

# Ti-6Al-4V 表面激光熔覆 Ti/Stellite6 复合涂层的组织与性能

钱俊, 胡登文, 陈勇, 陈辉\*, 刘艳, 杨熊

西南交通大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610031

**摘要** 为提高钛合金的耐磨性能, 本课题组设计了一种 Stellite6 和 Ti 粉的复合合金粉末 20% Stellite6+80% Ti, 并通过预热和保温处理, 在 Ti-6Al-4V(TC4) 基材上激光熔覆了与基材结合良好的熔覆层, 然后对熔覆层的物相、显微组织、元素分布、晶粒尺寸、硬度和耐磨性进行了研究。结果表明: 熔覆层中的主要物相为  $\beta$ -Ti 和  $\text{CrTi}_4$  固溶体, 晶粒细小; 在保温冷却过程中发生了相分离 ( $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ ); Co、Cr、W 等原子的固溶强化、细小晶粒的细晶强化、第二相  $\beta'$  的弥散强化, 使得熔覆层的硬度比基材提高了 80 HV 左右, 磨损量减少了 38%。

**关键词** 激光技术; Ti/Stellite6 复合涂层; Ti-6Al-4V; 硬度; 耐磨性

中图分类号 TG178

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.1103003

## 1 引言

随着高速列车的快速发展, 列车轻量化是必由之路。钛合金具有比强度高、力学性能和耐腐蚀性好等优点, 其中的 TC4 合金应用得最为广泛, 其密度仅为  $4.5 \text{ g/cm}^3$ , 在实现列车制动盘轻量化方面颇具潜力; 但其硬度较低且耐磨性差<sup>[1-2]</sup>, 大大影响了它的应用领域。采用传统的表面强化技术(如表面渗碳、热喷涂、离子注入、等离子氮化、微弧氧化、化学气相沉积法、溶胶-凝胶法、燃烧合成法等<sup>[3]</sup>)对钛合金表面进行改性得到的涂层往往由于较薄或与基体的结合力弱, 难以满足高接触应力条件下工作部件的使用要求。随着激光技术的应用, 激光熔覆技术成为一项非常具有潜力的表面改性技术, 能有效提升材料表面的耐磨性能。激光熔覆技术的加工效率高, 对基体的影响小, 熔覆层组织微细致密、微观缺陷少、与基材呈良好的冶金结合, 能比较容易实现熔覆材料体系的设计<sup>[4-5]</sup>。

国内外对熔覆材料进行了深入研究。Co 基材料因具有润湿性好、耐高温、耐磨损、耐腐蚀等特点

而被广泛应用于涂层制造<sup>[6]</sup>。Xue 等<sup>[7]</sup>将 Co 粉和 Ti 粉按照 49:51 的质量比混合制备了 CoTi 金属间化合物涂层, 其显微组织由 CoTi 初生枝晶以及枝晶间的少量 CoTi/CoTi<sub>2</sub> 共晶组织组成。CoTi 良好的韧性以及磨损时产生的磨损诱导硬化, 大大提高了涂层的耐磨性能。Fatoba 等<sup>[8]</sup>将 Co 粉和 Ti 粉按 40:60 的质量比混合并采用激光沉积技术制备了 Ti/Co 涂层, 结果发现, 合适的工艺参数可大大提高涂层的显微硬度。Adesina 等<sup>[9]</sup>将不同质量比(30%~70%)的 Co、Ni 混合粉熔覆到 TC4 表面, 结果发现: 熔覆层具有良好的显微组织, 且与基材呈良好的冶金结合; Ni<sub>3</sub>Ti、Co<sub>2</sub>Ti、CoTi<sub>2</sub> 和 Co<sub>3</sub>Ti 等金属间化合物的形成有效提高了熔覆层的硬度。由上述研究可以看出, 钛合金表面的改性材料设计多以纯 Co 粉和纯 Ti 粉复合为主, 且 Co 粉的含量较高。虽然 Co 含量的提高有利于形成金属间化合物, 使熔覆层硬度提高, 但会形成过多的大块不规则金属间化合物或者枝晶, 这不利于涂层综合性能的提升。在 Co 基合金中, 有一类特别耐磨损的合金——Stellite6 合金<sup>[10-11]</sup>, 其在低共晶或固溶基体中可以

收稿日期: 2021-09-06; 修回日期: 2021-10-08; 录用日期: 2021-11-22

基金项目: 四川省科技计划(2020JDR0048, 2019JDR0130)

通信作者: \*xnrpt@swjtu.edu.cn

充当硬质相,可用于非润滑磨损环境下。Stellite6 合金中的 Cr、Ni、W、Fe、Si 等元素可以使 Co 基合金更好地发挥耐热、耐磨和耐蚀等特点<sup>[12]</sup>;此外,该合金与 TC4 的热膨胀系数相近,有利于界面结合。研究人员在 Stellite 系列合金提升 Co 基合金耐磨性方面进行了研究,如:李春燕等<sup>[13]</sup>研究了钛合金表面 Stellite157 涂层的组织及硬度,结果发现涂层硬度远高于基材;Cheng 等<sup>[14]</sup>、何珊珊等<sup>[15]</sup>将 Stellite 合金与 Ti/B<sub>4</sub>C 粉末混合后在 304 钢表面制备了涂层,结果发现 304 钢表面的显微硬度和耐磨性显著提升。所查资料显示,目前很少有人用 Stellite6 合金对 TC4 合金表面进行耐磨改性。鉴于此,本课题组设计了一种 Co 成分更低的 Ti 基涂层(20% Stellite6+80% Ti),以期得到金属间化合物更少、耐磨性提升、界面结合良好的熔覆层;此外,本课题组还研究了 Stellite6 对熔覆层物相、组织及耐磨性的影响。

表 1 Stellite6 粉和复合粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Stellite6 powder and composite alloy powder

Powder	Mass fraction / %							
	Ti	Co	Cr	W	Si	Ni	Fe	C
Stellite6 powder		62	28.5	4.4	1	1.5	1.5	1.1
Composite alloy powder	80	12.4	5.7	0.88	0.2	0.3	0.3	0.22

表 2 激光熔覆实验参数

Table 2 Experimental parameters of laser cladding

Parameter	Value
Laser power / W	1000
Scanning velocity / (mm · min <sup>-1</sup> )	200
Powder feeding / (g · min <sup>-1</sup> )	2.3
Shielding gas flow / (L · min <sup>-1</sup> )	50
Carrier gas flow / (L · min <sup>-1</sup> )	6
Overlap rate / %	50

对熔覆后的试样进行切割,制备金相试样,然后用腐蚀液(用 HNO<sub>3</sub>、HF、H<sub>2</sub>O 按体积比为 25:10:65 配制而成)进行腐蚀。利用 X 射线衍射仪(XRD)对物相组成进行分析,靶材为铜,加速电压为 45 kV,电流为 40 mA,扫描范围为 10°~90°。采用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)进行显微组织和元素分析。采用电子背散射衍射仪(EBSD)进行物相鉴定,加速电压为 20 kV。利用 MICRO-586 维氏硬度计(钢球直径为 10 μm,加压

## 2 实验材料与方法

本实验采用 n-light 4KW 同步送粉激光熔覆设备进行熔覆,激光波长为 1064 nm,光斑直径为 3 mm。基板材料是 Ti-6Al-4V(TC4),熔覆前对其表面进行机械打磨,之后用乙醇进行清洗,以保证基板表面平整干净,并将基板预热至 150 °C。设计的熔覆层合金粉末是纯 Ti 粉和 Co 基 Stellite6 粉的复合粉末(记为“20% Stellite6+80% Ti”,Stellite6 粉在混合粉末中的质量分数为 20%),其粒径均为 80~150 μm。两种粉末的混合方式是球磨混合,球磨时间为 3 h。熔覆前,将复合粉末在 100 °C 下烘干 1 h,Stellite6 粉和复合粉末的化学成分如表 1 所示。根据前期的单道实验结果,确定了如表 2 所示的优化后的熔覆实验参数。熔覆过程中使用高纯氩气进行保护;熔覆完成后,试样随基板保温 1 h 后冷却至室温。

9.8 N,保压 15 s)测量显微硬度,对熔覆层和基材的不同位置各测试 6 次(间隔 0.5 mm),并取平均值。采用自制的微型剪切设备进行微剪切实验,实验速度设定为 3 mm/min,样品尺寸为 1.5 mm × 1.5 mm × 15 mm。

采用 MMU-5G 磨损试验机进行室温下的销-盘式摩擦磨损实验,共对 3 个平行试样进行测试,加载力为 28 N,转速为 300 r/min,摩擦时间为 20 min;对磨材料是铜基销钉,其硬度为 33.4 HB,由高速列车闸片制成。磨损实验完成后,采用光学显微镜对摩擦磨损表面进行观察,并称重计算磨损量。图 1 是销-盘式摩擦磨损实验示意图。

## 3 分析与讨论

### 3.1 熔覆层的微观组织与元素分析

图 2(a)是熔覆层表面的宏观形貌,表面比较平整,熔覆成形质量良好。利用光学显微镜(OM)观察熔覆层,结果如图 2(b)所示,熔覆层上弥散分布着均匀细小的黑色颗粒。在高倍扫描电镜(SEM)下观察,结果如图 2(c)所示,可以更加清晰地看到

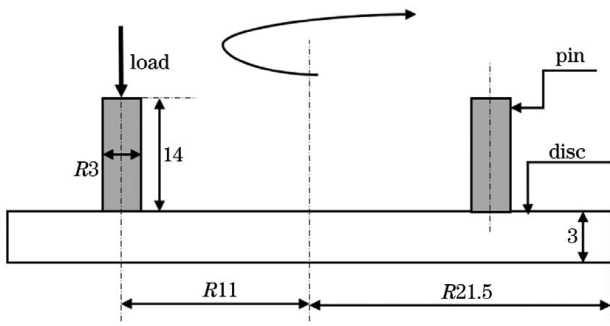


图 1 销-盘式摩擦磨损实验示意图

Fig. 1 Diagram of pin-disk friction wear test

均匀弥散分布在基体上的小颗粒,颗粒呈点状、小块状或针状,尺寸均小于  $5\ \mu\text{m}$ 。

对熔覆层进行 EDS 分析,面扫 EDS 分析结果如图 3 所示。可以看出:在熔覆层基体的部分区域出现了小范围的 Co 元素富集,其形状似粗条状;在 Co 元素富集区域,Cr 元素含量偏少;与基体相比,

弥散颗粒相中的 C 元素含量偏多。表 3 为 EDS 点成分分析结果,可以看出:基体上 P1 点的 Co 含量明显高于 P2 点和 P3 点弥散相的 Co 含量,也略高于合金粉末的 Co 含量;P2 点和 P3 点弥散相的 C 含量明显高于 P1 点的 C 含量,且明显高于原始合金粉末中的 C 含量(这是因为 C 元素是轻元素,很难准确测量)。元素在局部区域富集是由材料体系决定的。Co 在 Ti 中的最大固溶度约为 14% (质量分数),由于熔覆材料中 Co 的质量分数仅为 12.4%,因此 Co 倾向于固溶在 Ti 中,与其形成固溶体;而 Cr 在 Ti 中的固溶度更大,更易形成固溶体(下文的物相分析证实形成的是固溶体)。同时,Co、Cr 的原子半径比 Ti 的原子半径稍小,易形成的固溶体类型是置换固溶体。除此之外,Ti 和 Cr 的电负性更接近,而且都具有体心立方晶体结构,因此它们更易形成固溶体。Co 与 Cr 争抢晶格中 Ti 原子

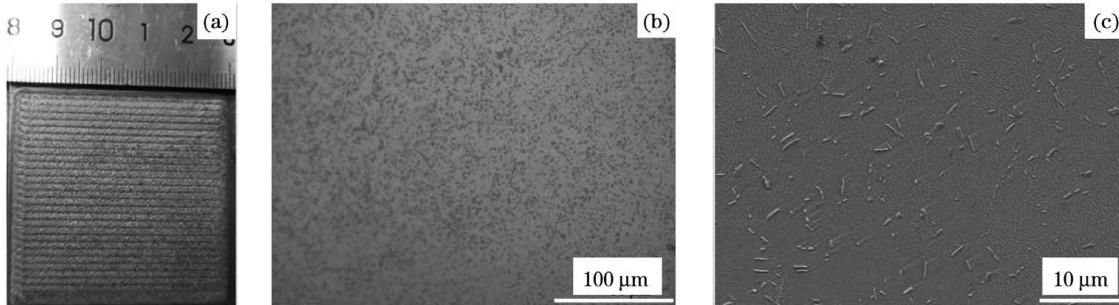


图 2 熔覆层的表面形貌。(a)宏观形貌;(b)光学显微镜下的表面形貌;(c)扫描电镜下的表面形貌

Fig. 2 Surface morphologies of cladding layer. (a) Macro-photograph of cladding layer; (b) OM image of cladding layer; (c) SEM image of cladding layer

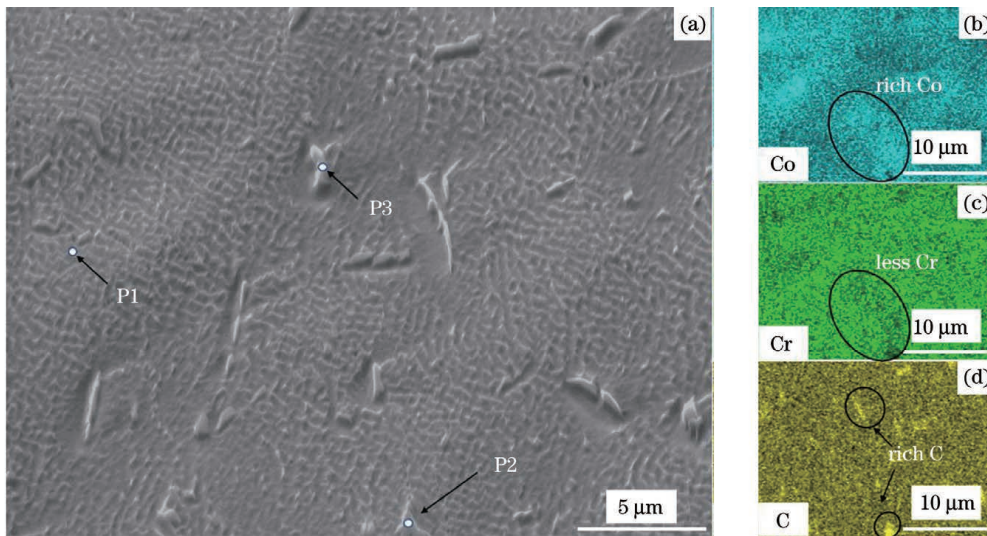


图 3 熔覆层的 SEM 图以及对应的 EDS 元素面扫分布图。(a)熔覆层的 SEM 图;(b) Co 元素分布;(c)Cr 元素分布;(d)C 元素分布

Fig. 3 SEM image of cladding layer and EDS element map-scanning results corresponding to SEM image. (a) SEM image of cladding layer; (b) Co element area distribution; (c) Cr element area distribution; (d) C element area distribution



表 3 熔覆层不同区域的 EDS 点扫测试结果

Table 3 EDS point-scanning results at different areas of cladding layer

Micro-area	Mass fraction / %				
	Ti	Co	Cr	Si	C
P1 (base)	80.33	13.49	3.54	0.48	2.15
P2 (dispersed phase)	81.93	8.34	1.95	0.54	7.23
P3 (dispersed phase)	83.41	7.39	3.53	0.31	5.36

的位置,但是争抢不过 Cr,所以,在 Co、Cr、Ti 形成晶体的过程中,Co 和 Cr 呈排斥的反方向运动,导致原子重新分配,从而出现 Co 富集区域 Cr 含量更少的情况。

### 3.2 物相分析

图 4 是熔覆层的 XRD 图谱,同标准卡片比较标定后可知熔覆层主要含有  $\beta$ -Ti 和  $\text{CrTi}_4$  两种相( $\text{CrTi}_4$  标定卡片为 PDF-03-065-6818)。图 5 所示的 EBSD 的物相鉴定结果(取样位置在熔覆层中部)也可以证实熔覆层基体是由体心立方结构的  $\beta$ -Ti 固溶体构成的。这是因为 Stellite6 合金中 Cr、Fe、Ni、Si、W 等常见  $\beta$  相稳定元素的含量较高,扩大了  $\beta$ -Ti 相区,促进了  $\beta$ -Ti 相的形成与室温稳定。 $\text{CrTi}_4$  是一种高温相,但由于激光熔覆冷速快的特点,熔池快速凝固,于是其在高温下形成并随  $\beta$ -Ti 一起保留至室温。 $\text{CrTi}_4$  同  $\beta$ -Ti 一样具有体心立方结构,Cr 和 Ti 的原子半径、电负性都很接近,Cr 在 Ti 中的固溶度大,因此 Cr 原子置换了  $\beta$ -Ti 晶格中的 Ti 原子,形成同为体心立方结构的  $\text{CrTi}_4$  固溶体。 $\text{CrTi}_4$  同  $\beta$ -Ti 一样,均是以基体相的形式存在的,所以无法从 SEM 形貌图中区分  $\text{CrTi}_4$  和  $\beta$ -Ti<sup>[16-17]</sup>。

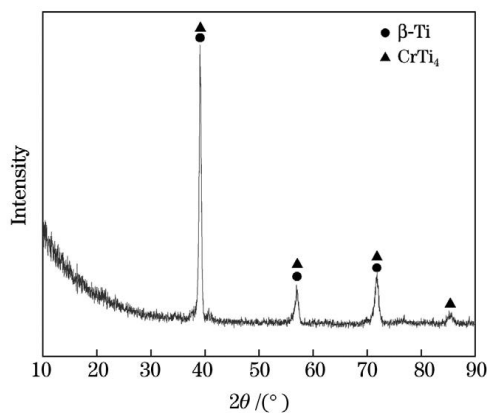


图 4 熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD pattern of cladding layer

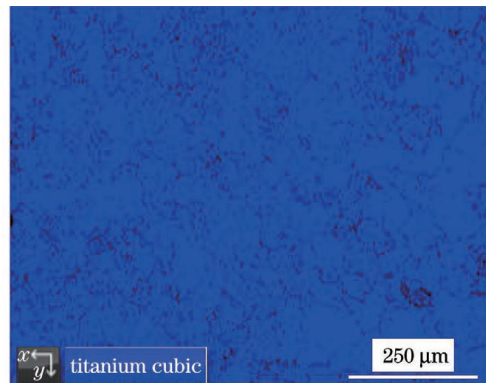


图 5 熔覆层的 EBSD 物相图

Fig. 5 EBSD phase diagram of cladding layer

通过对比标准卡片可以发现  $\beta$ -Ti 的衍射峰发生了轻微的右偏移。由布拉格公式  $2d \sin \theta = n\lambda$  ( $d$  为晶面间距,  $\theta$  为衍射角,  $\lambda$  为波长,  $n$  为正整数) 可知,衍射峰的右偏移代表  $\theta$  角变大,  $d$  值减小,说明晶面间距减小,发生了晶格畸变。这都是 Co、Cr、W、Fe、Ni、Si 等元素的固溶造成的。熔覆合金体系中主要含有 Ti、Co、Cr 元素,以及少量的 W、Fe、Ni、Si 等元素,其中 Ti 的原子半径最大,Co、Cr、W、Fe、Ni、Si 的原子半径与 Ti 原子半径接近,但均比 Ti 的小;在成形过程中,Co、Cr、W、Fe、Ni、Si 等原子置换 Ti 晶格中的 Ti 原子,形成置换固溶体,减小了原子间距,从而减小了晶面间距,使晶格产生畸变。因为  $\text{CrTi}_4$  的晶体结构与  $\beta$ -Ti 的相同,并且晶格常数的差异很小,所以,EBSD 探测到的是含  $\text{CrTi}_4$  固溶体的  $\beta$ -Ti 晶体结构。虽然熔覆层含有 Co、W 以及少量的 Fe、Ni、Si、C 等元素,但从 EBSD 和 XRD 的分析结果来看,它们几乎都以固溶体的形式存在,并未形成 Co/Ti 等金属间化合物。Cr 等元素的存在使  $\beta$ -Ti 相区扩大了,同时,熔覆材料中的 Co 含量较少(质量分数仅为 12.4%),小于 Co 在 Ti 中的最大固溶度(约为 14%),而 Cr 在 Ti 中的固溶度更大。因此,优先生成  $\beta$ -Ti 和  $\text{CrTi}_4$  固溶体,而不是形成金属间化合物。

从图 2(c) 可以看到基体上弥散分布着许多小颗粒,由 EBSD 结果可知这些小颗粒同样具有  $\beta$ -Ti 相的晶体结构,并非金属间化合物。从图 4 可以观察到各衍射峰都比较宽,衍射峰发生了宽化,代表晶格常数在较大范围变动。以上两点证明,在随基板保温冷却过程中产生了相分离,即:  $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ 。这种转变易在低温时效时产生,小颗粒即是析出的  $\beta'$  相,其与基体  $\beta$ -Ti 保持共格结构<sup>[18]</sup>。 $\beta$ -Ti 中能够固溶的 C 元素的含量(0.46%, 质量分数)高于合金粉末

中 C 的质量分数 (0.22%), 而且 Co 元素的加入进一步增加了 Ti 中能固溶 C 元素的比例 (根据 Co-C 相图, Co 能固溶更多的 C 元素), 所以易形成含 C 量高的  $\beta$  相<sup>[19]</sup>。随着温度降低, C 的固溶度降低, 于是 C 元素随着  $\beta'$  相的分离而析出, 所以  $\beta'$  相中的 C 元素相对较多。

### 3.3 晶粒度分析

图 6 是图 5 所示 EBSD 物相鉴定区域对应的晶粒尺寸分布图, 可见: 最小晶粒直径为  $6 \mu\text{m}$ , 最大晶粒直径为  $153 \mu\text{m}$ , 平均晶粒直径为  $19.8 \mu\text{m}$ , 离散

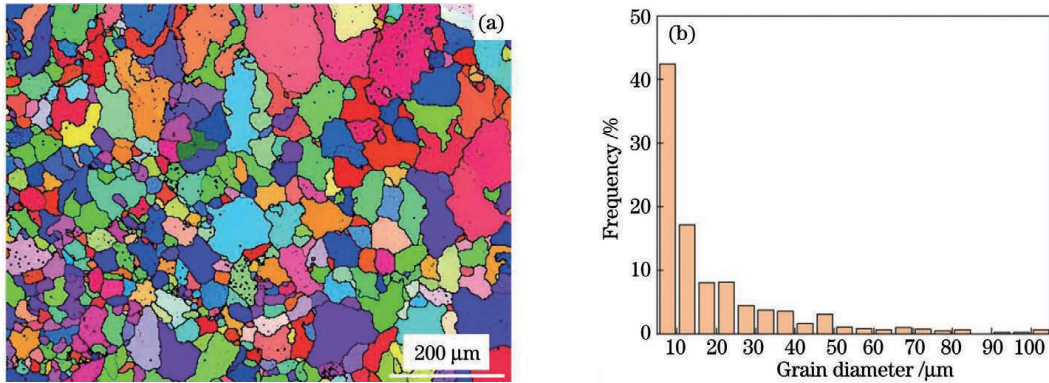


图 6 熔覆层晶粒尺寸图及其分布。(a)晶粒尺寸图;(b)晶粒尺寸分布

Fig. 6 Diameter map and distribution of cladding layer grains. (a) Grain diameter map; (b) grain diameter distribution

### 3.4 界面的微观组织与元素分析

图 7(a)是基材 TC4 的微观组织。基材 TC4 的微观组织由等轴状  $\alpha$  相和层片状  $\alpha+\beta$  相组成, 预热

度为 0.97 (属于低差别分布); 80% 的晶粒直径小于  $30 \mu\text{m}$ , 晶粒度级别高, 晶粒细小 (属于细晶晶粒范围)。由 Hall-Petch 公式可知, 晶粒越细小, 材料的强度越高。激光熔覆是一个快速凝固的非平衡过程, 虽然温度梯度垂直于结合界面, 晶体理论上沿此方向生长, 但激光会使熔池中的熔体发生对流, 从而导致晶体碎裂, 这些碎裂块会作为新的结晶核促进形核的增殖。同时, 熔覆层的熔化和凝固严重偏离平衡状态, 快速的熔化和凝固使晶粒来不及长大, 因此晶粒变得更细小。

并未改变其组织形貌。图 7(b)是熔覆层截面的宏观形貌 (上部区域是熔覆层), 可见, 熔覆层成形良好, 厚度约为  $1.2 \text{ mm}$ 。图 7(c)是光学显微镜下界

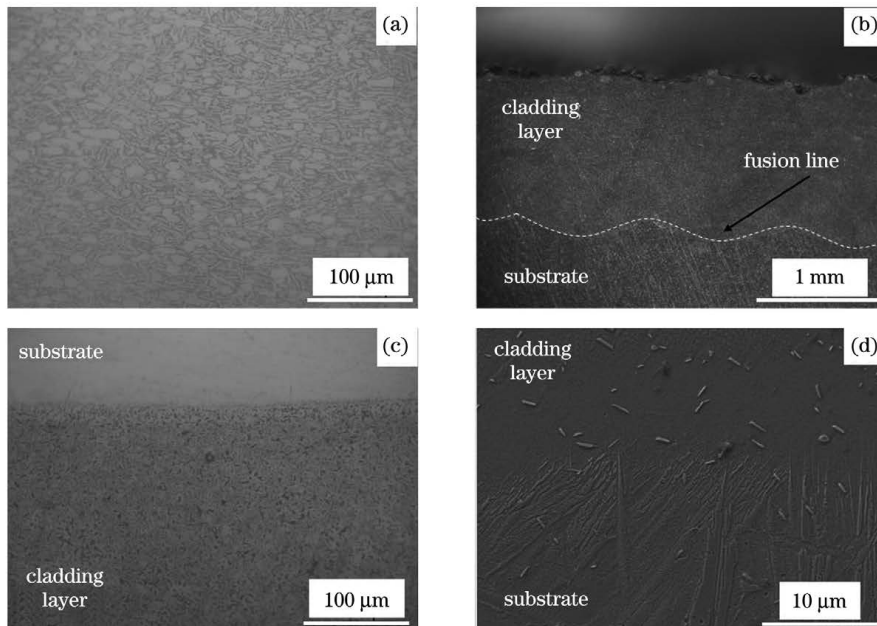


图 7 基材和界面处的表面形貌。(a)基材的组织形貌;(b)熔覆层截面的宏观形貌;(c)光学显微镜下的界面形貌;(d)扫描电镜下的界面形貌

Fig. 7 Surface morphologies of substrate and interface. (a) OM image of substrate; (b) macro-photograph of cladding layer cross-section; (c) OM image of interface; (d) SEM image of interface



面的微观组织图,与熔覆层内部一样,靠近界面区域的组织仍然是黑色颗粒相均匀弥散分布在  $\beta$ -Ti 基体上。在高倍扫描电镜下可以看到更清晰的弥散颗粒,如图 7(d)所示。图 7(d)下半部分属于基材的热影响区,是基材 TC4 在激光热输入影响下而转变成的针状马氏体( $\alpha'$ )组织,其硬度和强度均高于基材组织。从图 7(b)~(d)可以看出,熔覆层与基材形成了良好的冶金结合。测得结合界面处的最低剪

切强度为 615 MPa,明显高于基材的剪切强度(509 MPa)。这得益于热影响区被加热后发生组织转变而实现的性能增强以及熔覆层的固溶强化。

熔覆层与基材之间的区域其实是两者元素相互扩散和稀释而成的一个区域,元素扩散的均匀性直接关系到界面的结合质量。界面的 EDS 线扫结果如图 8 所示。Ti 元素在熔覆层中的含量略低于在基材 TC4 中的含量,说明 Ti 元素在界面平稳均匀扩

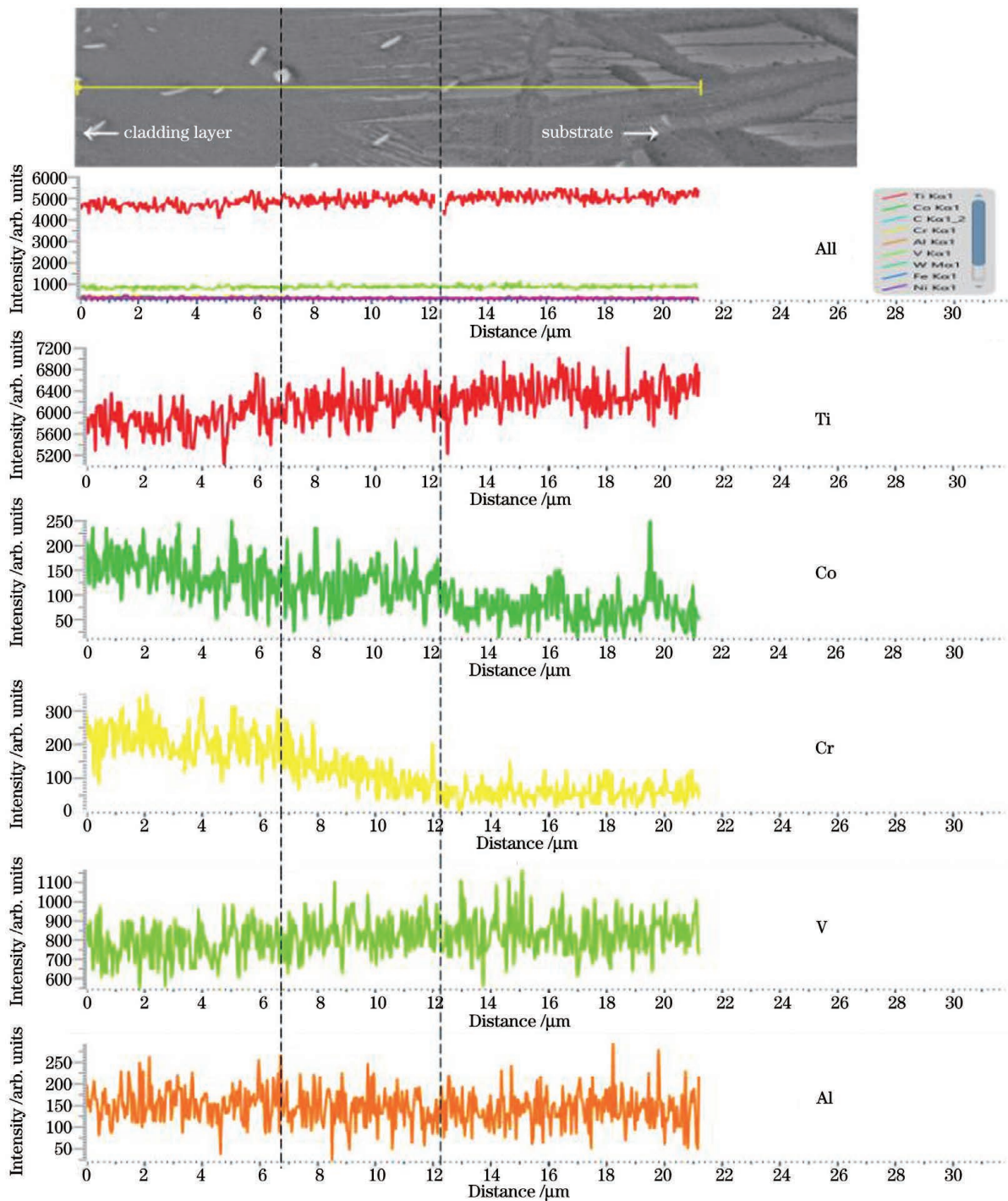


图 8 EDS 线扫得到的界面处的元素分布

Fig. 8 Element distributions at the interface by EDS line-scanning test

散;Co、Cr、Al、V 等元素在界面相互扩散,过渡平稳;特别是 Cr 元素,从基材 TC4 到熔覆层,呈线性增加的趋势,说明熔覆层与基材之间实现了良好的冶金结合。

### 3.5 硬度分析

图 9 是测得的试样的硬度曲线。熔覆层表面、中部以及靠近界面处的硬度平均值分别为 377, 366, 372 HV, 相差不大,说明熔覆层组织比较均匀;热影响区(HAZ)的硬度平均值是 343 HV,基材的硬度平均值是 293 HV。

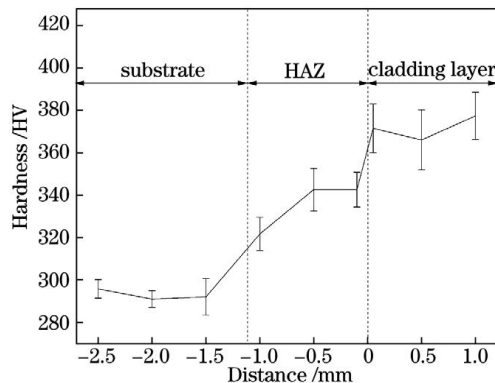


图 9 熔覆层硬度分布

Fig. 9 Hardness distribution of cladding layer

由图 9 可以看出,熔覆层的硬度明显高于基材的硬度,热影响区的硬度介于两者之间。与基材相比,热影响区硬度增大,这主要是在热输入的影响下,组织转变成了具有更高硬度的针状马氏体  $\alpha'$ 。这说明热处理对提高钛合金硬度是有一定作用的。由于没有形成金属间化合物,所以熔覆层硬度相比基材只提高了 80 HV 左右,其硬度提高主要是固溶强化、细晶强化和  $\beta'$  相弥散强化的共同作用。熔覆层的  $\beta$ -Ti 基体相中固溶了大量 Stellite6 中的 Co、Cr、W、Fe、Ni、Si、C 等原子,它们会对晶格常数产生影响,进而使位错增多。一般来说,固溶的合金原子越多,固溶强化效果越显著,硬度越高。此外,  $\text{CrTi}_4$  的硬度也高于 TC4 的硬度<sup>[20]</sup>。晶粒越细小,单位体积内的晶粒边界越多,晶粒边界对位错的阻碍作用越显著,而高位错密度有利于硬化,所以硬度也越高。另外,时效产生的第二相弥散分布于基体中,对硬度、强度的提升也有重要作用。

### 3.6 磨损性能分析

对熔覆层和基材 TC4 进行摩擦磨损实验,得到的耐磨性能对比图如图 10 所示。可见,熔覆层的磨损失重(平均为 65.0 mg)明显小于基材的磨损失重(平均为 104.9 mg),比基材减少了约 38% 的磨损

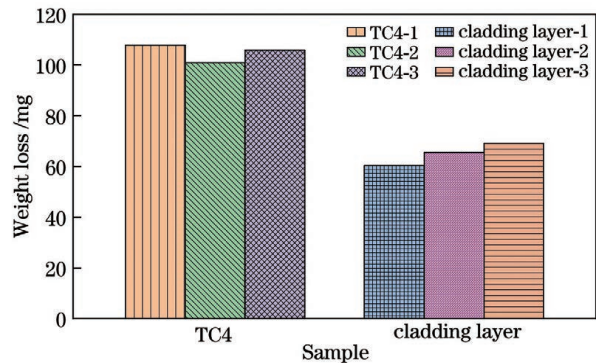


图 10 耐磨性能对比

Fig. 10 Wear resistance comparison

量。图 11 是基材 TC4 和熔覆层磨损表面形貌和磨损轨迹的横截面轮廓曲线。对比可以发现两者的表面形貌十分相似,都有明显的方向性犁沟,在亮白色的磨损表面上散布着很多黑色斑点。从磨损轨迹横截面轮廓曲线图中也可看出两者的磨损表面都是由犁沟组成的,但熔覆层表面的犁沟比基材表面的更浅,更均匀(基材磨损轨迹横截面轮廓曲线的波峰波谷最大相差  $51 \mu\text{m}$ ,而熔覆层磨损轨迹横截面轮廓曲线的波峰波谷最大相差  $22 \mu\text{m}$ )。

实验所得 TC4 合金和熔覆层表面的磨损形貌十分相似,都是一条一条的犁沟,这是典型的磨粒磨损特征,因此其主要磨损机制都是磨粒磨损。在对磨过程中,销钉中的硬质耐磨相会穿透 TC4 表面,产生犁沟,并导致较软的 TC4 发生塑性变形<sup>[21]</sup>。同样,在销钉与熔覆层对磨时,销钉中的硬质相和弥散分布的  $\beta'$  相都会促进犁沟产生。但是与基材相比,熔覆层的硬度更高,因而具有更好的抗磨粒磨损能力,可以更有效地抑制销钉中硬质相的切削作用,所以其耐磨性更好。如图 11(c)、(f)所示,熔覆层表面的犁沟比基材表面的更浅,更均匀。同时,熔覆层的基体组织仍然是 Ti,在摩擦过程中产生摩擦热,再加上 Ti 的化学活性很强,因而在摩擦表面很容易产生 Ti 的氧化物,呈现出与 TC4 摩擦表面一样的黑色氧化斑点<sup>[22]</sup>,如图 11(b)、(e)所示。熔覆层耐磨性的提高得益于固溶强化、细晶强化以及  $\beta'$  相弥散强化的共同作用:固溶原子带来的晶格畸变可以显著提高摩擦过程中的变形抗力,从而减少磨损量;组织细化产生的细晶强化也是硬度提高和耐磨性改善的主要原因(一般而言,晶粒和组织越细小,熔覆层的硬度和强度越高,耐磨性能就越好);弥散分布的  $\beta'$  相提高了硬度,因而有利于耐磨性的提升。正是因为熔覆层的固溶强化、细晶强化和第二相弥散强化提高了材料的硬度和变形抗力,所以,熔覆层表



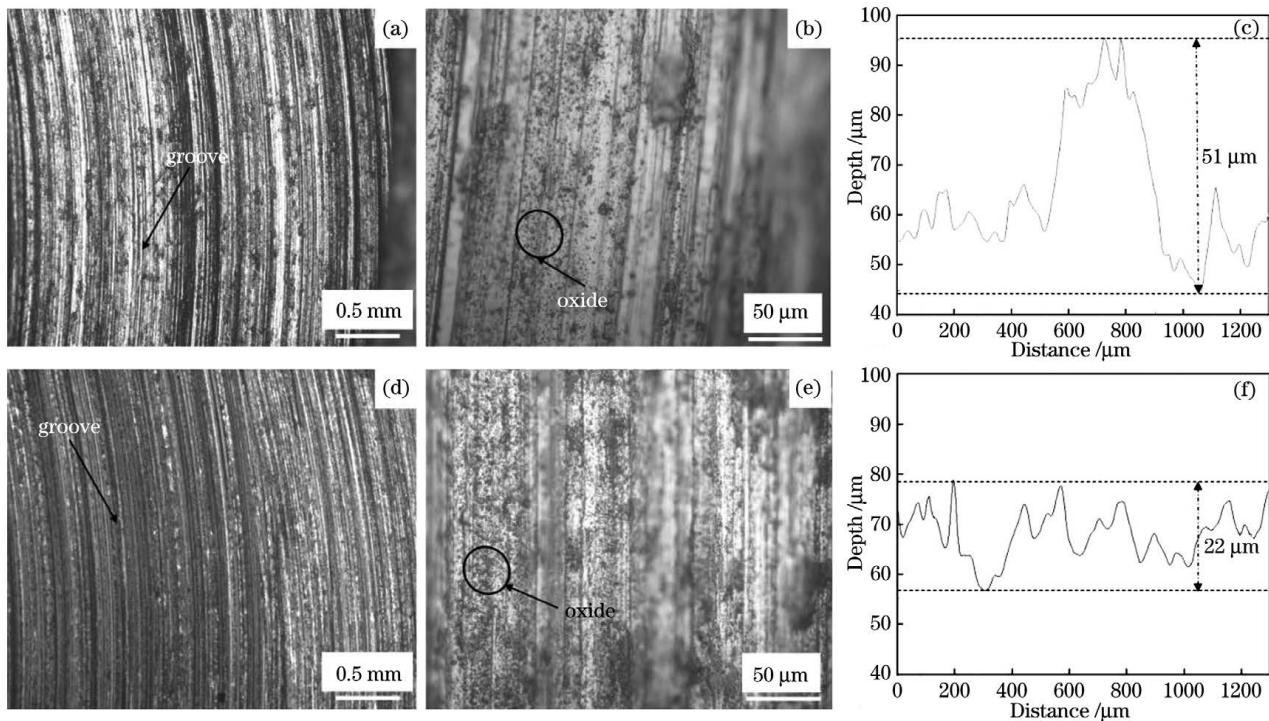


图 11 基材和熔覆层磨损表面形貌和磨损轨迹横截面轮廓曲线。(a)~(b)基材的磨损形貌;(d)~(e)熔覆层的磨损形貌;(c)基材的磨损轨迹横截面轮廓曲线;(f)熔覆层的磨损轨迹横截面轮廓曲线

Fig. 11 Wear surface micrographs and cross-sectional profiles of wear tracks of substrate and cladding layer. (a)–(b) Wear surface micrographs of substrate; (d)–(e) wear surface micrographs of cladding layer; (c) cross-sectional profile curve of substrate wear tracks; (f) cross-sectional profile curve of cladding layer wear tracks

面的犁沟才比基材 TC4 表面的更浅,磨损量也更少。

## 4 结 论

以 Co 基 Stellite6 合金粉和 Ti 粉复合而成的合金粉末为材料熔覆制备的复合涂层与基材 TC4 结合良好,剪切强度可达 615 MPa。

经物相分析可知:由于 Stellite6 粉中 Cr 等  $\beta$  稳定元素的存在,生成的熔覆层的物相主要是  $\beta$ -Ti 固溶体,且晶粒细小, $\beta$ -Ti 中固溶着大量的 Stellite6 合金成分中的原子以及固溶体  $\text{CrTi}_4$ ;复合粉末中较低的 Co 含量抑制了 Co/Ti 等金属间化合物的产生,但出现了富 Co 而少 Cr 的固溶区域;在保温冷却过程中,熔覆层发生了相分离( $\beta \rightarrow \beta' + \beta$ ), $\beta'$  弥散分布在基体上。

与基材 TC4 相比,熔覆层硬度仅提升了 80 HV 左右,磨损量降低了 38%;硬度和磨损性能的改善主要是由于 Co、Cr、W 等大量原子的固溶强化、细小晶粒的细晶强化和第二相  $\beta'$  的弥散强化。

## 参 考 文 献

[1] Philip J T, Mathew J, Kuriachen B. Tribology of

Ti6Al4V: a review[J]. Friction, 2019, 7(6): 497-536.

[2] 张天刚,张倩,庄怀风,等. TC4 表面  $\text{Ti}_2\text{SC-Ti}_2\text{Ni}$  复合结构相的自润滑激光熔覆层组织与性能[J]. 光学学报, 2020, 40(11): 1114001.

Zhang T G, Zhang Q, Zhuang H F, et al. Microstructure and properties of  $\text{Ti}_2\text{SC-Ti}_2\text{Ni}$  composite structural phase self-lubricating laser cladding layer on TC4 surface [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(11): 1114001.

[3] Hussein M, Mohammed A, Al-Aqeeli N. Wear characteristics of metallic biomaterials: a review[J]. Materials, 2015, 8(5): 2749-2768.

[4] 翁飞. 钛合金表面陶瓷强化金属基复合激光熔覆层的微观组织与耐磨性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2017: 6-7.

Weng F. Microstructure and wear property of ceramics reinforced metal matrix composite laser cladding coatings on titanium alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2017: 6-7.

[5] 黄留飞,孙耀宁,王国建. 激光熔覆技术制备高熵合金涂层研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(24): 240003.

Huang L F, Sun Y N, Wang G J. Research progress of laser cladding high-entropy alloy coating[J].



- Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(24): 240003.
- [6] 谢玉萍, 师文庆, 黄江, 等. 激光熔覆技术研究现状及应用[J]. 装备制造技术, 2017(6): 50-53.  
Xie Y P, Shi W Q, Huang J, et al. Laser cladding technology research status and applications [J]. Equipment Manufacturing Technology, 2017(6): 50-53.
- [7] Xue Y, Wang H M. Microstructure and dry sliding wear resistance of CoTi intermetallic alloy [J]. Intermetallics, 2009, 17(3): 89-97.
- [8] Fatoba O S, Adesina O S, Popoola A P I. Evaluation of microstructure, microhardness, and electrochemical properties of laser-deposited Ti-Co coatings on Ti-6Al-4V alloy [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 97(5/6/7/8): 2341-2350.
- [9] Adesina O S, Popoola A P I, Pityana S L, et al. A study on scan speed relationship with microstructural evolution, phase composition and microhardness of Ni-containing intermetallic coatings on Ti-6Al-4V using laser cladding technique [J]. Surface Review and Letters, 2018, 25(8): 1950035.
- [10] 孙景勇, 晏宇亮, 李波, 等. 超音速激光沉积与激光熔覆 Stellite-6 涂层的抗气蚀性能及其机制对比研究[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002118.  
Sun J Y, Yan Y L, Li B, et al. Comparative study on cavitation-resistance and mechanism of Stellite-6 coatings prepared with supersonic laser deposition and laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002118.
- [11] 余廷, 张子翔, 饶锡新, 等. 激光熔覆 Stellite 6 涂层的高温摩擦行为[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(14): 141403.  
Yu T, Zhang Z X, Rao X X, et al. High-temperature wear behavior of laser-cladding Stellite 6 coating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(14): 141403.
- [12] 唐洋洋, 袁守谦, 杨潘, 等. 激光熔覆对钛合金性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(11): 1204-1207.  
Tang Y Y, Yuan S Q, Yang P, et al. Effects of laser cladding surface treatment technology on the performance of titanium alloy[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2018, 38(11): 1204-1207.
- [13] 李春燕, 寇生中, 赵燕春, 等. 钛合金表面激光熔覆钴基合金层的组织及力学性能[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(2): 171-178.  
Li C Y, Kou S Z, Zhao Y C, et al. Microstructure and mechanical property of laser clad Co-based alloy coatings on titanium alloy [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2015, 36(2): 171-178.
- [14] Cheng Q R, Shi H C, Zhang P L, et al. Microstructure, oxidation resistance and mechanical properties of stellite 12 composite coating doped with submicron TiC/B<sub>4</sub>C by laser cladding [J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395: 125810.
- [15] 何珊珊, 于治水, 张培磊, 等. 亚微米 TiC/B<sub>4</sub>C 颗粒对激光熔覆 Stellite 涂层组织及性能影响[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302010.  
He S S, Yu Z S, Zhang P L, et al. Effect of submicron TiC/B<sub>4</sub>C particle on microstructures and properties of laser clad stellite coatings [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302010.
- [16] Zhang Z Q, Yang F, Zhang H W, et al. Microstructure and element distribution of laser cladding TiC<sub>x</sub>-reinforced CrTi<sub>4</sub>-based composite coating with CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Materials Letters, 2021, 283: 128772.
- [17] 张志强, 杨凡, 张宏伟, 等. 含稀土 TiC<sub>x</sub> 增强钛基激光熔覆层组织与耐磨性[J]. 航空学报, 2021, 42(7): 624115.  
Zhang Z Q, Yang F, Zhang H W, et al. Microstructure and wear resistance of TiC<sub>x</sub> reinforced Ti-based laser cladding coating with rare earth [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2021, 42(7): 624115.
- [18] 辛社伟, 赵永庆, 曾卫东. 钛合金固态相变的归纳与讨论(I): 同素异构转变[J]. 钛工业进展, 2007, 24(5): 23-28.  
Xin S W, Zhao Y Q, Zeng W D. Inductions and discussions of solid state phase transformation of titanium alloy (I): allotropic transformation [J]. Titanium Industry Progress, 2007, 24(5): 23-28.
- [19] 葛鹏. 添加 C 对 β 钛合金微观组织的影响[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(5): 39-40.  
Ge P. Effect of C addition on microstructure of β titanium alloy [J]. Rare Metals Letters, 2004, 23(5): 39-40.
- [20] Yu S M, Liu D X, Zhang X H, et al. Effects of combined plasma chromizing and shot peening on the fatigue properties of a Ti6Al4V alloy [J]. Applied Surface Science, 2015, 353: 995-1002.
- [21] 张宏伟, 张顶立, 张天刚, 等. TC4 表面原位合成 TiC 增强钛基复合激光熔覆层的组织及摩擦学性能[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(1): 0114001.  
Zhang H W, Zhang D L, Zhang T G, et al. Microstructure and tribological properties of *in situ* TiC-reinforced Ti-based composite coating by laser cladding on TC4 surface [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(1): 0114001.

[22] Li X X, Zhou Y, Ji X L, et al. Effects of sliding velocity on tribo-oxides and wear behavior of Ti-6Al-

4V alloy[J]. Tribology International, 2015, 91: 228-234.

## Microstructure and Properties of Laser Cladded Ti/Stellite6 Composite Alloy Coating on Ti-6Al-4V Substrate

Qian Jun, Hu Dengwen, Chen Yong, Chen Hui<sup>\*</sup>, Liu Yan, Yang Xiong

*Institute of Materials Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, Sichuan, China*

### Abstract

**Objective** The development of high-speed train has necessitated the use of lightweight materials. Titanium alloy has the characteristic of high specific strength, which makes it a promising material for reducing the weight of brake discs, but its wear resistance is low. Previous researchers studied wear-resistant coatings by the composite cladding of pure Co and Ti, relying on intermetallic compounds produced by high Co content to improve hardness; however, intermetallic compounds are not conducive for improving the comprehensive properties of coatings. Therefore, this study adopted the better performing Stellite6 alloy, which is a Co-based alloy, and designed a Ti-Co composite alloy with low Co content to improve the hardness and wear resistance of the coating while avoiding the formation of intermetallic compounds.

**Methods** In this study, Ti-6Al-4V was used as a substrate, and Ti-Co alloy powder (20% Stellite6 + 80% Ti) was used as a cladding material to form the coating. Before cladding, the substrate was cleaned and preheated to 150 °C. Simultaneously, the alloy powder was evenly mixed then dried at 100 °C for 1 h. For cladding, the optimal process parameters (such as laser power and scanning velocity) were used, along with high-purity argon as gas protection. After the cladding was completed, the sample was heat preserved with the substrate for 1 h and then cooled down to room temperature with the substrate. Through X-ray diffraction (XRD), optical microscopy (OM), energy disperse spectroscopy (EDS), scanning electron microscopy (SEM), electron back-scattered diffraction (EBSD), and the Vickers hardness test, the phases, distributions of elements, microstructure morphologies, and hardness were analyzed. The interfacial bonding strength was also measured. Finally, the weight loss was calculated after friction and wear experiments.

**Results and Discussions** The cladding layer has a microstructure characterized by black particles with a size less than 5 μm dispersed in the matrix (Fig. 2). According to the elemental analysis, there are regions in the matrix that are rich in Co but deficient in Cr, and the C element in the dispersed black phase is relatively higher than that in the matrix (Fig. 3). The EBSD phase identification shows that the cladding layer is mainly β-Ti solid solution (Fig. 5) and CrTi<sub>4</sub> (Fig. 4), and no intermetallic compounds are formed. Rich Co and less Cr areas are present during the formation of a solid solution. During the heat preservation and cooling process, the β-Ti separation reaction takes place, which implies that the β' phase, which is the dispersed particles with high carbon content, precipitates. The grain size analysis revealed that 80% of the grains are smaller than 30 μm in diameter, belonging to the fine grain range (Fig. 6). By observing the microstructure of the interface and micro-shear test, it can be seen that the interface is well combined (Fig. 7 and Fig. 8). The interface's minimum shear strength is 615 MPa, which is significantly higher than the substrate's shear strength (509 MPa). The average hardness of the cladding layer is 372 HV, which is approximately 80 HV higher than the substrate's (Fig. 9). The weight loss of the cladding layer is reduced by 38% compared with the substrate (Fig. 10), which implies that the wear resistance is better than that of the substrate. It can be concluded that the abrasive wear occurs according to the grooves of the wear surface (Fig. 11). Results show that the increase in the hardness and wear resistance is mainly due to the solid solution strengthening of generalized β-Ti solid solution, fine grain strengthening, and the diffusion strengthening of the second phase β'.

**Conclusions** The composite Ti-Co alloy cladding layer (20% Stellite6 + 80% Ti) is well combined with the Ti-6Al-4V substrate (the micro-shear strength is up to 615 MPa). Because of the low Co content and abundant β stable

elements, the main phases of the cladding layer are solid solution  $\beta$ -Ti and CrTi<sub>4</sub> without intermetallic compounds. 80% of the grains are smaller than 30  $\mu\text{m}$  in diameter. During the heat preservation and cooling processes, the  $\beta$ -Ti separation reaction takes place, which implies that the  $\beta'$  phase precipitates as the black dispersed particles. The hardness of the cladding layer is increased by approximately 80 HV, and the wear loss is reduced by 38%. The increase in the hardness and wear resistance is mainly due to the solid solution strengthening of  $\beta$ -Ti solid solution, fine grain strengthening, and the diffusion strengthening of the second phase  $\beta'$ .

**Key words** laser technique; Ti/Stellite6 composite coating; Ti-6Al-4V; hardness; wear resistance