

## Ti-6Al-4V 激光重熔结构及摩擦学性能\*

郭纯<sup>1,2</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>, 周健松<sup>1</sup>, 赵杰荣<sup>1,2</sup>, 周惠娣<sup>1</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘要:** 利用激光重熔技术对 Ti-6Al-4V (TC4) 表面进行了处理。用 XRD、SEM 和 TEM 分析了合金化层的组成和组织结构。在 SRV-IV 微动摩擦磨损试验机上对 TC4 基材和激光重熔后 TC4 的摩擦磨损性能进行对比测试。结果表明: 激光重熔可以细化 TC4 的晶粒, 显著提高 TC4 的表面硬度和耐磨性能。

**关键词:** 钛合金; 激光重熔; 组织结构; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** TG115.58; TG174.444 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2011)03-0011-06

### Microstructure and Tribological Properties of Laser Remelting Ti-6Al-4V

GUO Chun<sup>1,2</sup>, CHEN Jian-min<sup>1</sup>, ZHOU Jian-song<sup>1</sup>, ZHAO Jie-rong<sup>1,2</sup>, ZHOU Hui-di<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract:** TC4 substrate was remelting by laser remelting. Crystalline phase and microstructure of the coatings were analyzed by X-ray diffraction (XRD), Scan electron microscopy (SEM) and Transmission electron microscopy (TEM). Tribological properties were examined using SRV-IV tester under dry sliding condition. It has been found that the laser remelting treatment can improve the hardness and wear resistance of the as-received TC4, and the crystal size of the as-received TC4 can be refined after laser remelting.

**Key words:** titanium; laser remelting; microstructure; friction and wear properties

## 0 引言

钛合金具有密度小、比强度高、无磁、生物相容性好、耐腐蚀性强等优点, 被广泛应用于航海、航空、航天、冶金、石油化工、医学、体育等领域<sup>[1-6]</sup>。但由于钛合金表面硬度低、耐磨性差、抗高温氧化性能差等缺点, 限制了其在有摩擦工况下的广泛应用<sup>[5, 7-8]</sup>。

表面改性是提高钛合金摩擦学性能的有效手段。目前, 国内外钛合金的表面改性技术主要有: 激光表面处理、气相沉积、电火花沉积、脉冲激光沉积、电泳沉积、离子渗碳渗氮、微弧氧化、热喷涂、表面金属镀层(化学镀、电镀)等技术手段<sup>[9-12]</sup>。激光表面处理技术具有能量密度高, 加工速度快, 可对零件进行选区加工, 热影响区小, 稀释率低, 工件热变形小等优点<sup>[13]</sup>。目前国内外使用的激光表面处理技术主要包括激光表面合

金化、激光熔覆、激光相变硬化、激光重熔等<sup>[14]</sup>。文中采用激光重熔技术对钛合金 Ti-6Al-4V (TC4) 进行表面处理, 对重熔层的组成、组织结构及摩擦磨损性能进行试验研究, 为钛合金激光重熔技术的工程应用提供科学依据。

## 1 试验部分

### 1.1 试样制备

用于激光重熔的试样尺寸为  $\Phi 60 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  的 TC4 圆块, 为了提高 TC4 表面的激光吸收率, 先对 TC4 表面进行喷砂、丙酮超声预处理。然后用 10 kW 的横流 CO<sub>2</sub> 激光加工成套设备进行激光重熔处理, 其工艺参数为: 激光功率 4500 W, 扫描速度 800 mm/min, 光斑尺寸  $\Phi 3 \text{ mm}$ , 聚焦距离 103 mm, 搭接率 50%, 扫描面积 45 mm  $\times$  45 mm, 为防止裂纹产生, 激光重熔时试样用电炉预热至 400  $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.2 分析表征

激光重熔处理后, 试样用火花放电切割

收稿日期: 2011-02-21; 修回日期: 2011-05-23

基金项目: \* 国家自然科学基金(51045004); 中国科学院知识创新工程(YYYJ-0913); 创新群体基金(50421502)

作者简介: 郭纯(1984—), 男(汉), 安徽宿州人, 博士生。

机,沿垂直于激光扫描方向切取  $5\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  的小试样,为便于打磨抛光,用环氧树脂对切取的小试样进行热镶嵌处理;用 MH-5-VM 显微硬度仪测重熔层表面到原有 TC4 基材的显微硬度(即截面硬度),测试条件为加载  $200\text{ g}$ ,保压时间  $5\text{ s}$ ,同一深度点测 3 次取平均值,每个点间隔约  $50\text{ }\mu\text{m}$ 。样块经 60、240、600、1200 和 2000 号砂纸依次打磨后,用氧化铝抛光液进行机械抛光,然后用体积比为 2:1:47 的  $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  酸液<sup>[15]</sup>刻蚀约  $60\text{ s}$ 。用 OLYMPUS 光学显微镜观察重熔层的厚度和整体形貌;JSM-5600L 型扫描电镜(SEM)观察重熔层及原有 TC4 的显微组织。用 Philips X'Pert-MRD X-ray Diffractometer (XRD) 检测重熔层表层(激光重熔层试样表层打磨约  $50\text{ }\mu\text{m}$ )及重熔层(激光重熔层试样表层打磨约  $200\text{ }\mu\text{m}$ )的物相组成。

用 SRV-IV 微动摩擦磨损试验机对制备的重熔层和原有的 TC4 钛合金进行摩擦磨损性能测试,样块尺寸为  $\Phi 24\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ,摩擦副为  $\Phi 10\text{ mm}$  的 AISI52100 不锈钢球。测试条件为载荷  $20 \sim 50\text{ N}$ ,振幅  $1\text{ mm}$ ,时间  $10\text{ min}$ ,频率  $10\text{ Hz}$ ,相对湿度  $48\%$ ,温度约  $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。磨损体积损失和对偶钢球磨痕的三维形貌用 MicroXAM3D 表面形貌仪进行测量。用 SEM 观察摩擦磨损测试后磨痕的表面形貌。

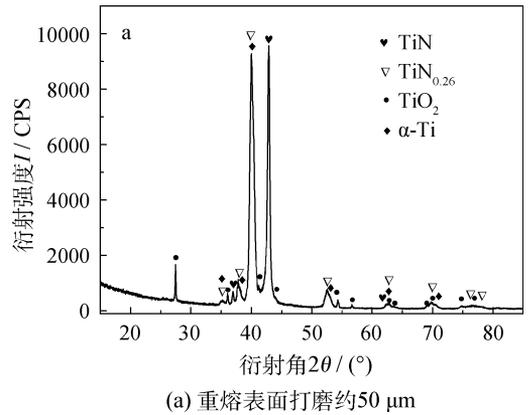
## 2 结果与讨论

### 2.1 重熔层的组成及显微组织

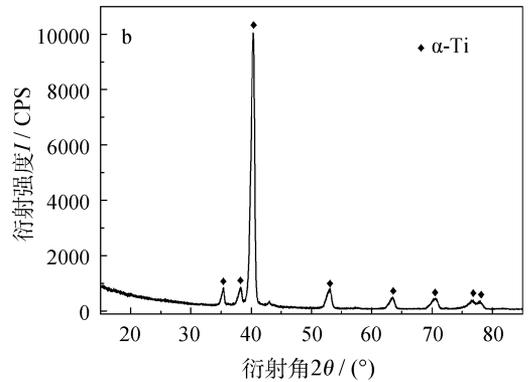
图 1 是重熔层分别打磨约  $50\text{ }\mu\text{m}$  和  $200\text{ }\mu\text{m}$  后的 XRD 谱图,可以看出,重熔层表层的主要组成是 TiN、 $\text{TiN}_{0.26}$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\alpha\text{-Ti}$  相。TiN、 $\text{TiN}_{0.26}$  和  $\text{TiO}_2$  的生成是由于在激光重熔过程中,钛合金与空气中的氮气和氧气发生反应,生成了钛的氮化物和氧化物。值得注意的是重熔层在打磨约  $200\text{ }\mu\text{m}$  后主要组成是  $\alpha\text{-Ti}$  相,说明重熔层表层的氮化和氧化厚度小于  $200\text{ }\mu\text{m}$ 。

图 2 是激光重熔层截面的 OLYMPUS 照片,可看出重熔层的底部即界面处有明显的激光熔池的“月牙”形貌,在多道搭接扫描模式下呈涟漪状。重熔层与基材之间呈现明显的冶金结合,看不出明显的分界面,重熔层质量较好,没有气孔和裂纹。重熔层厚度约  $1.3\text{ mm}$ 。

图 3 是原有 TC4 基材和重熔层截面、表层及



(a) 重熔表面打磨约  $50\text{ }\mu\text{m}$



(b) 重熔表面打磨约  $200\text{ }\mu\text{m}$

图 1 重熔层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the laser remelting coating

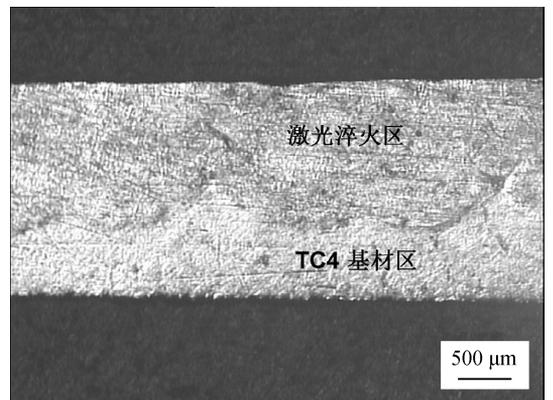


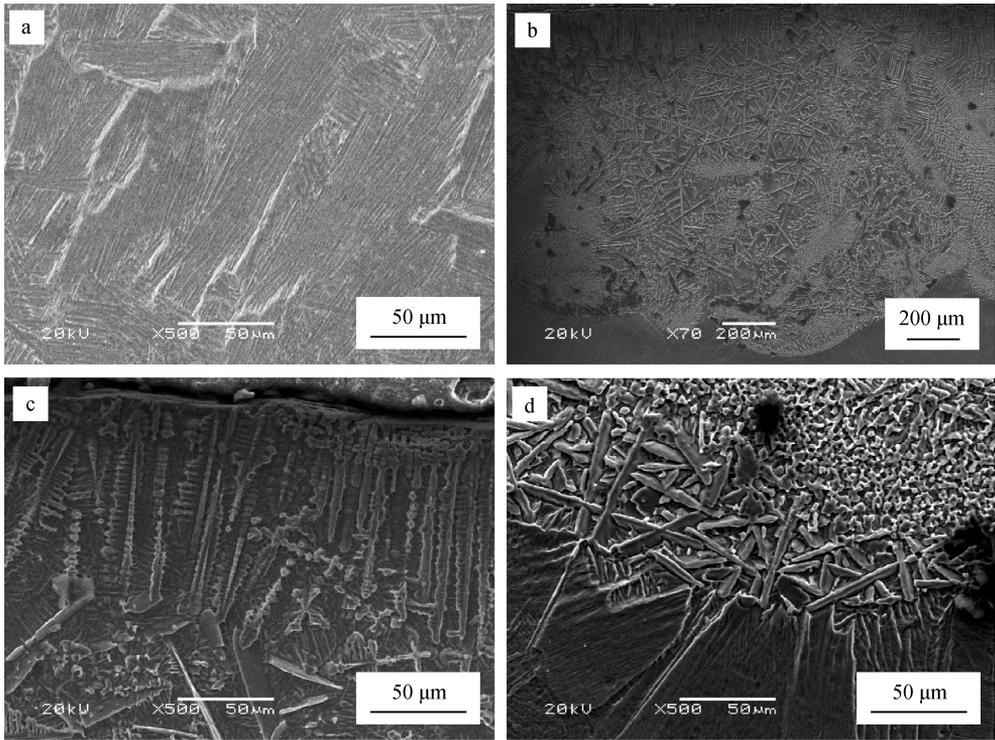
图 2 重熔层截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphology of the laser remelting coating

界面处的显微组织的 SEM 图。从图 3(a) (TC4 重熔前的显微组织)可以看出,原有 TC4 重熔前是很明显的魏氏组织特征,集束晶粒尺寸大于  $100\text{ }\mu\text{m}$ 。从图 3(b) ~ (d)可以看出,激光重熔后重熔层的表层主要是枝状晶,含枝状晶的区域厚约  $100 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ ,结合 XRD 谱图,推测枝状晶主

要为 TiN、TiN<sub>0.26</sub>、TiO<sub>2</sub> 相。重熔后重熔层表层以下主要是针状的马氏体,结合 XRD 结果推测应是 α-Ti 相。高倍 SEM 照片下看到在界面处重熔层主要是针状马氏体 α-Ti 相和初生的球状 α-Ti 相,基材为 TC4 原有的魏氏组织结构。TC4 晶粒尺寸在重熔后得到了明显的细化,原因是激光重熔过程中激光形成的熔池很小,且受到金属基体的强烈冷却作用,熔池的冷却速度极快,有报道称冷却速度可以达到 10<sup>6</sup> °C/s,在高的冷却速度下不利于原子的扩散,阻碍了晶粒的长大,因此晶粒得到细化。

为了更深入研究激光重熔前后 TC4 结构的变化,图 4 给出了重熔前后 TC4 的 TEM 照片和相应的选区电子衍射图谱(SAD)。从图 4(a)可以看出重熔前 TC4 结构为晶粒尺寸很大的板条状晶体结构(魏氏组织),对应的 SAD 结果表明,这些板条状的晶体是单晶 Ti 相。从图 4(b)可以看出,激光重熔后晶粒得到了明显的细化,出现了纳米级的晶粒,相应的 SAD 图表明,这些细小的晶粒为多晶 Ti。这一结果也进一步证明了激光重熔处理细化了 TC4 的晶粒尺寸,与图 3 得到的结果一致。



(a) TC4 重熔前 (b) 重熔后 (c) 重熔后表层 (d) 重熔后界面处

图 3 TC4 重熔前后截面的组织结构

Fig. 3 Microstructure of the TC4 (a) before laser remelting (b) after laser remelting (c) surface after laser remelting (d) interface after laser remelting

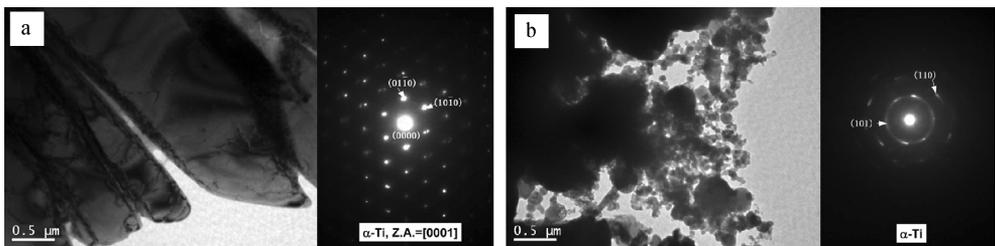


图 4 合金化层截面组织形貌的 TEM 照片 (a) 合金化层的上部 (b) 合金化层的底部

Fig. 4 TEM and SAD micrographs of the coating (a) near the top surface (b) the bottom of the coating

## 2.2 截面硬度

图5给出了激光重熔层的截面显微硬度曲线。可以看出重熔层的平均厚度为1.3 mm,这与OLYMUPS和SEM测出的重熔层的厚度值相符。重熔层表层硬度为800~900 HV<sub>0.2</sub>,对应的深度约100 μm,结合XRD图和截面显微组织图,可以认为此区域对应于含TiN、TiN<sub>0.26</sub>、TiO<sub>2</sub>相的重熔层表层区域。重熔层的平均硬度为750 HV<sub>0.2</sub>,是TC4的2.2倍(TC4的硬度340 HV<sub>0.2</sub>),其原因在于此区域发生了相硬化和晶粒细化,从而提高了硬度。重熔层和TC4基材之间在显微硬度上存在明显的界面,在界面处20~30 μm重熔层的硬度从726 HV<sub>0.2</sub>陡然降到423 HV<sub>0.2</sub>,接近基材硬度。

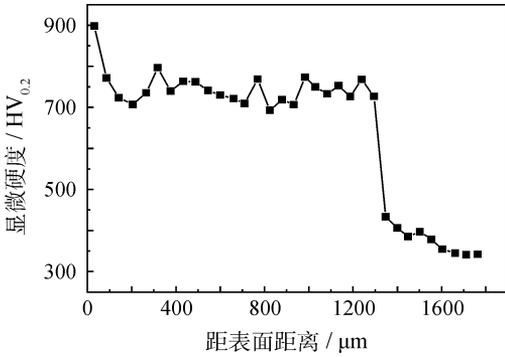


图5 重熔层的截面硬度

Fig. 5 Microhardness profile of the laser remelting coating

## 2.3 摩擦磨损性能

图6和图7分别是TC4和激光重熔处理后TC4的摩擦因数和磨损体积随载荷变化的曲线。可以看到TC4和激光重熔处理后TC4的摩擦系数都受载荷的影响显著,即摩擦系数都随载荷的增加而减小,根据摩擦学原理,这一现象可以用公式(1)进行解释<sup>[16, 17]</sup>:

$$\mu = \frac{SA}{W} \quad (1)$$

其中 $\mu$ 为摩擦系数, $S$ 为剪切应力, $A$ 为接触面积, $W$ 为载荷。

根据公式(1),在摩擦磨损过程中载荷增加速度大于接触面积的增加速度,所以摩擦系数随载荷的增加而减小。另外,在相同测试条件下,经过激光重熔处理的TC4摩擦系数低于未经过激光重熔处理的TC4基材,原因是激光重熔处理的TC4具有较高的表面硬度,因此相对承载能力

大于未重熔处理的TC4,在摩擦过程中对应于较小的接触面积,根据公式(1),可得出重熔处理后的TC4具有较低的摩擦系数。从磨损的体积损失随载荷变化的曲线(图7)可明显看出,激光重熔处理前后,TC4的磨损体积均随载荷的增加而增加,这与阿查德磨损定理相一致<sup>[18]</sup>。同时激光重熔处理后的TC4有较小的磨损体积,说明激光重熔后的TC4具有较好的耐磨性能,可见激光重熔处理可以提高钛合金的耐磨性能。因为激光重熔一方面提高了钛合金的表面硬度,根据阿查德磨损定理<sup>[18]</sup>可知,提高硬度有利于提高材料的耐磨性能;另一方面,激光重熔细化了钛合金的晶粒尺寸,提高了材料的强度,这也是增加耐磨性能的一个原因。

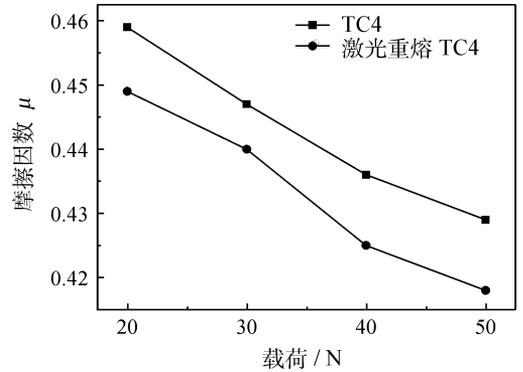


图6 TC4和激光重熔TC4摩擦系数随载荷变化关系曲线  
Fig. 6 Variation of friction coefficient of TC4 and the laser remelting TC4 as a function of normal load

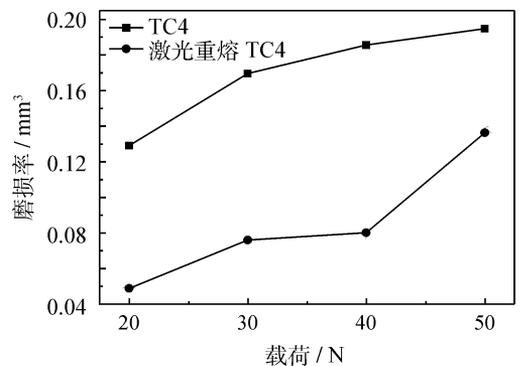
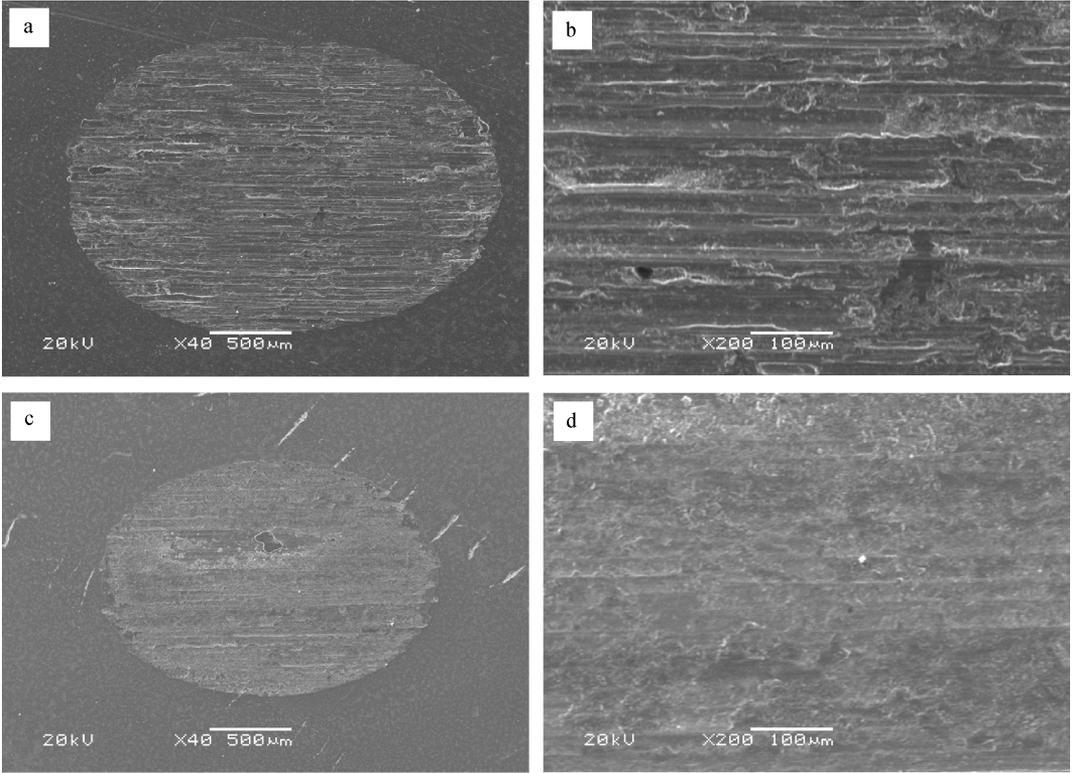


图7 TC4和激光重熔TC4的磨损体积随载荷变化关系  
Fig. 7 Variation of wear volumes of TC4 and the laser remelting TC4 as a function of normal load

图8是TC4激光重熔处理和未重熔处理时,在干摩擦测试条件下,20 N载荷时与Al-Si52100不锈钢球对磨后磨损表面的SEM图。

从图8可以看出,TC4激光重熔处理前后,磨损表面均存在很明显的犁沟和因粘着而产生的剥落坑,说明两者的磨损机理均为磨粒磨损和粘着磨损。但是对比图8(a)(b)和图8(c)(d)可以明显看出,激光重熔处理后的TC4具有更小的磨斑,而且在磨痕上犁沟更浅,剥落坑也更少,说明了激光重熔处理后的TC4相对于原TC4样品耐磨性能明显提高。这一结果与图7

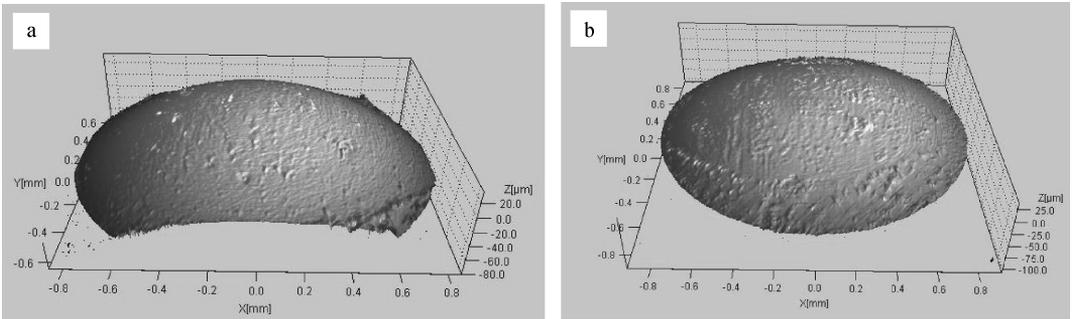
得出的结果相吻合。由于摩擦磨损是一个体系,因此为了更进一步理解磨损机理,图9给出了对偶不锈钢球磨损表面的三维形貌图。可以看出对偶 AISI52100 不锈钢球表面有轻微的犁沟和明显粘着产生的凸起,揭示了磨粒磨损和粘着磨损的存在。这些结果与图8得出的结果相互对应。



(a) TC4重熔前对偶钢球磨斑 (b) TC4重熔前磨痕 (c) TC4重熔后对偶钢球磨斑 (d) TC4重熔后磨痕

图8 TC4激光重熔处理前后磨损形貌的SEM图

Fig. 8 Typical worn morphologies of TC4 before and after laser remelting



(a) 与原TC4对磨

(b) 与激光重熔处理后TC4对磨

图9 AISI52100 不锈钢球磨损表面的三维形貌图

Fig. 9 3D morphologies of the AISI52100 steel ball sliding against with TC4 (a) and laser remelting TC4 (b)

### 3 结 论

(1) 采用激光重熔技术对 TC4 表面进行了激光重熔处理,激光重熔层表层的主要成分为 TiN、TiN<sub>0.26</sub>、TiO<sub>2</sub> 和  $\alpha$ -Ti 相,重熔层表层以下为  $\alpha$ -Ti 相。

(2) 通过激光重熔处理后 TC4 表面显微硬度 800 ~ 900 HV<sub>0.2</sub>,重熔层平均硬度 750 HV<sub>0.2</sub>,是 TC4 基材平均硬度的 2.2 倍。重熔层的平均深度为 1.3 mm。

(3) 激光重熔层的表层区域是枝状晶,在重熔层的表层以下及界面处为针状的马氏体  $\alpha$ -Ti 相和球状初生的  $\alpha$ -Ti 相。TEM 结果表明,激光重熔层为细小的多晶  $\alpha$ -Ti 相。

(4) 摩擦测试结果表明,激光重熔处理后的 TC4 相对于未重熔处理的 TC4 具有较低的摩擦因数和磨损体积。激光重熔可以显著提高 TC4 的耐磨性能。激光重熔处理后的 TC4 的磨损机理主要是磨粒磨损和粘着磨损。

### 参考文献

- [1] Carpeno E, Shinn M, Schaaf P. Free-electron laser surface processing of titanium in nitrogen atmosphere [J]. Appl Surf Sci, 2005, 247: 307-312.
- [2] 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: 10-12.
- [3] 孙康. TiC、TiN、TiB<sub>2</sub> 的主要性质和合成方法 [J]. 钒钛, 1995, 5: 23-26.
- [4] 屠振密,朱永明,李宁,等. 钛及钛合金表面金属电沉积的预处理问题 [J]. 中国表面工程, 2010, 23: 25-29.
- [5] Guo C, Zhou J, Chen J, et al. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature [J]. Surf Coat Technol, 2010, 205: 2142-2151.
- [6] Guo C, Zhou J, Zhao J, et al. Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 4398-4405.

- [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: 139-145.
- [8] Baker T N, Selamat M S. Surface engineering of Ti-6Al-4V by nitriding and powder alloying using CW CO<sub>2</sub> laser [J]. Mater Sci Technol, 2008, 24: 189-200.
- [9] 王华明. 金属材料激光表面改性与高性能金属零件激光快速成形技术研究进展 [J]. 航空学报, 2002, 23: 473-478.
- [10] Yildiz F, Yetim A, Alsaran A, Celik A. Plasma nitriding behavior of Ti6Al4V orthopedic alloy [J]. Surf Coat Technol, 2008, 202: 2471-2476.
- [11] Jiang P, He X L, Li X X, et al. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy [J]. Surf Coat Technol, 2000, 130: 24-28.
- [12] Nolan D, Huang S, Leskovsek V, et al. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti-6Al-4V alloy by PVD and plasma nitriding processes [J]. Surf Coat Technol, 2006, 200: 5698-5705.
- [13] 刘其斌. 激光加工技术及其应用 [M]. 北京:冶金工业出版社, 2007: 3-7.
- [14] 戎磊,黄坚,李铸国,等. 激光熔覆 WC 颗粒增强 Ni 基金属涂层的组织与性能 [J]. 中国表面工程, 2010, 23: 40-44.
- [15] Tian Y S, Zhang Q Y, Wang D Y, et al. Analysis of the growth morphology of TiB and the microstructure refinement of the coatings fabricated on Ti-6Al-4V by laser boronizing [J]. Crystal Growth & Design, 2008 (8) 700-703.
- [16] Blau P J. Metals Handbook [M]. USA: The Materials Information Society, 1990: 414-418.
- [17] La P, Xue Q, Liu W. Effects of boron doping on tribological properties of Ni<sub>3</sub>Al-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> coatings under dry sliding [J]. Wear 2001, 249: 94-100.
- [18] Archard J F. Contact and rubbing of flat surfaces [J]. J Appl Phys 1953, 24: 981-988.

作者地址: 甘肃省兰州市天水中路 18 号

730000

中国科学院兰州化学物理研究所

Tel: (0931) 4968 284

E-mail: guochun@licp.cas.cn