

TC4 表面 Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相的自润滑激光熔覆层组织与性能

张天刚¹, 张倩², 庄怀风³, 薛鹏^{1*}, 姚波², 徐誉桐³, 李宝轩³

¹中国民航大学工程技术训练中心, 天津 300300;

²中国民航大学航空工程学院, 天津 300300;

³中国民航大学中欧航空工程师学院, 天津 300300

摘要 为了提升 TC4 表面摩擦学性能, 利用通快 4002 同轴送粉光纤激光器, 在 TC4 表面制备了 TC4+Ni60+Ni-MoS₂ 多元复合自润滑耐磨涂层, 并分析研究了涂层组织和摩擦学性能。结果表明, 熔覆层中无裂纹产生, 但存在少量气孔缺陷, 涂层生成相主要包括 TiC、Ti₂Ni、Ti₂SC 以及 α -Ti; 各生成相在涂层中的分布均匀致密, 其中 Ti₂SC 与 Ti₂Ni 形成了 Ti₂SC-Ti₂Ni 镶嵌结构复合相, (001)_{Ti₂Ni} 晶面与 (01 $\bar{1}$ 0)_{Ti₂SC} 晶面间的错配度为 3.18%, 两相形成了共格界面关系; 涂层的显微硬度较基材得到显著提高, Ti₂SC-Ti₂Ni 镶嵌结构复合相有效改善了涂层的减摩、耐磨性能, 涂层磨损机制为磨粒磨损。

关键词 激光技术; 激光熔覆; TC4; Ti₂SC-Ti₂Ni 复合结构相; 二维错配度; 自润滑; 摩擦学性能

中图分类号 TG174.44

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1114001

Microstructure and Properties of Ti_2SC-Ti_2Ni Composite Structural Phase Self-Lubricating Laser Cladding Layer on TC4 Surface

Zhang Tiangang¹, Zhang Qian², Zhuang Huaifeng³, Xue Peng^{1*}, Yao Bo²,
Xu Yutong³, Li Baoxuan³

¹Engineering Techniques Training Center, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

²College of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;

³Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China

Abstract To improve the tribological properties of TC4 surfaces, a TC4 + Ni60 + Ni-MoS₂ multi-component composite self-lubricating wear-resistant coating was prepared on the TC4 surface by the TruDisk4002 coaxial powder feeding fiber laser. The microstructure and the tribological performance of this coating were also analyzed. The results show that there are no cracks but a few pores within the coating. The main precipitation phases of the coating are TiC, Ti₂Ni, Ti₂SC, and α -Ti, and they are uniformly and compactly distributed within the coating. Ti₂SC and Ti₂Ni form the Ti₂SC-Ti₂Ni mosaic structure composite phase, and the misfit between (01 $\bar{1}$ 0)_{Ti₂SC} and (001)_{Ti₂Ni} is 3.18%. Ti₂SC and Ti₂Ni form the coherent interface relationship. The coating micro-hardness is obviously higher than that of the substrate. The Ti₂SC-Ti₂Ni mosaic composite phase can effectively improve the anti-friction and wear resistance of coatings, and the wear mechanism of coatings is abrasive wear.

Key words laser technique; laser cladding; TC4; Ti₂SC-Ti₂Ni composite structure phase; two-dimensional misfit; self-lubrication; tribological properties

OCIS codes 140.3510; 140.3390; 350.3850

收稿日期: 2020-01-20; 修回日期: 2020-02-18; 录用日期: 2020-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51371125)、中央高校基本科研业务费项目中国民航大学专项(3122019069)、天津市研究生科研创新项目(2019YJSS077)

* E-mail: 797341@qq.com

1 引 言

钛合金密度低、比强度高、焊接性能良好,在航空航天、国防军事、石油化工等重要领域得到了广泛应用^[1-3]。其中以 TC4 为代表的 $\alpha+\beta$ 型双相钛合金,已成为制造飞机机身和航空发动机的重要原材料之一^[4-5]。例如波音系列客机的顶板、鳍板及机身末端排风管,CFM56 系列飞机发动机风扇叶片、压气机盘、低压压气机叶片等均为 TC4 制造而成。但 TC4 合金自身硬度低、耐磨性差,难以满足严苛磨损工况下的服役安全性要求,这在一定程度上限制了 TC4 合金的应用范围^[6-7]。

激光熔覆是一种高效清洁的表面改性技术,利用激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备的多功能耐磨涂层,有效改善了 TC4 合金表面的摩擦学性能,拓宽了 TC4 合金的适用范围^[8-9]。Ni60 作为一种典型的自溶性合金熔覆材料,可显著提升涂层硬度和耐磨性,增加涂层润湿性,常被用作激光熔覆过程中的基体合成材料^[10]。Wu 等^[11]采用同轴送粉激光熔覆技术,在 TC4 合金表面制备了 88% Ni60+2% C+10% TiN(百分数为质量分数)复合涂层,结果表明,复合涂层的显微硬度约为 943 HV_{0.3},较基材提高了 1.8 倍,涂层磨损率仅为 $10.73 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$,耐磨性提高至基材的 12.2 倍,涂层耐磨性得到显著提高。

研究表明,利用激光熔覆技术在 TC4 合金零部件表面原位制备自润滑耐磨涂层,不仅满足了 TC4 合金表面的耐磨性要求,同时在对磨件与涂层之间生成了转移润滑保护膜,减小了涂层摩擦系数,增加了 TC4 合金面对复杂工况的安全服役能力^[12-14]。李利叶^[15]选取 Ni60+WS₂ 材料体系,采用激光熔覆技术在 TC4 表面制备了以 TiB₂、Cr₂B 为增强相, Ti₂SC、TiS 和 Cr_xS_y 为润滑相的镍基自润滑耐磨复合涂层,结果显示,涂层硬度较基材得到显著提高,摩擦系数减小,涂层表现出了良好的减摩耐磨性能。Liu 等^[16]利用激光熔覆技术,在 TC4 合金表面制备了 γ -NiCrAlTi/TiC+TiWC₂/CrS+Ti₂SC 自润滑

耐磨复合涂层,研究发现,涂层中原位生成了增强相 TiWC₂、TiC 及润滑相 Ti₂SC、CrS,涂层的硬度及耐磨性得到显著提高,摩擦系数得到有效减小,涂层表现出了良好的减摩性能。从上述分析可知,TC4 合金表面自润滑耐磨涂层的主要研究侧重点为涂层摩擦学性能的评价与分析。然而,关于涂层中润滑-增强复合相的反应析出机制和界面错配关系,以及 TC4+Ni60+Ni-MoS₂ 自润滑耐磨激光熔覆层的研究鲜有报道。

因此,本文基于文献调研和探索性实验,综合考虑涂层与基材的结合性、润湿性,从涂层功能定位出发,设计了 TC4+Ni60+Ni-MoS₂ 熔覆材料体系,通过同轴送粉激光熔覆技术在 TC4 合金表面制备了多元自润滑耐磨功能涂层,分析研究了涂层微观组织与相组成,利用 Bramfitt 二维点阵错配度理论,研究了涂层中润滑相 Ti₂SC 和增强相 Ti₂Ni 的依附生长关系,评价分析了涂层摩擦学性能。研究结论为 TC4 合金表面自润滑耐磨激光熔覆层的组织分析及性能提升提供了参考。

2 实验条件

本实验基材为 TC4 合金,将其切制为 60 mm×40 mm×10 mm 的待加工试块。实验熔覆材料均采用球形或类球形粉末,以确保激光加工与同轴送粉的同步性,粉末粒度范围为 30~120 μm ,TC4、Ni60 及 Ni-MoS₂ (Ni 与 MoS₂ 的质量分数比为 3:1,包覆率为 100%) 粉末的扫描电镜 (SEM) 形貌如图 1 所示,TC4 和 Ni60 粉末的主要化学成分如表 1 所示。优化后的熔覆材料体系设计方案为 35% TC4+20% Ni60+45% Ni-MoS₂ (百分数为质量分数,全文同),其中 TC4 粉末的添加有助于增加涂层与基材的相容性,同时提高涂层中基体相对增强相的润湿性,增加涂层的抗开裂能力^[17];自溶性合金粉末 Ni60 的加入可有效提高涂层的显微硬度和耐磨性^[18];MoS₂ 属于典型的加热易分解型润滑剂,其提供的 S 元素与 Ti 反应可原位合成多种润滑相,可显著降低涂层的摩擦系数,提升涂层的减摩性能^[19]。

表 1 TC4 和 Ni60 粉末化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of TC4 and Ni60 powders (mass fraction, %)

Material	H	B	C	N	O	Al	Cr	V	Fe	Ni	Si	Ti
TC4	≤0.015	—	≤0.08	≤0.05	≤0.02	5.50-6.75	—	3.5-4.5	≤0.3	—	—	Bal.
Ni60	—	2.5-4.5	1.0-2.0	—	—	—	14-18	—	≤17.0	Bal.	3.5-4.5	—

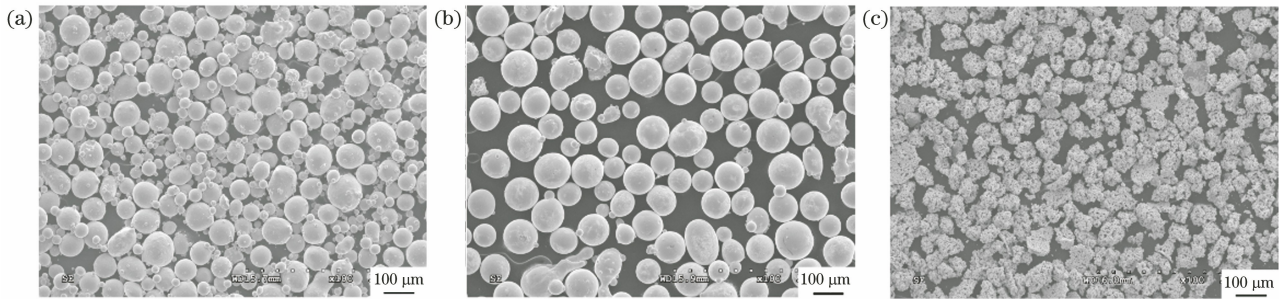


图 1 熔覆材料粉末 SEM 形貌。(a) TC4; (b) Ni60; (c) Ni-MoS₂

Fig. 1 SEM morphologies of powders. (a) TC4; (b) Ni60; (c) Ni-MoS₂

在激光熔覆实验前,对待加工 TC4 合金试块的表面进行喷砂处理,以去除试块表面氧化层及污垢,将喷砂处理后的待加工试块置于无水乙醇中并超声清洗 15 min,然后置于真空干燥箱中待用;将

按比例混合好的熔覆粉末机械混合 12 h,真空烘干 8 h,置于真空干燥箱中待用。激光熔覆选用通快 TruDisk4002 同轴送粉光纤激光器,激光加工工艺参数如表 2 所示。

表 2 激光熔覆的工艺参数

Table 2 Process parameters of laser cladding

Process parameter	Value	Process parameter	Value
Power /W	1100	Flow rate of feeding gas /($L \cdot \text{min}^{-1}$)	7.0
Scanning speed /($\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$)	400	Flow rate of shielding gas /($L \cdot \text{min}^{-1}$)	11.0
Spot diameter /mm	3.0	Focal length /mm	16.0
Flow rate of powder /($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.4	Lap ratio /%	50

使用 TDF-3200 型 X 射线衍射仪(XRD)分析熔覆层相组成,利用 Hitachi S-3000N 型扫描电镜分析涂层微观组织,利用扫描电镜自带的能谱仪(EDS)分析物相成分,利用 JXA-8530F 型场发射电子探针分析涂层微区元素分布,利用 KB30SR-FA 型电子显微硬度计测试涂层显微硬度(加载重量为 500 g),利用 RTEC FMT-5000 摩擦磨损试验机测试涂层摩擦学性能(加载载荷为 100 N,测试时间为 90 s,WC 对磨球的直径为 6 mm,每组样品进行 4 次摩擦磨损实验),利用 RTEC UP-Lambda 白光非接触式轮廓仪表征磨损体积及磨损轮廓。

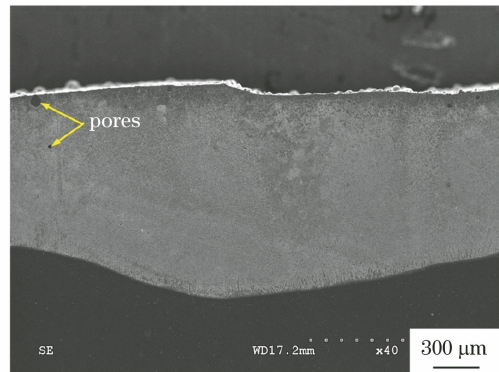


图 2 熔覆层横截面宏观形貌的 SEM 图

Fig. 2 Cross-sectional SEM morphology of cladding layer

3 分析与讨论

3.1 涂层截面形貌分析

图 2 为熔覆层横截面的宏观形貌,可以看出,涂层中无裂纹缺陷,但存在少量气孔。涂层中产生少量气孔的可能原因如下:1)激光熔覆过程反应生成的少量气体由于熔池凝固速度过快而未能完全逸出;2)在激光作用下,部分熔覆粉末气化后残存的气体未逸出;3)在激光熔覆过程中,熔池存在强烈的对流搅拌作用,导致部分送粉气和保护气被卷入并留存在熔池中^[20]。

3.2 涂层物相组成

激光熔覆层的 XRD 分析结果如图 3 所示,从图中可以看出,涂层中的主要物相包括 TiC, Ti₂Ni, Ti₂SC 以及基体相 α-Ti。在上述物相中, TiC 和 Ti₂Ni 是激光熔覆层中典型的增强相,可显著提高涂层硬度,改善涂层耐磨性^[21]。Ti₂SC 属于三元层状陶瓷相,具有较高的弹性模量和剪切模量,同时具备陶瓷的高屈服强度、高熔点和高热稳定性,其润滑性优于石墨和 MoS₂,是一种典型的固体润滑剂^[22]。基于 XRD 分析结果可以看出,涂层中出现 Ti₂SC 润滑相,熔覆层中没有检测到 MoS₂ 衍射峰,说明在

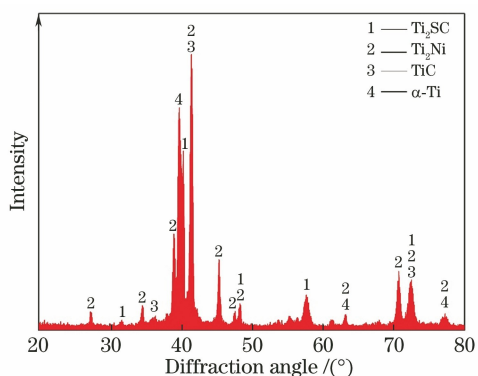


图 3 涂层 XRD 衍射图谱

Fig. 3 XRD diffraction patterns of coating

激光熔覆过程中绝大多数 MoS₂ 发生了熔融分解。

3.3 涂层微观组织分析

图 4 为涂层中部区域不同放大倍数的显微组织形貌图。从图 4(c)、(d) 可以看出, 涂层析出相的分

布均匀致密, 主要包括长条状相 A1, 不规则块状相 A2, 基体相 A3, 小花瓣状相 A4 和颗粒状相 A5。对上述物相分别进行 EDS 检测分析, 结果如表 3 所示。从表 3 可知, 长条状相 A1 主要由 Ti、S、C 三种元素组成, 其原子数分数比约为 2:1:1; 不规则块状相 A2 主要由 Ti 和 Ni 两种元素组成, 其原子数分数比约为 2:1; 连续基体相 A3 主要由 Ti 元素组成, 其质量分数超过 75%; 小花瓣状相 A4 和颗粒状相 A5 主要由 Ti 和 C 两种元素组成, 其原子数分数比接近 1:1。结合 XRD 检测结果可知, 涂层中的长条状相 A1 为润滑相 Ti₂SC, 不规则块状相 A2 为增强相 Ti₂Ni, A3 为基体相 α-Ti, 小花瓣状相 A4 和颗粒状相 A5 为陶瓷增强相 TiC。其中, 润滑相 Ti₂SC 和增强相 Ti₂Ni 形成了依附生长结构相, 如图 4(c)、(d) 方框所示, 但其生长界面关系有待进一步研究。

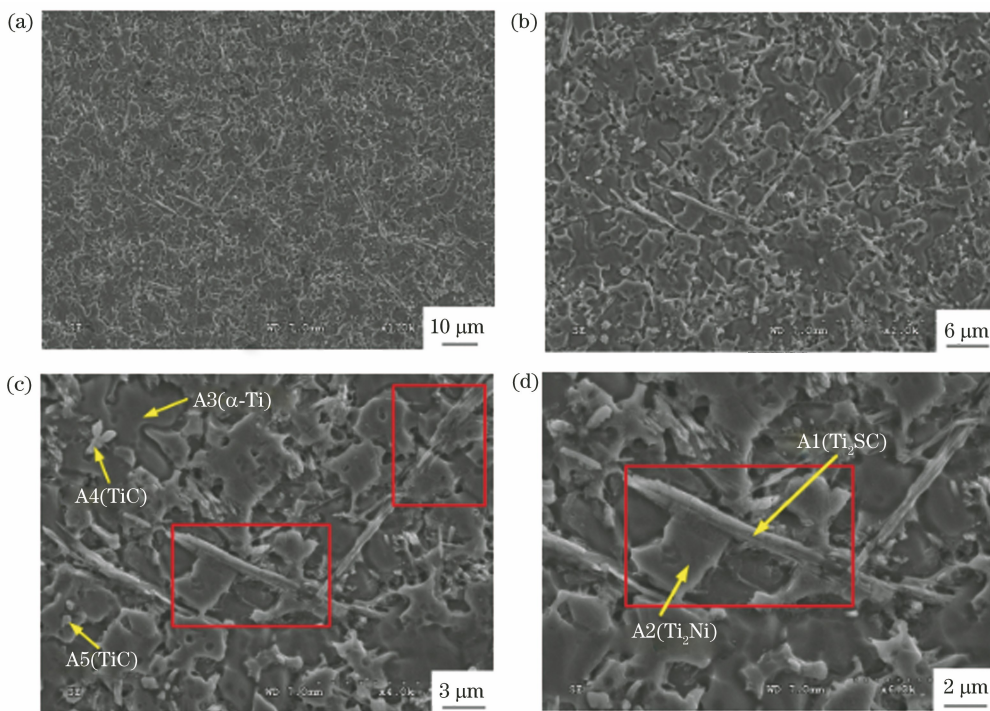
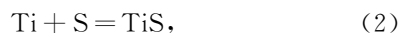


图 4 不同放大倍数下激光熔覆层微观组织。(a) 1000×; (b) 2000×; (c) 4000×; (d) 6000×

Fig. 4 Microstructural morphology of cladding layer with different magnification factors.

(a) 1000×; (b) 2000×; (c) 4000×; (d) 6000×

基于 XRD 及 EDS 分析结果可知, 本实验材料体系在激光作用下, 主要发生的合成反应^[14]为



在上述反应过程中, 高熔点陶瓷增强相 TiC 优先从熔池 L 中反应析出, 根据 Ti-C 二元合金相

图^[23]可知, TiC 通过匀晶转变 L→L1+TiC 析出, 其中 L1 为残余液相。由于 TiC 的液相线斜率较大, 容易形成成分过冷, 因此初晶 TiC 易以枝晶的方式长大, 从而形成 L1+枝晶 TiC 的熔池环境, 而此时枝晶 TiC 在残余液相 L1 中拥有足够的生长空间, 因此最后反应析出的 TiC 枝晶较为粗大和发达。但从本文结果来看, 涂层中 TiC 多以小花瓣状和颗粒状相的形态存在, 这说明陶瓷增强相 TiC 在

表 3 激光熔覆层中各物相的 EDS 分析结果
Table 3 EDS detection results of laser cladding layer

Phase	Proportion	Cr	B	C	Al	S	Ti	V	Ni	Mo	Si
A1(Ti ₂ SC)	Mass fraction	—	—	8.54	—	17.92	66.73	—	6.00	—	0.81
	Atomic fraction	—	—	25.46	—	20.00	49.85	—	3.66	—	1.03
A2(Ti ₂ Ni)	Mass fraction	—	—	—	2.58	2.17	57.46	—	37.79	—	—
	Atomic fraction	—	—	—	4.77	3.37	59.78	—	32.08	—	—
A3(α-Ti)	Mass fraction	2.21	—	—	4.23	4.26	75.89	5.36	6.65	1.40	—
	Atomic fraction	2.19	—	—	8.72	6.08	71.59	4.81	5.93	0.68	—
A4(TiC)	Mass fraction	—	2.17	15.07	—	—	67.98	—	14.78	—	—
	Atomic fraction	—	6.33	39.88	—	—	45.69	—	8.10	—	—
A5(TiC)	Mass fraction	—	1.94	16.06	—	—	64.43	—	4.09	13.48	—
	Atomic fraction	—	5.73	42.65	—	—	46.71	—	1.86	3.05	—

涂层组织中得到了显著细化,这有助于降低涂层的开裂敏感性,对涂层起到细晶强化作用,但同时也说明陶瓷增强相 TiC 在涂层组织中的生长受到了抑制。TiC 被细化且其生长受到抑制的主要原因如下。当高熔点 TiC 在熔池中反应析出后,随着熔池温度的降低,当 TiC 表面 Ti、S 原子饱和度达到 Ti₂SC 的反应析出条件时,润滑相 Ti₂SC 便从熔池中反应析出,反应过程如(3)式所示。由此可知,在润滑相 Ti₂SC 的反应合成过程中,陶瓷增强相 TiC 作为反应物被消耗,因此 TiC 的生长受到了抑制,在涂层中以小花瓣状和颗粒状相的形态存在。

在 Ti₂SC 的反应析出过程中,润滑相 Ti₂SC 是陶瓷增强相 TiC 与液态环境下的 Ti、S 原子反应合成的,即 TiC(固)+Ti(液)+S(液)=Ti₂SC,并不是 TiS 析出后发生 TiC(固)+TiS(固)=Ti₂SC,主要原因是:一方面固-固反应合成 Ti₂SC 时需要克服较高的能垒^[24];另一方面液态的 Ti、S 原子更容易在固态 TiC 表面扩散和富集,为 Ti₂SC 的反应合成提供更为有利的生成条件。此外,在富 Ti 的熔池环境中,固态 TiS 反应析出后,会与周围熔池中富集的 Ti 元素反应生成 Ti₂S 等干扰相,但涂层的 XRD 分析结果中并未发现 TiS 和 Ti₂S 的衍射峰,说明 TiS 和 Ti₂S 等物相在涂层中并未得到有效合成。梁宝岩等^[25]在制备 Ti₂SC 的过程中也发现,在 Ti-S-C 体系下, Ti₂SC 是由固态 TiC 和液相 Ti-S 元素反应合成的。

为进一步明确涂层中的物相组成及元素分布情况,采用电子探针(EPMA)对激光熔覆层微区进行分析检测,结果和其背散射电子图如图 5 所示,其中 CP level 表示信号强度。

从图 5(a)、(b)、(d)、(j)可以看出,Ti、S、C 元素的分布规律一致,主要存在于涂层条状相中,结合 XRD 分析结果,可判定该条状相为 Ti₂SC。从图 5(c)可知,少量 Si 元素富集在 Ti₂SC 中,这与 Ti₂SC 的 EDS 检测结果一致。从图 5(a)、(e)、(j)以及 XRD 检测结果可知,涂层中不规则块状相主要为 Ti₂Ni,这与涂层 EDS 检测结果一致,且条状润滑相 Ti₂SC 镶嵌在 Ti₂Ni 中形成了 Ti₂SC-Ti₂Ni 复合结构相。从图 5(a)、(d)、(j)可以看出,TiC 特征相不明显,涂层中仅存在少量颗粒状 TiC,说明 TiC 的生长受到了抑制。从图 5(f)、(g)、(h)、(i)可以看出,Al、Mo、Fe、Cr 主要固溶于基体中,属于基体固溶元素,对涂层起到固溶强化的作用。

3.4 润滑相 Ti₂SC 与增强相 Ti₂Ni 的界面错配关系

润滑相 Ti₂SC 与增强相 Ti₂Ni 之间能否形成共格或半共格界面关系,主要与 Bramfitt^[26]提出的二维点阵错配度有关。Bramfitt 二维点阵错配度 δ 的定义式为

$$\delta_{(hkl)_s}^{(hkl)_n} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \left[\frac{|d_{[uvw]_s}^i \cos \alpha - d_{[uvw]_n}^i|}{d_{[uvw]_n}^i} \right] \times 100\%, \quad (5)$$

式中:s 为形核基底;n 为形核相;h、k、l 为晶面指数;u、v、w 为晶相指数;i 为变量编号;(hkl)_s 为基底的一个低指数面;[uvw]_s 为 (hkl)_s 上的一个低指数方向;(hkl)_n 为结晶相的一个低指数面;[uvw]_n 为 (hkl)_n 上的一个低指数方向;d_{[uvw]_s} 为沿 [uvw]_s 的原子间距;d_{[uvw]_n} 为沿 [uvw]_n 的原子间距;α 为 [uvw]_s 与 [uvw]_n 之间的夹角。由于 Ti₂SC 的熔点高于 Ti₂Ni^[24,27],Ti₂SC 先于 Ti₂Ni 在熔池中反应析

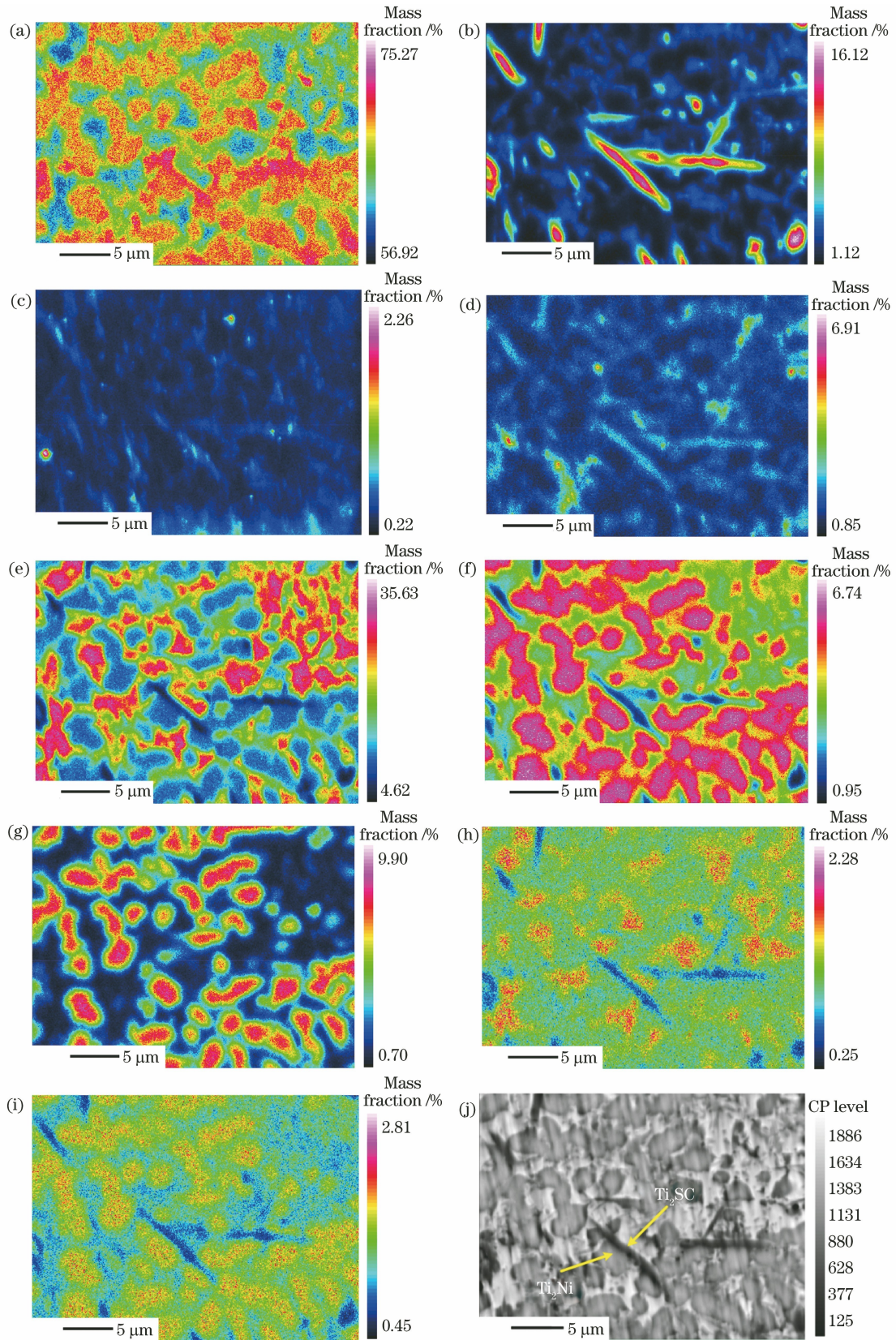


图 5 涂层 EPMA 分析图谱。(a) Ti 元素;(b) S 元素;(c) Si 元素;(d) C 元素;(e) Ni 元素;(f) Al 元素;
(g) Mo 元素;(h) Fe 元素;(i) Cr 元素;(j) 背散射电子图

Fig. 5 EPMA analysis results of coating. (a) Ti element; (b) S element; (c) Si element; (d) C element; (e) Ni element;
(f) Al element; (g) Mo element; (h) Fe element; (i) Cr element; (j) back-scattering electron diagram

出,因此,在采用 Bramfitt 二维点阵错配度对 Ti_2SC-Ti_2Ni 镶嵌结构复合相进行计算时, Ti_2SC 是形核基底相, Ti_2Ni 是形核相。

Bramfitt 二维错配度理论指出,两相在异质形核时, $\delta < 6\%$ 的异质形核最为有效, δ 为 $6\% \sim 12\%$ 的异质形核中等有效, $\delta > 12\%$ 的异质形核无

效;此外,错配度 δ 越低,两相错配界面上同时匹配的原子越多,所需错配能越低,两物相之间的结合界面更为牢固^[26]。

图 6 为利用 Materials Studio 软件建立的 Ti_2SC 、 Ti_2Ni 的晶胞模型, Ti_2SC 和 Ti_2Ni 的晶格参数 a, b, c ^[28-29] 如表 4 所示。

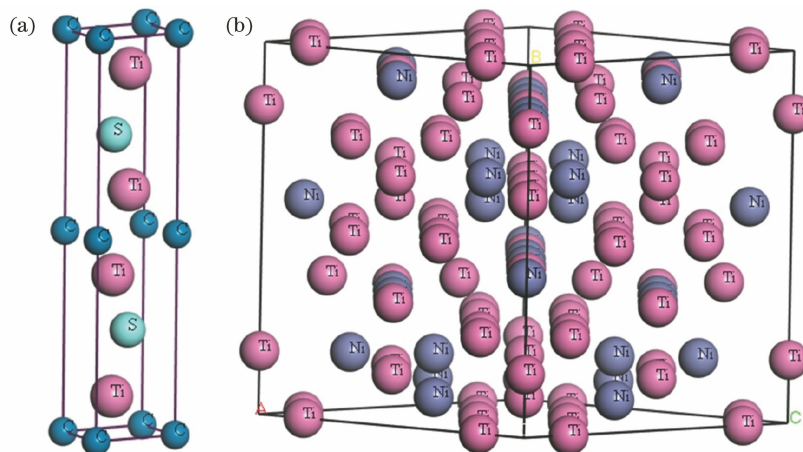


图 6 Ti_2SC 、 Ti_2Ni 晶体结构。(a) Ti_2SC ; (b) Ti_2Ni

Fig. 6 Crystal structures of Ti_2SC and Ti_2Ni . (a) Ti_2SC ; (b) Ti_2Ni

表 4 Ti_2SC 、 Ti_2Ni 的晶格常数^[28-29]

Table 4 Lattice parameters of Ti_2SC and Ti_2Ni ^[28-29]

Crystal	Crystal structure	Lattice parameter / (10^{-10} m)		
		a	b	c
Ti_2SC	Hexagonal	3.2100	3.2100	11.2000
Ti_2Ni	Cubic	11.3193	11.3193	11.3193

为了获得增强相 Ti_2Ni 和润滑相 Ti_2SC 之间的最佳界面匹配关系,两者间二维错配度的计算应选择低指数晶面,增强相 Ti_2Ni 和润滑相 Ti_2SC 的低指数晶面原子匹配关系示意图如图 7 所示,增强相 Ti_2Ni 和润滑相 Ti_2SC 的二维点阵错配度计算结果如表 5 所示,其中 crystal orientation 1, crystal orientation 2, crystal orientation 3 分别表示低指数晶面上三个不同方向的晶向, $d_{[uvw]_{Ti_2SC}}$ 为 $[uvw]_{Ti_2SC}$ 晶向上的原子间距, $d_{[uvw]_{Ti_2Ni}}$ 为 $[uvw]_{Ti_2Ni}$ 晶向上的原子间距。由表 5 可以看出,增强相 Ti_2Ni 低指数晶面(001)和润滑相 Ti_2SC 低指数晶面(0110)之间的二维点阵错配度 δ 仅为 3.18%,说明润滑相 Ti_2SC 与增强相 Ti_2Ni 之间的异质形核最为有效,两相形成了共格界面,在涂层中生成了润滑相 Ti_2SC 镶嵌于增强相 Ti_2Ni 中生长的复合结构相(Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相)。

综上所述,共格界面 Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相在所设计的熔覆材料体系涂层中得到有效合成,说

明在熔池循环搅拌过程中,润滑相 Ti_2SC 与增强相 Ti_2Ni 具有互相拖拽和牵制作用,可防止润滑相 Ti_2SC 与增强相 Ti_2Ni 发生离散偏析行为,增加了润滑相 Ti_2SC 与增强相 Ti_2Ni 在涂层中的分布均匀

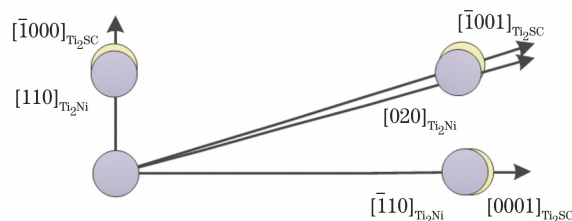


图 7 $(01\bar{1}0)_{Ti_2SC}$ 与 $(001)_{Ti_2Ni}$ 晶体学关系

Fig. 7 Crystal relationship between $(01\bar{1}0)_{Ti_2SC}$ and $(001)_{Ti_2Ni}$

表 5 $(01\bar{1}0)_{Ti_2SC}$ 与 $(001)_{Ti_2Ni}$ 平行时的二维点阵错配度计算结果

Table 5 Calculation results of two-dimensional lattice misfit when $(01\bar{1}0)_{Ti_2SC}$ is parallel to $(001)_{Ti_2Ni}$

Matching item	Crystal orientation 1	Crystal orientation 2	Crystal orientation 3
$[uvw]_{Ti_2SC}$	$[\bar{1}000]$	$[\bar{1}001]$	$[0001]$
$[uvw]_{Ti_2Ni}$	$[110]$	$[020]$	$[\bar{1}10]$
$\alpha / (^\circ)$	0	0.653	0
$d_{[uvw]_{Ti_2SC}} / (10^{-10} \text{ m})$	3.210	11.651	11.200
$d_{[uvw]_{Ti_2Ni}} / (10^{-10} \text{ m})$	3.025	11.437	11.029
$\delta / \%$	3.18		

性,降低了涂层显微硬度及摩擦磨损性能的波动,提高了涂层摩擦磨损性能^[30]。

3.5 涂层显微硬度

图 8 为激光熔覆层显微硬度分布曲线。从图中可看出,熔覆层的显微硬度波动幅度较小,主要处于 655 ~ 690 HV_{0.5} 之间,较 TC4 基材 (380 ~ 390 HV_{0.5}) 提高了约 3/4;在涂层热影响区 (HAZ) 附近,显微硬度急剧衰减,直至基材附近逐步平稳。熔覆层显微硬度得到显著提高且分布较为均匀,一方面归因于熔覆层中 TiC、Ti₂Ni 等增强相的高硬度及高强度,另一方面主要是因为 Ti₂SC-Ti₂Ni 镶嵌结构复合相在涂层中弥散分布,提高了涂层组织分布均匀性,使涂层显微硬度分布的波动显著降低。

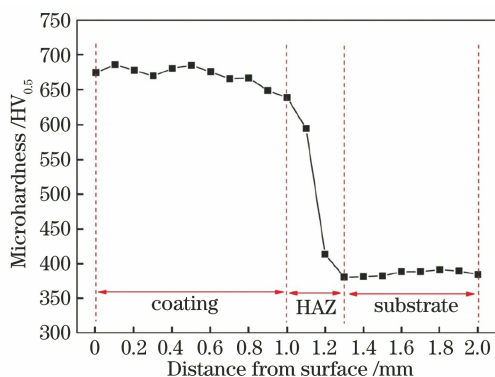


图 8 涂层显微硬度

Fig. 8 Micro-hardness of coating

3.6 涂层摩擦学性能

表 6 为 TC4 基材与涂层的摩擦学性能参数。可以看出,TC4 基材的最大磨损深度和磨损体积分别为 100.8 μm 和 $15.38 \times 10^{-2} \text{mm}^3$,涂层的最大磨损深度和磨损体积分别为 69.3 μm 和 $8.38 \times 10^{-2} \text{mm}^3$,涂层较基材分别下降了 31.3% 和 45.5%,涂层的耐磨性能较 TC4 基材得到显著提高。

在相同的磨损实验条件下,涂层与 TC4 基材的平均摩擦系数分别为 0.458 和 0.649,涂层的摩擦系数较基材下降了约 29.4%。涂层摩擦系数的显著降低,说明与基材相比,涂层具有更好的减摩性能。这主要是由于在磨损过程中,涂层中原位合成的 Ti₂SC-Ti₂Ni 复合结构相中的 Ti₂Ni 作为“骨架”,可以有效地降低涂层与摩擦副之间的黏着倾向,起到强化支撑作用;同时大量均匀弥散分布的固体润滑相 Ti₂SC 在与对磨球的挤压摩擦过程中,将形成转移润滑膜,其附着于涂层表面,起到良好的减摩润滑效果,进而抑制磨球对涂层的进一步磨损,涂层的摩

擦系数减小。

表 6 TC4 基材与涂层的摩擦学性能参数

Table 6 Tribological parameters of substrate and coating

Material	Wear depth /	Wear volume /	Average friction
	μm	(10^{-2}mm^3)	coefficient
TC4 substrate	100.8	15.38	0.649
Coating	69.3	8.38	0.458

为了直观地观察磨损形貌,用白光非接触轮廓仪测量 TC4 基材和涂层的磨损表面及磨损深度轮廓,结果如图 9 所示。可以看出,涂层磨损宽度小于 TC4 基材磨损宽度,这主要是因为涂层的硬度较高,在相同的法向载荷下,硬质 WC 对磨球难以压入涂层,因此涂层的磨损面积明显小于基材;同时,涂层磨损深度曲线较基材更为平滑,这说明在对磨过程中,在增强相 Ti₂Ni 的支撑作用下,润滑相 Ti₂SC 碾压形成的转移润滑膜有效提升了涂层磨损表面的平整度。

图 10 为 TC4 基材与涂层摩擦磨损实验后的磨损表面 SEM 形貌图。从图 10(a)中可以看出,TC4 基材磨损表面较为粗糙,存在明显的块状剥落、犁沟和严重的塑性变形,大量磨屑集中在磨损表面。这主要是因为 TC4 基材硬度低,摩擦系数高,表面存在严重的切削阻力,磨损表面易在对磨球的摩擦磨损作用下发生黏着、剥落和塑性变形现象,其磨损机制为黏着磨损。图 10(b)中涂层的磨损表面较为平整,存在少量颗粒状磨屑和细而长的划痕,但没有块状剥落和塑性变形。这主要是因为 Ti₂SC-Ti₂Ni 复合结构相在对磨过程中,具有拖拽和捆绑作用,金属间化合物 Ti₂Ni 作为硬质骨架有效防止了涂层的塑性变形和块状剥落;同时,随着摩擦磨损的进行, Ti₂Ni 和依附于 Ti₂Ni 生长的润滑相 Ti₂SC 被 WC 对磨球碾压和磨削,在此作用下, Ti₂Ni 和 Ti₂SC 同时破碎,形成大量 Ti₂SC、Ti₂Ni 混合磨屑, Ti₂Ni 磨屑作为典型硬质颗粒会对涂层造成犁沟损伤,而具有典型层状结构的 Ti₂SC 磨屑会延展填充在整个涂层表面,显著降低涂层摩擦系数,阻止 Ti₂Ni 增强相的进一步脆裂脱落和涂层基体的加剧磨损,因而涂层磨损形貌平整度较高,只出现了少许颗粒状磨屑和浅细犁沟划痕,磨损机制主要为磨粒磨损。

4 结 论

在 TC4 合金表面自润滑耐磨激光熔覆层中,由于增强相和润滑相存在密度差,常出现组织偏析行

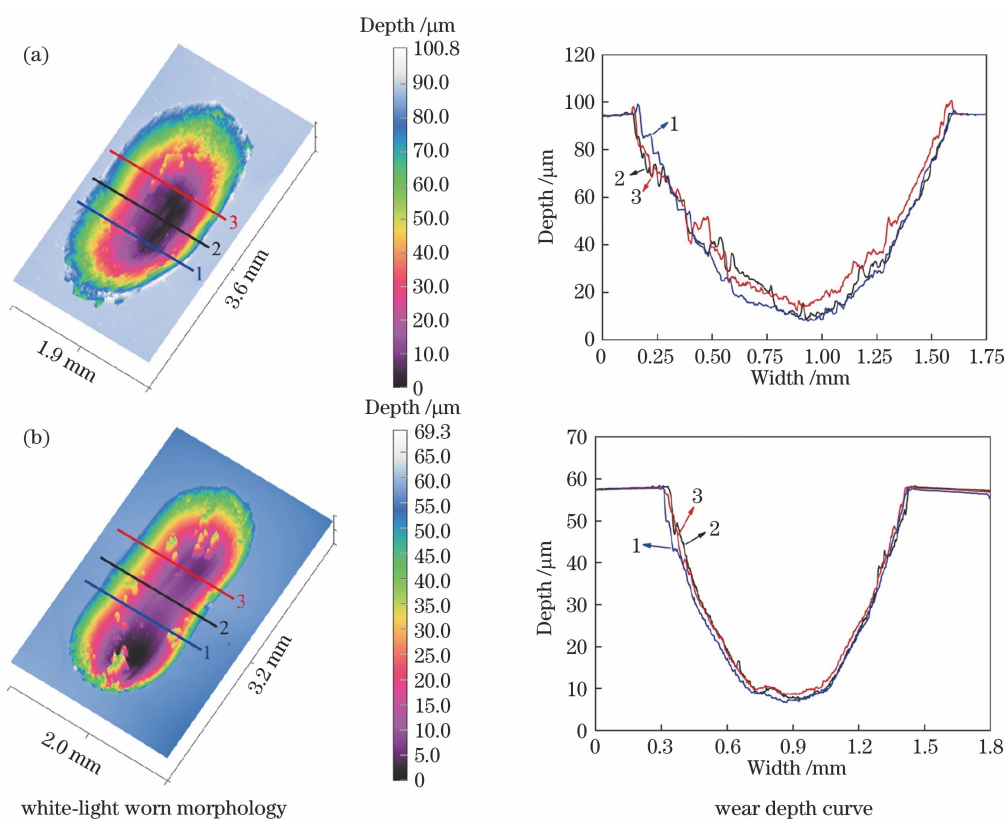


图 9 磨损形貌。(a) TC4 基材;(b)涂层

Fig. 9 White-light worn morphologies and wear depth curves. (a) TC4 substrate; (b) coating

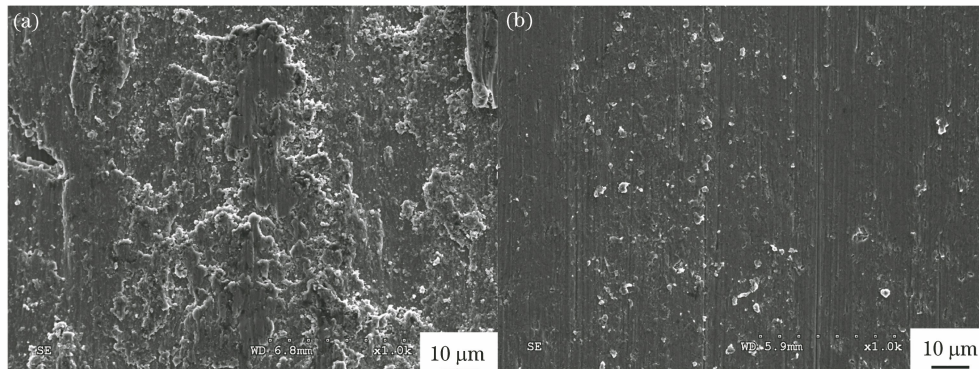


图 10 SEM 磨损表面形貌。(a) TC4 基材;(b)涂层

Fig. 10 SEM worn surface morphologies. (a) TC4 substrate; (b) coating

为,因此熔覆层成形质量无法得到有效保证,严重制约了该类涂层的发展及应用。利用同轴送粉激光熔覆技术,在 TC4 表面设计制备了润滑-增强复合结构相(Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相)自润滑耐磨涂层。利用 Bramfitt 二维点阵错配度理论计算了 Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相的界面错配关系,结果表明, $(001)_{Ti_2Ni}$ 晶面与 $(01\bar{1}0)_{Ti_2SC}$ 晶面间的 $\delta = 3.18\%$, Ti_2SC 、 Ti_2Ni 两相间形成了共格界面。因此, Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相可有效抑制涂层偏析,显著增加涂层组织分布均匀性。此外,涂层中具有拖

拽效应的 Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相有效减小了涂层显微硬度值的波动; Ti_2SC-Ti_2Ni 复合结构相形成的复合转移润滑膜显著增加了涂层的减摩耐磨性能,涂层磨损机制为磨粒磨损。润滑-增强复合结构相在 TC4 合金表面自润滑耐磨熔覆层中的有效合成确保了熔覆层的成形质量,为 TC4 合金表面改性提供有意义的参考。

参 考 文 献

[1] Zhao W, Zha G C, Kong F X, et al. Strengthening effect of incremental shear deformation on Ti alloy

- clad plate with a Ni-based alloy laser-clad layer[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2017, 26(5): 2411-2416.
- [2] Zhang T G, Sun R L. Microstructure and properties of nano-Ti₃Al laser cladding layer prepared on Ti811 alloy surface[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(1): 0102002.
张天刚, 孙荣禄. Ti811 表面原位生成纳米 Ti₃Al 激光熔覆层的组织和性能[J]. 中国激光, 2018, 45(1): 0102002.
- [3] Wu W L, Sun J F, Dong S M, et al. Influence of processing parameters on microstructure and wear resistance of Ti + TiC laser clad layer on titanium alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(s3): 2096-2099.
- [4] Paydas H, Mertens A, Carrus R, et al. Laser cladding as repair technology for Ti-6Al-4V alloy: Influence of building strategy on microstructure and hardness[J]. Materials & Design, 2015, 85: 497-510.
- [5] Zhang T G, Zhuang H F, Yao B, et al. Effect of Y₂O₃ on microstructure and properties of Ti-based laser cladding layer [EB/OL]. (2019-09-20) [2020-01-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190920.001>.
张天刚, 庄怀风, 姚波, 等. Y₂O₃对钛基激光熔覆层组织及性能的影响[EB/OL]. (2019-09-20) [2020-01-17]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190920.001>.
- [6] Huang S, Zhao J X, Sheng J, et al. Effect of laser peening with different power densities on vibration fatigue resistance of hydrogenated TC4 titanium alloy [J]. International Journal of Fatigue, 2020, 131: 105335.
- [7] He B, Xing M, Yang G, et al. Effect of composition gradient on microstructure and properties of laser deposition TC4/TC11 interface [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2019, 55(10): 1251-1259.
何波, 邢盟, 杨光, 等. 成分梯度对激光沉积制造 TC4/TC11 连接界面组织和性能的影响[J]. 金属学报, 2019, 55(10): 1251-1259.
- [8] Zhang T G, Zhuang H F, Xue P, et al. Microstructure refinement mechanism and properties of Ti-based rare earth laser cladding layers[EB/OL]. (2019-12-30) [2020-01-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20191228.1020.004.html>.
张天刚, 庄怀风, 薛鹏, 等. 钛基稀土激光熔覆层组织细化机制及性能[EB/OL]. (2019-12-30) [2020-01-17]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1929.V.20191228.1020.004.html>.
- [9] Zhang K M, Zou J X, Li J, et al. Surface modification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC + Ti powders [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(11): 2192-2197.
- [10] Li J N. Technology and application of laser cladding [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2016.
李嘉宁. 激光熔覆技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [11] Wu F, Chen T, Wang H J, et al. Effect of Mo on microstructures and wear properties of in situ synthesized Ti (C, N)/Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. Materials, 2017, 10(9): 1047.
- [12] Quazi M M, Fazal M A, Haseeb A S M A, et al. A review to the laser cladding of self-lubricating composite coatings[J]. Lasers in Manufacturing and Materials Processing, 2016, 3(2): 67-99.
- [13] Wang Z W, Zhuang S G, Liu H Q, et al. Research progress and development trend of self-lubricating composite coatings by laser cladding [J]. Surface Technology, 2018, 47(5): 104-112.
王志文, 庄宿国, 刘海青, 等. 激光熔覆自润滑复合涂层研究进展及发展趋势[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 104-112.
- [14] Zhai Y J, Liu X B, Qiao S J, et al. Characteristics of laser clad α -Ti/TiC + (Ti, W) C_{1-x}/Ti₂SC + TiS composite coatings on TA2 titanium alloy[J]. Optics & Laser Technology, 2017, 89: 97-107.
- [15] Li L Y. Study on wear-resistant and anti-friction composite coatings of Ni-based by semiconductor laser cladding [D]. Tianjin: Tianjin Polytechnic University, 2016.
李利叶. 半导体激光熔覆 Ni 基耐磨减磨复合涂层的研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2016.
- [16] Liu X B, Meng X J, Liu H Q, et al. Development and characterization of laser clad high temperature self-lubricating wear resistant composite coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials & Design, 2014, 55: 404-409.
- [17] Ochonogor O F, Meacock C, Abdulwahab M, et al. Effects of Ti and TiC ceramic powder on laser-clad Ti-6Al-4V *in situ* intermetallic composite [J]. Applied Surface Science, 2012, 263: 591-596.
- [18] Zhang T G, Zhuang H F, Xiao H Q, et al. Effect of rare earth on microstructure and friction and wear properties of Ti-based laser cladding layer [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0903001.
张天刚, 庄怀风, 肖海强, 等. 稀土对 Ti 基激光熔覆层组织与摩擦磨损性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0903001.
- [19] Li A N, Wei C L, Liu J J, et al. Microstructure, friction and wear properties of laser cladding Fe-based Cr₃C₂/MoS₂ coatings [J]. China Surface

- Engineering, 2015, 28(5): 77-85.
- 李爱农, 魏成靓, 刘娇姣, 等. 激光熔覆铁基 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{MoS}_2$ 覆层的组织和摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2015, 28(5): 77-85.
- [20] Zhang H X. Investigation on microstructures and wear resistance of ceramics and Ti-Al-Si composite coatings on titanium alloys by laser cladding [D]. Jinan: Shandong University, 2016.
- 张红霞. 钛合金表面激光熔覆陶瓷 Ti-Al-Si 复合涂层的组织结构与耐磨性 [D]. 济南: 山东大学, 2016.
- [21] 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.
- [22] Wan F F. Study on the preparation and properties of ternary layered carbide Ti₂SC [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- 万方芳. 三元层状碳化物 Ti₂SC 的合成及性能研究 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [23] Massalaki T B. Binary alloy phase diagrams [M]. Ohio: American Society for Metals, Metals Park, 1990.
- [24] Laeng J, Xiu Z M, Xu X X, et al. Phase formation of Ni-Ti via solid state reaction [J]. Physica Scripta, 2007, T129: 250-254.
- [25] Liang B Y, Wang L, Wang Z W, et al. Synthesis of Ti₂SC material by self-propagation high temperature synthesis [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2013, 18(5): 675-679.
- 梁宝岩, 汪乐, 王志伟, 等. 自蔓延高温合成 Ti₂SC 材料 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(5): 675-679.
- [26] Bramfitt B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron [J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 1987-1995.
- [27] Zhu W B, Song J H, Mei B C. Kinetics and microstructure evolution of Ti₂SC during *in situ* synthesis process [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 566: 191-195.
- [28] Kudielka H, Rohde H. Strukturuntersuchungen an carbosulfiden von titan und zirkon [J]. Zeitschrift Für Kristallographie, 1960, 114(1/2/3/4/5/6): 447-456.
- [29] Mueller M H, Knott H W. The crystal structures of Ti₂Cu, Ti₂Ni, Ti₄Ni₂O, and Ti₄Cu₂O [J]. Transactions of American Institute of Metallurgical Engineers, 1963, 227: 674-678.
- [30] Weng F, Yu H J, Chen C Z, et al. Fabrication of Co-based coatings on titanium alloy by laser cladding with CeO₂ addition [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2016, 31(11): 1461-1467.