

## 激光铝热还原法制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$ 基复合涂层

张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 范氏红娥

(昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 利用 Al 和  $\text{TiO}_2$  之间的放热化学反应, 采用激光原位合成技术在 TC4 钛合金基体材料表面制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  金属间化合物基复合涂层。对比分析了激光功率、激光束扫描速度和光斑尺寸变化对激光能量密度变化量的影响程度, 借助 X 射线衍射仪(XRD)、光学显微镜(OM)、能谱仪(EDS)和显微硬度计分别考察了激光束扫描速度对复合涂层表面宏观形貌、截面显微组织结构和显微硬度的影响。结果显示, 扫描速度的变化对激光能量密度变化量的影响程度最大, 光斑尺寸次之, 激光功率的变化影响最弱。随着激光束扫描速度的增大, 复合涂层表面渐趋粗糙, “鱼鳞纹” 形状特征趋于明显, 复合涂层与基材结合区厚度减小。激光原位复合涂层主要由  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  增强相与  $\alpha\text{-Ti}$  和  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  基体相组成。随着激光束扫描速度增大, 复合涂层内  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  部分转变为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相有由枝晶状向纤维状转变的趋势; 复合涂层截面显微硬度自基体至涂层表面过度平缓, 且涂层区显微硬度分布均匀, 明显高于基材平均显微硬度。

**关 键 词:** 激光熔覆; 原位合成; 铝热还原;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  基复合涂层; TC4 钛合金

中图分类号: TB333

文献标识码: A

## Microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$ Composite Coatings Prepared by Laser Aluminum Thermal Reduction Processing

ZHANG Xiao-Wei, LIU Hong-Xi, JIANG Ye-Hua, PHAM THI Hong-Nga

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** With composite powders of Al and  $\text{TiO}_2$  systems as reactants,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforced Ti-Al matrix intermetallic composite coatings were prepared on the TC4 alloy substrate by laser *in-situ* synthesis processing. The effects of laser power, laser scanning speed and laser spot size on laser energy density were analyzed, respectively. The macroscopic morphology, cross-section microstructure, and micro-hardness of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  composite coatings were characterized by optical microscope (OM), X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectroscopy (EDS) and micro-hardness tester. The results show that scanning speed has the greatest impact on laser energy density firstly, then the laser spot size, and then the weakest is laser power. With the scanning speed increases,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  composite coatings surface become rougher, “fish-scale shape” morphology are more obvious, and the thickness of bonding-zone decreases. The reinforced phase of composite coating is composed of  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  and  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , while the matrix phase is composed of  $\alpha\text{-Ti}$  and  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ . And with the increase of laser scanning speed,  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  changes into  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  partially. The morphology of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  reinforcement tends to change from dendrite shape to fiber. The micro-hardness of samples has a smooth transition tendency from the substrate to the coating surface. The micro-hardness distribution of coating cross section is uniform, and the average micro-hardness is significantly higher than that of the substrate.

**Key words:** laser cladding; *in-situ* synthesis; aluminothermic reduction;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  composite coating; TC4 alloy

收稿日期: 2012-12-03; 收到修改稿日期: 2013-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(51261013); 昆明理工大学分析测试基金(2010025, 2011008)

National Natural Science Foundation of China(51261013); Analysis and Testing Foundation of KMUST(2010025, 2011008)

作者简介: 张晓伟(1984-), 男, 博士研究生. E-mail: zhwx72@163.com

通讯作者: 蒋业华, 教授. E-mail: jiangyehua@kmust.edu.cn

TC4 钛合金(Ti6Al4V)作为国内外使用最广泛的钛合金,具有高比强、高耐蚀等优良性能,但其存在表面硬度低和磨损性能差等缺点,尤其是其高温摩擦磨损性能较差难以满足实际需要<sup>[1-2]</sup>,从而限制了作为摩擦运动副部件的应用。为了弥补 TC4 钛合金上述性能缺陷,采用离子注入、气相沉积、微弧氧化和激光束<sup>[3-5]</sup>等表面改性技术在该合金表面制备具有优异抗磨损等性能的薄膜或涂层成为有效方法。

基于快速凝固特征的激光原位合成方法,具有离子注入和气相沉积等表面改性方法所不具备的突出优点,例如,可方便地向激光熔池中加入所需的合金和化合物(或单质)粉末,从而获得化学组成、组织结构及性能完全不同于基体材料的复合涂层。它不仅能对板材表面进行改性,还可实现复杂形状工件表面的涂层制备,在材料表面改性 with 优质涂层制备等方面具有显著的技术优势<sup>[6-9]</sup>。

从钛合金表面激光原位合成复合涂层材料体系的选择来看,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有熔点高(2037~2056 °C)、硬度大(显微硬度约 21 GPa)、化学稳定性好,无毒无害、成本低廉等特点<sup>[10-12]</sup>,可以成为钛合金表面复合材料涂层的理想增强相。另外,激光原位合成复合材料涂层基体相的选择还应遵循热膨胀系数、熔点等热物性参数与 TC4 钛合金基体相匹配的原则<sup>[13]</sup>。从这个意义上讲,TiAl 金属间化合物在满足上述要求的同时,还具有良好的高温抗氧化性能,这使其成为钛合金表面激光原位合成复合涂层的有效基体相。艾桃桃等<sup>[14-15]</sup>采用热压技术制备了自生 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强的 TiAl 基复合材料;Xiang 等<sup>[16]</sup>也采用热压法制备了 Cr 掺杂的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiAl 基复合材料。从目前国内外研究现状来看,采用激光表面改性技术制备该体系涂层材料的研究鲜有报道。

本工作利用 Al 和 TiO<sub>2</sub> 之间的放热化学反应<sup>[17-18]</sup>,采用激光原位合成技术在 TC4 钛合金表面制备出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti-Al 基复合涂层,重点分析了 Al 和 TiO<sub>2</sub> 在特定成分比下,所制备复合涂层表面宏观形貌特征和涂层物相组成与结构随激光束扫描速度的变化规律,探讨了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti-Al 基复合涂层激光铝热还原法制备的微观机理。旨在为改善 TC4 钛合金表面高温摩擦磨损性能提供有益途径。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备及涂层合成

实验用基体材料为 TC4 钛合金,其主要合金元素成分(质量分数,wt%)为: Al 6.02, V 4.0, Fe 0.30, C0.08。试样尺寸 80 mm×40 mm×5 mm。激光铝热还原法制备复合涂层前,试样表面经 400#金相砂纸

机械磨光,先用丙酮擦洗,然后在无水乙醇中超声波清洗 5 min,以去除试样表面残存的氧化物和油污等杂质。试样预置层粉末材料为 Al 粉(纯度 99.5%,粒度 75 μm)和 TiO<sub>2</sub> 粉(纯度 99.99 %, 粒度 5 μm)。鉴于 Al 和 TiO<sub>2</sub> 在一定条件下可发生以下反应<sup>[19-21]</sup>:



涂层成分设计按 Al:TiO<sub>2</sub> 摩尔比 7:3( $n=1, m=3$ )进行配比,以期得到以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为增强相,γ-TiAl 金属间化合物为基体相的功能复合涂层。

激光铝热还原过程在流量为 16 L/h 的 Ar 气保护下进行。由于 Al 粉和 TiO<sub>2</sub> 粉物理性能存在差异,采用现有单路送粉器难以保证送粉的稳定性和均匀性,因此,采用感量为 0.1 mg 的电子天平按上述比例称量好粉末,机械混合均匀后在真空干燥箱中干燥 48 h,然后将混合粉末与粘接剂按一定比例预置在 TC4 钛合金基材表面,宽度约 6.0 mm,厚度约 0.9 mm。

选择 Al 粉末和 TiO<sub>2</sub> 粉末作为预置粉末层材料的另一重要原因是,二者发生铝热反应所生成的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化物陶瓷和 TiAl 金属间化合物的热膨胀系数均与 TC4 钛合金基体材料的热膨胀系数相差较小, $\alpha(\text{Al}_2\text{O}_3)=8.00\times 10^{-6}/\text{K}$ , $\alpha(\text{TiAl})\approx 8.00\times 10^{-6}/\text{K}$ , $\alpha(\text{Ti})=8.20\times 10^{-6}/\text{K}$ <sup>[22-23]</sup>。

激光铝热还原法制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ti-Al 基功能复合涂层在 GS-TFL-6000 型 6 kW 横流多模 CO<sub>2</sub> 激光器及其配套设备上进行。通过焦距为 300 mm 的铜抛物面反射聚焦镜对激光束聚焦,焦点位于被处理工件上方 50 mm 处,激光光束作用平面为近似圆形光斑,尺寸约 5 mm,采用单道扫描模式。选用相同激光功率和不同扫描速度三种工艺参数对预置层试样进行复合涂层的合成。具体制备参数及对应试样编号如表 1 所示。

### 1.2 涂层性能表征

采用线切割方法自表面涂层沿垂直于激光扫描方向切取,加工成金相试样。使用 V(HF): V(HNO<sub>3</sub>): V(H<sub>2</sub>O)=2:1:12 的混合溶液对金相试样截面腐蚀 15 s 后显微组织观察。将涂层表面经 800 #金相水砂纸轻微打磨后,用丙酮和无水乙醇反复清洗数次,

表 1 激光原位合成复合涂层工艺参数  
Table 1 Detail experimental parameters in laser in-situ synthesis processing

Sample	$P/\text{kW}$	$V_s/(\text{mm}\cdot\text{s}^{-1})$	$P_w/(\times 10^4, \text{W}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_s/(\times 10^2, \text{J}\cdot\text{mm}^{-2})$
T1	3.7	5.83	1.88	1.269
T2	3.7	6.67	1.88	1.109
T3	3.7	7.50	1.88	0.987

Note:  $P$ -laser power,  $V_s$ -scanning speed,  $P_w$ -laser power density,  $E_s$ -laser energy density

用于 XRD 物相分析。

采用 XL30 ESEM-TMP 型扫描电子显微镜及其所附 phoenix+OIM 一体化能谱仪研究熔覆层截面的组织形态和元素组成。通过 D/Max 2200 型 X 射线衍射仪分析复合涂层试样的物相组成。Cu 的单一  $K_\alpha$  波长为 0.154056 nm, 管压 40 kV, 管流 30 mA, 采用连续扫描模式, 衍射角范围  $20^\circ \sim 90^\circ$ 。利用 HVS-1000Z 数显显微硬度计测量试样截面的显微硬度分布, 载荷 4.9 N, 加载持续时间 15 s, 自结合面分别向涂层表面和基材方向每隔 100  $\mu\text{m}$  测其显微硬度, 同一水平线选三点测试, 取其平均值。

## 2 结果与分析

激光铝热还原法制备的复合涂层表面宏观形貌与激光能量密度密切相关, 而激光功率、扫描速度和光斑尺寸, 又决定了激光能量密度的大小, 式(2)给出了激光能量密度的表达式<sup>[24]</sup>, 即

$$E_s = k \frac{P}{D v_s} \quad (k \text{ 取 } 1.27) \quad (2)$$

式中,  $E_s$  为激光能量密度( $\text{J}/\text{mm}^2$ );  $P$  为激光功率(W);  $D$  为光斑尺寸(mm);  $v_s$  为激光束扫描速度( $\text{mm}/\text{s}$ )。可以看出, 激光功率的增大与扫描速度和光斑尺寸的减小均会导致激光能量密度增大。为了考察激光功率、扫描速度和光斑尺寸等激光工艺参数的变化量对激光能量密度变化量的影响程度, 对式(2)进行全微分, 即

$$\text{d}E_s = k \frac{P}{D v_s} \left( \frac{\text{d}P}{P} - \frac{\text{d}D}{D} - \frac{\text{d}v_s}{v_s} \right) \quad (3)$$

由于  $P$ 、 $D$  和  $v_s$  的取值大小关系为  $P > D > v_s$ , 故当  $D$ 、 $P$  和  $v_s$  取值有微小变化时, 在这三个工艺参数中,  $v_s$  的变化对  $E_s$  变化的值影响程度最大,  $D$  的变化对  $E_s$  的值影响程度次之, 而  $P$  的变化对  $E_s$  的值影响程度最小。也就是说, 扫描速度的变化对激光能量密度变化量的影响最为强烈, 光斑尺寸的变化对激光能量密度变化量的影响程度次之, 而激光功率的变化对激光能量密度变化量的影响程度最弱。因此, 本实验在激光功率和光斑尺寸均保持不变的条件下, 重点考察激光束扫描速度变化对复合涂层宏观形貌的影响规律。

### 2.1 涂层表面宏观形貌分析

图 1 为激光功率为 3.7 kW 时, 预置层经不同扫描速度的激光束辐照后所制备复合涂层的表面宏观形貌。从图 1 可以看出, 当激光束扫描速度为 5.83 mm/s 时, 复合涂层表面相对比较光滑; 激光束扫描速度为 6.67 mm/s 时, 复合涂层表面已开始呈现规则的波纹起伏“鱼鳞纹”状形貌; 当扫描速度



图 1 激光束不同扫描速度下复合涂层的表面宏观形貌  
Fig. 1 Macromorphologies of composite coatings under different scanning speed conditions  
(a) 5.83 mm/s (T1); (b) 6.67 mm/s (T2); (c) 7.50 mm/s (T3)

增大到 7.50 mm/s 时, 复合涂层表面变得十分粗糙, 且熔合表面已凹凸不平。也就是说, 随着激光束扫描速度的增大, 复合涂层表面趋于粗糙。另外, 当扫描速度小于 5.83 mm/s 时, 基材已发生明显变形, 这也是本实验(表 1)采用这三个扫描速度的原因。

理论及实验表明, 复合涂层表面平整度在很大程度上取决于熔池内熔体的运动状态, 而熔池熔体的运动状态又与材料表面张力  $\gamma$  随温度的变化率密切相关<sup>[21]</sup>, 表示为  $\gamma = \partial \sigma / \partial T$ 。当  $\gamma < 0$  时, 激光熔池内熔体从熔池中心沿径向呈辐射状流动; 当  $\gamma > 0$  时, 熔池内熔体流动方向正好相反, 即熔体从熔池边缘向中心流动。为定性分析激光熔池熔体的运动状态, 表 2 给出了 Al 和  $\text{TiO}_2$  的相关物性参数。从表 2 数据可看出, 虽然 Al 对波长为 10.6  $\mu\text{m}$  的  $\text{CO}_2$  激光吸收系数小于  $\text{TiO}_2$ , 但其熔点仅为  $\text{TiO}_2$  熔点的 1/3, 而热导率又远高于  $\text{TiO}_2$ 。因此, 当预置层粉末与高能激光束作用时, 粒径较小的  $\text{TiO}_2$  颗粒吸收激光能量后, 在分解为活性[Ti]和活性[O]的同时, 将部分热量传递给 Al, 使其熔化从而形成激光熔池。由于熔池内液相 Al 的表面张力小于固相 Al 的表面张力, 则熔池内熔体的表面张力随温度的变化率  $\gamma = \partial \sigma / \partial T < 0$ 。由上述分析可知, 熔体的运动状态理应是熔池中心沿径向呈辐射状流动。另外, 在本实验中, 随着扫描速度的不断增加, 激光束光斑与预置层材料相互作用的时间逐渐变短, 激光能量密度逐渐减小, 导致熔池具有更高的冷却速率, 熔池内熔体流动趋势随之变弱, 使得原位合成的复合涂层表面熔合质量开始变差。上述激光束作用下

表 2 Al 和  $\text{TiO}_2$  相关物性参数<sup>[22, 25-26]</sup>  
Table 2 Physical parameters of Al and  $\text{TiO}_2$ <sup>[22, 25-26]</sup>

Materials	$\rho$	$k/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\sigma_l/(\text{MN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\sigma_s/(\text{MN} \cdot \text{m}^{-1})$
Al	0.019	217.7	660	914	1040
$\text{TiO}_2$	0.890	6.69	1850	/	/

Where:  $\rho$ -absorption coefficient ( $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ ),  $k$ -thermal conductivity,  $T_m$ -melting point,  $\sigma_l$ -surface tension of liquid,  $\sigma_s$ -surface tension of solid

的熔池化学反应过程也势必会受较大影响,具体将在涂层 XRD 物相分析一节中说明。

## 2.2 涂层与基材结合区特征

为了考察扫描速度对激光铝热还原反应所制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  基复合涂层与 TC4 钛合金基体材料结合区特征的影响,图 2 给出了不同激光扫描速度下复合涂层与基体材料结合区的显微组织形貌,从图中可以看出,复合涂层试样截面主要由涂层(Coating Zone, CZ)、结合区(Bonding Zone, BZ)和基材(Substrate)三部分组成。复合涂层与基体材料之间均出现一不同厚度的过渡区,这说明本实验铝热还原反应所制备的复合涂层与基体材料之间形成了冶金结合。从图 2 还可看出,涂层与基体材料结合区的厚度随着激光束扫描速度的增大而减小。除此之

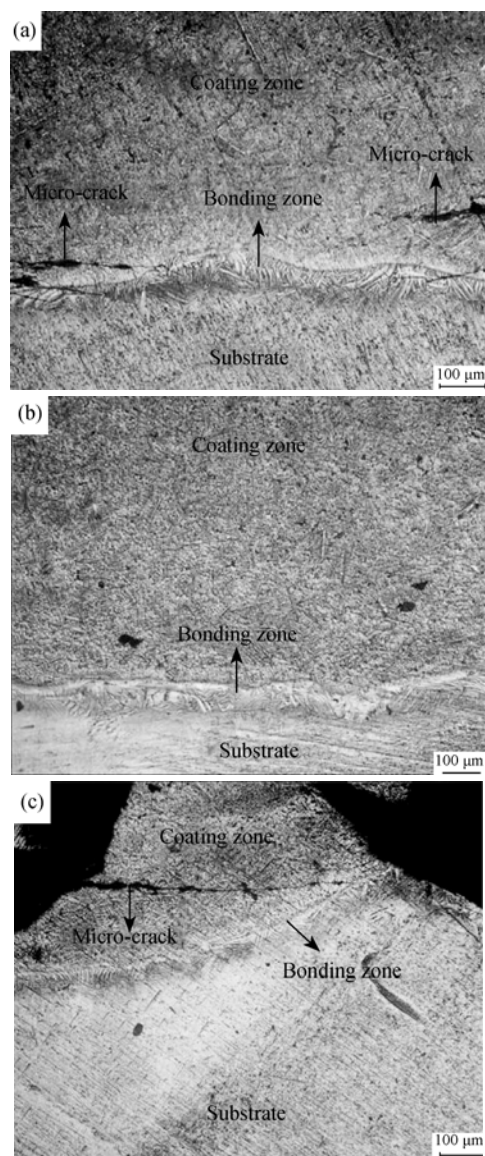


图 2 复合涂层与基材结合界面的显微组织

Fig. 2 Microstructures of bonding zone of the composite coating at different laser scanning speeds

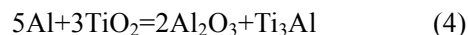
(a) 5.83 mm/s (T1); (b) 6.67 mm/s (T2); (c) 7.50 mm/s (T3)

外,当扫描速度为 5.83 mm/s 时(图 2(a)),涂层与基体材料的结合区附近出现少量微裂纹;扫描速度为 7.50 mm/s 时(图 2(c)),涂层局部也出现微裂纹;而当扫描速度为 6.67 mm/s 时(图 2(b)),涂层组织均匀且致密,无明显缺陷。由此可见,在一定的激光功率条件下,合适的扫描速度有利于制备高质量复合涂层,也就是说,激光束与预置层相互作用时间长短在很大程度上影响着涂层与基体材料的结合状态。扫描速度过小或过大均不利于激光铝热还原法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  基功能复合涂层。当扫描速度过小时,预置层接收到较多激光能量后,将更多基体材料稀释后参与熔池化学反应,甚或使基材变形,损害基材固有力学性能;当扫描速度过大时,预置层接收的激光能量较少,难以完全熔化发生反应,从而可能导致涂层出现熔合缺陷。

从以上分析可以看出,对于确定的预置粉末材料,为得到组织均匀致密且与基材结合状态良好的复合涂层,选择合适的激光扫描速度非常重要。

## 2.3 涂层 XRD 物相分析

图 3 给出了扫描速度分别为 5.83、6.67 和 7.50 mm/s 时复合涂层表面的 XRD 图谱。可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  相均是三者中的主晶相,未见 Al 和  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,说明预置层中 Al 和  $\text{TiO}_2$  之间的铝热反应得以充分发生。再者,不同扫描速度下铝热还原法制备的复合涂层中都含有一定量的  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  和  $\alpha\text{-Ti}$  相,而未出现预期  $\gamma\text{-TiAl}$  相,这可能是由于高能密度激光束作用下的高温激光熔池使低沸点的 Al 部分烧损,从而发生反应:



由于  $\alpha\text{-Ti}$  和  $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$  两基体相的衍射峰位较为接近,为了准确鉴定复合涂层中的这两种物相,图 4 给出了复合涂层表面在较小衍射角度处的 XRD 图谱。为了确保分析结果的准确性,在利用 XRD 物相

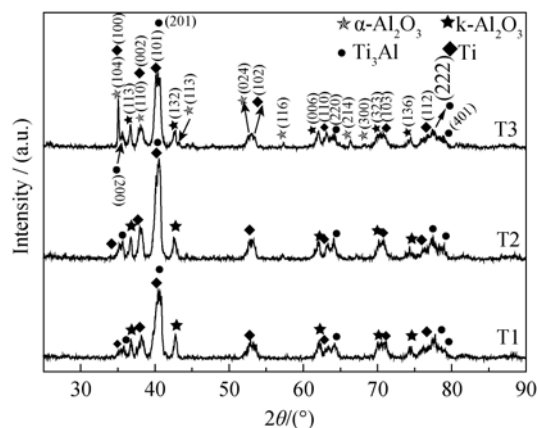


图 3 复合涂层表面的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the composite coatings at different laser scanning speeds

(T1) 5.83 mm/s; (T2) 6.67 mm/s; (T3) 7.50 mm/s

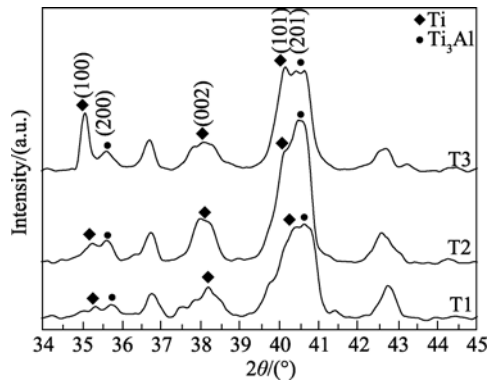


图 4 复合涂层表面的 XRD 图谱  
Fig. 4 XRD patterns of the composite coatings  
(T1) 5.83 mm/s; (T2) 6.67 mm/s; (T3) 7.50 mm/s

分析软件 Jade5 查找相应物相的 PDF 卡片索引时,使物相晶面间距  $d$  值的误差范围保持在 $\pm 0.002\text{ nm}$ 。从图 4 可以看出,随着激光束扫描速度的增大,涂层中 Ti 的(101)和(100)衍射峰逐渐趋于明显, T1 试样 Ti 的(101)和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的(201)衍射峰无明显分离,且 Ti(100)的衍射峰微弱;而 T3 涂层试样 Ti 的(101)和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  的(201)衍射峰已发生明显分离, Ti 的(100)衍射峰强度也足够高。这说明激光束扫描速度的增大有利于涂层中 Ti 相的形成。

从图 3 中还可看出, T1、T2 和 T3 试样均含有亚稳定的  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  相,而 T3 试样除含有亚稳定的  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  相外,还出现一定量稳定的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相。这说明激光束扫描速度的增大有使  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  相向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相转变的趋势。查阅 Jade5 相关数据图表可知,在涂层中的  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  相向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  转变过程中将发生约 6.9% 的体积收缩,这足以引起裂纹或变形(图 2(c)),以至于涂层与基材的粘附性变差。这表明合适的激光工艺参数有利于优质复合涂层的制备。

综上所述,一方面,采用激光铝热还原法制备  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  基复合涂层的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型主要为  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$ ,而非稳定的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。这说明采用本实验制备增强相为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的钛基复合涂层要比制备增强相为  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  的钛基复合涂层困难。另一方面,激光束扫描速度的增大,直接导致复合涂层中  $\alpha\text{-Ti}$  相含量增多,并使  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  相向  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  相转变。

2.4 涂层截面显微组织

激光铝热还原法制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  复合涂层截面中部显微组织如图 5 所示。结合 XRD(图 3)和 EDS 分析结果(表 3)可以看出,复合涂层内  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相表现为枝晶状、颗粒状和纤维状三种不同形态,均匀分布在  $\alpha\text{-Ti}$  和  $\text{Ti}_3\text{Al}$  基体中。从图 5 还可以看出,随着激光束扫描速度的增大,复合涂层内  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相的形貌逐渐由枝晶状向纤维状转变。尤为重

要的是,当激光束扫描速度增大到  $7.50\text{ mm/s}$  时,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  已完全转变为纤维状形貌,这些纤维状组织生长较为发达,长度分布在几十微米到上百微米之间,且存在不同方向纤维相互交叉连接的现象,其最大长径比可达  $10^2$  数量级。

2.5 复合涂层截面显微硬度

图 6 为复合涂层试样的截面显微硬度分布曲

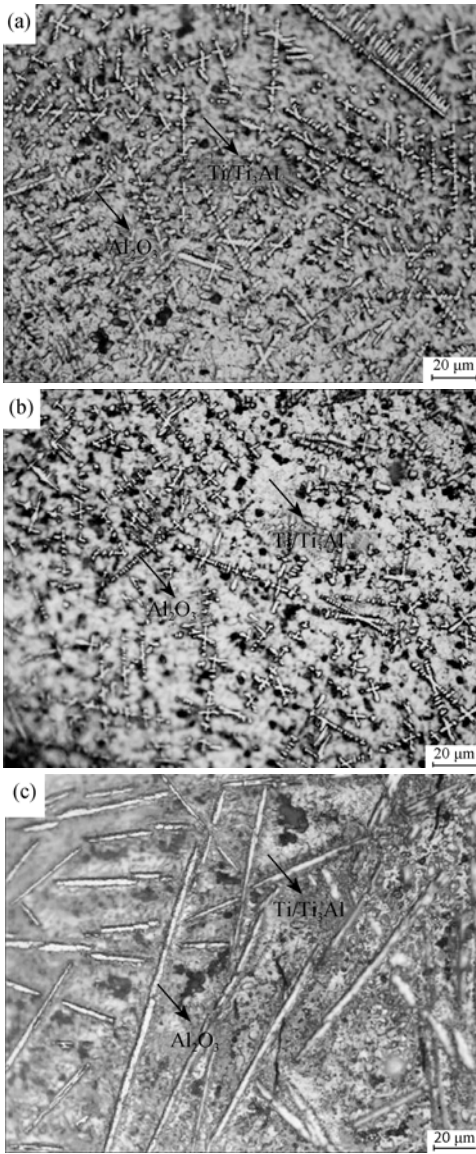


图 5 激光束不同扫描速度下涂层截面中部的显微组织  
Fig. 5 Cross-section microstructures of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  composite coating at different laser scanning speeds  
(a)  $5.83\text{ mm/s}$  (T1); (b)  $6.67\text{ mm/s}$  (T2); (c)  $7.50\text{ mm/s}$  (T3)

表 3 复合涂层 EDS 结果(at%) Table 3 EDS result of composite coating (at% )		
Sample	Reinforced phase(Al:O:Ti)	Matrix phase(Al:Ti)
T1	16.09:19.96:63.94	25.06:74.94
T2	20.02:31.25:48.73	27.19:72.81
T3	30.53:46.93:22.54	24.88:75.12



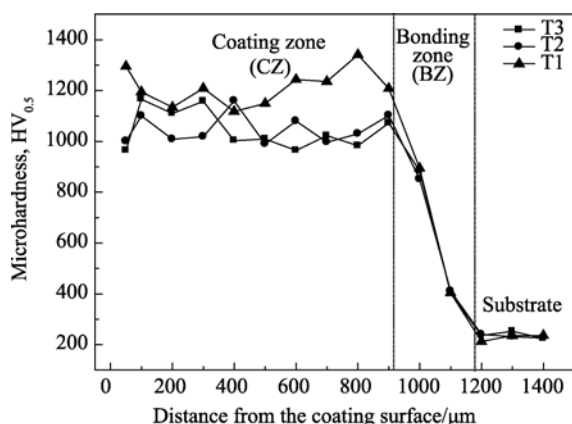


图6 不同扫描速度下试样沿层深的显微硬度分布

Fig. 6 Microhardness distributions of the composite coatings T1, T2 and T3 samples

(T1) 5.83 mm/s; (T2) 6.67 mm/s; (T3) 7.50 mm/s

线。可以看出,不同扫描速度下的涂层试样,其截面显微硬度自基体至涂层表面过度平缓,且涂层区显微硬度分布均匀,这与激光原位合成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  基复合涂层截面显微组织均匀之现象相一致(图5)。另外,随着扫描速度的增大,复合涂层试样截面平均显微硬度值分别为 1035.1  $\text{HV}_{0.5}$ 、1063.5  $\text{HV}_{0.5}$  和 1212.9  $\text{HV}_{0.5}$ ,呈逐渐升高趋势,且明显高于基材平均显微硬度(225  $\text{HV}_{0.5}$ );当扫描速度为 5.83 mm/s 和 6.67 mm/s 时,复合涂层截面平均显微硬度值变化不大,而当扫描速度增至 7.50 mm/s 时,复合涂层出现了高长径比、高硬度的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纤维,导致涂层存在较大熔合缺陷(图2(c)),这也说明,采用本实验方案原位合成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  基复合涂层时,激光扫描速度不能过大。

## 2.6 复合涂层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 增强体形成机理

因复合涂层选用 Al 粉和  $\text{TiO}_2$  粉在惰性气体保护作用下进行,因此,该复合材料涂层制备时的反应体系实际上是 Ti-Al-O 三元体系,理应包含一系列金属间化合物( $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}$  和  $\text{TiAl}_3$ )和多种氧化物( $\text{Ti}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  等)生成的复杂反应过程。为此,图7给出了 Ti-Al-O 三元体系在 1173 K 下的平衡相图<sup>[27]</sup>,从该相图中可以明显看出,与其它结构的 Ti 相和 Ti-Al 相相比,O 在具有密排六方结构的  $\alpha$ -Ti 和有序密排六方结构的  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  中具有较宽的成分范围,而在  $\gamma$ -TiAl 中的溶解度很小,除此之外,此温度下  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与其它相均可平衡存在。这与 XRD 物相分析基体相为  $\alpha$ -Ti 和  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  之结果一致。

键价理论可以深入理解化合物的结构和性质。利用原子共价半径,计算得出 O-Al 键和 O-Ti 键的共价键键长分别为 173.00 和 188.03 pm<sup>[28]</sup>,这说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的稳定性高于  $\text{TiO}_2$ 。另外,从热力学角度上讲,

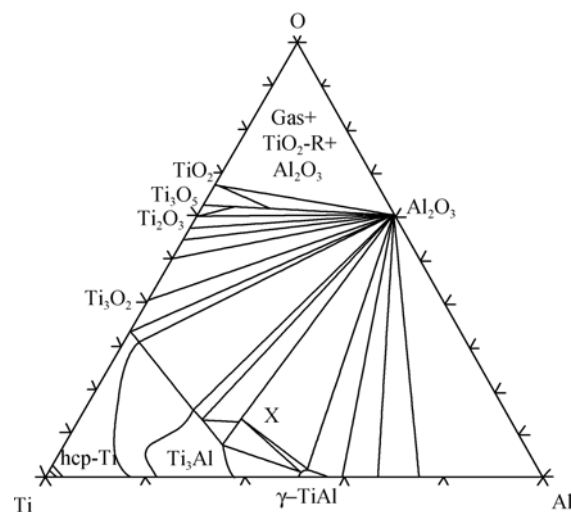


图7 Ti-Al-O 体系三元相图

Fig. 7 Ternary phase diagram of Ti-Al-O at 1173 K

化合物的标准摩尔生成焓在一定程度上也可以反映出该物质的稳定性,根据热力学相关数据可知, $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  的标准摩尔生成焓<sup>[22]</sup>分别为  $\Delta H(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1676.18 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta H(\text{TiO}_2 \text{ 金红石}) = -915.6 \text{ kJ/mol}$ ,显然,  $\text{TiO}_2$  的标准摩尔生成焓小于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的标准摩尔生成焓,这也说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的稳定性要高于  $\text{TiO}_2$ 。因此,在高能激光束作用下,初始反应物中的  $\text{TiO}_2$  有可能分解出 O 后与 Al 结合生成  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。这也充分验证了本实验方案原位合成  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  复合涂层的可行性和结果的必然性。

## 3 结论

1) 利用 Al 与  $\text{TiO}_2$  之间的放热化学反应,采用基于快速凝固激光熔覆技术的激光铝热还原法在 TC4 钛合金基体材料表面原位合成了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti-Al}$  基金属间化合物复合涂层。涂层主要由  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  和  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相与  $\alpha$ -Ti 和  $\alpha_2$ - $\text{Ti}_3\text{Al}$  基体相组成。随着激光束扫描速度的增大,复合涂层内  $\text{k-Al}_2\text{O}_3$  部分转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

2) 对比分析了激光功率、激光束扫描速度和光斑尺寸的变化对激光能量密度变化量的影响程度,结果显示,激光束扫描速度变化对激光能量密度变化量大小的影响程度最为强烈,光斑尺寸次之,激光功率的变化影响最弱。

3) 激光束扫描速度对复合涂层表面宏观形貌和涂层与基体材料结合区特征的影响明显。随着激光束扫描速度的增大,复合涂层表面粗糙度逐渐增大,“鱼鳞纹”状形貌特征趋于明显,复合涂层与基体材料结合区厚度减小。

4)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相形貌与激光束扫描速度的大小密切相关,随着扫描速度的增大,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  增强相形貌有由枝晶状向纤维状转变的趋势。

## 参考文献:

- [1] WANG H M, CAO F, CAI L X, *et al.* Microstructure and tribological properties of laser clad  $\text{Ti}_2\text{Ni}_3\text{Si}/\text{NiTi}$  intermetallic coatings. *Acta Mater.*, 2003, **51(20)**: 6319–6327.
- [2] ZHANG X W, LIU H X, Wang C Q, *et al.* Microstructure and high temperature oxidation resistance of  $\text{TiN}/\text{Ti}_3\text{Al}$  intermetallic composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding. *Proc. SPIE*, 2010, **7843**: 21.
- [3] ALLEN C, BLOYCET A, BELL T. Sliding wear behaviour of ion implanted ultra high molecular weight polyethylene against a surface modified titanium alloy Ti-6Al-4V. *Tribol. Int.*, 1996, **29(6)**: 527–534.
- [4] LENG C Y, ZHOU R, ZHANG X, *et al.* Wear performance of Ti6Al4V alloy modified by Ag+Ta dual-ion implantation. *Acta Metall. Sin.*, 2009, **45(6)**: 764–768.
- [5] YUE L Y, WANG Z B, LI L. Material morphological characteristics in laser ablation of alpha case from titanium alloy. *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **258(20)**: 8065–8071.
- [6] WU C F, MA M X, LIU W J, *et al.* Study on wear resistance of laser cladding Fe-based composite coatings reinforced by *in-situ* multiple carbide particles. *Acta Metall. Sin.*, 2009, **45(8)**: 1013–1018.
- [7] GUO B G, ZHOU J S, ZHANG S T, *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. *Mat. Sci. Eng. A*, 2008, **480(1/2)**: 404–410.
- [8] LIANG J, GAO M Y, LIU C S, *et al.* Laser induced *in-situ* formation of titanium composite coatings. *Chinese Journal of Laser*, 2009, **36(12)**: 3272–3276.
- [9] MAN H C, ZHANG S, CHENG F T, *et al.* *In situ* synthesis of TiC reinforced surface MMC on Al6061 by laser surface alloying. *Scripta Mater.*, 2002, **46(3)**: 229–234.
- [10] 江东亮, 李龙土, 欧阳世翥, 等. 中国材料工程大典: 无机非金属材料工程(上), 第8卷. 北京: 化学工业出版社, 2005: 35.
- [11] RUPPI S, LARSSON A. Chemical vapour deposition of  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Thin Solid Films*, 2001, **388(1/2)**: 50–61.
- [12] BARBATTI C, GARCIA J, PITONAK R, *et al.* Influence of micro-blasting on the microstructure and residual stresses of CVD  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2009, **203(24)**: 3708–3717.
- [13] ZHANG X W, LIU H X, JIANG Y H, *et al.* Research progress of functional composite coatings on Ti6Al4V alloy surface prepared by laser cladding technique. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2012, **41(1)**: 178–183.
- [14] AI T T, WANG F, FENG X M, *et al.* Microstructure and mechanical properties of *in situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles reinforced two-phase TiAl-based composites. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, **17(11)**: 1849–1854.
- [15] AI T T. Microstructures and mechanical properties of *in-situ*  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  composites by exothermic dispersion method. *Acta Metall. Sin.*, 2008, **21(6)**: 437–443.
- [16] XIANG L Y, WANG F, ZHU J F, *et al.* Mechanical properties and microstructure of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  *in situ* composites doped with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Mat. Sci. Eng. A*, 2000, **528(9)**: 3337–3341.
- [17] LI Z Q, QU W, HAN J C, *et al.* Investigation on combustion synthesis and reaction process of Al-Ti- $\text{TiO}_2$  system. *Journal of Inorganic Materials*, 2002, **17(2)**: 293–298.
- [18] FENG C F, FROYEN L. Formation of  $\text{Al}_3\text{Ti}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from an Al-Ti- $\text{TiO}_2$  system for preparing *in-situ* aluminium matrix composites. *Compos. Part A-Appl. S.*, 2000, **31(4)**: 385–390.
- [19] TJONG S C, MA Z Y. Microstructural and mechanical characteristics of *in situ* metal matrix composites. *Mat. Sci. Eng. R*, 2000, **29(3/4)**: 49–113.
- [20] LIANG S Q, ZHENG Z Q. The microstructure analyses of the combustion wave in Al-Ti- $\text{TiO}_2$  system by self-propagation high temperature synthesis (SHS). *Rare Metal Materials and Engineering*, 1993, **22(4)**: 42–45.
- [21] AI T T. Microstructure and mechanical properties of *in-situ* synthesized  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  composites. *Chinese. J. Aeronaut.*, 2008, **21(6)**: 559–564.
- [22] 李荣久. 陶瓷-金属复合材料, 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 12, 21, 24.
- [23] WANG F, XU H Y, ZHU J F, *et al.* Ho-doped  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiAl}$  composites fabricated by *in-situ* reaction synthesis. *Powder Metallurgy Technology*, 2010, **28(1)**: 34–38.
- [24] ZHANG X W, LIU H X, JIANG Y H, *et al.* Laser *in situ* synthesized  $\text{TiN}/\text{Ti}_3\text{Al}$  composite coatings. *Acta Metall. Sin.*, 2011, **47(8)**: 1086–1093.
- [25] 李俊昌. 激光的衍射及热作用计算(修订版). 北京: 科学出版社, 2008: 394.
- [26] 师昌绪, 李恒德, 周 廉. 材料科学与工程手册. 北京: 化学工业出版社, 2004: 284.
- [27] SEIFERT H J, KUSSMAUL A, ALDINGER F. Phase equilibria and diffusion paths in the Ti-Al-O-N system. *J. Alloys Compd.*, 2001, **317-318**: 19–25.
- [28] 周公度, 段连运. 结构化学基础, 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 178.