

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180803003

Ti6Al4V 合金激光熔覆 NiMoSi 复合涂层的高温抗氧化性能

柯 金¹, 刘秀波^{1,3,4}, 庄宿国², 杨霞辉², 梁 珏¹, 罗迎社¹

(1. 中南林业科技大学 工程流变学湖南省重点实验室, 长沙 410004; 2. 西安航天动力研究所, 西安 710049; 3. 河南科技大学 高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室, 洛阳 471003; 4. 中南林业科技大学 材料表面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004)

摘 要: 为提高 Ti6Al4V 合金的高温抗氧化性能, 以 Ni-48%Mo-32%Si 混合粉末为原料, 采用激光熔覆技术在 Ti6Al4V 合金表面制备复合涂层, 分析涂层物相、组织结构、高温抗氧化性能及抗磨损性能, 并讨论相关机理。结果表明: 复合涂层中无裂纹, 与基体实现了良好的冶金结合; 硬质相 Ti_5Si_3 、 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 均匀分布于基体 α -Ti、NiTi 中。经恒温 800 °C 氧化 100 h 后, 复合涂层的氧化膜主要由 TiO_2 、 SiO_2 和 NiO 组成, 结构连续致密, 表现出较好的高温抗氧化性能。而 Ti6Al4V 合金氧化膜主要为疏松 TiO_2 , 表面氧化严重; 氧化后, 复合涂层和基体的单位面积增重分别为 1.31 和 23.38 mg/cm²; 复合涂层和基体的摩擦因数分为 0.44 和 0.52、磨损率分别为 16.2×10^{-5} 和 22.6×10^{-5} mm³/Nm, 复合涂层的摩擦学性能亦有明显提高。

关键词: 激光熔覆; NiMoSi; 复合涂层; 高温氧化; 耐磨

中图分类号: TG174.44

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)06-0109-09

High Temperature Oxidation Resistance of NiMoSi Composite Coatings on Ti6Al4V Alloy by Laser Cladding

KE Jin¹, LIU Xiubo^{1,3,4}, ZHUANG Suguo², YANG Xiahui², LIANG Jue¹, LUO Yingshe¹

(1. Hunan Province Key Laboratory of Engineering Rheology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China; 2. Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710049, China; 3. National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China; 4. Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface/Interface Science & Technology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China)

Abstract: In order to enhance the high-temperature oxidation resistance of Ti6Al4V alloy, Ni-48% Mo-32% Si precursor mixed powders were adopted to prepare the composite coatings by laser cladding. The phase composition, microstructure, high temperature oxidation resistance and wear resistance of the composite coatings were analyzed, and the corresponding mechanisms were discussed. Results show that the composite coatings with no cracks have metallurgical bonding with the substrates. The enhanced phases composed of primary Ti_5Si_3 / MoSi_2 / Mo_5Si_3 are well-distributed in the inter-primary α -Ti and NiTi intermetallic compounds matrix. Relatively dense oxide films consisting of TiO_2 / SiO_2 /NiO are formed on the surface of the composite coating, indicating good high-temperature oxidation resistance after isothermal oxidation test at 800 °C for 100 h. While the oxide films of Ti6Al4V alloy are mainly porous TiO_2 , and the surface is severely oxidized. The weight gain per unit

收稿日期: 2018-08-03; 修回日期: 2018-12-06

网络出版日期: 2018-12-11 13:25; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20181211.1324.002.html>

通信作者: 刘秀波 (1968—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 表面工程, 激光加工; E-mail: liuxiubos@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (U1737112); 湖南省自然科学基金 (2018JJ2677); 河南科技大学高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室开放基金 (201803)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (U1737112), Natural Science Foundation of Hunan Province (2018JJ2677) and Open Fund of National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University of Science and Technology (201803)

引用格式: 柯金, 刘秀波, 庄宿国, 等. Ti6Al4V 合金激光熔覆 NiMoSi 复合涂层的高温抗氧化性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(6): 109-117.

KE J, LIU X B, ZHUANG S G, et al. High temperature oxidation resistance of NiMoSi composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(6): 109-117.

area of the composite coatings and the substrate after oxidation is 1.31 and 23.38 mg/cm². While the friction coefficients of the composite coatings and the substrate are 0.44 and 0.52, and their wear rates are 16.2×10⁻⁵ and 22.6×10⁻⁵ mm³/Nm. This means that tribological properties of the composite coatings are also obviously improved.

Keywords: laser cladding; NiMoSi; composite coating; high temperature oxidation; wear resistance

0 引言

钛合金比强度高、抗腐蚀性能好,在船舶、航空及医疗等现代工业得到广泛应用^[1-2]。但其摩擦因数大、硬度较低、耐磨性差及高温抗氧化性能差,限制了其作为运动副零部件的应用^[3-4]。激光熔覆作为一种表面改性技术,通过在金属基体表面添加熔覆材料,经高能激光束辐照使熔覆材料与基体表面薄层同时熔凝,可形成与基体呈冶金结合、组织致密、具有较优综合力学性能的涂层^[5-7]。

目前国内外采用激光熔覆技术以改善钛合金耐磨性能的研究较多,而有关提高其高温抗氧化性能的研究相对较少,钛合金作为高温运动部件,必须同时具备良好的抗氧化性能。郑亮等^[8]为了改善钛合金的硬度和耐磨性能,在 TC4 合金表面激光熔覆纯 Ti 粉、Ti-15%(Mo+Si) 和 Ti-30%(Mo+Si) 混合粉末,其中熔覆 Ti-30%(Mo+Si) 涂层上部出现了镶嵌在组织中的块状 Mo₅Si₃, MoSi₂ 硬质相,硬度约 900~1120 HV_{0.2},强化方式主要为细晶强化和弥散强化。Liu 等^[9]在 TA2 表面激光熔覆 GH4169 镍基合金粉末,获得了以 NiTi、NiTi₂ 和 Ni₃Ti 金属间化合物为主要物相的涂层,涂层显微硬度为 721 HV_{0.2},远高于基体的 158 HV_{0.2}。经过 800 ℃、100 h 恒温氧化后,TA2 基体与涂层表面均形成以 TiO₂ 为主的氧化膜,但 TA2 表面氧化膜密度明显低于涂层氧化膜,且其抗氧化性能较差。

新型钼硅基材料,如 MoSi₂,具有较高的熔点(2030 ℃),优异的抗氧化性能(抗氧化温度可达到 1600 ℃ 以上),高硬度(维氏硬度 8.5 GPa),较低的热膨胀系数(8.1×10⁻⁶ K⁻¹)以及适中的密度(6.24 g/cm³),是极有潜力的高温抗氧化涂层候选材料^[10]。目前,在激光熔覆 Mo/Si 体系中,以提高金属基体耐磨性为主要研究方向,鲜有文章通过激光熔覆技术制备抗高温氧化的 MoSi₂ 涂层。MoSi₂ 的制备方法与其使用性能密切相关,传统的制备方法有粉末压制、高温烧结、热喷涂等,但由于其高熔点及合成过程中氧化问题的限制,

制备出的 MoSi₂ 性能并不好。Ti₅Si₃ 具有低密度(4.32 g/cm³)、高熔点(2130 ℃)及较高的室温/高温硬度,被广泛应用于高温结构材料;但 Ti₅Si₃ 室温脆性大,制约其广泛应用于运动部件^[11]。形状记忆 NiTi 合金具有超弹性,强韧性好,其作为耐磨涂层基体能有效改善涂层的韧性^[12]。

文中采用激光熔覆技术,设计了 Ni-48%Mo-32%Si(质量分数)混合粉末,拟在 Ti6Al4V 合金表面制备出以 NiTi/ α -Ti 为基体、以 Ti₅Si₃/Mo₅Si₃/MoSi₂ 多相金属硅化物为增强相及抗氧化相的复合材料涂层,研究了涂层的组织结构及其高温抗氧化性能与相关机理,旨在为提高 Ti6Al4V 合金的高温抗氧化性能提供新的途径。

1 材料及过程

基体材料选用 Ti6Al4V 合金,用电火花线切割机切成 40 mm×20 mm×8 mm 小块,以 40 mm×20 mm 为熔覆面。熔覆材料选用 Ni-48%Mo-32%Si 混合粉末 100 g,放入 QM-3SP04 行星球磨机球磨 2 h 以均匀混合,之后使用甲基纤维素粘结剂将其预置在基体上(厚度约 1.5 mm),放入 80 ℃ 恒温箱干燥 6 h。

使用 DILAS SD3000L-3 kW 型半导体激光器进行单道激光熔覆,优化后的工艺参数为:激光功率 2.0 kW,光斑尺寸 6 mm×3 mm,扫描速度 6 mm/s。激光熔覆样块经线切割、打磨、抛光及腐蚀后制成金相试样。使用 Zeiss EVO 18 冷场发射扫描电镜(SEM)及能谱分析仪(EDS)和 X'Pert-Pro MPD 多功能 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层组织与物相,采用 MH-5 型维氏显微硬度仪测试涂层横截面的显微硬度,载荷 500 g,保载时间 15 s。采用电火花线切割机将熔覆涂层切割为 40 mm×8 mm×6 mm 的样块制成高温氧化试样,其中 40 mm×6 mm 为涂层面,其余 5 面为钛合金基体面。氧化试验前,计算试样表面钛合金基体总面积和涂层的面积,用 15 μ m(800 目)SiC 水砂纸打磨试样各面,之后用无水乙醇清洗并吹干。将同样处理过的钛合金作为对比试样,与涂层一并放

入标记的 Al_2O_3 陶瓷坩埚, 分别称取初始质量后放入 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 箱式电阻空气炉内进行恒温空气氧化实验。高温氧化试验在型号 HMF 1400-30 的箱式电阻空气炉中进行, 温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 总时长 100 h 。采用称重法度量钛合金和涂层的高温氧化性能, 用精确度为 $\pm 0.1\text{ mg}$ 的电子天平分别测量恒温氧化(2、6、10、14、24、36、48、60、80 和 100 h)后 Ti6Al4V 合金和复合涂层试样的重量。对于有一面为涂层的试样, 需要将其余 5 面的增重去掉, 以 Ti6Al4V 合金的单位面积增重为基准, 假设这 5 面与之有相同的单位面积增重。根据氧化增重绘制 Ti6Al4V 合金和激光熔覆复合涂层的 $t\text{-}\Delta m$ 曲线, 采用 XRD、SEM/EDS 分析 Ti6Al4V 合金和复合涂层氧化后表面和横截面物相、形貌和微区成分, 以帮助分析高温氧化机理。采用 HT-1000 球-盘式高温摩擦磨损试验机, 对 Ti6Al4V 合金和涂层表面进行了干滑动摩擦磨损试验, 测定其摩擦因数和磨损体积, 参数如表 1 所示。

表 1 磨损试验参数	
Table 1	Experimental parameters of wear test
Parameter	Value
Load / N	6
Temperature/ $^\circ\text{C}$	25
Wear time/min	30
Rotation radius/mm	2
Line velocity/($\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)	16.88

2 结果与分析

2.1 激光熔覆涂层的物相及组织

图 1 为 TC4 基体合金和激光熔覆 Ni-Mo-Si 复合涂层的 XRD 图谱, 可见 TC4 基体由 $\alpha\text{-Ti}$ 组成; Ni-Mo-Si 复合涂层主要物相为 $\alpha\text{-Ti}$ 、NiTi、 Ti_5Si_3 、 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 。元素 Ni 主要以 NiTi 合金基体的形式存在, 可降低复合涂层的残余拉应力与热膨胀系数^[13], 有效改善涂层的韧性。涂层中出现较多 Ti 的化合物, 表明涂层具有一定的稀释率。 Ti_5Si_3 、 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 等金属硅化物均具有较高的硬度, 可望大幅增加涂层的硬度。

图 2 为光斑 $6\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 时, 在 2.0 kW 激光功率、不同扫描速度下制备的激光熔覆复合涂层的宏观形貌, 可见三道熔覆涂层均与基体形成了

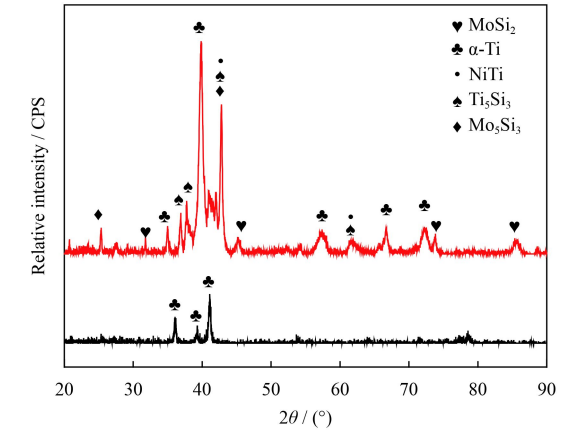


图 1 Ti6Al4V 合金和激光熔覆 Ni-Mo-Si 复合涂层 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of Ti6Al4V alloy and the laser cladding Ni-Mo-Si composite coating

良好的结合, 且熔覆层表面较均匀。图 3 为激光熔覆涂层的横截面 SEM 形貌, 从图 3(a) 可知, 涂层最厚处可达 2 mm , 涂层中有少量气孔, 无明显裂纹。涂层底部与基体的交界处, 有一条明显的光滑亮带, 表明涂层与基体呈良好的冶金结合^[14]。图 3(b) 为典型的涂层中部组织, 图 3(c) 是其局部组织放大图。可见, 涂层中部物相主要为连续相 C 上分布着粗大的不规则块状组织 A 和相对较小的块状组织 B。

表 2 是图 3 中区域 A、B、C 的 EDS 结果, 结合 XRD 分析: 大块状区域 A 主要含有质量分数为 $59.9\%\text{Ti}$ 和 $34\%\text{Si}$, 且其原子比接近 $5:3$, 应为 Ti_5Si_3 相; 相对较小块状区域 B, 含有较高含量的 Ti、Si 和 Mo, 根据激光熔池快速凝固分析, 应为 Ti_5Si_3 、 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 的混合物; 区域 C 主要含有 Ti、Ni, 且原子比明显大于 1, 应为金属间化合物 NiTi 与 $\alpha\text{-Ti}$ 的混合物, 且含有一定量的 Al, 推测其原因为基体 Ti6Al4V 合金表面中的 Al 原子因扩散固溶到 $\alpha\text{-Ti}$ 基固溶体中。

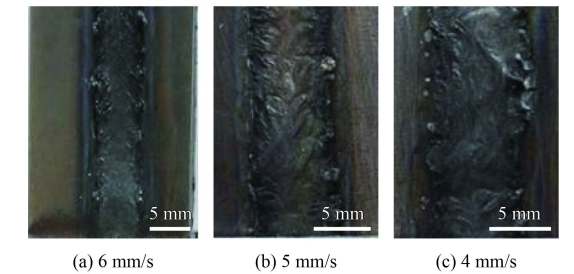


图 2 不同扫描速度下激光熔覆复合涂层的宏观形貌
Fig.2 Macroscopic morphologies of laser cladding composite coatings with different scanning speeds

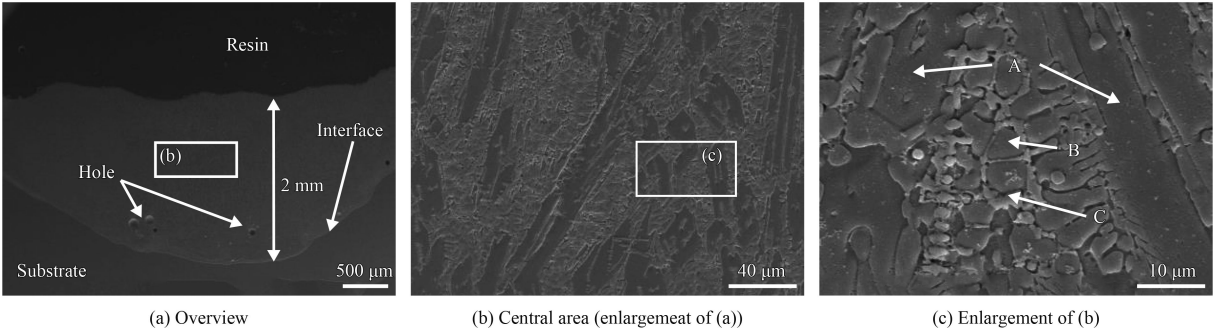


图 3 激光熔覆涂层截面 SEM 显微组织

Fig.3 SEM microstructure of laser cladding composite coating

表 2 图 3(c) 中不同区域 EDS 结果

Region	Element content				
	Ni	Mo	Si	Ti	Al
A	3.2	2.9	34.0	59.9	
B	4.1	11.4	14.4	67.3	2.8
C	38.5		1.3	51.8	8.4

2.2 激光熔覆涂层的显微硬度

图 4 是激光熔覆 Ni-48%Mo-32%Si 复合涂层横截面的显微硬度曲线。可见，横截面根据硬度可划分为 3 个区域：涂层、过渡区和基体。涂层上部硬度分布不均匀，中间逐渐趋于稳定。涂层的平均显微硬度为 917.5 HV_{0.5}，是 Ti6Al4V 合金基体 (350 HV_{0.5}) 的 2.6 倍。这是由于文中激光熔覆涂层中生成了较多体积分数的硬质相 Ti₅Si₃、Mo₅Si₃ 和 MoSi₂，这些高硬度的金属间化合物基本均匀分布在涂层当中，大大提高了涂层的硬度。

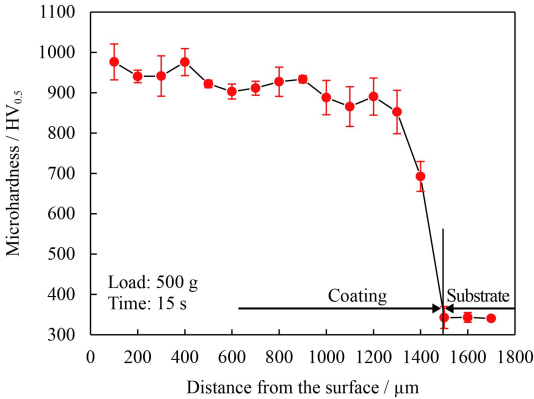


图 4 激光熔覆 Ni-Mo-Si 复合涂层横截面显微硬度曲线
Fig.4 Microhardness profiles of laser cladding Ni-Mo-Si composite coating

2.3 高温抗氧化性能及其机理

激光熔覆 Ni-Mo-Si 复合涂层在 800 ℃ 高温下，涂层表面生成的氧化物有 NiO、TiO₂、SiO₂、MoO₃，从热力学角度推测氧化过程中可能存在的反应过程^[15-16]有：

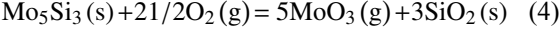
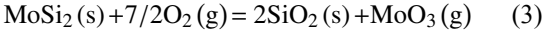


图 5 是计算出的反应方程式 (1)~(4) 在 327~827 ℃ 温度范围内的金属氧化物生成标准吉布斯自由能，可见在 800 ℃ 时生成上述氧化物的标准吉布斯自由能均为负值，且反应式 (2) 生成 TiO₂ 和 SiO₂ 的吉布斯自由能最低，表明其在高温氧化过程中更容易生成，其次是 Mo₅Si₃ 和 MoSi₂ 的氧化反应，Ni 被氧化生成 NiO 的反应则相对较难进行。对于纯金属，氧化热力学分析可

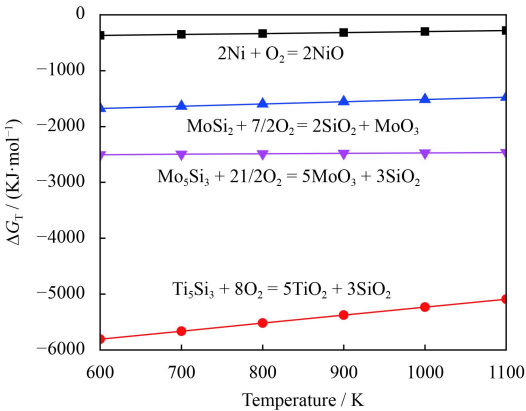


图 5 金属氧化物的标准生成自由能计算
Fig.5 Calculation of standard free energy of metal oxides

以判断稳定氧化产物, 但对于合金, 氧化物的种类和氧化机制还需反应动力学分析, 以判断氧化物生长速率。

图 6 是 Ti6Al4V 合金基体与涂层 800 °C 恒温氧化 100 h 后氧化动力学曲线。可见 Ti6Al4V 合金的氧化增重随时间基本呈直线型上升, 100 h 后单位面积增重 23.38 mg/cm², 表面氧化严重, 表明其高温抗氧化性能较差。涂层氧化初期表现为失重, 至 60 h 时计算得涂层单位面积增重为 -0.31 mg/cm², 80 h 为 0.21 mg/cm², 100 h 后为 1.31 mg/cm², 只有钛合金基体的 5.6%, 表明其高温抗氧化性能相对优异。

复合涂层的氧化失重是一个复杂的化学反应过程, 在氧化失重时涂层的抗氧化性能主要由以下几个反应决定^[17]: ①氧在涂层表面被吸附并与涂层表面发生反应; ②氧通过涂层缺陷或晶界扩散进入涂层内部并与之发生反应; ③氧扩散通过自愈合玻璃层并在界面处和涂层物质发生反应; ④扩散进入涂层内部的氧在涂层/基体界面处与基体发生反应。显然, 反应 (1)、(2)、(3) 过程都属于涂层与氧的氧化, 其本质是相同的。因此, 从宏观上看, 涂层试样的氧化过程主要包括涂层的氧化与基体的氧化, 故氧化过程中, 涂层试样的重量变化主要与二者的竞争作用有关。根据高温氧化热力学分析, 失重原因很可能是由于在高温氧化过程中产生了可挥发物质 MoO₃, 其挥发失重高于涂层的氧化增重^[18]。

图 7 是 Ti6Al4V 合金在 800 °C 下恒温氧化 100 h 后氧化膜的 SEM 形貌, 由图 7(a) 可见钛合

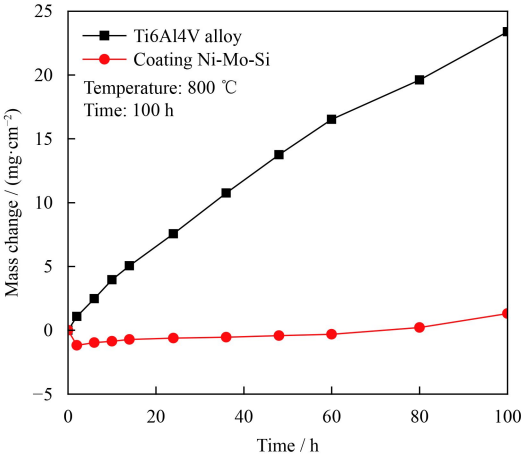
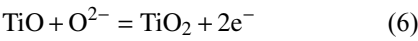
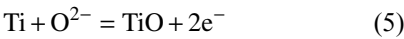


图 6 800 °C 恒温氧化 100 h Ti6Al4V 合金基体与涂层氧化动力学曲线

Fig.6 Oxidation kinetics curves of Ti6Al4V substrate and composite coating after isothermal oxidation at 800 °C for 100 h

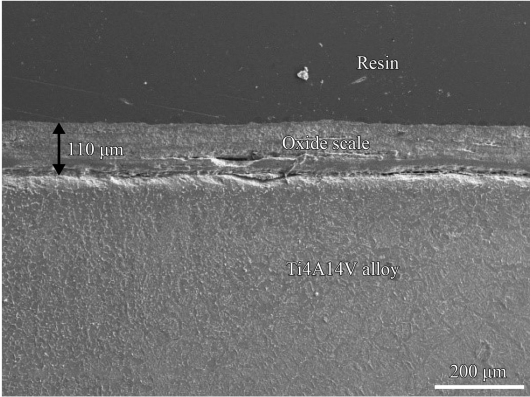
金表面粗糙, 出现了明显的贯穿性裂纹和许多细小裂纹。图 7(b) 是氧化膜截面形貌, 其厚度约为 110 μm。氧化膜中出现了平行于表面的裂纹, 且氧化膜与基体结合部位出现了明显间隙。其主要原因为: 一方面钛在高温下变得更加活跃, 氧吸附能力增强。Ti 与氧结合生成氧化物经过下面两个阶段^[19]:



反应式 (5) 的反应吉布斯自由能低于式 (6), 故 Ti 与氧离子先生成 TiO, 在氧气充足的情况下, TiO 与氧离子生成 TiO₂。钛合金表面的 TiO₂ 以锐钛矿型为主^[20], 组织疏松。氧原子通过疏松



(a) Surface of oxide scales on Ti6Al4V alloy



(b) Cross-section of oxide scales on Ti6Al4V alloy

图 7 800 °C 恒温氧化 100 h 后 Ti6Al4V 合金氧化膜的 SEM 形貌

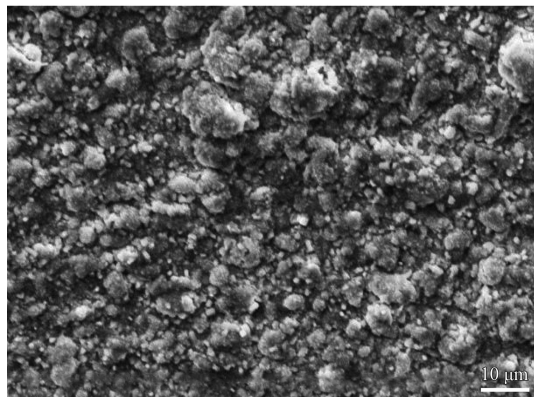
Fig.7 SEM images of oxide scales on Ti6Al4V alloy after isothermal oxidation at 800 °C for 100 h

的氧化膜向内扩散, Ti 原子通过氧化膜向外扩散, 氧化可持续进行。

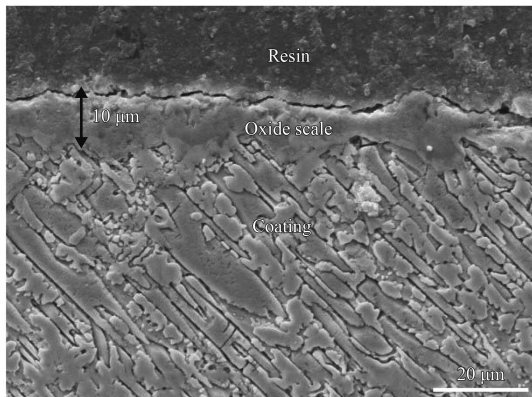
另一方面, 试样在氧化称重过程中经历了多次 800 ℃ 到室温的冷热循环, 在形成氧化膜后的加热过程中, 氧化膜受到基体的拉应力, 而基体受到氧化膜的压应力, 在冷却过程中则相反。当应力超过氧化膜的临界应力时, 氧化膜就开裂或

剥落, 温差越大, 开裂或剥落越严重^[21]。

图 8 是涂层氧化表面形貌, 可见涂层高温氧化 100 h 后表面完整, 无明显开裂、剥落等现象, 表明涂层表面生成的氧化物具有良好的高温抗氧化性能。从图 8(b) 可见, 涂层氧化膜厚度在 10 μm 左右, 连续分布在涂层表面, 其氧化膜组织致密, 可阻碍氧化反应的进一步发生。



(a) Surface of oxide scales on composite coating



(b) Cross-section of oxide scales on the composite coating

图 8 800 ℃ 恒温氧化 100 h 后复合涂层氧化膜 SEM 形貌

Fig.8 SEM images of oxide scales on composite coating after isothermal oxidation at 800 ℃ for 100 h

图 9 是恒温 800 ℃ 氧化 100 h 后涂层表面 XRD 图谱, 可见氧化物主要为 TiO_2 、 SiO_2 以及少量 NiO 和 MoO_3 。涂层表面的氧化膜未出现明显剥落, 其主要原因为氧化膜中含有一定量的 SiO_2 和 NiO , 使得氧化膜与涂层的热膨胀系数更加接近, 在多次冷热循环中氧化膜与涂层表面并未出现明显裂纹。其次, SiO_2 和 NiO 均为连续、致密的氧化膜, 对氧原子向内扩散和金属离子向

外扩散具有一定的阻碍作用^[22]。此外, 涂层中还检测到少量的 MoO_3 , MoO_3 为易挥发氧化物, 在通过氧化膜向外扩散时, 也一定程度地抑制了氧原子和金属离子的扩散, 阻碍氧化反应的进行。郭铁明等^[23]通过热重法挤压成型制备纯 MoSi_2 并研究其高温氧化行为, 发现 MoSi_2 在 800 ℃ 氧化后表现为失重, XRD 图谱中有明显的 MoO_3 衍射峰, 说明氧化膜中确有 MoO_3 , 但也有部分 MoO_3 挥发, 在氧化层中形成气孔。但并未观察到气孔出现, 原因可能为 MoSi_2 与 Mo_5Si_3 氧化产生 MoO_3 气体, 由于缺少快速溢出通道, 只能通过 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 连续氧化膜缓慢向外扩散, 从而抑制了氧原子通过氧化膜向内扩散, 减慢氧化反应的进行^[24]。

图 10 是涂层氧化膜横截面元素面分布, 氧化膜上部由于热冲击和金相试样打磨的影响, 有部分破裂, 但靠近涂层的氧化膜下半部分仍保持完整。结合元素分布图和 XRD 图谱可知, 氧化膜中主要有 Ti 和 O 元素, 仅有少量的 Si 和 Ni, 表明氧化膜主要成分为 TiO_2 , 中间夹杂着少量的 SiO_2 和 NiO , Mo 元素形成了易挥发的 MoO_3 , 因此在氧化膜中含量较少。

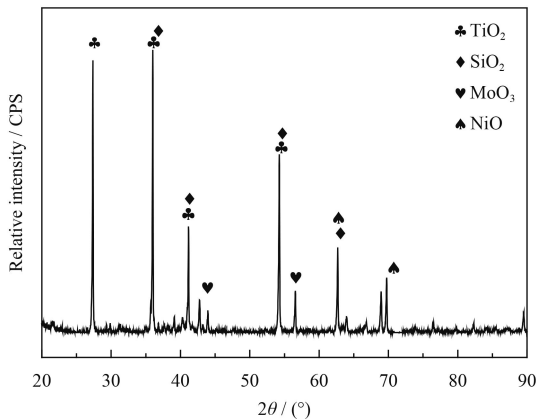


图 9 800 ℃ 恒温氧化 100 h 后涂层表面 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of the composite coating surface after isothermal oxidation at 800 ℃ for 100 h

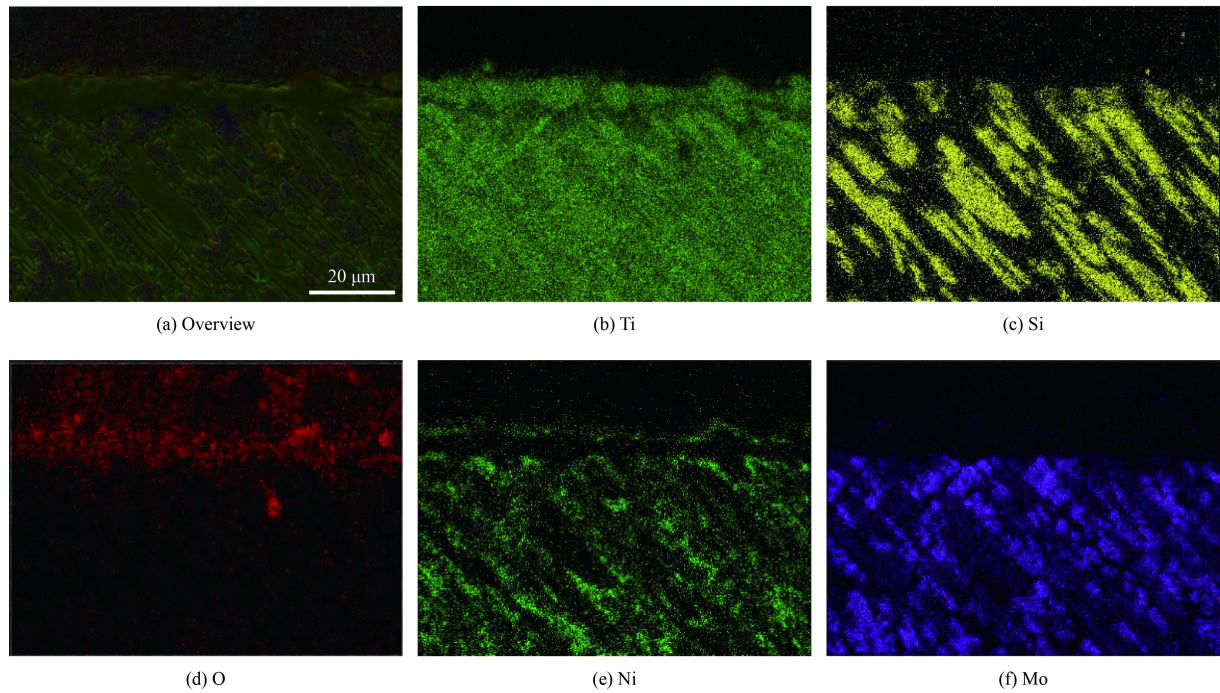


图 10 图 8(b) 中复合涂层氧化膜横截面元素分布图

Fig.10 Cross-section element distribution mapping of oxide scales on composite coating in Fig. 8(b)

2.4 摩擦学性能

图 11 为 Ti6Al4V 合金和复合涂层在室温下的干滑动摩擦因数曲线, 可见试验前 3 min Ti6Al4V 合金摩擦因数较小, 约为 0.5。滑动 3~13 min 时, 氧化薄膜被磨损消耗, 钛合金的摩擦因数升高, 约 0.55~0.6, 且波动较大。试验进行 13 min 以后, 摩擦因数下降至 0.52 左右, 且逐渐趋于平稳。复合涂层的摩擦因数随时间均没有明显的变化, 大概在 15 min 后趋于稳定, 取值为 0.44。复合涂层的摩擦因数相比于钛合金基体有所下降。

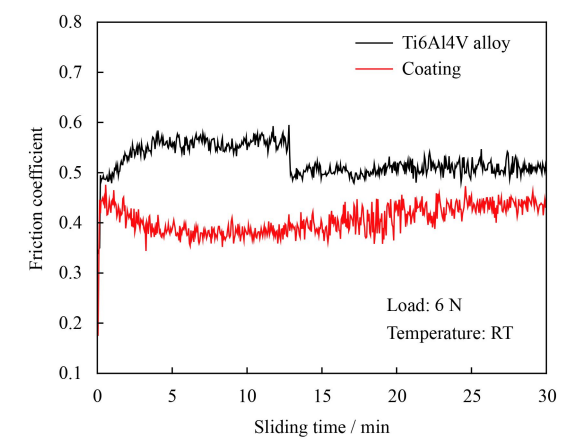


图 11 Ti6Al4V 合金和复合涂层在室温下的干滑动摩擦因数曲线

Fig.11 Dry sliding friction coefficient curves of Ti6Al4V alloy and composite coating at room temperature

可能的原因是由于复合涂层中 Ti_5Si_3 等硬质相的存在, 提高了涂层的硬度, 磨损试验过程中, 对磨球更难压入涂层表面, 从而减小了犁沟效应产生的阻力。

图 12 是 Ti6Al4V 合金基体和复合涂层在室温下的磨损率, 其中钛合金基体和复合涂层的磨损率分别为 22.6×10^{-5} 和 $16.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 表明在硬度提高的作用下, 复合涂层的抗磨损性能有所提高。

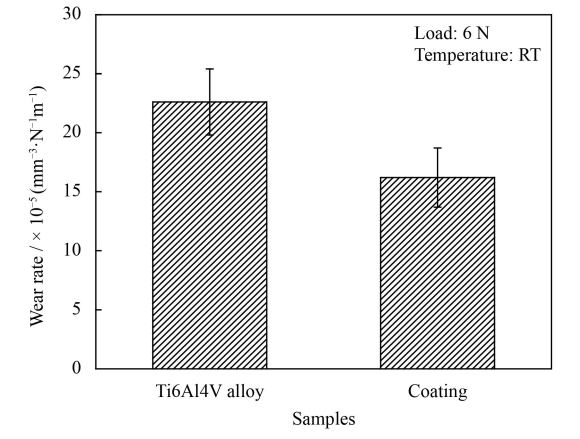


图 12 Ti6Al4V 合金基体和复合涂层的磨损率

Fig.12 Wear rate of Ti6Al4V alloy matrix and the composite coating

3 结 论

(1) 采用预置 Ni-Mo-Si 复合粉末激光熔覆技术, 在 Ti6Al4V 合金表面制备出高温抗氧化涂层, 涂层的物相组成为硬质相 Ti_5Si_3 、 MoSi_2 和 Mo_5Si_3 均匀分布于基体 $\alpha\text{-Ti/NiTi}$ 中, 复合涂层与基体呈良好的冶金结合; 复合涂层的平均显微硬度为 $917.5 \text{ HV}_{0.5}$, 是 Ti6Al4V 合金基体 ($350 \text{ HV}_{0.5}$) 的 2.6 倍。

(2) Ti6Al4V 合金高温 800°C 下氧化动力学曲线遵循直线规律, 100 h 后, 其单位面积增重约为 23.38 mg/cm^2 , 表面氧化严重, 表面氧化膜厚度约为 $100 \mu\text{m}$, 主要物相为 TiO_2 , 氧化膜出现分层和裂纹, 且与涂层之间发生分离、剥落, 表现出较差的高温抗氧化性能。

(3) 由于元素 Mo 生成易挥发的氧化物 MoO_3 , Ni-Mo-Si 复合涂层在 800°C 高温氧化中开始表现为失重, 至 60 h 时涂层增重为 -0.31 mg/cm^2 , 80 h 为 0.21 mg/cm^2 , 100 h 后为 1.31 mg/cm^2 。在文中试验条件下, 激光熔覆 Ni-Mo-Si 复合涂层表面生成的氧化膜连续致密, 有效地阻止了基体的进一步氧化, 800°C 恒温条件下大幅提高了 Ti6Al4V 合金的高温抗氧化性能。

(4) 室温下 Ti6Al4V 合金的摩擦因数为 0.52, 磨损率为 $22.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 涂层 N1 的摩擦因数为 0.44, 磨损率为 $16.2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 涂层的抗磨损性能有明显提高。

参考文献

- [1] WENG F, CHEN C, YU H, et al. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: a review[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412-425.
- [2] 蔡建明, 弭光宝, 高帆, 等. 航空发动机用先进高温钛合金材料技术研究与发展[J]. *材料工程*, 2016, 44(8): 1-10.
CAI J M, MI G B, GAO F, et al. Research and development of some advanced high temperature titanium alloys for aero-engine[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2016, 44(8): 1-10 (in Chinese).
- [3] WU Y, WANG A H, ZHANG Z, et al. Laser alloying of Ti-Si compound coating on Ti-6Al-4V alloy for the improvement of bioactivity[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 16-23.
- [4] 顾艳红, 马慧娟, 陈玲玲, 等. Ti6Al4V 钛合金超声波冷锻/微弧氧化涂层的制备及耐磨性能[J]. *中国表面工程*, 2016, 29(1): 87-95.
- GU Y H, MA H J, CHEN L L, et al. Wear resistance of MAO coated Ti6Al4V alloy prepared ultrasonic cold forging technology[J]. *China Surface Engineering*, 2016, 29(1): 87-95 (in Chinese).
- [5] LIU H X, ZHANG X W, JIANG Y H, et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of in-situ synthesized TiN/Ti₃Al intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 670: 268-274.
- [6] 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 (in Chinese).
- [7] 刘秀波, 刘海青, 孟祥军, 等. 激光熔覆 NiCr/Cr₃C₂-WS₂ 自润滑耐磨涂层的高温摩擦学行为[J]. *材料工程*, 2013, 41(11): 26-31, 37.
LIU X B, LIU H Q, MENG X J, et al. High Temperature Tribological behaviors of laser cladding NiCr/Cr₃C₂-WS₂ self-lubrication wear-resistant coating[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2013, 41(11): 26-31, 37 (in Chinese).
- [8] 郑亮, 李东, 贺聪聪, 等. 钛合金表面激光熔覆 Ti-Mo-Si 涂层组织研究[J]. *稀有金属*, 2016, 40(11): 1094-1099.
ZHENG L, LI D, HE C C, et al. Microstructure of Ti-Mo-Si coating laser cladding on titanium alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(11): 1094-1099 (in Chinese).
- [9] LIU F, MAO Y, LIN X, Et al. Microstructure and high temperature oxidation resistance of Ti-Ni gradient coating on TA2 titanium alloy fabricated by laser cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2016, 83: 140-147.
- [10] 殷磊, 易丹青, 肖来荣, 等. 铌表面 MoSi_2 高温涂层的形貌和结构研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, 34(1): 91-94.
YIN L, YI D Q, XIAO L R, et al. The Morphology and the structure of MoSi_2 high temperature coating on niobium[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, 34(1): 91-94 (in Chinese).
- [11] LIU Y F, ZHOU Y L, ZHANG Q, et al. Microstructure and dry sliding wear behavior of plasma transferred arc clad Ti_5Si_3 reinforced intermetallic composite coatings[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 591: 251-258.
- [12] FARVIZI M, EBADZADEH T, VAEZI M R, et al. Effect of starting materials on the wear performance of NiTi-based composites[J]. *Wear*, 2015, 334-335: 35-43.
- [13] LV Y H, Li J, TAO Y F, et al. High-temperature wear and oxidation behaviors of TiNi/Ti₂Ni matrix composite coatings with TaC addition prepared on Ti6Al4V by laser clad-

- ding[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 478-494.
- [14] WENG F, YU H J, CHEN C Z, et al. Microstructures and properties of TiN reinforced Co-based composite coatings modified with Y_2O_3 by laser cladding on Ti6Al4V alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 650: 178-184.
- [15] 席俊杰, 阿米娜·艾拜, 王利秋. SiC/MoSi₂ 复合材料 1300 °C 氧化行为研究[J]. 材料导报: 研究篇, 2010, 24(1): 56-59.
- XI J J, AMINA·Aibai, WANG L Q. Research on oxidation behavior of SiC/MoSi₂ composites at 1300 °C[J]. *Materials Review*, 2010, 24(1): 56-59 (in Chinese).
- [16] 刘明. 原位合成 Ti₅Si₃ 基复合材料及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
- LIU M. Synthesis and properties of Ti₅Si₃ matrix in-situ composites[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012(in Chinese).
- [17] 李龙, 曾燮榕, 李贺军, 等. 炭/炭复合材料用 SiC-Glass 涂层的高温氧化机理[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(5): 113-118.
- LI L, ZENG X R, LI H J, et al. Oxidation mechanism of SiC-glass coating for protecting carbon/carbon composites from oxidation at high temperatures[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2007, 24(5): 113-118 (in Chinese).
- [18] 杨鑫, 邹艳红, 黄启忠, 等. Mo₅Si₃-MoSi₂/SiC 复合涂层的高温抗氧化行为分析[J]. *复合材料学报*, 2009, 26(4): 119-125.
- YANG X, ZOU Y H, HUANG Q Z, et al. Analysis on the oxidation behavior of Mo₅Si₃-MoSi₂/SiC multi-coating at high temperature[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 26(4): 119-125 (in Chinese).
- [19] LIU X B, MENG X J, LIU H Q, et al. Development and characterization of laser clad high temperature self-lubricating wear resistant composite coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials and Design*, 2014, 55: 404-409.
- [20] 杨闯, 彭晓东. Ti6Al4V 钛合金真空热氧化组织与性能[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(9): 173-176.
- YANG C, PENG X D. Microstructure and property of vacuum thermal oxidation layer of Ti6Al4V titanium alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2013, 34(9): 173-176 (in Chinese).
- [21] 彭小敏, 夏长清, 王金惠, 等. TC4 钛合金沉积 NiCrAlY 涂层的氧化行为[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(4): 601-607.
- PENG X M, XIA C Q, WANG J H, et al. Oxidation behavior of TC4 titanium alloy with NiCrAlY coating[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(4): 601-607 (in Chinese).
- [22] 席俊杰, 李会芳, 吴中. MoSi₂ 涂层高温抗氧化性能研究进展[J]. 热加工工艺, 2013, 42(16): 10-13.
- XI J J, LI H F, WU Z. Research progress on high temperature oxidation resistant properties of MoSi₂ coating[J]. *Hot Working Technology*, 2013, 42(16): 10-13 (in Chinese).
- [23] 郭铁明, 马勤, 季根顺, 等. ZrO₂/MoSi₂ 复合电热材料的高温氧化行为[J]. *有色金属*, 2008, 60(4): 44-47.
- GUO T M, MA Q, JI G S, et al. High temperature oxidation behavior of ZrO₂/MoSi₂ electrical-heating composites[J]. *Nonferrous Metals*, 2008, 60(4): 44-47 (in Chinese).
- [24] 谢红波, 刘贵仲, 郭景杰. Mn、V、Mo、Ti、Zr 元素对 Al-FeCrCoCu-X 高熵合金组织与高温氧化性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 103-110.
- XIE H B, LIU G Z, GUO J J. Effects of Mn, V, Mo, Ti, Zr elements on microstructure and high temperature oxidation performance of AlFeCrCoCu-X high-entropy alloys[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2015, 25(1): 103-110 (in Chinese).