

TC4 钛合金表面激光熔覆含 La_2O_3 的 F101 镍基涂层

何星华, 许晓静, 戈晓岚, 陶俊, 仲奕颖, 刘庆辉, 吴桂兰

(江苏大学 先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013)

摘要: 以 F101 镍基自熔性合金粉末和含氧化镧 (2%, 质量分数) 的 F101 镍基自熔性合金粉末为原料, 在合适的激光熔覆参数下, 在 TC4 钛合金表面制备了 F101 镍基合金涂层及 F101+2% La_2O_3 镍基合金涂层, 对比分析了 2 种涂层的宏观形貌、相组成、微观组织、显微硬度及与 YG6 在干摩擦磨损条件下摩擦磨损性能。结果表明: 稀土 La_2O_3 的添加有效提高了 F101 镍基合金粉末对激光辐照能量的吸收率; 涂层形成更多富 Ti 物相, 组织更加均匀致密; 虽然基材元素扩散到涂层中一定程度上降低了涂层的硬度和耐磨性, 但与 TC4 钛合金相比, 涂层仍具有较低的摩擦系数 (0.41 vs 0.45) 和较高的耐磨性 (TC4 的 2.89 倍)。

关键词: TC4 钛合金; 激光熔覆; 镍基合金; La_2O_3 ; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)04-1074-06

钛及钛合金具有低密度、高强度、高韧性、耐腐蚀、耐高温等特点, 以往一直都是航天、武器等国防领域中主要使用的材料之一, 随着技术的发展, 其逐渐向民用工业转移, 成为医疗、化工、车辆等行业中不可或缺的材料。但钛及钛合金具有硬度低、摩擦系数大、易磨损等缺点, 严重限制了其推广应用^[1,2]。

镍基自熔性合金具有良好的耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性、耐磨损性, 且其价格适中, 成分设计广泛, 是应用最广的耐磨涂层材料^[3,4]。因此在钛合金表面制备镍基合金涂层是改善其耐磨性的有效途径。激光表面熔覆涂层是提高钛合金表面耐磨、耐蚀、耐热和抗高温氧化等性能的有效途径^[5,6], 可使熔覆层和钛合金基体产生冶金结合, 形成具有良好强韧性的熔覆层。但是钛合金是一种典型的活性金属元素, 采用激光改性技术在其表面制备涂层的过程中, 极易产生孔洞、裂纹等缺陷, 加之钛合金对激光束的反射率极强, 尤其是光纤激光器, 这给钛合金表面激光改性带来极大的困难。氧化镧 (La_2O_3) 是一种常用的稀土改性材料, 将其引入到激光熔覆涂层中, 通过充分发挥稀土材料的活性效应, 能有效消除涂层的裂纹、孔洞等缺陷, 改善涂层的组织和性能^[7]。

本研究采用激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面制备了 F101 镍基合金涂层及 F101+2% La_2O_3 镍基合金涂层。通过对比相同激光参数下两种涂层的形貌、组织与性能, 对稀土元素在其中所起的作用做了简要分析。

1 实验

实验所用基体材料为 TC4 钛合金, 化学成分见表 1。试样尺寸为 $\Phi 40 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。实验前分别用 120#, 280#, 500# 的砂纸打磨表面去除氧化层, 用超声波和无水乙醇将试样清洗干净。涂层材料为 F101 镍基自熔性合金粉末 (化学成分见表 2) 和含有氧化镧粉末 (2%, 质量分数) 的 F101 镍基自熔性合金粉末。粉末经混合后置于干燥箱中烘干, 在 FW-4A 型手动粉末压片机上压制合金粉末片, 压片尺寸为 $24 \text{ mm} \times 8 \text{ mm} \times (0.5 \sim 0.7) \text{ mm}$ 。将压制好的合金粉末片放置在处理好的钛合金表面, 采用 YLS-6000 光纤激光器对其进行单道激光熔覆实验。激光工艺参数为: 激光功率 $P=1.8 \text{ kW}$, 扫描速度 $V=420 \text{ mm/min}$, 光斑直径 $D=2 \text{ mm}$ 。

表 1 TC4 钛合金化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy ($\omega/\%$)							
Ti	Al	V	Fe	C	N	H	O
Bal.	6.0	3.9	0.16	0.01	0.017	0.008	0.09

表 2 F101 镍基自熔性粉末化学成分

Table 2 Chemical composition of F101 Ni-based self-melting powder ($\omega/\%$)				
Ni	Cr	Si	B	C
Bal.	10	3	2.5	0.6

收稿日期: 2016-04-20

基金项目: 江苏大学拔尖人才工程基金 (1211110001); 江苏省优势学科资助

作者简介: 何星华, 男, 1989 年生, 硕士生, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212013, E-mail: hexinghuaabc@sina.com

采用 Nikon EPIPHOH 300 型金相显微镜 (OM) 和 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 及其配备的能谱仪 (EDS) 对涂层的组织形貌、微区成分进行观察、分析。利用 D/max-2500PC 型 X 衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 扫描速度为 5 °/min、步宽 0.01 °、Cu 靶 K α 射线、管流 200 mA, 扫描角度为 20 °~120 °。采用 HV-1000 型维氏硬度计对涂层横截面硬度进行测量, 载荷为 1.96 N, 加载时间为 10 s。采用 UMT-2MT 型多功能摩擦学实验机对试样进行室温干滑动摩擦磨损实验。未经合金化处理的钛合金试样作为对比试样, 对磨球采用直径 Φ 10 mm、硬度 90~92 HRA 的硬质合金球 YG6, 试验参数: 试验力为 20 N, 行程 4 mm, 转台转速 100 r/min, 磨损时间为 15 min。测量磨痕宽度 (测量 5 次, 取平均值), 利用公式 (1) 计算体积磨损量^[8]。

$$\Delta V = L[R^2 \arcsin\left(\frac{d}{2R}\right) - \frac{1}{2}d\sqrt{R^2 - \frac{1}{4}d^2}] \quad (1)$$

其中: R 为钢球的半径 (mm); d 为磨痕宽度 (mm); L 为滑动行程 (mm); ΔV 为磨损体积 (mm³)。

2 结果与分析

2.1 宏观形貌

图 1a 和 1b 分别为 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层试样的宏观形貌。由图可知, F101 涂层呈扁平椭圆型, 而添加 La₂O₃ 的涂层接近于圆形。在相同实验条件下, 添加 La₂O₃ 的涂层熔池更窄、更深, 有更多的基体被熔化, 基材对涂层的稀释率较高。这是因为添加 La₂O₃ 提高了涂层对激光辐照能的吸收率^[9], 实现了高能量有效吸收, 而 F101 涂层对激光辐照能的吸收率相对较低, 激光束能量比较分散, 导致基体熔化较少, 涂层宽度较大。

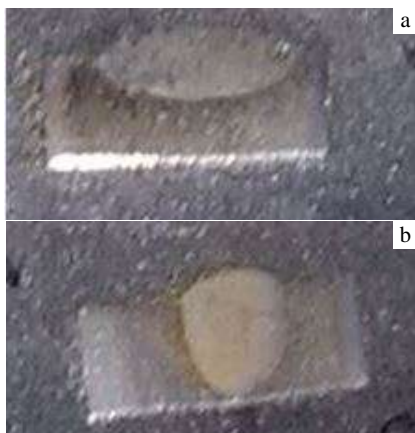


图 1 F101 和 F101+2%La₂O₃ 涂层宏观形貌

Fig.1 Macro-morphologies of the coatings: (a) F101 and (b) F101+2%La₂O₃

2.2 相组成

图 2a 和 2b 分别为 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层 XRD 图谱。由图可知, F101 涂层的主要组成相为 NiTi、TiSi₂、Cr₅Si₃、TiB 及少量的 Cr₂Ti、 α -Ti 相等。而 F101+2%La₂O₃ 涂层的主要组成相为 α -Ti、Ti₂Ni、TiNi、Cr₂Ti、TiB 等 Ti 的化合物。这是由于含 La₂O₃ 的熔覆层吸热率更高, 基体 Ti 元素跑入熔池中更多, 导致形成更多富 Ti 物相; La 作为 17 个稀土元素中活性最强的元素, 以其特有的 4f 电子层结构吸引周边原子, 增加了活性 Ti 与 Ni、Cr、B 等元素形成化合物的机会。

2.3 微观组织

图 3a 和 3b 分别为 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层横截面 OM 形貌。可以看出, 两个涂层总体均匀致密, 无裂纹, 涂层与基体呈现良好的冶金结合。

图 4a 和 4b 分别是 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层组织的 SEM 形貌图片。从图中可知, F101 涂层主要由不规则分布的细小胞状相和粗大块状相构成, 组织分散、疏松, 且存在大量的“溶洞”。而 F101+2%La₂O₃ 涂层由灰色块状相, 白色细杆状相及微量黑色棒状相构成, 组织均匀致密, 无“溶洞”产生, 且其生长方向基本与热流方向相同。这是因为 La₂O₃ 能降低界面张力, 改善熔滴间的润湿性, 提高熔融粉末的流动性, 使得涂层元素与基体元素能更好地融合, 形成致密的

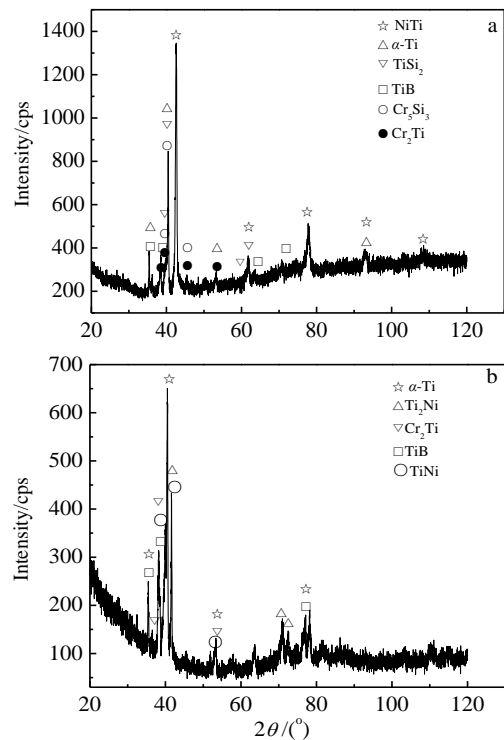


图 2 F101 和 F101+2%La₂O₃ 熔覆层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the laser cladding layers: (a) F101 and (b) F101+2%La₂O₃

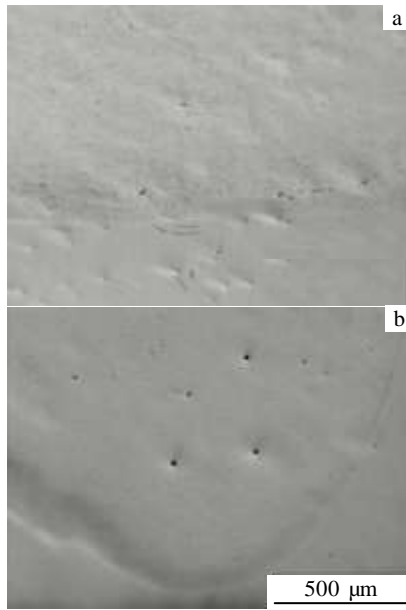


图 3 F101 和 F101+2%La₂O₃ 涂层横截面形貌

Fig.3 OM morphologies of the coating cross sections: (a) F101 and (b) F101+2%La₂O₃

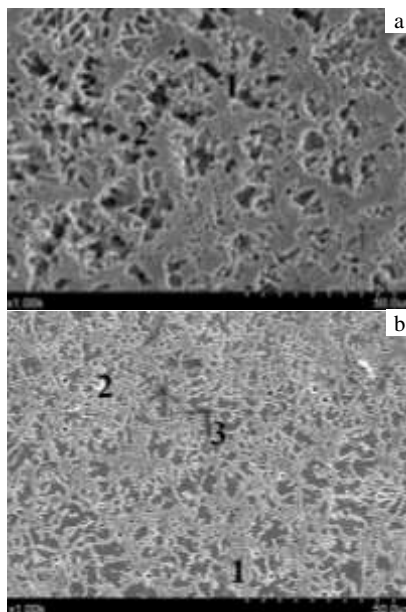


图 4 F101 和 F101+2%La₂O₃ 熔覆层组织 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphologies of the laser cladding layers: (a) F101 and (b) F101+2%La₂O₃

组织结构^[10,11]；稀土元素 La 具有细化晶粒的作用，能显著阻止晶粒长大，使涂层生成均匀致密的树枝晶及细杆状相^[12]。

表 3 和表 4 分别是 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层显微组织选区 EDS 分析结果。F101 涂层中的胞状相富

含 Ni、Ti、Cr、Si 等元素，结合 XRD 分析结果推断其为 TiNi、Cr₅Si₃ 等相；而块状相中 Ti 原子分数达到 53.32%，可能是 α-Ti 固溶体、TiNi、TiSi₂、Cr₂Ti、TiB 等相的混合物。F101+2%La₂O₃ 涂层中灰色块状相主要成分为 Ti、Ni，总原子分数达到 95.78%，推断其主要物相为 Ti₂Ni；白色相主要元素为 Ti，其次含有少量的 Ni、Cr、Si 等，不含 B 元素，推断其为 α-Ti、TiNi、Cr₂Ti 等相的混合物；黑色棒状相主要元素为 Ti，同时含有少量的 Ni、Cr、B、Si，推断其为含有 Ni、Cr、Si 等元素的 Ti 基固溶体及少量的 TiB 相。

图 5a 和 5b 分别是 F101 及 F101+2%La₂O₃ 过渡区与基体交界处的 SEM 形貌图片。可以看出，F101 的过渡区底部有一极短的平晶带，其上为沿热流方向的柱状晶区^[13]，其主要成分（原子分数）为：61.25%Ti、31.85%Ni、3.7%Cr、1.74%B、1.43%Si，基体元素与涂层元素相互扩散，形成良好的冶金结合带。而 F101+2%La₂O₃ 的过渡区底部同样存在一条极短的平晶带，其上为呈网状分布的块状相和细小杆状相，其沿热流方向生长，主要成分（原子分数）为：65.21%Ti、30.02%Ni、1.63%Cr、2.64%Si、0.5%B，涂层与基体之间呈交错状，涂层的部分组织像楔子般扎入基体中，构成了良好的冶金结合，这种结构保证了涂层与基体之间的结合强度^[14]。从图中还发现，F101 及 F101+2%La₂O₃ 的基体热影响区都出现了针状组织，这是因为在激光加热过程中，基体温度超过 TC4 的相变温度，基体由片层状的 (α+β) 双相变为单相 β 组织，但由于激光加热快冷的特点，β 相来不及析出，从而形成了饱和的针状 α 固溶体^[13]。

2.4 显微硬度

图 6 是 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层的显微硬度随熔覆层深变化曲线。可以看出，两者的硬度变化曲线

表 3 图 4a 中 F101 涂层显微组织选区 EDS 分析结果

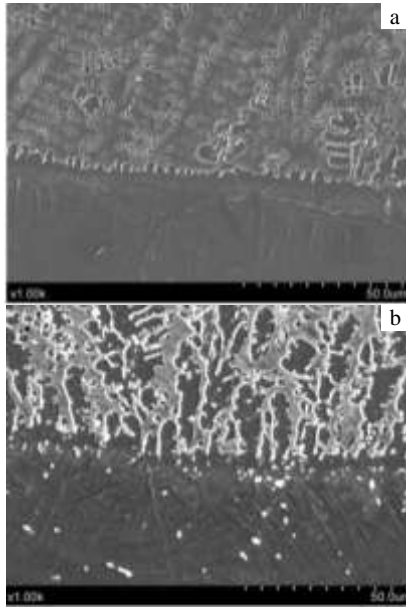
Table 3 Selected area EDS results of the microstructure of F101 in Fig.4a (at%)

Area	Ni	Cr	B	Si	Ti
1	41.30	13.85	1.42	11.03	32.4
2	26.53	10.48	1.2	8.47	53.32

表 4 图 4b 中添加 La₂O₃ 涂层显微组织选区 EDS 分析结果

Table 4 Selected area EDS results of the microstructure of F101+2%La₂O₃ in Fig.4b (at%)

Area	Ni	Cr	B	Si	Ti
1	31.08	2.42	0	1.8	64.7
2	11.44	2.77	0	1.72	84.06
3	3.87	0.24	1.82	0.66	93.4



错误!

图5 F101 和 F101+2%La₂O₃ 过渡区组织 SEM 形貌

Fig.5 SEM morphologies of the transition layers: (a) F101 and (b) F101+2%La₂O₃

分布规律相似,熔覆层的显微硬度(HV)分别为7740.3和6428.6MPa。F101熔覆层显微硬度高于F101+2%La₂O₃,这是因为添加La₂O₃提高了对激光辐照能的吸收率,导致大量基材熔化进入熔池,使熔池中存在过多的Ti元素,从而形成低硬度的α-Ti基固溶体,因而降低了熔覆层的硬度。同时,F101+2%La₂O₃硬度整体变化较为平缓,这可能与涂层中生成大量的Ti基固溶体有关,Ti基固溶体对涂层硬度变化起缓冲作用,使涂层硬度由熔覆层→过渡区→基体热影响区实现梯度下降,平稳的硬度变化有利于解决软基体向硬涂层过渡时由硬度突变引起综合性能下降的问题。另外,F101及F101+2%La₂O₃的基体热影响区的硬度(HV)分别为3781和4067MPa,略大于TC4材料(3600MPa),且F101+2%La₂O₃基体热影响区的硬度也稍高于F101,这是由于F101+2%La₂O₃熔池吸热率高,温度高,熔池与基体间化学扩散更为剧烈,基体固溶元素更多,固溶强化更强所致。

2.5 摩擦磨损性能

图7是F101、F101+2%La₂O₃涂层及TC4钛合金基体的摩擦系数对比图。可以看出,相同实验条件下,各试样的摩擦系数曲线变化规律基本相同,都经历了磨损过程中3个典型阶段的前2个,即磨合和稳定2个阶段。未经处理的TC4基体摩擦系数曲线变化趋势较为平稳,其摩擦系数稳定在0.45左右;F101涂层的摩擦系数曲线波动较大,整体在基体之上,其平均

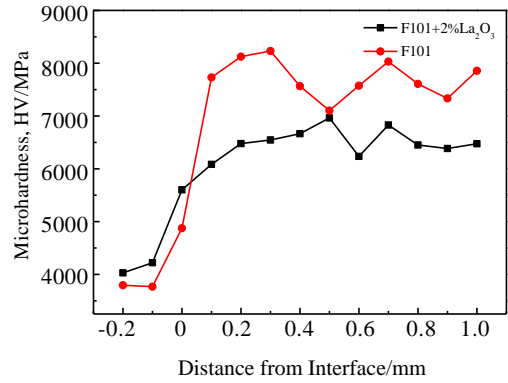


图6 F101 和 F101+2%La₂O₃ 显微硬度沿层深变化

Fig.6 Microhardness variation of F101 and F101+2% La₂O₃ along coating depth

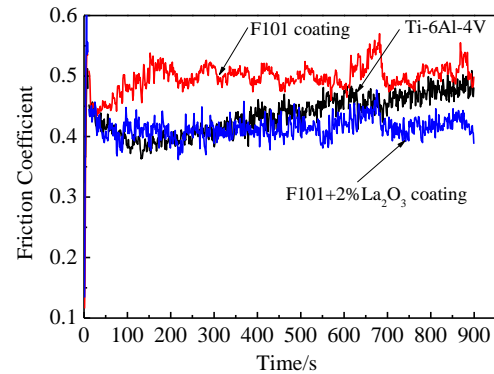


图7 F101、F101+2%La₂O₃ 涂层及 TC4 钛合金基体的摩擦系数曲线

Fig.7 Friction coefficient curves of F101, F101+2%La₂O₃ and TC4 alloy matrix

摩擦系数约为0.52;F101+2%La₂O₃涂层的摩擦系数曲线波动较为平缓,前6min基本与TC4基体相同,随着磨损时间的延长,摩擦系数逐渐降至基体之下,平均为0.41。由此可知,添加La₂O₃有利于降低涂层摩擦系数。

表5是F101、F101+2%La₂O₃涂层及TC4钛合金基体的耐磨性能数据表。可以看出,磨损最大的是钛合金基体,其磨痕宽度值约为1.249mm,磨损量达到0.130mm³,而F101涂层和F101+2%La₂O₃涂层的磨痕宽度分别为0.737和0.878mm,磨损量为0.027和0.045mm³,耐磨性分别是钛合金基体的5.4倍和2.89倍。可见F101涂层和F101+2%La₂O₃涂层都显著地改善了钛合金基体的耐磨性。比较两种涂层的耐磨性可知,F101涂层磨损体积比F101+2%La₂O₃涂层低,具有更好的耐磨性,这是因为F101涂层具有更高的显微

表 5 F101、F101+2%La₂O₃ 涂层及 TC4 钛合金基体耐磨性能数据

Table 5 Wear-resistance data of F101 and F101+2%La₂O₃ coatings and TC4 alloy matrix

Material	Grinding crack width/mm	Average grinding crack width/mm	Wear volume/mm ³
TC4 matrix	1.261, 1.258, 1.246, 1.240, 1.242	1.249	0.13
F101	0.733, 0.740, 0.736, 0.731, 0.745	0.737	0.027
F101+2%La ₂ O ₃	0.875, 0.881, 0.871, 0.879, 0.885	0.878	0.045

硬度，而硬度与涂层耐磨性呈线性关系，一般硬度越高，涂层越耐磨。

图 8 是 TC4 钛合金基体及 F101、F101+2%La₂O₃ 涂层磨损形貌。其中图 8a 是钛合金基体的磨损形貌图，从图中可以看出，磨痕与滑动方向基本相同，且分布均匀，磨痕在基体表面形成了深且宽的犁沟，基体表面存在大量剥落和塑性变形，由此推断，钛合金基体的磨损是粘着磨损与磨粒磨损综合作用的结果。

图 8b 和 8c 分别是 F101 及 F101+2%La₂O₃ 涂层的磨损形貌。从图中可以看出，两涂层损形貌基本相同，其表面只有一些轻微划痕所形成的细浅犁沟，未见大量表层剥落与塑性变形（F101 涂层存在轻微剥落），但磨损表面存在大量的白色颗粒。可以推断这是因为激光熔覆层具有较高的硬度，在磨损过程中，涂层表面在磨削力作用下，形成应力集中，萌生裂纹源，在连续摩擦作用下，裂纹逐渐扩展，最终导致涂层局部剥落，形成磨屑，在后续磨损过程当中，磨屑随摩擦副一起运动，在涂层表面做切削运动，形成轻微的犁沟^[13]，因此涂层的磨损机理主要是磨粒磨损。对比 F101 涂层与 F101+2%La₂O₃ 涂层磨损形貌可知，F101+2%La₂O₃ 涂层的磨痕较宽，白色颗粒数量更多，这是因为 F101+2%La₂O₃ 涂层中含有更多的 α-Ti 固溶体，而 α-Ti 固溶体硬度低，耐磨性差，因此 F101+2%La₂O₃ 涂层磨痕较宽，磨损表面存在更多的白色颗粒。而 F101 涂层硬度较高，耐磨性相对较好，其磨痕较窄，且白色磨粒较少，但由于组织疏松，在磨损过程中存在剥落现象，使磨损表面出现了如图 8b 所示的剥落坑，大块剥落物会在长期磨损过程中对表面产生极大的破坏。因此，相对而言，F101+2%La₂O₃ 涂层具有更好的潜在耐磨优势。

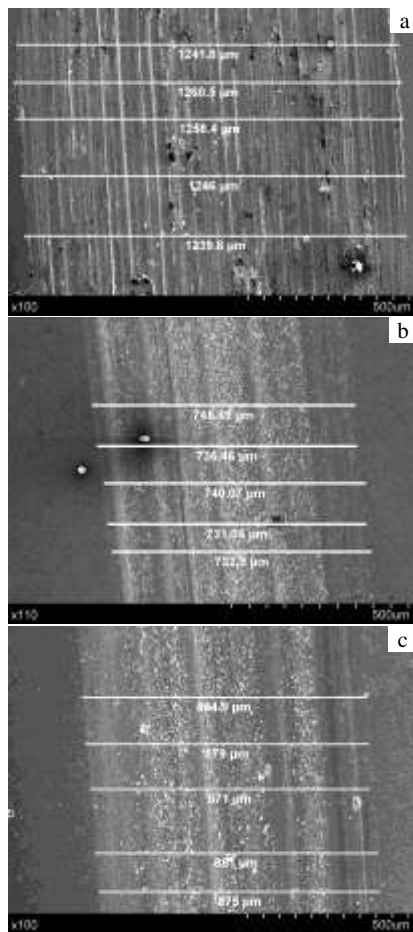


图 8 TC4 钛合金基体及 F101、F101+2%La₂O₃ 涂层磨损 SEM 形貌

Fig. 8 SEM morphologies for the wear surface of TC4 alloy matrix (a), F101 (b) and F101+2%La₂O₃ (c)

3 结 论

- 1) 添加 La₂O₃ 能提高涂层对激光辐照能的吸收率，提高能源利用率。
- 2) 添加 La₂O₃ 不仅改善了组织的均匀性，使涂层均匀致密，还改变了其组成物相，由 NiTi、TiSi₂、Cr₃Si₅、TiB 等变为 α-Ti、Ti₂Ni、TiNi、Cr₂Ti、TiB 等。
- 3) 添加 La₂O₃ 后涂层的平均硬度虽然由 7740.3 MPa 降至 6428.6 MPa，但硬度变化更加平缓，降低了涂层开裂趋势，有利于提高涂层与基体的结合强度。
- 4) 添加 La₂O₃ 后，涂层的耐磨性与 F101 涂层相比略有降低，但摩擦系数更小（0.41 vs 0.52），且不存在大块剥落物，其耐磨性仍为 TC4 基体的 2.89 倍，显著提高了钛合金的耐磨性能。

参考文献 References

- [1] Tao Jun(陶俊), Xu Xiaojing(许晓静), Ge Xiaolan(戈晓岚) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(8): 1959
- [2] Lin Yinghua(林英华), Chen Zhiyong(陈志勇), Li Yuehua(李月华) *et al.* *Infrared and Laser Engineering*(红外与激光工程)[J], 2012, 41(10): 2694
- [3] Li Jianing(李嘉宁), Chen Chuanzhong(陈传忠). *Modern Welding Technology*(现代焊接)[J], 2011(1): 14
- [4] Yuan Xiaomin(袁晓敏), Gong Youpin(龚佑品), He Yizhu(何宜柱). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2007, 28(5): 41
- [5] Zhang K, Zou J X, Li J *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2012, 22(8): 1817
- [6] Wang Dongsheng(王东生), Tian Zongjun(田宗军), Shen Lida(沈理达) *et al.* *Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2008, 45(6): 24
- [7] Zhao Gaomin(赵高敏), Wang Kunlin(王昆林), Li Chuangang(李传刚). *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2004, 24(4): 318
- [8] Zhang Xiaodong(张晓东), Dong Shiyun(董世运), Xu Binshi(徐滨士) *et al.* *Journal of Academy of Armored Force Engineering*(装甲兵工程学院学报)[J], 2009, 23(3): 73
- [9] Yang Yong(杨勇), Wang You(王铀), Yan Mufu(闫牧夫). *Heat Treatment Technology and Equipment*(热处理技术与装备)[J], 2006, 27(6): 1
- [10] Shang Lijuan(尚丽娟), Gao Hua(高华), Yu Xingfu(于兴福). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2011, 21(9): 2105
- [11] Hong Yongchang(洪永昌). *Metal Mine*(金属矿山)[J], 2004(2): 55
- [12] Chen Hao(陈颢), Li Huiqi(李惠琪), Sun Yuzong(孙玉宗) *et al.* *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2005, 3(9): 30
- [13] Sun Ronglu(孙荣禄), Yang Dezhuang(杨德庄), Dong Shangli(董尚利) *et al.* *Applied Laser*(应用激光)[J], 2000, 20(6): 261
- [14] Ma Haibo(马海波), Zhang Weiping(张维平). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(12): 2189

F101 Ni-based Coating Containing La₂O₃ by Laser Cladding on TC4 Titanium Alloy

He Xinghua, Xu Xiaojing, Ge Xiaolan, Tao Jun, Zhong Yiyang, Liu Qinghui, Wu Guilan

(Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: F101 Ni-based alloy coating and F101+2 wt% La₂O₃ Ni-based alloy coating were fabricated on TC4 titanium alloy surface with proper laser cladding parameters, using F101 Ni-based self-melting alloy powder and F101 Ni-based self-melting alloy powder with 2 wt% La₂O₃ as starting materials. Macro morphology, phase composition, microstructure, microhardness and friction properties of the two kinds of coatings were compared. Results show that rare-earth La₂O₃ effectively improves the absorption rate of laser irradiation. More Ti-rich phases are formed and the microstructure is more uniform and denser in the F101+2 wt% La₂O₃ coating. Although the hardness and friction property of the F101+2 wt% La₂O₃ coating are reduced to some extent due to the excessive elements diffusion from TC4 matrix into the coating, the friction coefficient of the coating is lower (0.41 vs 0.45) and the wear resistance is 2.89 times higher than that of TC4.

Key words: TC4 titanium alloy; laser cladding; Ni-based alloy; La₂O₃; friction properties

Corresponding author: Xu Xiaojing, Ph. D., Professor, Engineering Institute of Advanced Manufacturing and Modern Equipment Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, P. R. China, E-mail: xjxu67@ujs.edu.cn