

TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_xN_y 熔覆层的 微观组织与耐磨性能研究^①

汪子琪¹, 刘岚逸², 汪冰峰¹

(1.中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2.中南大学粉末冶金研究院, 湖南长沙 410083)

摘要: 为了提升 Ti-6Al-4V 合金表面硬度与耐磨性, 采用激光熔覆在 Ti-6Al-4V 合金表面制备了 TiO_2 和 TiN 混合熔覆层, 研究了熔覆层的微硬度、耐磨损性能、微观结构及元素分布。结果表明: 与基体相比, 熔覆层表面硬度和耐磨性显著提升, TiO_2 和 TiN 粉末质量比为 1:9 且双层熔覆时, 硬度和比磨损率可达 $1\ 936.1\text{HV}_{0.1}$ 和 $2.06 \times 10^{-14}\ \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 分别为基体的 5.4 倍和 3.26 倍; 熔覆层的主要成分为 $\alpha\text{-Ti}$ 、TiN、 $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$, 这是 TiO_2 -TiN 混合熔覆层硬度和耐磨性显著提升的原因。研究结果为利用激光熔覆技术提高 Ti-6Al-4V 合金表面的硬度与耐磨性提供了理论和实验依据。

关键词: 表面处理; 激光熔覆; TC4 钛合金; 微观组织; 耐磨性; 熔覆层

中图分类号: TG174

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.01.028

文章编号: 0253-6099(2025)01-0148-05

Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladded TiO_xN_y Coating on TC4 Titanium Alloy Surface

WANG Ziqi¹, LIU Lanyi², WANG Bingfeng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: In order to improve the surface hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy, a cladded coating of TiO_2 and TiN was prepared on the surface of Ti-6Al-4V alloy by laser cladding, and the microhardness, wear resistance, microstructure and element distribution of the coating were explored. Compared to the substrate, the surface hardness and wear resistance of the coating are significantly improved. It is shown that with TiO_2 and TiN powder in a mass ratio of 1:9, the hardness and specific wear rate of the coating can reach $1\ 936.1\text{HV}_{0.1}$ and $2.06 \times 10^{-14}\ \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, respectively, which are 5.4 times and 3.26 times those of the substrate. The main components of the coating include $\alpha\text{-Ti}$, TiN, and $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$, which is the reason for the significant increase in hardness and wear resistance of the TiO_2 -TiN cladded coating. The research results provide a theoretical and experimental basis for improving the hardness and wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by laser cladding technology.

Key words: surface treatment; laser cladding; TC4 titanium alloy; microstructure; wear resistance; cladded coating

Ti-6Al-4V 钛合金 (TC4) 是一种稳定的 ($\alpha+\beta$) 双相钛合金, 具有密度低、比强度高、耐腐蚀性好、生物相容性独特等优点^[1-2]。但是, TC4 钛合金表面硬度与耐磨性较差, 限制了其实际应用^[3-5]。TiN 和 TiO_2 涂层因具有高硬度和优异的耐磨损性能, 受到国内外诸多学者的关注^[6-8]。激光熔覆技术作为一种常用的表面改性技术, 具有能量高、成形和冷却速度快、熔覆层粉

末选择广泛等特点, 制备的熔覆层和基体具有较强的冶金结合, 不易剥落^[9-11]。本文采用激光熔覆同轴送粉的方式在 TC4 合金表面制备 TiO_2 和 TiN 混合熔覆层, 对 TiO_2 -TiN 混合熔覆层的显微硬度、耐磨损性能、微观结构及元素分布进行研究, 探讨熔覆层微观结构形成机理, 以期对 TC4 钛合金表面激光熔覆提供理论和实验依据。

① 收稿日期: 2024-08-01

基金项目: 国家自然科学基金国际合作项目 (52020105013)

作者简介: 汪子琪 (1998—), 女, 湖南永州人, 硕士研究生, 研究方向为钛合金激光熔覆。E-mail: 213112108@csu.edu.cn

通信作者: 汪冰峰 (1978—), 男, 湖南岳阳人, 博士, 教授, 主要从事材料动态行为研究工作。E-mail: wangbingfeng@csu.edu.cn

1 实验材料与方法

实验所用基体材料为 TC4 钛合金,其化学成分如表 1 所示。基体试样尺寸为 50 mm×5 mm×4 mm,熔覆材料选用纯度高于 99.9% 的 TiO₂ 粉末及 TiN 粉末(平均直径均为 100~130 μm),各试样的熔覆次数及粉末配比见表 2。熔覆前用砂纸打磨试样表面,去除氧化层和表面油渍;熔覆用粉末置于 120 °C 真空干燥箱中干燥 6 h,去除水分。

表 1 TC4 钛合金化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of TC4 titanium alloy %

C	N	Fe	V	Al	Ti
0.08	0.05	0.30	4.50	6.50	余量

表 2 试样熔覆次数及粉末配比

Table 2 Cladding times and cladding powder proportion

试样编号	熔覆次数	粉末配比($m_{TiO_2}:m_{TiN}$)
1-1	1	10:0
2-1	1	9:1
3-1	1	7:3
4-1	1	5:5
5-1	1	3:7
6-1	1	1:9
7-1	1	0:10
1-2	2	10:0
2-2	2	9:1
3-2	2	7:3
4-2	2	5:5
5-2	2	3:7
6-2	2	1:9
7-2	2	0:10

使用 HL-6000-QG2/2 光纤激光系统在 TC4 钛合金基材上进行激光熔覆,工艺参数为:激光功率 800 W、扫描速度 10 mm/s、光斑直径 3 mm、送粉速率 0.5 r/min、送粉气流速度 7 L/min。熔覆后试样沿横截面进行切割,对切割后的试样进行打磨、抛光,使用 Kroll 溶液进行腐蚀,腐蚀时间为 15 s。熔覆层微观组织及元素分布使用工作电压为 20 kV 的 TESCAN 扫描电子显微镜、工作电压为 10 kV 的 JXA-8230 电子探针显微分析仪及工作电压为 40 kV 的 X 射线衍射仪进行分析。使用 HMV-2T 显微硬度计进行硬度测试,载荷为 100g,加载时间为 15 s,同一位置进行 3 次测量取平均值。使用圆周方式运动摩擦磨损试验机对熔覆层与基体进行耐磨性能测试,摩擦副为 TC4 圆盘,正向载荷为 5 N,线性速度为 100 cm/s,数据采集速率为 1.0 Hz,磨损总距离为 1 000 m。

2 实验结果及讨论

2.1 维氏硬度

图 1 为各试样熔覆层表面维氏硬度。编号 1-1、1-2、2-1、2-2、3-1、3-2、4-1、4-2、5-1、5-2、6-1、6-2、7-1、7-2 的试样熔覆层表面维氏硬度(HV_{0.1})分别为 1 171.6、1 212.9、1 216.7、1 291、1 484.9、1 767.5、1 514.6、1 786.8、1 546.5、1 861.3、1 655.6、1 936.1、944.1、1 181.4。TC4 基体的维氏硬度为 358.3HV_{0.1},与基体相比,熔覆层表面硬度显著提升。熔覆次数一定时,熔覆层表面维氏硬度总体随 TiN 组分增加而增加。熔覆次数分别为 1、2 次时,熔覆层表面硬度最高的试样分别为 6-1、6-2。所有试样中,熔覆次数为 2 的试样熔覆层表面硬度均高于熔覆次数为 1 的试样。其中,6-2 试样硬度最高,达 1 936.1HV_{0.1},是基体和 TiO₂ 熔覆层硬度的 5.4 倍和 1.60 倍。

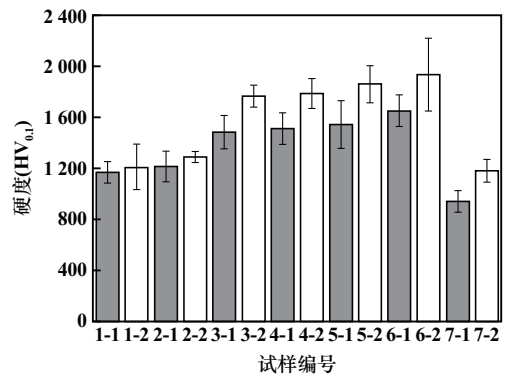


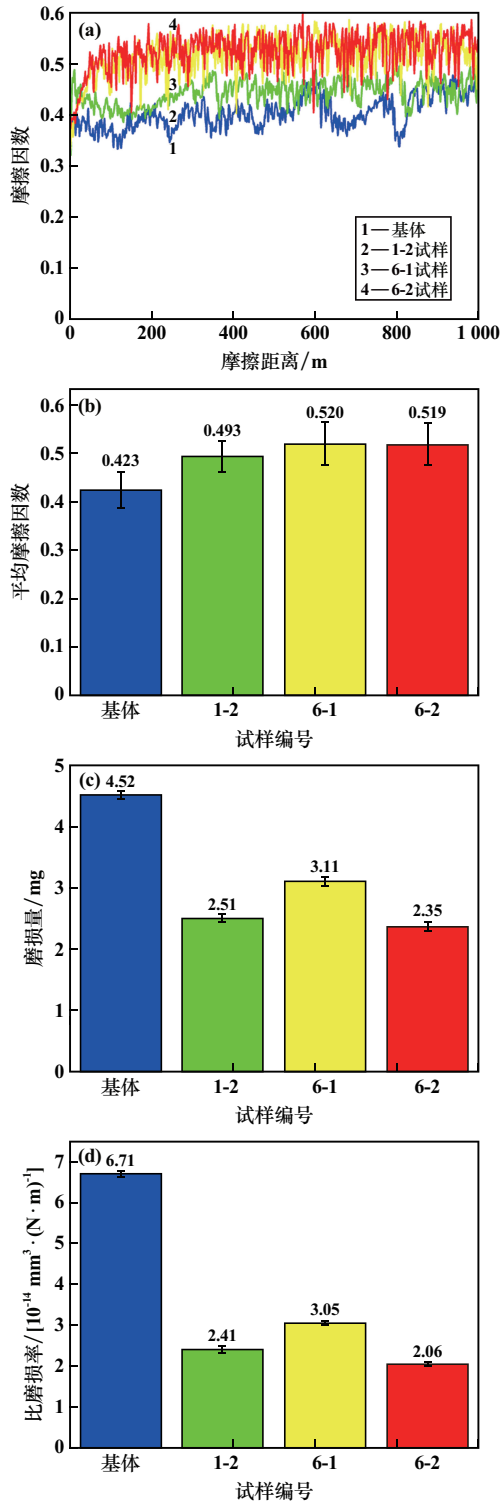
图 1 熔覆层表面的维氏硬度

Fig.1 Vickers hardness of cladded coating surface

2.2 耐磨性

在熔覆次数为 1、2 的混合熔覆层中分别选取硬度性能最好的试样 6-1 和 6-2 及 TiO₂ 熔覆层试样 1-2 与基体进行摩擦磨损试验,对磨损情况进行测量计算,得到相关磨损数据,见图 2。随着摩擦距离增加,基体和 1-2 试样摩擦因数先急剧下降,然后逐渐增加并趋于稳定,而 6-1、6-2 试样的摩擦因数先急剧增加,最后趋于稳定。6-1 和 6-2 试样的平均摩擦因数均高于基体和 1-2 试样。基体摩擦磨损后的质量损失最多,6-2 试样的质量损失最少;熔覆次数为 1 的试样表面耐磨效果不如熔覆次数为 2 的试样。基体的比磨损率最高,6-2 试样的比磨损率最低。相较于基体,熔覆层耐磨性整体有所提高,其中 6-2 试样表现出最佳的耐磨性,耐磨性能约为基体的 3.26 倍,这与其较高的硬度有关。

图 3 为 TC4 基体与 1-2、6-1、6-2 试样熔覆层磨损表面的二次电子形貌图像。可见,基体磨损后,平行于滑动方向的摩擦面上出现大量划痕、凹坑及磨屑,整体



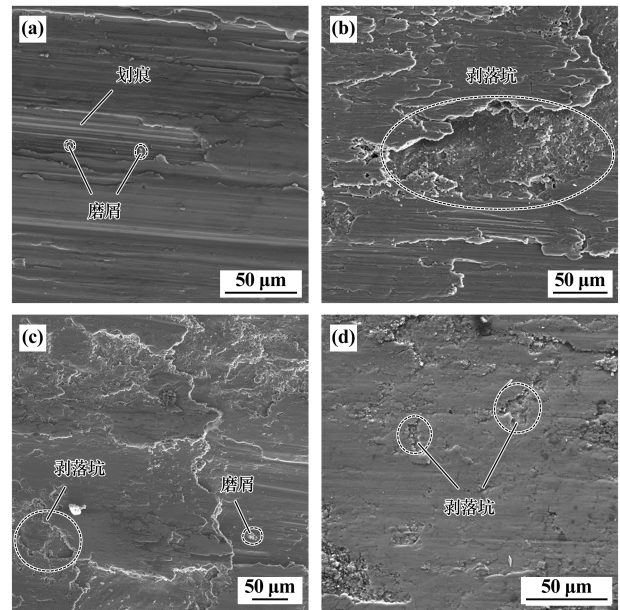
(a) 摩擦因数; (b) 平均摩擦因数; (c) 磨损量; (d) 比磨损率

图2 TC4基体与熔覆层的磨损数据

Fig.2 Wear values of TC4 substrate and cladded coating

表现为严重的粘着磨损与磨粒磨损。1-2试样表面凹凸不平,有较多磨屑,出现了大面积的剥落坑,直径约为 $100 \mu\text{m}$ 。6-1试样表面出现少量磨屑,剥落坑直径约为 $50 \mu\text{m}$,而6-2试样的摩擦表面较光滑,与基体和

1-2试样相比,划痕显著减少,有轻微的剥落坑,直径约为 $15 \mu\text{m}$,远小于1-2试样,剥落坑越小,说明耐磨性越好。



(a) 基体; (b) 1-2试样; (c) 6-1试样; (d) 6-2试样

图3 TC4基体与熔覆层表面的磨损形貌

Fig.3 Morphology of wear surface of TC4 substrate and cladded coating

综合磨损数据和磨损表面形貌, $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 混合熔覆层的耐磨性比 TiO_2 熔覆层和TC4基体好,且熔覆次数为2时, $\text{TiO}_2\text{-TiN}$ 混合熔覆层的耐磨性更好。

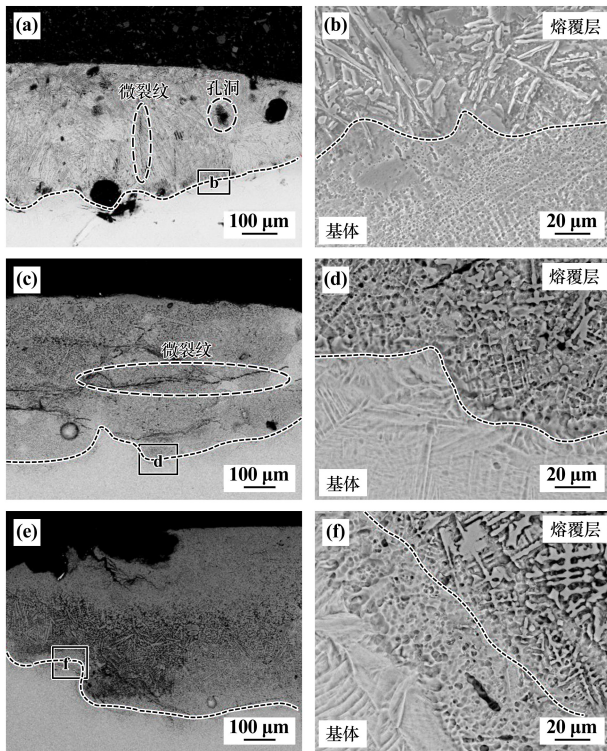
2.3 熔覆层形貌

图4为1-2、6-1和6-2试样熔覆层横截面及边界处的微观结构。1-2试样熔覆层厚度约 $531 \mu\text{m}$,存在较多孔隙和裂纹。6-1试样熔覆层厚度约 $511 \mu\text{m}$,熔覆层中间存在较多微裂纹等缺陷。6-2试样熔覆层厚度约 $704 \mu\text{m}$,总体质量良好,组织结构紧密,晶粒尺寸从几微米至几十微米不等,枝晶偏聚于一侧,因为激光熔覆时,熔体中对流流动导致形成的晶粒没有分散均匀,从而出现聚集现象。由图4(b)、(d)和(f)可以看出,熔覆层与基体冶金结合良好,无缝隙或明显的缺陷。

对比图4(c)和(e)可知,6-1试样(熔覆1次)熔覆层存在较多裂纹、孔洞等缺陷,总体质量较差,而6-2试样(熔覆2次)熔覆层中基本无裂纹、孔洞及破碎组织,总体质量较好,且枝晶更细,枝晶间隙更小,晶粒细化程度更高。因此,6-2试样耐磨性比6-1试样好。

2.4 物相分析

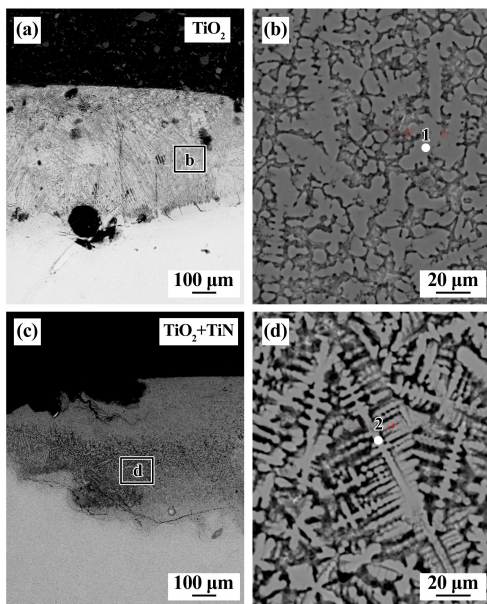
图5为1-2和6-2试样电子探针扫描形貌,其中点扫位置对应的电子探针元素分析结果见表3。由表3



(a) 1-2 试样熔覆层截面; (b) 1-2 试样熔覆层与基体界面;
 (c) 6-1 试样熔覆层截面; (d) 6-1 试样熔覆层与基体界面;
 (e) 6-2 试样熔覆层截面; (f) 6-2 试样熔覆层与基体界面

图 4 试样微观结构

Fig. 4 Microstructure of samples



(a) 1-2 试样熔覆层; (b) 点扫位置 1;
 (c) 6-2 试样熔覆层; (d) 点扫位置 2

图 5 电子探针点扫位置

Fig. 5 Morphological images by electron probe scanning

可知,1-2 试样熔覆层枝晶中含有大量 Ti 元素,O 元素原子分数达 20.78%,还有少量的 Al 和 V 元素,推测枝

晶主要成分为 TiO_x;6-2 试样熔覆层枝晶中 N 元素和 O 元素原子分数分别为 29.49% 和 13.44%,同时富集大量的 Ti 和微量的 Al 和 V,推测枝晶主要成分为 TiO_xN_y(0 ≤ x ≤ 1, 0 ≤ y ≤ 2)。

表 3 1-2 和 6-2 试样熔覆层枝晶电子探针元素分析结果(原子分数)

Table 3 Elemental analysis with electron probe for dendritic microstructure of cladde coatings of 1-2 and 6-2 samples %

扫描点	Ti	O	N	Al	V
1	73.49	20.78	—	0.48	1.12
2	56.37	13.44	29.49	0.18	0.51

图 6 为 TC4 基体、1-2 和 6-2 试样熔覆层横截面的 XRD 衍射分析结果。TC4 基体横截面只检测到 α-Ti, 而 1-2 试样熔覆层横截面上主要相为 α-Ti、Ti₆O、锐钛矿型 TiO₂ 和金红石型 TiO₂,6-2 试样熔覆层横截面上主要相为 α-Ti、TiN、TiN_{0.6}O_{0.4}。

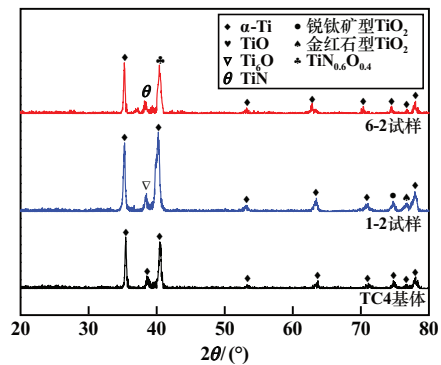


图 6 TC4 基体、1-2 和 6-2 试样熔覆层横截面的 X 射线衍射分析结果

Fig. 6 X-ray diffraction analysis results of cross-section of TC4 substrate, cladde coatings of 1-2 and 6-2 samples

激光熔覆过程中,激光束照射到基体表面,基体从室温 25 °C 开始升温,当温度升到 1 662、1 840、2 950 °C 附近时,基体、TiO₂ 和 TiN 粉末开始熔化,熔池升到最高温度后开始降温,熔池逐渐凝固。熔化过程中,温度梯度和元素浓度差以及对流流动使熔池内元素扩散,基体中的 Ti、Al 和 V 元素扩散到熔覆层中,熔池内金属流体受马兰戈尼效应驱动,在对流作用下,熔池向两侧和底部流动后再回到涂层顶部,熔池对流循环。TiN_{0.6}O_{0.4} 的形成与在空气中进行激光表面处理有关。TiO₂ 和 TiN 作为原始材料,TiO₂ 的氮化和 TiN 的氧化同时发生,来自基体的 Ti 混入熔体并稀释 TiO₂ 形成 TiO_x^[12]。同时,N₂ 在熔体表面(气液界面)被吸收,然后向内转移,来自 TiN 的氮与少量来自大气的氮(N₂)与熔体反应,导致 TiO_x 的氮化。此外,熔体中的对流流动有效促进

了 TiO_x 的氮化,最终形成 $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 。

熔覆时,TC4 基体内形成了 N、O 的固溶体,溶质原子 N、O 作为 α 相稳定元素,与位错之间相互作用,O、N 元素占据了基体的空位和间隙,固溶于 TC4 钛合金基体中造成一定程度的晶格畸变,晶格畸变增大了位错阻力,钉扎位错,使滑移难以进行,从而提升表面硬度,而表面高硬度可有效改善耐磨性能。

由图 1 和图 2 可知,粉末配比为 $m_{\text{TiO}_2}:m_{\text{TiN}}=1:9$ 时,混合熔覆层的硬度及耐磨性更好。相关研究表明,纯 TiO_2 粉末在 TC4 钛合金基体表面熔覆后冶金结合较差,熔覆层容易从基体剥离^[13]。而纯 TiN 粉末熔覆后,熔覆层的硬度降低。因为 TiN 粉末本身硬度较高,提高其添加量能够有效增强熔覆层的硬度,但超过某一临界值时,熔覆层塑韧性降低,综合力学性能较差^[14]。 TiO_2 和 TiN 粉末混合熔覆时,形成的产物 $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 在熔覆层中起着黏合剂的作用,防止熔覆层开裂。因此, $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 的形成,弥补了纯 TiO_2 粉末和纯 TiN 粉末熔覆的不足,使熔覆层综合性能更好。

3 结论

1) 与基体相比,熔覆层表面硬度和耐磨性显著提升, TiO_2 和 TiN 粉末质量比为 1:9 时熔覆层表面硬度和耐磨性更好,硬度可达 $1\ 936.1\text{HV}_{0.1}$,比磨损率可达 $2.06 \times 10^{-14}\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,分别为 TC4 钛合金基体的 5.4 倍和 3.26 倍。

2) 混合熔覆层组织结构紧密,与基体冶金结合较好。

3) 混合熔覆层的主要成分为 $\alpha\text{-Ti}$ 、TiN、 $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$, $\text{TiN}_{0.6}\text{O}_{0.4}$ 的形成弥补了纯 TiO_2 粉末和纯 TiN 粉末熔覆的不足,使熔覆层综合性能更好。

参考文献(References):

- [1] 黄均毅,杨扬. 选区电子束熔炼 Ti-6Al-4V 钛合金的绝热剪切各向异性[J]. 矿冶工程, 2022,42(5):143-147.
HUANG Junyi, YANG Yang. Adiabatic shear anisotropy of Ti-6Al-4V titanium alloy melted by selective electron beam[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(5):143-147.
- [2] CHEN J L, LI J, SONG R, et al. Effect of the scanning speed on microstructural evolution and wear behaviors of laser cladding NiCrBSi composite coatings[J]. Optics & Laser Technology, 2015,72:86-99.
- [3] HUA Q, LIU D. Experimental study on effect of cryogenic treatment on cutting force of titanium alloy[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2024,2671(1):012015.
- [4] CHEN Z, WU X, HE L, et al. Comparative study on micro-milling machinability of titanium alloys prepared by different processes; Forging process, additive manufacturing process and heat-treatment

process[J]. Precision Engineering, 2024,88:164-176.

- [5] JENA D, DORA T R K, VARDHAN A V, et al. Micro-texture and residual stress evolution in shot peened superelastic Ni-Ti/Ni-Ti-Co shape memory alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 479:130529.
- [6] ZHOU H M, HU X Y, LI J. Corrosion behaviors and mechanism of electroless Ni-Cu-P/n-TiN composite coating[J]. Journal of Central South University, 2018,25(6):1350-1357.
- [7] 李为尚. TiO_2 含量对激光熔覆 AlTiVCr 轻质高熵合金复合涂层的组织和性能影响[D]. 昆明:昆明理工大学, 2023.
LI Weishang. Effect of TiO_2 content on the microstructure and properties of laser cladding AlTiVCr lightweight high-entropy alloy composite coatings[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2023.
- [8] CHANG W, XIAO G, ZHANG H, et al. Effects of pulse wave laser frequency on microstructure and properties of TiN/Co-based cladding layer[J]. Optics & Laser Technology, 2023, 163:109439.
- [9] 刘志威,魏祥,汪力,等. 超高速激光熔覆 Fe-Cr-B 基耐磨涂层工艺优化及性能研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(5):169-173.
LIU Zhiwei, WEI Xiang, WANG Li, et al. Ultra-high-speed laser cladding Fe-Cr-B-based wear-resistant coating process optimization and performance research[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(5):169-173.
- [10] 赵群,赵晋芳,朱爽,等. NbC 添加量对风电部件用 316L 熔覆层组织及耐磨性的影响[J]. 矿冶工程, 2023,43(2):130-134.
ZHAO Qun, ZHAO Jinfang, ZHU Shuang, et al. Effect of NbC addition on the microstructure and wear resistance of 316L cladding layer for wind power components[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023, 43(2):130-134.
- [11] 王志东,张佳豪,王明静,等. 激光熔覆 TiC 增强镍基熔覆层的微观组织与耐磨性研究[J]. 矿冶工程, 2023,43(1):137-140.
WANG Zhidong, ZHANG Jiahao, WANG Mingjing, et al. Study on the microstructure and wear resistance of laser-cladding TiC-enhanced nickel-based cladding layers[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(1):137-140.
- [12] ZHAO Y, LU M, FAN Z, et al. Microstructures and mechanical properties of wear-resistant titanium oxide coatings deposited on Ti-6Al-4V alloy using laser cladding[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020,40(3):798-810.
- [13] LU M Y, MCCORMICK P, ZHAO Y T, et al. Laser deposition of compositionally graded titanium oxide on Ti6Al4V alloy[J]. Ceramics International, 2018,44(17):20851-20861.
- [14] HU J, SUI X M, ZHANG L, et al. Effects of TiN content on microstructures and properties of $\text{Ti}_{0.8}\text{CoCrFeNiAl}_{0.5}$ high entropy alloy composite coating[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2021, 64(19):71-79.

引用本文:汪子琪,刘岚逸,汪冰峰. TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_xN_y 熔覆层的微观组织与耐磨性能研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(1):148-152.

WANG Ziqi, LIU Lanyi, WANG Bingfeng. Microstructure and wear resistance of laser clad TiO_xN_y coating on TC4 titanium alloy surface[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(1):148-152.