

# TC4 钛合金表面激光合金化制备 Ti-Si 涂层

吴桂兰, 许晓静, 戈晓岚, 陶俊, 刘庆辉, 仲奕颖, 何星华

(江苏大学, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 以 Ti、Si 单质元素混合粉末为原料, 采用激光合金化技术在钛合金表面成功制备出了 Ti-Si 合金涂层。分析了涂层的组织形貌、成分和物相组成, 测试了涂层的显微硬度及与 YG6 在干摩擦磨损条件下的摩擦磨损性能。结果表明: 在合适的激光合金化参数下制备的 Ti-Si 涂层整体均匀致密, 无裂纹且与 TC4 基体呈良好的冶金结合; 涂层组织主要由针状的  $\alpha$ -Ti 基体和网状分布的  $Ti_5Si_3/\beta$ -Ti 共晶体 (室温下为  $Ti_5Si_3/\alpha$ -Ti) 组成; 自下而上涂层组织细化, 硬度 HV 在 6600~7300 MPa 之间, 与 TC4 钛合金相比, 平均摩擦系数降低 (0.39 vs 0.45), 耐磨性提高 2.4 倍。

**关键词:** TC4 钛合金; 激光合金化; Ti-Si 合金; 组织; 耐磨性

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)07-1949-05

钛合金是一种新式结构材料, 具有高强度、耐高温、耐腐蚀、疲劳强度高、韧性优异等许多优点, 被人们称为“现代金属”、“太空金属”等, 在航空、军事、车辆工程、生物医学等领域获得了日益广泛的应用<sup>[1-3]</sup>。但其摩擦系数大、比强度低、比刚度低等缺点, 限制了其潜能的发挥<sup>[4,5]</sup>。Ti-Si 系合金是一种在国际上刚刚起步的新型合金材料, 其中  $Ti_5Si_3$  是一种高熔点、高硬度及低密度的金属间化合物, 它在常温下具有良好的性能, 在高温环境中也表现出良好的高温稳定性、抗高温蠕变性、抗高温氧化性等性能, 被誉为很有发展前景的结构候选材料之一<sup>[6-8]</sup>。

有学者采用直接铺 Si 粉的形式, 在钛合金表面采用原位合成法制备  $Ti_5Si_3$  涂层, 但在涂层制备过程中发现了很多问题, 例如涂层组织不均匀, 硬度梯度变化大, 裂纹和孔洞产生率高, 工艺参数不易控制等<sup>[9,10]</sup>。这些问题大部分是由于反应过程中 Si 粉流动性差, 在某些地方聚集, 造成反应不充分导致的, 若加入一些调节元素 (例如 Ti), 就能有效改善这些问题。采用激光熔覆技术, 在材料表面制备 Ti-Si 合金涂层, 不仅能充分利用 Ti-Si 合金的优良性能, 同时利用高能束的优点, 节约合金元素, 降低生产成本, 为推广 Ti-Si 合金应用开拓了一条新的道路<sup>[11,12]</sup>。

本研究采用激光合金化技术成功地在钛合金表面制备了 Ti-Si 合金涂层, 并对涂层的组织、硬度与耐磨性能进行了研究。

## 1 实验

试验基体材料为 TC4 钛合金, 其化学成分见表 1。试样尺寸为  $\Phi 40$  mm $\times$ 3 mm。实验前试样分别用 120#, 280#, 500#, 800# 的砂纸打磨以去除氧化层, 用超声波和无水乙醇将试样清洗干净。涂层材料为 Ti 粉和 Si 粉, 各组分原子质量分数分别为 75% 和 25%, 粉末经混合球磨 12 h 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 mm $\times$ 8 mm $\times$ (0.5~0.7) 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合金化实验。激光工艺参数为: 激光功率  $P=1.8$  kW, 扫描速度  $V=7$  mm/s, 光斑直径  $D=2$  mm。

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 (EDS) 分析仪对涂层的组织形貌、微观成分进行观察、分析。利用 D8-ADVANCE 型 X 射线衍射 (XRD) 仪进行物相分析, 扫描速度为 5 °/min、步宽为 0.01 °、Cu 靶  $K\alpha$  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的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

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

收稿日期: 2016-07-05

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

作者简介: 吴桂兰, 女, 1990 年生, 硕士, 江苏大学先进制造与现代装备技术工程研究院, 江苏 镇江 212000, 电话: 0511-88792058, E-mail: yien525@126.com

型多功能摩擦学实验机在室温下对试样进行干滑动摩擦磨损试验, 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  $\Phi 10$  mm, 硬度 HRA 90~92 的硬质合金球 YG6, 试验参数: 试验力为 20 N, 行程 4 mm, 转台速度 100 r/min, 磨损时间为 15 min。记录实验中生成的摩擦系数曲线, 利用扫描电镜观察试样磨损形貌, 测量磨痕宽度 (测量 5 次, 取平均值), 利用公式 (1) 计算磨损体积<sup>[13]</sup>。

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

式中,  $R$  为钢球的半径 (mm);  $d$  为磨痕宽度 (mm);  $L$  为滑动行程 (mm);  $\Delta V$  为磨损体积 ( $\text{mm}^3$ )。

## 2 结果与分析

### 2.1 相组成

图 1 为涂层的 XRD 图谱。对其衍射峰标定可知, 涂层主要由  $\alpha$ -Ti 和  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相组成。其形成过程分析如下: 熔池中金属液在冷却凝固过程中生成  $\beta$ -Ti, 剩余的金属液在共晶线处发生共晶反应, 生成  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\beta$ -Ti 共晶体, 随着温度的进一步下降, 大量的  $\beta$ -Ti 转变为  $\alpha$ -Ti, 分布于共晶体周边, 此处反应类型为  $\beta$ -Ti +  $\text{Ti}_5\text{Si}_3 \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Si}$ <sup>[14]</sup>, 且 Ti 和 Si 反应的吉布斯自由能为很大的负值, 从热力学讲, 也容易生成  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  相<sup>[15]</sup>, 故其产物是  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\beta$ -Ti 的共晶组织 (室温下为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\alpha$ -Ti)。

### 2.2 涂层组织

图 2 是涂层横截面 OM 形貌。可以看出, 涂层整体均匀致密、无裂纹、有微量气孔, 气孔为 15~35  $\mu\text{m}$ , 这可能是由于空气进入熔池中导致的; 涂层与基体之间存在一条分界线, 其上部为涂层, 下部为 TC4 基体, 涂层与基体呈良好的冶金结合。

图 3 为涂层横截面组织的 SEM 照片, 其中图 3a、3b 分别取自涂层的上部和下部。可以看出, 涂层上、

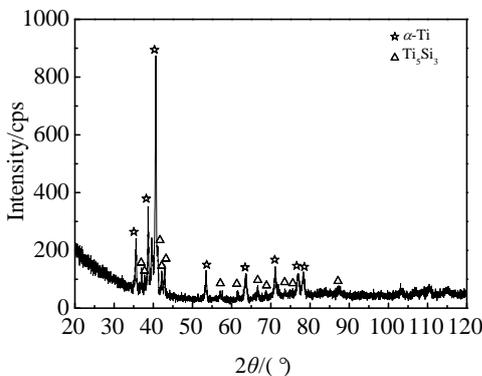


图 1 涂层合金区图谱

Fig.1 XRD pattern of the laser alloy zone

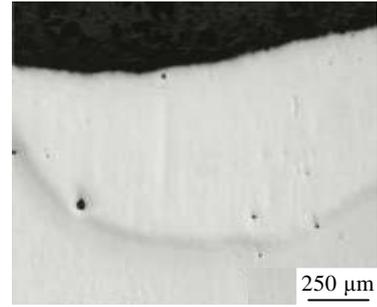


图 2 涂层横截面形貌

Fig.2 OM morphology of the coating cross section

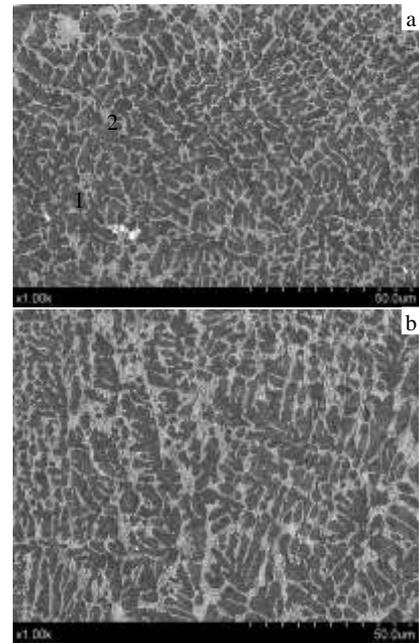


图 3 涂层组织 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of the laser alloy zone: (a) the upper and (b) the lower

下部生成了相同的组织, 主要为黑色基体和分布于基体上的白色网状物相。自下而上涂层组织越细化, 这主要是由于上部冷却速度快导致的。

对图 3 涂层中黑色基体和白色相域混合物进行成分分析, 其结果如表 2 所示。涂层中黑色基体 (区域 1) 组成元素为 Ti, 同时还分布着少量的 Al、V、Si 等元素, 且其主要形态为针状组织, 推断其为含有 Al、V、Si 等元素的饱和针状  $\alpha$ -Ti 固溶体。而白色网状混合物 (区域 2) 主要含有 Ti、Si 等元素, 结合 XRD 分析结果可以推断其为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\beta$ -Ti 共晶组织 (室温下为  $\text{Ti}_5\text{Si}_3/\alpha$ -Ti)。

图 4 是涂层横截面过渡区与基体交界处的 SEM 形貌照片。可以看出, 过渡区组织与涂层其他部分的组

表 2 图 3a 中涂层合金区域 1 和区域 2 的 EDS 分析结果  
Table 2 EDS results of zone 1 and zone 2 of the laser alloy in Fig.3a (at%)

Zone	Ti	Al	V	Si
1	81.78	10.18	0.94	7.1
2	71.46	5.81	0.54	22.18

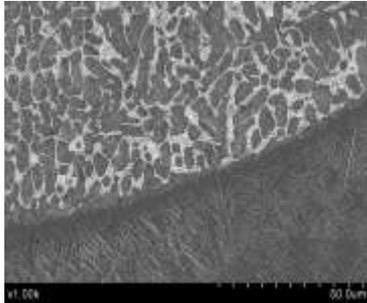


图 4 过渡区组织 SEM 形貌

Fig.4 SEM morphology of the transition layer

织一致, 都是黑色的基体和分布于基体上的白色网状物相, 组织生长方向与热流方向基本一致。另外在过渡区底部有大量针状组织, 主要是因为 TC4 基体受热升温, 温度高于相变温度之后使  $\alpha+\beta$  双相组织转变为  $\beta$  相组织, 而激光处理过程相当于“淬火”, 基体快速冷却, 使  $\beta$  相还未析出而形成饱和的针状  $\alpha$  固溶体。此外, 在涂层与 TC4 基材结合处, 有一条明显的深色“分界带”。在“分界带”内, 涂层与 TC4 基材的组织相互交错在一起, 这是因为两者组织相同, 都为针状  $\alpha$ -Ti 相, 具有良好的相容性, 因此能相互紧密的融合在一起, 形成良好的冶金结合。因此推断, 涂层与基体有着很高的结合强度, 这有利于提高涂层的使用寿命。

### 2.3 涂层硬度

图 5 为涂层横截面显微硬度沿层深变化的曲线。可以看出, 涂层硬度沿层深方向呈梯度变化趋势, 涂层硬度 (HV) 较为均匀 (6600~7300 MPa), 其平均值为 6890 MPa, 比 TC4 材料 (平均 3600 MPa) 提高了 91%。涂层具有较高硬度的原因主要有两方面: 一方面是涂层基体生成了大量细小针状相, 有细晶强化的作用, 提高了涂层基体的硬度; 另一方面是  $Ti_5Si_3$  相本身具有很高的硬度, 其呈网状分布于涂层基体上, 有利于提高涂层的硬度。基体热影响区由于受到涂层合金化元素的扩散, 硬度上升到 4040 MPa 左右, 比 TC4 材料 (3600 MPa) 略有升高。

### 2.4 摩擦磨损性能

图 6 是 Ti-Si 涂层及钛合金基体摩擦系数的对比图。可以看出, Ti-Si 涂层的摩擦系数曲线在经历了短暂的磨合阶段后, 马上进入磨损稳定阶段。在磨损稳

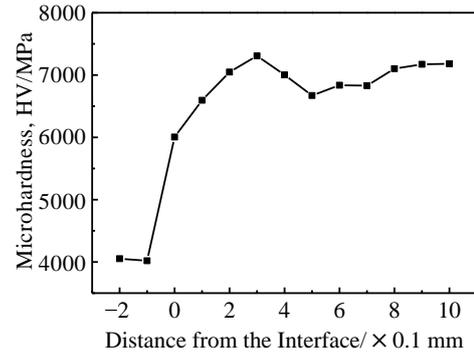


图 5 显微硬度沿涂层深变化

Fig.5 Micro-hardness change along coating depth

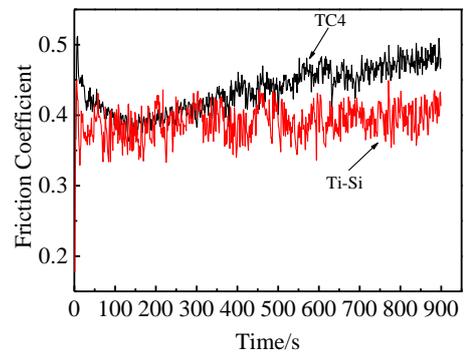


图 6 Ti-Si 涂层及 TC4 合金基体的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficient curves of Ti-Si coating and TC4 alloy substrate

定阶段, 涂层的摩擦系数较为平稳, 在 0.33~0.44 之间波动, 整体在基体之下, 其平均摩擦系数约为 0.39, 比钛合金基体 (0.45) 降低了 13%。这是因为合金化形成的物相  $Ti_5Si_3$  具有较高的硬度, 在磨损过程中能够有效地阻碍磨损运动, 降低其塑性变形; 另外,  $Ti_5Si_3$  起到一定的固体润滑作用, 使磨损更加平缓, 故使涂层具有较小的摩擦系数。

图 7a 是钛合金基体的磨损形貌。可以看出, 磨痕平均宽度约为 1.249 mm, 按公式计算磨损量为 0.130  $mm^3$ 。磨痕在基体表面形成了深且宽的犁沟, 基体表面存在大量的剥落和塑性变形。图 7b 为 Ti-Si 涂层磨损表面的 SEM 形貌图。可以看出, 试样磨损表面分布着与滑动方向一致的划痕及弥散分布的白色颗粒, 磨痕平均宽度值为 0.93 mm, 按公式 (1) 计算其磨损量为 0.054  $mm^3$ , 耐磨性是同等实验条件下钛合金基体 (磨损体积 0.13  $mm^3$ ) 的 2.4 倍, 说明 Ti-Si 涂层显著地提高了钛合金基体的耐磨性。此外, Ti-Si 涂层磨损表面没有明显的塑性变形, 只有少量白色剥落物和剥落后形成的剥落坑, 这可能是涂层基体硬度较高, 能

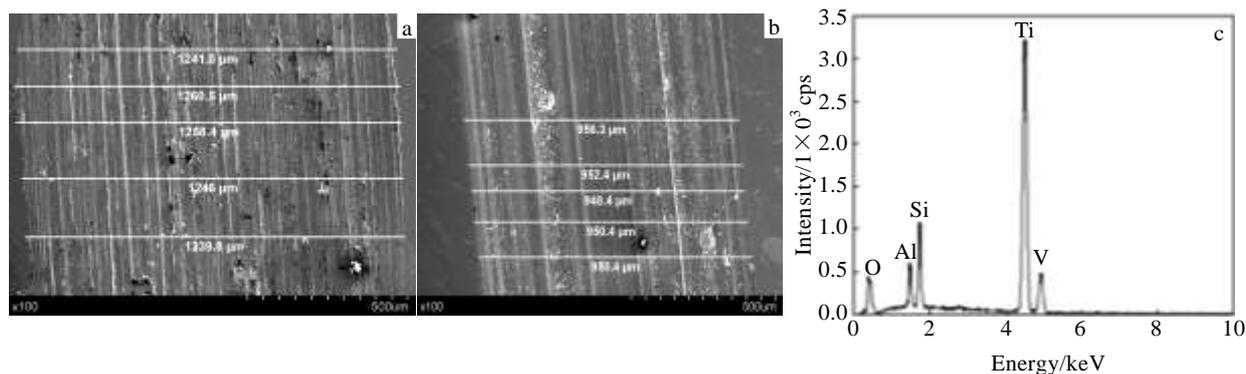


图 7 TC4 合金基体和 Ti-Si 涂层的磨损表面 SEM 形貌及 Ti-Si 涂层 EDS 能谱

Fig.7 SEM morphologies wear surface of TC4 alloy substrate (a) and Ti-Si coating (b); EDS spectrum of Ti-Si coating (c)

减少粘着磨损导致的塑性变形,而呈网状分布的  $Ti_5Si_3$  相承担了磨损中大部分的作用力,在连续磨损作用下,部分  $Ti_5Si_3$  相从基体上剥落下来,形成磨屑和剥落坑,在后续的磨损中,磨屑夹杂在对磨件之间,对涂层进行磨削,从而形成一条条磨痕。摩擦磨损是多方共同作用的结果, Ti-Si 涂层的磨损机理以磨粒磨损为主,粘着磨损为辅。对磨损表面进行能谱分析,其结果如图 7c 所示,磨损表面未发现来自对磨件的元素,证明整个磨损过程中未发生明显的材料转移,进一步表明涂层的磨损机理以磨粒磨损为主,粘着磨损为辅。

### 3 结 论

1) Ti-Si 合金涂层组织主要由针状的  $\alpha$ -Ti 基体和网状分布的  $Ti_5Si_3/\beta$ -Ti 共晶体(室温下为  $Ti_5Si_3/\alpha$ -Ti)组成。

2) Ti-Si 涂层的平均硬度(HV)为 6890 MPa,比 TC4 材料(3600 MPa)提高了 91%;涂层平均摩擦系数为 0.39,比钛合金基体(0.45)降低了 13%;涂层的磨损体积为  $0.054 \text{ mm}^3$ ,耐磨性是钛合金基体(平均磨损体积  $0.13 \text{ mm}^3$ )的 2.4 倍。

#### 参考文献 References

[1] Yao Xiaofei(姚小飞), Xie Faqin(谢发勤), Wang Yifei(王毅飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(12): 2135  
 [2] Xu Guodong(许国栋), Wang Feng'e(王凤娥). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2008, 32(6): 774  
 [3] He Yang(何阳), Qu Xiaohe(屈孝和), Wang Yue(王越) et al. *Equipment Manufacturing Technology*(装备制造技术)[J], 2014, 10: 160  
 [4] Cassar G, Avelar-Batista Wilson J C, Banfield S et al. *Surface*

*and Coatings Technology*[J], 2012, 206(22): 4553

[5] Shang Guoqiang(商国强), Zhu Zhishou(朱知寿), Chang Hui(常辉) et al. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2011, 35(2): 286  
 [6] Kang Pengchao, Yin Zhongda, Jiang Yue et al. *Journal of University of Science and Technology Beijing*[J], 2004, 11(2): 187  
 [7] Yeh C L, Hsu C C. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2005, 395(1): 53  
 [8] Liu Yuanfu(刘元富), Wang Huaming(王华明). *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2002, 22(4): 141  
 [9] Chen Yingchun(陈迎春), Feng Jicai(冯吉才). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2004, 14(11): 1839  
 [10] Jiang Ping(蒋平), Zhang Jijuan(张继娟), Yu Ligen(于利根). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2000, 29(4): 269  
 [11] Huang Sha(黄莎), Li Yuxin(李玉新), Bai Peikang(白培康) et al. *Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 12: 22  
 [12] Wang Chunmin(王春敏), Cai Liangxu(蔡良续), Wang Huaming(王华明). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(1): 183  
 [13] Zang Xiaodong(张晓东), Dong Shiyun(董世运), Xu Binshi(徐滨士). *Journal of Academy of Armored Force Engineering*(装甲兵工程学院学报)[J], 2009(3): 73  
 [14] Zhao Jiyuan(赵继圆). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2008  
 [15] Guo Chun(郭纯), Zhou Jiansong(周健松), Chen Jianmin(陈建敏). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2012(9): 970

## Ti-Si Coating by Laser Alloying on TC4 Titanium Alloy

Wu Guilan, Xu Xiaojing, Ge Xiaolan, Tao Jun, Liu Qinghui, Zhong Yiying, He Xinghua  
(Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Ti-Si alloy coating was fabricated on the surface of titanium alloy by laser alloying using Ti and Si elemental elements mixed powder as starting material. Morphology, composition and phase of the coating were investigated. Microhardness and tribological properties under dry friction and wear conditions were tested. The results show that the Ti-Si coating prepared under appropriate parameters of laser alloying is uniform and dense, crack-free, and exhibits good metallurgical bonding with TC4 base; the microstructure of the coating consists of needle-like  $\alpha$ -Ti matrix and  $Ti_5Si_3/\beta$ -Ti eutectic ( $Ti_5Si_3/\alpha$ -Ti at room temperature) of network distribution; the hardness HV of the coating is between 6600~7300 MPa; compared with that of TC4 titanium alloy, the average friction coefficient of the coating decreases (0.39 vs 0.45) and its wear resistance increases by 2.4 times.

**Key words:** TC4 titanium alloy; laser alloying; Ti-Si alloy; microstructure; wear resistance

---

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