量。熔覆层磨损主要表现为黏着磨损和磨粒磨损的复合磨损^[27],由此可得,激光熔覆层磨损机制得到改善,耐磨性较 TC4 钛合金基体显著提高。

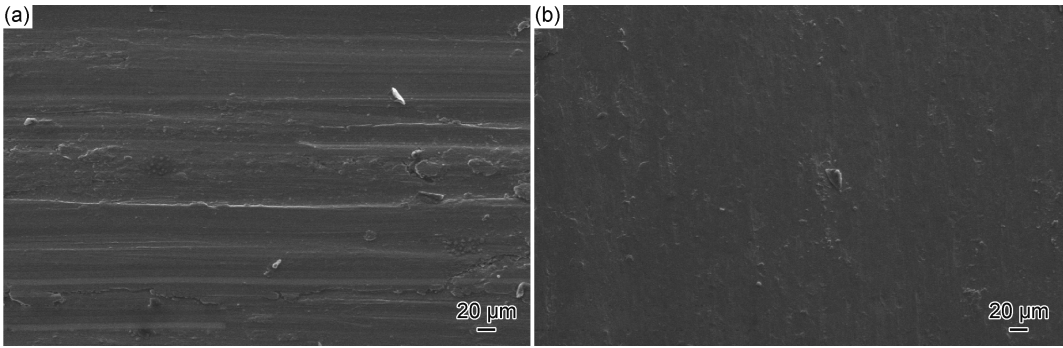


图 8 钛合金基体(a)和激光熔覆层(b)表面磨损形貌
Fig. 8 Surface worn morphologies of titanium alloy substrate (a) and laser cladding layer (b)

2.6 高温抗氧化性能分析

图 9 为在 WS-G150 智能马弗炉恒温 850 ℃氧化 100 h 后 TC4 钛合金基体和激光熔覆层的氧化动力学曲线,可以看出随着氧化时间的延长,TC4 钛合金基体氧化严重,80 h 之前,氧化一直呈增长趋势,80 h 以后趋于稳定,氧化增重约为 $25.10 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,而激光熔覆层在氧化 60 h 后基本趋于稳定,氧化增重约为 $6.01 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$,约为基体的 24%,说明激光熔覆层的

高温抗氧化性能较基体显著提高。这是由于 TC4 钛合金基体表面在高温的作用下形成一层氧化膜,氧化膜和基体表面结合力不强以及氧化膜和基体的热膨胀系数相差大,共同导致氧化膜通过脱落来释放应力,而激光熔覆层上部由于细小的树枝晶、针状晶组织富含 TiC、 Cr_7C_3 等陶瓷增强相,形成了均匀、致密、紧密结合的氧化膜,阻碍了氧气与激光熔覆层的进一步氧化反应,从而提高了激光熔覆层的高温抗氧化性能。

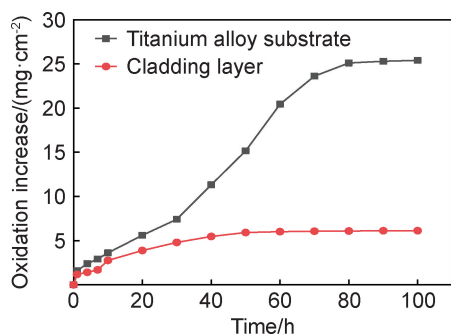


图 9 恒温 850 °C 氧化 100 h 后钛合金基体和熔覆层氧化动力学曲线

Fig. 9 Oxidation kinetics curves of titanium alloy substrate and cladding layer after oxidation for 100 h at a constant temperature of 850 °C

3 结论

(1)在 TC4 钛合金表面采用合适的激光熔覆工艺参数可以制备成形良好,没有裂纹、气孔等缺陷的激光熔覆层。

(2)熔覆层上部显微组织主要由细小的树枝晶和针状晶组成,含有 γ -Ni, Cr₇C₃ 等硬质相;熔覆层中部显微组织主要由粗大的树枝晶、针状晶以及枝晶间的共晶组成,含有 TiC 和 Cr₃Ni₂ 相;结合区显微组织主要由平面晶、胞状晶和等轴晶组成,熔覆层内产生的多种金属间化合物和高熔点陶瓷碳化物,有利于提高 TC4 钛合金表面的耐磨性和高温抗氧化性。

(3)熔覆层的显微硬度约为 1207~1344HV,是 TC4 钛合金基体 350HV 的 3.8 倍;熔覆层的摩擦因数约为 0.2~0.3,较 TC4 钛合金基体的摩擦因数 0.6~0.7 有明显降低;熔覆层的磨损量约为 0.00060 g,明显小于 TC4 钛合金基体的磨损量 0.06508 g。这说明激光熔覆层的摩擦磨损性能较 TC4 钛合金基体显著提高。

(4)恒温 850 °C 氧化 100 h 后,激光熔覆层氧化增重为 6.01 mg·cm⁻²,约为 TC4 钛合金基体氧化增重 25.10 mg·cm⁻² 的 24%,从而提高了 TC4 合金表面高温抗氧化性能。

参考文献

[1] 毛小南,赵永庆,杨冠军. 国外航空发动机用钛合金的发展现状[J]. 稀有金属快报,2007,26(5):1-7.
MAO X N,ZHAO Y Q,YANG G J. Development situation of the overseas titanium alloys used for aircraft engine[J]. Rare Metals Letters,2007,26(5):1-7.

[2] 刘丹,陈志勇,陈科培,等. TC4 钛合金表面激光熔覆复合涂层的组织和耐磨性[J]. 金属热处理,2015,40(3):58-62.
LIU D,CHEN Z Y,CHEN K P,et al. Microstructure and wear resistance of laser clad composite coating on TC4 titanium alloy sur-

face[J]. Heat Treatment of Metals,2015,40(3):58-62.

[3] 孙荣禄,杨贤金. TC4 合金表面激光熔覆 NiCrBSiC+TiN 粉末涂层的微观组织研究[J]. 金属热处理,2006,31(3):27-29.
SUN R L,YANG X J. Microstructure of NiCrBSiC+TiN powder composite coating on TC4 titanium alloy surface by laser cladding[J]. Heat Treatment of Metals,2006,31(3):27-29.

[4] 林熙. TC4 表面激光熔覆耐磨涂层组织结构及性能的研究[D]. 天津:天津工业大学,2018.
LIN X. Study on the microstructure and performance of laser cladding wear-resistant coating on TC4 surface[D]. Tianjin: Tiangong University,2018.

[5] 余鹏程,刘秀波,陆小龙,等. Ti6Al4V 合金表面激光熔覆复合涂层的高温摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报,2015,35(6):737-745.
YU P C,LIU X B,LU X L,et al. High-temperature tribological properties of laser clad composite coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Tribology,2015,35(6):737-745.

[6] BAI L L,LI J,CHEN J L,et al. Effect of the content of B₄C on microstructural evolution and wear behaviors of the laser clad coatings fabricated on Ti6Al4V[J]. Optics & Laser Technology,2016,76:33-45.

[7] FARAYIBI P K,ABIOYE T E,CLARE A T. A parametric study on laser cladding of Ti-6Al-4V wire and WC/W₂C powder[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology,2016,87(9/12):3349-3358.

[8] 袁庆龙,冯旭东,曹晶晶,等. 激光熔覆技术研究进展[J]. 材料导报,2010,24(3):112-116.
YUAN Q L,FENG X D,CAO J J,et al. Research progress in laser cladding technology [J]. Materials Reports,2010,24(3):112-116.

[9] 林英华,陈志勇,李月华,等. TC4 钛合金表面激光熔覆原位制备 TiB 陶瓷涂层的微观组织特征与硬度特性[J]. 红外与激光工程,2012,41(10):2694-2698.
LIN Y H,CHEN Z Y,LI Y H,et al. Microstructure and hardness characteristic of *in-situ* synthesized TiB coating by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. Infrared and Laser Engineering,2012,41(10):2694-2698.

[10] 雷靖峰,祁文军,谢亚东,等. U71Mn 钢表面激光熔覆 Ni60-25% WC 涂层工艺参数优化的研究[J]. 表面技术,2018,47(3):66-71.
LEI J F,QI W J,XIE Y D,et al. Optimization of process parameters of laser cladding Ni60-25% WC coating on U71Mn steel [J]. Surface Technology,2018,47(3):66-71.

[11] 谭金花,孙荣禄,牛伟,等. Ni60/h-BN 含量对激光熔覆钛基复合涂层组织及性能的影响[J]. 表面技术,2019,48(10):107-115.
TAN J H,SUN R L,NIU W,et al. Effect of Ni60/h-BN content on microstructures and properties of laser cladding titanium-based composite coatings [J]. Surface Technology,2019,48(10):107-115.

[12] 徐江宁,刘秀波,乔世杰,等. Ti6Al4V 合金表面激光熔覆 Ni-CrAlSi 复合涂层的组织及高温抗氧化性能[J]. 中国有色金属学报,2018,28(1):46-52.
XU J N,LIU X B,QIAO S J,et al. Microstructure and high-temperature oxidation resistance of NiCrAlSi composite coating on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2018,28(1):46-52.

- [13] FENG S R, TANG H B, ZHANG S Q, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad TiB-TiC/TiNi-Ti₂Ni intermetallic coating on titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(7): 1667-1673.
- [14] 何星华, 许晓静, 戈晓岚, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆含 La₂O₃ 的 F101 镍基涂层[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 1074-1079.
- HE X H, XU X J, GE X L, et al. F101 Ni-based coating containing La₂O₃ by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(4): 1074-1079.
- [15] 申泽慧, 孙荣禄. 钛合金表面激光熔覆镍基涂层质量分析[J]. 热加工工艺, 2015, 44(4): 161-164.
- SHEN Z H, SUN R L. Quality analysis of nickel-based coating on Ti alloy surface by laser cladding[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(4): 161-164.
- [16] XU M S, JIANG J B, LI B B, et al. Experimental characterizations of laser cladding of iron- and nickel-based alloy powders on carbon steel 1045 for remanufacturing[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, 2018, 232(12): 1023-1035.
- [17] 路世盛, 周健松, 王凌倩, 等. 钛合金表面激光熔覆陶瓷涂层的研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 82-90.
- LU S S, ZHOU J S, WANG L Q, et al. Development of laser cladding ceramic coatings on titanium alloy surface[J]. Surface Technology, 2019, 48(11): 82-90.
- [18] 王迎春, 赵素, 祁丽霞, 等. 钛合金表面激光熔覆制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 21-27.
- WANG Y C, ZHAO S, QI L X, et al. Laser cladding fabrication of hydroxyapatite bioceramic coatings on Ti alloy[J]. Surface Technology, 2018, 47(9): 21-27.
- [19] LU X L, LIU X B, YU P C, et al. Synthesis and characterization of Ni60-hBN high temperature self-lubricating anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2016, 78(5): 87-94.
- [20] 谭金花, 孙荣禄, 牛伟, 等. TC4 合金激光熔覆材料的研究现状[J]. 材料导报, 2020, 34(15): 15132-15137.
- TAN J H, SUN R L, NIU W, et al. Research status of TC4 alloy laser cladding materials[J]. Materials Reports, 2020, 34(15): 15132-15137.
- [21] QUAZI M M, FAZAL M A, HASEEB A S M A, et al. Effect of rare earth elements and their oxides on tribo-mechanical performance of laser claddings; a review[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(6): 549-564.
- [22] LI J, LUO X, LI G J. Effect of Y₂O₃ on the sliding wear resistance of TiB/TiC reinforced composite coatings fabricated by laser cladding[J]. Wear, 2014, 310(1/2): 72-82.
- [23] 林翠, 杜楠. 钛合金选用与设计[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- LIN C, DU N. Titanium alloy selection and design[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.
- [24] HEMMATI I, OCELIK V, De HOSSON J T M. Microstructural characterization of AISI 431 martensitic stainless steel laser-deposited coatings[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(10): 3405-3414.
- [25] RAO A K P, DAS K, MURTY B S, et al. Microstructure and the wear mechanism of grain-refined aluminum during dry sliding against steel disc[J]. Wear, 2008, 264(7/8): 638-647.
- [26] 高雪松, 黄因慧, 田宗军, 等. 钛合金表面激光熔覆等离子体喷涂 Al₂O₃+13%TiO₂ 涂层冲蚀磨损性能[J]. 中国激光, 2010, 37(3): 858-862.
- GAO X S, HUANG Y H, TIAN Z J, et al. Erosive wear resistance behavior of laser cladding Al₂O₃+13%TiO₂ coating prepared by plasma spraying on titanium alloy surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(3): 858-862.
- [27] 郭纯, 陈建敏, 姚润钢, 等. 激光熔覆原位制备 Ti₃Al 金属间化合物涂层结构及摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(1): 14-21.
- GUO C, CHEN J M, YAO R G, et al. Microstructure and tribological properties of Ti₃Al intermetallic compound coating by laser cladding[J]. Tribology, 2013, 33(1): 14-21.

基金项目: 新疆维吾尔自治区高校科研计划自然科学重点项目(XJEDU2020I007); 国家大学生创新训练计划项目(201910755067); 新疆维吾尔自治区自然科学基金(2021D01C051)

收稿日期: 2020-10-26; **修订日期:** 2021-08-12

通讯作者: 祁文军(1968—), 女, 教授, 硕士, 主要从事材料加工领域中的数字化设计与应用, 联系地址: 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市水磨沟区华瑞街 777 号新疆大学机械工程学院(830017), E-mail: wenjuntsi@163.com

(本文责编: 寇凤梅)