

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.05.011

激光表面合金化原位制备 Ti-Cu 纳米晶 金属间化合物涂层*

张世堂¹, 郭 纯², 周健松³

(1. 中国人民解放军 92117 部队, 北京 100072; 2. 中国船舶重工集团公司 第七二五研究所, 河南 洛阳 471039; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要: 利用激光表面合金化技术以铜粉为初始原料, 在纯钛表面通过激光表面合金化原位反应成功制备了 Ti-Cu 纳米晶金属间化合物涂层。采用 X-射线衍射仪(XRD)和高分辨透射电镜(HRTEM)分析了涂层的组成和组织结构, 测试了涂层在不同载荷下的摩擦磨损性能。结果表明: 通过激光表面合金化制备的涂层主要成分为 Ti 和金属间化合物 TiCu、TiCu₃、Ti₃Cu 相。涂层含有纳米晶 Ti-Cu 金属间化合物, 晶粒尺寸为 10~500 nm。Ti-Cu 金属间化合物涂层的摩擦因数随载荷增加而减小, 体积磨损率在 10⁻⁶~10⁻⁵ mm³/Nm 数量级范围并随载荷的增加而增大, 与纯钛底材相比, Ti-Cu 金属间化合物涂层具有良好的耐磨性。

关键词: 激光表面合金化; 纳米晶; 钛-铜

中图分类号: TG174.44; TG115.58 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)05-0059-05

In-situ Synthesized Ti-Cu Nanocrystalline Intermetallic Coating by Laser Surface Alloying

ZHANG Shi-tang¹, GUO Chun², ZHOU Jian-song³

(1. The PLA 92117 Troops, Beijing 100070; 2. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, Henan; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: Titanium-copper nanocrystalline containing composite coating has been in-situ synthesized successfully on the pure Ti substrate by laser surface alloying using Cu powder as the precursor. The composition and microstructure of the fabricated coating was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). The friction and wear properties of the coating were tested under different loads. The results show that the prepared coating is mainly composed of Ti, TiCu, TiCu₃, Ti₃Cu phases. The high resolution transmission electron microscopy results conform further the existence of Ti-Cu intermetallic compounds in the prepared coating. The magnified TEM images show that the laser surface alloying coating contains Ti-Cu nanocrystalline and with the size of 10-500 nm. The Ti-Cu intermetallic coating presents excellent friction-reducing and anti-wear properties with the wear rate of 10⁻⁵-10⁻⁶ mm³/Nm compared with the pure Ti substrate.

Key words: laser surface alloying; nanocrystalline; Ti-Cu

0 引 言

钛铜(Ti-Cu)金属间化合物具有优异的物理、化学和力学性能: 极高的强度(1 000 N/mm²), 良

好的导电能力和吸声性能, 高导热率, 高硬度和耐磨性, 优良的应力缓和性能及比铍铜更高的耐热能力, 可以得到良好的最小弯曲半径(R/t)和更

收稿日期: 2013-03-12; 修回日期: 2013-07-13; 基金项目: * 国家自然科学基金(20674063)

作者简介: 张世堂(1975-), 男(汉), 山东沂水人, 工程师, 博士; 研究方向: 激光熔覆

网络出版日期: 2013-09-25 16:36; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130925.1636.004.html>

引文格式: 张世堂, 郭纯, 周健松. 激光表面合金化原位制备 Ti-Cu 纳米晶金属间化合物涂层 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(5): 59-63.

高的屈服强度^[1-2]。

钛铜已开始用于替代镀铜应用于制造各类模具镶嵌件,替代钢材制作精度高,形状复杂的模具、焊接电极材料、电解电极材料、压铸机、注塑机冲头、耐磨耐蚀工件等。钛铜比镀铜更环保,是国民经济建设不可缺少的重要工业材料。Ti-Cu金属间化合物具有优异的力学性能,其制备方法主要有:熔融法、化学气相沉积法(CVD)、包渗法等^[3-4],而有关激光表面合金化制备Ti-Cu金属间化合物的研究却鲜有报道。

同时,钛及其合金因具有密度小、比强度高、耐腐蚀性强等优点,而被广泛应用于航空、航天、航海、石油化工等领域^[5-6]。但由于钛及其合金存在摩擦学性能差等缺点,从而限制了其在摩擦工况下的广泛应用^[7-8]。因此,采用各种表面处理技术提高钛及其合金的摩擦学性能一直是表面工程工作者关注的研究热点。

文中采用激光表面合金化原位制备技术,以铜粉为起始原材料在纯钛表面制备了Ti-Cu金属间化合物涂层,对制备的涂层的组成、组织结构进行了试验研究。制备的Ti-Cu金属间化合物涂层,为进一步应用于提高钛及其合金的摩擦学性能提供了一定的数据积累。

1 试验部分

1.1 试样制备

以纯钛(合金牌号TA1)为底材,表1给出TA1底材的化学成分,利用电火花线切割机将TA1底材切割成尺寸为 $\Phi 31\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 的试样。激光表面合金化处理前先对试样表面进行喷砂、丙酮超声处理。铜粉末质量分数99%,粒径约 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。将铜粉末预置于处理后的纯钛基材表面,厚度约1 mm。用10 kW的横流 CO_2 激光加工成套设备进行激光表面合金化处理,其工艺参数为:激光功率3 000 W,扫描速度600 mm/min,光斑尺寸 $\Phi 3\text{ mm}$,聚焦距离103 mm,搭接率50%。

表1 纯钛(牌号TA1)主要化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of pure Ti(wt/%)

Element	Ti	Fe	C	N	H	O	Else
Content	99.1	0.2	0.08	0.03	0.015	0.18	Bal.

1.2 分析表征

激光表面合金化处理后,用 Philips X'Pert-MRD X-ray Diffractometer 检测涂层的物相组成,扫描角度为 $30^\circ \sim 60^\circ$ 。采用 Tecnai-G²-F30 高分辨透射电镜分析涂层的晶体结构,电压300 kV。

利用 CSM 摩擦磨损试验机(THT 型)测试评价 Ti-Cu 金属间化合物涂层在不同载荷下的摩擦磨损性能。采用往复滑动的方式,滑动速度为 0.2 m/s ,单次滑动行程为 5 mm ,法向载荷为 $5, 7, 9, 11$ 和 13 N ,摩擦对偶为 $\Phi 6\text{ mm}$ 的 AI-SI52100 钢球($700\text{ HV}_{0.2}$),摩擦时间 30 min ,滑动总行程为 180 m 。摩擦因数由试验系统自动纪录,磨损体积由 MicroXAM 3D 非接触三维表面轮廓仪(ADE Corporation, Massachusetts, USA)测定,并利用公式 $W = V/FS$ 计算体积磨损率,其中 W 为体积磨损率, V 为覆层材料的磨损体积(mm^3), F 为载荷(N), S 为总滑动距离(m)。每种测试条件下覆层的摩擦磨损试验重复3次,摩擦因数和磨损率数值为3次试验数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 涂层的组成

图1是激光表面合金化制备涂层的XRD图谱,可以看出,以铜粉为起始原料通过激光表面合金化原位制备技术制备的涂层的主要组成是Ti(hcp)、TiCu、TiCu₃、Ti₃Cu相。值得注意的是,经过激光表面合金化处理后铜粉完全与钛基材发生了反应,生成了TiCu、TiCu₃、Ti₃Cu相,这是因为激光束有较高的能量密度,可以使激光熔池短时间达到很高的温度。根据文献报道,激光表面处理过程中,材料表面激光束照射处的温度可以用下面的公式进行估算^[9-10]:

$$T_0 = (P\eta/r\lambda)\{0.147 - 0.054\ln(vr/4\alpha)\} \quad (1)$$

其中 P 为激光功率(W), r 为激光束的光斑半径(m), η 为材料对激光的吸收率, λ 为热导率(W/mK), α 为热扩散系数(单位 m^2/s)和 v 为扫描速度(单位 m/s)。钛对波长为 $10.6\text{ }\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光的吸收率约30%,钛的热导率为 18 W/mK ,钛的热扩散系数为 $5.97 \times 10^{-6}\text{ m}^2/\text{s}$ ^[9, 11-12],把激光功率3 000 W,激光束半径 0.0015 m ,扫描速度

0.01 m/s 带入公式,可估算出激光束照射处的材料表面温度约为 5 700 K。在如此高的温度下,铜粉可以完全与钛基材发生反应生成 Ti-Cu 金属间化合物。

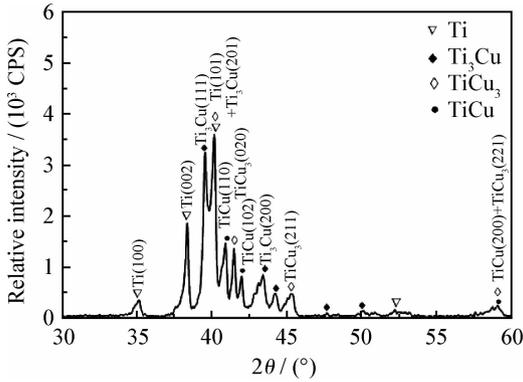


图 1 涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the laser surface alloying coating

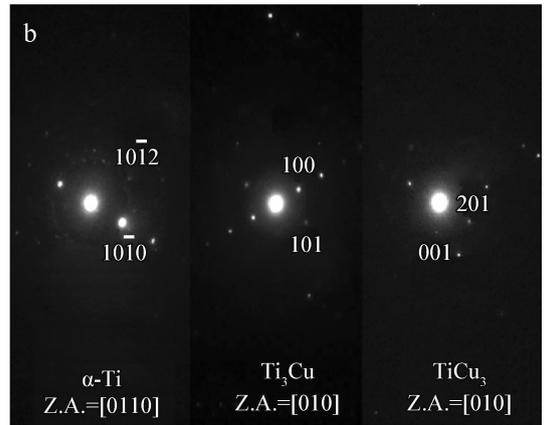
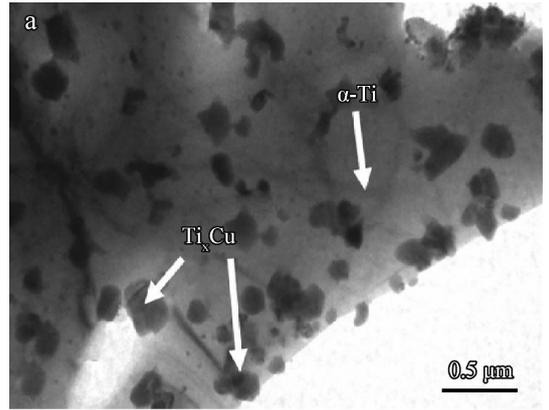
2.2 涂层的晶体结构

图 2 是激光表面合金化原位制备的 Ti-Cu 金属间化合物涂层的透射电镜(TEM)形貌和相应的选区电子衍射(SAED)图。可以进一步证实涂层中存在 Ti 相, $TiCu_3$ 和 Ti_3Cu 金属间化合物相,这与 XRD 得出的结果相一致。从图 2(a)可以看出,不规则块状的 Ti-Cu 金属间化合物相和块状的 Ti 相。 $Ti-Cu$ 金属间化合物相生长在 Ti 相之间。SAED 图表明 Ti 相为六方紧密堆积(hcp)的 $\alpha-Ti$ 相,晶带轴方向为 $[0 \bar{1}10]$ 。 Ti_3Cu 为四方晶体结构,晶带轴方向为 $[010]$ 。 $TiCu_3$ 为正斜晶体结构,晶带轴方向为 $[010]$ 。

为了更深入地研究涂层中 Ti-Cu 金属间化合物晶粒的生长规律。图 3 为激光表面合金化 Ti-Cu 金属间化合物涂层的高分辨透射电镜形貌(HRTEM)。可以看出,在 Ti-Cu 金属间化合物涂层中,存在 Ti-Cu 金属间化合物纳米级晶粒, $Ti-Cu$ 金属间化合物纳米级晶粒生长在钛基质相中,并存在如下晶向关系: $TiCu_3(101)//TiCu(001)$, $TiCu_3(101)//Ti_3Cu(101)$, $TiCu_3(101)//Ti_3Cu(111)$, $TiCu(001)//Ti_3Cu(101)$, $TiCu(001)//Ti_3Cu_3(111)$ 。

从图 3 中部分区域的傅里叶变化图(Fast Fourier transformation, FFT)还可以看出,激光表面合金化原位制备的 Ti-Cu 金属间化合物涂层中存在非晶区域。这是因为激光表面合金化过程中,激光束辐照的熔池可以在极短的时间内达

到很高的温度,激光束移走后熔池的冷却速度极快。据有关文献报道^[13],激光表面合金化熔池的冷却速率可以达到 10^6 K/s,在如此高的冷却速率下熔池中原子没有足够的时间扩散、成生长,所以容易形成非晶和纳米晶等非平衡晶相^[14-15]。



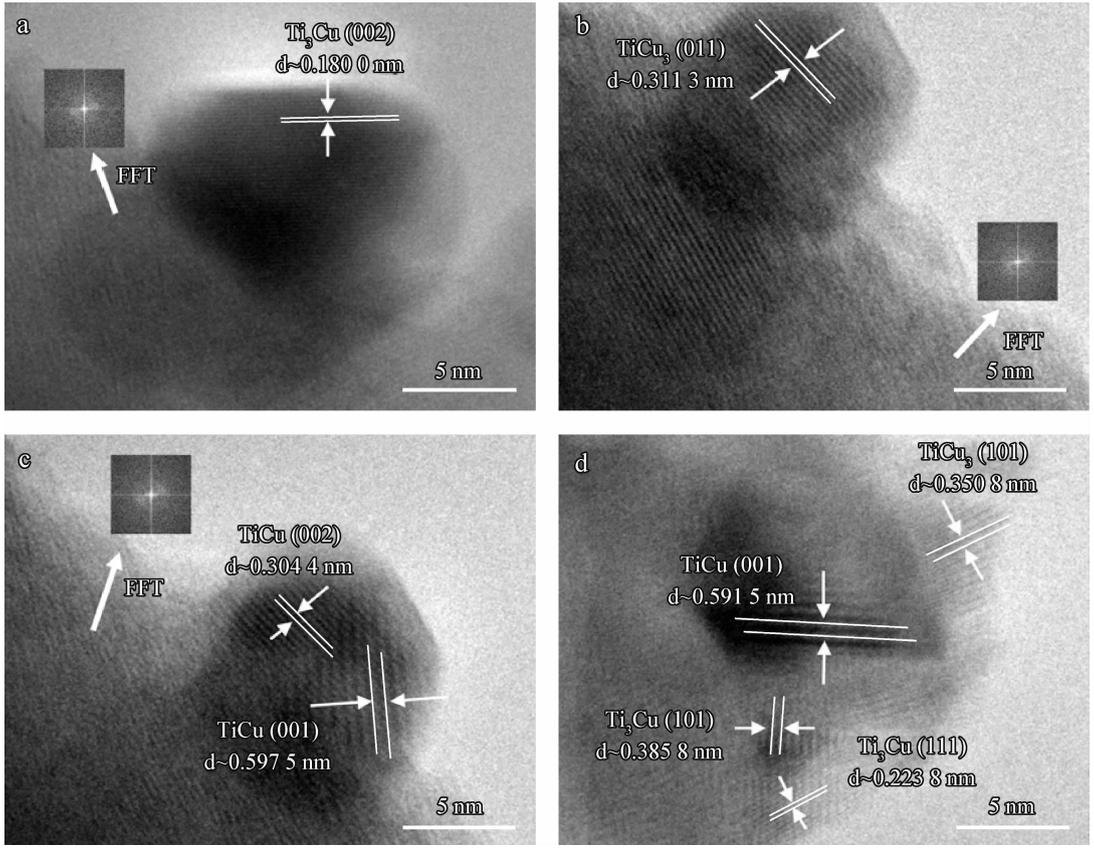
(a) TEM (b) SEAD

图 2 Ti-Cu 金属间化合物涂层的透射电镜形貌及选区电子衍射图

Fig. 2 TEM morphologies and SEAD pattern of Ti-Cu intermetallic coating

2.3 涂层的晶粒尺寸

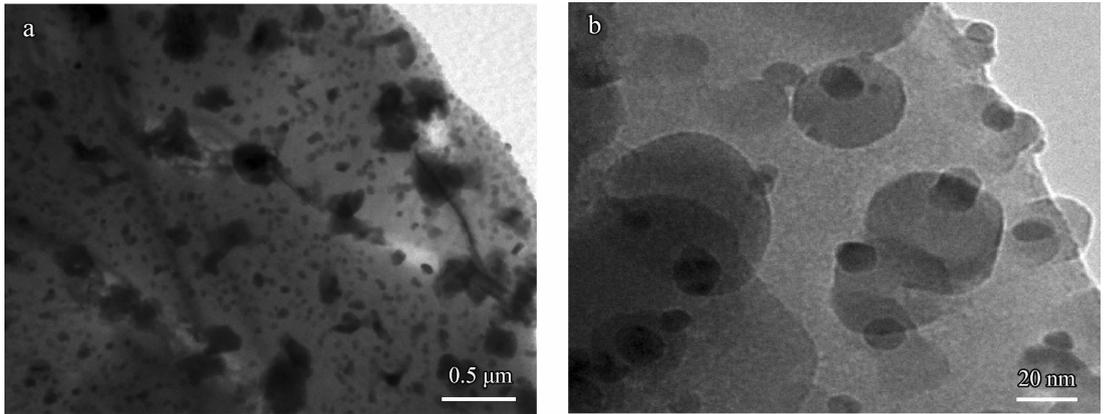
为了精确计算制备的 Ti-Cu 金属间化合物涂层中晶粒的尺寸,图 4 为 Ti-Cu 金属间化合物涂层不同倍率下的透射电镜形貌。从图 4(a)可以看出,块状的 Ti-Cu 金属间化合物晶粒生长在钛基质相中,晶粒尺寸为 10~500 nm。从图 4(b)还可以看出,Ti-Cu 金属间化合物晶粒和钛基质相的晶界面。Ti-Cu 金属间化合物纳米级晶粒的形成是由于激光表面合金化过程中熔池的快速冷却凝固造成的,在高的冷却凝固速度下,熔池中原子的扩散、晶核的生长受到了限制,因此生成了纳米级晶粒。



(a) Ti_3Cu (b) TiCu_3 (c) TiCu (d) Ti_3Cu , TiCu and TiCu_3

图 3 Ti-Cu 金属间化合物涂层的高分辨透射电镜形貌

Fig. 3 HRTEM morphologies of Ti-Cu intermetallic coating



(a) TEM (b) Enlargement of (a)

图 4 Ti-Cu 金属间化合物涂层的高分辨透射电镜形貌

Fig. 4 HRTEM morphologies of Ti-Cu intermetallic coating

2.4 涂层的摩擦学性能

图 5 为给定滑动速度为 0.21 m/s 时 Ti-Cu 金属间化合物涂层的摩擦因数和磨损率随载荷的变化曲线。由图 5(a) 可见, 覆层的摩擦因数在 0.41~0.54 范围内变化并且随载荷的增加而减

小, Ti-Cu 金属间化合物涂层的摩擦因数随载荷的增加而减小。这一方面是由于 Ti-Cu 金属间化合物涂层具有较高的硬度因而有较高的承载能力。在摩擦磨损过程中, 当载荷增加的比例大于剪切力和接触面积增加比例的乘积时, 摩擦因数

随载荷增加而减小^[16]。另一方面,在较高的载荷下涂层表面形成摩擦层也是摩擦因数减小的一个原因。从图 5(b)可以看出,Ti-Cu 金属间化合物涂层的磨损率在 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数量级范围并随载荷的增加而增大。而纯钛的磨损率在 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数量级,即 Ti-Cu 涂层的磨损率较纯钛 TA1 减小 1~2 个数量级,表明该类涂层具有良好的耐磨性能。另外 Ti-Cu 金属间化合物涂层的磨损率随载荷的变化趋势符合了 Archard 磨损定律^[22],并在其它材料的摩擦学性能研究中也观察到了相似的情况^[23]。

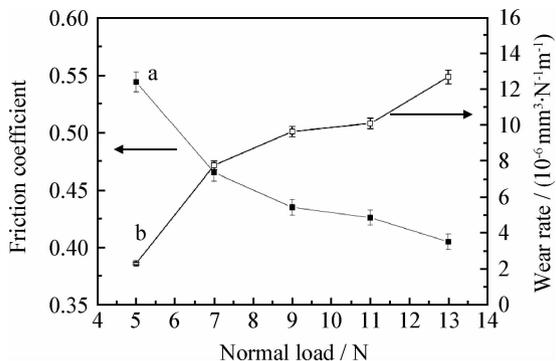


图 5 Ti-Cu 金属间化合物涂层的摩擦因数和磨损率随载荷的变化曲线

Fig. 5 Friction coefficient and wear rate of Ti-Cu intermetallic coating as a function of normal load

3 结论

(1) 采用激光表面合金化原位制备技术以铜粉为起始原料在纯钛表面制备了 Ti-Cu 纳米晶金属间化合物涂层。

(2) Ti-Cu 纳米晶金属间化合物涂层的主要物相组成为 Ti (hcp)、TiCu、TiCu₃ 和 Ti₃Cu 相。

(3) 高分辨透射电镜图和选区电子衍射结果表明 Ti-Cu 金属间化合物涂层中存在纳米级 Ti-Cu 金属间化合物晶粒,晶粒尺寸为 10~500 nm。

(4) Ti-Cu 金属间化合物涂层的摩擦因数随载荷增加而减小,体积磨损率在 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数量级范围并随载荷的增加而增大,与纯钛底材相比,Ti-Cu 金属间化合物涂层具有良好的耐磨性。

参考文献

[1] Gelius U, Kolpachev A B, Kolpacheva O V, et al. Electronic energy structure of TiCu and Ti₂Cu [J]. Journal of Structural Chemistry, 2001, 42(4): 578-582.
[2] Osorio W R, Cremasco A, Andrade P N, et al. Electro-

chemical behavior of centrifuged cast and heat treated Ti-Cu alloys for medical applications [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(3): 759-770.
[3] Bateni M R, Ashrafizadeh F, Szpunar J A, et al. Improving the tribological behavior of copper through novel Ti-Cu intermetallic coatings [J]. Wear, 2002, 253(5/6): 626-639.
[4] Kikuchi M, Takada Y, Kiyosue S, et al. Grindability of cast Ti-Cu alloys [J]. Dental Materials, 2003, 19(5): 375-381.
[5] Carpenne E, Shinn M, Schaaf P. Free-electron laser surface processing of titanium in nitrogen atmosphere [J]. Applied Surface Science, 2005, 247(1/2/3/4): 307-312.
[6] 武万良,王振廷,孙俭峰. 钛基复合材料激光熔覆层显微组织及其强化机制 [J]. 中国表面工程, 2005, 18(4): 10-12.
[7] Tsuji N, Tanaka S, Takasugi T. Evaluation of surface-modified Ti-6Al-4V alloy by combination of plasma-carburizing and deep-rolling [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 488(1/2): 139-145.
[8] Baker T N, Selamat M S. Surface engineering of Ti-6Al-4V by nitriding and powder alloying using CW CO₂ laser [J]. Materials Science and Technology, 2008, 24(4): 189-200.
[9] Selvan J S, Subramanian K, Nath A K, et al. Laser boronizing of Ti-6Al-4V as a result of laser alloying with pre-placed BN [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 260(1): 178-187.
[10] Eskin S, Zahavi J, Berner A. CO₂-laser nitriding as a result of Ti coating modification in a nitrogen atmosphere. 1 features of nitriding process [J]. Lasers in Engineering, 1995, 4(2): 85-96.
[11] Yan M, Liu B, Li J. China aeronautical materials handbook [M]. Beijing, 2001.
[12] Guo C, Zhou J S, Chen J M. Microstructure and tribological properties of Ti₅Si₃ coating in-situ synthesized on titanium substrate by laser cladding [J]. Journal of Inorganic Materials, 2012, 27(9): 970-976.
[13] Jiang W P, Molian P. Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO₂ laser for improved life of die-casting dies [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 135(2/3): 139-149.
[14] Audebert F, Colaco R, Vilar R, et al. Production of glassy metallic layers by laser surface treatment [J]. Scripta Materialia, 2003, 48(3): 281-286.
[15] Wu X, Xu B, Hong Y. Synthesis of thick Ni66Cr5Mo4Zr6P15B4 amorphous alloy coating and large glass-forming ability by laser cladding [J]. Materials Letters, 2002, 56(5): 838-841.
[16] Zhu Y C, Yukimura K, Ding C X, et al. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying [J]. Thin Solid Films, 2001, 388(1): 277-282.