

激光熔覆碳化钛增强钛基复合涂层研究进展

张志强^a, 杨凡^a, 张天刚^b, 张宏伟^b, 张顶立^c

(中国民航大学 a.航空工程学院 b.工程技术训练中心 c.中欧航空工程师学院, 天津 300300)

摘要: 钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性强等显著优点, 在航空航天、海洋工程等领域具有广阔的应用前景。然而, 钛合金硬度低、耐磨性差, 严重制约其在摩擦工况下的使用寿命。激光熔覆技术具有生产效率高、热影响区窄、结合强度高、组织致密等优势, 被广泛用于钛合金零部件表面改性和熔覆修复。高硬、高模量碳化钛的热物性参数与钛合金基材相近, 常被选作激光熔覆钛基复合涂层的增强相, 以提高其耐磨性。介绍了碳化钛的晶体结构、生长形态和性能特点。综述了碳化钛增强钛基激光熔覆材料体系以及工艺参数对熔覆层成形质量、宏观形貌和微观组织的影响。重点从碳化钛增强相的分布、数量、尺度以及相结构等方面, 论述了碳化钛增强钛基激光熔覆层的组织特征, 同时阐述了碳化钛强化机制, 讨论了碳化钛增强钛基激光熔覆层组织特征与耐磨性能的内在关联性。最后提出了目前激光熔覆碳化钛增强钛基复合涂层研究中存在的问题与展望。

关键词: 激光熔覆; 钛基复合涂层; 碳化钛; 非计量比化合物; 组织特征; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)10-0138-14

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.015

Research Progress of Laser Cladding Titanium Carbide Reinforced Titanium-based Composite Coating

ZHANG Zhi-qiang^a, YANG Fan^a, ZHANG Tian-gang^b, ZHANG Hong-wei^b, ZHANG Ding-li^c

(a.College of Aeronautical Engineering, b.Engineering Techniques Training Center, c.Sino-European Institute of Aviation Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China)

ABSTRACT: Due to low density, high specific strength, strong corrosion resistance, etc., titanium alloy has wide application prospect in various fields such as aerospace, marine engineering, etc. However, the low hardness and poor wear resistance of titanium alloy severely restrict its service life under friction conditions. Laser cladding technology has the advantages of high production efficiency, narrow heat-affected zone, high bonding strength and dense microstructure and now is increasingly applied in surface modification and cladding repair of titanium alloy components. Titanium carbide with high hardness and modulus

收稿日期: 2020-02-04; 修订日期: 2020-08-26

Received: 2020-02-04; Revised: 2020-08-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51905536); 中央高校基本科研业务费项目 (3122019084)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51905536) and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (3122019084)

作者简介: 张志强 (1985—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为表面工程、焊接结构断裂与腐蚀。

Biography: ZHANG Zhi-qiang (1985—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: surface engineering and fracture and corrosion of welded structures.

通讯作者: 张天刚 (1978—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料激光表面改性。邮箱: tgzhang@cauc.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Tian-gang (1978—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: laser surface modification of metal materials. E-mail: tgzhang@cauc.edu.cn

引文格式: 张志强, 杨凡, 张天刚, 等. 激光熔覆碳化钛增强钛基复合涂层研究进展[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 138-151.

ZHANG Zhi-qiang, YANG Fan, ZHANG Tian-gang, et al. Research progress of laser cladding titanium carbide reinforced titanium-based composite coating[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 138-151.

is generally selected as the reinforcement phase of laser cladding titanium-based composite coating to improve wear resistance, which is due to the similar thermal physical parameters of titanium carbide and titanium alloy substrate. The characteristics of crystal structure, growth morphology and performance of titanium carbide were introduced firstly. Then, the titanium carbide reinforced titanium-based material system was overviewed and the influences of the process parameters on the forming quality, macroscopic morphology and microstructure of the cladding layer were summarized. After that, the microstructure characteristics of titanium carbide reinforced titanium-based laser cladding layer were discussed from the distribution, quantity, size and phase structure of titanium carbide reinforcing phase and the strengthening mechanism was also revealed. The relationship between the microstructure characteristics and wear resistance of titanium carbide reinforced titanium-based laser cladding layer was discussed. Finally the existing problems and future development of laser cladding titanium carbide reinforced titanium-based composite coating were put forward.

KEY WORDS: laser cladding; titanium-based composite coating; titanium carbide; non-stoichiometric compound; microstructure characteristic; wear resistance

钛元素于 1791 年被英国的 William Gregor 发现。钛同铁、铝、镁、铜、镍元素一样,在地壳中储量丰富,因此成为现代机械制造的基本金属材料之一^[1]。钛被赞为继钢、铝之后的“第三金属”,其合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性强等显著优点,在航空航天、船舶、海洋工程等领域应用广泛,被誉为“空间金属”、“海洋金属”^[2-4]。然而,钛合金硬度低、加工硬化作用不显著、塑性剪切抗力低、耐磨性差,严重制约其在摩擦工况下的使用寿命^[5-7]。渗碳、渗氮、离子注入、喷涂硬质涂层等表面改性技术均可提高钛合金表面硬度,改善其摩擦磨损性能,但上述方法也存在明显不足。渗氮、渗碳以及离子注入技术对钛合金表面改性效果受限于表面改性层的厚度,同时必须严格控制处理工艺。超音速火焰、等离子等喷涂技术制备的涂层宏观缺陷较多,与基体的结合强度较低,且组织分布不均匀。

激光熔覆技术具有生产效率高、热影响区窄、熔覆层与基材结合强度高、组织致密等优势,被广泛用于钛合金零部件表面改性和熔覆修复。通常,可通过两个途径改善钛合金表面的摩擦磨损性能:1) 提高表面硬度;2) 降低摩擦系数。表面改性层中直接添加或原位合成高硬度陶瓷相或者金属间化合物,是提高钛合金表面硬度的有效途径之一。陶瓷增强材料主要包括金属碳化物、氧化物、硼化物以及部分硅化物和氮化物^[8-12];金属间化合物主要包括 Ti-Al、Ti-Ni、Ti-Co 等^[13-16]。在熔覆材料中直接添加或者通过化学反应原位合成石墨、h-BN、氟化物、硫化物等自润滑相,是降低表面改性层摩擦系数的主要技术手段^[17-20]。此外,具有典型层状结构的 $M_{n+1}AX_n$ ($n=1,2,3$) 新型陶瓷材料 (M 为过渡族金属元素, A 为主族元素, X 为 C 或 N 元素),如 Ti_2SC 和 Ti_3SiC_2 等,既具有陶瓷相低密度、高硬度、高模量的特点,又具备层状结构低摩擦系数的特性,呈现出良好的减摩和耐磨性能^[21-23]。

碳化钛具有较宽的计量比范围,并非严格意义上的定计量比化合物,这种非计量比化合物的组织特征

和性能,很大程度上取决于化学计量比^[24]。然而,从目前的研究现状来看,并未严格区分激光熔覆过程中形成的不同计量比碳化钛。

本文首先介绍了碳化钛增强相的晶体结构、生长形态和性能特点。之后综述了碳化钛增强钛基激光熔覆材料体系以及送粉方式、预置厚度、激光功率等激光熔覆工艺参数对熔覆层成形质量、宏观形貌和微观组织的影响。重点从碳化钛增强相的分布、数量、尺度以及相结构等方面论述了碳化钛增强钛基激光熔覆层的组织特征,同时阐述了碳化钛强化机制,讨论了碳化钛增强激光熔覆层组织特征与耐磨性能的内在关联性。最后提出了目前激光熔覆碳化钛增强钛基复合涂层研究中存在的问题与展望。

1 碳化钛增强相结构和性能研究进展

1.1 碳化钛增强相结构

理想的 TiC_x ($x=1$) 晶体结构模型如图 1a 所示。可以看出, $TiC_{x=1}$ 晶胞为典型的面心立方结构,体积较小的碳原子占据 Ti 原子面心立方晶格的八面体间隙位置^[25]。然而,实际晶体中不可避免地存在着结构缺陷,使得碳化钛中各原子不能严格占据理想晶格结点位置,形成了非计量比化合物 TiC_x (x 为 C 与 Ti 原子计量比),即为缺位型碳化钛,如图 1b 所示。缺

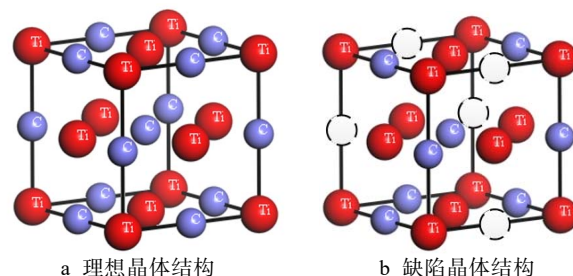


图 1 碳化钛晶体结构模型

Fig.1 Crystal structure model of titanium carbide: a) ideal crystal structure; b) defect crystal structure

位型碳化钛的碳钛原子计量比偏离理想的 1 : 1, 并且会显著影响其生长形态和性能。根据 Ti-C 相图, TiC_x 中 x 的取值范围为 0.47~0.98^[26]。Li 等^[27]研究表明, TiC_x 中 x 的取值应在 0.49~0.95 之间。Korzhavyi 等^[28]则认为 x 的取值范围为 0.5~1.0。

TiC_x 主要呈现多面体、八面体、六边形、球形、枝晶和花瓣等形态, 如图 2 所示^[29-30]。 TiC_x 的物理和化学性质与其形态紧密相关。Jin 等^[31]指出 C/Ti 摩尔比为 0.6、0.7 和 1.4 时, TiC_x 晶体形貌分别为八面体、截八面与近球形混合态和球形。Dong 等^[32]采用燃烧合成法在 Al-Ti-C 体系中制备的 TiC_x 也呈现出类似结论: 随着 x 从 0.5 增大到 1.0, TiC_x 的形貌逐渐从八面体转变为截八面体直至球形。可以看出, TiC_x 的化学计量比对其晶体形貌具有显著影响。Zarrinfar 等^[26]采用高温自蔓延法合成了不同化学计量比的 TiC_x , 当 x 取值在 0.5~0.8 时, TiC_x 的晶格常数随着 x 的增大而增大, 之后随着含碳量进一步增加, 晶格常数逐渐减小。金云学等^[33]指出, 合金元素 Si、Mo、Al 能够影响碳化钛凝固界面的过冷状态, 同时改变碳元素的扩散通量和扩散距离, 从而导致不同形态的碳化钛形

成。Nie 等^[34]在 Al-Ti-C 体系中添加微量硼元素, 致使 TiC_x 形貌由八面体转变为层板状的六边形。Song 等^[35]研究表明, Al-Ti-C 体系中随着 Al 含量的增加, TiC_x 尺寸迅速减小, 并且 TiC_x 形貌由块状转变为八面体。Zhang 等^[36]通过设计 Cu-Ti-C 体系, 并采用热压法和热爆炸法, 成功制备了 TiC_x 增强复合材料。结果表明, C/Ti 摩尔比对 TiC_x 的形貌有显著影响, 同时指出随着反应体系中 Cu 含量减少, TiC_x 形貌发生从立方体到近球形直至球形的转变。因此, TiC_x 的形貌不仅与 C/Ti 摩尔比有关, 而且受其他元素掺杂的影响。Meng 等^[37]运用激光熔覆技术原位合成了 TiC_x 增强相, 随着 x 的增加, TiC_x 的晶格常数也随之增大。值得注意的是, 由于激光熔覆快熔快凝的工艺特点以及熔池强烈的搅拌, 使得元素对流扩散和固液界面元素再分配规律更为独特, 导致非计量比的 TiC_x 析出倾向增加, 析出机制更加复杂。此外, 激光熔覆层中 TiC_x 的形貌主要包括枝晶状、花瓣状、球形或类球形、针状以及部分不规则形状。因此, TiC_x 的生长形态和相结构除了与 C/Ti 计量比有关外, 还与合成方法紧密相关。

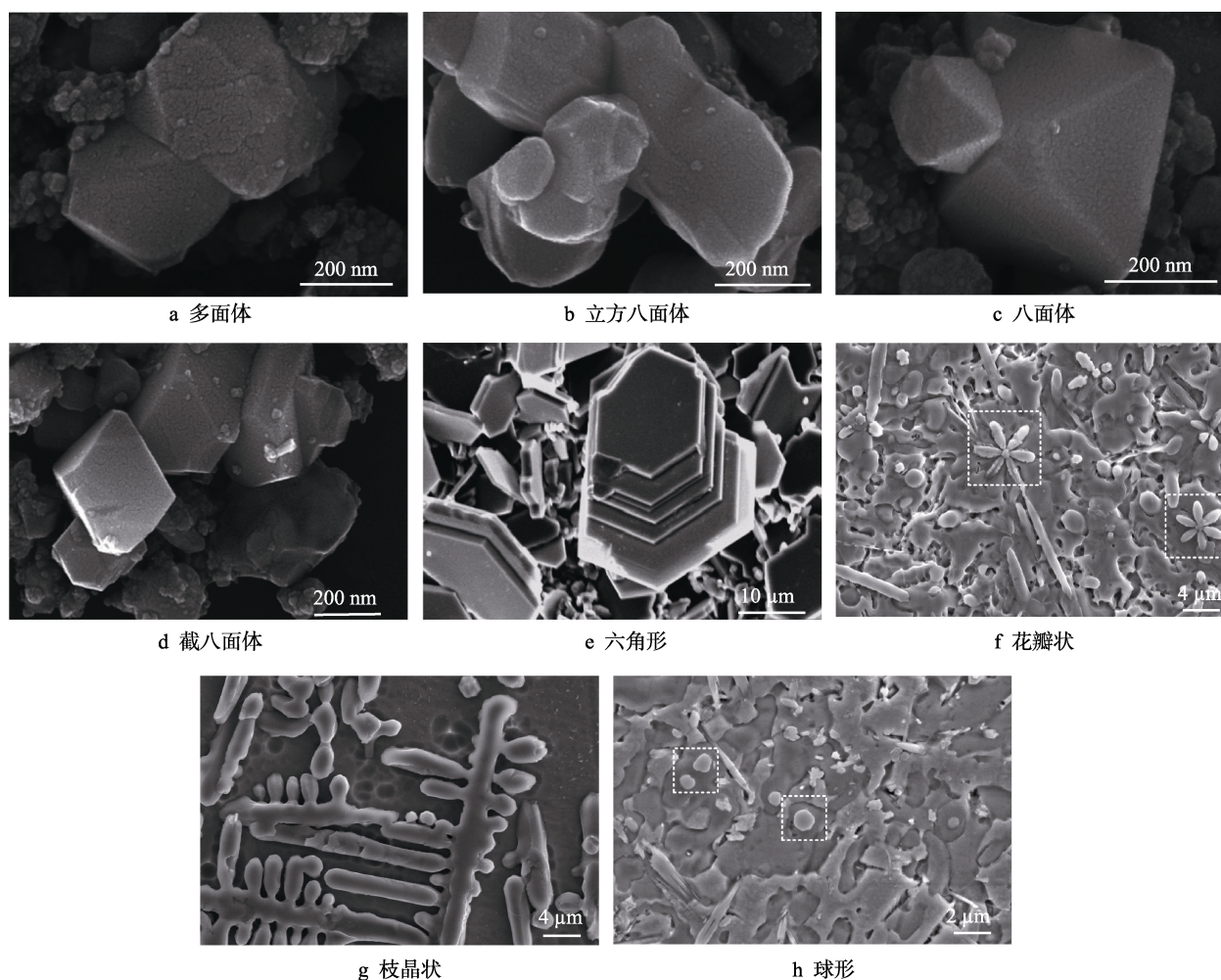


图 2 典型的 TiC_x 形貌^[29-30]

Fig.2 Typical morphologies of TiC_x : a) polyhedron shape; b) cuboctahedron shape; c) octahedron shape; d) truncated octahedron shape; e) hexagonal shape; f) petaloid shape; g) dendritic shape; h) spherical shape

1.2 碳化钛增强相性能

TiC_x 属于典型的过渡族金属碳化物, 具有高硬度、高模量、高熔点以及良好的导电性和导热性, 同时还呈现出优异的耐高温氧化性和耐化学腐蚀性, 被广泛用作复合材料的增强相, 来提高其耐磨性^[38-39]。Vasanthakumar 等^[40]通过电火花等离子烧结技术制备了不同 C/Ti 原子比的 TiC_x , 结果表明, TiC_x 硬度和弹性模量均随着 C/Ti 原子比增加而显著提高。Jeitschko 等^[25]也指出 TiC_x 的硬度与 x 的取值紧密相关 (硬度随 x 增加而增大), $x \approx 0.5$ 时, 杨氏模量为 450~460 GPa, 泊松比为 0.17~0.19。 TiC_x 的微观结构决定其性能, TiC_x 中 x 越小, 碳化钛晶体中空位越多, 晶格畸变越严重, 强化效果越显著。除晶格畸变强化外, 温度、合金化等因素同样会对 TiC_x 的硬度产生影响, 但目前针对其硬度的变化规律未提出明确的机理解释, 这是今后研究的重点方向之一。此外, 碳缺失致使缺位碳化钛的低温导热系数增大, 高温导热系数减小。电阻源于离子对传导电子的散射, Matthiessen 定律指出晶体缺陷 (空位、间隙原子、位错等) 会引起额外的散射, 从而导致电阻增大^[41]。这可能归因于理想晶体原子的周期性排列被破坏, 电场的急剧变化会对电子产生更强烈的散射。因此不难推测 TiC_x 的电阻率也会随 x 的取值而改变。Yang 等^[42]研究表明, TiC_x 可作为异质形核基质, 进而细化铝合金组织并改善其性能, 并且 x 越小, TiC_x 形核能力越强, 细晶强化作用越显著。这可能是由于 x 越小, TiC_x 形核所需要的 C 原子更少, 因而更容易形核。同时, x 越小意味着在含有定量 Ti、C 原子的熔池中可以形成更多的 TiC_x 晶核, 即提高了形核率, 因此晶粒越细小, 细晶强化效果越显著。另外, 温度对陶瓷增强材料的耐磨性具有显著影响。高硬碳化钛在常温下呈现优异的耐磨性能, 但是随着服役温度升高并超过 500 °C 时, 其硬度快速降低, 耐磨性急剧恶化。但是, 也有学者指出, 碳化钛在高温下易被氧化并形成较软的 TiO_2 薄膜。 TiO_2 具有较低的剪切强度, 可充当固体润滑剂, 降低摩擦系数, 进而改善其高温摩擦磨损性能^[43]。因此, 高温下碳化钛增强复合涂层的摩擦磨损性能是由碳化钛增强相高温氧化分解和 TiO_2 润滑层形成二者竞争性作用决定的。

2 碳化钛增强钛基激光熔覆材料体系和激光熔覆工艺研究进展

2.1 碳化钛增强钛基激光熔覆材料体系

激光熔覆钛基复合材料中碳化钛增强相的引入方式包括直接添加和原位合成两种。直接添加法是在熔覆材料中直接加入碳化钛粉末颗粒, 利用激光熔覆技术在钛合金表面制备碳化钛增强钛基复合涂层。尽

管高硬度、高模量、高熔点的碳化钛增强相与周围钛合金基底的热膨胀系数、密度等物理特性相近, 但热导率、熔点、韧性等性能仍存在明显差异, 不可避免地会导致激光熔覆层中产生内应力, 同时碳化钛增强相与基体的协同变形能力弱, 极易造成熔覆层开裂、剥落, 这是直接法添加碳化钛增强相需面临解决的关键问题之一。此外, 除了要考虑碳化钛与周围基底的热物性参数、韧性等匹配要求外, 同时还应兼顾碳化钛增强相与基底之间的润湿性, 以避免出现不良的结合界面。通常, 陶瓷增强材料与周围金属基底或金属基体的润湿性不佳, 在激光熔覆过程中, 液相陶瓷无法在金属基体表面均匀铺展, 同时液相金属也难以与先析出的增强相颗粒形成良好润湿, 进而造成陶瓷增强相的团聚, 与周围金属基底界面处或与金属基体界面处产生气孔、裂纹等缺陷, 最终恶化熔覆层成形质量^[44]。原位合成法是在高能激光的作用下, 通过化学反应原位合成碳化钛增强相, 以制备钛基复合涂层, 进而提高钛合金表面硬度并改善其耐磨性。原位合成的碳化钛增强相通常直接从液相凝固结晶或通过固态相变的方式形核并长大, 因此具有热力学稳定, 分布均匀, 与周围金属基底或金属基体润湿性良好, 结合边界洁净, 结合强度高为显著优点。综上, 原位合成法是引入增强相的优选方式。

此外, 熔覆材料中添加 Si、Al、Ti 等活性元素可提高碳化钛增强相与金属基底之间的润湿性, 但必须避免活性元素与金属基材或氧化性气氛反应生成脆性相、夹杂等恶化结合强度和韧性的有害物质^[45]。在碳化钛增强钛基激光熔覆材料体系中加入适量 Ti 粉, 一方面可改善碳化钛增强相与钛合金基底的润湿性, 同时还可缓解其与基材的热物性差异, 以降低残余应力, 减轻裂纹和气孔的形成倾向。因此, 往碳化钛中添加纯钛或者钛合金粉末是解决直接添加法制备碳化钛增强钛基激光熔覆复合涂层存在开裂、剥落问题的解决措施之一。Liu 等^[46]设计纯 Ti 粉和碳化钛体系, 并采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 钛合金表面成功制备了碳化钛增强钛基复合涂层, 指出 Ti 粉的添加有效抑制了结合界面的开裂行为。Wu 等^[47]采用同样的材料体系 (纯 Ti 和碳化钛) 在 Ti6Al4V 钛合金表面成功制备了与基材结合良好、无裂纹和气孔缺陷的激光熔覆层。通常, Ti 粉和 C 粉直接发生化学反应生成碳化钛 ($\text{Ti} + x\text{C} \rightarrow \text{TiC}_x$), 是原位合成碳化钛增强相的最直接方式。Tjong 等^[48]基于热力学理论, 指出 Ti 和 C 通过直接反应生成碳化钛是完全可行的。杨玉玲等^[49]采用 YAG 激光器和 Ti+C 混合粉末, 在 Ti6Al4V 表面成功制备了无气孔、裂纹等缺陷的钛基复合涂层, 扫描电镜分析表明, 复合涂层中的增强相为原位合成的 TiC。值得注意的是, Liu 等^[50]设计了 Ti、C、Ni 与 TiC 混合粉末体系, 并采用激光熔覆技术, 在 Ti6Al4V 钛合金表面成功制备了碳化钛和

Ti₂Ni 增强钛基复合涂层, X 射线衍射分析表明, 部分碳化钛为 Ti₈C₅, 并且与 TiC_{x=1} 有着相近的衍射峰。

除了 Ti 粉和碳化钛体系外, 碳化钛增强钛基激光熔覆材料体系还包括 Ni 基、Co 基、Ti 基合金粉末^[51-53]。NiCrBSi 系列自熔性合金是改善直接添加法制备碳化钛增强钛基激光熔覆层涂层成形质量的另一种有效方式, 同时该系列粉末也是使用最广泛的激光熔覆用镍基合金粉末。主要归因于: 1) B、Si 元素可作为脱氧剂、造渣剂, 洁净熔覆层并降低气孔率; 2) B、Si 元素可降低材料体系的熔点, 进而增加熔池流动性和浸润性; 3) B、C、Ni 等合金元素可与 Ti 通过原位合成反应形成碳化钛、硼化钛、Ti₂Ni 等增强相, 以提升钛基复合涂层的硬度和耐磨性; 4) 合金元素可固溶于基体相中引起晶格畸变, 从而增加钛基复合涂层的硬度和耐磨性(固溶强化)^[54]。孙荣禄等^[55]设计了 NiCrBSi 与 TiC 混合粉末材料体系, 并采用激光熔覆技术, 在 Ti6Al4V 合金表面成功制备了表面连续、无气孔、裂纹等缺陷且组织分布均匀的涂层。需要特别说明的是, 正常情况下, 激光熔覆熔池的自然对流和强制对流方向一致, 使得熔池形貌呈凹陷状或平面状, 但是如果熔池中存在 B、Si 等活性元素, 熔池的对流方向则与正常情况相反, 造成熔池表面的高温熔体向下流动, 形成较大的熔深, 基体稀释率增大, 因此熔池冷却后涂层截面形貌常呈凸起状^[56-57]。Li 等^[58]在 Ti6Al4V 合金表面预置 NiCrBSi 和 WC 混合粉末, 经激光辐照后, WC 颗粒分解并与基体反应原位合成了 TiC。Luo 等^[59]也进行了类似的研究, 证实了 NiCrBSi 的加入会使熔覆层的形貌呈现凸起状, 并且使熔覆层中 TiC 等增强相的分布更加均匀, 同时造成 Cr、Si、Al 等元素固溶于 Ti 基底中, 涂层硬度在弥散强化和固溶强化的共同作用下显著增加。Meng 等^[51]设计了 B₄C 和 NiCoCrAlY 混合粉末体系, 采用预置粉末法在 Ti6Al4V 合金表面成功制备了无气孔和裂纹的激光熔覆复合涂层, 结果表明, 涂层中原位合成了 TiC 增强相。Weng 等^[52]采用 Co42 和 SiC 混合粉末在 Ti6Al4V 合金表面成功制备了激光熔覆复合涂层, 在激光作用下, SiC 发生分解并释放 C 原子, C 原子与基体中的 Ti 原子发生反应原位合成了 TiC 增强相。Cai 等^[60]设计了纯 Ti 和 B₄C 材料体系, 并采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 合金表面成功制备了钛基复合涂层, 指出 B₄C 经高能激光辐照后, 发生分解并释放 C 原子和 B 原子, 熔池中自由的 C、B 原子与 Ti 原子原位合成了 TiC、TiB、TiB₂ 等增强相。Zhang 等^[53]在 Ti6Al4V 合金表面预置纯 Ti 和 Cr₃C₂ 粉末, 预置粉末在激光的作用下发生 Ti+Cr₃C₂→TiC+Cr 的原位合成反应。Man 等^[61]基于热力学理论验证了上述体系自发反应的可能性。此外, NiCr-Cr₃C₂ 混合粉末具有较高的硬度、优异的耐磨性、良好的润湿性, 常被用作钛合金表面激光熔覆

粉末材料来原位合成碳化钛增强相。Xiang 等^[18]在 Ti6Al4V 合金表面预置 NiCr-Cr₃C₂ 粉末, X 射线衍射分析表明, 经激光熔覆加工后的涂层中合成了 TiC。Liu 等^[62]采用激光加工技术在 γ-TiAl 合金表面熔覆 NiCr-Cr₃C₂、Ag、CaF₂ 混合粉末, 发现仅在熔覆层靠近基材的区域析出了少量的 TiC, 然而并未对这一现象作出解释说明。同样选择 NiCr-Cr₃C₂ 混合粉末作为熔覆材料, Aghili 等^[63]采用同轴送粉激光熔覆技术在 TiAl 合金表面制备了复合涂层, 指出涂层表层和中部区域未析出 TiC, 仅在涂层靠近基材的区域发现少量的 TiC 和 Ti₈C₅, 主要归因于在激光束的辐照下, 钛合金基材部分熔化, 基材中的 Ti 原子与熔覆层中 C 原子原位合成了 TiC 和 Ti₈C₅。Folkes 等^[64]利用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 合金表面分别熔覆了不同比重的 WC、Cr₃C₂、Mo₂C 与 Ti6Al4V 混合粉末, 结果表明涂层中原位合成了 TiC, 而粉末种类对涂层的基底相类型有显著影响。同时, 上述三种粉末对涂层硬度的改善效果依次降低, 且硬度改善程度与添加量紧密相关。需要特别指出的是, 粉末类型对涂层硬度与粉末添加量之间的相关性具有明显影响, 其中 WC 与 Mo₂C 呈负相关关系, 与 Cr₃C₂ 粉末呈正相关关系。另外, 新兴碳纳米管材料具有优异的化学稳定性和力学性能, 可显著改善金属基体的耐摩擦磨损性能。Savalani 等^[65]在纯钛表面预置纯 Ti 和碳纳米管混合粉末, 在激光作用下原位合成了 TiC 增强钛基复合涂层。石墨烯具有优异的光、电以及力学特性, 被认为是一种革命性的材料。Zhang 等^[66]利用 Ti6Al4V 以及石墨烯混合粉末在 Ti6Al4V 合金表面原位合成了 TiC 增强涂层, 微观组织分析结果表明, 该 TiC 增强复合涂层的基体相为针状马氏体(α')。

稀土属于表面活性元素, 在熔池凝固过程中可降低晶核与熔体的表面张力和界面能, 进而增加形核率、细化晶粒, 同时能改善熔池与基体之间的润湿性, 从而获得无孔隙和裂纹的结合界面。因此, 在纯钛及其合金的激光熔覆材料体系中加入稀土或者稀土氧化物, 可明显改善涂层的成形质量, 抑制开裂和气孔, 细化组织, 进而改善激光熔覆层的综合性能。Zhang 等^[67]通过激光熔覆含稀土氧化物(Y₂O₃) Ni、TiC 混合粉末, 在 TC4 合金表面制备了与基材结合良好, 且无气孔、裂纹等缺陷的单道激光熔覆层。这表明稀土及其氧化物能够显著改善直接添加法引起的涂层开裂、脱落问题。Li 等^[68]采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 合金表面原位合成了 TiC 和 TiB 增强钛基复合涂层, X 射线衍射分析结果表明, 稀土 Y₂O₃ 的添加不会对熔覆的物相类型产生显著影响, 但是添加稀土后, 基体相 α-Ti 的衍射峰位与标准峰位更加接近, 即 Y₂O₃ 的添加可显著缓解 α-Ti 畸变程度, 降低残余应力, 进而抑制涂层的开裂倾向。Liu 等^[69]采用同轴送粉激光熔覆技术在 Ti-8Al-1Mo-1V(Ti811) 表面制

备了不同 CeO_2 添加量的 $\text{TiC}/\text{Ti}_2\text{Ni}$ 增强复合涂层,研究表明随着 CeO_2 含量增加,涂层成形质量变好,裂纹数量显著减少,但是 TiC 的 XRD 衍射峰未见明显变化。Lu 等^[70]在 $\text{Ti-6.5Al-1Mo-1V-2Zr}$ (TA15) 合金表面激光熔覆了含 Y_2O_3 的钴基复合涂层,结果表明涂层中 TiC 的 XRD 衍射峰随稀土添加而增强,但并未给出进一步解释。Li 等^[71]通过在 Ti6Al4V 表面激光熔覆预制纯钛、 B_4C 、Al 和 Y_2O_3 粉末也发现了类似的规律,该学者认为 Y_2O_3 可以降低 C 原子在基体 $\alpha\text{-Ti}$ 中的固溶度,更多的 C 原子与 Ti 原子反应形成更多的 TiC ,因此 TiC 的衍射峰随稀土添加而增强。Liu 等^[72]研究表明, La_2O_3 添加对 TiAl 合金表面激光熔覆层的主要生成相 (Cr_7C_3 和 TiC) 没有显著影响,但是添加 La_2O_3 后,各生成相的 XRD 衍射角略增加。通过布拉格方程可知生成相的晶面间距和晶格常数变小,这也就从理论上解释了稀土对涂层组织的细化作用。需要强调的是,熔覆材料中钛及其合金粉末、 NiCrBSi 以及其他自熔性合金粉末、稀土及其氧化物粉末的添加量往往存在一个最佳值,添加量太少达不到相应的改善效果,过多则会引起稀释率增加、增强相数量减少等削弱增强效果的问题。因此确定最佳粉末添加量仍然是研究的关键问题。

2.2 碳化钛增强钛基激光熔覆工艺

激光熔覆工艺对熔覆层的成形质量和性能具有显著影响。任翠霞^[73]采用预置粉末和同步送粉两种方式在 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆 Ti6Al4V 和 B_4C 粉末,研究表明,涂层中原位合成了 TiC 、 TiB 、 TiB_2 增强相。此外,预置粉末法制备的涂层中 TiC 以枝晶为主,而同步送粉法涂层中弥散分布着细小颗粒状和针状的 TiC 。在制备碳化钛增强钛基激光熔覆层的过程中,粉末供给方式会影响熔覆过程中的能量吸收、物质输送和冶金过程,目前主要的供给方式可分为预

置粉末法和同步送粉法。预置粉末法工艺简单,但是存在涂层成形质量差,加工精度低(无法保证熔覆厚度均匀化),无法实现一些复杂零部件(如发动机叶片)熔覆加工的问题。此外,预置粉末法所用粘结剂种类会直接影响涂层的成形质量,同时粘结剂的含量又会对涂层性能产生影响,并且现有粘结剂的通用性较差。因此,选取合适的粘结剂种类以及确定其添加量,是科研工作者需要解决的技术难题。相比较而言,同步送粉法可控性高、可加工范围广、粉末和激光能量利用率高,更易于实现自动化和可控激光熔覆。此外,激光器与送粉器的性能直接影响涂层的质量和精度,相信随着高性能激光器以及送粉系统的开发与完善,同步送粉法必将成为制备碳化钛增强钛基激光熔覆层的主流方式。但是需要注意的是,同步送粉法对粉末的形状、粒度等影响流动性的特征参数有较高要求。因此,制备满足同步送粉激光熔覆要求的粉末是实现高质量熔覆的前提。

目前碳化钛增强钛基激光熔覆工艺研究主要集中在工艺参数的优化,包括激光功率、扫描速度、送粉量等。在激光工艺参数一定的情况下,预置厚度过高会影响粉末熔化,过低则又会引起过度稀释。Qu 等^[74]通过在 Ti6Al4V 表面预置不同厚度的 $\text{NiCrBSi}/\text{B}_4\text{C}$ 粉末,研究了预置粉末厚度对激光熔覆层成形质量和组织特征的影响规律(图 3),随着预置厚度增加,熔覆层表面曲率半径变小,同时当预置厚度超出 1 mm 时,熔覆层缺陷显著增加。选择缺陷较少的涂层(0.5/0.8/1.0 mm)进行 X 射线衍射分析,结果表明当涂层厚度较薄(0.5 mm)时,无 TiC 析出,当厚度增加到 0.8 mm 时,出现明显的 TiC 衍射峰,并且随着预置粉末厚度的增加, TiC 的衍射峰变强。Chen 等^[75]研究了激光功率、扫描速度、激光光斑直径、预置粉末厚度和多道搭接率对 Ti6Al4V 表面激光熔覆 TiC 陶瓷涂层的影响,结果表明,预置粉末厚度、

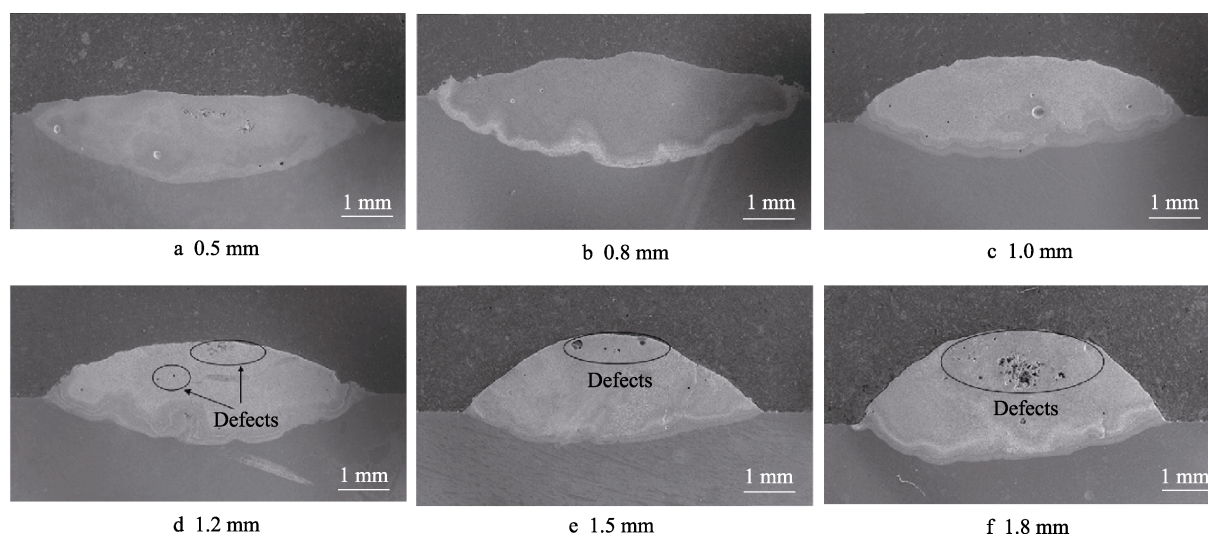


图 3 不同预置粉末厚度的熔覆层横截面^[68]

Fig.3 Cross-section morphology of cladding layers with different pre-placed powder thickness

激光光斑直径和激光功率是影响熔覆层几何形状和硬度的关键因素。Sampedro 等^[76]对比研究了激光功率对单道和多道激光熔覆 Ti6Al4V、TiC 混合粉末预制涂层成形质量和组织的影响,结果表明,涂层中无气孔和裂纹等缺陷,随着激光功率从 600 W 增加到 800 W,单道激光熔覆层中未熔 TiC 含量逐渐减小,直至 800 W 时完全溶解,在凝固和冷却过程中 TiC 以枝晶状再次析出。对于多道搭接激光熔覆涂层,功率为 600 W 时,未熔 TiC 颗粒呈均匀分布,功率为 800 W 时,由于搭接区受到后续熔覆层明显的再加热作用,使得该区域的 TiC 颗粒完全分解,但是熔覆层其他区域保留有明显未熔的 TiC 颗粒。Diao 等^[77]在 TC2 合金表面预置 Ti、TiC、TiB₂ 混合粉末,研究了不同扫描速度对 TC2 合金表面 TiC/TiB₂ 增强激光熔覆层成形质量的影响规律。结果表明,随着扫描速度的增加,涂层厚度变薄,并且组织更加细小且其分布更均匀。需要注意的是,增加扫描速度会导致 TiC、TiB₂ 等高熔点陶瓷粉末不能充分熔化,而未熔粉末周围极易产生不良的结合界面,进而形成气孔、裂纹等缺陷。另外,该学者在上述涂层中也发现了气孔、裂纹等缺陷,但是并未就扫描速度与熔覆层成形质量之间的关联性进行详细阐述。

激光熔覆过程中,各工艺参数之间存在明显的耦合性和交互性,研究多种工艺参数的耦合作用对激光熔覆层质量的影响具有重要的工程应用价值。通常,选用激光比能量 $E=P/(VD)$ 描述热输入对熔覆层质量的影响,其中 P 为激光功率、 V 为扫描速度、 D 为光斑直径。Sun 等^[78]在 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆 TiC 和 NiCrBSi 混合粉末,研究表明随着激光比能量增加,涂层中气孔缺陷逐渐减少,熔覆层宽度、高度以及熔池深度均增加。Weng 等^[79]研究发现,随着激光比能量的减小,原位合成的 TiC 枝晶被显著细化。Candel 等^[80]在 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆 Ti6Al4V 和 TiC 混合粉末,并研究了激光比能量对熔覆层硬度和摩擦磨损性能的影响,结果表明在 TiC 含量一定的前提下,随着激光比能量的增加,熔覆层硬度降低,摩擦系数和磨损率均增加。Farayibi 等^[81]设计 Ti6Al4V 和 WC 混合粉末体系,采用激光熔覆技术在 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 合金表面成功制备了 TiC、W₂C 等陶瓷相增强钛基复合涂层,同时探究了激光能量密度 ($E=4P/(\pi VD)$) 对熔覆层宏观形貌的影响规律。随着激光能量密度增加,熔覆层变宽,当激光能量密度一定时,随着送粉量的增加,熔覆层宽度也增大。Lei 等^[82]采用数值模拟技术研究了激光熔覆工艺参数对 NiCrBSi/TiC 复合涂层的熔池深度和稀释率的影响规律,在此基础上制备了低稀释率且与基体结合良好的激光熔覆层。需要注意的是,数值模拟结果的正确性高度依赖于熔覆模型建立的合理性以及复杂激光熔覆材料热物性参数的准确度等。通过上述分析可以看

出,激光熔覆工艺参数对激光熔覆层成形质量和显微组织具有显著影响。通过调整激光加工参数可以获得成形质量良好、增强相细小且均匀分布的碳化钛增强钛基激光熔覆层。但是工艺参数的优化对组织改善程度必然存在上限,且工艺参数对碳化钛增强钛基激光熔覆层组织和性能的影响规律目前尚未有合理的理论指导模型,实际中仍需要进行大量熔覆实验对参数进行筛选优化。因此,建立熔覆工艺-涂层组织-熔覆层性能之间的映射关系仍然是亟待解决的核心问题。

综上所述,熔覆质量不稳定始终是碳化钛增强钛基激光熔覆层实现产业化的掣肘因素。完全抑制涂层中的裂纹、气孔等缺陷以及控制稀释率是解决上述问题的先决条件,此外提高熔覆效率与熔覆精度是推动其工业化应用的重要保障。新型复合熔覆技术,如超声波振动辅助激光熔覆、电磁辅助搅拌激光熔覆等,有望进一步改善碳化钛增强钛基熔覆层成形质量^[83-85]。对熔覆材料体系、熔覆方法、工艺参数进行优化,仍然是制备碳化钛增强钛基激光熔覆层现阶段的研究热点。

3 碳化钛增强钛基激光熔覆层组织和摩擦磨损性能研究进展

3.1 碳化钛增强钛基激光熔覆层组织特征

碳化钛增强钛基激光熔覆层的性能主要取决于其组织特征,特别是碳化钛增强相的类型、形貌、尺度、数量以及分布规律等。碳化钛在钛基激光熔覆层中的形貌主要包括枝晶状、颗粒状、花瓣状等。Sun 等^[86]通过预置 NiCrBSi 和 TiC 粉末的方式在钛合金表面制备了激光熔覆层,根据组织特征将熔覆层划分为熔覆区、稀释区和热影响区三个典型区域。熔覆区 TiC 主要呈颗粒状, TiC 粉末经高能激光辐照后快速熔融,并在随后的熔池冷却过程中重新析出,其中较小尺度的 TiC 颗粒分布于 γ -Ni 枝晶处,而较大尺度的 TiC 和部分未熔的 TiC 颗粒主要分布在 γ -Ni 枝晶间,稀释区中不存在未熔的 TiC 粉末,重新析出的 TiC 呈枝晶状分布于 β -Ti 基底上,如图 4 所示。Zhang 等^[87]在 Ti6Al4V 合金表面预置纯 Ti 和 Cr₃C₂ 混合粉末,经激光熔覆加工后,原位合成了 TiC 增强钛基复合涂层,并且发现颗粒状 TiC ($<1.5\ \mu\text{m}$) 沿熔覆层厚度方向呈梯度分布。纳米陶瓷材料具有独特的结构和尺寸效应,可明显改善界面结合状态,缓解界面应力集中,进而缓解熔覆涂层产生裂纹、气孔等缺陷的倾向性。Liang 等^[88]研究了不同尺度陶瓷颗粒与金属基体之间的结合强度,与微米级相比,纳米陶瓷涂层与金属基体的结合强度提高了约 86%。He 等^[89]研究表明,熔覆粉末中 TiC 粉末尺度对 TiAl 合金激光熔覆层的成形质量和 TiC 分布特征有显著影响,当熔覆粉

末中 TiC 颗粒尺寸为微米级时,熔覆层的宏观质量较差, TiC 呈无序且发达的树枝晶状,但是当熔覆粉末中 TiC 颗粒尺寸为纳米级时, TiC 为颗粒状且呈均匀、有序分布。Li 等^[90]在 Ti6Al4V 合金表面分别制备了 30%和 40%TiC+Al 激光熔覆涂层,当混合粉末中 TiC 质量分数为 30%时,涂层中无气孔、裂纹等缺陷,且 TiC 呈枝晶状生长,然而当混合粉末中 TiC 质量分数为 40%时,熔覆层中出现明显的气孔、裂纹以及未熔 TiC 粉末,同时 TiC 呈颗粒和细针状分布。Li 等^[68]采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 表面原位合成了花瓣和细小颗粒状 TiC。此外,具有复合相结构的碳化钛增强复合涂层也是众多学者近几年的研究热点之一。刘亚楠等^[91]在激光熔覆层中发现了 TiC-TiB₂复合相,基于 Bramfitt 二维错配度理论,揭示了颗粒状 TiC 能

以长杆状 TiB₂ 为异质形核基底形核并长大,这种复合相结构可显著细化 TiC 颗粒。另外,本文作者所在课题组还发现了 TiC-TiB₂、Ti₂SC-Ti₂Ni 等复合结构相,如图 5 所示^[92-93]。Li 等^[94]在 Ti6Al4V 合金表面成功制备了 TiC/TiB/TiN 复合增强激光熔覆层,高熔点 TiC (3150 °C) 先于 TiN (2950 °C) 析出,并充当 TiN 的异质形核基质, TiN 包裹 TiC 生长使得未检测到明显的 TiC 衍射峰。Wang 等^[95]在 Ti-8Al-1Mo-1V 合金表面制备了 TiC/TiB 复合增强激光熔覆层,熔覆层中碳化钛主要由共晶 TiC 和少量过饱和析出的 TiC 组成,其中共晶 TiC 尺寸约为 1~5 μm,而过饱和析出的细小 TiC 尺寸小于 100 nm,这两种 TiC 均依附 β-Ti 边界生长。Song 等^[96]使用纯 Ni 和 B₄C 粉末在 Ti6Al4V 合金表面制备了 TiC/TiB 增强 α-Ti/Ti₂Ni 基

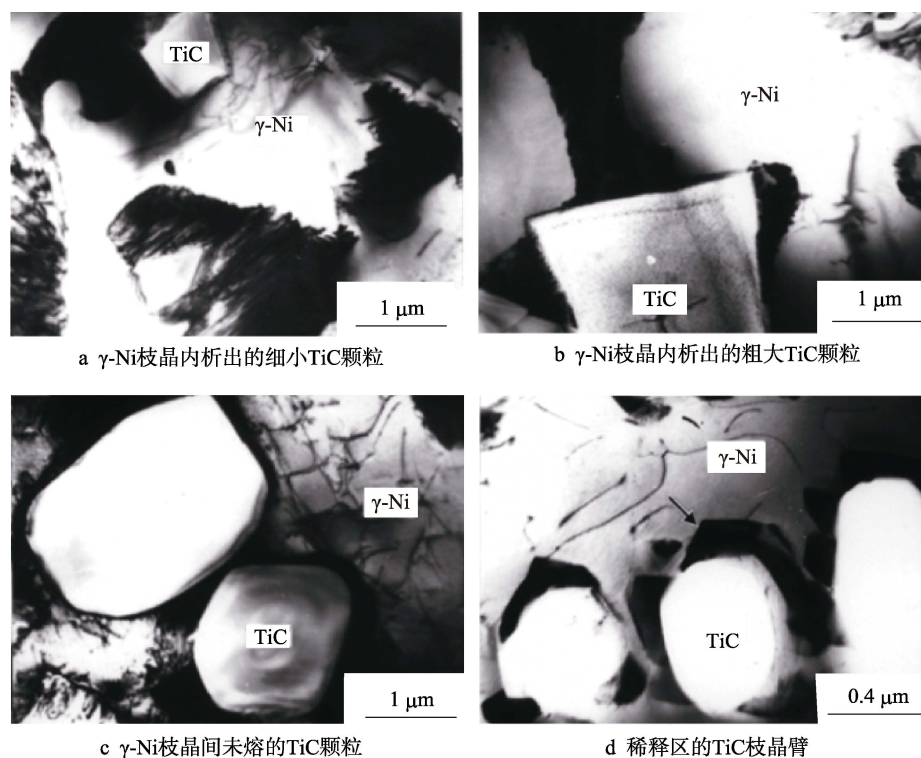


图 4 熔覆层不同区域 TiC 透射电镜^[86]

Fig.4 TEM micrographs of TiC phase in different zones of the cladding layer: a) fine TiC particles precipitated from γ -Ni dendrites; b) coarse TiC particles precipitated from γ -Ni dendrites; c) unmelted TiC particles between γ -Ni dendrites; d) TiC dendrite arms in the dilution zone

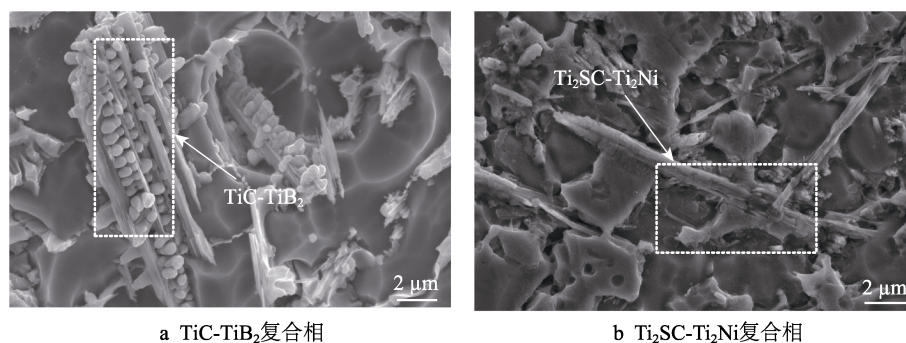


图 5 复合结构相^[92-93]

Fig.5 Structure of composite phase: a) composite phase of TiC-TiB₂; b) composite phase of Ti₂SC-Ti₂Ni

复合涂层, TiC 组织沿激光熔覆层厚度方向呈明显的梯度分布: 熔覆层顶部为枝晶状的初生 TiC_p , 随着距熔覆层顶部的距离增加, 初生 TiC_p 含量和尺寸逐渐减少, 直至熔覆层中部的初生 TiC_p 完全消失; 熔覆层中部的增强相特征为等轴 TiC 颗粒与 TiB 形成的 $(\text{TiB-TiC})_e$ 共晶组织; 而结合区组织特征为针状 TiB 和 $(\text{TiB-TiC})_e$ 共晶组织。Liu 等^[97]在 Ti6Al4V 表面制备了 TiC/NiTi/Ni₃Ti 增强激光熔覆层, 碳化钛主要呈微米级的颗粒状和少量花瓣状和片状。在靠近结合区约 100 μm 范围内的碳化钛含量明显低于涂层其他区域, 但作者并未针对这种现象做出进一步解释。此外, 受熔池对流的影响, 涂层中的部分碳化钛呈旋涡状分布。

由上述分析可以看出, 受稀释率、凝固速率、熔池对流等因素的影响, 涂层各微区的组织形貌存在显著差异, 研究不同微区的碳化钛析出演变机理, 是揭示碳化钛增强钛基激光熔覆层组织与性能内在关联性的关键。此外, 元素扩散、界面关系等也会对组织的生长分布特征产生影响。因此, 综合运用热力学、动力学、界面科学等交叉学科理论, 揭示碳化钛增强钛基激光熔覆层组织的形成规律是今后研究的热点。此外, 目前针对碳化钛增强钛基激光熔覆层组织的研究多为定性描述, 今后可采用金相统计分析、电子背散射衍射等先进表征手段对涂层组织进行定量分析, 进而构建熔覆材料体系、熔覆方法、熔覆工艺参数与微观组织的映射关系。

3.2 碳化钛增强钛基激光熔覆层摩擦磨损性能

在保证良好成形质量的前提下, 引入增强相增加抗磨性和引入自润滑相提高减摩性是改善钛基激光熔覆层摩擦磨损性能的两个有效途径。Archard 理论指出, 摩擦载荷和摩擦距离一定时, 磨损量与熔覆层硬度成反比, 即熔覆层硬度越高, 耐磨性越好^[98]。高硬度、高模量碳化钛增强相主要通过四个方面提高钛基复合涂层的磨损抗力: 1) 碳化钛 (TiC_x) 属于高硬度陶瓷增强相, 高硬碳化钛均匀分布在熔覆层中, 可提升涂层硬度, 从而提升耐磨性。2) 碳化钛陶瓷相熔点较高, 在熔池中优先析出并作为基体相的异质形核基质, 增加形核率, 以细化晶粒。通常, 晶粒越小, 单位体积内的晶粒边界越多, 晶粒边界对位错的阻碍作用越显著, 硬度越高, 耐磨性越好。3) 大量细小、均匀分布在基底中的碳化钛颗粒可阻碍基底发生塑性变形, 抑制裂纹扩展, 进而提高磨损抗力, 改善耐磨性。4) 在设计熔覆材料体系并采用激光熔覆技术原位合成碳化钛增强相的过程中, 较小尺寸的 C 原子以及其他合金原子不可避免地固溶于基体相中, 引起钛晶格发生畸变, 产生显著的固溶强化作用, 进而改善耐磨性。

Li 等^[99]研究了纳米级稀土 CeO_2 添加和摩擦载荷对 Ti6Al4V 合金表面 TiB、TiC、 Ti_3Al 增强激光熔覆涂层组织和摩擦磨损性能的影响, 结果表明, 纳米 CeO_2 添加可显著细化组织, 增加硬度, 并改善减摩性和耐磨性。同时还发现, 随着摩擦载荷增加 (15→55 N), 摩擦系数减小 (0.47→0.41), 因此复合涂层的摩擦磨损性能与摩擦载荷密切相关。Weng 等^[100]在 Ti6Al4V 合金表面制备了原位合成 TiN、TiC、 Cr_7C_3 等增强体的激光熔覆复合涂层, 干滑动摩擦磨损测试结果表明, 熔覆层磨损率仅为基材的 10.5%, 主要归因于 TiN、TiC、 Cr_7C_3 等增强相的弥散强化和 Co、Ni 等原子的固溶强化作用, 致使熔覆层硬度显著增加。同时还指出 Y_2O_3 添加可显著细化激光熔覆层组织, 增加硬度并降低磨损率。Sun 等^[101]对比研究了激光熔覆碳化钛增强复合涂层与 Ti6Al4V 基材在大气和真空环境下的耐磨性, 结果表明碳化钛增强复合涂层的耐磨性显著优于基材, 并且复合涂层在大气和真空环境下的磨损失重分别为基材磨损失重的 11.4% 和 47.9%, 因此测试环境对磨损程度也具有显著影响。Xiang 等^[19]以摩擦系数和磨损率作为评价指标, 研究了 Ti6Al4V 合金表面 $\gamma\text{-NiCrAlTi/TiC}$ 激光熔覆层在不同温度下 (0~600 $^{\circ}\text{C}$) 的减摩和耐磨性能。在室温下, $\gamma\text{-NiCrAlTi/TiC}$ 激光熔覆层的减摩性能优于 Ti6Al4V 基材, 但随着温度升高, 熔覆层的减摩性能恶化, 当温度达到 300 $^{\circ}\text{C}$ 及以上时, 激光熔覆层摩擦系数反而高于基材。不同温度下 $\gamma\text{-NiCrAlTi/TiC}$ 激光熔覆层的耐磨性均要显著优于 Ti6Al4V 基材, 但随着温度升高, 基材的磨损率减少, 而熔覆层的磨损率增加。Ochonogor 等^[102]在 Ti6Al4V 表面激光熔覆了不同体积分数的 TiC 和纯 Ti 混合粉末, 结果表明随着熔覆粉末中 TiC 含量增加, 熔覆层硬度增加, 磨损量减少。通常, 激光熔覆层中碳化钛增强相含量越多、越细小, 熔覆层硬度越高、耐磨性越好。Li 等^[90]在 Ti6Al4V 合金表面分别制备了 30% 和 40% TiC+Al 激光熔覆涂层, 结果表明熔覆层硬度显著高于基材, 而摩擦系数和磨损量均明显低于基材, 并且 TiC 含量越高, 涂层的显微硬度越高。值得注意的是, 混合粉末中 TiC 质量分数为 40% 时的熔覆层摩擦系数和磨损量均要大于 30% TiC 的熔覆层, 并且磨损形貌中存在大量微裂纹和陶瓷层剥落的现象, 这表明 TiC 增强复合涂层的耐磨性并非随着增强相数量增加而无限提升。Bai 等^[103]研究了熔覆粉末中 B_4C 添加量对 Ti6Al4V 合金表面激光熔覆层组织和摩擦磨损性能的影响, 涂层组织特征为 TiC、 TiB_2 增强相分布于 Ti_2Ni 和 TiNi 基底上。随着 B_4C 添加量增加, 熔覆层硬度逐渐提高, 但硬度均匀性变差。另外, 当 B_4C 添加量逐渐增加至 15% 时, 熔覆层摩擦系数和磨损量减小, 但继续增加至 25% 时, 熔覆层摩擦系数和磨损量反而增大, 这主要归因于熔覆层的脆

性剥落。Wu 等^[104]在 Ti6Al4V 合金表面制备了以 TiC-TiB_x 为增强相、TiNi-Ti₂Ni 为基底相的复合增强涂层, 涂层硬度约为基材的 3~4 倍, 摩擦系数为基材的 78%。涂层中的 TiC-TiB_x 高硬陶瓷颗粒能够有效阻碍对磨副的切削, 依附生长结构以及韧性 TiNi-Ti₂Ni₂ 基底相, 缓解了陶瓷增强相与涂层的脆性断裂倾向, 涂层的磨损失重约为基材的 25%。采用同轴送粉激光熔覆技术, 张天刚等^[92]在 Ti6Al4V 合金表面制备了包含 TiC、Ti₂Ni、Ti₂SC 的复合涂层, 其中增强相 Ti₂Ni 与润滑相 Ti₂SC 满足依附生长关系, 构成了镶嵌结构复合相。摩擦磨损过程中, Ti₂Ni 作为骨架降低了涂层的粘着磨损倾向, Ti₂SC 在涂层表面铺展附着形成了润滑膜, 因此减摩和耐磨性能显著提升。此外, 硬度和摩擦磨损性能还与稀释率紧密相关, 稀释率过大, 会弱化熔覆层硬度和耐磨性的提升效果。

综上所述, 碳化钛增强相能够有效抵抗摩擦过程中对磨副表面硬质点压入犁削, 从而有效提高涂层的耐磨性能。根据碳化钛增强钛基激光熔覆层的组织特征, 其与摩擦磨损性能的关系可归纳为以下四种 (图 6): 1) 对于成形质量差且含有较多气孔、裂纹等缺

陷的涂层, 摩擦磨损过程中, 气孔会破坏涂层的连续性, 进而降低涂层的强度, 同时由于孔边应力集中, 气孔作为危险源极易开裂。此外, 原有裂纹尖端存在显著的应力集中, 在磨损过程中, 裂纹会进一步扩展、连接, 直至材料完全脱落, 从而加剧涂层的磨损。2) 对于碳化钛分布不均匀、含量太多的涂层, 增强相 (碳化钛) 的集中分布会导致涂层在磨损过程中应力分布不均匀, 在往复磨损作用下, 碳化钛分布集中处极易萌生裂纹, 在进一步磨损过程中, 促使裂纹扩展、连接, 直至剥离。此外, 当钛化碳在涂层中含量较高时, 由于其韧性较差、容易产生脆性断裂, 而引起涂层崩损、脱落。3) 对于碳化钛含量适中、分布均匀且基底相为韧性相的涂层, 熔覆层中均匀分布的碳化钛能够将摩擦载荷传递给韧性基体相, 韧性基体相通过变形协调释放应力, 使得碳化钛不发生脆断, 这种硬韧组合使得复合涂层具有较强的抵抗犁削能力。4) 对于碳化钛增强相及其他增强相与润滑相依附生长的涂层, 大量均匀分布的增强-润滑复合相在与摩擦副对磨过程中, 抵抗对磨副的压入犁削, 润滑相可形成润滑转移膜附着于磨损表面, 从而显著提高涂层的摩擦磨损性能。

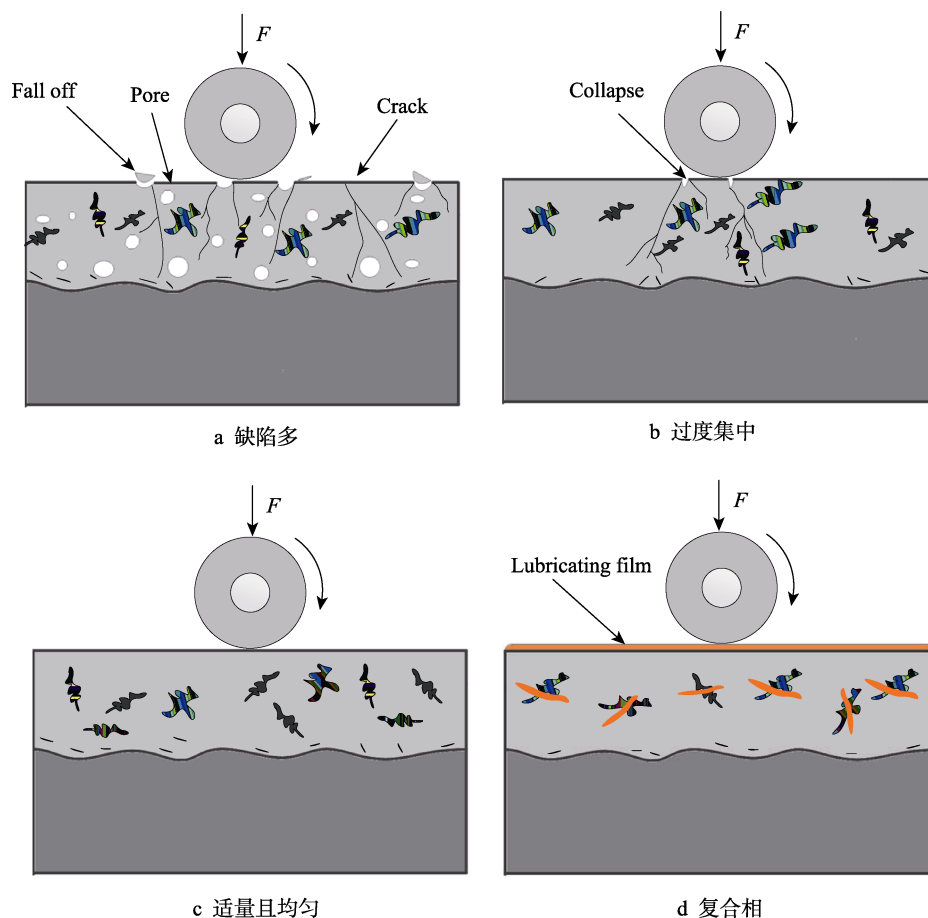


图 6 碳化钛增强钛基复合涂层摩擦磨损机制

Fig.6 Frictional and wear mechanism of titanium carbide reinforced titanium-based composite coating: a) with many defects; b) excessive concentration; c) appropriate and uniform; d) composite phase

4 存在的问题与展望

1) 激光熔覆过程中, 碳化钛的晶体结构决定了易于形成非定计量比化合物 TiC_x , 其组织特征和性能与 x 的取值紧密相关。然而, 目前并未科学区分激光熔覆过程中原位合成的碳化钛增强相类型, 针对不同计量比 TiC_x 生长演变规律及其对摩擦磨损性能影响的研究相对较少, 是今后碳化钛增强钛基复合涂层的研究重点和难点之一。

2) 碳化钛的类型、形态、尺寸、数量以及分布规律对碳化钛增强钛基激光熔覆层的摩擦磨损性能具有显著影响, 科学设计熔覆材料体系, 优化工艺参数, 控制碳化钛析出特征、碳化钛自身及多因素耦合特征对摩擦磨损行为的影响机制, 仍是今后的研究重点。激光熔覆碳化钛增强钛基复合涂层各微区组织特征和摩擦磨损性能存在明显差异, 目前针对此类问题的研究甚少。另外, 针对工艺参数之间的耦合性和交互性作用机理对熔覆层组织和性能影响的研究尚浅, 建立工艺-组织-性能之间的映射关系是目前亟待突破的关键科学问题。

3) 碳化钛增强钛基激光熔覆层的摩擦磨损性能除了与本身组织特征有关外, 还与摩擦载荷、温度等诸多服役环境因素紧密相关。现有研究多为单一抗性环境下熔覆层摩擦磨损性能, 但在实际服役工况下, 多种叠加环境因素对熔覆层摩擦磨损行为的协同作用研究较少, 完善碳化钛增强钛基激光熔覆层在复杂工况下磨损磨损性能测试与评价体系, 是未来实现应用推广的关键。

参考文献:

- [1] 刘全明, 张朝晖, 刘世锋, 等. 钛合金在航空航天及武器装备领域的应用与发展[J]. 钢铁研究学报, 2015, 27(3): 1-4.
LIU Quan-ming, ZHANG Chao-hui, LIU Shi-feng, et al. Application and development of titanium alloy in aerospace and military hardware[J]. Journal of iron and steel research, 2015, 27(3): 1-4.
- [2] POLLOCK T M. Alloy design for aircraft engines[J]. Nature materials, 2016, 15(8): 809-815.
- [3] 刘小军, 陈伟, 黄志江, 等. 电弧增材制造航空钛合金构件组织及力学性能研究现状[J]. 精密成形工程, 2019, 11(3): 66-75.
LIU Xiao-jun, CHEN Wei, HUANG Zhi-jiang, et al. Research progress of microstructure and mechanical properties of aerospace titanium alloy members by wire arc additive manufacturing technology[J]. Journal of netshape forming engineering, 2019, 11(3): 66-75.
- [4] GORYNIN I V. Titanium alloys for marine application [J]. Materials science and engineering A, 1999, 263(2): 112-116.
- [5] MOLINARI A, STRAFFELINI G, TESI B, et al. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy[J]. Wear, 1997, 208(1-2): 105-112.
- [6] BUDINSKI K G. Tribological properties of titanium alloys[J]. Wear, 1991, 151: 203-217.
- [7] QU J, BLAU P J, WATKINS T R, et al. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces[J]. Wear, 2005, 258: 1348-1356.
- [8] FARAYIBI P K, FOLKES J, CLARE A, et al. Cladding of pre-blended Ti-6Al-4V and WC powder for wear resistant applications[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(2-3): 372-377.
- [9] WANG Dong-sheng, TIAN Zong-jun, WANG Song-lin, et al. Microstructure and wear resistance of laser cladding nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MCrAlY}$ composite graded coating on TiAl alloy[J]. Applied mechanics and materials, 2012, 217-219: 1350-1353.
- [10] LIN Ying-hua, YAO Jian-hua, LEI Yong-ping, et al. Microstructure and properties of TiB_2 -TiB reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding[J]. Optics and lasers in engineering, 2016, 86: 216-227.
- [11] 余娟娟, 张晓玉, 马玲玲, 等. 钛合金表面激光熔覆 $\text{Ti}/\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ 复合涂层组织与性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 105-109.
YU Juan-juan, ZHANG Xiao-yu, MA Ling-ling, et al. Microstructures and properties of laser cladding $\text{Ti}/\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_2$ composite coatings on TA15 titanium alloys [J]. Surface technology, 2016, 45(4): 105-109.
- [12] MOLIAN P A, HUALUN L. Laser cladding of Ti-6Al-4V with BN for improved wear performance[J]. Wear, 1989, 130(2): 337-352.
- [13] GUO Bao-gang, ZHOU Jian-song, ZHANG Shi-tang, et al. Microstructure and tribological properties of in situ synthesized $\text{TiN}/\text{Ti}_3\text{Al}$ intermetallic matrix composite coatings on titanium by laser cladding and laser nitriding[J]. Materials science and engineering: A, 2008, 480(1-2): 404-410.
- [14] GUO Bao-gang, ZHOU Jian-song, ZHANG Shi-tang, et al. Phase composition and tribological properties of Ti-Al coatings produced on pure Ti by laser cladding[J]. Applied surface science, 2007, 253(24): 9301-9310.
- [15] LIN Ying-hua, LEI Yong-ping, FU Han-guang, et al. Mechanical properties and toughening mechanism of TiB_2/NiTi reinforced titanium matrix composite coating by laser cladding[J]. Materials and design, 2015, 80: 82-88.
- [16] XUE Y, WANG H M. Microstructure and wear properties of laser clad $\text{TiCo}/\text{Ti}_2\text{Co}$ intermetallic coatings on titanium alloy[J]. Applied surface science, 2005, 243(1-4): 278-286.
- [17] 张年龙, 王波, 张红霞, 等. 钛合金表面自润滑陶瓷涂层的组织及耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(12): 173-180.
ZHANG Nian-long, WANG Bo, ZHANG Hong-xia, et al. Research on microstructure and wear resistance of self-

- lubricating ceramic coatings on titanium alloy[J]. Surface technology, 2018, 47(12): 173-180.
- [18] LU Xiao-long, LIU Xiu-bo, YU Peng-cheng, et al. Synthesis and characterization of Ni60-hBN high temperature self-lubricating anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. Optics and laser technology, 2016, 78: 87-94.
- [19] XIANG Zhan-feng, LIU Xiu-bo, REN Jia, et al. Investigation of laser cladding high temperature anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy with the addition of self-lubricant CaF_2 [J]. Applied surface science, 2014, 313: 243-250.
- [20] 高秋实, 闫华, 秦阳, 等. 钛合金表面激光熔覆 Ti-Ni+TiN+ MoS_2 /TiS 自润滑复合涂层[J]. 材料研究学报, 2018, 32(12): 921-928.
- GAO Qiu-shi, YAN Hua, QIN Yang, et al. Self-lubricating wear resistant composite coating Ti-Ni+TiN+ MoS_2 /TiS prepared on Ti-6Al-4V alloy by laser cladding[J]. Chinese journal of materials research, 2018, 32(12): 921-928.
- [21] EKLUND P, BECKERS M, JANSSON U, et al. The $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ phases: Materials science and thin-film processing[J]. Thin solid films, 2010, 518(8): 1851-1878.
- [22] LU Xiao-long, LIU Xiu-bo, YU Peng-cheng, et al. Effects of annealing on laser clad $\text{Ti}_2\text{SC}/\text{CrS}$ self-lubricating anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy: Microstructure and tribology[J]. Tribology international, 2016, 101: 356-363.
- [23] 李眉葭, 孙荣禄, 牛伟, 等. Ti_3SiC_2 含量对激光熔覆自润滑涂层组织及性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(10): 179-184.
- LI Mei-jia, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Effect of Ti_3SiC_2 content on microstructure and properties of laser clad self-lubricant coating[J]. Heat treatment of metals, 2018, 43(10): 179-184.
- [24] VALLAURI D, ATÍAS ADRIÁN I C, CHRYSANTHOU A. TiC-TiB₂ composites: A review of phase relationships, processing and properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 1697-1713.
- [25] JEITSCHKO W, POTTGEN R, HOFFMANN R. Handbook of ceramic hard materials[M]. Federal Republic of Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [26] ZARRINFAR N, SHIPWAY P H, KENNEDY A R, et al. Carbide stoichiometry in TiC_x and Cu-TiC_x produced by self-propagating high-temperature synthesis[J]. Scripta materialia, 2001, 46: 121-126.
- [27] LI Y X, HU J D, WANG H Y, et al. Thermodynamic and lattice parameter calculation of TiC_x produced from Al-Ti-C powders by laser igniting self-propagating high-temperature synthesis[J]. Materials science and engineering A, 2006, 458: 235-239.
- [28] KORZHAVYI P A, POURROVSKII L V, HUGOSSON H W, et al. Ab initio study of phase equilibria in TiC_x [J]. Physical review letters, 2002, 88(1): 15505.
- [29] HEIDARPOUR A, AGHAMOHAMMADI H, JAMSHIDI R, et al. The shape evolution of TiC_x prepared by mechanical alloying of Ti-Al-C system after HF treatment[J]. Ceramics international, 2019, 45: 4653-4660.
- [30] LI Shi-bo, XIANG Wei-hua, ZHAI Hong-xiang, et al. Formation of TiC hexagonal platelets and their growth mechanism[J]. Powder technology, 2008, 185: 49-53.
- [31] JIN S, SHEN P, LIN Q, et al. Growth mechanism of TiC_x during self-propagating high-temperature synthesis in an Al-Ti-C system[J]. Crystal growth and design, 2010, 10: 1590-1597.
- [32] DONG Bai-xin, YANG Hong-yu, QIU Feng, et al. Design of TiC_x nanoparticles and their morphology manipulating mechanisms by stoichiometric ratios: Experiment and first-principle calculation[J]. Materials and design, 2019, 181: 107951.
- [33] 金云学, 曾松岩, 张二林, 等. TiC/Ti 合金中共晶 TiC 形态的形成机制研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(6): 451-455.
- JIN Yun-xue, ZENG Song-yan, ZHANG Er-lin, et al. Forming mechanism of morphologies of eutectic TiC in TiC/Ti alloys[J]. Rare metal materials and engineering, 2003, 32(6): 451-455.
- [34] NIE Jin-feng, LIU Xiang-fa, MA Xiao-guang. Influence of trace boron on the morphology of titanium carbide in an Al-Ti-C-B master alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 491: 113-117.
- [35] SONG M S, HUANG B, ZHANG M X, et al. Study of formation behavior of TiC ceramic obtained by self-propagating high-temperature synthesis from Al-Ti-C elemental powders[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2009, 27: 584-589.
- [36] ZHANG Dong-dong, LIU Hao-long, SUN Li-ping, et al. Shape-controlled TiC_x particles fabricated by combustion synthesis in the Cu-Ti-C system[J]. Crystals, 2017, 7: 1-12.
- [37] MENG Yan, HU Han-qi. In situ laser surface coating of TiC metal-matrix composite layer[J]. Journal of materials science, 1996, 31: 4303-4306.
- [38] JOHANSSON L I. Electronic and structural properties of transition-metal carbide and nitride surfaces[J]. Surface science reports, 1994, 21: 177-250.
- [39] KRAL C, LENGAUER W, RAFAJA D, et al. Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides[J]. Journal of alloys and compounds, 1997, 265: 215-233.
- [40] VASANTHAKUMAR K, KARTHISELVA N S, CHAWAKE N M, et al. Formation of TiC_x during reactive spark plasma sintering of mechanically milled Ti/carbon nanotube mixtures[J]. Journal of alloys and compounds, 2017, 709: 829-841.
- [41] KINO T, ENDO T, KAWATA S. Deviations from Matthiessen's rule of the electrical resistivity of dislocations in aluminum[J]. Journal of the Physical Society of Japan,

- 1974, 36(3): 698-705.
- [42] YANG Hua-bing, GAO Tong, WANG Hai-chao, et al. Influence of C/Ti stoichiometry in TiC_x on the grain refinement efficiency of Al-Ti-C master alloy[J]. Journal of materials science and technology, 2017, 33(7): 616-622.
- [43] 王蕊, 高东强, 何乃如, 等. 氧化物润滑材料的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(9): 127-133.
WANG Rui, GAO Dong-qiang, HE Nai-ru, et al. Research progress of oxide lubricating materials[J]. Surface technology, 2017, 46(9): 127-133.
- [44] 胡汉起, 周香林, 李秀真, 等. 激光熔覆陶瓷涂层与金属基体之间的界面特性[J]. 激光技术, 1996, 20(2): 91-94.
HU Han-qi, ZHOU Xiang-lin, LI Xiu-zhen, et al. Properties of interface between laser cladding ceramic layer and metal matrix[J]. Laser technology, 1996, 20(2): 91-94.
- [45] LI Jian-guo. Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: A review[J]. Ceramics international, 1994, 20: 391-412.
- [46] LIU W, DUPONT J N. Fabrication of functionally graded TiC/Ti composites by laser engineered net shaping[J]. Scripta materialia, 2003, 48: 1337-1342.
- [47] WU Wan-liang, ZHANG Ying-chun, LI Xue-wei, et al. Laser cladding of Ti-6Al-4V titanium alloy with Ti+TiC powders[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15(S3): 430-433.
- [48] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of in situ metal matrix composites[J]. Materials science and engineering: R, 2000, 29: 49-113.
- [49] 杨玉玲, 张多, 陈浩, 等. 激光熔覆 Ti/C 混合粉末原位生成 TiC 的研究[J]. 应用激光, 2008, 28(1): 6-8.
YANG Yu-ling, ZHANG Duo, CHEN Hao, et al. In situ formation of TiC by laser cladding Ti/C coatings[J]. Applied laser, 2008, 28(1): 6-8.
- [50] LIU Shu-nv, LIU Zong-de, WANG Yang, et al. Ti-based composite coatings with gradient TiC_x reinforcements on TC4 titanium alloy prepared by laser cladding[J]. Science China: Technological sciences, 2014, 57(7): 1454-1461.
- [51] MENG Qing-wu, GENG Lin, ZHENG Zhen-zhu. Laser cladding Ni-Base composite coating on titanium alloy with pre-placed $B_4C+NiCoCrAlY[C]$ // Materials Science Forum. Switzerland: Trans Tech Publications, 2005: 905-908.
- [52] WENG Fei, YU Hui-jun, LIU Jian-li, et al. Microstructure and wear property of the Ti_5Si_3/TiC reinforced Co-based coatings fabricated by laser cladding on Ti-6Al-4V[J]. Optics and laser technology, 2017, 92: 156-162.
- [53] ZHANG Song, WU Wei-tao, WANG Mao-cai, et al. Laser induced TiC particle reinforced composite layer on Ti6Al4V and their microstructural characteristics[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2000, 10(1): 6-9.
- [54] 董世运, 马运哲, 徐滨士, 等. 激光熔覆材料研究现状[J]. 材料导报, 2006, 20(6): 5-9.
DONG Shi-yun, MA Yun-zhe, XU Bin-shi, et al. Current status of material for laser cladding[J]. Materials reports, 2006, 20(6): 5-9.
- [55] 孙荣禄, 郭立新, 董尚利, 等. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织研究[J]. 中国激光, 2001, 28(3): 275-278.
SUN Rong-lu, GUO Li-xin, DONG Shang-li, et al. Study on microstructure of laser-clad NiCrBSi-TiC coating on the surface of titanium alloy[J]. Chinese journal of lasers, 2001, 28(3): 275-278.
- [56] KUMAR A, ROY S. Effect of three-dimensional melt pool convection on process characteristics during laser cladding[J]. Computational materials science, 2009, 46: 495-506.
- [57] 孙荣禄, 杨贤金. TC4 钛合金激光熔覆 TiC+M 涂层组织和耐磨性能研究[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(1): 96-99.
SUN Rong-lu, YANG Xian-jin. Microstructure and wear resistance of laser clad TiC+Ti and TiC+NiCrBSi composite layers on Ti-6Al-4V alloy[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2006, 27(1): 96-99.
- [58] LI Guang-jie, LI Jun, LUO Xing. Effects of high temperature treatment on microstructure and mechanical properties of laser-clad NiCrBSi/WC coatings on titanium alloy substrate[J]. Materials characterization, 2014, 98: 83-92.
- [59] LUO Xing, LI Jun, LI Guang-jie. Effect of NiCrBSi content on microstructural evolution, cracking susceptibility and wear behaviors of laser cladding WC/Ni-NiCrBSi composite coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 626: 102-111.
- [60] CAI Li-fang, ZHANG Yong-hong, SHI Li-kai. Microstructure and formation mechanism of titanium matrix composites coating on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. Rare metals, 2004, 26(4): 46-50.
- [61] MAN H C, ZHANG S, CHENG F T, et al. Microstructure and formation mechanism of in situ synthesized TiC/Ti surface MMC on Ti-6Al-4V by laser cladding[J]. Scripta materialia, 2001, 44: 2801-2807.
- [62] LIU X B, WANG C M, YU L G, et al. Laser cladding for high-temperature self-lubricating wear-resistant composite coatings on γ -TiAl intermetallic alloy Ti-48Al-2Cr-2Nb[J]. Tribology, 1999, 29(6): 499-504.
- [63] AGHILI S E, SHAMANIAN M, AMINI NAJAFABADI R, et al. Microstructure and oxidation behavior of NiChromium carbides coating prepared by powder-fed laser cladding on titanium aluminide substrate[J]. Ceramics international, 2020, 46: 1668-1679.
- [64] FOLKES J A, SHIBATA K. Laser cladding of Ti-6Al-4V with various carbide powders[J]. Journal of laser applications, 1994, 88: 88-94.

- [65] SAVALANI M M, NG C C, LI Q H, et al. In situ formation of titanium carbide using titanium and carbon-nanotube powders by laser cladding[J]. Applied surface science, 2012, 258: 3173-3177.
- [66] ZHANG Li-zheng, ZHAO Zhan-yong, BAI Pei-kang, et al. In-situ synthesis of TiC/graphene/Ti6Al4V composite coating by laser cladding[J]. Materials letters, 2020, 270: 127711.
- [67] ZHANG Ke-min, ZOU Jian-xin, LI Jun, et al. Synthesis of Y_2O_3 particle enhanced Ni/TiC composite on TC4 Ti alloy by laser cladding[J]. Transactions of the Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22: 1817-1823.
- [68] LI Jun, LI Guang-jie, LUO Xing. Effect of Y_2O_3 on cracking susceptibility of laser-clad Ti-based composites coatings[J]. Journal of Wuhan University of Technology (materials science edition), 2014, 29: 1011-1017.
- [69] LIU Ya-nan, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Effects of CeO_2 on microstructure and properties of TiC/Ti₂Ni reinforced Ti-based laser cladding composite coatings[J]. Optics and lasers in engineering, 2019, 120: 84-94.
- [70] LU Dong-hua, LIU Sha-sha, ZHANG Xiao-yu, et al. Effect of Y_2O_3 on microstructural characteristics and wear resistance of cobalt-based composite coatings produced on TA15 titanium alloy surface by laser cladding[J]. Surface and interface analysis, 2014, 47: 239-244.
- [71] LI Jun, LUO Xing, LI Guang-jie. Effect of Y_2O_3 on the sliding wear resistance of TiB/TiC-reinforced composite coatings fabricated by laser cladding[J]. Wear, 2014, 310: 72-82.
- [72] LIU Xiu-bo, YU Rong-li. Effects of La_2O_3 on microstructure and wear properties of laser clad $\gamma/Cr_7C_3/TiC$ composite coatings on TiAl intermetallic alloy[J]. Materials chemistry and physics, 2007, 101: 448-454.
- [73] 任翠霞. TC4 表面激光诱导原位制备 TiC/TiB_x 钛基复合涂层显微组织及性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- REN Cui-xia. Microstructure and wear behavior of laser induced in-situ formation of titanium composite coatings [D]. Shenyang: Northeastern University, 2011.
- [74] QU C C, LI J, BAI L L, et al. Effects of the thickness of the pre-placed layer on microstructural evolution and mechanical properties of the laser-clad coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 644: 450-463.
- [75] CHEN Tao, WU Wei-ning, LI Wen-peng, et al. Laser cladding of nanoparticle TiC ceramic powder: Effects of process parameters on the quality characteristics of the coatings and its prediction model[J]. Optics and laser technology, 2019, 116: 345-355.
- [76] SAMPEDRO J, PÉREZ I, CARCEL B, et al. Laser cladding of TiC for better titanium components[J]. Physics procedia, 2011, 12: 313-322.
- [77] DIAO Yun-hua, ZHANG Ke-min. Microstructure and corrosion resistance of TC2 Ti alloy by laser cladding with Ti/TiC/TiB₂ powders[J]. Applied surface science, 2015, 352: 163-168.
- [78] SUN R L, YANG D Z, GUO L X, et al. Laser cladding of Ti-6Al-4V alloy with TiC and TiC+NiCrBSi powders[J]. Surface and coatings technology, 2001, 135(1-2): 307-312.
- [79] WENG Fei, YU Hui-jun, CHEN Chuan-zhong, et al. Effect of process parameters on the microstructure evolution and wear property of the laser cladding coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 692: 989-996.
- [80] CANDEL J J, AMIGÓ V, RAMOS J A, et al. Sliding wear resistance of TiC_p reinforced titanium composite coating produced by laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204: 3161-3166.
- [81] FARAYIBI P K, FOLKES J, CLARE A, et al. Cladding of pre-blended Ti-6Al-4V and WC powder for wear resistant applications[J]. Surface and coatings technology, 2011, 206(2-3): 372-377.
- [82] LEI Yi-wen, GONG Chen-gong, SUN Rong-lu. Finite element analysis of molten pool depth and dilution rate in laser clad TiC/NiCrBSiC coatings on Ti6Al4V[J]. Advanced materials research, 2010, 154-155: 951-954.
- [83] WU Dong-jiang, GUO Min-hai, MA Guan-yi, et al. Dilution characteristics of ultrasonic assisted laser clad yttria-stabilized zirconia coating[J]. Materials letters, 2015, 141: 207-209.
- [84] ZHAI L L, BAN C Y, ZHANG J W. Investigation on laser cladding Ni-base coating assisted by electromagnetic field[J]. Optics and laser technology, 2019, 114: 81-88.
- [85] ALIMARDANI M, FALLAH V, KHAJEPOUR A, et al. The effect of localized dynamic surface preheating in laser cladding of stellite 1[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(23): 3911-3919.
- [86] SUN R L, MAO J F, YANG D Z. Microscopic morphology and distribution of TiC phase in laser clad NiCrBSiC-TiC layer on titanium alloy substrate[J]. Surface and coatings technology, 2002, 155: 203-207.
- [87] ZHANG S, WU W T, WANG M C, et al. In-situ synthesis and wear performance of TiC particle reinforced composite coating on alloy Ti6Al4V[J]. Surface and coatings technology, 2001, 138: 95-100.
- [88] LIANG L H, WEI H, LI X N, et al. Size-dependent interface adhesive energy and interface strength of nanostructured systems[J]. Surface and coatings technology, 2013, 236: 525-530.
- [89] HE X, SONG R G, KONG D J. Effects of TiC on the microstructure and properties of TiC/TiAl composite coating prepared by laser cladding[J]. Optics and laser technology, 2019, 112: 339-348.
- [90] LI J N, CHEN C Z, SQUARTINI T, et al. A study on wear resistance and microcrack of the Ti₃Al/TiAl+TiC ceramic layer deposited by laser cladding on Ti-6Al-4V alloy[J]. 2010, 257: 1550-1555.

- Application of sol-gel technique to synthesis of copper-cobalt spinel on the ferritic stainless steel used for solid oxide fuel cell interconnects[J]. Journal of power sources, 2014, 266(10): 79-87.
- [30] 王兴勤, 戴永年, 李伟宏, 等. 掺杂稀土元素对锂离子电池正极材料 LiMn_2O_4 的影响[J]. 云南冶金, 2007, 36(1): 52-55.
- WANG Xing-qin, DAI Yong-nian, LI Wei-hong, et al. Effect of rare earth elements doping on LiMn_2O_4 for Li-ion battery[J]. Yunnan metallurgy, 2007, 36(1): 52-55.
- [31] 蔡河山, 刘国光, 吕文英, 等. 稀土元素掺杂改性纳米 TiO_2 光催化性能[J]. 稀有金属, 2006(3): 390-394.
- CAI He-shan, LIU Guo-guang, LV Wen-ying, et al. Photocatalytic performance of rare earth element doping and modifying nano-sized TiO_2 [J]. Chinese journal of rare metals, 2006(3): 390-394.
- [32] 赵世玺, 刘韩星. 钛酸钡陶瓷晶界结构、偏析与性能[J]. 功能材料, 2000, 31(3): 233-236.
- ZHAO Shi-xi, LIU Han-xing. Grain-boundary structure, segregation and properties of barium titanate ceramics[J]. Journal of functional materials, 2000, 31(3): 233-236.
- [33] BEDNARZ M, MOLIN S, BOBRUK M, et al. High-temperature oxidation of the Crofer 22 H ferritic steel with $\text{Mn}_{1.45}\text{Co}_{1.45}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ and $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ spinel coatings under thermal cycling conditions and its properties[J]. Material chemistry and physics, 2019, 225: 227-238.
- [34] 柴杭杭. 电泳沉积 Y 改性 NiMn_2O_4 尖晶石涂层制备及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2017.
- CHAI Hang-hang. The preparation and performance study of rare earth elements Y modified NiMn_2O_4 spinel coating by electrophoretic deposition[D]. Xi'an: Chang'an University, 2017.
- [35] YANG Z G, XIA G G, MAUPIN G D. Conductive protection layers on oxidation resistant alloys for SOFC interconnect applications[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(7): 4476-4483.

(上接第 151 页)

- [91] 刘亚楠, 孙荣禄, 牛伟, 等. Ti811 表面激光熔覆复合涂层的微观组织及摩擦磨损性能[J]. 中国激光, 2019, 46(1): 157-165.
- LIU Ya-nan, SUN Rong-lu, NIU Wei, et al. Microstructure and friction and wear resistance of laser cladding composite coating on Ti811 surface[J]. Chinese journal of lasers, 2019, 46(1): 157-165.
- [92] 张天刚, 肖海强, 孙荣禄, 等. Ti811 表面 Ni 基激光熔覆层显微组织及摩擦磨损性能的研究[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 182-188.
- ZHANG Tian-gang, XIAO Hai-qiang, SUN Rong-lu, et al. Microstructure and friction wear properties of Ni-based laser cladding on Ti811 surface[J]. Surface technology, 2019, 48(12): 182-188.
- [93] 张天刚, 张倩, 庄怀凤, 等. TC4 表面 $\text{Ti}_2\text{SC-Ti}_2\text{Ni}$ 复合结构相自润滑激光熔覆层组织与性能[J]. 光学学报, 2020, 40(11): 1114001-1.
- ZHANG Tian-gang, ZHANG Qian, ZHUANG Huai-feng, et al. Microstructure and properties of $\text{Ti}_2\text{SC-Ti}_2\text{Ni}$ composite structure phase self-lubricating laser cladding layer on TC4[J]. Acta optica sinica, 2020, 40(11): 1114001-1.
- [94] LI Jia-ning, CHEN Chuan-zhong, HE Qing-shan. Influence of Cu on microstructure and wear resistance of TiC/TiB/TiN reinforced composite coating fabricated by laser cladding[J]. Materials chemistry and physics, 2012, 133: 741-745.
- [95] WANG Wei-fu, JIN Liang-sheng, YANG Jian-guo, et al. Directional growth whisker reinforced Ti-base composites fabricated by laser cladding[J]. Surface and coatings technology, 2013, 236: 45-51.
- [96] SONG R, LI J, SHAO J Z, et al. Microstructural evolution and wear behaviors of laser cladding $\text{Ti}_2\text{Ni}/\alpha(\text{Ti})$ dual-phase coating reinforced by TiB and TiC[J]. Applied surface science, 2015, 355: 298-309.
- [97] LIU Ya-hui, DING Jie-qiong, QU Wei-cheng, et al. Microstructure evolution of TiC particles in situ, synthesized by laser cladding[J]. Materials, 2017, 3(10): 1-9.
- [98] STRAFFELINI G. Mild sliding wear of Fe-0.2%C, Ti-6%Al-4%V and Al-7072: A comparative study[J]. Tribology letters, 2011, 41: 227-238.
- [99] LI Jia-ning, CHEN Chuan-jun, HU Jun-hua. Effect of SiC/nano- CeO_2 on wear resistance and microstructures of $\text{Ti}_3\text{Al}/\gamma\text{-Ni}$ matrix laser cladded composite coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. Surface and interface analysis, 2012, 44(5): 559-564.
- [100] WENG Fei, YU Hui-jun, CHEN Chuan-zhong, et al. Microstructures and properties of TiN reinforced Co-based composite coatings modified with Y_2O_3 by laser cladding on Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of alloys and compounds, 2015, 650: 178-184.
- [101] SUN Rong-lu, LEI Yi-wen, NIU Wei. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti-6Al-4V alloy using a CW CO_2 laser[J]. Surface and coatings technology, 2009, 203: 1395-1399.
- [102] OCHONOGOR O F, MEACOCK C, ABDULWAHAB M, et al. Effects of Ti and TiC ceramic powder on laser-cladded Ti-6Al-4V in situ intermetallic composite[J]. Applied surface science, 2012, 263: 591-596.
- [103] BAI L L, LI J, CHEN J L, et al. Effect of the content of B_4C on microstructural evolution and wear behaviors of the laser-clad coatings fabricated on Ti6Al4V[J]. Optics and laser technology, 2016, 76: 33-45.
- [104] WU G L, LI M J, ZHANG J, et al. Study on corrosion and wear behaviors of laser cladding $\text{TiC-TiB}_x/\text{TiNi-Ti}_2\text{Ni}$ intermetallic composite coating[C]// The 35th international congress on applications of lasers and electro-optics. USA: Laser Institute of America, 2016.