

文章编号: 0258-7025(2009)12-3272-05

# 激光诱导原位反应制备钛基复合涂层的工艺研究

梁京 高明媛 刘常升 陈岁元 赵倩

(东北大学材料各向异性与织构工程教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110004)

**摘要** 采用在 Ti-6Al-4V 基体表面预置 Ti-6Al-4V 和硼、碳粉末按比例的混合粉,通过激光束扫描原位制备以钛的硼化物及碳化物为陶瓷相增强颗粒的钛基复合涂层。研究了单道及多道搭接激光工艺参数,包括脉冲频率、脉冲宽度、激光功率、激光扫描速率、预涂层厚度等对复合涂层显微组织及性能的影响。对熔覆样品横截面采用光学显微镜(OM),扫描电镜(SEM),X射线衍射仪(XRD)及显微硬度计等进行分析。优化的单道扫描工艺参数为:脉宽 3.0 ms, 脉冲频率 15 Hz,激光线能量约 11 J/mm。在此参数下进行多道激光搭接扫描,在 Ti-6Al-4V 基材上原位生成含有硼化钛及碳化钛硬质增强相及粘接相 Ti-6Al-4V 的钛基复合涂层,其复合增强相尺寸细小,在涂层中总体上分布均匀;形成的钛基复合涂层没有裂纹与气孔,与基体结合良好,多道扫描样品的显微硬度最高达 800 HV,是基材硬度的 2 倍。优化参数下多道搭接样品的磨损量不到基体磨损量的 21%。

**关键词** 材料;钛基复合涂层;激光原位反应;Ti-6Al-4V;硼化钛;碳化钛

**中图分类号** TN249;TG174.44 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20093612.3272

## Laser Induced in-situ Formation of Titanium Composite Coatings

Liang Jing Gao Mingyuan Liu Changsheng Chen Suiyuan Zhao Qian

(Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110004, China)

**Abstract** Ti-6Al-4V/B/C mixed powder which pre-pasted on a Ti-6Al-4V substrate was scanned by a 500 W pulsed YAG laser to induced in situ formation of a titanium composite coating contained TiB<sub>2</sub> and TiC ceramic reinforced phases. The influences of laser processing parameters including pulse frequency (PF), pulse width (PW), laser power (P) and scanning speed (V) on the microstructure and properties of the coating were investigated. Microstructure, phase components and micro-hardness of the coating were analyzed by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and micro-hardness tester respectively. The optimized processing parameters of a single path laser scanned specimen in this case are as follow: PF=15 Hz, PW=3 ms, laser line energy about 11 J/mm. Multi-path laser scanned specimens were formed under the above processing parameters. TiB and TiC ceramic were formed evenly reinforced in the matrix of Ti-6Al-4V with the morphology of needle, tiny dendrites and disperse particles. No crack and porous are found in the single and multi-path specimens. Metallurgical bonding is formed between the coating and the substrate. The maximum micro-hardness of a multi-path layer is up to 800 HV, which is 2 times of that of the substrate (394 HV). The wear weight loss of a multi-path laser scanned specimen formed under the optimized processing parameters is 21% less than that of the substrate.

**Key words** materials; titanium composite layers; laser in situ formation; Ti-6Al-4V; TiB; TiC

## 1 引言

钛及钛合金具有高比强度、良好的耐蚀性及生物相容性等优点,在航空航天、国防、汽车、医疗等领

域获得广泛应用。但由于其高温抗氧化性、导热及耐磨性能较差,极大地限制了钛合金在工程上的应用<sup>[1]</sup>。提高钛合金关键部件的表面性能成为近年来

收稿日期: 2009-02-09; 收到修改稿日期: 2009-03-13

基金项目: 教育部归国留学人员科研启动基金,东北大学留学人员科研启动基金,长江学者和创新团队发展计划(IRT0713)资助项目。

作者简介: 梁京(1972—),女,副教授,博士,主要从事激光在材料科学中应用及金属材料组织结构及性能等方面的研究。E-mail: jingliang99@gmail.com

的研究热点,其中大量研究集中在直接添加氮化钛(TiN),碳化钛(TiC),二硼化钛(TiB<sub>2</sub>),碳化钨(WC),碳化硅(SiC)等硬质颗粒的激光熔覆涂层<sup>[2,3]</sup>,解决了化学热处理、激光氮化、碳化等多种表面强化技术存在的耐磨硬化层薄、陶瓷相分布不均匀等缺点,但仍存在获得的涂层因与基体的热胀系数相差过大而出现裂纹,重载荷下增强相从基体脱出等缺点。采用激光扫描原位生成两种或以上硬质陶瓷增强相的复合涂层工艺,很好地直接利用高能量密度激光束将硬质陶瓷相的组成元素或化合物,如钛(Ti)及其合金、碳(C)、硼(B)等按比例混合的粉末快速熔化并随后快速凝固在基材表面,形成具有相对“韧性”高硬度、耐磨及耐蚀涂层。其优点在于激光诱导原位反应可生成多种成分的陶瓷相,尺寸较小,分布均匀,与金属粉末生成的连接相结合力强,并由此作为激光快速成型钛基复合材料的初步探索,有望提高其材料的可设计性,实现对增强相种类及其含量的控制、快速成型高增强相含量、复杂结构钛基复合材料构件。国内外对此方向进行了初步研究,其中激光熔覆 TiB<sub>2</sub>/Ti-6Al-4V 涂层具有很好的耐磨性<sup>[4]</sup>。B. J. Kooi 等<sup>[1]</sup>深入研究了激光熔覆 TiB-Ti 涂层的显微组织的演变; Du 等<sup>[5]</sup>研究了在 AISI1010 钢基体上采用 Ni-Ti-B<sub>4</sub>C 系统粉末利用激光原位制备了含有 TiB<sub>2</sub> 及 TiC, Fe<sub>3</sub>(BC) 等相的复合涂层,提高了钢表面的显微硬度 3 倍以上<sup>[5]</sup>; Banerjee 等<sup>[6]</sup>通过添加 Ti-6Al-4V 及质量分数为 2%B 元素粉末激光快速成型出 Ti-6Al-4V-TiB 复合材料并研究了原位生成的 TiB 弥散颗粒的结构;

F Wang 等<sup>[7,8]</sup>研究了激光快速成型预混合的 TiB<sub>2</sub> 与 Ti-6Al-4V 粉末形成 Ti-6Al-4V-TiB 复合材料的工艺参数及样品的耐磨性;并通过直接添加 TiC 陶瓷颗粒与 Ti-6Al-4V 粉末或其线材激光快速成型出 Ti-6Al-4V-TiC 复合及其梯度材料; Yun 等<sup>[9]</sup>采用高能电子束以氟化钙(CaF<sub>2</sub>)为助剂制备了含硼化钛(TiB)及 TiC 的涂层;于翔天等<sup>[10,11]</sup>以 TA15 钛合金与 B<sub>4</sub>C 混合粉,采用激光熔化沉积的方法制备了 TiB 及 TiC 为增强相的复合材料。直接应用钛合金与单质 C, B 粉末获得两种或以上增强相的激光原位反应研究尚不多见。本文采用 YAG 脉冲激光器在 Ti-6Al-4V 钛合金表面熔覆 Ti-6Al-4V 及硼碳混合粉,探讨在钛合金原位生成 TiB, TiC 复合陶瓷增强涂层工艺,利用光学显微镜(OM),扫描电子显微镜(SEM),X 射线衍射仪(XRD)及显微硬度仪、磨损试验机中对制备的钛基复合耐磨涂层的组织性能进行了分析。

## 2 实验过程

### 2.1 实验材料

实验所用基体材料为西安赛特生产的 TC4 合金(Ti-6Al-4V)。其化学成分如表 1 所示。实验基材样品规格为 13 mm×8 mm×10.5 mm,实验的粉末材料包括宝鸡迈特氢化脱氢法制备的 TC4(Ti-6Al-4V)粉,粒度为 109~250 μm,纯度 99%;硼粉含质量分数为 3.1%的 Mg,粒度为 2~5 μm 及碳粉粒度为 5~50 μm。

表 1 Ti-6Al-4V 基材的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the Ti-6Al-4V substrate

Elements	Al	V	C	Fe	O	N	H	Ti
Content (mass fraction, %)	6.21	4.1	0.01	0.07	0.14	0.005	0.003	Balance

### 2.2 实验方法

Ti-6Al-4V 基材表面用金相砂纸磨光并以丙酮清洗,除去氧化膜及油污。将调好的 $[m(B):m(C):m(Ti-6Al-4V)=5:5:90]$ 糊状混合粉末均匀涂在处理好的基材表面,涂层厚度为 0.4±0.02 mm,室温下放置干燥皿中晾干待用。选择合适的激光工艺参数对涂有混合粉末的基材进行激光扫描,扫描过程采用氩气保护。

实验采用 JHM-1GY-400 型 Nd:YAG 脉冲激光器,激光波长为 1064 nm,光斑 φ=0.6 mm,焦距为 100 mm。采用 Philip X'pert Pro MPD-PW3040/60 型 X 射线衍射仪,对单道及多道搭接样

品涂层表面进行物相分析。X 射线源为 Cu 靶 K<sub>α</sub> 线(λ=0.15406 nm),电压 40 kV,电流 40 mA,2θ=20°~100°,步长 0.033°,扫描速度 10(°)/min。采用 Wilson Wolpert 401MVD 型数显显微维氏硬度计在激光扫描涂层的横截面每 0.02 mm 间距取平行 3 点测量硬度取平均值,载荷 50 g,加载时间 10 s。采用 Olympus-GX71 光学显微镜及 Shimadzu SSX-550 扫描电子显微镜观察腐蚀过的涂层断面的显微组织。腐蚀剂选用 Kroll's 配方 $[V(HF):V(HNO_3):V(H_2O)=2:10:88]$ ,腐蚀时间约为 20 s。在 MG-2000 型磨损试验机上进行耐磨实验,摩擦副为销-盘式,将激光扫描后的涂层表面略磨去

小突起与 GCr15 盘对磨,正向载荷 50 N,转速为 250 r/min,磨损时间为 8 min。试样在误差为

0.0001 mg 电子天平上称重,磨损量为试样磨损前后的差值。

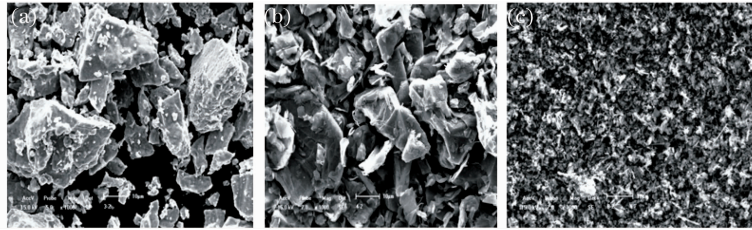


图 1 Ti6Al4V 粉(a), 碳粉(b)及硼粉(c)的扫描电子显微镜形貌

Fig. 1 Secondary electron scanning micrographs of Ti6Al4V (a), C (b) and B (c) powders

### 3 实验结果与讨论

图 1 显示实验所用粉末粒度,均为形状不规则的块状粉体。

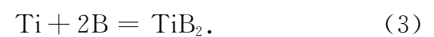
#### 3.1 激光工艺参数的确定

通过正交实验方法,脉冲宽度为 1~3.0 ms,脉冲频率相应地在 10~40 Hz 之间变化,激光单脉冲能量  $E_s$  为 0.6~3.3 J,扫描速度在 1.5~4.5 mm/s 范围内变化。经一系列实验,选定脉冲宽度为 3.0 ms,脉冲频率在 15 Hz,离焦量为 15 mm 获得的单道涂层效果较好,在此基础上对激光功率及扫描时间进行优化。在激光线能量  $P/V \approx 11$  J/mm 范围内的两组参数 ( $E_s = 2.2$  J,  $V = 3.0$  mm/s;  $E_s = 2.87$  J,  $V = 4.0$  mm/s) 均得到与基体结合良好、表面平整的单道激光扫描样品,其涂层中多种形貌陶瓷相总体上分布均匀,并以此优化参数进行了多道搭接样品,其搭接率分别为 50% 及 70%。

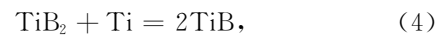
#### 3.2 X 射线衍射结果与分析

激光诱导原位反应制备的单道复合涂层(制备参数为  $E_s = 2.2$  J,  $V = 3.0$  mm/s) 的 XRD 结果如图 2(a) 所示。可以看到激光扫描形成的熔池中 Ti-6Al-4V 粉末与硼、碳原位反应生成了 TiC, TiB 硬质陶瓷相增强的 Ti-6Al-4V 合金为黏结体的钛基复合涂层。此钛基复合涂层中未有氧化物出现,有少

量过剩的碳单质存在,可能有极少量的  $TiB_2$  存在。上述在激光扫描形成的熔池中 3 种粉末发生的化学反应为



由于(3)式的吉布斯自由能的变化( $\Delta G$ )小于(2)式的,所以反应会优先生成  $TiB_2$ ,即在 300 K 到 2500 K 之间  $TiB_2$  及  $TiB$  均可出现,但一般的自蔓延及高温压力合成 TMC 中不会原位生成  $TiB_2$ <sup>[12]</sup>。在钢及钛基材上激光熔覆  $TiB_2$  涂层通常也是形成 TiB 陶瓷增强相<sup>[1]</sup>, Ti-TiB<sub>2</sub> 系统在 Ti 存在过剩情况下有如下反应发生



(4)式反应热动态发生,其  $\Delta G$  比(2),(3)反应式要少<sup>[11]</sup>,所以这里由于激光扫描原位制备的钛基复合涂层中 Ti 存在过剩,反应生成 TiB 且数量较多。多道搭接样品(制备参数同前单道,搭接率 50%) 的 XRD 分析如图 2(b) 所示,生成与单道搭接相同的 TiB, TiC 硬质相,未有碳单质及  $TiB_2$  存在,说明多道搭接制备过程增加了能量的输入,延长了反应时间,使 Ti-C, Ti-B 元素进一步反应完全。

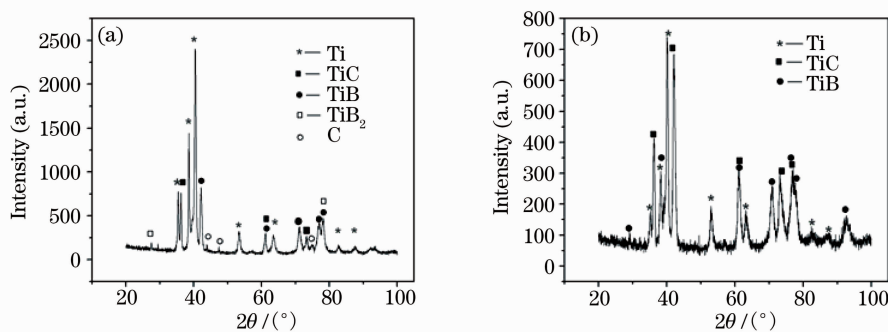


图 2 激光原位反应制备的单道(a)和多道(b)复合涂层的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of laser in-situ fabricated single (a) and multi-path (b) titanium composite layers

### 3.3 显微组织及硬度结果与分析

在  $E_s=2.2\text{ J}$ , 相应的激光扫描速度为  $3.0\text{ mm/s}$  条件下制备的钛基复合涂层横截面的宏观金相组织如图 3 所示。分为基体、热影响区 (HAZ) 及熔覆层, 其中热影响区由于激光扫描快速加热快速凝固的工艺特点, 基材表面与涂层极薄界面区域有  $\beta$  定向生长柱状晶并内部有针状马氏体组织形成。熔覆层中有多种形貌陶瓷相但总体上分布比较均匀, 没有裂纹和气孔产生, 熔覆区多为细小的取向紊乱的枝晶组织。由于激光扫描过程的冷速较大, 在温度梯度的垂直方向上, 生长的树枝晶相互抑制, 而沿着温度梯度的相反方向上由于液态金属的瞬时存在, 晶粒沿此向迅速生长, 形成枝晶组织。涂层内部非界面区域的枝晶生长方向一般由基底 (这里为 Ti-6Al-4V 粉未经激光扫描形成的 TiC, TiB 硬质陶瓷相增强的黏结体) 晶粒的结晶取向决定, 并有纤维状或细针状增强相 [图 3(d) 中箭头处] 及细小陶瓷相颗粒弥散分布在其周围 [图 3(b)]。与热影响区交界的熔覆区底部大多为细小陶瓷相弥散颗粒 [见图 3(d)], 由于 TiC 具有 Na-Cl 结构, 钛原子在面心立方 (FCC) 亚晶格上排列, 而碳原子占据八面体结构自由点构成另外的 FCC 亚晶格, 这样的对称结构使 TiC 趋向于长大成球形来减少界面能<sup>[5,13]</sup>。分析图 3(d) 中与热影响区界面处的熔覆区的亚微米级尺寸颗粒是 TiC 可能性较大。处于

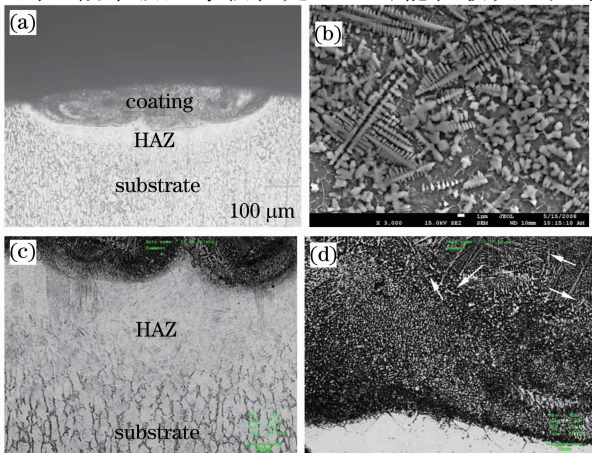


图 3  $E_s=2.2\text{ J}$ ,  $V=3.0\text{ mm/s}$  参数下制备钛基复合涂层的形貌照片。(a) 宏观组织; (b) 熔覆区 SEM 高倍照片; (c) 热影响区金相组织; (d) 熔覆区靠近界面的光学显微镜高倍照片。

Fig. 3 Cross-sectional morphology of titanium composite layers fabricated with  $E_s=2.2\text{ J}$ ,  $V=3.0\text{ mm/s}$ . (a) Macrostructure; (b) SEM micrograph of the coating; (c) OM micrograph of HAZ; (d) micrograph of the interface between the coating and HAZ

熔池较高温度的部分 TiC 有足够时间长大可形成较大枝晶, 而细针状及纤维状相可能为 TiB 增强相<sup>[10,13,14]</sup>。由于枝晶和弥散颗粒尺寸细小, 碳、硼为轻元素电子能谱 (EDS) 无法确定其确切成分组成, TiB 及 TiC 有待透射电子显微镜 (TEM) 样品的衍射花样予以区别。

不同扫描速度下单道样品横截面从涂层表面到基材内部的硬度分布曲线如图 4 所示。由图可见, 自涂层表面到基体, 显微硬度成分段梯度下降趋势, 在熔覆区由于激光诱导原位反应生成 TiB, TiC 陶瓷相的均匀分布, 平均硬度最大达到  $840\text{ HV}$ , 是基体 ( $394\text{ HV}$ ) 的 2 倍多。热影响区硬度的提高主要归因于 Ti-6Al-4V 马氏体组织的形成。虽然输入的激光能量相同, 在其他参数一定的情况下, 激光工艺参数在  $E_s=2.2\text{ J}$ ,  $V=3.0\text{ mm/s}$  下制备的涂层厚度约为  $0.12\text{ mm}$ ; 而在  $E_s=2.87\text{ J}$ ,  $V=4.0\text{ mm/s}$  工艺参数下制备的涂层厚度约为  $0.16\text{ mm}$ 。两者相比前者的涂层及热影响区的硬度低, 且熔深较浅, 可能是由于功率因素与扫描速度因素对原位诱导反应影响的程度不同。功率对其影响因子大于扫描速度的, 功率增加使原位反应生成的复合陶瓷相相应有所增加, 使其硬度相应增加。由于多道搭接样品搭接区二次重熔效应, 其平均显微硬度最高仅达  $800\text{ HV}$ , 略低于单道扫描样品。

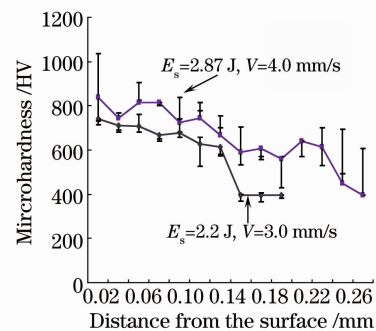


图 4 不同工艺参数下单道激光扫描样品硬度曲线分布。  
Fig. 4 Microhardnesses of the single-path titanium composite layers under different processing parameters

### 3.4 磨损实验结果

图 5 是销盘磨损试验的结果, 测试的钛基复合涂层是在优化参数激光能量约  $11\text{ J/mm}$  下制备的搭接率不同多道搭接样品, 显示滑动磨损性能由于 Ti-6Al-4V, 硼, 碳激光扫描原位生成了 TiB 及 TiC 硬质增强的钛基复合涂层比基体有显著提高。这里磨损量为磨损后重量的减少值。基体的磨损量为  $0.0087\text{ g}$  [见图 5(a)],  $E_s=2.2\text{ J}$ ,  $V=3.0\text{ mm/s}$ , 搭接率为 50% 工艺参数下制备的样品的磨损量为

0.0018 g, 而  $E_s = 2.87 \text{ J}$ ,  $V = 4.0 \text{ mm/s}$  搭接率为 70% 工艺参数下制备的样品磨损量仅为 0.0015 g。激光多道搭接扫描获得的涂层的磨损量为基体磨损量的 21% 以下。

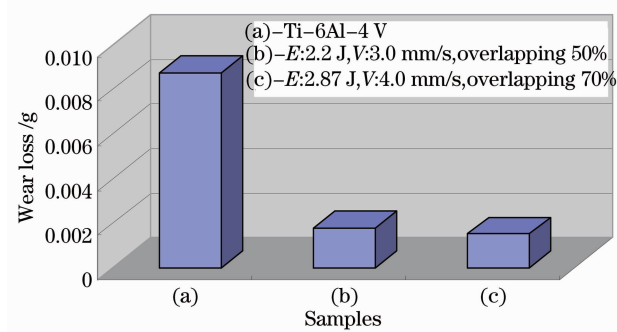


图 5 基材及激光原位制备复合涂层的磨损性能比较。(a) Ti-6Al-4V 基体; (b), (c) 激光能量约 11 J/mm 制备的复合涂层

Fig. 5 Comparison of wear resistance of Ti-6Al-4V substrate (a) and layers fabricated with laser line energy  $\sim 11 \text{ J/mm}$  (b), (c)

## 4 结 论

利用激光扫描 Ti-6Al-4V//B/C 混合粉末在钛合金表面原位生成以 TiB 及 TiC 为主的增强相; 优化的单道激光工艺参数为脉宽 3.0 ms, 脉冲频率 15 Hz, 激光能量约 11 J/mm。多道搭接率在 50%~70% 之间。在此条件下, Ti-6Al-4V 基材上激光扫描原位生成含有 TiB 及 TiC 硬质增强相及黏接相 Ti-6Al-4V 的钛基复合涂层, 单道扫描样品的显微硬度最高达 840 HV, 约为基材硬度的 2 倍以上。激光多道搭接扫描制备的涂层的磨损量不到基材磨损量的 21%。

## 参 考 文 献

- 1 B. J. Kooi, Y. T. Pei, J. Th. M. De Hosson. The evolution of microstructure in a laser clad TiB-Ti composite coating[J]. *Acta Mater.*, 2003, **51**: 831~845
- 2 Y. T. Pei, V. Ocelik, J. Th. M. De Hosson. SiCp/Ti6Al4V functionally graded materials produced by laser melt injection[J]. *Acta Mater.*, 2000, **50**: 2035~2051
- 3 J. A. Vreeling, V. Ocelik, Y. T. Pei *et al.*. Ti-6Al-4V strengthened by laser melt injection of WC<sub>p</sub>[J]. *Acta Mater.*, 2002, **50**: 4913~4924
- 4 V Ocelik, D. Matthews, J. Th. M. De Hosson. Sliding wear resistance of metal matrix composite layer prepared by high power laser[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2005, **197**(2-3): 303~315
- 5 Baoshuai Du, Sameer R. Paital, Narendra B. Dahotre. Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB<sub>2</sub>-TiC reinforced composite coating on steel[J]. *Scripta Mater.*, 2008, **59**: 1147~1150
- 6 R. Banerjee, P. C. Collins, A. Genc *et al.*. Direct laser deposition of in situ Ti-6Al-4V-TiB composites[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2003, **A358**: 343~349
- 7 F. Wang, J. Mei, Xinhua Wu. Direct laser fabrication of Ti6Al4V/TiB[J]. *Mater. Proc. Technol.*, 2008, **195**: 321~326
- 8 F. Wang, J. Mei, H. Jiang *et al.*. Laser fabrication of Ti6Al4V/TiC composites using simultaneous powder and wire feed[J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2007, **A445-446**: 461~466
- 9 E. Yun, K. Lee, S. Lee. Improvement of high-temperature hardness of (TiC, TiB)/Ti-6Al-4V surface composites fabricated by high-energy electron-beam, irradiation[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2004, **184**: 74~83
- 10 Yu Xiangtian, Wang Huaming. Microstructure of laser melting deposited (TiB+TiC)/TA15 titanium matrix composite bar[J]. *Aerospace Material and Technology*, 2007, **6**: 116~119  
于翔天, 王华明. 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 显微组织[J]. *宇航材料工艺*, 2007, **6**: 116~119
- 11 Yu Xiangtian, Wang Huaming. Microstructure and mechanical properties of laser melting deposited (TiB+TiC)/TA15 in situ titanium matrix composites[J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2008, **25**: 113~118  
于翔天, 王华明. 激光熔化沉积(TiB+TiC)/TA15 原位钛基复合材料的显微组织与力学性能[J]. *复合材料学报*, 2008, **25**: 113~118
- 12 Lifang Cai, Yongzhong Zhang, Likai Shi *et al.*. Research on development of in situ titanium matrix composites and in situ reaction thermodynamics of the reaction systems[J]. *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, 2006, **13**(6): 551~557
- 13 W. J. Lu, D. Zhang, R. J. Wu *et al.*. Solidification paths and reinforcement morphologies in melt-processed (TiB+TiC)/Ti in situ composites[J]. *Metall. Mater. Trans A*, 2002, **33**: 3055~3066
- 14 Lü Weijie, Zhang Xiaonong, Zhang Di *et al.*. (TiC+TiB)/Ti alloy matrix composites prepared by in situ technique[J]. *J. Mater. Eng.* 1999, **8**: 9~11  
吕维洁, 张小农, 张 荻等. 原位合成 TiC 和 TiB 增强钛基复合材料[J]. *材料工程*, 1999, **8**: 9~11