

# TC4 表面激光熔覆 Ti-Al-(C, N) 复合涂层的组织与力学性能

冯进宇, 肖华强\*, 肖易, 游川川, 赵欣鑫, 田雨鑫, 周璇

贵州大学机械工程学院, 贵州 贵阳 550025

**摘要** 为了改善 TC4 合金的表面性能, 在 TC4 表面预置不同成分的复合粉末, 采用激光熔覆工艺制备了 Ti-Al-(C, N) 复合涂层。通过对涂层的物相组成及微观组织结构进行分析, 揭示了复合涂层的合成机理, 并结合复合涂层的组织结构特征分析了其硬度分布。结果表明: 熔覆层与基体之间形成了良好的冶金结合; 熔覆层主要由基体相  $Ti_xAl_y$  和树枝晶  $TiC_{1-x}N_x$  组成; 激光快速熔凝过程中 Al 元素扩散进入  $TiC_{1-x}N_x$  相枝晶边缘形成 MAX 相; 合适的粉末配比能使熔覆层的组织细小致密, 熔覆层的最高硬度为基体的 2.04 倍。

**关键词** 激光技术; 激光熔覆; 复合涂层; 显微组织; 合成机理

**中图分类号** TG174.4; TG665

**文献标志码** A

**doi:** 10.3788/CJL202249.0202015

## 1 引言

钛合金因具有低密度、高比强度、良好的耐蚀性以及生物兼容性等优点而在航天航空、生物医学、海洋等领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>, 然而其本身固有的低硬度、较差的耐磨性与高温氧化性等缺点限制了其在各领域的进一步应用<sup>[4-5]</sup>。表面改性技术是提高钛合金耐磨性、高温氧化性的一种有效方法, 其中的激光熔覆技术因具有熔化凝固速度极快、热影响区小、残余应力小以及可实现自动化而备受关注<sup>[6-7]</sup>。

张宏伟等<sup>[8]</sup>通过激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了以 TiC 为增强相、以  $\alpha$ -Ti 为连续基体的涂层, 对其进行测试、分析后发现, 弥散强化与固溶强化使涂层的硬度较基体提升了 50%, 磨损体积与摩擦因数较基体分别降低了 27% 与 25%。Weng 等<sup>[9]</sup>在 TC4 合金表面制备了以 CoTi、CoTi<sub>2</sub>、NiTi、TiC、TiB<sub>2</sub>、TiB、Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为增强相的涂层, 并发现稀土元素可细化涂层, 使涂层的硬度与耐磨性分别提升至基体的 4 倍和 10 倍。然而, 传统的陶瓷或难熔金属等单一结构涂层通常存在强韧性、界

面服役相容性、耐磨耐蚀性、成形工艺性难以兼顾等问题, 使得零部件的表面涂层难以承受复杂力-化学条件及相对运动的考验<sup>[10-12]</sup>。

相较于传统的陶瓷材料, 三元金属陶瓷 MAX 相具有特殊的层状结构和键合类型, 这使得其不仅具备金属材料优异的抗热震性、可机械加工和高损伤容限等优点, 还兼具陶瓷材料的高硬度以及优异的抗氧化、耐蚀耐磨性; 此外, 其独特的层状结构和电子态密度分布能够提供多种能量吸收机制, 是具有极大应用潜力的防护涂层材料<sup>[13]</sup>。Davis 等<sup>[14]</sup>研究了添加 Cr<sub>2</sub>AlC 对活塞环表面 Ni-Mo-Al 合金涂层性能的影响, 结果表明, Cr<sub>2</sub>AlC 的添加量(质量分数)为 20% 时, 复合涂层具有较高的硬度和较好耐磨性能(这得益于涂层表面形成的弥散分布的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 颗粒), 活塞环的寿命提升了 1 倍。Cao 等<sup>[15]</sup>采用超音速火焰喷涂在低碳钢表面制备出了 Ti<sub>2</sub>AlC 涂层, 并研究了涂层的高温摩擦磨损性能, 结果发现, Ti<sub>2</sub>AlC 具有自润滑效果, 可以极大地减小摩擦因数。Richardson 等<sup>[16]</sup>利用钛粉、铝粉、碳粉为原料, 采用激光熔覆在纯钛基底上制备了

收稿日期: 2021-06-28; 修回日期: 2021-08-03; 录用日期: 2021-08-24

基金项目: 国家自然科学基金(52065009)、贵州省科技计划项目(黔科合基础-ZK[2021]一般 269)、贵阳市科技计划项目(筑科合同[2021]1-4 号)

通信作者: xhq-314@163.com

含有  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ 、 $\text{TiC}_{0.64}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$  和  $\text{TiAl}$  相的涂层,涂层硬度可达 811 HV。综上,制备含 MAX 相的复合涂层是提高 TC4 耐磨性、抗高温氧化性的有效途径。

本课题组前期通过激光熔覆技术在 TC4 基体表面原位合成了性能优良的 Ti-Al-N 涂层<sup>[17]</sup>,说明通过二元复合体系可以制备出 MAX 相增强的复合涂层。进一步,本课题组从粉末体系配比出发,采用激光熔覆技术在 TC4 基体上原位合成了 Ti-Al-(C, N)复合涂层,系统地研究了粉末比对涂层物相、结构特征、硬度的影响,为拓展新型含 MAX 相复合涂层的制备及应用提供参考。

## 2 实验材料及方法

### 2.1 涂层的制备

采用线切割机切割 40 mm×20 mm×10 mm 的 TC4 合金块体并将其作为基体材料,然后用 SiC 砂轮机对其表面进行打磨,并用丙酮和无水乙醇对其表面进行清洁,之后进行干燥处理。本课题组在前期工作中发现,采用二元化合物粉末制备 MAX 相可以避免元素粉末中的“A”元素在熔覆过程中烧损、熔池反应难以控制以及三元成品粉末高温易分解等不足。本次实验选用的熔覆材料为 TiAl 粉末(粒径为 15~53  $\mu\text{m}$ ,纯度>99%)、TiC 粉末(粒径为 2~4  $\mu\text{m}$ ,纯度>99%)以及 AlN 粉末(粒径约为 1  $\mu\text{m}$ ,纯度>99.9%),将三种粉末按表 1 所示的配比置于行星球磨机(YXQM-4L)中混合,球料比为 5:1,转速为 200 r/min,球磨时间为 120 min。混合均匀后的粉末在 100  $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h。使用自制的模具在 TC4 基体表面预铺厚度约为 2 mm 的混合粉末,在氩气流

量为 10 L/min 的环境中采用 YSL-6000 型光纤激光器进行激光熔覆实验,光斑尺寸为 10 mm×2 mm,激光功率为 2.7 kW,扫描速度为 120 mm/min。

表 1 样品编号与粉末配比

Table 1 Sample No. and powder ratio

No.	Mole ratio		
	TiAl	TiC	AlN
TCN0	1	1	0
TCN1	1	0.75	0.25
TCN2	1	0.5	0.5
TCN3	1	0.25	0.75

### 2.2 性能评价

将熔覆结束后的试样沿垂直于扫描方向切割成尺寸为 10 mm×8 mm×10 mm 的样品,打磨抛光后利用 HF、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  按体积比为 1:3:9 配制的腐蚀溶液进行腐蚀,然后使用 X 射线衍射仪(D8 Advance)对熔覆层进行物相分析,所用铜靶的  $K_{\alpha}$  射线的波长为  $\lambda=0.154056$  nm,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度为 2 ( $^{\circ}$ )/s,扫描范围为  $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。采用扫描电镜(S-4800)及其自带的能谱仪对涂层的组织结构进行观察和成分分析。采用维氏硬度计(DHV-1000Z)对涂层的硬度进行测量,加载载荷为 9.8 N,保荷时间为 10 s;沿着熔覆层顶部至基体方向,硬度测试点间隔为 0.15 mm。

## 3 分析与讨论

### 3.1 涂层的组织结构

图 1 为不同粉末配比试样的宏观形貌。可以看

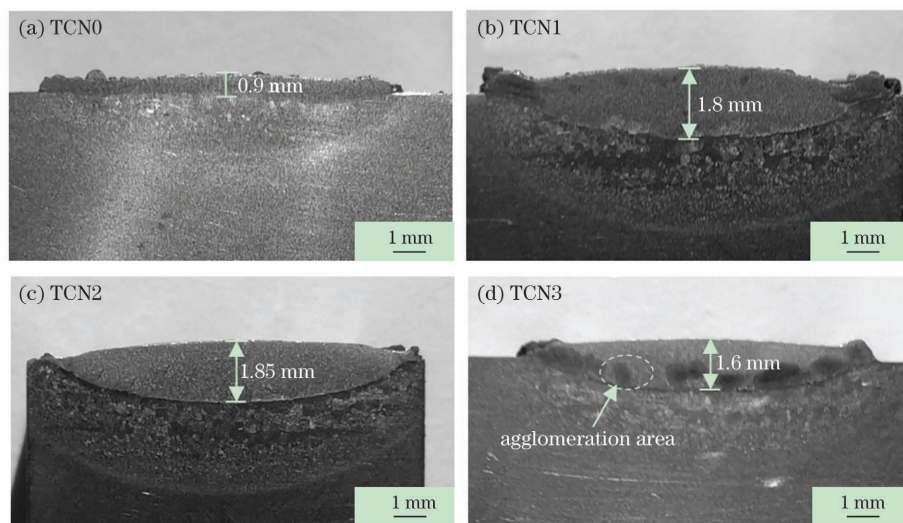


图 1 熔覆层的宏观形貌

Fig. 1 Macroscopic morphologies of cladding layers

出,各熔覆层表面无明显的裂纹、气孔等缺陷,其中 TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层截面呈透镜状,熔覆粉末与基体的熔合线呈弧状,说明两者实现了良好的冶金结合。

TCN0 熔覆层的厚度约为 0.9 mm, TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层的厚度分别为 1.8, 1.85, 1.6 mm。在激光能量密度输入相同的情况下,高含量的 TiC 使熔覆层内出现未完全熔融的现象,基材吸收的能量较少,导致熔深较浅<sup>[18]</sup>,故 TiC 含量最高的 TCN0 熔覆层最薄。此外,在 AlN 含量较高的

TCN3 熔覆层底部能够观察到明显的团聚现象,这是因为 AlN 含量的增加影响了混粉的均匀性及熔池的流动性。

图 2 给出了熔覆涂层的界面及涂层中部的显微组织(HAZ 为热影响区,BZ 为结合区,CZ 为熔覆涂层区)。由图 2(a)、(b)可知:TCN0 熔覆层结合区附近有少量气孔,靠近界面处的热影响区存在针状组织,结合区组织分布过渡自然;熔覆层的基体表现为致密的短杆状组织,熔覆层底部为杂乱排列的树枝晶和等轴晶;从结合区到表层,树枝晶含量逐渐增

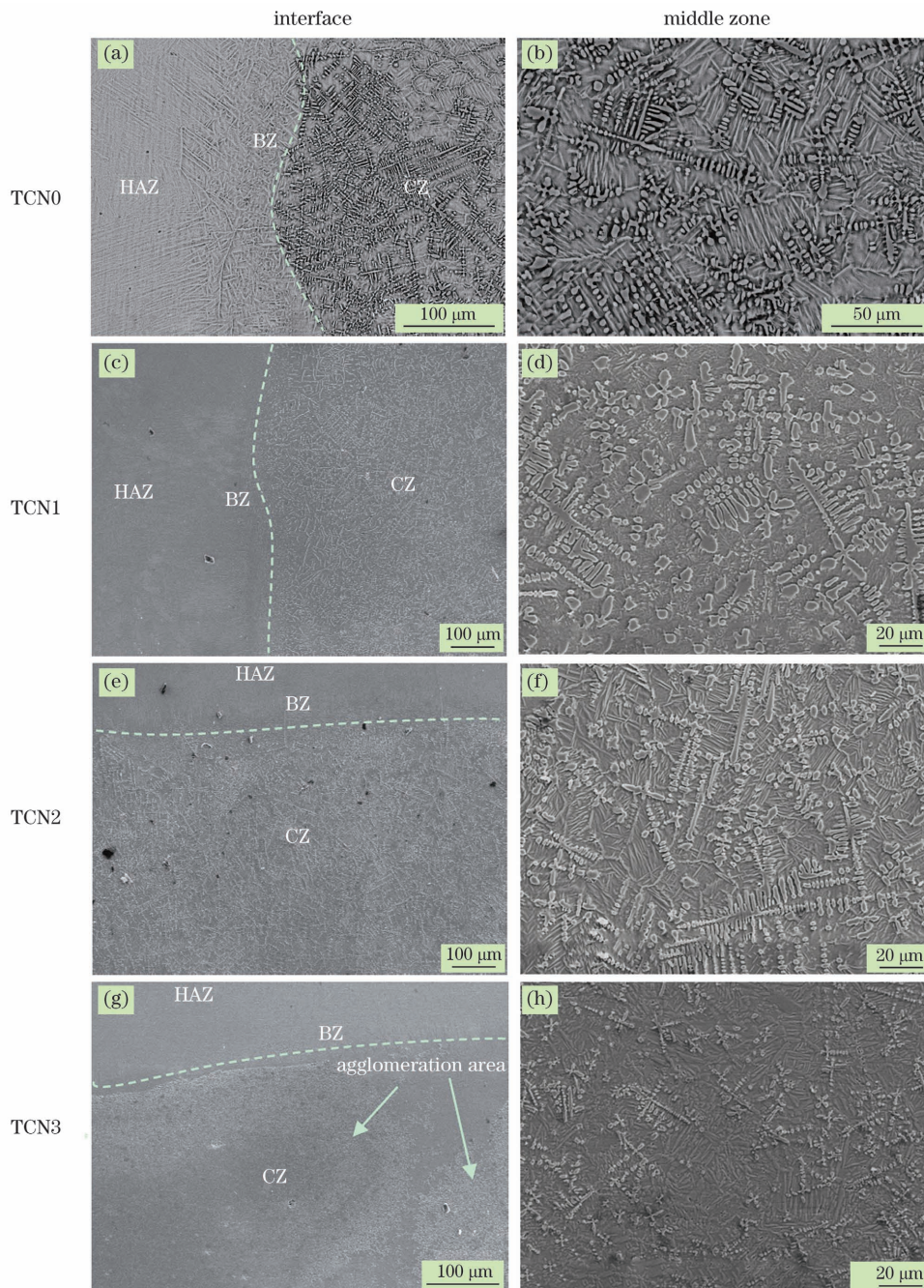


图 2 熔覆层的显微组织

Fig. 2 Microstructures of cladding layers

加,且枝晶趋于发达。由图 2(c)、(e)可知:TCN1、TCN2 熔覆层与基体的结合区过渡平滑,未出现气孔、裂纹等缺陷;与 TCN0 类似,靠近界面处的热影响区存在针状组织,熔覆层的基体同样表现为致密的短杆状组织;TCN1、TCN2 熔覆层中的增强颗粒较 TCN0 熔覆层中的更加致密均匀,且熔覆层底部主要分布着树枝晶及少量颗粒晶。从图 2(g)中可以看出,TCN3 熔覆层结合区界面不连续,熔覆层底部的树枝晶、等轴晶等增强颗粒数量较少。由图 2(d)、(f)、(h)可知:与熔覆层底部相比,TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层中部的树枝晶含量增加并逐渐趋于发达;TCN2 熔覆层中生成的树枝晶较 TCN1 更为细小致密;TCN3 熔覆层中的增强相分布不均匀,甚至出现了团聚现象。

综上所述,不同粉末配比条件下熔覆层的显微形貌基本相似。激光熔覆快速熔凝的特性使得高熔点陶瓷相于 Ti-Al-C-N 熔体中析出后,主要以典型的树枝晶形式生长;凝固过程中固液界面的移动使温度梯度逐渐降低,熔覆层中部的枝晶逐渐趋于发达<sup>[8]</sup>。随着粉末体系中的 AlN 与 TiC 含量比的增加,树枝晶趋于细小致密,但由于纳米 AlN 粉末颗粒较大的比表面积所产生的吸附作用易导致粉末的均匀性不一致,并且高含量 AlN 粉末在接近界面处与进入熔池的基体中的 Ti 元素结合形成了大量细小的 TiN 枝晶,减小了熔池的流动性,因此易在快速凝固过程中于熔覆层底部产生团聚现象。

### 3.2 物相分析

图 3 为不同粉末配比熔覆层的 XRD 图谱。由图 3 可知:TCN0 熔覆层由金属间化合物  $Ti_3Al$ 、陶瓷相 TiC 和 MAX 相  $Ti_2AlC$  组成;TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层的物相组成大致相同,都含有金属间化合物 TiAl 与  $Ti_3Al$ 、陶瓷相 TiC 或 TiN 以及陶瓷固溶相  $TiC_{1-x}N_x$ ,不同的是,熔覆层 TCN1 中生成了 MAX 相  $Ti_2AlC$  和固溶相  $TiC_{0.7}N_{0.3}$ ,TCN2 中

同时生成了  $Ti_2AlC$ 、 $Ti_2AlN$  及  $TiC_{0.3}N_{0.7}$ ,而 TCN3 中则不仅生成了  $TiAl_3$ ,还生成了  $TiC_{1-x}N_x$  和  $TiC_{0.2}N_{0.8}$ 。其中,TCN1、TCN2、TCN3 的各峰强度均高于 TCN0,这表明在混合粉末 TCN0 体系中加入 AlN 并减少 TiC 后,陶瓷相与 MAX 相的含量较 TCN0 有所增加,此外还出现了成分不断变化的固溶相  $TiC_{1-x}N_x$ 。随着 AlN 与 TiC 含量比的增加,TiC、 $Ti_2AlC$ 、 $TiC_{0.7}N_{0.3}$  峰逐渐减弱,TiN 峰逐渐增强,并出现了  $Ti_2AlN$ 。当混合粉末中的 AlN 与 TiC 的物质的量比达到 0.5:0.5 时,涂层中的  $TiC_{0.7}N_{0.3}$  消失, $TiC_{0.3}N_{0.7}$  出现;随着 AlN 的含量继续增加,当 AlN 与 TiC 的物质的量比增至 0.75:0.25 时,图谱中出现  $TiAl_3$ ,并且  $TiC_{0.3}N_{0.7}$  转变成  $TiC_{0.2}N_{0.8}$ 。

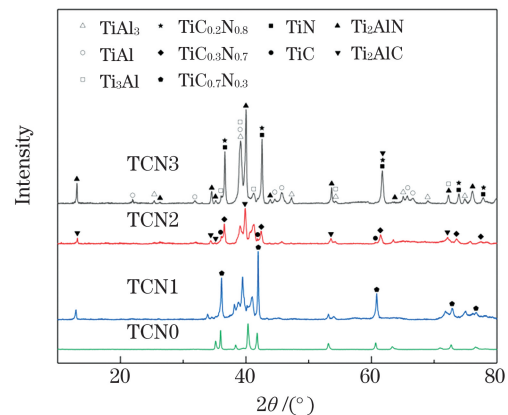


图 3 熔覆层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of cladding layers

为了进一步分析粉末配比对熔覆层显微组织的影响,分别对 TCN1、TCN2、TCN3 进行能谱分析。图 4(a)、(b)、(c)分别为 TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层 EDS 能谱的取点位置,表 2 为相应的分析结果。可以看出,TCN1 与 TCN2 中 C 元素、N 元素的分布区域相同,都大量分布于等轴晶与树枝晶等增强颗粒中,TCN2 中的 C、N 元素含量之比较 TCN1 中更大。结合熔覆层的物相分析可知,随着粉末配比

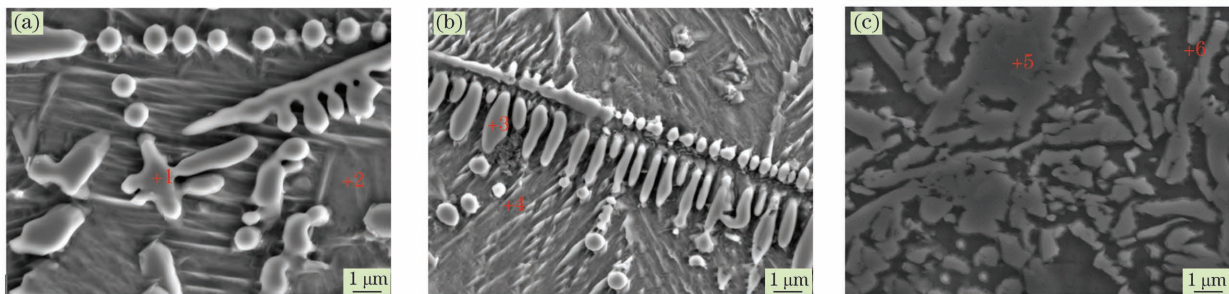


图 4 熔覆层中部区域 EDS 分析的取点位置。(a) TCN1;(b) TCN2;(c) TCN3

Fig. 4 Testing points positions in EDS analysis of middle zone of cladding layers. (a) TCN1; (b) TCN2; (c) TCN3

表 2 图 4 中测试点的 EDS 结果  
Table 2 EDS analysis of each testing point in Fig. 4

Position	Atomic fraction/%				Possible phase
	Ti	Al	C	N	
1	58.98	1.45	18.73	20.84	TiC <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub>
2	59.70	16.68	7.50	16.12	Ti <sub>x</sub> Al <sub>y</sub>
3	55.60	1.37	15.37	27.66	TiC <sub>1-x</sub> N <sub>x</sub>
4	64.08	17.84	5.99	12.09	Ti <sub>x</sub> Al <sub>y</sub>
5	69.79	7.44		22.77	TiN, Ti <sub>2</sub> AlN
6	47.40	42.00		10.60	Ti <sub>x</sub> Al <sub>y</sub>

中 AlN 与 TiC 含量比的增加,熔覆层中 TiC 含量减少, TiN 含量增加, 固溶体 TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub> 中 N 与 C 原子的含量比逐渐增大。图 4(c) 显示了 TCN3 中的团聚组织, 通过 5 号点的成分分析可知其主要为 TiN, 这与前面分析的纳米 AlN 粉末的添加量过多会导

致团聚的现象相符。

### 3.3 复合涂层的合成机理

图 5 为 TCN2 熔覆层的 EDS 面扫结果。根据前述显微组织和物相分析能够得到复合涂层在高能量激光辐照下的原位合成机理。

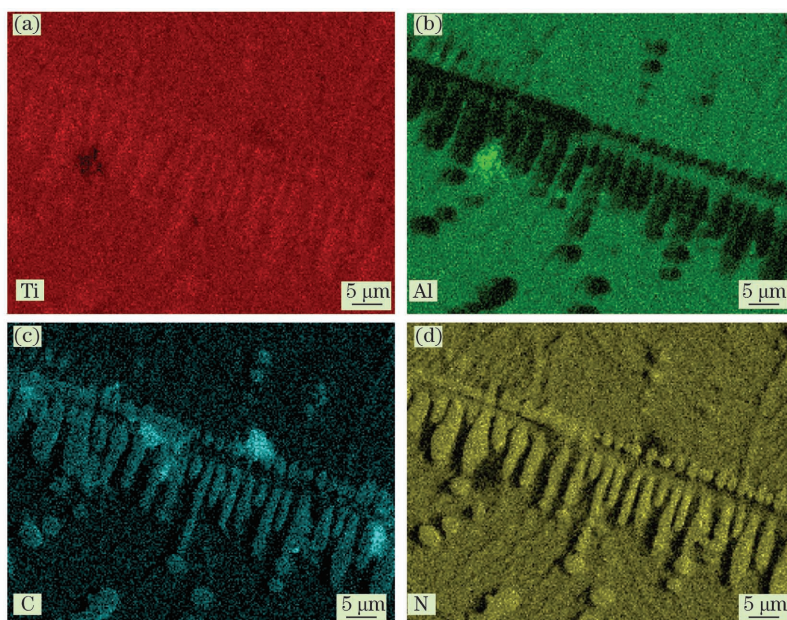


图 5 TCN2 熔覆层的 EDS 面扫分析。(a)Ti 富集区;(b)Al 富集区;(c)C 富集区;(d)N 富集区

Fig. 5 EDS map scanning analysis of TCN2 cladding layer. (a) Ti element enrichment area; (b) Al element enrichment area; (c) C element enrichment area; (d) N element enrichment area

激光熔覆过程为熔凝速度极快的非平衡过程, 高能量激光束熔化预置粉末材料的同时也将熔化一部分基体, 由于基体 TC4 钛合金为  $\alpha+\beta$  的双相组织, 较快的凝固速度使  $\beta$  相发生无扩散相变, 转变为过饱和固溶体, 即针状马氏体<sup>[19-20]</sup>。在高能量激光束的辐照下, 混合粉末中的 TiAl 与基体的部分表面首先发生熔融形成 Ti-Al 熔体, 随后陶瓷相 TiC 与 AlN 熔于其中形成 Ti-Al-C-N 熔池。因为 C 原子与 N 原子尺寸接近, 且 TiC 与 TiN 同为面心立方结构, 故 C、N 原子能够实现完全混溶, 成为固溶体

TiC<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>; 此时, 随着混合粉末体系中 AlN 与 TiC 含量比的增加, 将析出更多的 TiN, 固溶体 TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 逐渐由 TiC 中固溶 N 转变为 TiN 中固溶 C, 即从 TiC<sub>0.7</sub>N<sub>0.3</sub> 转变成 TiC<sub>0.3</sub>N<sub>0.7</sub>, 最后于 TCN3 熔覆层中转变为 TiC<sub>0.2</sub>N<sub>0.8</sub><sup>[21-22]</sup>。在熔池凝固过程中, 固液界面由基体向熔覆层顶部移动, 导致先后凝固的组织成分有所偏差。根据凝固理论, 基体的温度较低, 在靠近基体的熔覆层附近存在较大的温度梯度, 但凝固速度较慢, 此时固液界面处的成分过冷较小; 随着固液界面继续向表层推移, 温度梯度逐渐减小,

凝固速度逐渐增大,此时成分过冷的增加使得固液界面出现失稳,晶体择优生长,因此晶体以树枝晶的形式长大。远离基体的熔覆层内部温度较高,熔池的长时间存在使得树枝晶能够得到充分发展,故熔覆层内部的树枝晶比底部发达<sup>[23]</sup>。

根据相关文献<sup>[16-17,24]</sup>的描述,存在于陶瓷相周围熔体中的 Al 元素向陶瓷相内部扩散,进而在陶瓷相边缘反应生成 MAX 相。从图 3 所示的 XRD 图谱中可以观察到熔覆层中存在 MAX 相特征峰,而通过能谱分析未检测到其独立相,可知 MAX 相  $Ti_2AlC$  与  $Ti_2AlN$  并非以直接析出为主要形成方

式。结合图 5(b)所示的 Al 元素在树枝状、等轴状  $TiC_{1-x}N_x$  相边缘扩散的行为可知,MAX 相  $Ti_2AlC$  或  $Ti_2AlN$  主要以扩散形式于陶瓷相边缘生成。

图 6 为 MAX 相合成原理示意图。如图所示,当激光辐照时,预铺粉末及基体表面熔化形成 Ti-Al 熔体,高熔点的 TiC 与 AlN 逐渐溶于其中形成 Ti-Al-C-N 熔池;在熔池凝固过程中,当 C、N 在 Ti-Al 熔体中的固溶度达到极限后,较大的过冷度使高熔点  $TiC_{1-x}N_x$  固溶体主要以树枝状形式优先析出;周围熔体中的 Al 元素向固溶体内部扩散,分别在其边缘形成  $Ti_2AlC$  或  $Ti_2AlN$  相。

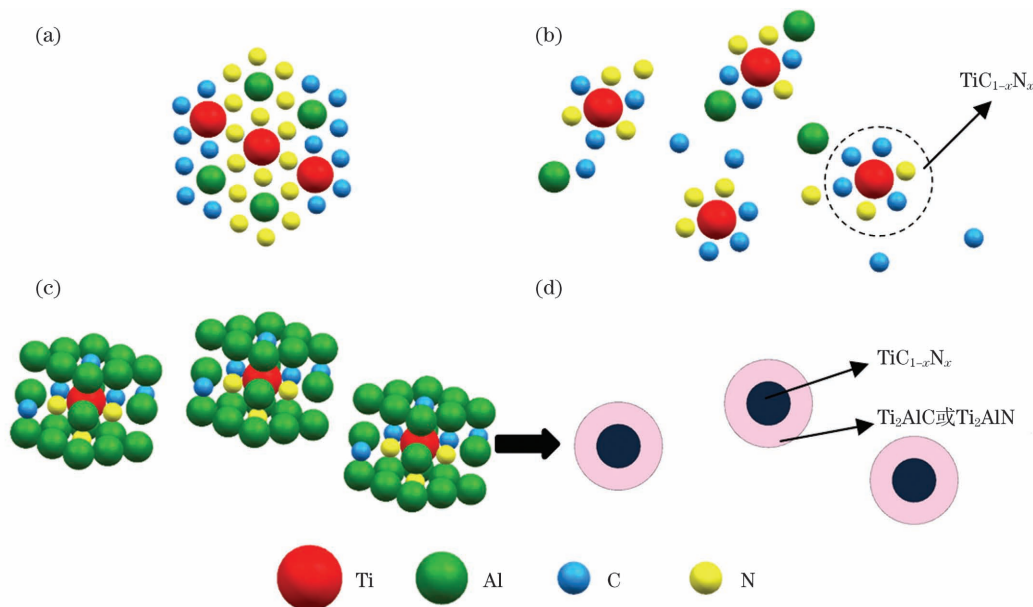


图 6 MAX 相合成原理示意图。(a)阶段一;(b)阶段二;(c)阶段三;(d) $TiC_{1-x}N_x$ /MAX 相核壳结构

Fig. 6 Schematics of MAX phase formation principle. (a) Phase 1; (b) phase 2; (c) phase 3; (d) core-shell structure of  $TiC_{1-x}N_x$  / MAX phase

### 3.4 显微硬度

图 7 为各熔覆层横截面的显微硬度分布。TCN0、TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层的平均硬度分别为 764.26, 659.66, 673.56, 648.45 HV, 分别为基体 TC4 合金(330 HV)的 2.32、2.00、2.04、1.97 倍。由 7 可知,从熔覆层底部到表层,各试样的硬度均不断上升,其中结合区部分的硬度提升得最大。这是因为在凝固过程中,极快的冷却速度使得熔覆层组织细化,熔覆层内部生成了硬度较高的马氏体组织,并且在熔覆层内原位生成了弥散分布的硬质相。TCN1、TCN2、TCN3 熔覆层的硬度分布较为均匀。由于基体的稀释作用,熔覆层底部增强相的溶质数量有限,形成的增强相的数量较熔覆层内部少,因此硬度略低于熔覆层内部。由图 7 还可以看出,随着混合粉末中 AlN 与 TiC 含量比的增加,熔

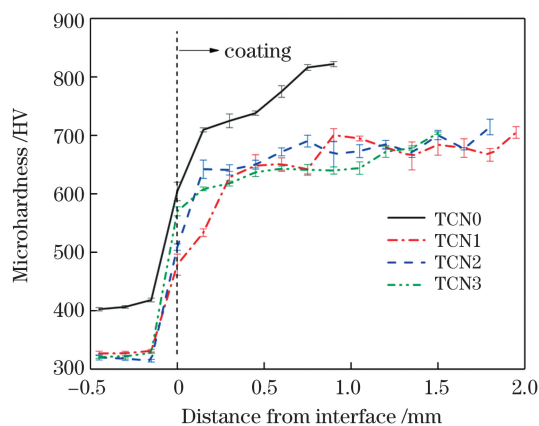


图 7 熔覆层的显微硬度

Fig. 7 Microhardness of cladding layers

覆层的硬度趋于降低。结合前述物相分析可知这是因为硬度较高的  $TiC$ 、 $Ti_2AlC$  逐渐被  $TiN$ 、 $Ti_2AlN$  替代,并且生成的固溶相  $TiC_{1-x}N_x$  逐渐由  $TiC$  中

固溶 N 转变成 TiN 中固溶 C。有关研究表明<sup>[22,25]</sup>, 固溶相  $TiC_{1-x}N_x$  的性能会随着  $x$  值的改变而不同,即:随着  $x$  值增大,该相的韧性提升而硬度降低。TCN2 的硬度较高,仅次于 TCN0;结合其显微组织可知,由于 TCN2 中适量的粉末配比使得预置粉末能够完全熔融,在凝固过程中 TiN 将以先析出的 TiC 为非均匀形核质点形核,长大,随着两种枝晶长大的彼此制约,熔覆层中的增强相呈现为细小致密的状态,这有利于硬度的提升,使得此时的硬度略高且分布均匀。TCN3 熔覆层因硬质相的减少与团聚现象的产生,硬度最低。

综上所述,不同的粉末材料配比会导致熔覆层的组织结构与物相出现一定差异,通过合理调整粉末材料的配比,能够在钛合金表面获得组织致密、与基体结合良好的 Ti-Al-(C,N)激光熔覆涂层,从而有望拓宽钛合金在各种复杂工况下的应用范围。

## 4 结 论

利用激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了不同粉末配比的熔覆层,熔覆层与基材呈良好的冶金结合;熔覆层的基体表现为致密的  $Ti_xAl_y$  短杆状组织,基体上分布着大量的  $TiC_{1-x}N_x$  树枝晶,Al 原子扩散进入  $TiC_{1-x}N_x$  树枝晶中,最终在其边缘形成一层 MAX 相。

熔覆层的物相随着粉末配比的改变而不断变化,随着混合粉末中 AlN 与 TiC 的含量比增大,熔覆层中的 TiC、 $Ti_2AlC$  逐渐被 TiN、 $Ti_2AlN$  替代,固溶体  $TiC_{1-x}N_x$  由 TiC 中固溶 N 转变为 TiN 中固溶 C,即从  $TiC_{0.7}N_{0.3}$  变为  $TiC_{0.3}N_{0.7}$ ,最后转变为  $TiC_{0.2}N_{0.8}$ 。

适量的粉末配比使得熔覆层中可以形成细小致密的组织以及弥散分布的增强相,进而使硬度提升至 TC4 基体的 2.04 倍,有望改善钛合金的表面性能,以适应复杂的工况。

## 参 考 文 献

- [1] Li G J, Li J, Luo X. Effects of post-heat treatment on microstructure and properties of laser clad composite coatings on titanium alloy substrate [J]. Optics & Laser Technology, 2015, 65: 66-75.
- [2] Koizumi H, Takeuchi Y, Imai H, et al. Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses [J]. Journal of Prosthodontic Research, 2019, 63(3): 266-270.
- [3] Xu X, Han J G, Wang C M, et al. Laser cladding of composite bioceramic coatings on titanium alloy [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(2): 656-667.
- [4] Revankar G D, Shetty R, Rao S S, et al. Wear resistance enhancement of titanium alloy (Ti-6Al-4V) by ball burnishing process [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2017, 6(1): 13-32.
- [5] Cao S, Zhu S M, Samuel Lim C V, et al. The mechanism of aqueous stress-corrosion cracking of  $\alpha + \beta$  titanium alloys [J]. Corrosion Science, 2017, 125: 29-39.
- [6] Hu D W, Liu Y, Chen H, et al. Microstructure and properties of laser cladding Ni-based WC coating on Q960E steel [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(6): 0602120.  
胡登文, 刘艳, 陈辉, 等. Q960E 钢激光熔覆 Ni 基 WC 涂层组织及性能 [J]. 中国激光, 2021, 48(6): 0602120.
- [7] Bai Y, Wang Z H, Zuo J J, et al. Fe-based composite coating prepared by laser cladding and its heat and corrosion resistance [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(10): 1002001.  
白杨, 王振华, 左娟娟, 等. 激光熔覆制备铁基复合涂层及其耐热耐蚀性能 [J]. 中国激光, 2020, 47(10): 1002001.
- [8] 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.  
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.
- [9] Weng F, Yu H J, Chen C Z, et al. Microstructures and wear properties of laser cladding Co-based composite coatings on Ti-6Al-4V [J]. Materials & Design, 2015, 80: 174-181.
- [10] Lu X L, Liu X B, Yu P C, et al. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of Ni60/h-BN self-lubricating anti-wear composite coatings on 304 stainless steel by laser cladding [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 350-358.
- [11] Zhao X Y, Zhang P, Wang X J, et al. *In-situ* formation of textured TiN coatings on biomedical titanium alloy by laser irradiation [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2018, 78: 143-153.
- [12] Li S N, Xiong H P, Li N, et al. Mechanical properties and formation mechanism of Ti/SiC system gradient materials fabricated by *in situ*

- reaction laser cladding [J]. *Ceramics International*, 2017, 43(1): 961-967.
- [13] Eklund P, Beckers M, Jansson U, et al. The  $M_{n+1}AX_n$  phases: materials science and thin-film processing [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(8): 1851-1878.
- [14] Davis D, Srivastava M, Malathi M, et al. Effect of  $Cr_2AlC$  MAX phase addition on strengthening of Ni-Mo-Al alloy coating on piston ring: tribological and twist-fatigue life assessment [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 449: 295-303.
- [15] Cao J, Yin Z W, Li H L, et al. Tribological and mechanical properties of  $Ti_2AlC$  coating at room temperature and 800 °C [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(1): 1046-1051.
- [16] Richardson P, Cuskelly D, Brandt M, et al. Microstructural analysis of *in situ* reacted  $Ti_2AlC$  MAX phase composite coating by laser cladding [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2020, 385: 125360.
- [17] You C C, Xiao H Q, Ren L R, et al. Microstructure and properties of laser cladding Ti-Al-N composite coating on TC4 surface [J]. *Laser Technology*, 2021, 45(5): 585-589.  
游川川, 肖华强, 任丽蓉, 等. TC4 表面激光熔覆 Ti-Al-N 复合涂层的组织与性能 [J]. *激光技术*, 2021, 45(5): 585-589.
- [18] Wang Q T, Zeng X B, Chen C R, et al. Morphology, microstructure, and mechanical properties of Fe50-TiC composite laser cladding layer on Cr12 mold steel [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0714002.  
王乾廷, 曾宪斌, 陈昌荣, 等. Cr12 模具钢 Fe50-TiC 复合激光熔覆层的形貌、组织和力学性能 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(7): 0714002.
- [19] Nabhani M, Razavi R S, Barekat M. Corrosion study of laser cladded Ti-6Al-4V alloy in different corrosive environments [J]. *Engineering Failure Analysis*, 2019, 97: 234-241.
- [20] Liu Y N, Gu M, Sun R L, et al. Microstructure and properties of *in situ* TiC/ $Ti_2Ni$  composite coating prepared via laser cladding on titanium alloy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(14): 1402011.  
刘亚楠, 谷米, 孙荣禄, 等. 钛合金表面激光熔覆原位制备 TiC/ $Ti_2Ni$  复合涂层微观组织及性能研究 [J]. *中国激光*, 2021, 48(14): 1402011.
- [21] Yang Y L, Zhang D, Yan W, et al. Microstructure and wear properties of TiCN/Ti coatings on titanium alloy by laser cladding [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2010, 48(1): 119-124.
- [22] Siow P C, Ghani J A, Haron C H C, et al. Effect of carbon content in  $TiC_xN_{1-x}$  coating on the adhesivity of carbide cutting tools and machining performance [J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(13): 1880-1884.
- [23] Liu D, Chen Z Y, Chen K P, et al. Microstructure and wear resistance of laser clad composite coating on TC4 titanium alloy surface [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2015, 40(3): 58-62.  
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.
- [24] Liu G H, Chen K X, Zhou H P, et al. Layered growth of  $Ti_2AlC$  and  $Ti_3AlC_2$  in combustion synthesis [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(3): 779-784.
- [25] Guo C, Zhou J S, Zhao J R, et al. Microstructure and tribological properties of a  $HfB_2$ -containing Ni-based composite coating produced on a pure Ti substrate by laser cladding [J]. *Tribology Letters*, 2011, 44(2): 187-200.

## Microstructure and Mechanical Properties of Laser Cladded Ti-Al-(C, N) Composite Coating on TC4 Surface

Feng Jinyu, Xiao Huaqiang<sup>\*</sup>, Xiao Yi, You Chuanchuan, Zhao Xinxin, Tian Yuxin, Zhou Xuan  
*College of Mechanical Engineering, Guizhou University, Guiyang, Guizhou 550025, China*

### Abstract

**Objective** Titanium alloys have been widely used in various fields like aerospace, biomedicine, and marine, because of their low density, high specific strength, good corrosion resistance, and biological compatibility. However, titanium alloys' inherent low hardness, poor wear resistance, and high-temperature oxidation limit their future applications. Surface modification using laser cladding technology can significantly improve titanium alloy's shortcomings. Among the materials used in surface modification, the ternary cermet MAX phase has the excellent



properties of metal and ceramic materials due to its unique lamellar structure and bonding type, making it a great candidate for use as a protective coating material. Therefore, starting from the powder system ratio, Ti-Al-(C, N) composite coating was synthesized *in situ* by laser cladding technology. The effects of powder ratio on the phase, structural properties, and hardness of the coating were thoroughly investigated.

**Methods** The substrate used in this study was 40 mm × 20 mm × 10 mm TC4 alloy block. The cladding materials were TiAl powder (particle size was 15–53 μm and purity was greater than 99%), TiC powder (particle size was 2–4 μm and purity was greater than 99%), and AlN powder (particle size was about 1 μm and purity was greater than 99.9%). The three powders were mixed in the planetary mill (YXQM-4L) using the preset ratio (Table 1). The ball-material ratio was 5:1, the rotating speed was 200 r/min, and the milling time was 120 min. The mixed powder materials were pre-laid on TC4 with a thickness of about 2 mm by a self-made mold after being vacuum dried at 100 °C for 10 h. Laser cladding was carried out by the YSL-6000 fiber laser in an argon chamber with a flow rate of 10 L/min. The optimized cladding parameters were as follows: the spot size was 10 mm × 2 mm, laser output power was 2.7 kW, and scanning speed was 120 mm/min. The microstructure, element distribution, and phase of the coatings were examined using a scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometer (EDS), respectively. The Vickers hardness tester was used to test the hardness distributions of the coatings' cross-sections.

**Results and Discussions** There were no obvious cracks, pores, and other defects on the surface of each coating. TCN1, TCN2, and TCN3 had lenticular cross-sections. Following the melting of the cladding materials with the matrix, an arc-shaped fusion line formed at the bonding area, demonstrating good metallurgical bonding (Fig. 1). Because of the rapid melting characteristics of laser cladding, the ceramic phase with a high melting point grew primarily in the form of typical dendrites after precipitating in Ti-Al-C-N molten pool. The movement of the solid-liquid interface during solidification gradually reduced the temperature gradient and the dendrites in the middle of the cladding layer tended to develop (Fig. 2). The dendrites tended to be fine and dense as the AlN/TiC content ratio in the powder system increased, but the powder uniformity was likely to be inconsistent due to adsorption caused by the large specific surface area of nano-AlN powder particles. After the matrix Ti element entered the molten pool and reacted with the high content AlN powder near the interface, a large number of fine TiN dendrites formed, reducing the fluidity of the molten pool. So, it was easy to agglomerate at the bottom of the coating during rapid solidification. From the element plane scanning diagram, it could be seen that the Al element diffused at the edge of the dendritic and equiaxed  $Ti_{1-x}N_x$  phase. MAX phase  $Ti_2AlC$  or  $Ti_2AlN$  was primarily generated at the ceramic phase's edge in the form of diffusion (Fig. 5). Each sample's phase diagram was made up of intermetallic compounds TiAl and  $Ti_3Al$ , ceramic phases TiC or TiN, and ceramic solid solution phase  $Ti_{1-x}N_x$ . The difference was that TCN1 formed MAX phase  $Ti_2AlC$  and solid solution phase  $Ti_{0.7}N_{0.3}$ , while TCN2 formed  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_{0.3}N_{0.7}$ , and TCN3 formed  $TiAl_3$  and  $Ti_{0.2}N_{0.8}$ . The average hardness of the sample section was 764.26, 659.66, 673.56, and 648.45 HV, respectively (Fig. 7).

**Conclusions** The composite coating had a good metallurgical combination with the substrate. The matrix of the coating showed a compact  $Ti_xAl_y$  phase with short rod structure, and a large number of  $Ti_{1-x}N_x$  phase dendrites mainly distributed on the matrix. During the melting process, Al atoms diffused into the  $Ti_{1-x}N_x$  phase dendrites, resulting in the formation of a layer of MAX phase at the dendrites' edges. TiC and  $Ti_2AlC$  in the composite coating were gradually replaced by TiN and  $Ti_2AlN$  as the AlN/TiC content ratio in the mixed powder increased. The solid solution  $Ti_{1-x}N_x$  changed from solid solution N in TiC to solid solution C in TiN, that is, from  $Ti_{0.7}N_{0.3}$  to  $Ti_{0.3}N_{0.7}$ , and finally to  $Ti_{0.2}N_{0.8}$ . The coating's hardness was increased to 2.04 times of the TC4 matrix by forming a fine and dense structure and a dispersed reinforcing phase with the proper powder ratio. The Ti-Al-(C, N) composite coating is expected to improve the surface properties of titanium alloy, allowing it to adapt to more difficult working conditions.

**Key words** laser technique; laser cladding; composite coating; microstructure; synthesis mechanism