

# Ti6Al4V 表面激光熔覆 Ti/TiBCN 复合涂层研究

苏科强, 李玉新, 张鹏飞, 吴利芸, 张宏建, 尉利强, 李昕宸, 郑博方

(中北大学 材料科学与工程学院, 太原 030051)

**摘要:** 目的 提高 Ti6Al4V 表面硬度、耐腐蚀性和耐磨性。方法 采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 表面制备 Ti/TiBCN 复合涂层, 研究不同激光比能对涂层组织与性能的影响。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、显微维氏硬度计、电化学工作站和往复摩擦磨损试验机研究了涂层的相组成、显微组织、显微硬度、耐腐蚀性和耐磨性。结果 当激光比能为  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$ 、TiBCN 含量为 70% 时, Ti/TiBCN 复合涂层质量最好。涂层上部由胞状晶、花瓣状结构、须状结构和等轴  $\alpha$  相组成, 涂层中部主要由粗大 TiBCN 枝晶组成, 涂层下部由针状结构和类球形 TiBCN 颗粒组成。与 Ti6Al4V 基体相比, 涂层硬度达  $1050 \text{ HV}_{0.2}$ , 约为基体显微硬度 ( $340 \text{ HV}_{0.2}$ ) 的 3.0 倍。基体自腐蚀电位为  $-1.388 \text{ V}$ , 自腐蚀电流密度为  $-6.33 \text{ A/cm}^2$ ; 涂层自腐蚀电位为  $-1.173 \text{ V}$ , 自腐蚀电流密度为  $-6.22 \text{ A/cm}^2$ 。摩擦磨损实验中, 涂层出现轻微的剥落、磨粒磨损式的浅短磨痕和颗粒碎屑, 基体表面出现较多犁沟式磨损。涂层的平均摩擦因数为 0.174, 约是基体 (0.323) 的  $1/2$ ; 涂层的磨损量为  $1.152 \text{ mg}$ , 约是基体 ( $6.723 \text{ mg}$ ) 的  $1/6$ 。结论 当激光比能为  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层的组织均匀致密, 硬度显著提高, 耐腐蚀性和耐磨性优于基体。

**关键词:** 激光熔覆; 激光比能; Ti6Al4V; Ti/TiBCN 涂层; 微观组织; 显微硬度; 耐腐蚀性; 耐磨性

**中图分类号:** TG174.44    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0142-07

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.020

## TiBCN Coatings Prepared on Ti6Al4V Surface by Laser Cladding

SU Ke-qiang, LI Yu-xin, ZHANG Peng-fei, WU Li-yun, ZHANG Hong-jian,  
YU Li-qiang, LI Xin-chen, ZHENG Bo-fang

(School of Material Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve Ti6Al4V surface hardness, corrosion resistance and wear resistance. Ti/TiBCN composite coatings were prepared on the surface of Ti6Al4V by laser cladding technique. The effect of different laser specific energy on the microstructure and properties of the coatings was investigated. The phase composition, microstructure, microhardness, corrosion resistance and wear resistance of the coatings were investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscope (SEM), micro Vickers hardness tester, electrochemical workstation and reciprocating friction and wear tester. When the laser specific energy was  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$  and the content of TiBCN was 70%, the quality of Ti/TiBCN composite coating was the best. The upper part of the coating consisted of

收稿日期: 2018-06-05; 修订日期: 2018-08-02

Received: 2018-06-05; Revised: 2018-08-02

基金项目: 国家自然科学基金 (51604246); 山西省科技攻关项目 (2015031011-2, 201603D121002-2); 山西省高等学校科技创新项目 (2015104)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51604246), Science and Technology Project of Shanxi Province (2015031011-2, 201603D121002-2), Science and Technology Innovation Project of Colleges and Universities of Shanxi Province (2015104)

作者简介: 苏科强 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面激光熔覆技术。

Biography: SU Ke-qiang (1990—), Male, Master, Research focus: surface laser cladding technology.

通讯作者: 李玉新 (1979—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面激光熔覆技术。邮箱: ck603110622@163.com

Corresponding author: LI Yu-xin (1979—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface laser cladding technology. E-mail: ck603110622@163.com

cellular crystal, petal structure, whisker structure and equiaxed  $\alpha$  phase. The middle part of the coating was mainly composed of coarse TiBCN dendrite, while the lower part of the coating was comprised of needle-like structure and spherical TiBCN particles. Compared with Ti6Al4V substrate, the hardness of the coating was 1050HV<sub>0.2</sub>, which was about 3.0 times of that of the substrate (340HV<sub>0.2</sub>). The self-corrosion potential of the substrate was -1.388 V and the self-corrosion current density was -6.33 A/cm<sup>2</sup>, while the self-corrosion potential of the coating was -1.173 V and the self-corrosion current density was -6.22 A/cm<sup>2</sup>. In the friction and wear experiments, the coating appeared slight spalling, the abrasive wear type was shallow and short wear mark and particle debris and the substrate surface appeared more ploughing wear. The average friction coefficient of the coating was 0.174, which was about 1/2 of that of the substrate (0.323). The wear loss of the coating was 1.152 mg, which was about 1/6 of the substrate (6.723 mg). When the laser specific energy is 13.3 kJ/cm<sup>2</sup>, the microstructure of the coating is uniform and compact, the hardness is improved significantly and the corrosion resistance and wear resistance of the coating are better than that of the substrate.

**KEY WORDS:** laser cladding; laser specific energy; Ti6Al4V; Ti/TiBCN coating; microstructure; microhardness; corrosion resistance; wear resistanc

Ti6Al4V 具有比强度高和耐蚀性良好等优点, 广泛应用于航空、航天、石油以及化工等领域<sup>[1-3]</sup>, 但硬度低、耐磨性和高温环境中耐腐蚀性差的缺点限制了其在摩擦构件中的应用<sup>[4]</sup>。为提高 Ti6Al4V 的使用性能, 国内外学者广泛关注表面涂层制备的方法。与电弧喷涂法<sup>[5]</sup>、电镀法<sup>[6]</sup>、等离子喷涂法<sup>[7]</sup>等技术相比, 激光熔覆技术具有对基体热影响小, 涂层与基材呈冶金结合且结合强度高、不易脱落等优势<sup>[8-13]</sup>。徐江宁等人<sup>[14]</sup>利用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 表面制备了 Ni80Cr20-40Al-20Si 复合涂层, 系统地分析了涂层的物相、显微组织结构及高温抗氧化性能。结果表明, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>/Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> 作为增强相均匀分布于基体 Al<sub>3</sub>Ti/NiTi 中, 经恒温 800 °C 氧化 32 h 后, 复合涂层的氧化膜主要由 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NiO 组成, 结构连续致密, 氧化动力学曲线近似符合抛物线规律, 表现出较好的高温抗氧化性能, 而且涂层中没有发现裂纹, 仅有少量气孔。但 NiCrAlSi 复合涂层是否会提高 Ti6Al4V 基体表面硬度、耐磨性和耐腐蚀性未知。刘延辉等人<sup>[15]</sup>应用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 表面制备镍基耐磨涂层, 建立了熔道搭接的几何模型, 提出了依据熔道搭接角和熔合线高度差, 分析搭接熔道的方法, 阐明了激光熔池对流效应对涂层微观组织生长和分布的影响及作用。但未对涂层的制备工艺参数, 如预置粉层厚度, 混合粉中碳微粉的形态、不同特性激光束(如光纤激光束、宽带激光束)等, 对涂层性能参数的影响进行系统讨论。张佳虹等人<sup>[16]</sup>在 Ti6Al4V 表面进行了激光熔覆 Ni 包 MoS<sub>2</sub>/NiCrBSi 复合涂层。结果表明, 在其他工艺参数不变的条件下, 随扫描速度的增大, 熔覆层宽度和厚度、基底材料熔化深度、热影响区深度均减小; 显微组织细化, 结合区胞状晶逐渐消失; 涂层的显微硬度降低, 裂纹敏感性增大。但有关扫描速度对涂层耐蚀性能的影响未进行详细讨论。李军等人<sup>[17]</sup>利用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 表面制备了原位合成 TiB 晶须和 TiC 颗粒增强的钛基复合陶瓷涂层。结果表明, 涂层组织致密均匀且具有良好的耐磨性, 但未

对涂层硬度和耐腐蚀性进行详细讨论。P. Wiecinski 等人<sup>[18]</sup>采用真空电弧法在 Ti6Al4V 表面以相同的总厚度和不同的成分层分别制备了 Cr/CrN、Ti/TiN 和 CrN/TiN 多层涂层。结果表明, 界面类型的不同使制备的多层膜具有不同的微观结构, 相干、半相干界面或过渡层界面影响陶瓷涂层的生长机理, 进而影响涂层的晶粒尺寸和力学性能。但未对涂层耐磨性、耐腐蚀性进行系统的分析。郭伟明等人<sup>[19]</sup>采用热压法分别制备了 TiB<sub>2</sub> 含量为 20% 和 TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 含量为 80% 的复合陶瓷材料。结果表明, TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C 陶瓷刀具有较高的韧性、较好的切削性和较长的刀具寿命。但未对涂层耐腐蚀性进行详细分析。综上可知, 众多学者主要研究了金属基复合涂层(Ni80Cr20-40Al-20Si、MoS<sub>2</sub>/NiCrBSi)和陶瓷涂层(TiC、CrN、TiN、TiB<sub>2</sub>)。然而, 在 Ti6Al4V 表面熔覆四元 TiBCN 陶瓷粉末的研究报道除了吉林大学胡建东教授<sup>[20]</sup>以外, 未见其他。

TiBCN 是一种新型的渗硼 TiCN 四元陶瓷材料, 具有 NaCl 型面心立方(FCC)晶体结构, 可作为 FCC-TiB、FCC-TiC 和 FCC-TiN 的复合材料。Ti 原子位于面心立方点阵(000)晶格结点位置, B、N 和 C 原子位于晶格的(1/2, 0, 0)处。B 的固溶体使 TiBCN 陶瓷材料产生了一些新的性能, 在耐磨性、耐蚀性、化学稳定性和硬度方面表现得更为突出<sup>[21-24]</sup>。基于此, 本论文采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 表面制备 Ti/TiBCN 复合涂层。着重研究不同激光比能对 Ti/TiBCN 复合涂层组织和性能(宏观形貌、微观形貌、显微硬度、耐蚀性和磨损性能)的影响, 为进一步提高 Ti6Al4V 表面改性提供新思路。

## 1 试样制备与试验方法

### 1.1 试样制备

所用基体材料为 Ti6Al4V 块体(化学成分见表 1), 试样尺寸为 20 mm × 15 mm × 10 mm。熔覆前, 试样表面先用砂纸(180#)除去氧化层, 再用丙酮清

洗，晾干。熔覆材料选用30%钛粉（纯度99.5%，粒度115~230 μm）+70% TiBCN粉末（纯度95.5%，粒度115~230 μm），将混合粉末于QM-3SP4行星式球磨机中进行机械混合，球磨速度500 r/min，球磨时间4 h，混合粉末各成分见表2。

熔覆区单位面积所需能量叫作能量密度 $E_s$ ，又称激光比能<sup>[25]</sup>，可表示为：

$$E_s = P / (D \times V) \quad (1)$$

式中， $P$ 为激光功率， $V$ 为激光扫描速度， $D$ 为激光束光斑直径。

表1 Ti6Al4V的成分  
Tab.1 Chemical composition of Ti6Al4V

Element	Al	V	Fe	S	C	O	N	Ti	wt.%
Content	6.01	3.84	0.3	0.15	0.1	0.15	0.15	Bal.	

表2 激光熔覆粉末的成分  
Tab.2 Composition of laser cladding powder

Element	Ti	B	C	N	O	Fe	Ca	Si	Na	wt.%
TiBCN Powder	>50	10~12	4~6	23	1~3	0.06	0.04	1.03	0.09	
Element	Ti	Fe	Si	Mg	Mn	O	C	N	Cl	H
Ti Powder	99.5	0.08	0.02	0.05	0.01	0.30	0.02	0.03	0.04	0.02

表3 激光熔覆参数  
Tab.3 Laser cladding parameters

No.	Laser power /W	Scanning speed /(mm·s <sup>-1</sup> )	Spot diameter /mm	Laser specific energy /(kJ·cm <sup>-2</sup> )	Carrier gas volume /(L·min <sup>-1</sup> )	Protective gas /(L·min <sup>-1</sup> )	Powder delivery /(mg·min <sup>-1</sup> )
a	1000	3	1.5	22.2	15	10	200
b	600	3	1.5	13.3	15	10	200
c	1000	7	1.5	9.5	15	10	200
d	600	7	1.5	5.7	15	10	200

采用HVS-1000型显微维氏硬度计测试涂层截面硬度分布，使用载荷1.98 N，加载时间10 s。

采用CHI660E电化学工作站进行动电位极化试验。基材和涂层试样均用指甲油涂敷，保留1 cm<sup>2</sup>面积，将试样浸泡于25 °C（水浴釜加热）的3.5%NaCl溶液中。以试样为工作电极，石墨板为辅助电极，饱和甘汞电极为参比电极（232-01，Rex电化学），扫描速率为1 mV/s。

采用MFT-R4000往复摩擦磨损试验机，在室温下往复干摩擦，摩擦副为直径5 mm的GCr15钢球（硬

DMS-3D型同轴送粉器同轴输送熔覆所需粉末材料，光纤耦合半导体激光器（LDF4000-100，德国）提供熔覆区所需能量，激光器波长980~1020 nm，最大输出功率4000 W，焦距150 mm，光斑直径1.5 mm，实验工艺参数见表3。

## 1.2 试验方法

采用INSPECTF-50扫描电镜（SEM）进行组织观察和截面形貌分析。采用D/max-rB型X射线衍射仪（XRD）进行物相分析。

表1 Ti6Al4V的成分

Tab.1 Chemical composition of Ti6Al4V

度为65HRC），载荷为10 N，行程长度5 mm，摩擦频率2 Hz，磨损时间20 min。采用EX225DZH电子天平（实际分度值为0.000 01 g）称量试样磨损前后的质量，计算出磨损量。

## 2 结果及分析

### 2.1 宏观形貌分析

图1是不同激光比能下Ti/TiBCN涂层的截面形貌图。由图1a可知，激光比能( $E_s$ )为22.2 kJ/cm<sup>2</sup>

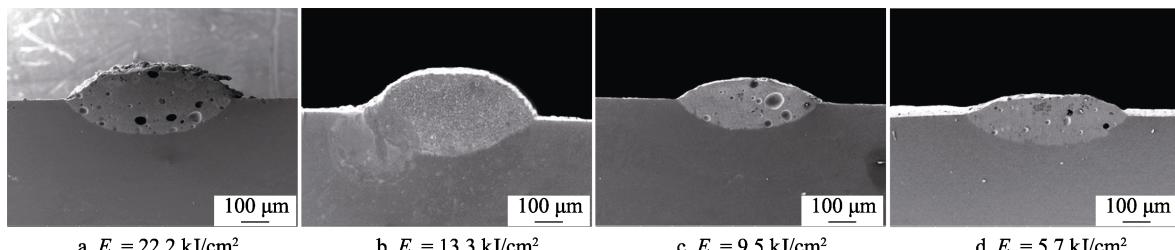


图1 不同 $E_s$ 下涂层的截面形貌  
Fig.1 Cross section morphology of coatings under different  $E_s$

时, 涂层表面粗糙且存在较多的气孔缺陷。由图 1b 可知, 激光比能 ( $E_s$ ) 为  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层没有缺陷且组织均匀致密。由图 1c 可知, 激光比能 ( $E_s$ ) 为  $9.5 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层虽然表面光滑, 但涂层中有明显的气孔和夹渣。由图 1d 可知, 激光比能 ( $E_s$ ) 为  $5.7 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层内存在孔洞缺陷和未熔 TiBCN 颗粒, 其严重影响了涂层的质量。

## 2.2 微观组织及相组成

图 2 是激光比能 ( $E_s$ ) 为  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$  时涂层的 XRD 图谱。由图 2 可知, 涂层主要由 TiBCN、Ti、 $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、TiAl、TiC、TiN 和  $\text{TiB}_2$  相组成。

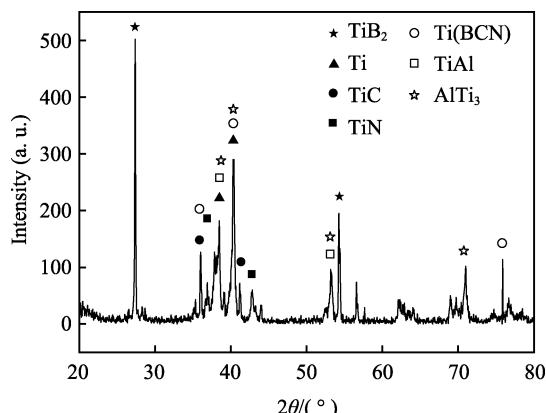


图 2 涂层的 XRD 衍射图谱  
Fig.2 XRD diffraction pattern of coating

图 3 是激光比能 ( $E_s$ ) 为  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层的截面形貌及微观组织形貌。从图 3a 可以看出, 涂层与基体之间形成良好的冶金结合, 且涂层组织均匀致密, 组织内部无气孔、裂纹和夹渣缺陷。涂层上部在高温作用下, TiBCN 颗粒与 Ti 熔体粘结在一起生长, 由于凝固速度大, 成分过冷倾向较大, 使得晶核向成分过冷深处生长, 使金属 Ti 连接 TiBCN 颗粒形成枝晶样结构。部分 TiBCN 熔化形成胞状 TiBCN,  $\text{TiB}_2$  固溶形成须状结构,  $\alpha$ -Ti 和 TiC 组成涂层表面强化层 (呈花瓣状) 以及钛合金基本相等轴  $\alpha$  相 (如图 3b 所示)。涂层中部, 由于散热途径少, 冷却速度较慢, 弥散分布的 TiC、TiN 增强相晶核充分生长并与 TiBCN 颗粒形成发达的枝晶 (如图 3c 所示)。涂层下部, 由于凝固速度很小, 成分过冷倾向较小, 最终形成颗粒状 TiBCN 和层片状双相组织结构 (如图 3d 所示)。

TiBCN 生长形貌发生变化的原因除了凝固速度大小的影响, 还与 TiBCN 面心立方结构有关。Ti 原子和轻原子 B、C、N 在单胞内完全中心对称并交替排列, 导致 TiBCN 在对称晶面的生长速率相同, 因此容易生成规则、对称的晶体形貌; 再者, 相邻的 TiBCN 颗粒也会按自组织规律完成结晶连接过程。依据凝固原理, 熔池位置、凝固条件不同, 最终形成的 TiBCN 形貌也不相同。

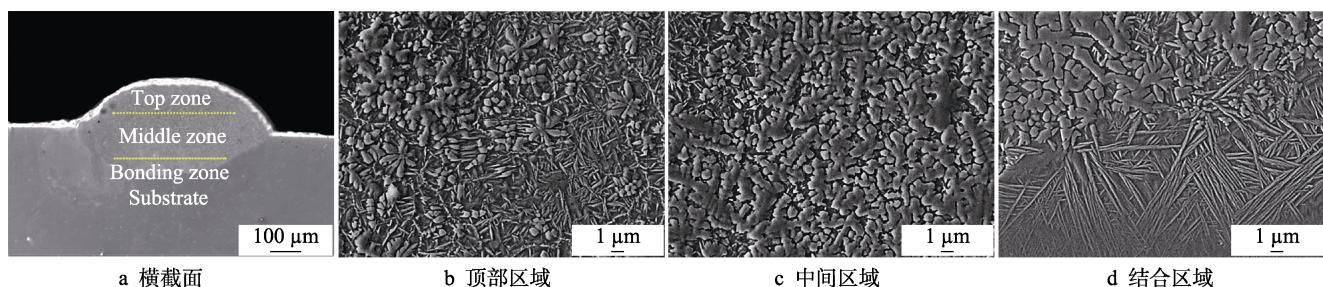


图 3  $E_s=13.3 \text{ kJ/cm}^2$  时涂层的 SEM 形貌  
Fig.3 SEM morphology of coating at  $E_s=13.3 \text{ kJ/cm}^2$ : a) cross section; b) top zone; c) middle zone; d) bonding zone

## 3 涂层性能分析

### 3.1 涂层的显微硬度

图 4 给出了激光熔覆涂层沿层深方向的硬度变化曲线。由图 4 可知, 不同激光比能 ( $E_s$ ) 下, 涂层的显微硬度较 Ti6Al4V 基体 ( $340\text{HV}_{0.2}$ ) 都有明显的提高。激光比能 ( $E_s$ ) 为  $13.3 \text{ kJ/cm}^2$  的涂层显微硬度最高, 硬度高达  $1050\text{HV}_{0.2}$ , 约是基体 ( $340\text{HV}_{0.2}$ ) 的 3 倍。激光比能 ( $E_s$ ) 为  $9.5 \text{ kJ/cm}^2$  的次之, 激光比能为  $5.7 \text{ kJ/cm}^2$  的涂层显微硬度最低, 硬度为  $700\text{HV}_{0.2}$ , 约是基体的 2 倍。从图中还可以明显发现,

不同激光比能下, 涂层的厚度也在发生明显变化, 随着激光比能 ( $E_s$ ) 的下降, 涂层厚度降低, 当激光比能为  $22.2 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层厚度为  $1.7 \text{ mm}$ , 激光比能 ( $E_s$ ) 为  $5.7 \text{ kJ/cm}^2$  时, 涂层厚度仅为  $0.7 \text{ mm}$ 。结合涂层的相分析和显微组织分析, 涂层硬度提高主要原因有两方面: 一方面, 涂层中原位生成的陶瓷颗粒 TiC、TiN 的弥散强化作用,  $\alpha$ -Ti 和 TiC 形成涂层表面的强化层及 TiBCN 析出相  $\text{TiB}_2$ , 第二增强相金属间化合物  $\text{Al}_3\text{Ti}$ 、TiAl 的形成, 均对 Ti/TiBCN 涂层硬度起到提高作用。另一方面, 由于熔池底部对涂层的稀释增强, TiBCN 含量相对较少; 再者, 底部 TiBCN 以层片状双相组织结构和颗粒状形式存在, 所以即使

硬度逐渐降低,但仍然高于基体。结合区的硬度介于涂层和基体之间,这对涂层和基体的结合及防止表面硬壳层的破碎是十分有益的。

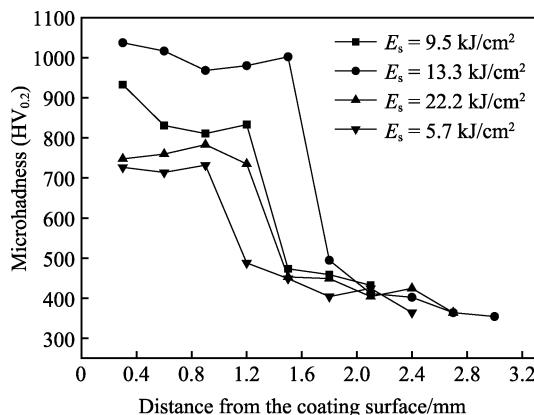


图4 涂层的显微硬度分布  
Fig.4 Microhardness distribution of coating

### 3.2 涂层的耐腐蚀性

图5是Ti6Al4V基体和不同比能下的涂层在3.5%NaCl溶液中的动电位极化曲线。利用Tafel外推法<sup>[26]</sup>计算出Ti6Al4V基体的自腐蚀电位为-1.388 V, 自腐蚀电流密度为-6.33 A/cm<sup>2</sup>, 激光比能为22.2、13.3、9.5、5.7 kJ/cm<sup>2</sup>的涂层自腐蚀电位分别为-1.248、-1.173、-1.361、-1.334 V, 自腐蚀电流密度分别为-6.71、-6.22、-6.49、-6.38 A/cm<sup>2</sup>。与Ti6Al4V基体相比,涂层的腐蚀电位值分别增加了0.140、0.215、0.027、0.054 V; 腐蚀电流密度值只有激光比能为13.3 kJ/cm<sup>2</sup>的样品减小了0.11 A/cm<sup>2</sup>, 其他激光比能的涂层相比基体平均增加了0.19 A/cm<sup>2</sup>。由此可知,Ti/TiBCN涂层提高了Ti6Al4V表面的耐腐蚀性,而当激光比能为13.3 kJ/cm<sup>2</sup>时,Ti/TiBCN涂层耐腐蚀性最佳。原因一,在激光熔覆快速凝固的过程中,熔池的凝固和冷却速度较快,因此涂层组织较细,且定向凝固组织的晶粒的取向一致,缩短了原电池反应过

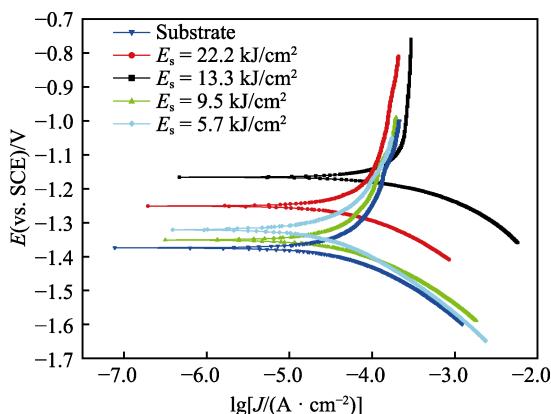


图5 基体和涂层的动电位极化曲线  
Fig.5 Potentiodynamic polarization curves of substrate and coating

程。原因二,组织中的Al<sub>3</sub>Ti、TiC、TiN和TiB<sub>2</sub>的固溶度提高,使涂层变得更加稳定,从而提高了基体的耐腐蚀性。

### 3.3 涂层的耐磨性

图6给出了Ti6Al4V基体和Ti/TiBCN涂层的摩擦系数,图7是基体和涂层磨损量的对比图。由图可知,Ti/TiBCN涂层的平均摩擦系数为0.174,基体Ti6Al4V平均摩擦系数为0.323。涂层磨损量为1.35 mg,基体磨损量为6.72 mg。从摩擦系数和磨损量对比情况可知,涂层的耐磨性能优于基体。

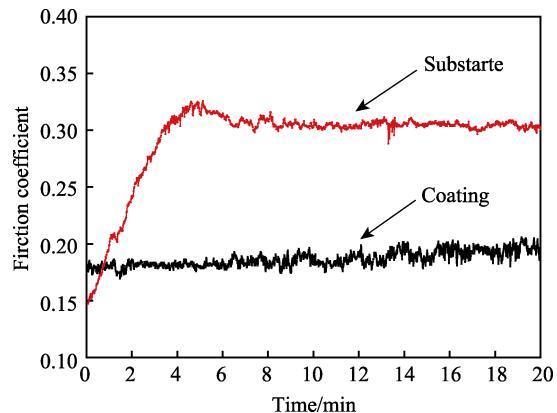


图6 基体和涂层的摩擦系数  
Fig.6 Friction coefficient of substrate and coating

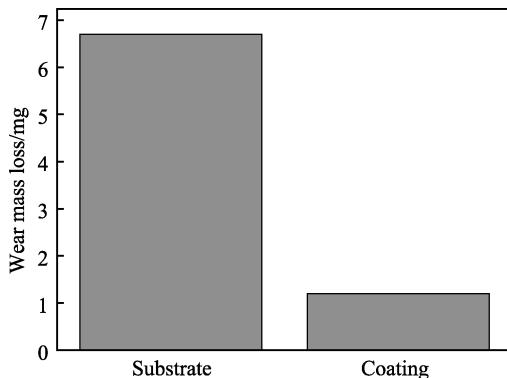


图7 基体和涂层磨损量  
Fig.7 Wear loss of substrates and coatings

为进一步了解涂层的磨损行为,图8a和图8b分别给出了基体和涂层磨损后的SEM微观形貌。由图8a可以看出,基体磨损后表面出现较多犁沟式磨损。原因是磨损过程中,基体表面发生塑性变形而出现了深而宽的沟壑。由图8b可以看出,涂层磨损表面出现了轻微的剥落、磨粒磨损式的浅短磨痕和颗粒碎屑。原因一,由于干摩擦过程中增强相和基体间界面容易产生微裂纹,在摩擦磨损实验中,颗粒碎屑的存在造成应力微变,因此,微裂纹扩展产生涂层表面剥落。原因二,涂层中有大量硬质TiBCN、Al<sub>3</sub>Ti金属间化合物以及TiBCN析出相TiB<sub>2</sub>等存在,因而,涂层表现出良好的耐磨性能。

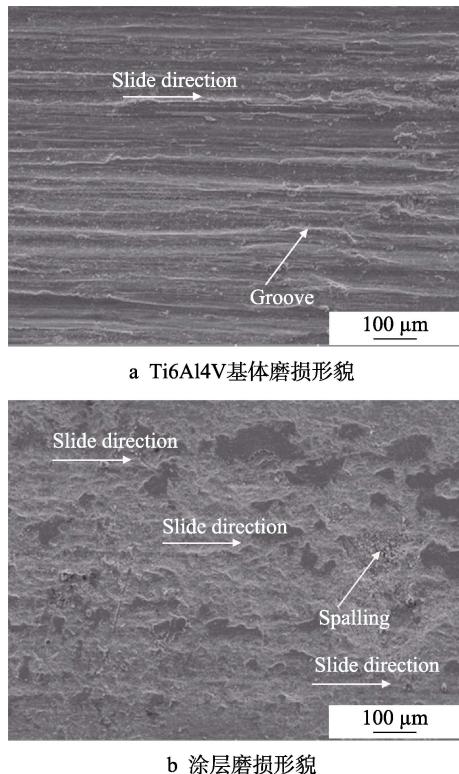


图 8 基体和涂层磨损后的 SEM 微观形貌

Fig.8 Microstructure of matrix(a) and coating(b) after wear

## 4 结论

1) 实验对比可知,当激光比能( $E_s$ )为 13.3 kJ/cm<sup>2</sup>时,熔覆层与基体呈良好冶金结合且组织致密,没有裂纹、孔洞缺陷。

2) 分析可知,Ti/TiBCN 涂层主要由 TiBCN、Ti、Al<sub>3</sub>Ti、TiC、TiN、TiB<sub>2</sub>相组成。由于  $G/R$ (温度梯度/凝固速度)的影响,涂层上部主要是花瓣状、胞状晶、须状和等轴  $\alpha$  相;涂层中部主要由粗大的树枝晶和部分胞状晶组成;涂层下部主要由颗粒状 TiBCN 和层片状双相组织结构组成。

3) 激光比能为 13.3 kJ/cm<sup>2</sup>时,涂层硬度提高,耐腐蚀性和耐磨性优于基体。

## 参考文献:

- [1] HU Y H, WU Y X, WANG G Y, et al. Surface yield strength gradient versus residual stress relaxation of 7075 aluminum alloy[J]. Advanced materials research, 2010, 160-162: 241-246.
- [2] 康爱英, 袁海洋. 残余应力分析在热强不锈钢轴中的应用[J]. 热加工工艺, 2014(14): 178-179.
- [3] KANG Ai-ying, YUAN Hai-yang. Application of residual stress analysis in heat-resistance stainless steel spindle[J]. Hot working technology, 2014(14): 178-179.
- [4] al. Influence of impact speed on water droplet erosion of TiAl compared with Ti6Al4V[J]. Scientific reports, 2015, 5: 14182.
- [5] 杨闯, 刘静, 马亚芹, 等. Ti6Al4V 钛合金表面真空渗氧处理[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 165-170.
- [6] YANG Chuang, LIU Jing, MA Ya-qin, et al. Vacuum oxidation treatment on Ti6Al4V Titanium alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(5): 165-170.
- [7] 宋晓勇, 吴亚军, 高守阳, 等. Fe 基非晶涂层的形成能力及性能研究[J]. 热加工工艺, 2017(8): 167-169.
- [8] SONG Xiao-yong, WU Ya-jun, GAO Shou-yang, et al. Research on forming ability and properties of Fe-based amorphous coatings[J]. Hot working technology, 2017(8): 167-169.
- [9] 李丽, 王飚, 张自华. 复合电镀法制备 Ni-WC 纳米涂层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 5-6.
- [10] LI Li, WANG Biao, ZHANG Zi-hua. Structure and properties of Ni-WC nano-composite coating by electroplating[J]. Surface technology, 2008, 37(5): 5-6.
- [11] 何庆兵, 李忠盛, 吴护林, 等. 等离子喷涂 ZrO<sub>2</sub> 基纳米涂层研究进展[J]. 兵器装备工程学报, 2016, 37(11): 128-132.
- [12] HE Qing-bing, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, et al. Research progress of plasma sprayed ZrO<sub>2</sub>-based nano-coatings[J]. Journal of ordnance equipment engineering, 2016, 37(11): 128-132.
- [13] DUAN X, GAO S, DONG Q, et al. Reinforcement mechanism and wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe-Cr-Mo steel composite coating produced by laser cladding[J]. Surface & coatings technology, 2016, 291: 230-238.
- [14] LIN Y, YAO J, LEI Y, et al. Microstructure and properties of TiB<sub>2</sub>-TiB reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding[J]. Optics & lasers in engineering, 2016, 86: 216-227.
- [15] LUO K Y, JING X, SHENG J, et al. Characterization and analyses on micro-hardness, residual stress and micro-structure in laser cladding coating of 316L stainless steel subjected to massive LSP treatment[J]. Journal of alloys & compounds, 2016, 673: 158-169.
- [16] 孙震, 胡芳友, 崔爱永, 等. 1Cr12Ni3MoVN 激光改性熔覆的组织与耐磨性[J]. 兵器装备工程学报, 2014(2): 134-136.
- [17] SUN Zhen, HU Fang-you, CUI Ai-yong, et al. Microstructure and wear-resisting property of laser cladding on 1Cr12Ni3MoVN alloy[J]. Journal of ordnance equipment engineering, 2014(2): 134-136.
- [18] 张鹏飞, 李玉新, 吴利芸. 铝合金表面激光熔覆技术[J]. 兵器装备工程学报, 2017(10): 151-155.
- [19] ZHANG Peng-fei, LI Yu-xin, WU Li-yun. Status and development of laser cladding on aluminum alloys[J]. Journal of ordnance equipment engineering, 2017(10): 151-155.
- [20] 尹泉, 彭如恕, 朱红梅. 激光熔覆原位生成增强相强化铁基涂层性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 99-104.

- YIN Quan, PENG Ru-shu, ZHU Hong-mei. Performance improvement of iron base coating by laser cladding in-situ generated reinforced phase[J]. Surface technology, 2016, 45(4): 99-104.
- [14] 徐江宁, 刘秀波, 乔世杰, 等. Ti6Al4V 合金表面激光熔覆 NiCrAlSi 复合涂层的组织及高温抗氧化性能[J]. 中国有色金属学报, 2018(1): 46-52.
- XU Jiang-ning, LIU Xiu-bo, QIAO Shi-jie, et al. Microstructure and high-temperature oxidation resistance of NiCrAlSi composite coating on Ti6Al4V alloy by laser cladding [J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2018(1): 46-52.
- [15] 刘延辉. Ti6Al4V 钛合金表面激光熔覆镍基复合涂层及增强机理研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2015.
- LIU Yan-hui. Study fabrication and reinforcement mechanism of Ni-based composite laser cladding coating on Ti6Al4V alloy[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2015.
- [16] 张佳虹, 孙荣禄. 扫描速度对 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆 Ni 基复合涂层组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016(2): 145-148.
- ZHANG Jia-hong, SUN Rong-lu. Effect of scanning speed on microstructure and performance of Ti-6Al-4V alloy surface by laser cladding[J]. Hot working technology, 2016(2): 145-148.
- [17] LI J, YU Z, WANG H. Wear behaviors of an (TiB+ TiC)/Ti composite coating fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Thin solid films, 2011, 519(15): 4804-4808.
- [18] WIECINSKI P, SMOLIK J, GARBACZ H, et al. Microstructure and properties of metal/ceramic and ceramic/ceramic multilayer coatings on titanium alloy Ti6Al4V[J]. Surface & coatings technology, 2016, 309: 709-718.
- [19] TAN D W, GUO W M, WANG H J, et al. Cutting performance and wear mechanism of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C ceramic cutting tools in high speed turning of Ti6Al4V alloy[J]. Ceramics international, 2018, 44(13): 15495-15502.
- [20] 徐庆坤, 胡建东, 张文丛. Ti6-Al4-V 表面激光熔覆 TiBCN 粉末的研究 [J]. 现代技术陶瓷, 2018(2): 106-114.
- XU Q K, HU J D, ZHANG W C. Application of TiBCN powder as additive in laser coating of Ti6-Al4-V[J]. Advanced ceramics, 2018(2): 106-114.
- [21] 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. Properties of Ti/TiBCN coating on 7075 aluminum alloy surface by laser cladding[J]. China surface engineering, 2018, 31(2): 159-164.
- [22] LI Y X, ZHANG P F, BAI P K, et al. Microstructure and properties of Ti/TiBCN coating on 7075 aluminum alloy by laser cladding[J]. Surface & coatings technology, 2018, 334(25): 142-149.
- [23] 李雪. 放电等离子烧结 TiBCN 复合材料工艺及性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2016.
- LI X. Study of the sintering parameters and properties of TiBCN composite materials prepared by spark plasma sintering[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2016.
- [24] LIN J, MOORE J J, MISHRA B, et al. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings[J]. Acta materialia, 2010, 58(5): 1554-1564.
- [25] 付福兴, 畅庚榕, 赵小侠, 等. 激光光斑直径对熔覆层裂纹的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(3): 178-181.
- FU Fu-xing, CHANG Geng-rong, ZHAO Xiao-xia, et al. Influence of laser spot diameter on cladding layer cracking[J]. Laser & optoelectronics progress, 2015, 52(3): 178-181.
- [26] MANSFIELD F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-tafel region of polarization curves[J]. Corrosion science, 2005, 47(12): 3178-3186.