

激光原位制备 TiB_2 - TiC 颗粒增强铝基涂层的组织及性能研究迟一鸣^{1,2,3}, 钱大虎^{1,3}, 姚喆赫^{1,2,3}, 张群莉^{1,2,3}, 刘云峰², 姚建华^{1,2,3*}¹浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;²浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;³高端激光制造装备省部共建协同创新中心, 浙江 杭州 310023

摘要 针对铝合金硬度低、耐磨性差的问题,采用激光合金化工艺在其表面制备了原位自生 TiB_2 - TiC 颗粒增强铝基复合涂层,在 B_4C - Ti 的 4%、12%、36% 三种质量分数下,研究了合金化层的物相组成、微观组织和耐磨性能。利用边-边匹配模型(E2EM 模型)计算了原位自生颗粒的界面匹配情况,分析了原位自生相作为异质形核核心的可能性。结果表明,合金化层主要由条状或针状 Fe-Al 金属间化合物和大量弥散分布、尺寸细小的 TiB_2 、 TiC 、 Cr_2B 等原位增强颗粒组成。原位自生 TiC 、 TiB_2 相与 α - Al 基底、 TiC/TiB_2 两相之间的面间距失配和原子间距失配均小于 10%,表明增强颗粒与基底之间界面结合良好,且 TiB_2 可作为 TiC 异质形核核心。合金化层的平均显微硬度高达 1156.11 HV,约为基体的 15.2 倍,磨损体积比基体降低了 89.6%,耐磨性能显著提高。

关键词 激光技术; 激光合金化; 原位自生; 颗粒增强涂层; 边-边匹配模型; 耐磨性能

中图分类号 TG178 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230645

1 引言

铝合金因其优异的导热性、导电性、延展性、耐腐蚀性、无磁性等物理化学性能,已经成为目前应用最广泛的有色金属材料^[1]。运输行业逐渐向轻量化方向发展,如飞机、火车和汽车强调减轻重量以减少燃料消耗,铝合金由于低密度(钢密度的 1/3)在节能减排中具有重要的应用竞争优势^[2]。尽管如此,铝合金材料的低硬度和差耐磨性极大地限制了其在磨损环境中的应用。为改善铝合金表面性能的不足,提高其使用寿命,在其表面制备高性能铝基复合材料(AMCs)涂层的方法已得到广泛研究^[3]。在 AMCs 的基础上,引入陶瓷颗粒(如 Al_2O_3 ^[4]、 SiC ^[5]、 WC ^[6]等)作为增强相可以进一步有效提高涂层硬度、耐磨性、抗拉强度等。其中, TiB_2 和 TiC 颗粒具有细化晶粒的能力,且与铝的化学相容性良好,被认为是增强铝基基体最有吸引力的材料之一^[7-8]。

在铝合金上沉积 AMCs 涂层的制造工艺包括热喷涂^[9]、气相沉积^[10]、微弧氧化^[11]等。与这些方法相比,激光表面合金化是一种热影响小、加工效率高、工艺兼容性强的绿色表面改性技术,它利用高能束激光

将合金元素与基材表面迅速熔化,有效实现涂层与基材的良好冶金结合,在有色金属表面改性领域具有广阔的应用前景^[12-13]。在激光辐照表面形成熔池的快速凝固过程中,可以在保留铝合金性能优势的同时获得具有结合强度高、厚度可控、组织高度细化和表面平整均匀等优点的激光合金化层。国内外学者利用激光合金化技术在铝合金表面成功制备了 AMCs 涂层以保证其在恶劣环境中的使用。张鹏飞等^[14]在 7075 铝合金表面上制备了 Ti/TiBCN 复合涂层,与铝合金基体相比,涂层的平均硬度与耐磨性均得到提升。Chong 等^[15]在 6061 铝合金上利用激光合金化技术引入了不同比例的 Mo/TiC 粉末,当 TiC 质量分数达到 70% 时耐磨性能最佳,但此时强化颗粒分布不均匀、界面结合较差。Katipelli 等^[16-17]在 6061 铝合金表面上预置了 TiC 粉末和少量 Si 粉末,通过激光合金化技术得到了高硬度、高耐磨的涂层,并发现添加 Si 元素能够有效改善熔池的润湿性和流动性,提高涂层质量。Zhang 等^[18]在 6061 铝合金表面上采用激光表面合金化技术原位合成了 TiB_2 增强铝基复合材料,发现可通过改变 TiB_2 含量来调整复合材料的晶粒尺寸和取向,涂层纳米硬度增加到 2.74 GPa。在上述研究中发现,由于铝

收稿日期: 2023-03-23; 修回日期: 2023-05-09; 录用日期: 2023-06-13; 网络首发日期: 2023-07-04

基金项目: 国家自然科学基金(52205221, 52175443)、浙江省自然科学基金重大项目(LD22E050013)、中国科学院宁波材料技术与工程研究所“科教融合”专项基金

通信作者: *laser@zjut.edu.cn

合金熔体与大多数外加陶瓷颗粒之间的物化性质差异大、润湿性较差,界面处容易产生应力集中和塑性变形等现象,缺陷增加。为进一步提高性能,基于原位反应在熔池中直接生成陶瓷颗粒,能够获得更好的润湿性和结合性,且其尺寸细小、分布更加均匀,有利于材料综合性能的提升。

考虑到 Fe-Al 金属间化合物强度高、耐磨性好、高温抗氧化性优异,且 Fe 元素来源广泛、成本低,是具有良好的发展潜力的高温应用材料^[19],故本文引入 Fe 元素制备 Fe-Al 金属间化合物作为复合涂层的金属基底。此外, Ti 与 B、C、N 等多种非金属元素具有较强的亲和力,容易通过原位反应生成化学性质稳定的硬质陶瓷相,并且 Ti 元素作为一种活性元素,可降低陶瓷相与金属之间的界面能和表面张力,提高其润湿性,从而进一步提高合金化层质量^[20]。因此,本文采用 Fe-Ti-B₄C 体系,在 6061 铝合金表面上,通过激光合金化技术制备了原位自生 TiB₂-TiC 增强复合涂层,研究了不同陶

瓷含量对涂层物相组成、微观组织及耐磨性能的影响,并利用边-边匹配模型对原位自生陶瓷相的界面结构进行了分析。

2 试验材料与方法

2.1 试验材料

基材为 6061 铝合金板,尺寸为 40 mm×60 mm×10 mm,其化学成分表如表 1 所示。将铝板表面(40 mm×60 mm)用 SiC 砂纸抛光,再用乙醇清洗至洁净后烘干,隔绝空气放置备用。涂层材料为 B₄C 粉末(粒度为 20~30 μm,质量分数为 99.9%)和纯 Ti 粉末(质量分数为 99.9%),按物质的量比 1:3 混合得到 B₄C-Ti 粉末,然后与 Fe 基自熔合金粉末进行配比。在高能行星式球磨仪上将粉末混合,氩气氛围保护下球磨时间为 2 h,转速为 300 r/min,混合后的粉末烘干待用。试验中样品编号及成分配比如表 2 所示。

表 1 6061 铝合金和铁基合金粉末的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of 6061 aluminum alloy and Fe-based alloy powder (mass fraction, %)

Element	B	Si	Mn	Mg	Cr	Ni	Others	Al	Fe
6061	-	0.40-0.80	0.15-0.40	0.80-1.20	0.04-0.35	-	0.15	Bal.	0.70
Fe-based powder	0.81	0.95	0.40	-	17.96	4.23	0.69	-	Bal.

表 2 成分配比(质量分数,%)

Table 2 Composition proportions (mass fraction, %)

Specimen No.	B ₄ C-Ti	Fe-based alloy
LA1	4	96
LA2	12	88
LA3	36	64

2.2 激光合金化工艺

本文采取预置涂层法,首先利用夹具将上述混合粉末均匀铺展在预处理的铝板表面,控制其厚度为 0.4 mm,将试样放入烘箱中,温度 100 °C 下干燥 2 h 备用。利用激光器进行激光合金化试验,经过前期试验优化激光工艺参数为:功率 1800 W,扫描速度 5 mm/s,光斑尺寸 4.2 mm,多道涂层搭接率 30%。为避免熔池受到氧化,整个激光合金化过程在高纯氩气气氛保护箱中进行,并保持氩气连续泵入。试验装置示意图如图 1 所示。由于铝合金熔点低,为了避免多道搭接后期出现试样坍塌,我们采用“一字形”扫描方式进行熔覆,在激光头由上一道终点位置移至下一道起始点位置的空程平移过程中,移动速度降低至 0.5 mm/s。

2.3 微观组织与物相分析

采用线切割机切取金相试样,利用标准磨抛工序处理试样表面直至光滑无划痕,使用腐蚀剂(体积分数

为 5% 的硝酸+体积分数为 5% 的氢氟酸+体积分数为 90% 的乙醇)进行化学腐蚀。用扫描电子显微镜(SEM)对合金化层的微观组织进行观察和分析,采用能谱仪(EDS)进行元素点、线、面分析。在试样表面打磨清洗后,使用 X 射线衍射仪(XRD)鉴定样品中存在的物相,选用 Cu Kα 射线在 20°~90°范围内扫描,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速度为 10(°)/min。

2.4 硬度及耐磨性能测试

使用维氏显微硬度计在涂层截面上由表层到基体依次测量合金化层的显微硬度,设定负载为 200 g,载荷时间为 15 s,每个水平位置选三个点测量后取平均值。使用球盘式摩擦磨损试验机在室温下进行干式摩擦磨损试验,以直径为 5 mm、硬度为 840~850 HV 的 GCr15 钢球作为对磨材料。磨损试验前用金相砂纸去除每组试样表面的未熔颗粒,并将表面打磨平整,使得测试试样表面保持相似的表面粗糙度(2~3 μm)。设定载荷为 750 g,转速为 350 r/min,试验持续时间为 20 min。对于每个试样,均在相同条件下重复进行三次摩擦磨损试验以确保数据准确性。试验后使用激光扫描共聚焦显微镜测量磨痕的三维形貌并获得平均截面轮廓面积,进而计算得到磨损体积。

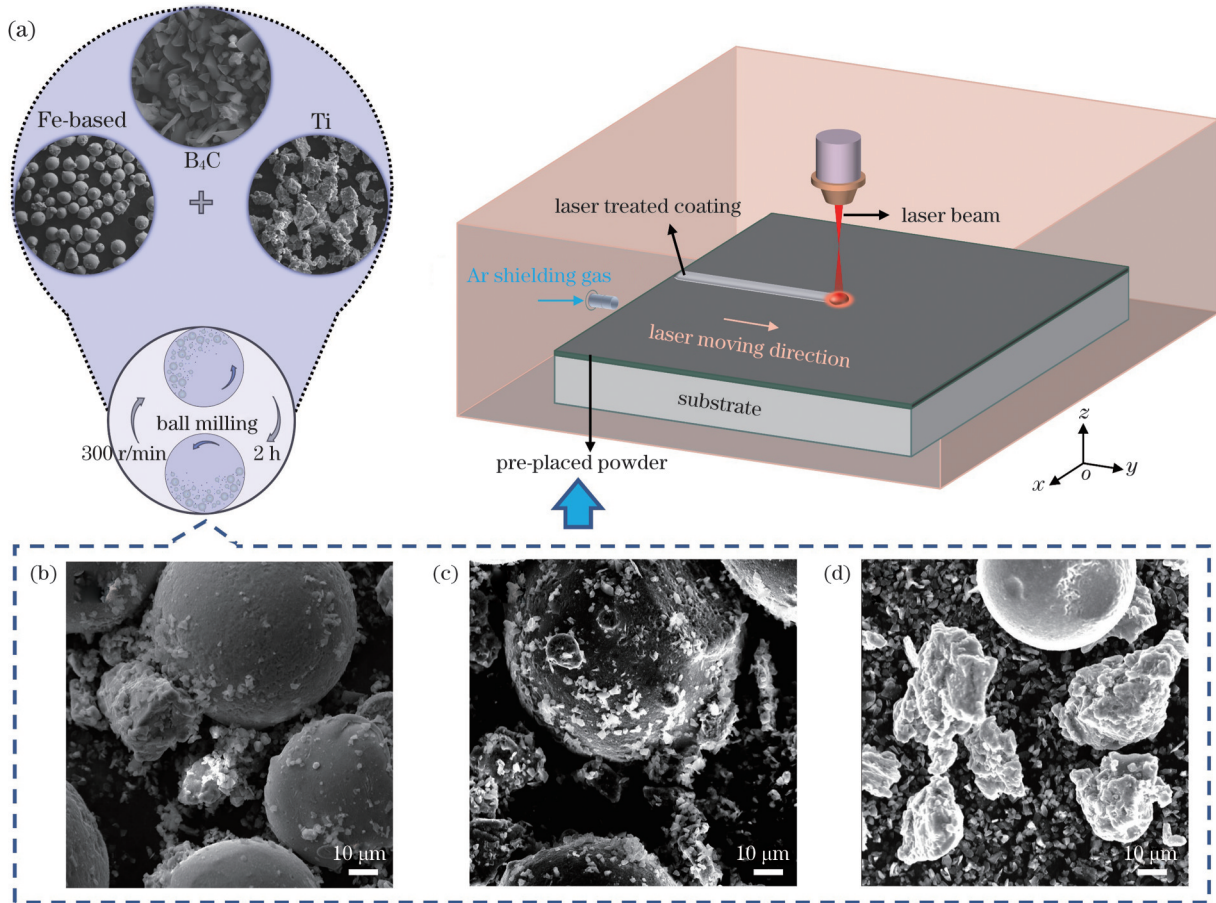


图 1 混合粉末形貌及激光合金化示意图。(a)激光合金化示意图;(b)LA1试样预置粉末形貌;(c)LA2试样预置粉末形貌;(d)LA3试样预置粉末形貌

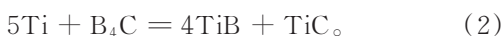
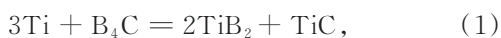
Fig. 1 Morphologies of mixed powder and schematic of laser alloying process. (a) Schematic of laser alloying process; (b) pre-placed powder morphology of LA1 sample ; (c) pre-placed powder morphology of LA2 sample ; (d) pre-placed powder morphology of LA3 sample

3 分析与讨论

3.1 物相分析

三组不同试样的 XRD 结果如图 2 所示,可见 B₄C-Ti 粉末含量对合金化涂层的物相组成产生了显著影响。通过对比可知,LA1、LA2 和 LA3 试样中除了生成 Fe₄Al₁₃、FeAl₂ 等铁铝金属间化合物外,还原位生成了 TiB₂、TiC、Cr₂B 和 Cr₇C₃ 等碳化物和硼化物增强相。对比不同试样的衍射图,可以观察到 TiB₂ 的衍射峰(衍射角 2θ=27.61°, 34.17°, 61.62°)强度和 TiC 的衍射峰(2θ=35.91°, 41.70°, 60.45°)强度都随着 B₄C-Ti 含量的升高而增加的趋势,说明 B₄C-Ti 含量的增加促使合金化层中原位生成了更多的 TiB₂ 和 TiC。与此同时,Fe 基合金含量的降低使含 Cr 元素的化合物数量减少,其衍射峰强度逐渐降低。

Ti 和 B₄C 可能发生以下两个化学反应^[21]:



已有研究表明,这两种化学反应的吉布斯能量均为负值^[22],说明两个化学反应都可以自发进行。此外,

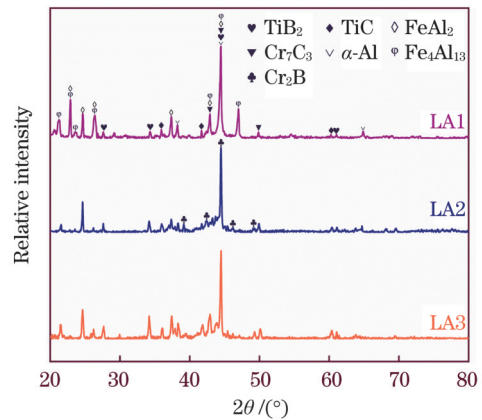


图 2 LA1、LA2 和 LA3 试样的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of LA1, LA2, and LA3 samples

熔池中 C 和 B 元素还可能与铁基合金粉末中的 Cr 和基体 Al 两种金属元素反应生成 Cr-B^[23]、Cr-C^[24]、Al-B^[25] 等化合物。为分析原位合金化过程中化学反应的可能性与存在性,本文根据热力学数据^[26]计算了化学反应(1)、(2)中的吉布斯能量变化(ΔG_T)与 1 mol 反应物生成前后的吉布斯能量变化,计算结果如图 3 所示。ΔG_T 的计算式为

$$\Delta G_T = \Delta H - T\Delta S, \quad (3)$$

式中： ΔH 是标准焓变化； ΔS 是标准熵变化； T 是反应的温度。

从图 3(a)可以看出,尽管两个反应的吉布斯能量变化都是负值,但反应(1)的 ΔG_T 比(2)的更低,说明从热力学角度来看,熔池中生成 TiB_2+TiC 的反应(1)更容易发生。从图 3(b)也可以看出,生成 TiB_2 时的 ΔG_T 比生成 TiB 时的 ΔG_T 更低,表明 TiB_2 具有更强

的晶体结构稳定性。因此即使在温度降低至 TiB 熔点(2473 K)析出 TiB 后,亚稳相 TiB 也难以存留,而是进一步转化为稳态 TiB_2 ,故可将反应(2)看作反应(1)的一个中间过程。此外,生成 Al_4C_3 和 AlB_2 相时的 ΔG_T 比生成其他含 Cr 的碳化物和硼化物(如 Cr_7C_3 、 Cr_2B)时的 ΔG_T 更高, Al_4C_3 和 AlB_2 在熔池中难以稳定存在,因此在本文 XRD 结果中并未发现其衍射峰。

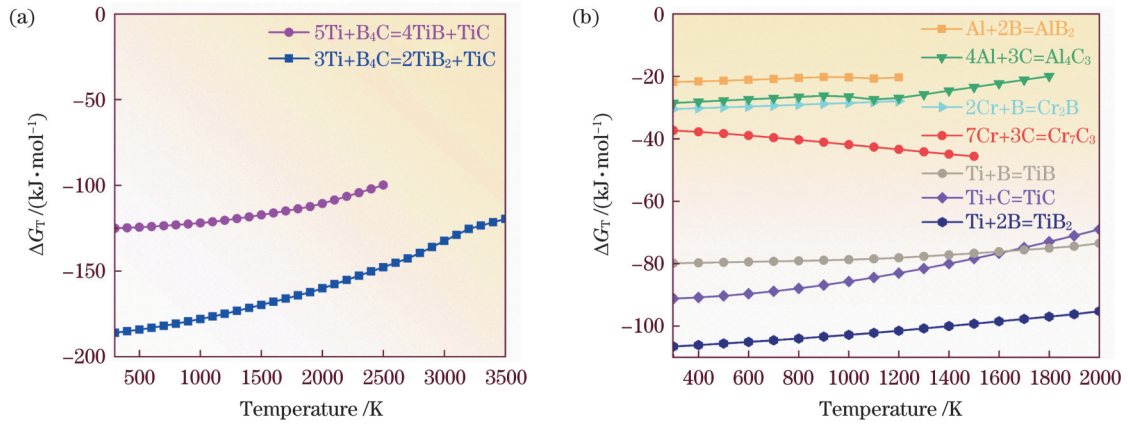


图 3 熔池中原位反应的热力学计算结果。(a) 化学反应(1)、(2)中的吉布斯能量变化；(b) 1 mol 反应物生成前后的吉布斯能量变化
Fig. 3 Thermodynamic calculation results of *in-situ* reactions in melt pool. (a) ΔG_T in chemical reactions (1) and (2); (b) ΔG_T before and after formation of 1 mol reactants

3.2 微观组织分析

图 4(a)显示了 LA1 样品合金化层的整体形貌,合金化层与基体冶金结合良好,且合金化层结构致密,没有明显的裂纹及气孔等缺陷。图 4(b)是该截面的元素线分布图,各元素含量从涂层表面到基体逐渐变化,

在涂层底部与基体界面的结合区处元素发生扩散,基体元素 Al 含量显著升高,而涂层元素 Fe 和 Ti 含量呈相反的变化趋势。这说明在激光合金化过程中,预置涂层材料和基材表面同时熔化,界面处元素互相扩散,从而形成了良好的冶金结合。图 4(c)显示了多道搭接

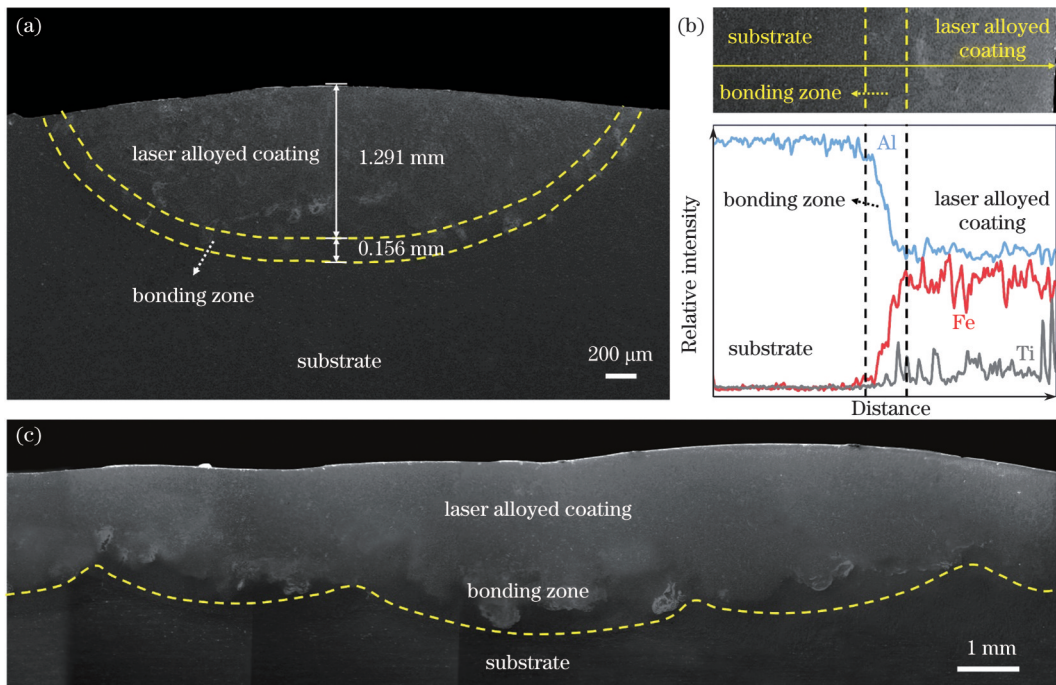


图 4 合金化层的截面形貌。(a) LA1 试样合金化层的截面形貌；(b) 元素分布；(c) 多道搭接合金化层的截面形貌
Fig. 4 Cross-sectional morphologies of alloyed layers. (a) Cross-sectional morphology of alloyed layer of LA1 sample; (b) element distributions; (c) cross-sectional morphology of multi-lap alloyed layer

接后合金化层的截面形貌,可以看出,由于多道搭接过程中输入到基材的热量不断累积,熔池深度逐渐增加,稀释率增大,但涂层整体质量良好,未见裂纹、气孔等缺陷,界面处呈现较好的冶金结合。

图 5 为三组试样合金化层顶部、中部和底部的微观组织结构,可见随着 B_4C-Ti 粉末含量的增加,微观结构也发生明显变化。LA1 试样合金化层顶部[图 5(a)]和中部[图 5(d)]主要由条状基底和弥散分布的第二相构成,在合金化层与基体结合处

[图 5(g)]条状或针状的组织呈现外延生长的趋势,并有大量的细小颗粒状第二相分布其上。LA2 与 LA3 试样在结合处[图 5(h)、(i)]也表现出相似的特征。随着 B_4C-Ti 含量的增加,LA2 试样合金化层中条状组织明显细化,生长更加紧密,析出的颗粒状第二相数量明显增加。当 B_4C-Ti 的质量分数增加到 36% 时,LA3 试样中条状的组织转变为针状,析出的第二相数量进一步增加并出现了明显的团聚现象,如图 5(c)所示。

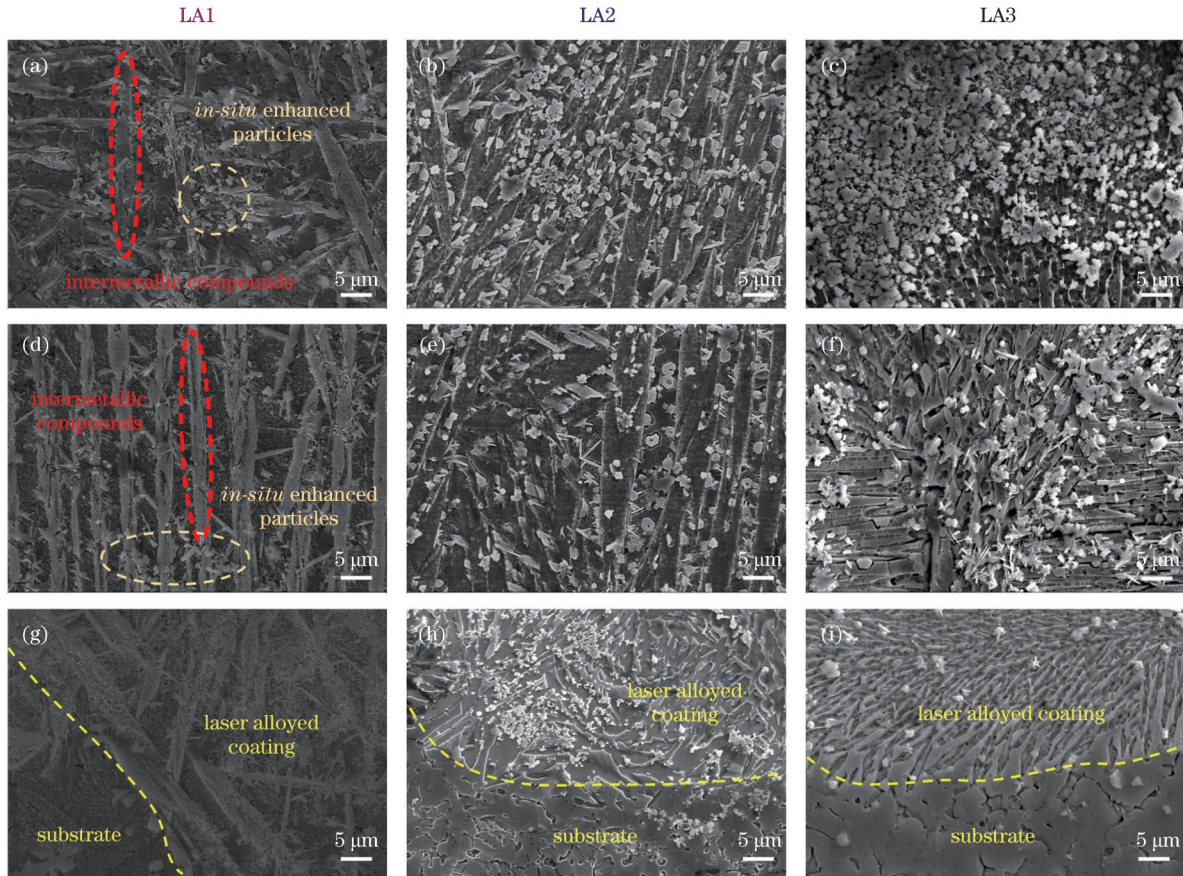


图 5 试样合金化层微观组织的 SEM 形貌图。(a)~(c)顶部;(d)~(f)中部;(g)~(i)底部

Fig. 5 SEM morphologies of microstructures in alloyed layers of samples. (a)~(c) Top; (d)~(f) middle part; (g)~(i) bottom

进一步对合金化层中的典型组织进行成分分析,图 6(a)、(b)为 LA1 试样合金化层中部的 SEM 形貌,可以看到合金化层由条状基底和弥散分布的颗粒状第二相组成,原位生成的第二相尺寸为 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 。

对图 6(a)中的典型组织进行成分分析,图 6(c)~(f)分别为点 A~D 处的 EDS 结果,其中条状结构(A 点)主要由 Fe 和 Al 组成,原子数分数比约为 1:3,结合前文 XRD 物相分析可推测其为 Fe_4Al_{13} ,其中还固溶了少量 Cr 和 C 等元素;六边形颗粒(B 点)主要含有 Ti 和 B,原子数分数比约为 1:2,可知是 TiB_2 ;颗粒状结构(C 点)主要由 Ti 和 C 原子组成,原子数分数比约为 1:1,可推测其为 TiC ;D 点组织形貌和 A 点相似,但 Fe 和 Al 的原子数分数比约为 1:2,推测可能为 $FeAl_2$ 。此外,根据 EDS 结果发现,基体上均匀分布的一些细

小针状组织为 Cr-B 和 Cr-C 化合物,这种由过渡金属元素和轻元素构成的化合物往往在物理性能以及化学稳定性方面表现优异,有利于提高合金化层的硬度和耐磨性^[27-28]。在激光快速凝固过程中,由于原位自生的第二相颗粒尺寸细小,在生长过程中倾向于自发团聚,从而降低表面能,因此在合金化层中可观察到图 6(b)所示的 TiB_2 团聚物。 TiB_2 自身的六方晶系结构使得其在这些团聚物中表现为典型的六边形或长方体形貌,未完全生长也可能导致菱形及一些不规则的微小颗粒。

3.3 TiB_2-TiC 复合组织形成机制

在合金化层微观组织中发现,涂层内部存在大量的棒状-不规则球状复合结构,如图 6(b)所示。对其进行 EDS 线扫描,图 7 所示结果显示,棒状结构主要

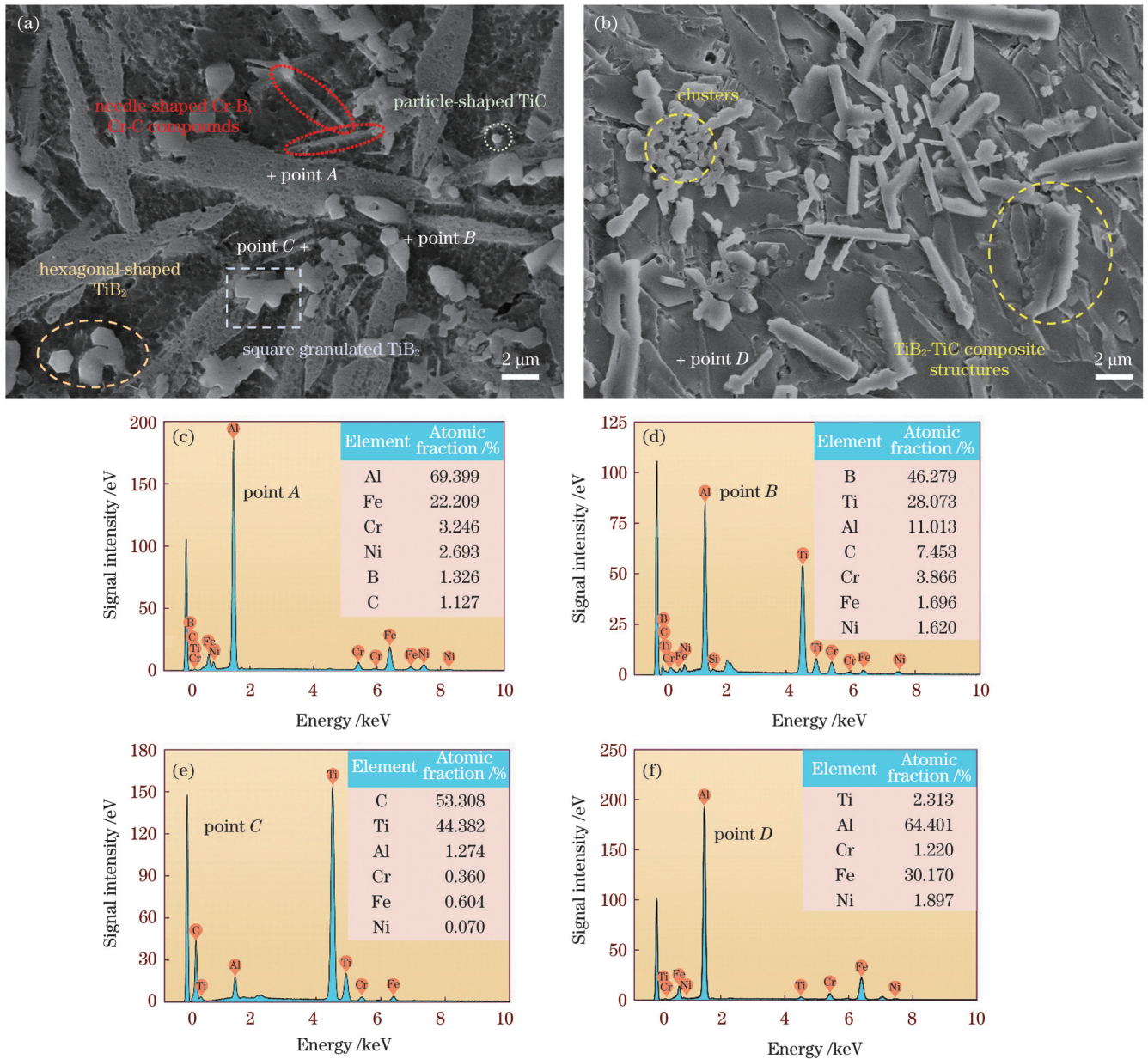


图 6 LA1 试样合金化层的典型微观组织及成分分析。(a)(b)典型组织形貌；(c)~(f)EDS 分析结果

Fig. 6 Typical microstructures and compositional analysis of alloyed layer of LA1 sample. (a)(b) Typical microstructures; (c)~(f) EDS analysis results

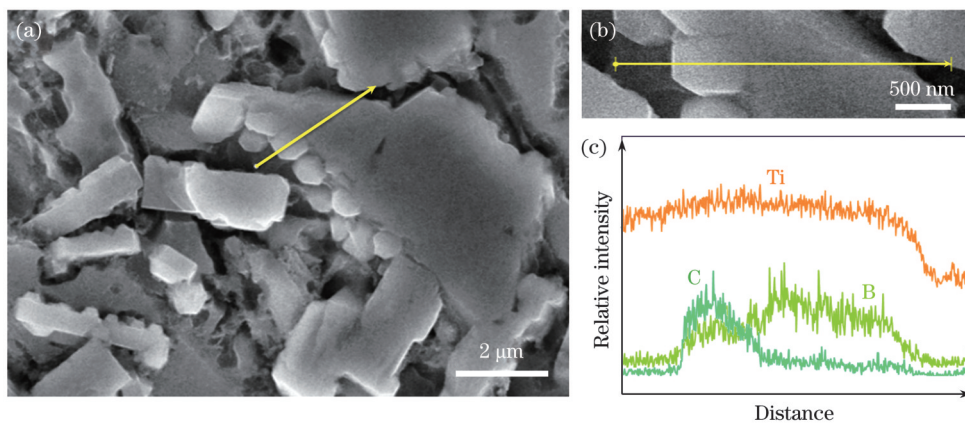


图 7 合金化层中的复合组织。(a)SEM 形貌；(b)EDS 线扫描区域；(c)EDS 线扫描结果

Fig. 7 Composite structure in alloyed layer. (a) SEM morphology; (b) EDS line scanning area; (c) EDS line scanning result

含有 Ti、B 两种元素,其表面的不规则球状颗粒则主要含有 Ti、C 两种元素,因此推测其可能为 TiC 在 TiB₂ 表面通过异质形核形成的复合组织。Duschaneck 等^[29-30]根据 Ti-B-C 三元相图提出了 TiC-TiB₂ 复合结构概念,发现在 (2620±15)°C 处可以形成 TiC_{1-x}-TiB₂ (x 为 Ti 的原子数分数) 共晶结构,且 TiC 与 TiB₂ 之间较高的晶格匹配度有利于 TiC 和 TiB₂ 二者界面的增韧^[31]。

为分析本文中 TiC-TiB₂ 复合组织的形成机理,利用边-边匹配模型(简称 E2EM 模型)对 α-Al/TiC、α-Al/TiB₂ 以及 TiC/TiB₂ 之间的晶格失配进行计算^[32-33]。该模型通过考虑紧密堆积方向的原子间距和晶面间距的匹配,建立不同物相间的晶格匹配关系。原子间距失配(f_r)与晶面间距失配(f_d)的计算式分别为

$$f_r = \frac{|r_M - r_P|}{r_P}, \quad (4)$$

$$f_d = \frac{|d_M - d_P|}{d_P}, \quad (5)$$

表 3 α-Al、TiC 和 TiB₂ 的晶体学数据

Table 3 Crystallographic data of α-Al, TiC, and TiB₂

Phase	Structure	Lattice parameter	Close packed plane	Close packed direction
α-Al	Cubic	$a_{\alpha\text{-Al}}=0.40494 \text{ nm}$	(111), (200), (220)	[100], [110], [112]
TiC	Cubic	$a_{\text{TiC}}=0.43282 \text{ nm}$	(111), (200), (220)	[100], [110], [111]
TiB ₂	Hexagonal	$a_{\text{TiB}_2}=b_{\text{TiB}_2}=0.3028 \text{ nm}$ $c_{\text{TiB}_2}=0.3228 \text{ nm}$	(10 $\bar{1}$ 0), (0001), (10 $\bar{1}$ 1), (11 $\bar{2}$ 0)	[11 $\bar{2}$ 0], [0001], [10 $\bar{1}$ 0], [11 $\bar{2}$ 3]

3.4 硬度及耐磨性能分析

图 9(a) 显示了三组试样的显微硬度分布,随着合金化层中 B₄C-Ti 含量的增加,其显微硬度明显提高,LA1、LA2 和 LA3 试样的平均显微硬度值分别为 416.78、656.91 和 1156.11 HV,分别约为基体硬度 (76 HV) 的 5.5、8.6 和 15.2 倍。根据前文的微观组织分析可知,在激光快速能量输入下,铝合金表面预置粉末熔化形成熔池,并形成了硬度较高的 Fe-Al 金属间化合物 (700~800 HV) 以及弥散分布的 TiB₂、TiC、Cr₇C₃ 和 Cr₂B 等硬质陶瓷颗粒。随着 B₄C-Ti 含量的增加,条状 Fe-Al 金属间化合物的尺寸细化,且合金化层中原位生成的 TiB₂、TiC 第二相含量显著提高,细晶强化和弥散强化的共同作用使涂层的硬度得到进一步提升。从图 9(a) 还可以看到,LA3 试样的显微硬度的波动更为明显,这主要是由于原位生成的细小颗粒过多,出现了团聚现象,硬质相团聚处的硬度会更高。

图 9(b) 为三组试样的摩擦系数曲线。随着涂层中 B₄C-Ti 含量的增加,平均摩擦系数下降,并且所有摩擦系数曲线都表现为在初始阶段迅速升高,然后趋

于稳定。这是由于磨损过程中合金化层的表面形态与受力情况在磨球的作用下逐渐发生变化:在摩擦初始阶段,早期的实际接触面积比较小,大的接触应力作用于合金化层表面,导致严重的磨损;随着磨损程度的加重,材料表面的凹凸会逐渐被磨削掉并形成犁沟,磨球与材料表面的接触面积增加,同时磨损逐渐平缓并最后进入稳定阶段。

图 10 为磨损后基材和合金化层的磨痕形貌,可以看出,基材和合金化层的磨痕表面都是在黏着磨损和磨粒磨损两种磨损机制下形成的。如图 10(a)、(e) 所示,基体表面呈现出明显的大量平行于滑动方向的深犁沟和塑性变形,这是由于铝合金的显微硬度较低,磨损过程中产生的磨屑脱落、嵌入或粘附在试样表面,产生微切削效应,并随着磨球的继续运动形成犁沟。相比之下,如图 10(b)~(d) 所示,三组合金化层试样的犁沟较浅,表面可见不同程度的剥落和少量的颗粒状磨屑。这是由于合金化层中原位生成的 TiB₂、TiC 等增强相与 Fe-Al 金属间化合物的存在显著提高了涂层的硬度,从而减少了材料表面在摩擦磨损过程中产生的压痕、划痕等损伤,有效地抑制了磨损的发生。经计

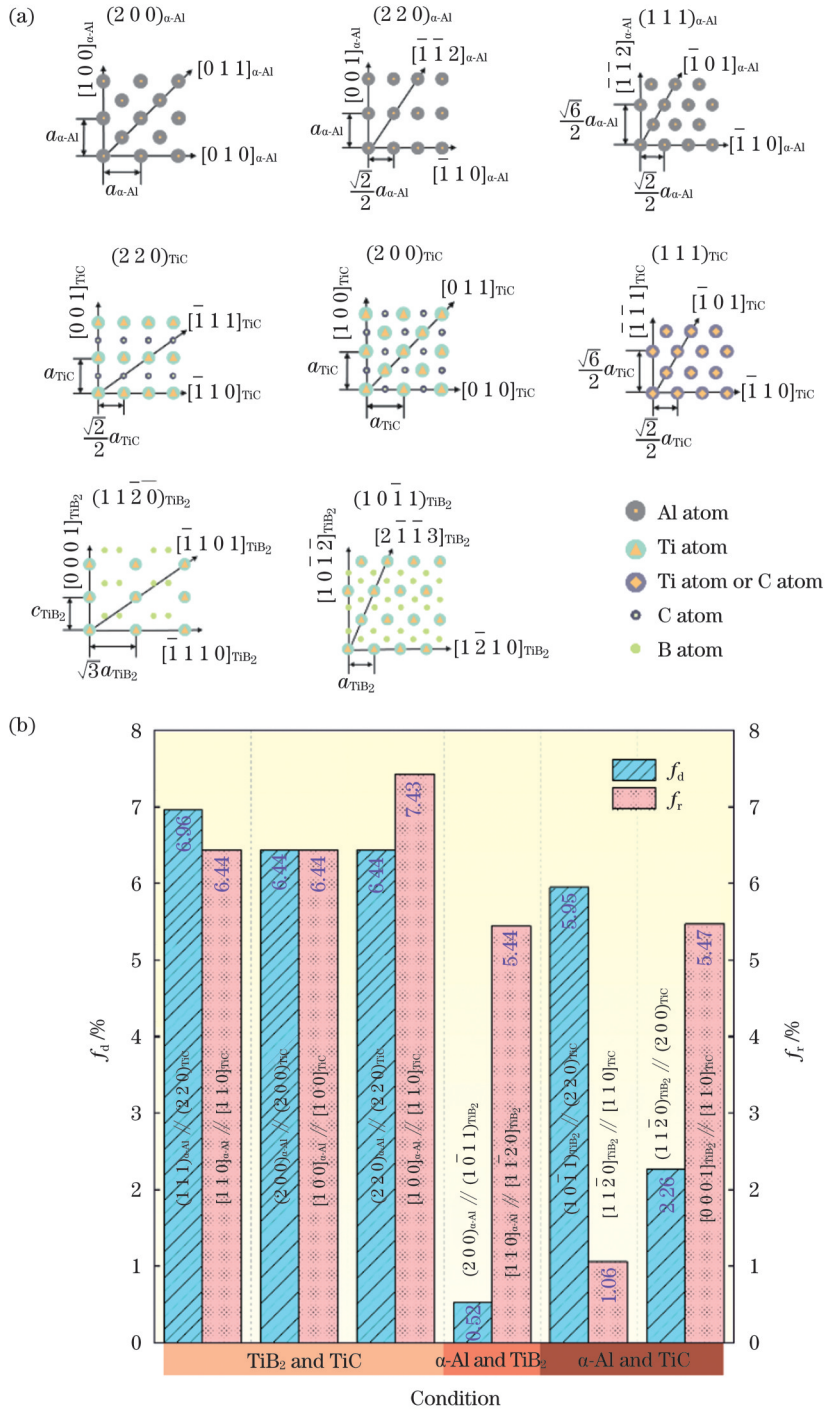


图 8 α -Al、TiC 和 TiB_2 之间取向关系的计算过程与统计结果。(a) 晶面与晶向示意图和计算数据；(b) f_i 和 f_d 计算结果统计图
Fig. 8 Calculation process and statistical results of orientation relationship for α -Al, TiC, and TiB_2 . (a) Schematics of crystal plane and crystal orientation and calculation data; (b) statistical graph of f_i and f_d calculation results

算, LA1、LA2、LA3 试样合金化层的磨损体积分别为 1187.9×10^{-12} 、 835.7×10^{-12} 、 $389.7 \times 10^{-12} \text{ m}^3$, 比基材磨损体积 ($3747.3 \times 10^{-12} \text{ m}^3$) 分别降低了 68.3%、77.7%、89.6%, 耐磨性能显著提升。

4 结 论

采用激光合金化技术, 通过预置 Fe 基自熔合金、 B_4C 和 Ti 混合粉末, 制备了原位 TiB_2 -TiC 颗粒增强铝

基复合涂层, 对合金化层的微观组织和耐磨性能进行了分析, 利用边-边匹配模型对原位自生相与基体的界面匹配情况进行了计算。结论如下:

- 1) 合金化层由条状 Fe-Al 金属间化合物基底和弥散分布的颗粒状 TiB_2 、TiC、 Cr_2B 、 Cr_7C_3 等第二相组成, 原位自生相尺寸细小, 为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。
- 2) 原位生成的 TiC、 TiB_2 相与 α -Al 基底、TiC/ TiB_2 两相之间的面间距失配和原子间距失配均小于

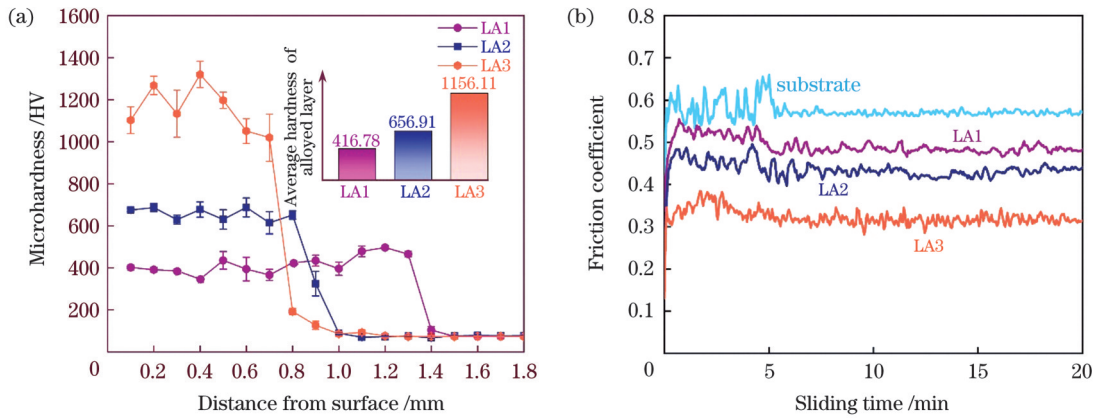


图9 合金化层和基体的硬度及摩擦磨损测试。(a)显微硬度分布;(b)摩擦系数曲线

Fig. 9 Hardness and friction wear test of alloyed layers and substrate. (a) Microhardness distribution; (b) friction coefficient curve

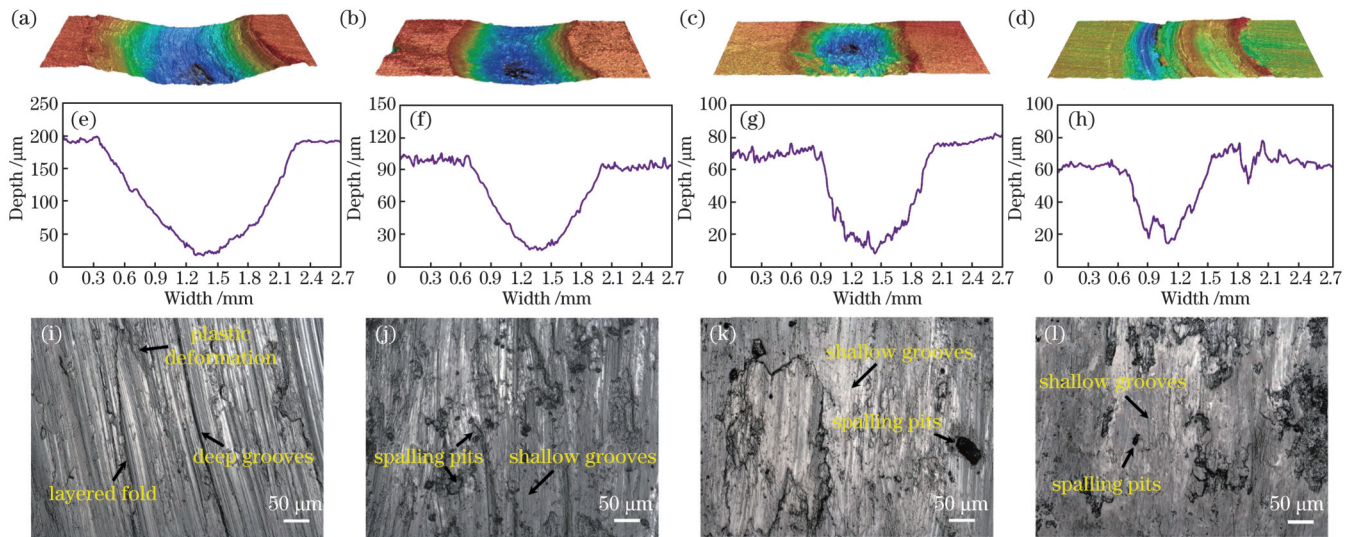


图10 基体和试样的磨痕轮廓及磨痕形貌。(a)(e)(i)基体;(b)(f)(j) LA1;(c)(g)(k) LA2;(d)(h)(l) LA3

Fig. 10 Wear abrasion profiles and morphologies of substrate and specimen. (a)(e)(i) Substrate; (b)(f)(j) LA1; (c)(g)(k) LA2; (d)(h)(l) LA3

10%，表明其界面结合良好，且 TiB_2 为 TiC 的异质形核提供了有效的形核核心。

3) 当 B_4C-Ti 的质量分数为 36% 时，合金化层的显微硬度最高，约为铝合金基体的 15.2 倍，此时耐磨性能最佳，磨损体积比基体磨损体积降低了 89.6%。

参 考 文 献

- [1] Zhang Q, Zhu Y M, Gao X, et al. Training high-strength aluminum alloys to withstand fatigue[J]. Nature Communications, 2020, 11: 5198.
- [2] Yi X J, Lu Y L, He G Z, et al. Global carbon transfer and emissions of aluminum production and consumption[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 362: 132513.
- [3] 邹田春, 祝贺, 陈敏英, 等. 激光选区熔化碳化硅增强铝基复合材料的微观组织及拉伸性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(10): 1002123.
Zou T C, Zhu H, Chen M Y, et al. Microstructure and tensile properties of SiC reinforced aluminum matrix composite prepared by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(10): 1002123.
- [4] Vreeling J A, Pei Y T, Wind B, et al. Formation of $\gamma-Al_2O_3$ in reaction coatings produced with lasers[J]. Scripta Materialia, 2001, 44(4): 643-649.
- [5] Ferraris M, Gili F, Lizarralde X, et al. SiC particle reinforced Al matrix composites brazed on aluminum body for lightweight wear resistant brakes[J]. Ceramics International, 2022, 48(8): 10941-10951.
- [6] Saremi Ghareh Gol M, Malti A, Akhlaghi F. Effect of WC nanoparticles content on the microstructure, hardness and tribological properties of Al-WC nanocomposites produced by flake powder metallurgy[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 296: 127252.
- [7] Geng J W, Hong T R, Shen Y W, et al. Microstructural stability of *in-situ* TiB_2/Al composite during solution treatment[J]. Materials Characterization, 2017, 124: 50-57.
- [8] Yi G, Li H, Zang C Y, et al. Remarkable improvement in strength and ductility of Al-Cu foundry alloy by submicron-sized TiC particles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 855: 143903.
- [9] 邵若男, 贺甜甜, 杜三明, 等. 铝合金表面 Al_2O_3-Ni 涂层的制备及耐磨性研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 173-179.
Shao R N, He T T, Du S M, et al. Preparation and wear resistance of Al_2O_3-Ni coating on aluminum alloy surface[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 173-179.
- [10] Kaczmarek Ł, Adamczyk-Cieślak B, Mizera J, et al. Influence of chemical composition of Ti/TiC/a-C: H coatings deposited on 7075 aluminum alloy on their selected mechanical properties[J].

- Surface and Coatings Technology, 2015, 261: 304-310.
- [11] Chernyshov N S, Kuznetsov Y A, Markov M A, et al. Corrosion tests of oxide-ceramic coatings formed by microarc oxidation[J]. Refractories and Industrial Ceramics, 2020, 61(2): 220-223.
- [12] Siddiqui A A, Dubey A K. Recent trends in laser cladding and surface alloying[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 134: 106619.
- [13] Chi Y M, Gong G H, Zhao L J, et al. *In-situ* TiB₂-TiC reinforced Fe-Al composite coating on 6061 aluminum alloy by laser surface modification[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2021, 294: 117107.
- [14] 张鹏飞, 李玉新, 李亮, 等. 7075 铝合金表面激光熔覆 Ti/TiBCN 复合涂层的组织及性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 159-164.
- Zhang P F, Li Y X, Li L, et al. Microstructure and properties of Ti/TiBCN coating on 7075 aluminum alloy surface by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 159-164.
- [15] Chong P H, Man H C, Yue T M. Laser fabrication of Mo-TiC MMC on AA6061 aluminum alloy surface[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 154(2/3): 268-275.
- [16] Katipelli L R, Agarwal A, Dahotre N B. Interfacial strength of laser surface engineered TiC coating on 6061 Al using four-point bend test[J]. Materials Science and Engineering: A, 2000, 289(1/2): 34-40.
- [17] Katipelli L R, Agarwal A, Dahotre N B. Laser surface engineered TiC coating on 6061 Al alloy: microstructure and wear[J]. Applied Surface Science, 2000, 153(2/3): 65-78.
- [18] Zhang T T, Feng K, Li Z G, et al. Effects of *in situ* synthesized TiB₂ on crystallographic orientation, grain size and nanohardness of AA6061 alloy by laser surface alloying[J]. Materials Letters, 2019, 253: 213-217.
- [19] Zhang X J, Gao K Y, Wang Z, et al. Effect of intermetallic compounds on interfacial bonding of Al/Fe composites[J]. Materials Letters, 2023, 333: 133597.
- [20] Jing P Y, Wang H J, Chen W G, et al. Effect of Ti addition on microstructure and tribological properties of laser cladding Ni35/WC coating in an oxygen-free environment[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 440: 128480.
- [21] Sahoo B N, Panigrahi S K. Synthesis, characterization and mechanical properties of *in situ* (TiC-TiB₂) reinforced magnesium matrix composite[J]. Materials & Design, 2016, 109: 300-313.
- [22] Zhang X N, Lü W J, Zhang D, et al. *In situ* technique for synthesizing (TiB+TiC)/Ti composites[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(1): 39-46.
- [23] 孙勇. 过渡金属硼化物的相稳定性和物理性能的第一性原理计算[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2016: 26-36.
- Sun Y. First-principles calculation of phase stability and physical properties of transition metal borides[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2016: 26-36.
- [24] Wu Q L, Li W G, Zhong N, et al. Microstructure and wear behavior of laser cladding VC-Cr₇C₃ ceramic coating on steel substrate[J]. Materials & Design, 2013, 49: 10-18.
- [25] Yang H Y, Wang Z, Chen L Y, et al. Interface formation and bonding control in high-volume-fraction (TiC+TiB₂)/Al composites and their roles in enhancing properties[J]. Composites Part B: Engineering, 2021, 209: 108605.
- [26] 叶大伦, 胡建华. 实用无机物热力学数据手册[M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2002: 16.
- Ye D L, Hu J H. Handbook of practical inorganic thermodynamic data[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002: 16.
- [27] Aguilar-Hurtado J Y, Vargas-Uscategui A, Zambrano-Mera D, et al. The effect of boron content on the microstructure and mechanical properties of Fe_{50-x}Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀B_x (x=0, 0.3, 0.6 and 1.7 wt%) multi-component alloys prepared by arc-melting[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 748: 244-252.
- [28] Isaev E I, Simak S I, Abrikosov I A, et al. Phonon related properties of transition metals, their carbides, and nitrides: a first-principles study[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(12): 123519.
- [29] Duschanek H, Rogl P, Lukas H L. A critical assessment and thermodynamic calculation of the boron-carbon-titanium (B-C-Ti) ternary system[J]. Journal of Phase Equilibria, 1995, 16(1): 46-60.
- [30] Rogl P, Bittermann H. Ternary metal boron carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999, 17(1/2/3): 27-32.
- [31] Liu Y N, Yang L J, Yang X J, et al. Optimization of microstructure and properties of composite coatings by laser cladding on titanium alloy[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2230-2243.
- [32] Kelly P M, Zhang M X. Edge-to-edge matching—the fundamentals [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(3): 833-839.
- [33] Zhang M X, Kelly P M. Edge-to-edge matching and its applications [J]. Acta Materialia, 2005, 53(4): 1085-1096.
- [34] Jing L J, Pan Y, Lu T, et al. Nucleation potency prediction of LaB₆ with E2EM model and its influence on microstructure and tensile properties of Al-7Si-0.3Mg alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(9): 1687-1694.
- [35] Liu L M, Wang S Q, Ye H Q. Adhesion and bonding of the Al/TiC interface[J]. Surface Science, 2004, 550(1/2/3): 46-56.
- [36] Han Y F, Dai Y B, Shu D, et al. First-principles calculations on the stability of Al/TiB₂ interface[J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(14): 144107.

Microstructure and Properties of Laser *In-situ* Synthesized TiB₂-TiC Reinforced Aluminum Matrix Coatings

Chi Yiming^{1,2,3}, Qian Dahu^{1,3}, Yao Zhehe^{1,2,3}, Zhang Qunli^{1,2,3}, Liu Yunfeng², Yao Jianhua^{1,2,3*}

¹*Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;*

²*College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, Zhejiang, China;*

³*Collaborative Innovation Center of High-end Laser Manufacturing Equipment Co-Sponsored by Ministry and Province, Hangzhou 310023, Zhejiang, China*

Abstract

Objective The low hardness and poor wear resistance of aluminum materials greatly limit their use in wear environments. Preparing coatings of particle-reinforced aluminum matrix composites (AMCs) by the laser alloying process can effectively improve their surface properties while maintaining their bulk advantage. However, large differences in physical and chemical properties and the low wettability between the particle reinforcements and aluminum melt cause significant stress concentration and plastic deformation at

the interface, resulting in serious defects. To further improve the properties, *in-situ* synthesized TiB_2 -TiC particle-reinforced AMCs coatings are fabricated by laser alloying on the surface of a 6061 Al alloy using the Ti-B₄C system. The phase composition, microstructure, and wear properties of the alloyed coatings with various Ti-B₄C mass fractions are investigated. Interfacial matching of *in-situ* particles is calculated by an edge-to-edge matching model, and the possibility of heterogeneous nucleation is discussed.

Methods Fe-based alloy, Ti, and B₄C mixed powders are pre-placed on a 6061 Al alloy substrate with a thickness of 0.4 mm. Then, the laser alloying process is conducted using a continuous laser (Fig. 1) to fabricate *in-situ* TiB_2 -TiC-reinforced AMCs coatings. The microstructure of the coatings is investigated using a scanning electron microscope (SEM), and the chemical compositions are analyzed with an attached energy dispersive spectrometer (EDS). For the phase constituents of the coatings, X-ray diffraction (XRD) patterns are recorded on an X-ray diffractometer with a working voltage at 40 kV and a scan rate at 10°/min. A Vickers microhardness tester is used to measure the hardness distributions of the coatings at a load of 200 g for 10 s. To test the wear resistance of the alloyed coatings, a ball-on-disc wear tester is used. The load is 750 g, and the rotational speed is 350 r/min. After a 20-min test, a laser scanning confocal microscope (CLSM) is used to examine the three-dimensional morphologies and cross-section profiles of the worn surface. Additionally, interfacial matching of the *in-situ* particles is calculated by an edge-to-edge matching (E2EM) model, and the interfacial microstructure characteristics are analyzed.

Results and Discussions Laser alloyed coatings with good metallurgical bonding are obtained under optimized parameters, and the microstructure of the coatings is dense without obvious defects such as cracks and pores (Fig. 4). The alloyed coatings are mainly composed of Fe-Al intermetallics and dispersed TiB_2 and TiC particle reinforcements. Thermodynamic calculations are given to analyze the complex *in-situ* chemical reactions in the molten pool (Fig. 3). With an increase in the B₄C-Ti content, the strip-shaped Fe-Al intermetallic compound in the alloyed coating is obviously refined and gradually transforms into a needle shape, and the mass fraction of *in-situ* synthesized TiB_2 and TiC in the coating increases (Fig. 5). Furthermore, the interplanar and interatomic spacing misfit between the Al/TiC and Al/ TiB_2 are less than the threshold value of the E2EM model, demonstrating strong bonding between the reinforcement and the substrate. Additionally, a low misfit of TiC/ TiB_2 indicates that TiC crystals can precipitate and grow on the surface of TiB_2 by way of heterogeneous nucleation. Finally, the TiB_2 -TiC composite structure is *in-situ* formed in the alloyed coating (Figs. 7 and 8). The dispersion strengthening of the fine *in-situ* reinforcing phases and the solid solution strengthening of Fe-Al compounds give rise to high microhardness and good wear resistance.

Conclusions *In-situ* synthesized TiB_2 -TiC particle-reinforced AMCs coatings are fabricated by laser alloying to improve the surface properties of a 6061 Al alloy substrate. The phase composition, microstructure, and wear of the alloyed coatings with various Ti-B₄C mass fractions are investigated. The alloyed coatings mainly consist of strip-shaped or needle-shaped Fe-Al intermetallics and small dispersed *in-situ* reinforcements such as TiB_2 , TiC, and Cr₂B. The misfits between the α -Al/TiC and α -Al/ TiB_2 phases are less than 10%, demonstrating strong bonding between the reinforcements and the substrate. Additionally, a low misfit of TiC/ TiB_2 indicates that TiB_2 serves as an effective heterogeneous nucleus for TiC during the laser alloying process. The average microhardness of the alloyed coating is 1156.11 HV, approximately 15.2 times that of the substrate. Moreover, an 89.6% reduction in the volume loss significantly enhances wear resistance.

Key words laser technique; laser alloying; *in-situ* synthesis; particle-reinforced coatings; edge-to-edge matching model; wear resistance