

钛合金表面自润滑陶瓷涂层的 组织及耐磨性能研究

张年龙, 王波, 张红霞, 戴景杰

(青岛滨海学院 a.山东省高等学校新金属材料及先进表面工程重点实验室
b.机电工程学院, 山东 青岛 266555)

摘 要: **目的** 研究不同成分体系自润滑陶瓷涂层的耐磨性能。**方法** 采用激光表面合金化技术, 通过预置 B_4C 和石墨混合合金化粉末的方式, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备具有自润滑功能的 TiB_2 -TiC 陶瓷涂层, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜+能谱仪、维氏硬度计、摩擦磨损试验机分别分析涂层物相、组织结构、微区成分、硬度以及摩擦学特性。**结果** TiB_2 -TiC 自润滑陶瓷涂层无裂纹、孔洞等凝固缺陷, 并与基体形成典型的冶金结合。涂层由原位生成的 TiB_2 和 TiC 以及残留的 B_4C 和石墨等物相组成。涂层表层由粗大、相互联结的 TiB_2 -TiC 联生共晶组织组成; 中部和下部则由板片状、四边形、针状的 TiB_2 , 弥散的 TiB_2 -TiC 联生共晶组织以及树枝状和颗粒状 TiC 等组成。由于多相陶瓷的协同作用, 涂层的最高硬度可达 2167HV, 其平均硬度为基体的 4.7~5.3 倍。由于陶瓷较高的硬度和残留石墨良好的润滑性, 涂层的摩擦系数和磨损率分别仅为基体的 2/5~1/2 和 1/20.1~1/25.7。原始合金粉末 B_4C : C=2: 1 (摩尔比) 的涂层 (2-1 涂层) 具有最低的体积磨损率。**结论** TiB_2 -TiC 自润滑陶瓷涂层具有良好的减摩和耐磨性能。由于高的硬度和良好的减摩性, 2-1 涂层具有最好的抗磨损性能。

关键词: 钛合金; 激光表面合金化; TiB_2 -TiC 陶瓷涂层; 自润滑; 耐磨性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0173-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.024

Research on Microstructure and Wear Resistance of Self-lubricating Ceramic Coatings on Titanium Alloy

ZHANG Nian-long, WANG Bo, ZHANG Hong-xia, DAI Jing-jie

(a.Key Laboratory of New Metallic Functional Materials and Advanced Surface Engineering in Universities of Shandong,
b.School of Mechanical and Electronic Engineering, Qingdao Binhai University, Qingdao 266555, China)

ABSTRACT: The work aims to investigate the wear resistance of the self-lubricating coatings with different composition system. TiB_2 -TiC self-lubricating ceramic composite coatings were fabricated on Ti-6Al-4V alloy by laser surface alloying with the powders of B_4C and graphite. Phase of the coatings was analyzed by X-ray diffractometer. Microstructure of the coatings was

收稿日期: 2018-07-17; 修订日期: 2018-09-15

Received: 2018-07-17; **Revised:** 2018-09-15

基金项目: 山东省重点研发计划项目 (2016GGX102018); 山东省自然科学基金 (ZR2018MEM009)

Fund: Supported by the Major Research Development Program of Shandong Province (2016GGX102018) and the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2018MEM009)

作者简介: 张年龙 (1988—), 男, 硕士, 主要研究方向为金属材料表面改性强化处理。

Biography: ZHANG Nian-long (1988—), Male, Master, Research focus: surface modification of metal materials.

通讯作者: 戴景杰 (1979—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料表面改性强化处理。邮箱: 41681704@qq.com

Corresponding author: DAI Jing-jie (1979—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of metal materials.
E-mail: 41681704@qq.com

observed by scanning electron microscope. Chemical composition of micro-area of the coatings was analyzed by energy dispersive spectroscopy. Hardness of the coatings was measured by Vickers hardness tester. Tribological characteristics of the coatings were tested by friction and wear tester. The results show that the coatings were free of cracks and pores and exhibited good metallurgical bonding with the substrate. The coatings were composed of the in-situ formed phases of TiB_2 and TiC and the residual phases of B_4C and graphite. The upper zone of the coatings was comprised of coarse and interlinked TiB_2 - TiC epitaxial microstructure. The middle and bottom zone of the coatings were comprised of plate-like, quadrilateral and acicular TiB_2 , dispersed TiB_2 - TiC epitaxial eutectic microstructure, and dendritic and granular TiC . The maximum hardness of the coatings was 2167HV, and the average hardness of the coatings was equivalent to 4.7~5.3 times of the substrate. Due to the lubrication of residual graphite and high hardness of the ceramic phases, the minimum friction coefficient of the coatings was about 1/2 of the substrate and the minimum wear volume of the coatings was about 1/25.7 of the substrate. The coating with the original alloying powders $\text{B}_4\text{C} : \text{C} = 2 : 1$ (mole ratio, 2-1 coating) had the lowest wear volume. TiB_2 - TiC self-lubricating ceramic composite coatings possessed good friction-reducing property and wear resistance. Due to the highest hardness and good friction-reducing effect, 2-1 coating had the best wear resistance.

KEY WORDS: titanium alloy, laser surface alloying, TiB_2 - TiC ceramic coating, self-lubrication, wear resistance

钛及钛合金因具有密度小、比强度高、耐蚀性优异、力学性能温度在中温、机械加工及可焊性良好等突出优点,被广泛应用于军事、化工、航空航天、生物医疗等领域^[1-3]。然而钛及钛合金硬度低,耐磨性差,特别是在磨损过程中表现出高且不稳定的摩擦系数、严重的粘着磨损、敏感的微动磨损以及强烈的咬合趋势,严重影响了钛及钛合金作为机械工程结构件的使用寿命和应用范围^[4]。因此,国内外学者就如何提高钛及钛合金的硬度和耐磨性能开展了大量的改性研究。总体而言,钛及钛合金的改性方法可分为两大类,一类是表面改性技术,另一类是发展第二相增强钛基复合材料^[5-6]。

由于磨损失效主要限于零件表层区域,而力学性能则是由零件的整体所决定的,因此,既能同时保留钛及钛合金优异的力学性能,又能赋予钛合金优异耐磨性能的最有效方法是表面改性处理,特别是表面涂层技术。在众多的表面涂层技术中,激光表面改性技术因具有能量密度高、对基体的热影响小、表面改性层厚度可控、组织细密且表面与基体间呈典型的冶金结合等一系列优点,受到了广泛的关注,并得到了实际的应用^[7-8]。

碳化物或者硼化物等陶瓷相结构稳定,硬度高,耐磨性优异,因而以陶瓷相为组成物的涂层是一类有潜在发展前景的耐磨防护涂层^[9]。 Ti 与 B 、 C 元素的亲和力较强,在激光表面合金化过程中,可以原位生成 TiB ^[10-11]、 TiB_2 ^[12-13]、 TiC ^[14-15]等高硬度、高热稳定性的化合物。这些原位自生的 TiC 、 TiB 及 TiB_2 等陶

瓷相更为洁净,与基体相的相容性更好。通过激光合金化的方法,在钛及钛合金表面制备富含原位生成陶瓷强化相的涂层,可以有效提高其表面硬度及耐磨性能。

然而,单一成分的陶瓷涂层组织易粗化,反而对涂层的耐磨性能不利。相对于组织容易粗化的单一陶瓷相组成的涂层,多陶瓷相组成的涂层由于不同陶瓷相相间生长、相互牵制,反而有效避免了发达枝晶的形成,达到细化组织、发挥多陶瓷相各自性能的优势。此外,目前针对钛合金表面耐磨陶瓷涂层的设计和制备以硬度和抗磨性作为指标,而较少涉及到具有自润滑功能的耐磨陶瓷涂层。为此,本文从减摩和抗磨的设计思想出发,以钛合金 Ti-6Al-4V 作为研究对象,以 B_4C 和石墨粉(C)为合金化元素,采用激光表面合金化技术在合金表面制备原位生成多相的陶瓷涂层,系统地研究了涂层的组织结构形成规律、硬度和摩擦磨损性能。

1 实验材料与方法

选用大小为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 和 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的 Ti-6Al-4V 合金板材作为激光表面合金化基体试样,其化学成分如表 1 所示。基体待加工表面(分别为 $10\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 和 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$)经砂纸打磨后,放入丙酮中进行超声波清洗。选用 B_4C 粉(纯度 $\geq 99.0\%$, 粒径 $50 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$)和 C 粉(纯度 $\geq 99.5\%$, 粒径 $50 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$)作为激光表面合金化

表 1 Ti-6Al-4V 合金的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy

								wt. %
Al	V	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
5.5~6.8	3.5~4.5	≤ 0.30	≤ 0.15	≤ 0.10	≤ 0.05	≤ 0.015	≤ 0.20	Bal.

材料, 并按照 B_4C 和 C 摩尔比 2:1、1:1 和 1:2 混合均匀, 并在真空干燥箱中经 180 °C 保温 10 min 烘干处理。

采用 HL-6 型横流连续 CO_2 气体激光器进行激光表面合金化工艺试验。在 Ti-6Al-4V 合金试样表面预置厚度为 0.8 mm 的合金化混合粉末, 激光功率 3.5 kW, 扫描速度 300 mm/min, 激光束斑尺寸 10 mm×1 mm。激光表面合金化过程在半封闭的自制容器中进行, 容器中通入氩气作为保护气体。 B_4C 和 C 摩尔比为 2:1、1:1 和 1:2 的涂层分别命名为 2-1、1-1 和 1-2 涂层。

将 10 mm×10 mm×100 mm 的激光表面合金化试样沿垂直于激光束扫描的方向线切割成 10 mm×10 mm×10 mm 大小的试样, 试样截面分别经打磨、抛光和丙酮清洗后, 用 $HF:HNO_3:H_2O=2:1:17$ (体积比) 的腐蚀液腐蚀, 用以进行组织结构分析和硬度测试。尺寸为 200 mm×200 mm×10 mm 的试样的激光处理面用磨床磨削加工处理成相同的表面状态, 用以进行摩擦磨损性能测试。利用 Hitachi S-3400N 扫描电子显微镜 (SEM) 对涂层截面的显微组织进行观察, 并结合 Horiba E-Max 能谱仪 (EDS) 对组织结构的成分进行定性及定量分析。利用 Shimadzu XRD-6100 型多功能 X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层的物相结构进行分析, X 射线衍射条件为: Cu 靶 $K\alpha$ 线, 加速电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度 2(°)/min, 步长 0.02°。采用 HVS-1000 数显显微硬度计对涂层截面的硬度进行测试, 加载载荷为 1000 g, 载荷保持时间为 15 s。沿涂层的表面向内每隔 0.1 mm 距离进行一次硬度测试, 在距离表层同一平行位置的不同区域测量三次, 取平均值作为该深度的显微硬度值。采用 HT-1000 型摩擦磨损试验机对基体及涂层的摩擦磨损性能进行测试, 加载载荷为 9.8 N, 对磨球材质为 GCr15, 旋转半径为 3 mm, 转速为 560 r/min, 磨损时间为 30 min。利用 SEM 对磨痕形貌进行观察并对磨损机理进行分析。利用 SEM 配备的 3D-Viewer 三维分析软件对磨痕截面的轮廓面积进行测量, 磨痕体积依据公式 $V=2\pi rS$ 计算, 其中, r 为摩擦球旋转半径, $2\pi r$ 为磨痕的长度, S 为磨痕截面的面积, 以此分析试样的体积磨损量。

2 结果与分析

2.1 激光表面合金化涂层的组织结构

图 1a 和 b 分别为 Ti-6Al-4V 合金激光表面合金化涂层表层和中部的 XRD 谱图。可以看出, 三种涂层的物相组成完全相同, 仅物相的相对强度有所不同。涂层最表层主要由原位生成的 TiB_2 和 TiC 以及少量残留的 B_4C 和 C 组成。涂层内部主要由 TiB_2 和 TiC 组成。

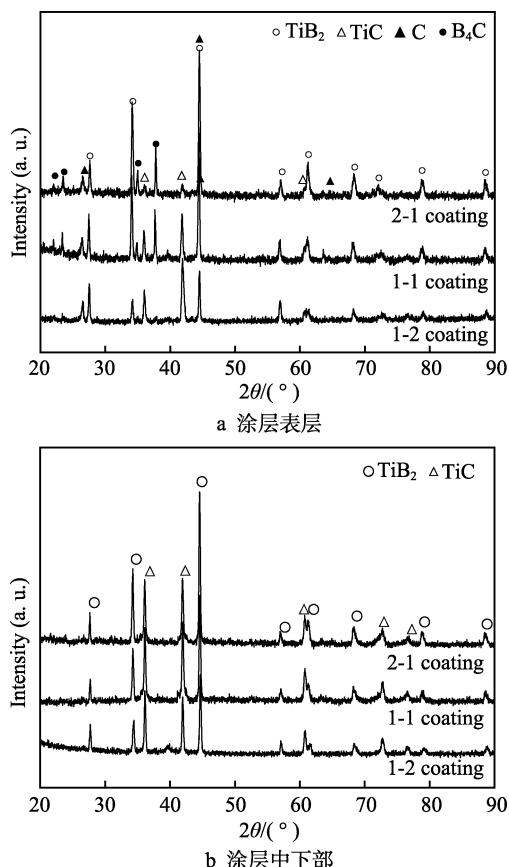
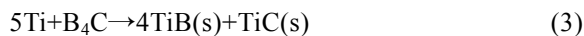
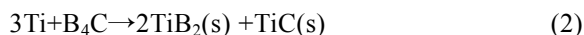


图 1 激光表面合金化涂层的 X 射线衍射图谱
Fig.1 XRD patterns of laser surface alloyed coatings:
a) coating surface; b) middle and lower coating

在本文采用的激光工艺参数下, 熔池中的各材料均处于熔融状态, 即在激光加热过程中, B_4C 、 C 粉和基体材料均处于熔融状态。根据涂层的 XRD 衍射结果, 在激光熔池的冷却过程中, Ti- B_4C -C 体系有可能发生如下的原位生成反应^[16-17]:



根据图 1 所示的结果, 由于涂层中未发现 TiB 物相的衍射峰, 说明在本试验条件下, 仅发生了式 (1) 和 (2) 所示的原位生成反应, 未发生式 (3) 所示的原位生成反应。

涂层最表层 B_4C 和 C 衍射峰的出现, 主要是由于激光熔池上部 Ti 较少, 导致激光熔池上部的 B_4C 和 C 剩余。 B_4C 是硬度仅次于金刚石的陶瓷相, 而石墨则具有优异的减摩润滑功能。因此, 涂层表面高硬度 B_4C 和优异润滑性能石墨 C 的残留, 有助于赋予涂层优异的抗磨和减摩性能。在本文中, 根据石墨的标准衍射数据 (PDF#26-1076), 残留石墨物相的最强峰出现在 26.6°, 相比而言, 在该位置, 1-2 涂层中残留石墨的相对峰强最高, 表明残留含量最多。

图 2 为激光表面合金化涂层截面的微观组织形貌。涂层的厚度范围在 500~700 μm 之间时, 涂层与

基体呈典型的冶金结合(图 2a、d、g)。涂层上部与中下部组织有明显的区别,涂层上部主要由相互联结的复合组织构成(图 2b、e、h),随着原始合金粉末中 B_4C 含量的降低,这种复合组织变得粗大。涂层中部和下部则由板片状组织、独立的复合组织、树枝状组织、十字花瓣状组织、颗粒状组织以及须状组织构成(图 2c、f、i)。其中复合组织中的块状或棒状组织对称或阵列分布在板片状的两侧。随着原始合金粉末中 C 含量的增加,涂层中颗粒状、十字花瓣状及独立生长的树枝状组织数量增加,而独立生长的复

合组织数量及尺寸明显减少。根据 EDS 分析结果可知,板片状及须状组织主要由 Ti 和 B 元素构成,结合 XRD 数据可知该板片状和须状组织为 TiB_2 。而树枝状、十字花瓣状及颗粒状组织主要由 Ti 和 C 两种元素组成,结合 XRD 数据可知,这三种形状的组织为 TiC 。板片状和须状 TiB_2 以及颗粒状、十字花瓣状和独立生长树枝状的 TiC 均是由其晶体结构决定的,并在涂层中独立形核并长大,并且随原始合金化粉末中石墨数量的增加,涂层中颗粒状、十字花瓣状及树枝状 TiC 的数量增加。

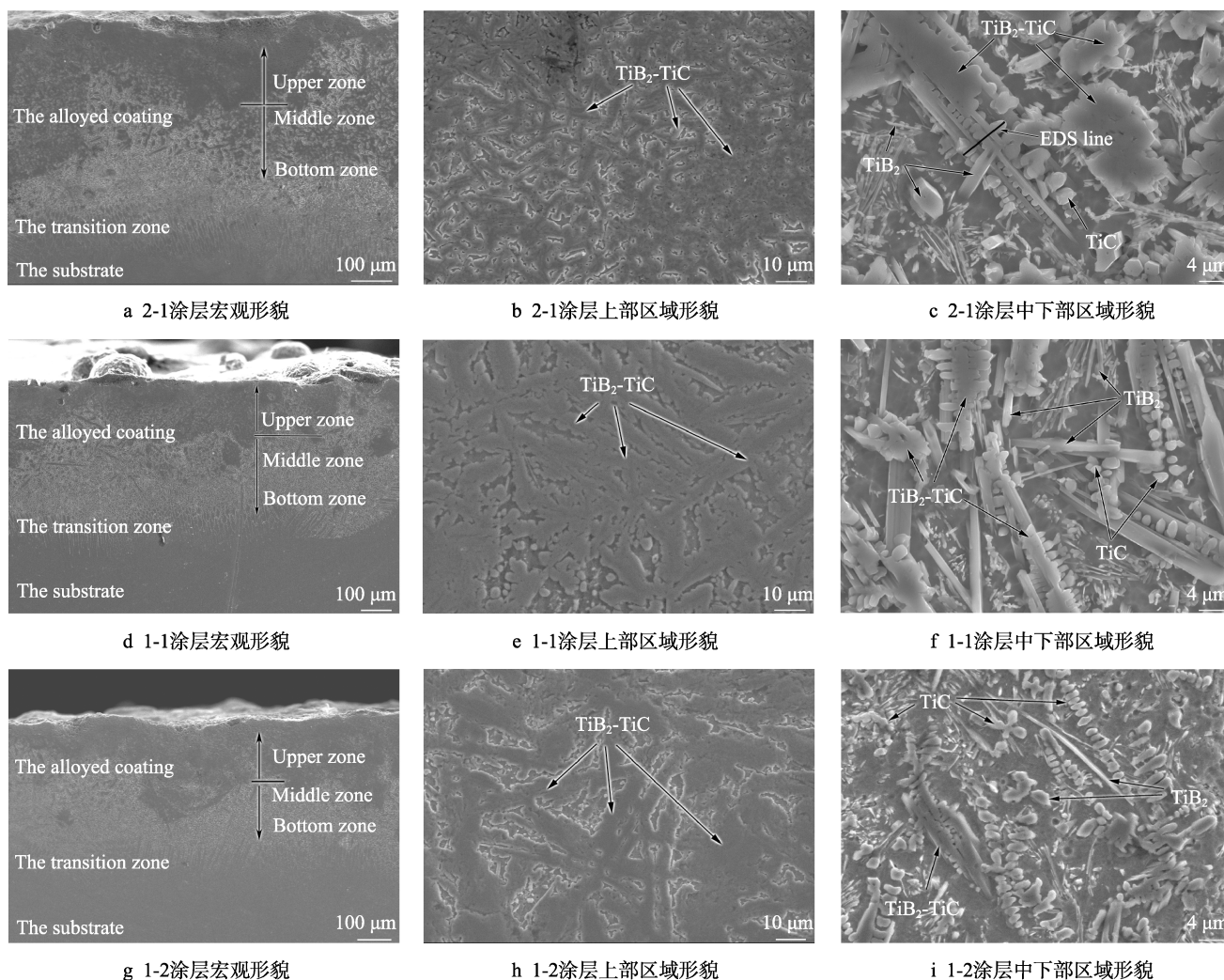
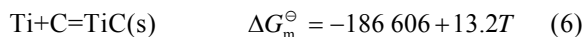
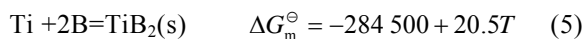


图2 激光表面合金化涂层的 SEM 组织形貌

Fig.2 SEM images of laser surface alloyed coatings: (a-c) 2-1 coating; (d-f) 1-1 coating; (g-i) 1-2 coating; (a, d, g) macro morphology of coating; (b, e, h) upper area of coating; (c, f, i) middle and lower area of coating

图3为2-1涂层中下部区域复合组织(图2c)的EDS成分分布曲线。可以看出,复合组织中板片状组织富B,阵列分布于板片组织两侧的棒状或颗粒状组织富C。结合XRD分析结果可知,这种复合组织为 TiB_2 - TiC 联生共晶组织。文献[18]研究表明, TiC 与 TiB_2 之间具有很小的晶格错配度(仅为1.6%),能够使 TiC 和 TiB_2 在结晶过程中相互依附生长,形成这种典型的 TiB_2 - TiC 联生共晶组织。

根据式(5)、(6)所示的反应及热力学数据^[19],可以初步判断,各相在涂层原位生成的热力学倾向。可以看出,在激光熔池凝固过程中,陶瓷相的原位生成热力学倾向为 $TiB_2 > TiC$ 。



在激光熔池中,熔融的Ti与 B_4C 直接接触,并按照式(2)发生原位生成反应。根据式(5)和式(6),

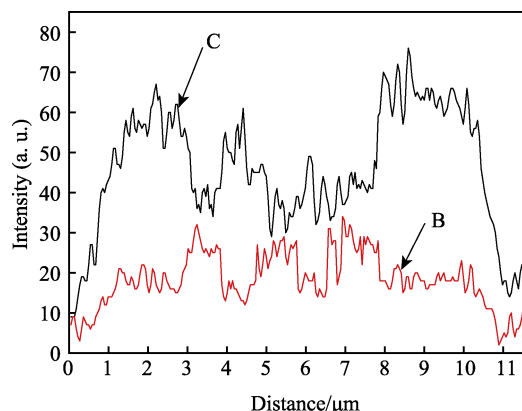


图 3 涂层复合组织 EDS 线成分分析结果
Fig.3 EDS line analysis result of composite microstructure in the coating

Ti 与 B 原子形成 TiB_2 的自由能较 Ti 与 C 原子形成 TiC 的自由能低, 在激光熔池的凝固过程中, TiB_2 优先形核。 TiB_2 具有 C32 型密排六方晶体结构, 初生

的 TiB_2 晶体的 (0001) 晶面上突出部分的 [0001] 晶向具有较快的生长速度, 因而在激光熔池中, TiB_2 呈板片状以“二维形核”机制生长。 TiB_2 在形核生长中不断消耗周围的 B, 同时将内部的 C 排斥在 TiB_2 晶体的表面 (如图 4a)。另一方面, 熔体中的 C 不断向表面聚集, 进而在 TiB_2 晶体周围形成富 C 富 Ti 贫 B 区, 这也为 TiC 的形核提供了成分条件 (如图 4b)。当满足 TiC 形核条件时, TiC 将依附在 TiB_2 晶体上非均匀形核 (如图 4c)。随着凝固过程的进行, TiB_2 继续以“二维形核”机制生长, TiC 则横向和纵向同时生长。当 TiC 晶粒相互接触, 横向生长便停止, 而纵向生长继续 (如图 4d)。在 TiC 长大过程中, 由于不断消耗周围的 C 原子, 同时将周边多余的 B 原子向表面排除, 因而在 TiC 晶体表面形成贫 C、富 Ti、富 B 区, 这样又为 TiB_2 的形核提供了条件。在后续的过程中, TiB_2 晶核便在熔体与 TiC 的边界上形核长大 (如图 4e)。上述过程不断重复, 因而形成了这种相互依附生长的 TiB_2 -TiC 共生共晶组织。

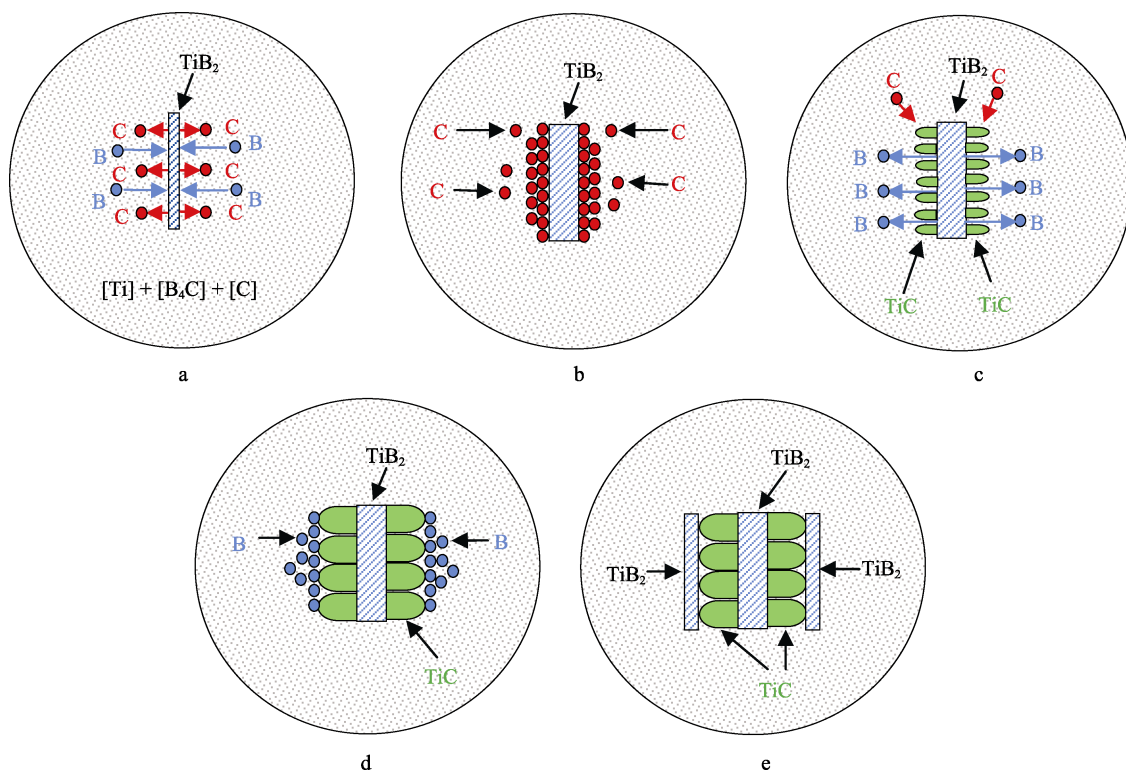


图 4 TiB_2 -TiC 共生共晶组织的演变示意图

Fig.4 Evolution of TiB_2 -TiC epitaxial eutectic microstructure

2.2 激光表面合金化涂层的硬度

图 5 所示为激光表面合金化涂层沿层深方向的硬度分布曲线。可以看出, 涂层的平均硬度在 1815~1985HV 之间, 其中 2-1 涂层具有最高的硬度, 其最高硬度可达 2167HV, 平均硬度为 1985HV。涂层上部和中下部硬度压痕的形貌如图 6 所示。可见, 涂层上部 TiB_2 -TiC 共生共晶组织联结生长区域的硬度压痕显著小于独立形核并长大的 TiB_2 和 TiC 组织区域,

这说明联结生长的 TiB_2 -TiC 共生共晶组织硬度更高。这也是涂层上部的硬度明显高于涂层中下部的原因。相比而言, 1-2 涂层的硬度最低, 平均硬度约为 1815HV。可见, 随着原始合金化粉末中石墨含量的增加, 涂层的硬度降低。这主要是由于随着原始合金化粉末中石墨比例的增加, 联结生长 TiB_2 -TiC 共生共晶组织的致密度下降, TiB_2 的数量降低 (TiC 的硬度略低于 TiB_2), 因此涂层的硬度下降。

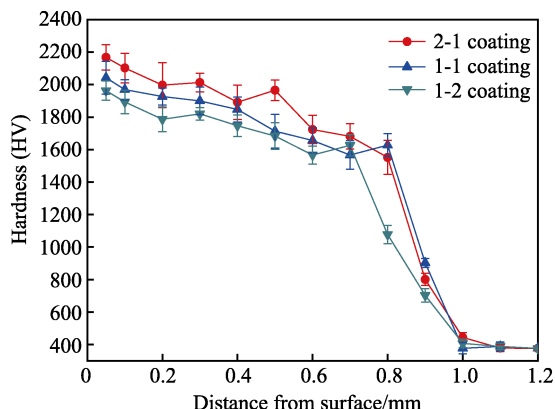


图5 激光表面合金化涂层沿层深方向上的硬度分布曲线
Fig.5 Hardness distribution curve of laser surface alloyed coatings as function of coating depth

但从图6所示的1-2涂层上部和中下部区域硬度压痕可以看出, $\text{TiB}_2\text{-TiC}$ 联生共晶组织压痕周围产生了明显的裂纹(图6a), 说明该种组织的脆性较大。相比而言, 涂层中下部弥散分布的组织韧性较好, 压痕周围未产生明显的裂纹(图6b)。

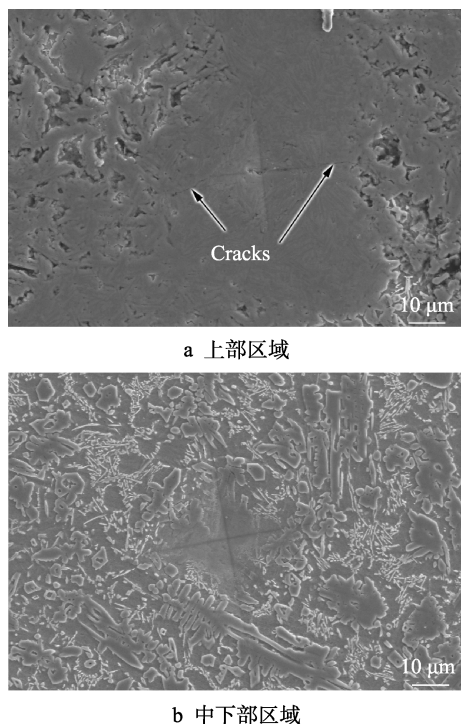


图6 1-2涂层不同区域的硬度压痕形貌

Fig.6 Hardness indentation morphologies in the different zone of 1-2 coating: a) upper region; b) lower region

2.3 激光表面合金化涂层的耐磨性

图7为Ti-6Al-4V合金和激光表面合金化涂层的摩擦系数曲线, 可见二者的摩擦系数曲线变化规律相似, 均呈现先下降, 后略有上升, 然后进入一个较为稳定的阶段。摩擦系数的这种变化规律对应于不同的磨损阶段。在磨损初期, 摩擦系数呈下降状态, 这主

要是刚磨损时, 由于粗糙度的关系, 导致试样表面与摩擦球的真实接触面积较小, 因而单位面积的摩擦力较大, 摩擦系数较高。随着磨损程度的增加, 试样表面被逐渐磨平, 真实接触面积逐渐增大, 单位面积上承受的摩擦力减小, 因而摩擦系数降低。此后, 试样与摩擦球进入稳定磨损阶段, 涂层的摩擦系数保持在一个较为稳定的数值范围内。Ti-6Al-4V合金在稳态磨损过程的平均摩擦系数约为0.34, 且整个磨损过程中摩擦系数波动较为明显, 这主要是和合金较低的硬度和较大的粘着磨损倾向有关。激光表面合金化涂层在稳态磨损过程的平均摩擦系数在0.13~0.18之间, 明显小于合金基体, 且整个磨损过程中摩擦系数波动变化较小。根据涂层表层的XRD衍射结果可知, 涂层表面有残留的石墨。在磨损过程中, 表面残留的石墨起到了良好的润滑作用。此外, 由于涂层的硬度明显高于GCr15对磨球, 其磨痕较浅, 不足以穿透含石墨的表层, 因而在整个磨损过程中, 涂层均表现出较低的摩擦系数和平稳的磨损过程, 显示出优异的减摩性能。相比而言, 由于1-2涂层表层残留的石墨数量最多, 具有最好的自润滑效果, 因而表现出最低的摩擦系数。2-1涂层表层残留的石墨数量最少, 自润滑效果最差, 因而摩擦系数最高。

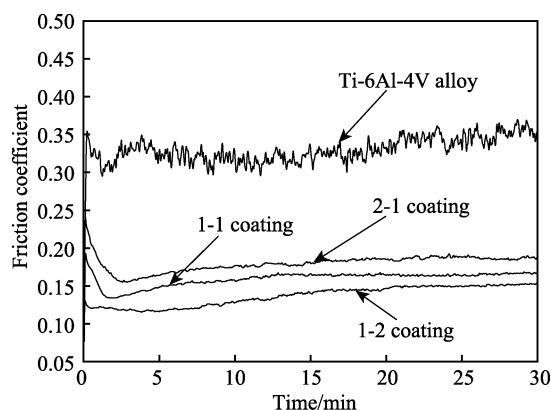


图7 Ti-6Al-4V合金和激光表面合金化涂层的摩擦系数曲线

Fig.7 Friction coefficient of Ti-6Al-4V alloy and laser surface alloyed coatings

图8为Ti-6Al-4V合金基体和激光表面合金化涂层的磨损表面形貌。可以看出, 基体的磨痕较宽, 且有明显的犁沟和粘着现象, 说明发生了较为严重的磨粒磨损和粘着磨损。本文所采用的GCr15摩擦球的硬度为700HV, 明显高于基体的硬度。在磨损过程中, 由于基体低的硬度, 摩擦球的微凸体很容易压入基体的表面, 在磨损过程形成很深的犁痕(如图8a、b)。在外加应力的作用下, 基体材料表面发生微区的塑性变形, 两接触面的原子因原子的键合作用而产生粘着。同时由于Ti的d电子化学键含量非常低(约为27%), 导致Ti具有很高的活性, 极易与其他材质发生化合或者粘着, 也易导致明显的粘着磨损现象产

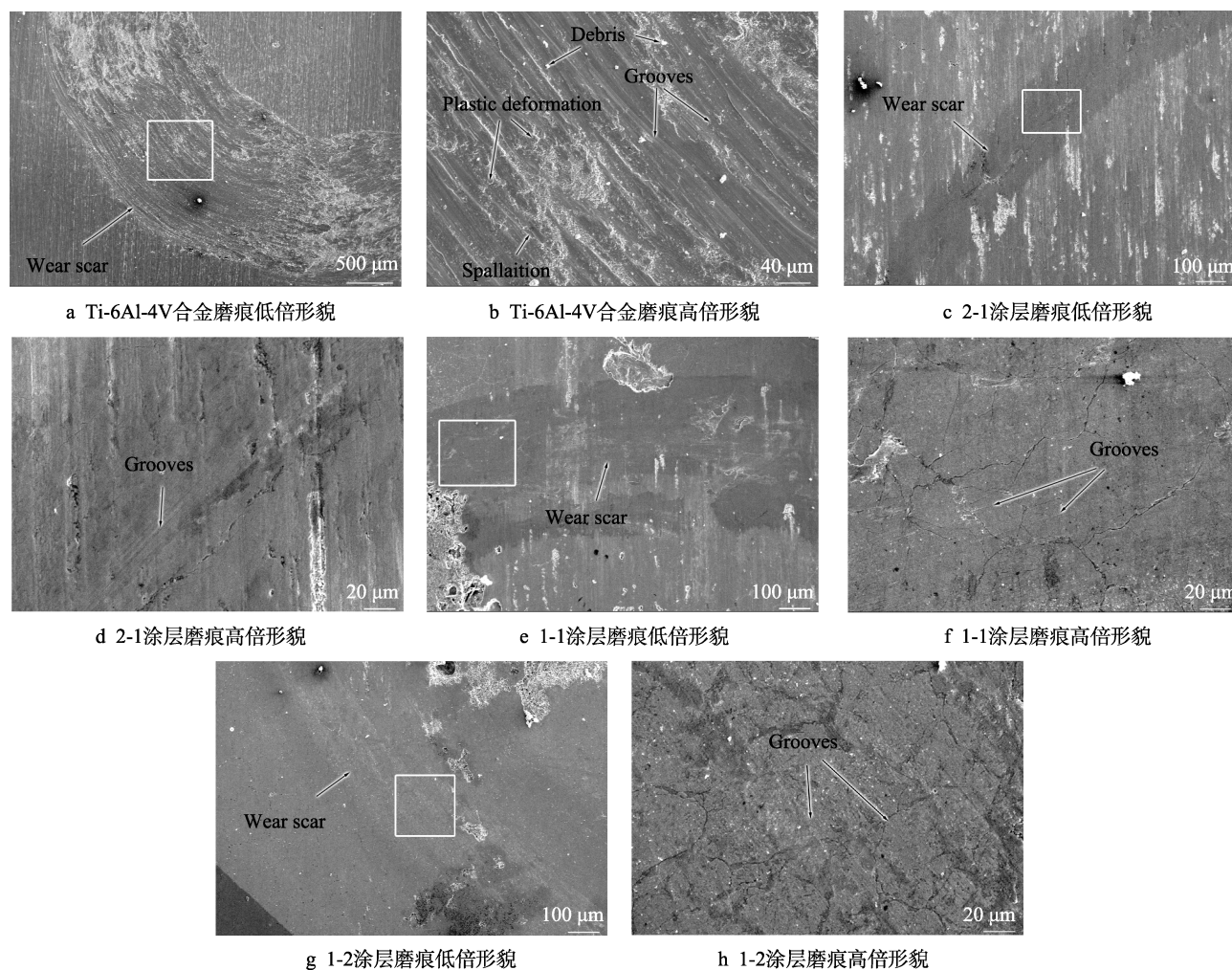


图 8 Ti-6Al-4V 合金和激光表面合金化涂层的磨损表面形貌
Fig.8 Worn surface morphologies of Ti-6Al-4V alloy and laser surface alloyed coatings:
a—b) Ti-6Al-4V alloy; c—d) 2-1 coating; e—f) 1-1 coating; g—h) 1-2 coating

生。在反复交变应力的作用下，塑性变形微区发生形变强化导致表面硬化，并在表面的应力集中源处产生裂纹，形成微观剥落。部分剥落微粒参与到后续的磨损过程中，形成三体磨损，使磨损过程变得更加复杂。相比而言，激光表面合金化涂层由于具有极高的硬度 ($>1815\text{HV}$)，GCr15 摩擦球相对于涂层而言属于软磨粒，摩擦球表面的微凸体很难压入涂层，只能在涂层表面做轻微的“划擦”，因而很难形成明显的犁沟（如图 8c、d、e、f、g 和 h）。 TiB_2 、 $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$ 和 B_4C 等陶瓷相的晶体结构和键合方式与 GCr15 摩擦球完全不同，这也使得涂层表面与摩擦球表面很难发生焊合。此外，高的硬度也使涂层不易发生塑性变形，在两者的共同作用下，涂层表面未表现出粘着磨损现象。因此，涂层的磨损机制为磨粒磨损，与基体相比，涂层表现出优异的抗磨损性能。

根据三维形貌轮廓仪测得的磨痕宽度和深度数据，计算得到磨痕的体积，如图 9 所示。可以看出，涂层的体积磨损量仅为基体的 $1/20.1\sim 1/25.7$ ，涂层表现出优异的抗磨损性能。相比而言，2-1 涂层由于良好

的减摩性和较高的硬度，因此具有最低的体积磨损量。

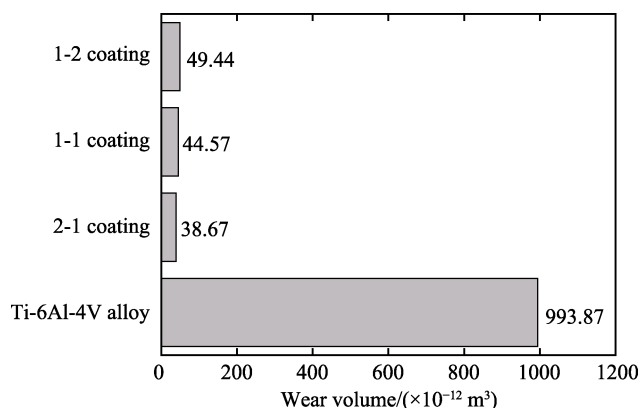


图 9 基体和激光表面合金化涂层的体积磨损量
Fig.9 Wear volume of Ti-6Al-4V alloy and laser surface alloyed coatings

3 结论

本文采用激光表面合金化技术在 Ti-6Al-4V 合金

表面制备了不同比例的 TiB_2 和 TiC 组成的复合陶瓷涂层,并对陶瓷涂层的组织结构、硬度和耐磨性进行了分析测试,得出如下结论:

1) 涂层表层主要由原位生成的 TiB_2 和 TiC 以及少量残留的 B_4C 和石墨物相组成,而涂层中下部则由原位生成的 TiB_2 和 TiC 组成。

2) 由于高硬陶瓷相的形成,涂层的平均硬度范围在 1815~1985HV 之间。2-1 涂层由于 TiB_2 和表层残余的 B_4C 量最多,因而具有最高的硬度。随着涂层中 TiC 含量的增多,硬度略有下降。

3) 由于表层石墨残余和高的硬度,涂层表现出优异的减摩性能,其中 1-2 涂层表层由于残余石墨量最多,具有最佳的减摩性能。2-1 涂层由于最高的硬度和适当的减摩性能,具有最优异的抗磨损性能。

参考文献:

- [1] 李涵,马玲玲,位超群,等. 钛合金表面激光熔覆 $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ 高熵合金涂层的组织与性能[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 226-231.
LI H, MA L L, WEI C Q, et al. Microstructure and properties of laser cladding $\text{AlB}_x\text{CoCrNiTi}$ high-entropy alloy coating on titanium alloys[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 226-231.
- [2] 林松盛,周克崧,代明江,等. 钛合金表面 Ti-TiN-Zr-ZrN 多层膜制备及性能[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 31-35.
LIN S S, ZHOU K S, DAI M J, et al. Preparation and properties of Ti-TiN-Zr-ZrN multilayer films on titanium alloy surface[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(6): 31-35.
- [3] 王迎春,赵素,祁丽霞,等. 钛合金表面激光熔覆制备羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究现状[J]. 表面技术, 2018, 47(9): 21-27.
WANG Ying-chun, ZHAO Su, QI Li-xia, et al. Laser cladding fabrication of hydroxyapatite bioceramic coatings on Ti alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(9): 21-27.
- [4] 李敏杰,吴国龙,张杰,等. 医用钛合金激光熔覆金属间化合物基复合涂层研究[J]. 应用激光, 2015, 35(4): 423-427.
LI M J, WU G L, ZHANG J, et al. Study of laser cladding intermetallic composite coating on biomedical titanium alloy[J]. Applied laser, 2015, 35(4): 423-427.
- [5] DAI J J, ZHU J Y, CHEN C Z, et al. High temperature oxidation behavior and research status of modifications on improving high temperature oxidation resistance of titanium alloys and titanium aluminides: A review[J]. Journal of alloys & compounds, 2016, 685: 784-798.
- [6] 孙杰,张兴伟,明庭云,等. 钛合金表面稀土改性化学镀厚镀层及其性能[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 196-200.
SUN Jie, ZHANG Xing-wei, MING Ting-yun, et al. Preparation and properties of rare earth modified electroless plating coating on titanium alloy surface[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 196-200.
- [7] WENG F, YU H J, CHEN C Z, et al. Microstructures and wear properties of laser cladding Co-based composite coatings on Ti-6Al-4V[J]. Materials & design, 2015, 80: 174-181.
- [8] 张恭轩,吴嘉俊,高宇,等. TC17 钛合金激光冲击强化实验研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 96-100.
ZHANG Gong-xuan, WU Jia-jun, GAO Yu, et al. Experimental study on laser shock peening of TC17 titanium alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(3): 96-100.
- [9] 杨光,王维,钦兰云,等. Ti6Al4V 合金表面激光沉积复合涂层的组织和性能[J]. 强激光与粒子束, 2013, 25(10): 2723-2728.
YANG G, WANG W, QIN L Y, et al. Microstructure and property of laser metal deposition composite coating on Ti6Al4V alloy surface[J]. High power laser & particle beams, 2013, 25(10): 2723-2728.
- [10] LI J, YU Z S, WANG H P, et al. Microstructure and mechanical properties of an in situ synthesized TiB and TiC reinforced titanium matrix composite coating[J]. Journal of Wuhan University of Technology (materials science edition), 2012, 27(1): 1-8.
- [11] 李敏,黄坚,朱彦彦,等. BN 含量对激光熔覆 TiB+TiN 复合涂层显微组织和摩擦性能的影响[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 86-91.
LI M, HUANG J, ZHU Y Y, et al. Effect of BN content on microstructure evolution and wear property of in situ Ti/(TiB+TiN) hybrid composite coating by laser cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2015, 42(9): 86-91.
- [12] 周芳,朱涛,何良华. 激光熔覆原位合成 TiC-TiB_2 复合涂层[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 29-34.
ZHOU F, ZHU T, HE L H. In-situ synthesized TiC-TiB_2 composite coatings prepared by laser cladding[J]. China surface engineering, 2013, 26(6): 29-34.
- [13] KATAKAM S, ASIAMAH N, SANTHANAKRISHNAN S, et al. Laser in-situ synthesis of $\text{TiB}_2\text{-Al}$ composite coating for improved wear performance[J]. Surface & coatings technology, 2013, 236(24): 200-206.
- [14] 马世榜,夏振伟,徐杨,等. 激光熔覆原位自生 TiC 颗粒增强镍基复合涂层的组织与耐磨性[J]. 材料工程, 2017, 45(6): 24-30.
MA S B, XIA Z W, XU Y, et al. Microstructure and abrasion resistance of in-situ TiC particles reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. Journal of materials engineering, 2017, 45(6): 24-30.
- [15] ZHANG W, YANG Y Q, ZHAO G M, et al. Interfacial reaction studies of B_4C -coated and C-coated SiC fiber reinforced Ti-43Al-9V composites[J]. Intermetallics, 2014, 50(4): 14-19.
- [16] SALEH A F, ABBOD J H, BENYOUNIS K Y. Surface carburizing of Ti-6Al-4V alloy by laser melting[J]. Optics & lasers in engineering, 2010, 48(3): 257-267.
- [17] MA Z Y, TJONG S C, GEN L. In-situ Ti-TiB metal-matrix composite prepared by a reactive pressing process[J]. Scripta materialia, 2000, 42(4): 367-373.
- [18] 翁飞. 钛合金表面陶瓷强化金属基复合激光熔覆层的微观组织与耐磨性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2017.
WENG F. Microstructure and wear property of ceramics reinforced metal matrix composite laser claddings coatings on titanium alloy[D]. Jinan: Shandong University, 2017.
- [19] 梁英教. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Y J. Thermodynamic data handbook of inorganic materials[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.