

# 激光辐照对超音速激光沉积 Ti6Al4V 涂层致密性及耐磨损性能的影响

章钢<sup>1,2</sup>, 张杰<sup>1,2</sup>, 李波<sup>1,2,3\*</sup>, 蒋文祥<sup>3</sup>, 汪伟林<sup>1,2</sup>, 张群莉<sup>1,2</sup>, 姚建华<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>浙江工业大学激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023;

<sup>2</sup>浙江工业大学机械工程学院, 浙江 杭州 310023;

<sup>3</sup>江苏亚威机床股份有限公司, 江苏 扬州 225200

**摘要** 为了系统研究激光辐照对超音速激光沉积(SLD)Ti6Al4V 涂层颗粒界面结合及致密性的影响并揭示涂层界面结合与其耐磨损性能的关系,采用不同功率激光在 Ti6Al4V 基板上制备了 SLD-Ti6Al4V 涂层,利用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X 射线衍射仪(XRD)、显微硬度仪和摩擦磨损仪等对涂层的微观特性、物相组成、显微硬度和摩擦磨损性能进行了分析。结果表明,激光辐照会诱使 SLD-Ti6Al4V 涂层中的颗粒在界面处发生原位氮化反应,生成氮化钛陶瓷相,且随着激光辐照功率的升高,氮化钛的尺寸和含量会增加。当激光辐照功率为 800 W 时,氮化钛陶瓷相的宽度可达 4.5  $\mu\text{m}$ ,且在涂层中的面积占比可达 28.06%。由于界面处的氮化钛陶瓷的相对孔隙具有闭合效应,SLD-Ti6Al4V 涂层的孔隙率可从冷喷涂(CS)Ti6Al4V 涂层的 8.28%降至 1.85%。由于高硬度陶瓷相的存在,SLD-Ti6Al4V 涂层的显微硬度可达到 360~370 HV。此外,SLD-Ti6Al4V 涂层较 Ti6Al4V 基体和 CS-Ti6Al4V 涂层具有更优的耐磨损性能,这是由于 SLD-Ti6Al4V 涂层在高能激光束加热与高压氮气源的共同作用下,在颗粒界面处原位生成了  $\text{Ti}_2\text{N}$ 、TiN 等氮化物反应层,涂层致密度得到提高,颗粒之间形成了冶金结合,界面结合强度也得到提高。这些原位生成且结合良好的氮化钛陶瓷相使 SLD-Ti6Al4V 涂层的耐磨损性能得到提高。

**关键词** 激光技术; 激光辐照; 超音速激光沉积; Ti6Al4V 涂层; 致密性; 耐磨损性能

中图分类号 TN249; TG146.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1414002

## Influence of Laser Irradiation on Compactness and Wear Resistance of Ti6Al4V Coating Prepared by Supersonic Laser Deposition

Zhang Gang<sup>1,2</sup>, Zhang Jie<sup>1,2</sup>, Li Bo<sup>1,2,3\*</sup>, Jiang Wenxiang<sup>3</sup>, Wang Weilin<sup>1,2</sup>,  
Zhang Qunli<sup>1,2</sup>, Yao Jianhua<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

<sup>2</sup>College of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou, Zhejiang 310023, China;

<sup>3</sup>Jiangsu Yawei Machine Tool Co., Ltd., Yangzhou, Jiangsu 225200, China

**Abstract** In order to systematically study the effect of laser irradiation on the interfacial bonding and compactness of SLD-Ti6Al4V coatings and to reveal the relationship between the interfacial bonding and wear resistance of coatings, the SLD-Ti6Al4V coatings were prepared on the Ti6Al4V substrate with different laser irradiation powers. The microstructures, phase compositions, micro-hardness and wear-resistant properties of these coatings were investigated by SEM, EDS, XRD, micro-hardness tester and wear tester. The results show that laser

收稿日期: 2021-02-05; 修回日期: 2021-02-10; 录用日期: 2021-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(52075495,51701182)、浙江省属高校基本科研业务费专项(RF-A2020009)、中国博士后科学基金(2020T130263,2019M662103)

通信作者: \*libo1011@zjut.edu.cn

irradiation can induce *in-situ* nitriding reaction at the interface of particles in SLD-Ti6Al4V coatings to form titanium nitride ceramic phase, and the size and content of titanium nitride increase with the increase of laser irradiation power. When laser irradiation power is 800 W, the width of titanium nitride ceramic phase can reach  $4.5\ \mu\text{m}$ , and the area fraction of ceramic phase in the coatings can reach 28.06%. The porosity of SLD-Ti6Al4V coatings can be reduced from 8.28% to 1.85% due to the closing effect of relative pores of the titanium nitride ceramics at the interface. The micro-hardness of SLD-Ti6Al4V coatings can reach 360-370 HV due to the existence of hard ceramic phase. In addition, the SLD-Ti6Al4V coatings have better wear resistance than the Ti6Al4V substrate and CS-Ti6Al4V coatings. This is due to the *in-situ* formation of nitride reaction layers including  $\text{Ti}_2\text{N}$  and TiN at the particle interface under the synergistic effect of high-energy laser heating and high-pressure nitrogen gas source, which not only improves the compactness of the coatings, but also facilitates metallurgical bonding between particles, and thus improves the interfacial bonding strength. These *in-situ* formed and well-bonded titanium nitride ceramic phases significantly improve the wear resistance of SLD-Ti6Al4V coatings.

**Key words** laser technique; laser irradiation; supersonic laser deposition; Ti6Al4V coating; compactness; wear resistance

**OCIS codes** 140.3390; 160.3900; 350.3850

## 1 引言

Ti6Al4V 合金由于具有比强度/比刚度高、耐腐蚀性强、生物兼容性好等优点,在航空航天、海洋、生物医疗等领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。但由于 Ti6Al4V 合金在空气中具有较高的活性,因此采用激光熔覆或者热喷涂等高温输入技术制备钛合金涂层时,常需采用保护措施<sup>[4-5]</sup>。冷喷涂(Cold Spray, CS)是一种基于粉末颗粒高速撞击产生的塑性变形实现结合的材料沉积方法<sup>[6]</sup>,特别适用于相变敏感材料涂层的制备,因此在 Ti6Al4V 合金涂层的制备以及增材制造方面得到了广泛关注<sup>[7-8]</sup>。

然而,由于 Ti6Al4V 合金具有密排六方的晶体结构,塑性变形能力较差,在 CS 沉积过程中颗粒塑性变形有限,颗粒界面结合不良会导致较高的孔隙率,影响服役性能。针对 CS-Ti6Al4V 涂层致密性差的问题,国内外学者开展了不少的优化工作,如采用高压预热 He 替代  $\text{N}_2$  以获得更高的颗粒撞击速度<sup>[9]</sup>,从而提高颗粒的塑性变形能力,促进颗粒间的界面结合,最终实现致密性的提升,但氦气价格昂贵,其会导致成本大幅度上升。也有学者通过在 CS 过程中辅加原位喷丸来改善 CS-Ti6Al4V 的致密性<sup>[10]</sup>,但该方法容易将喷丸颗粒引入到沉积材料中。此外,通过后续热处理来改善 CS-Ti6Al4V 致密性也是一种常用方法<sup>[11]</sup>,但该方法仅适用于 He 气沉积的涂层,且会延长工艺周期。因此,CS-Ti6Al4V 涂层致密性的优化仍然是目前钛合金涂层制备/增材制造领域的研究热点。

超音速激光沉积(Supersonic Laser Deposition, SLD)是一种将激光辐照与 CS 相结合的激光复合制造技术<sup>[12-14]</sup>,已被成功用于制备金

石/Ni60、WC/Stellite-6、金刚石/Cu 等热敏感材料涂层<sup>[15-17]</sup>。在钛及其合金涂层的制备及性能研究方面,Bray 等<sup>[18]</sup>采用 SLD 技术制备了金属 Ti 涂层,SLD-Ti 涂层的孔隙率(0.5%)远低于 CS-Ti(3.1%)和 HVOF-Ti(5.4%)涂层。李波等<sup>[19]</sup>研究了 SLD-Ti6Al4V 涂层的耐腐蚀性能,发现涂层中 TiN 相的存在提高了涂层在酸性腐蚀介质中的耐蚀性能。汪伟林等<sup>[20]</sup>数值模拟了激光加热对 SLD-Ti6Al4V 颗粒界面温度的影响,结果表明,激光辐照可以升高沉积颗粒界面处的温度,有利于颗粒间的结合。

虽然 SLD 技术在金属 Ti 及其合金涂层的沉积方面得到了应用,但目前关于激光辐照功率对 SLD-Ti6Al4V 涂层颗粒界面微观结构及致密性的影响研究鲜有报道。此外,钛合金涂层通常应用于需要承受相对运动的工况条件下,这对其耐磨损性能提出了要求,目前关于 SLD-Ti6Al4V 涂层耐磨损性能的研究也鲜有报道。因此,本文将系统研究激光辐照对 SLD-Ti6Al4V 涂层颗粒界面结构及致密性的影响,并揭示涂层界面结构与其耐磨损性能的关系以期对激光调控 CS-Ti6Al4V 涂层的致密性和耐磨损性能提供参考。

## 2 实验材料和方法

### 2.1 实验材料

实验所用的 Ti6Al4V 粉末由雾化法制备,其显微形貌如图 1(a)所示,该粉末具有良好的球形度,其粒径分布如图 1(b)所示,平均粒径为  $34.81\ \mu\text{m}$ 。基体材料选用轧制态的 Ti6Al4V 合金板材,尺寸为  $120\ \text{mm} \times 50\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ ,在 SLD 实验前对其进行喷砂、清洗等预处理。

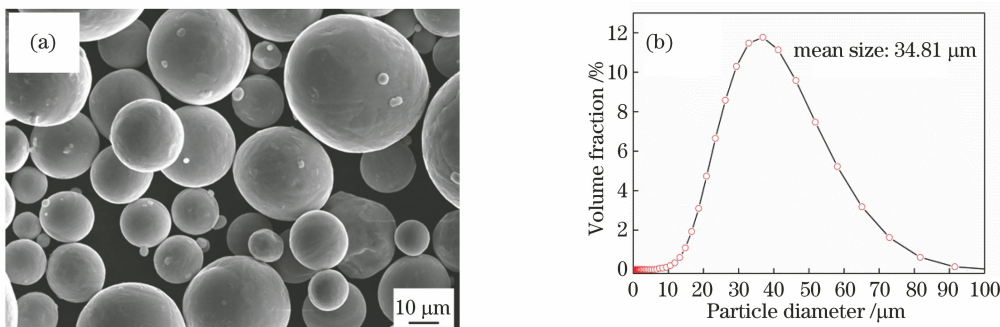


图 1 Ti6Al4V 粉末形貌示意图。(a)显微形貌;(b)粒径分布

Fig. 1 Morphological diagrams of Ti6Al4V powder. (a) Micro-morphology; (b) particle size distribution

### 2.2 实验系统与涂层制备

图 2 为实验所用的 SLD 系统示意图,该系统主要由光纤耦合半导体激光器、冷喷涂设备、高压气瓶组和机械手臂组成。在 SLD 系统中,高压气瓶组提供的高压氮气分为加速气体和粉末载气两路:加速气体经加热器预热后进入喷枪,而粉末载气则经过送粉器,与粉末混合后一并进入喷枪。两路气体进

入喷枪后在混合腔中混合均匀,随后经过 Laval 喷嘴加速后,撞击激光同步加热的基体表面区域。在涂层制备过程中,冷喷涂喷枪与激光头被夹具固定在机械臂上,通过控制机械臂实现运动轨迹规划,喷枪垂直于基板表面,使得经 Laval 喷嘴加速后的粉末流能够垂直撞击基板,激光束与粉末流呈 30° 夹角。SLD 制备 Ti6Al4V 涂层的工艺参数如表 1 所示。

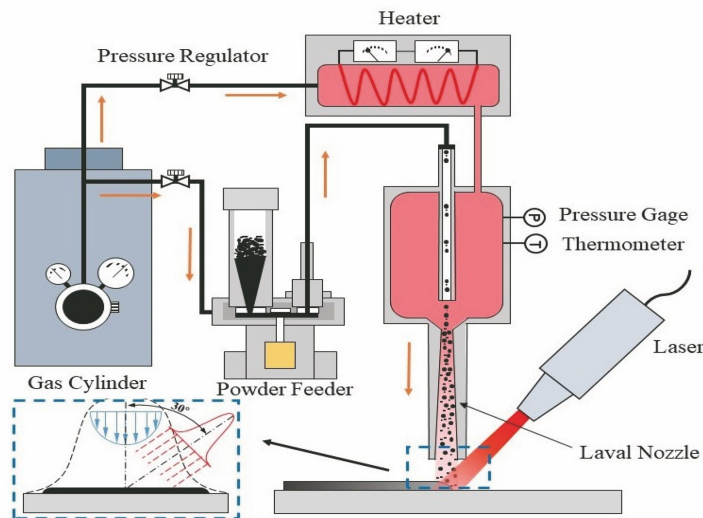


图 2 超音速激光沉积系统示意图

Fig. 2 Schematic of SLD system

表 1 SLD-Ti6Al4V 涂层的制备工艺参数

Table 1 Process parameters for preparing SLD-Ti6Al4V coatings

Sample No.	N <sub>2</sub> pressure / MPa	N <sub>2</sub> temperature / °C	Standoff distance / mm	Powder feeding rate / (r · min <sup>-1</sup> )	Traverse speed / (mm · s <sup>-1</sup> )	Laser power / W	Laser spot diameter / mm	Overlapping rate / %
B1	5	1000	30	1.5	15	0	4	50
B2	5	1000	30	1.5	15	500	4	50
B3	5	1000	30	1.5	15	600	4	50
B4	5	1000	30	1.5	15	700	4	50
B5	5	1000	30	1.5	15	800	4	50

### 2.3 涂层结构与性能表征

利用光学显微镜 (OM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层的截面形貌和微观组织以及涂层摩擦磨损后的磨痕形貌进行表征; 利用能谱仪 (EDS) 分析 Ti6Al4V 粉末和颗粒界面结合处的元素分布; 利用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的物相组成; 采用图形处理软件 Image J 对涂层中氮化物的占比以及孔隙率进行定量测试和分析; 采用 SHIMADZU HMV-2TADWXY 型自动维氏硬度计测量涂层硬度, 所用载荷为 1.961 N, 加载时间为 10 s, 测试多个

硬度点, 点间距离为压痕直径的 10 倍, 经过多次的硬度采集, 取有效硬度的平均值作为最终的硬度值; 利用 HT-1000 球盘式摩擦磨损仪测试涂层的摩擦磨损性能, 对磨副是直径为 4 mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷球, 载荷为 6 N, 转速为 350 r/min, 测试时间为 60 min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 激光辐照对涂层内部颗粒界面结合的影响

图 3 为不同激光辐照功率下制备的 SLD-Ti6Al4V 涂层的横截面显微形貌以及涂层内部颗

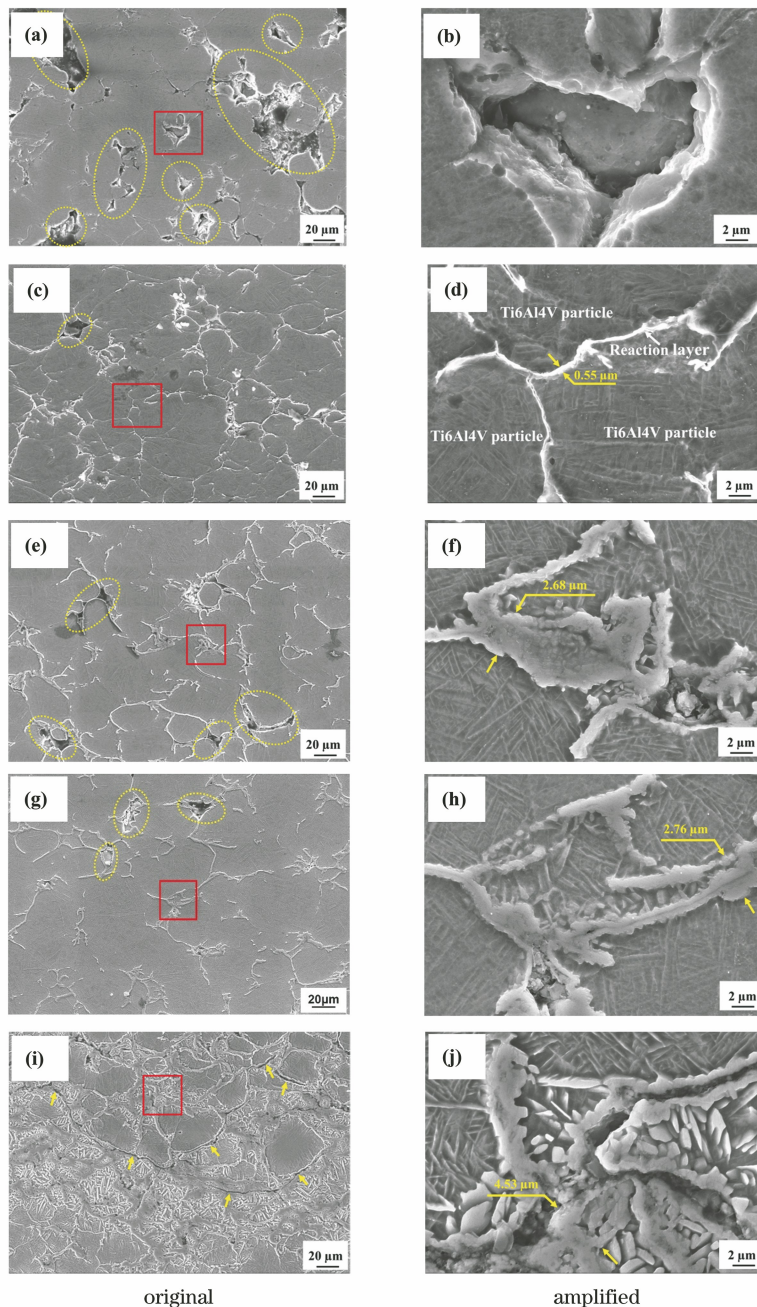


图 3 SLD-Ti6Al4V 涂层的横截面显微形貌。(a)(b) B1; (c)(d) B2; (e)(f) B3; (g)(h) B4; (i)(j) B5

Fig. 3 Cross-sectional micro-morphologies of SLD-Ti6Al4V coatings. (a)(b) B1; (c)(d) B2; (e)(f) B3; (g)(h) B4; (i)(j) B5

粒界面结合的情况,右侧图为左侧图方框区域的放大显微形貌。可以看出,在不施加激光辐照条件下(即单一 CS),涂层内部存在大量孔隙,如图 3(a)所示,且孔隙尺寸较大,如图 3(b)所示。这是由于 Ti6Al4V 合金具有较高的强度,粉末颗粒在 CS 沉积过程中撞击基板,塑性变形不充分,颗粒在界面处的结合不良,从而出现大量孔隙<sup>[9-11]</sup>。当引入激光辐照后(即 SLD),涂层中的孔隙数量大大减少,如图 3(c)、(e)、(g)、(i)所示。虽然在 SLD-Ti6Al4V 涂层中也能观察到少量孔隙,但孔隙尺寸与 CS-Ti6Al4V 涂层相比大大减小。此外,在 SLD-Ti6Al4V 涂层颗粒之间的界面处,可以观测到反应层的存在,如图 3(d)所示。该反应层的尺寸随着激光功率的增加而不断长大,如图 3(f)、(h)、(j)所示。当激光辐照功率为 500 W 时(试样 B2),反应层的宽度仅为 0.55  $\mu\text{m}$ ,当激光辐照功率升至 600 W 和 700 W 时,反应层的宽度分别增至 2.68  $\mu\text{m}$ (试样 B3)和 2.76  $\mu\text{m}$ (试样 B4),而当激光功率为 800 W 时,反应层的宽度可达 4.53  $\mu\text{m}$ 。利用 Image J 图像处理软件对涂层中的反应层进行了着色处理(如图 4 中的内插图所示),通过计算反应层在整个涂层中的面积占比(每个试样随机选取三个区域进行计算,取其平均值为最终值),定量评估了激光辐照功率对 SLD-Ti6Al4V 涂层中界面反应层含量的影响,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,当激光辐照功率为 500 W(试样 B2)时,反应层的面积占比为 6.36%,当激光功率升至 600 W 和 700 W(分别对应试样 B3 和 B4)时,反应层的面积占比分别增至 8.63%和 8.74%,而当激光辐照功率为 800 W(试样 B5)时,反应层的面积占比增至 28.06%。从图 3 和图 4 的结果可以看出,激光辐照功率的升高会使 SLD-Ti6Al4V 涂层中的反应层尺寸和含量增加,且当激光辐照功率为 800 W 时出现尺寸和含量明显增加的现象。

为了研究界面反应层的成分,对 SLD-Ti6Al4V 涂层中的颗粒界面位置进行了 EDS 面扫描元素分析(选取 B3 试样为代表),并对试样 B1~B5 进行了点扫描元素分析(其中试样 B2~B5 的点扫描位置在界面反应层上,如图 5(a)中十字所示),结果如图 5 和表 2 所示,并将其与 Ti6Al4V 原始粉末的 EDS 元素分析结果(图 6)进行了对比。从图 5 可以看出,在颗粒界面反应层处,Ti、Al、V 等元素的含量相较于颗粒内部要少,而 N 元素则在反应层处出现富集的现象[图 5(e)]。从表 2 中界面反应层 EDS

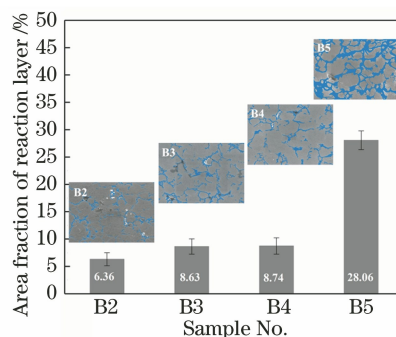


图 4 SLD-Ti6Al4V 涂层中界面反应层的面积占比

Fig. 4 Area fraction of interfacial reaction layer in SLD-Ti6Al4V coatings

点扫描分析结果可以发现,CS-Ti6Al4V 涂层(试样 B1)中的 Ti 和 N 元素含量与原始 Ti6Al4V 粉末中的基本一致(图 6),这与 CS 低热输入的工艺特征相关<sup>[6]</sup>。当引入激光辐照后(试样 B2~B5),界面反应层处 Ti 和 N 元素的原子数比( $x:y$ )随着激光辐照功率的增加,从 2:1(对应于  $\text{Ti}_2\text{N}$ )逐渐向 1:1(对应于 TiN)转变,表明 N 元素的含量增加,这与图 5(e)所示的结果相吻合。为了进一步研究激光辐照功率对涂层物相的影响,利用 XRD 对 Ti6Al4V 涂层及 Ti6Al4V 原始粉末进行了物相分析,结果如图 7 所示。从图 7 可以看出,CS-Ti6Al4V 涂层(试样 B1)与 Ti6Al4V 原始粉末的物相相同,主要为  $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\text{Ti}_x\text{Al}_y$  以及  $\text{Ti}_x\text{V}_y$ 。随着激光辐照功率的逐渐增加,除了上述的物相以外,还出现了  $\text{Ti}_2\text{N}$ (试样 B3 和 B4)。而当激光辐照功率进一步升高至 800 W 时(试样 B5),涂层中  $\text{Ti}_2\text{N}$  的衍射峰强度显著减弱,而 TiN 的衍射峰强度则相应增强,表明  $\text{Ti}_2\text{N}$  向 TiN 发生转变,这与表 2 中的 EDS 元素分析结果相吻合。EDS 和 XRD 结果均表明,SLD-Ti6Al4V 涂层中的界面反应层为 Ti 的氮化物,且随着激光辐照功率的增加,其物相由  $\text{Ti}_2\text{N}$  向 TiN 转变。

### 3.2 激光辐照对涂层致密性的影响

为了研究激光辐照诱导颗粒界面原位反应生成的氮化物陶瓷相对 SLD-Ti6Al4V 涂层致密性的影响,利用 Image J 软件对 Ti6Al4V 涂层中的孔隙[如图 8(a)、(b)中红色区域所示]进行了分析。可以看出,CS-Ti6Al4V 涂层(试样 B1)中含有较多的孔隙[图 8(a)],而 SLD-Ti6Al4V 涂层(试样 B2)中的孔隙则明显较少[图 8(b)]。在高倍显微镜(5000 $\times$ )下可以进一步观测到,CS-Ti6Al4V 涂层中颗粒之间由于结合不良,在界面结合处存在明显的缝隙[图 8(c)];而 SLD-Ti6Al4V 涂层由于激光

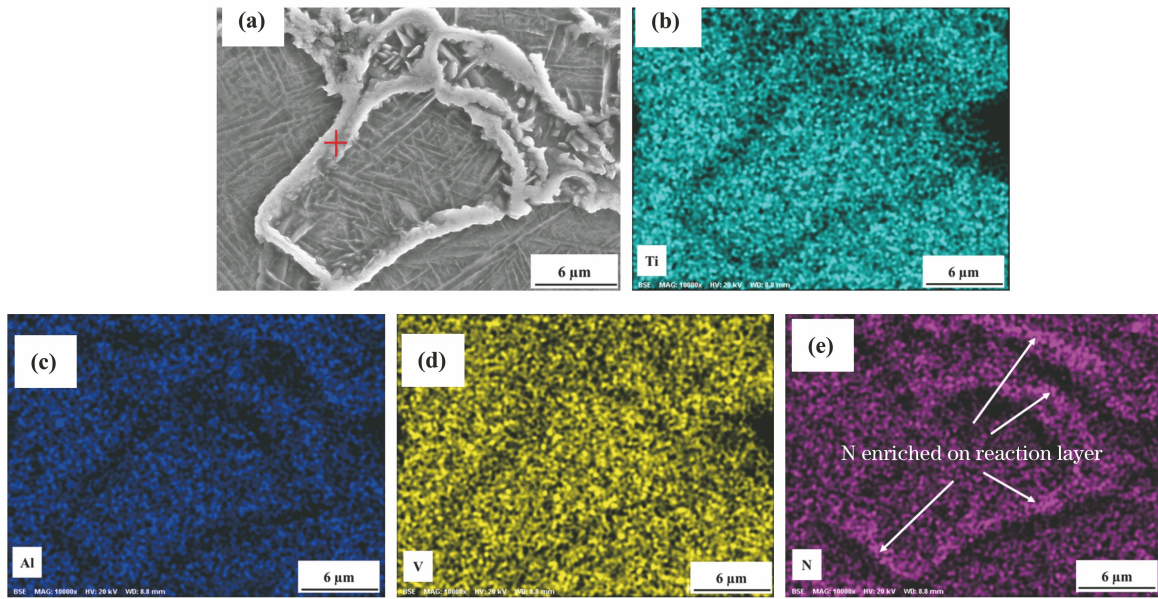


图 5 SLD-Ti6Al4V(试样 B3)涂层中颗粒界面处的 EDS 元素扫描结果。(a) SEM 原图;(b) Ti 元素;  
(c) Al 元素;(d) V 元素;(e) N 元素

Fig. 5 EDS mapping results at particle interface of SLD-Ti6Al4V coating (sample B3). (a) Original SEM image;  
(b) Ti element; (c) Al element; (d) V element; (e) N element

表 2 SLD-Ti6Al4V 涂层中颗粒界面处反应层的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analysis results of particle interfacial reaction layer in SLD-Ti6Al4V coatings

Sample No.	Content	Ti	N	Al	V
B1	Mass fraction /%	85.2	8.92	4.77	1.12
	Atomic fraction /%	68.06	24.34	6.76	0.84
B2	Mass fraction /%	81.16	12.67	4.76	1.17
	Atomic fraction /%	60.47	32.27	6.29	0.82
B3	Mass fraction /%	83.03	11.92	3.87	0.86
	Atomic fraction /%	63.02	30.94	5.22	0.61
B4	Mass fraction /%	81.20	13.35	4.44	0.88
	Atomic fraction /%	59.85	33.65	5.81	0.61
B5	Mass fraction /%	73.53	22.73	2.79	0.57
	Atomic fraction /%	46.82	49.47	3.15	0.34

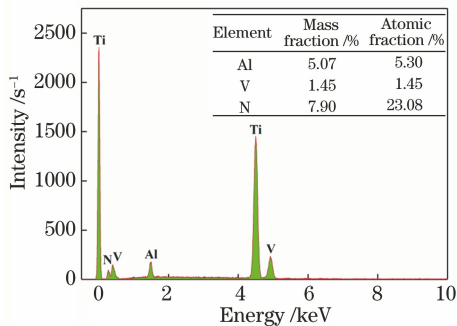


图 6 Ti6Al4V 粉末的 EDS 分析结果

Fig. 6 EDS analysis result of Ti6Al4V powder

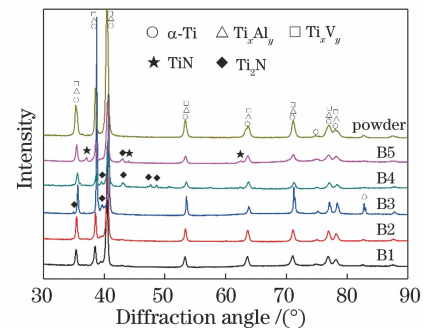


图 7 Ti6Al4V 涂层及 Ti6Al4V 原始粉末的 XRD 图谱

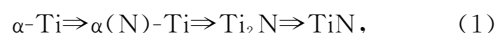
Fig. 7 XRD patterns of Ti6Al4V coatings and Ti6Al4V powder

诱导的作用,在颗粒界面处发生了原位氮化反应,生成了氮化物( $Ti_xN_y$ )反应层[图 8(d)],填补了颗粒之间的孔隙,从而大大提高了涂层的致密性。图 9

是不同激光辐照功率下制备的 SLD-Ti6Al4V 涂层的孔隙率对比。可以发现,CS-Ti6Al4V 涂层(试样

B1) 的孔隙率高达 8.28%，而当激光辐照功率为 500 W 和 600 W 时，涂层的孔隙率分别降至 1.87% (试样 B2) 和 1.85% (试样 B3)。当激光辐照功率继续增加时，涂层中的孔隙率出现增大的现象，特别是当激光辐照功率为 800 W 时，涂层的孔隙率增至 4.17% (试样 B5)。这是由于在 800 W 的激光辐照功率下，涂层中氮化物反应层的尺寸较大 (如图 3 所示)，在随后的冷却过程中，由于颗粒界面处的氮化钛和颗粒内部的 Ti6Al4V 的热胀系数的差异，脆硬的氮化钛陶瓷相内产生了裂纹，如图 3(i) 中的箭头所示，从而涂层的孔隙率增大。值得强调的是，即使较高激光辐照功率会使涂层中的孔隙率回升，但其孔隙率较 CS-Ti6Al4V 涂层仍然有近 50% 的降幅。SLD-Ti6Al4V 涂层中激光诱导颗粒界面原位反应示意图如图 10 所示。根据 Zhecheva 等<sup>[21]</sup> 提出的

Ti 氮化过程中表面氮化层的生长动力学模型，氮化过程可简化为



式中： $\alpha(\text{N})\text{-Ti}$  为氮的间隙固溶体。钛合金在高温含氮环境中，氮元素会由合金表面向内部扩散，在密排六方结构的  $\alpha\text{-Ti}$  中形成氮的间隙固溶体 [即  $\alpha(\text{N})\text{-Ti}$ ]；当气体/合金界面上的氮浓度高于间隙固溶体的溶解度时，氮元素会继续向金属内部扩散，间隙固溶体向氮化相  $\text{Ti}_2\text{N}$  转变；当氮浓度足够高时，则  $\text{Ti}_2\text{N}$  转变为  $\text{TiN}$ 。在 SLD 过程中，以高压氮气 (5 MPa) 为工作载气，这为颗粒表面的氮化反应提供了充足的氮源，而高能激光束的辐照则为氮化反应提供了高温条件，因此在颗粒界面处可形成原位反应氮化层，其不仅降低了涂层的孔隙率，还可使颗粒之间形成冶金结合，提高界面结合强度。

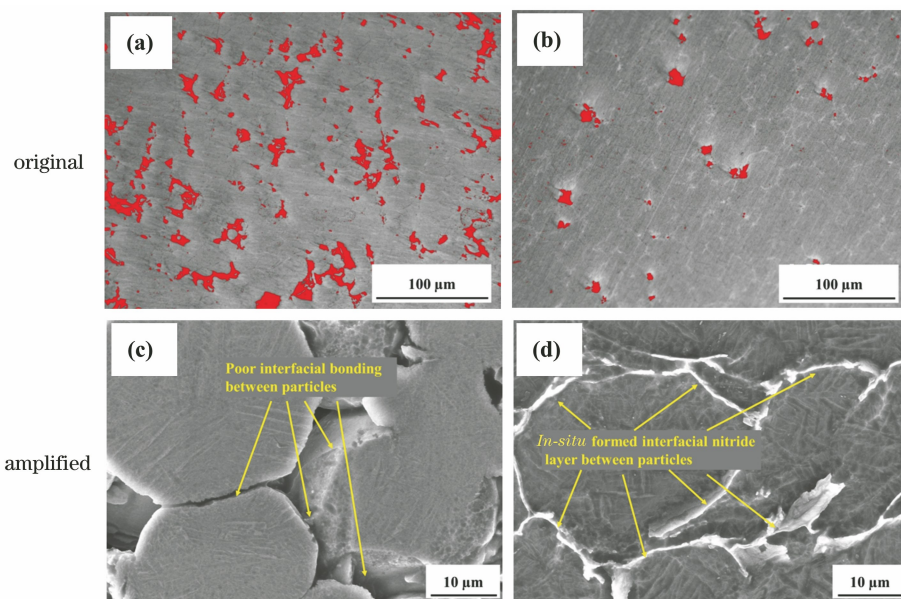


图 8 涂层致密性对比。(a)(c) CS-Ti6Al4V；(b)(d) SLD-Ti6Al4V

Fig. 8 Compactness comparison of coatings. (a)(c) CS-Ti6Al4V；(b)(d) SLD-Ti6Al4V

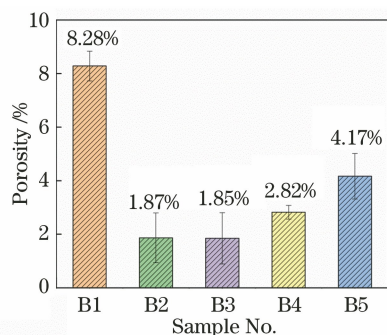


图 9 SLD-Ti6Al4V 涂层的孔隙率对比

Fig. 9 Porosity comparison of SLD-Ti6Al4V coatings

### 3.3 激光辐照对涂层硬度的影响

图 11 为不同激光辐照功率下所制备的 SLD-Ti6Al4V 涂层的显微硬度测试结果。从涂层/基体界面结合处往涂层方向测试，每个测试点的间距设置为压痕直径的 10 倍，每个试样测试 9 组数值，硬度值分布如图 11(a)~(e) 所示。可以看出，未加激光辐照的 Ti6Al4V 涂层 (即 CS-Ti6Al4V) 的硬度值分布较为分散 [图 11(a)]，这与其内部孔隙较多相关 [如图 3(a) 所示]，孔隙尺寸及数量会对硬度测试产生影响，因此导致测试的数值分散度大。而 SLD-Ti6Al4V 涂层由于孔隙率较低，其硬度测试值分布则相对集中，如图 11(b)~(e) 所示。图 11(f) 是显

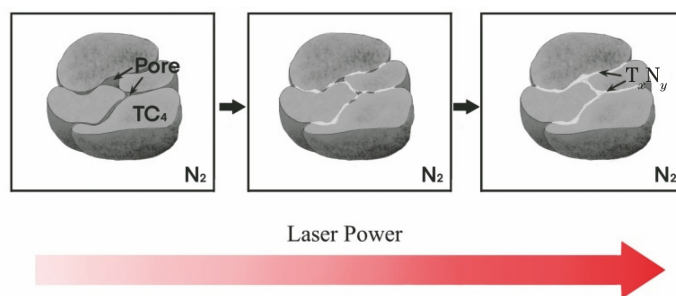


图 10 SLD-Ti6Al4V 涂层中颗粒界面原位反应示意图

Fig. 10 Schematic of particle interfacial *in-situ* reaction in SLD-Ti6Al4V coatings

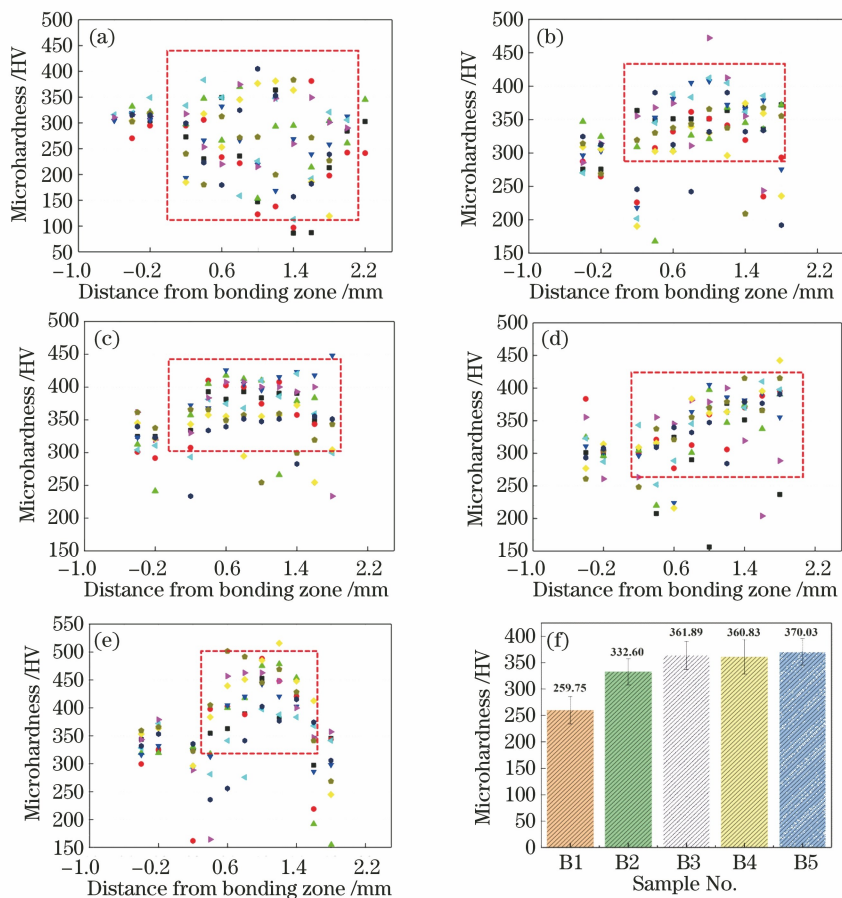


图 11 SLD-Ti6Al4V 涂层的显微硬度。(a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4; (e) B5; (f) 显微硬度平均值

Fig. 11 Micro-hardness of SLD-Ti6Al4V coatings. (a) B1; (b) B2; (c) B3; (d) B4; (e) B5;

(f) average value of micro-hardness

微硬度测试平均值。可以看出,CS-Ti6Al4V 的平均显微硬度值为 259.75 HV,施加激光辐照后,由于涂层致密度的提升以及氮化相的生成,其硬度值也逐渐上升,B2 组的涂层显微硬度升高至 332.6 HV。随着激光辐照功率的进一步增加,涂层硬度值进一步升高至 360~370 HV。这是由于随着激光辐照功率的增加,SLD-Ti6Al4V 涂层中的氮化相数量增多以及尺寸变大(如图 3、4 所示),而氮化相是典型的硬质相,因此涂层的显微硬度提高。

### 3.4 涂层摩擦磨损性能

为了研究 SLD-Ti6Al4V 涂层中氮化钛陶瓷相的生成对耐磨性能的影响,对其进行了摩擦磨损测试,并将其与 Ti6Al4V 基体以及 CS-Ti6Al4V 涂层的耐磨性能进行了对比。三个试样磨损后的磨痕表面形貌如图 12 所示。可以看出,Ti6Al4V 基体的磨痕宽度为 1834  $\mu\text{m}$ [图 12(a)],CS-Ti6Al4V 涂层的磨痕宽度为 621  $\mu\text{m}$ [图 12(c)],而 SLD-Ti6Al4V 涂层的磨痕宽度仅为 225  $\mu\text{m}$ [图 12(d)]。



通过磨痕宽度的对比,可以初步推断出,SLD-Ti6Al4V 涂层具有最优的耐磨损性能。对磨痕的进一步观察可以发现,Ti6Al4V 基体表面具有明显的犁沟[图 12(b)],是典型的磨粒磨损机制。这是由于在摩擦热的作用下,Ti6Al4V 表面会与周围空气中的 O、N 等元素反应生成陶瓷相,这些硬脆的陶瓷相剥落后成为磨粒,加剧了 Ti6Al4V 基体表面的磨粒磨损。在 CS-Ti6Al4V 涂层和 SLD-Ti6Al4V 涂层表面,仅能观察到少量的犁沟。这是因为 CS-Ti6Al4V 涂层由于颗粒塑性变形,出现了加工硬化现象,所以其硬度较 Ti6Al4V 基体要高,抵抗陶瓷相磨粒磨损的能力更强。此外,由于 CS-Ti6Al4V

涂层具有较多尺寸较大的孔隙,因此在滑动磨损过程中,磨痕区剥落的磨屑颗粒填充到孔隙处[图 12(d)],减少了涂层的二次磨损。而在 SLD-Ti6Al4V 涂层中,由于激光诱导界面原位反应生成了氮化钛陶瓷相,涂层硬度显著提高,涂层的耐磨损性能增强。Qin 等<sup>[22]</sup>也发现,在钛基复合材料中原位生成的 TiB 晶须和 TiC 颗粒能增强耐磨损性能。虽然硬脆的氮化钛陶瓷相在磨损过程中会出现裂纹[图 12(f)],但由于界面氮化层与颗粒之间形成了良好的冶金结合(如图 3、8 所示),这些氮化层不会轻易从涂层中脱落,因此能较好地防止涂层被严重磨损。

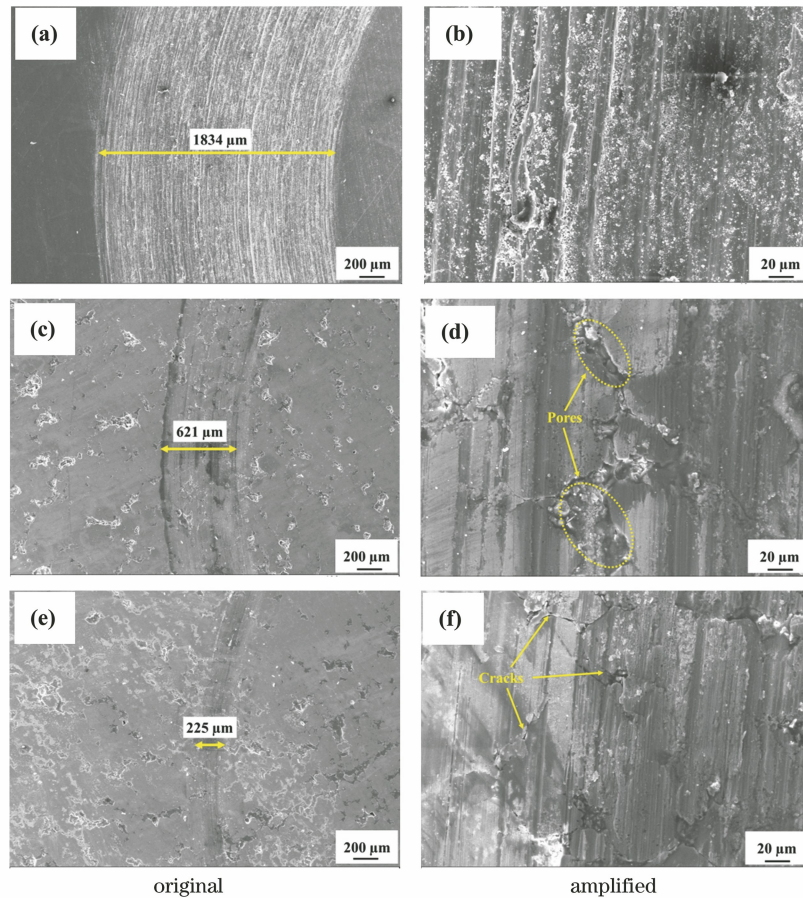


图 12 Ti6Al4V 基体及涂层磨损表面的微观形貌。(a)(b) Ti6Al4V 基体;(c)(d) CS-Ti6Al4V 涂层;(e)(f) SLD-Ti6Al4V 涂层

Fig. 12 Micro-morphologies of worn surfaces of Ti6Al4V substrate and coatings. (a)(b) Ti6Al4V substrate;

(c)(d) CS-Ti6Al4V coating; (e)(f) SLD-Ti6Al4V coating

## 4 结 论

研究了 SLD-Ti6Al4V 涂层内部颗粒界面结合、涂层致密性随激光功率的变化规律,并对 SLD-Ti6Al4V 涂层的摩擦磨损性能进行了分析。在 SLD-Ti6Al4V 涂层制备过程中,由于高能激光束的加热以及高压氮气源的协同作用,颗粒界面处原位

生成的  $Ti_2N$ 、TiN 等氮化物反应层填充了颗粒之间的孔隙,不仅提高了涂层致密度(涂层的孔隙率从 CS-Ti6Al4V 涂层的 8.28% 降至 1.85%),还使颗粒之间形成了冶金结合,提高了界面结合强度。随着激光辐照功率的增加,SLD-Ti6Al4V 涂层中的氮化相数量增多且尺寸变大。当激光辐照功率为 800 W 时,氮化钛陶瓷相的宽度可达  $4.5 \mu m$ ,在涂层中的

面积占比可达 28.06%。由于高硬度陶瓷相的存在,SLD-Ti6Al4V 涂层的显微硬度高于 CS-Ti6Al4V 涂层,可达 360~370 HV。SLD-Ti6Al4V 涂层较 Ti6Al4V 基体和 CS-Ti6Al4V 涂层具有更优的耐磨损性能,一方面,SLD-Ti6Al4V 涂层中硬脆氮化相的生成使其涂层硬度提高,从而使其耐磨性更优;另一方面,虽然在磨损过程中硬脆氮化相出现了裂纹,但其与颗粒之间形成了良好的冶金结合,不易从涂层剥落,从而可以防止脱落陶瓷相对涂层的二次磨损。

### 参 考 文 献

- [1] Liao C H, Zhou J, Shen H. Electrochemical corrosion behaviors before and after laser polishing of additive manufactured TC4 titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0102003.  
廖聪豪,周静,沈洪. 增材制造 TC4 钛合金在激光抛光前后的电化学腐蚀性能[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0102003.
- [2] Ma R X, Xu G J, Liu Z Q, et al. Effect of normalizing temperature on microstructures and tensile properties of laser three-dimensional-printed titanium alloy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0702008.  
马瑞鑫,徐国建,刘占起,等. 正火温度对激光 3D 打印钛合金组织及拉伸性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0702008.
- [3] Xu Y L, Li T T, Cao X Y, et al. Effect of excimer laser irradiation on the surface wettability of selective laser melted Ti6Al4V alloy[J]. Surface Technology, 2020, 49(9): 191-197.  
徐仰立,李婷婷,曹玄扬,等. 准分子激光辐照对激光选区熔化成形 Ti6Al4V 合金表面浸润性的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 191-197.
- [4] Anand A, Das M, Kundu B, et al. Plasma-sprayed Ti6Al4V alloy composite coatings reinforced with *in situ* formed TiB-TiN[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(8): 2013-2019.
- [5] Gong Y Q, Fu G Y, Shi T, et al. Local shielding gas model for laser cladding of titanium alloy in open environment[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(11): 1102006.  
龚燕琪,傅戈雁,石拓,等. 开放环境下钛合金激光熔覆的局部气氛保护模型[J]. 中国激光, 2020, 47(11): 1102006.
- [6] Assadi H, Kreye H, Gärtner F, et al. Cold spraying: a materials perspective [J]. Acta Materialia, 2016, 116: 382-407.
- [7] Li W Y, Yang K, Yin S, et al. Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: a review[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(3): 440-457.
- [8] Yin S, Cavaliere P, Aldwell B, et al. Cold spray additive manufacturing and repair: fundamentals and applications[J]. Additive Manufacturing, 2018, 21: 628-650.
- [9] Khun N W, Tan A W Y, Bi K J W, et al. Effects of working gas on wear and corrosion resistances of cold sprayed Ti-6Al-4V coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 302: 1-12.
- [10] Luo X T, Wei Y K, Wang Y, et al. Microstructure and mechanical property of Ti and Ti6Al4V prepared by an *in situ* shot peening assisted cold spraying[J]. Materials & Design, 2015, 85: 527-533.
- [11] Chen C Y, Xie Y C, Yan X C, et al. Effect of hot isostatic pressing (HIP) on microstructure and mechanical properties of Ti6Al4V alloy fabricated by cold spray additive manufacturing [J]. Additive Manufacturing, 2019, 27: 595-605.
- [12] Yao J H, Wu L J, Li B, et al. Research states and development tendency of supersonic laser deposition technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0300001.  
姚建华,吴丽娟,李波,等. 超音速激光沉积技术: 研究现状及发展趋势[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0300001.
- [13] Lupoi R, Cockburn A, Bryan C, et al. Hardfacing steel with nanostructured coatings of Stellite-6 by supersonic laser deposition [J]. Light: Science & Applications, 2012, 1(5): e10.
- [14] Gorunov A I. Investigation microstructure and fracture behavior of welded stainless steel specimens previously obtained by supersonic laser deposition [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2020, 56: 746-756.
- [15] Yao J H, Yang L J, Li B, et al. Beneficial effects of laser irradiation on the deposition process of diamond/Ni60 composite coating with cold spray[J]. Applied Surface Science, 2015, 330: 300-308.
- [16] Li Z H, Yang L J, Li B, et al. Microstructural characteristics of WC/Stellite 6 composite coating prepared by supersonic laser deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(11): 1106002.  
李祉宏,杨理京,李波,等. 超音速激光沉积 WC/Stellite 6 复合涂层显微组织特征的研究[J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1106002.
- [17] Wu L J, Wang W L, Li B, et al. Influence of diamond particle size and content on the microstructure and properties of diamond/Cu composite coating prepared by supersonic laser

- deposition [J]. *Surface Technology*, 2019, 48(2): 40-46.
- 吴丽娟, 汪伟林, 李波, 等. 金刚石粒径及含量对超音速激光沉积金刚石/Cu 复合涂层微观结构及性能的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(2): 40-46.
- [18] Bray M, Cockburn A, O' Neill W. The Laser-assisted cold spray process and deposit characterisation [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 203(19): 2851-2857.
- [19] Li B, Wu L J, Zhang X, et al. Microstructure and corrosion-resistant property of Ti6Al4V coating prepared by supersonic laser deposition [J]. *China Surface Engineering*, 2018, 31(5): 159-166.
- 李波, 吴丽娟, 张欣, 等. 超音速激光沉积 Ti6Al4V 涂层的微观结构及耐蚀性能 [J]. *中国表面工程*, 2018, 31(5): 159-166.
- [20] Wang W L, Wu L J, Li B, et al. Numerical simulation and experimental verification of interfacial bonding behavior of Ti-6Al-4V alloy via supersonic laser deposition [J]. *Surface Technology*, 2020, 49(8): 324-332.
- 汪伟林, 吴丽娟, 李波, 等. 超音速激光沉积 Ti-6Al-4V 合金结合界面特征数值模拟及试验验证 [J]. *表面技术*, 2020, 49(8): 324-332.
- [21] Zhecheva A, Sha W, Malinov S, et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 200(7): 2192-2207.
- [22] Qin Y L, Geng L, Ni D R. Dry sliding wear behavior of extruded titanium matrix composite reinforced by *in situ* TiB whisker and TiC particle [J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(14): 4980-4985.