

分类号: TG146.2

密 级: 公开

学校代码: 10363

学 号: 2220120104



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目 激光熔覆 TiAl 合金涂层组织及
摩擦磨损性能研究

论 文 作 者 李永昆

指 导 教 师 疏达 教授

学 科 (专 业) 机械工程

研 究 方 向 表面工程

论文提交日期: 2025 年 5 月 20 日

分类号: TG146.2

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220120104

激光熔覆 TiAl 合金涂层组织及摩擦磨损性能研究

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND FRICTION AND WEAR
PROPERTIES OF LASER CLADDING TIAL ALLOY COATING

学生姓名: 李永昆

指导教师: 疏达 教授

专 业: 机械工程

研究方向: 表面工程

论文答辩日期: 2025 年 5 月 9 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李永昆

日期：2023 年 5 月 9 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李永昆

指导教师签名：疏达

日期：2023 年 5 月 9 日

日期：2023 年 5 月 9 日

激光熔覆 TiAl 合金涂层组织及摩擦磨损性能研究

摘要

Ti4822 合金作为 TiAl 系合金的典型代表,以其卓越的机械性能、优异的高温抗氧化性能及突出的耐蚀特性,在航空航天、高温动力装备等关键领域展现出重要应用价值。为突破 TC4 钛合金表面性能瓶颈,本研究采用激光熔覆工艺,在 TC4 基体表面成功制备 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层,旨在通过表面改性技术实现基材硬度强化与摩擦学性能的协同提升。主要研究内容如下:

(1) 采用第一性原理计算了 Ti4822-xCe 合金及其构成的化合物 γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al、TiAl₂、TiAl₃ 的结构稳定性和力学性能。稳定性计算结果表明,所有结构均满足稳定判据,结合能与形成焓随 Ce 含量的增加而降低,其中 γ -TiAl 稳定性最优。弹性性质与硬度计算结果表明,弹性模量(B、G、E)和硬度均呈现先增后减趋势,其中 Ce 含量为 1.0 %时达到最值(9.41 GPa)。合金中化合物计算结果表明 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 为硬质相,且 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 相较于 TiAl₂ 和 TiAl₃ 有较强的韧性,随着 Ce 含量的增加,合金的各向异性呈现出先增大后减小的趋势。

(2) 采用混粉制备的 Ti4822 合金粉末,通过激光熔覆的方法,探索了不同制备工艺对涂层性能的影响。实验结果表明,当激光功率为 1400 W,扫描速度为 5 mm/s,搭接率为 50 %时可获得较好的涂层

表面质量，涂层与基体属于冶金结合，没有裂纹和孔洞，激光功率过大或扫描速度过快均会导致涂层表面存在质量缺陷。

(3) 采用激光熔覆技术制备了 Ti4822-xCeO_2 ($x=0-2.5 \text{ wt.}\%$) 合金涂层，硬度结果表明，不同 CeO_2 含量的 Ti4822 合金各组平均硬度均超过 $550 \text{ HV}_{1.0}$ ，较基材提升约 69%，当 CeO_2 含量为 1.0 % 时硬度最高，为 $727.67 \text{ HV}_{1.0}$ 。XRD 检测结果表明，组织由 $\gamma\text{-TiAl}$ 、 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 以及 CeO_2 五种物相组成，其中合金主要是由 TiAl 和 Ti_3Al 组成， $\alpha\text{-Ti}$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 相含量较少。微观组织结果表明，在无 CeO_2 添加时，晶粒较大且分布不均，当 CeO_2 含量增至 0.5 %~1.0 % 时，晶粒显著细化并趋于等轴化，其中 1.0 % CeO_2 涂层显著改善，晶粒细小均匀且致密性优异，表现出最优组织结构特征。

(4) 摩擦磨损实验表明未添加 CeO_2 粉末时，合金平均摩擦系数为 0.6，磨损量达 3.6 mg；添加 CeO_2 后，摩擦系数显著降低，且磨损量随 CeO_2 含量变化呈先降后升，其中 CeO_2 含量为 1.0 % 时磨损量最低 (1.9 mg)，较未添加时降低 47.2 %。当 CeO_2 含量从 0 % 增加至 2.5 % 时，摩擦系数先减小后增大，当 CeO_2 含量为 1.0 % 时摩擦系数最低，摩擦系数相比不添加 CeO_2 时，减少了 2.18 mg。在 CeO_2 含量较低时，涂层主要表现出磨粒磨损，随着 CeO_2 含量的增加，磨粒磨损伴随着粘着磨损。3D 轮廓实验结果表明 CeO_2 含量为 1.0 % 时，涂层的最大磨痕宽度和深度值最低，分别为 $920 \mu\text{m}$ 、 $27.3467 \mu\text{m}$ 。

关键词：激光熔覆，Ti4822 合金，第一性原理，微观组织，摩擦磨损

STUDY ON MICROSTRUCTURE AND FRICTION AND WEAR PROPERTIES OF LASER CLADDING TiAl ALLOY COATING

ABSTRACT

As a representative TiAl-based alloy, Ti4822 demonstrates significant application value in critical fields such as aerospace and high-temperature power equipment due to its exceptional mechanical properties, superior high-temperature oxidation resistance, and outstanding corrosion characteristics. To overcome the surface performance limitations of TC4 titanium alloy, this study employed laser cladding technology to successfully fabricate a Ti4822-xCeO₂ alloy functional coating on TC4 substrates. The research aims to achieve synergistic enhancement of substrate hardness reinforcement and tribological performance through surface modification techniques. The main research contents are as follows:

(1) First-principles DFT calculations on Ti4822-xCe alloys (x=0-2.5 wt.%) revealed γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al as mechanically stable phases (Born-Huang criteria satisfied) with peak cohesive energy (-6.32 eV/atom) and formation enthalpy (-0.45 eV/atom) at 1.0 wt.% Ce. Elastic moduli demonstrated parabolic trends: B=158 GPa, G=98 GPa, E=245 GPa at

optimal 1.0% Ce, correlating with maximum hardness (9.41 GPa). γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al exhibited enhanced ductility (B/G=2.1-2.3) versus brittle TiAl₂/3. Zener anisotropy peaked at 1.5 % Ce before isotropization at higher concentrations.

(2) Pre-alloyed Ti4822 powder (particle size 45-106 μm) was deposited onto TC4 substrates via laser cladding deposition technique, systematically investigating the parametric dependence of coating characteristics. Process-structure correlation studies revealed that laser power density (1400-1600 W) and scanning velocity (4-6 mm/s) critically governed interfacial bonding integrity. Parametric optimization through response surface methodology identified the optimal processing window: 1400 W power density , 5 mm/s scanning speed , and 50 % overlap ratio, achieving defect-free coatings with:Continuous metallurgical bonding interface.Excessive energy density induced keyhole instability, generating subsurface voids, while insufficient energy caused incomplete fusion defects .

(3) Ti4822-xCeO₂ (x=0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 wt.%) alloy coatings were fabricated via laser cladding technology. Hardness results indicated that the average hardness of all CeO₂-containing Ti4822 alloy groups exceeded 550 HV_{1.0} (69 % higher than the substrate), with the maximum hardness of 727.67 HV_{1.0} achieved at 1.0 wt.% CeO₂. XRD analysis revealed that the coatings consisted of γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al, α -Ti, β -Ti, and

CeO₂ phases, predominantly composed of TiAl and Ti₃Al with minimal α -Ti/ β -Ti content. Microstructural observations demonstrated coarse and uneven grain distribution in CeO₂-free coatings, while CeO₂ addition (0.5-1.0 wt.%) induced significant grain refinement and equiaxed morphology, with optimal microstructure achieved at 1.0 wt.% CeO₂.

(4) Tribological testing revealed that the friction coefficient decreased from 0.6 (CeO₂-free) to minimum values with CeO₂ addition. Wear mass measurements showed a non-monotonic trend: 3.6 mg (0 %), 2.5 mg (0.5 %), 1.9 mg (1.0 %), 2.6 mg (1.5 %), 3.3 mg (2.0 %), and 2.8 mg (2.5 %). The optimal CeO₂ content (1.0 %) achieved the lowest friction coefficient (reduced by 2.18 mg compared to CeO₂-free) and minimal wear scar dimensions: width 920 μ m and depth 27.3467 μ m. Wear mechanisms transitioned from predominant abrasive wear (low CeO₂) to mixed abrasive-adhesive wear (higher CeO₂).

KEY WORDS: Laser cladding, Ti4822 alloy, First principles, Microstructure, Friction and wear

目录

摘要	I
第 1 章 绪论	1
1.1 研究背景及研究意义	1
1.2 钛合金研究进展	2
1.2.1 钛合金的研究现状	2
1.2.2 TiAl 合金的研究现状	4
1.3 Ti4822 系合金研究概述	7
1.4 激光熔覆钛合金研究概述	8
1.5 主要研究内容	9
1.6 研究技术路线	10
第 2 章 实验过程及方法	11
2.1 基体和熔覆材料	11
2.1.1 基体材料	11
2.1.2 熔覆粉末材料	11
2.2 实验制备工艺	12
2.2.1 激光熔覆实验设备	12
2.2.2 激光熔覆工艺参数	13
2.3 组织分析与表征	13
2.3.1 XRD 衍射分析	13
2.3.2 表面形貌及组织分析	14
2.3.3 硬度分析	15
2.3.4 摩擦磨损性能分析	16
2.4 第一性原理计算方法	17
2.4.1 第一性原理计算概述	17
2.4.2 密度泛函理论	18
2.5 本章小结	20
第 3 章 Ti4822- xCe 合金第一性原理研究	21

3.1 引言	21
3.2 计算方法与建模	21
3.3 结果与讨论	22
3.3.1 Ti4822-xCe 体系的晶格常数、结合能和形成焓	22
3.3.2 Ti4822-xCe 体系的弹性性质	24
3.3.3 Ti4822-xCe 体系的电子特性	28
3.4 本章小结	32
第 4 章 激光熔覆 Ti4822 涂层工艺参数优化	33
4.1 Ti4822 激光熔覆层的宏观质量	33
4.2 工艺参数对 Ti4822 熔覆层物相的影响	35
4.3 工艺参数对 Ti4822 熔覆层显微组织的影响	37
4.3.1 激光功率对熔覆层显微组织的影响	37
4.3.2 激光扫描速度对熔覆层显微组织的影响	37
4.4 工艺参数对 Ti4822 熔覆层的显微硬度的影响	38
4.4.1 激光功率对熔覆层显微硬度的影响	38
4.4.2 激光扫描速度对熔覆层显微硬度的影响	39
4.5 工艺参数对 Ti4822 熔覆层耐磨性的影响	39
4.5.1 激光功率对熔覆层耐磨性的影响	39
4.5.2 激光扫描速度对熔覆层耐磨性的影响	41
4.6 本章小结	42
第 5 章 Ti4822-xCeO ₂ 合金涂层组织及摩擦磨损性能的研究	43
5.1 引言	43
5.2 Ti4822-xCeO ₂ 合金涂层的物相分析	43
5.3 Ti4822-xCeO ₂ 合金涂层的硬度分析	46
5.4 Ti4822-xCeO ₂ 合金涂层的摩擦磨损性能分析	47
5.5 Ti4822-xCeO ₂ 合金涂层三维形貌分析	49
5.6 Ti4822-xCeO ₂ 合金涂层摩擦磨损后的形貌分析	51
5.7 本章小结	52
第 6 章 结论与展望	54

6.1 结论	54
6.2 展望	55
参考文献	56
致谢	63
攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参加项目	64

第 1 章 绪论

1.1 研究背景及研究意义

在 21 世纪的工程技术领域，高性能材料的开发与应用是推动科技进步的关键因素之一。钛合金，以其低密度、高强度、良好的耐腐蚀性以及出色的生物相容性，在众多行业中扮演着不可或缺的角色，特别是在航空航天、航海、医疗器械及化工设备等领域^[1-3]。然而，钛合金在实际应用中面临的一个主要挑战是其表面硬度相对较低，耐磨性和抗擦伤性能不足，这限制了其在高负载、高摩擦环境下的应用^[4-6]。因此，如何有效提升钛合金的表面性能，成为当前材料科学领域亟待解决的重要课题。

激光熔覆技术，作为一种先进的表面工程技术，通过高能激光束将特定成分的粉末材料快速熔化并凝固于基材表面，形成具有特定性能的涂层。这一技术具有热影响区小、冷却速度快、稀释率低、工艺灵活等优点，能够在不改变基材整体性能的前提下，显著增强材料表面的硬度、耐磨性、耐腐蚀性等^[8-11]。特别是针对钛合金，激光熔覆技术为实现其表面性能的优化提供了一种高效、精确的手段。随着现代工业对材料性能要求的不断提高，激光熔覆技术在钛合金表面处理中的应用日益广泛。通过精确控制激光参数和熔覆材料成分，可以制备出具有优异性能的涂层，如高硬度、高耐磨性、良好的抗热震性和抗氧化性等，从而满足不同工况下的使用需求^[12-13]。此外，激光熔覆技术还能够实现复杂形状零件的表面处理，提高了材料的整体性能和可靠性，延长了设备的使用寿命，降低了维护成本。

在航空航天领域，钛合金构件的轻量化设计对于提高飞行效率至关重要，而激光熔覆技术能够显著提升钛合金构件的表面硬度和耐磨性，有效抵抗高速飞行过程中产生的摩擦磨损和高温氧化，保障飞行安全^[14-16]。在医疗领域，钛合金因其良好的生物相容性被广泛应用于骨科植入物中，但植入物表面的磨损和腐蚀问题一直是影响其长期稳定性和使用寿命的关键因素^[17-19]。激光熔覆技术通过制备具有优异耐磨性和耐腐蚀性的涂层，为钛合金植入物的性能提升提供了新的解决方案。

因此,开展激光熔覆 Ti4822 合金涂层组织及摩擦磨损性能研究,不仅对于提升钛合金的表面性能、拓展其应用领域具有重要意义,而且对于推动激光熔覆技术的发展和應用,促进材料科学领域的科技进步,都具有深远的影响。通过深入研究激光熔覆过程中涂层的微观组织演变、相变机制以及摩擦磨损行为,可以为优化激光熔覆工艺参数、设计高性能涂层材料提供理论依据和技术支持,为 Ti4822 合金在更广泛领域的应用奠定坚实基础。

1.2 钛合金研究进展

1791 年,英国牧师格雷戈尔意识到钛铁矿中有一种未知的金属,直到 100 多年后的 1910 年,美国化学家亨特用金属钠还原法得到纯度为 99.9 % 的钛,这是因为钛与氧有很强的亲和力。钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐腐蚀、阻尼低、生物相容性好等突出优点,还具有超导、形状记忆、储氢等特性,被誉为“全能金属”^[20-22],钛还被世界各国列为战略金属,钛及钛合金广泛应用于航空航天、海洋工程、医疗工业、核工业、化学工业、能源等领域^[23-25]。

1.2.1 钛合金的研究现状

近年来,钛合金的研究与发展取得了显著进展,不仅在航空航天、医疗器械、汽车制造等传统领域持续发挥重要作用,还在新能源、海洋工程等新兴领域展现出巨大潜力。钛合金的性能很大程度上取决于其化学成分和微观结构。为了提升钛合金的综合性能,研究者们不断探索新的合金化元素和成分优化策略。如 Zhou^[26]等制备了 Ti-Nb-Zr 合金并研究了 Zr 含量对合金相变、显微组织和力学性能的影响。Zr 的添加可以使合金相稳定,Zr 含量的增加,细化了合金的显微组织,并提高了强度,而塑性显著降低。在 Ti-Bi 合金中,Bi 元素的加入提高了纯 Ti 的可铸造性,合金的拉伸强度、硬度和耐磨性随 Bi 含量增加单调递增。相比于纯 Ti,Ti-Bi 合金分别在唾液、含有 0.2 % NaF 和 0.3 % C₃H₆O₃ 的溶液中显示出了更好的耐腐蚀性能,同时合金显示出非溶血性特征,在牙科领域中具有良好应用潜力。Huang^[27]等人深入研究了 Al 元素添加对钛合金力学性能的影响。针对纯钛和二元 Ti-6Al 合金,系统探讨了 Al 元素在强化钛合金强度和冲击韧性方面的作用。研究结果显示,Al 元素的加入显著抑制了钛合金中位错运动和变形孪晶的形成。相比以往研究,该研究详细分析了 Al 元素对钛合金微观结构的具体影响,包括 α -Ti 晶格中原子键合和电子结构的变化,进一步阐明了 Al 元素通

过改变晶格结构来促进位错成核和提高滑移阻力的机制，并探讨了这一机制对材料整体性能的影响。通过精确控制合金元素的含量和比例，可以实现对钛合金性能的微调，以满足不同应用场景的需求。

热处理是改善钛合金性能的重要手段之一。通过调整热处理工艺参数，如加热温度、保温时间、冷却速率等，可以实现对钛合金微观结构的精确调控，进而优化其力学性能、耐腐蚀性、抗疲劳性等。例如，Li, HY^[28]等人研究了电子束粉床熔融（E-PBF）增材制造的共析 Ti-7Ni 合金，探讨了电子束电流和预热时间的影响。结果发现，镍的添加改变了合金的微观结构，且 Ti₂Ni 的形态随加工条件变化。在特定加工条件下，合金获得了良好的力学性能。Wang, Q^[29]等人研究了近 β 钛合金（Ti-1023）在 750 °C 下静态热处理和动态热力耦合作用下的微观组织演变和相的取向关系。研究发现，在热力耦合条件下，球状 α 相在晶界和低角度晶界处析出，且随着应变率的降低，其体积分数从 10.5 % 增加到 23.2 %。同时，随着应变率的增加， α/β 相之间的 Burgers 取向关系逐渐被破坏。在热处理过程中，晶界处的 α 相变为不连续的条状，而晶内 α 相呈针状。随着热处理时间的延长，晶界 α 相变得更加连续，且 α 相逐渐宽化，并更倾向于遵循 Burgers 取向关系。这些结果为近 β 钛合金微观组织的调控和变形热处理工艺参数的优化提供了重要参考。Wang^[30]等人研究了通过粉末热等静压制备的 Ti48Al2Cr2Nb 合金，并通过高磁场处理调整了其微观结构和力学性能。结果表明，高磁场处理不仅细化了双相微观结构，还增加了 γ 相中重合位点晶界（CSL 晶界）的比例，从而提高了 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金的强度和延伸率。特别是，在 10 T 磁场下于 1260 °C 保温 3 小时后，合金的极限抗拉强度提高到 440 MPa，室温延伸率从 0.4 % 增加到 1 %。磁塑效应很好地解释了微观结构特征的变化和 TiAl 合金力学性能的提高。这项工作指出了高磁场处理在调节 TiAl 合金微观结构和力学性能方面的重要作用。

钛合金的表面性能直接影响其在实际应用中的表现。为了提高钛合金的表面硬度、耐磨性、抗腐蚀性等，研究者们开发了多种表面改性技术，叶^[31]等人研究了 TiB₂，提出了一种创新技术——选择性激光合金化（SLA），以实现其三维成形。他们建立了反应过程模型，并分析了化学反应速率和激光功率的影响。研究结果表明，钛和硼的放热反应为重要能量来源，可减少能量输入；化学反应速

率影响物质浓度分布；熔池特性及反应热源依赖于化学反应速率和激光功率。这些技术能够在钛合金表面形成一层具有特定性能的涂层或改性层，从而显著提升其综合性能。Suárez, A^[32]等人研究了利用电弧增材制造（WAAM）技术生产航空航天组件的新方法。他们使用 Ti6Al4V 钛合金制造了近成形的预成型件，并通过拉伸测试验证了其机械性能的可靠性，同时指出了水平样品中的各向异性行为需要优化。研究结果显示，WAAM 技术显著降低了生产成本、减少了废物产生、缩短了加工时间，并大幅缩短了交货时间。Liu, R^[33]等人研究了通过激光表面熔覆技术在 Ti-6Al-4V 合金上制备了不同 TiC 含量的 Ti-Al-Si + xTiC (x = 0, 2, 6, 10 wt.%) 复合涂层。他们使用扫描电子显微镜（SEM）、能量色散光谱（EDS）和 X 射线衍射（XRD）分析了涂层的微观结构，并评估了涂层的显微硬度和耐磨性。结果表明，复合材料中存在 α -Ti、Ti₃Al、Ti₅Si₃、TiAl₃、TiAl、Ti₃AlC₂ 和 TiC 颗粒。增加 TiC 颗粒含量可以明显细化微观结构，同时提高显微硬度并降低摩擦系数。Ti-Al-Si-6TiC 复合涂层由于微观结构相对细小且 TiC 颗粒含量较高，表现出最佳的耐磨性。该涂层的显微硬度是基底的 5.3 倍，而磨损率仅为 0.43 倍。

随着科技的进步和工业的发展，对钛合金性能的要求也在不断提高^[34-36]。为了满足这些需求，研究者们不断开发新型钛合金。例如， β 型钛合金因其具有优异的加工性能和生物相容性，在医疗器械领域得到了广泛应用；而近 α 型钛合金则因其高强度和耐热性，在航空航天领域具有广阔的应用前景^[37-38]。

钛合金的应用领域不断拓展，除了传统的航空航天、医疗器械、汽车制造等领域外，还在新能源、海洋工程等新兴领域展现出巨大潜力^[39-41]。在新能源领域，钛合金因其良好的耐腐蚀性和高温性能，被广泛应用于太阳能电池板支架、风力发电机叶片等部件的制造。在海洋工程领域，钛合金因其优异的耐海水腐蚀性和高强度，被用于制造深海探测器、海洋平台等关键设备^[42-44]。

1.2.2 TiAl 合金的研究现状

TiAl 合金作为一类重要的金属间化合物材料，因其具有低密度、高比强度、良好的抗氧化性和高温性能等优点，在航空航天、汽车制造、能源等领域展现出巨大的应用潜力^[45-47]。常见的 TiAl 合金主要包括 3 种： γ -TiAl 合金、 α_2 -Ti₃Al 合金及 TiAl₃ 合金。 γ -TiAl 合金由于其良好的强塑性匹配，相比其他 2 种钛铝合

金具有更加广泛的应用价值，现已应用于高温服役领域的部分结构件，例如航空航天飞行器发动机的第六、七级涡轮叶片 [48]。相比镍基高温合金，钛铝合金的密度约为其一半，同时可以在更高温度下维持其强度、塑性等力学特性，如图 1-1 所示 [49]，是镍基高温合金的潜在替代材料。

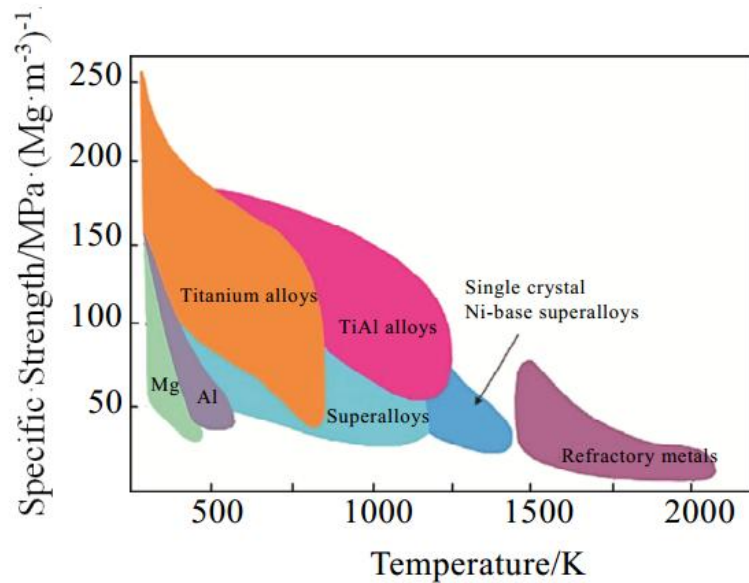


图 1-1 TiAl 金属间化合物与商用高温合金的比强度及服役温度对比[49]

目前 TiAl 合金已发展到第 3 代。第 1 代 TiAl 合金的典型代表为 Ti-48Al-1V-0.3C，实现了航空发动机约 16 %的减重。第 2 代合金则通过添加少量 V、Cr、Nb 元素来提高合金延展性 [50-51]，代表性成分为 Ti-48Al-2Cr-2Nb，即 Ti4822 合金。第 3 代 TiAl 合金则包括高 Nb 含量 TiAl 合金、 β 凝固 TiAl 合金和块状转变合金，均使材料塑性和强度得到了提高。尽管发展历史悠久，但目前 TiAl 合金室温塑性仍然极差（~2 %），而且其微观结构固有的脆性特征导致热加工难度极大。目前 TiAl 合金的主要制备方法包括铸锭冶金和粉末冶金、精密铸造等[52-55]，其中铸锭冶金会导致合金成分偏析，引起组织不均匀，粉末冶金法制备的样品韧性、抗裂纹扩展性能和高温蠕变较差，而精密铸造对造型材料要求较高，综合成本较高 [54]。

为了解决这些问题，国内外学者开展了大量的研究工作。S.-L. Shu [56]等人通过第一性原理计算研究了三元元素（Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Cu 和 Zn）对 TiAl 合金塑性的影响。结果表明，添加 Zr、Hf、Cu 和 Zn 原子可以通过改变 TiAl 的晶格参数、电子结构和弹性常数来提高其塑性。这为选择合金元素以改善 TiAl 合金的塑性提供了参考。徐 [57]等人研究发现金属材料升级对提升

飞机性能至关重要。 γ -TiAl 合金作为航空航天新型结构材料,虽已应用于飞机发动机,但其本征脆性限制了应用。为提高其强度和塑性,文章介绍了 γ -TiAl 合金的相组成、析出相、微观组织控制措施及组织演变。基于强化机制,总结了影响 γ -TiAl 合金力学性能的因素及断裂机制。Tian^[58]等人研究了不同钼含量的四种 TiAl 合金,通过扫描电子显微镜、纳米压痕和热压缩模拟方法对其微观结构和力学性能进行了研究。结果表明:随着钼含量的增加, α 相含量逐渐减少,而 β 相含量逐渐增加;钼元素在 TiAl 合金中主要以 β 相的形式存在;在热等静压过程中,钼元素从 α 和 γ 相扩散到 β 相;当钼含量为 1.59 at.%时,Mo-TiAl 合金的纳米压痕硬度达到最大,且与层间间距呈负相关;随着钼含量的增加,Mo-TiAl 合金的流动应力降低,且含 2.11 at.%和 3.94 at.%钼的 TiAl 合金因钼元素偏析而塑性较差。杨^[59]等人研究了在 304 不锈钢上通过激光熔覆技术制备的 IN625 涂层,探讨了 Co/TiAl 比对涂层性能的影响。结果发现,加入 Co、Ti 和 Al 能提高涂层的硬度和强度,但降低延伸率。热处理后,含添加元素的涂层硬度显著提高。在 850 °C 时,当 Co/TiAl 比为 1.55 时,涂层具有最佳的高温力学性能。

20 世纪五十年代,美国学者 P.Duwez^[60]等人首次提出了 Ti-Al 二元系合金的晶格常数、固溶范围,规范了 Ti-Al 二元相图。随着理论与实践的深入,TiAl 合金相图也在不断优化,目前主要认可并应用的 Ti-Al 二元相图是 Witusiewicz 计算规范的,如图 1-2 所示^[61],TiAl 合金凝固路线根据 Al 元素的含量不同主要包含三种:

(1) 当 Al 元素含量低于 45 % 时,合金凝固路线如下: $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \beta+\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \text{Lamellar}(\alpha+\gamma) \rightarrow \text{Lamellar}(\alpha_2+\gamma)$,随着冷却开始进行,首先发生包晶反应 $L \rightarrow L+\beta$, β 相从液相中析出。当温度进一步降低时,全部析出 α 相,接着 γ 相从 α 相中析出,当温度降至室温时, α 相转变为稳定相 α_2 ,并和 γ 相形成层状组织,若 β 相因 Al 元素变化而有所残留,则会在室温下形成稳定相 B2。

(2) 当 Al 元素含量在 45-48 % 时,合金凝固路线如下: $L \rightarrow L+\beta \rightarrow \alpha \rightarrow \text{Lamellar}(\alpha+\gamma) \rightarrow \text{Lamellar}(\alpha_2+\gamma)$,合金会先析出初生 β 相,随着温度降低,发生包晶反应 $L+\beta \rightarrow \alpha$ 析出 α 相并于 γ 相形成片层组织。

(3) 当 Al 元素含量高于 48 % 时,合金凝固路线如下: $L \rightarrow L+\alpha \rightarrow \gamma$,合金会

先析出初生 α 相，并随温度降低发生包晶反应 $L+\alpha\rightarrow\gamma$ 析出 γ 相。

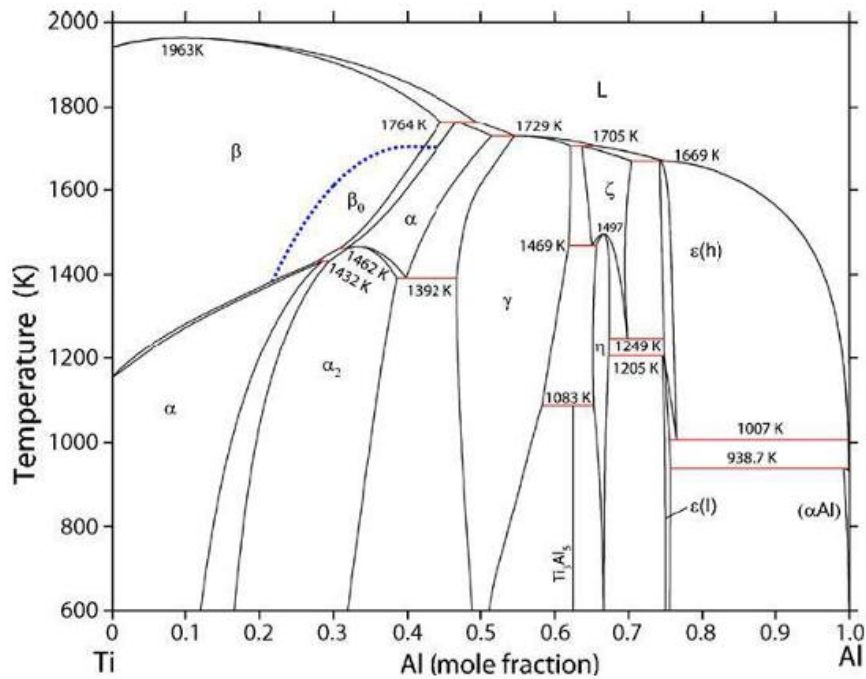


图 1-2 TiAl 二元相图^[61]

综上所述，钛合金及 TiAl 合金的研究进展日新月异，激光熔覆技术作为提升其表面性能的重要手段之一，正受到越来越多的关注和重视。通过深入研究激光熔覆 TiAl 合金涂层的组织结构和性能特征，可以为推动钛合金及 TiAl 合金在更广泛领域的应用提供有力支持。

1.3 Ti4822 系合金研究概述

Ti-48 Al-2Cr-2Nb (Ti4822) 合金是第二代 γ -TiAl 金属间化合物，具有优异的比强度、高温强度、抗蠕变性和抗氧化性，通过调节热处理工艺，可控制形成近 γ 、双相、近层片、全层片等组织，这些优点使得 Ti4822 合金能够在航空航天工业中得到广泛应用，例如在需要在高温下具有优异机械性能的低压涡轮机 (LPT) 叶片中^[62-65]。目前对激光粉末冶金制备 TiAl 合金的研究主要集中在传统的 Ti-4Al-2Nb-2Cr (Ti4822) 合金上，Wang^[66]等人使用具有极限拉伸强度 (UTS) 的高功率 LMD 制备了 Ti4822 块室温下为 545 ± 9 MPa，760 °C 下为 471 MPa。微观结构由交替的柱状和等轴晶粒组成。Wu^[67]等人和 Zhang^[68]等人研究了通过 LMD 生产的密切相关合金 Ti-47 Al-2Nb-2Cr 的拉伸行为的各向异性，并获得了室温下约 650 MPa 的 UTS。Yang^[69]等制备了原位自生 Ti_2AlC 增强的 $Ti_2AlC/TiAl$ 复合材料，其最大弯曲强度为 486 MPa，提高了 14.35 %。Wang^[70]等证明，向

TiAl 合金中加入碳可以细化其组织, 改善其室温性能。室温拉伸强度可达 560 MPa。Ai^[71]等通过热压制备了 Ti₂AlC 增强的原位自生 Ti₂AlC/TiAl 复合材料, 合金强度和韧性得到显著提高。Fang^[72]等采用真空电弧熔炼法制备了不同碳含量的 TiAl 合金, 压缩试验表明, 最大压缩强度可达 C 的加入和碳化物颗粒的强化显著提高了 TiAl 合金的室温力学性能。

综上可知, Ti4822 系合金的研究涉及合金化改性、制备工艺、热处理工艺以及性能优化等多个方面。通过不断的研究和探索, 有望可以克服 Ti4822 合金的局限性, 推动其在航空航天等领域的应用。

1.4 激光熔覆钛合金研究概述

激光熔覆技术是一种先进的表面改性技术, 它利用高能激光束将特定成分的合金粉末快速熔化并凝固在基材表面, 形成一层具有优良性能的涂层。钛合金因其高比强度、良好的抗氧化性和耐腐蚀性, 在航空航天、汽车、能源等领域具有广泛的应用前景。将激光熔覆技术应用于钛合金的制备, 可以进一步提高其表面性能, 拓展其应用范围。以下是对激光熔覆钛合金的研究概述:

图 1-3 为激光熔覆工作原理图, 激光熔覆钛合金的制备工艺主要包括粉末制备、涂层预置、激光熔覆和后处理等步骤。粉末制备是激光熔覆的基础, 其质量直接影响到涂层的成分和性能。涂层预置是将粉末均匀涂覆在基材表面, 形成一定厚度的涂层。激光熔覆则是利用高能激光束将涂层快速熔化并凝固, 形成致密的钛合金涂层。后处理则包括热处理、表面抛光等步骤, 以进一步优化涂层的性能。

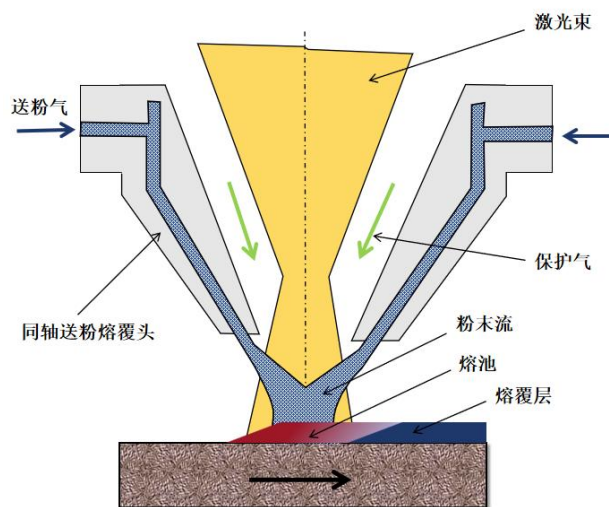


图 1-3 激光熔覆示意图

激光熔覆钛合金涂层具有优异的力学性能、抗氧化性和耐腐蚀性。力学性能方面,涂层具有较高的硬度和强度,能够显著提高基材的耐磨性和抗疲劳性能。抗氧化性方面,钛合金涂层能够在高温环境下形成致密的氧化铝保护膜,有效阻止氧元素的扩散,从而提高基材的抗氧化性能。耐腐蚀性方面,钛合金涂层能够抵抗多种腐蚀介质的侵蚀,保护基材不受腐蚀损害。

激光熔覆钛合金涂层的组织结构对其性能具有重要影响^[73-74]。研究表明,激光熔覆钛合金涂层主要由钛合金金属间化合物和少量的其他相组成。这些相的分布和形态取决于激光熔覆工艺参数和粉末成分。通过优化工艺参数和粉末成分,可以获得具有优良性能的钛合金涂层。近年来,随着激光技术的不断发展和钛合金研究的深入,激光熔覆钛合金的研究也取得了显著进展。一方面,研究者们通过优化激光熔覆工艺参数和粉末成分,成功制备出了具有优良性能的钛合金涂层。另一方面,研究者们还探索了激光熔覆钛合金涂层在航空航天、汽车、能源等领域的应用潜力,为其实际应用提供了有力支持^[75-77]。

综上所述,激光熔覆钛合金作为一种先进的表面改性技术,具有广阔的应用前景和重要的研究价值。随着技术的不断发展和研究的深入,相信激光熔覆钛合金将在更多领域发挥重要作用。

1.5 主要研究内容

(1) 通过建立 Ti4822-xCe 合金模型以及 TiAl 系化合物的原子模型,对模型进行优化并进行弹性性质、态密度、能带的计算,对其金属间化合物的结构性质、形成能、结合能进行计算,为试验提供理论依据。

(2) 涂层制备工艺参数的优化。采用不同的工艺参数在 TC4 钛合金表面制备 Ti4822 合金涂层,以涂层的成形质量、成相组织、显微硬度和摩擦磨损性能为参考依据,获取最佳的激光熔覆工艺参数。

(3) 采用激光熔覆技术在 TC4 基板上进行 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层的制备,研究不同 CeO₂ 含量的 TiAl 涂层的组织形貌对于合金性能的影响,并结合模拟计算得到的结果进行对比,进一步确定数据了计算结构的可靠性。

(4) 对含有不同 CeO₂ 含量的 Ti4822-xCeO₂ 涂层进行了力学性能研究,采用摩擦磨损试验机对各个涂层进行摩擦磨损测试,结合其他测试结果探索涂层的强化机理和磨损机制。

1.6 研究技术路线

本课题研究路线如图 1-4 所示，可以分为两部分，第一部分对建立的模型进行第一性原理计算，并对计算得到的结构稳定性和力学性能进行预测。第二步，根据预测结果进行粉末配比，采取优化后的激光功率和扫描速度制备出合金涂层，对合金涂层制样进行微观组织变化分析、摩擦磨损性能检测等。

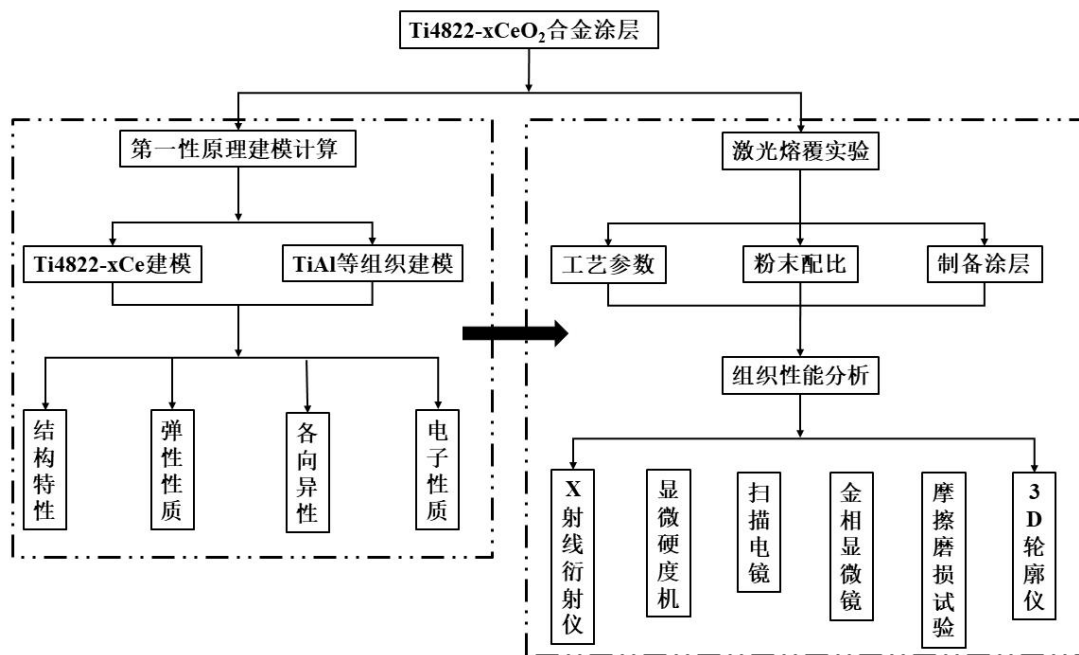


图 1-4 激光制备 Ti4822 合金技术路线

第 2 章 实验过程及方法

2.1 基体和熔覆材料

2.1.1 基体材料

在激光熔覆工艺的研究中，基体材料和熔覆粉末的选择是决定最终涂层性能的关键因素。本研究专注于激光熔覆 Ti4822-xCeO_2 合金涂层在 TC4 基体上的组织特性及摩擦磨损性能。以下是对基体材料和熔覆粉末材料的详细阐述。

本研究选用的基体材料为东莞明楷金属材料有限公司商用的 TC4 钛板，大小为 $100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 8\text{mm}$ 。TC4 (Ti-6Al-4V) 是一种广泛应用于航空航天、医疗、化工等领域的钛合金，以其高强度、良好的韧性、优异的耐蚀性和相对较低的密度而著称。然而，在承受高摩擦磨损的部件时，TC4 的表面性能可能不足以满足要求。因此，本研究通过激光熔覆技术，在 TC4 基体上制备 Ti4822-xCeO_2 合金涂层，以期提升 TC4 基体表面以及 Ti4822 合金材料本身的硬度、耐磨性。表 2-1 为 TC4 基板的化学成分。

表 2-1 TC4 基板的化学成分（质量分数，%）

元素	Ti	Al	V	O	Fe	C	N	H
TC4	余量	6	4	0.2	0.3	0.1	0.015	0.05

2.1.2 熔覆粉末材料

本研究中选用的熔覆粉末材料为 Ti4822 合金粉末与不同含量的 CeO_2 粉末的混合物，其中 Ti4822 粉末是由南宫市春旭金属材料厂制备的球型 Ti 粉、球型 Al 粉、球型 Nb 粉、类球型 Cr 粉（图 2-1）依据特定比例混合制备而成，由捷创金属纳米新材料制备的 200 目球型 CeO_2 粉末，其中 CeO_2 粉末含量分别为 0 wt.%、0.5 wt.%、1.0 wt.%、1.5 wt.%、2.0 wt.% 和 2.5 wt.%。Ti4822 合金是一种高性能的钛合金，具有较高的比强度、良好的抗氧化性和耐腐蚀性。然而，其耐磨性仍有待提升。通过在 Ti4822 合金粉末中添加不同比例的 CeO_2 粉末，本研究旨在探究 CeO_2 对涂层微观结构、硬度和摩擦磨损性能的影响。 CeO_2 作为一种稀土氧化物，具有高硬度、良好的化学稳定性和耐磨性，被视为改善合金涂层性能的潜在添加剂。在制备熔覆粉末时，将 Ti4822 合金粉末与相应比例的 CeO_2 粉末混合均匀，确保 CeO_2 在 Ti4822 合金粉末中的均匀分布。混合后的粉末经过立式行星球

磨机(长沙天创 XQM-44, 如图 2-3) 干燥处理, 转速 180 r/min, 球磨时间 5 h, 去除可能存在的水分, 以保证激光熔覆过程的稳定性和涂层的质量, 混合后的粉末经过能谱测试(如图 2-2) 结果表明元素分布均匀, 说明粉末混合程度良好。

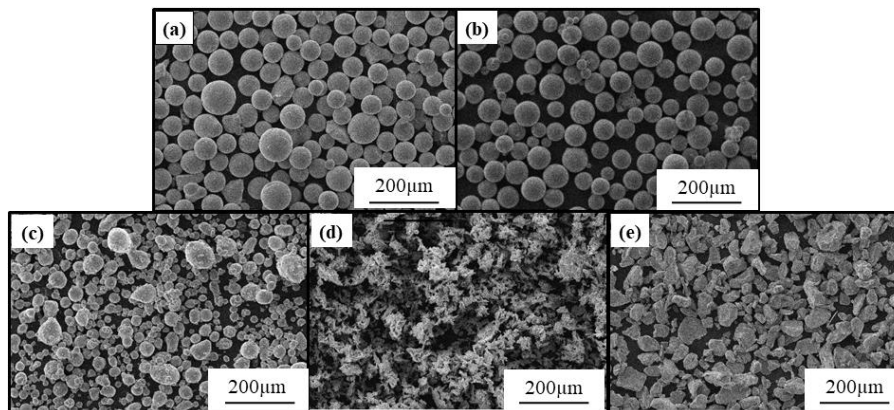


图 2-1 粉末的 SEM 形貌图: (a) Nb 粉; (b) Ti 粉; (c) Al 粉; (d) CeO₂ 粉; (e) Cr 粉

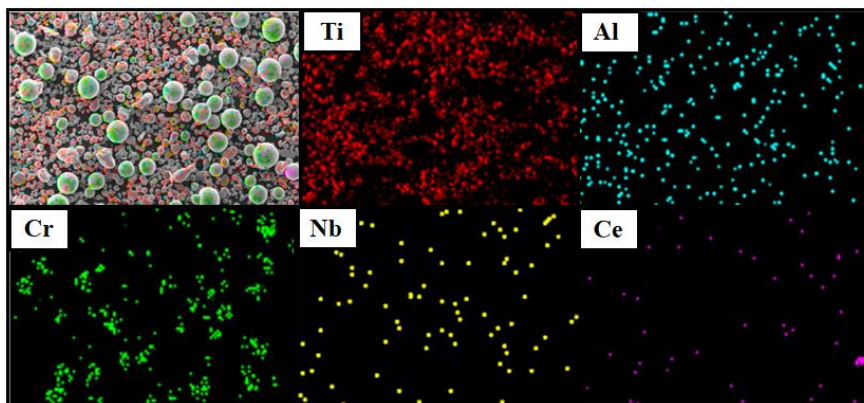


图 2-2 Ti₄₈22-CeO₂ 粉末的 EDS 图



图 2-3 立式行星球磨机

2.2 实验制备工艺

2.2.1 激光熔覆实验设备

本研究采用同轴送粉的激光熔覆方法制备 Ti-4822-xCeO_2 ($x = 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ 和 $2.5 \text{ wt.}\%$) 合金涂层, 选用尺寸为 $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的 TC4 作为基体, 在实验前对基体进行抛光和酒精清洗以去除油污。采用配备有最大输出为 8000 W 光纤激光器 (IPG 8000, Photonics, Long Island, NY, USA) 的六轴机器人 (RS050 N, 川崎, Osaka, Japan) 进行激光熔覆实验 (如图 2-4)。此外, 在激光熔覆过程中, 首先对 TC4 基材进行预热至 400°C , 操作室内填充有高纯氩气, 以防止熔池金属氧化。激光熔覆的工艺参数为: 激光功率 $1300\text{-}1500 \text{ W}$, 扫描速度 $4\text{-}6 \text{ mm/s}$, 送粉速度 1.2 r/min , 离焦量 40 mm , 重叠率 50% 。

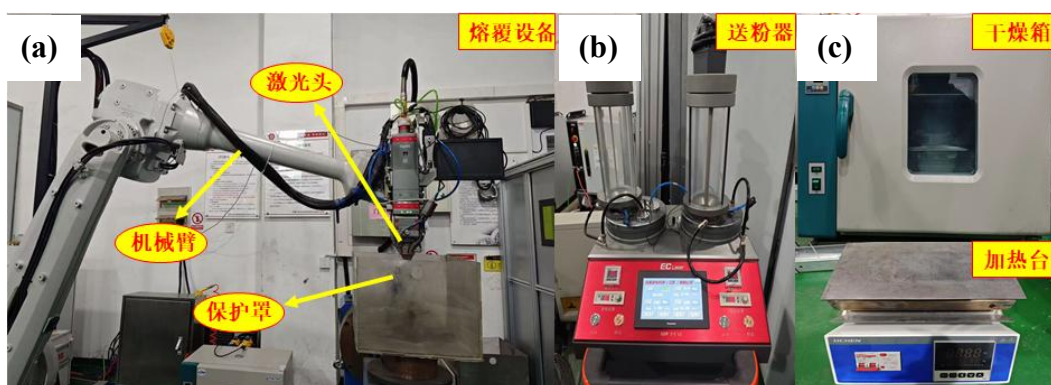


图 2-4 激光熔覆设备: (a) 熔覆设备; (b) 送粉器; (c) 干燥箱

2.2.2 激光熔覆工艺参数

影响激光熔覆涂层质量的因素有很多, 其中工艺参数主要是激光功率、扫描速度和光斑直径等影响熔覆层, 由于光斑直径与激光头有关, 基本固定, 因此本研究主要调整激光功率和扫描速度参数。

本课题为贴近实际生产情况, 同时依据课题组之前的经验, 将扫描速度与光斑尺寸设定为固定值, 其中扫描速度为 360 mm/min , 光斑尺寸为 4 mm , 通过改变激光功率来找到最佳的工艺参数。以 Ti4822 粉末为材料, 选取不同的激光功率: 1300 W 、 1400 W 、 1500 W , 扫描速度为 4 mm/s 、 5 mm/s 、 6 mm/s , 观察熔覆后的表面质量。

2.3 组织分析与表征

2.3.1 XRD 衍射分析

为了研究涂层的组织性能, 使用电火花数控切割机床 (DK7720) 对样块进行试样切割, 以间隙为 30 的速度进行切割加工出大小为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的待用试样。采用自动磨抛设备, 将砂纸固定在飞轮盘上, 使用压盘固定样块并轻

轻压在转动的纱纸上进行抛光，在此期间持续滴加自来水提供降温效果。砂纸目数依次增加，直至 2000 目，样块表面打磨至光滑无明显划痕效果，最后使用酒精擦拭并干燥样品。利用 X 衍射仪（德国布鲁克 D8 FOCUS 型）对抛光后的表层物相组成进行分析，图 2-5 为 X 射线衍射仪图片。测试时设置最大管压为 40 KV，最大管流为 3×10^{-3} A，在 $10^\circ \sim 90^\circ$ 范围内以 $6^\circ/\text{min}$ 的扫描速度连续扫描模式下进行测量。将检测结果与 PDF 标准卡片进行比对，获得检测组织结构类型等。



图 2-5 德国布鲁克 D8 FOCUS 型 X 射线衍射仪

2.3.2 表面形貌及组织分析

表面形貌分析采用扫描电子显微镜的二次电子信号成像原理进行，通过检测样品表面微观形貌实现表征。试样制备过程中依次进行高目数机械抛光和金相抛光：首先保持单一抛光方向消除明显划痕，随后使用迈格仪器（苏州）有限公司 UniPOL 202D 金相磨抛机（如图 2-6 a）配合试验级真丝丝绒抛光布进行精密抛光，直至获得镜面表面。为显露金相组织，采用 Kroll 腐蚀剂对试样进行 60-80 秒的化学腐蚀处理。最终采用日立 SEM8600 型场发射扫描电镜（如图 2-6 b）和莱州市蔚仪试验器械制造有限公司生产的三目正置金相显微镜（如图 2-6 c）对试样表面进行检测，系统观测显微组织的演变特征。

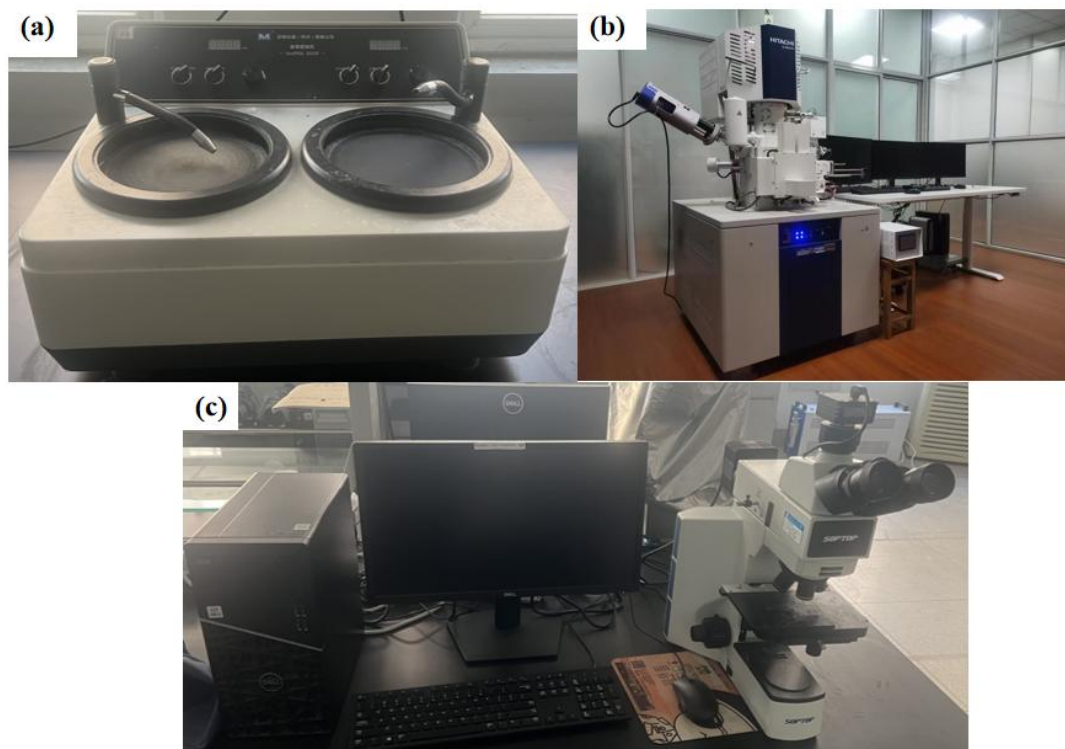


图 2-6 (a) 金相磨抛机；(b) SEM 电子显微镜；(c) OM 光学显微镜

2.3.3 硬度分析

硬度是表征材料软硬程度的一种重要手段，也是衡量材料力学性能最简单直观的参数。本课题采用的是 TMVS-1 型数字显微硬度计（图 2-7 所示），测试前将样块进行抛光处理，然后在显微镜下选择表面平整无痕的地方进行检测。设定 9.8 N (1 Kg/f) 为工作载荷，压头施加载荷后保载 15 s ，然后手动测量压痕对角线长度，通过对角线 D_1 、 D_2 值即可计算得出维氏硬度。每个样品测量 5 次，最终结果取 5 次的平均值。

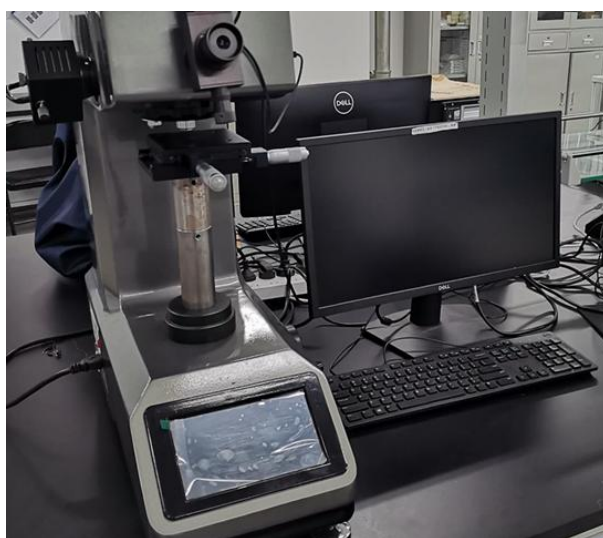


图 2-7 维氏硬度仪

2.3.4 摩擦磨损性能分析

评价材料耐磨性的重要手段是对材料进行摩擦磨损性能测试。本课题利用兰州中科凯华公司生产的CFT-1型往复及旋转式摩擦磨损试验机(如图2-8 a所示),对试样进行常温下的干滑摩擦磨损实验,测试前用砂纸对材料表面打磨平整。实验采用直径为4 mm的GCr15钢球作为摩擦副,硬度为780 HV,在300 r/min的磨速下施加40 N的法向载荷对样品进行1800 s以及600 s的摩擦磨损实验。通过观察表面磨痕形态并利用仪器自带的表面轮廓仪测量钢珠与材料摩擦所产生的磨痕轮廓,可以获得反映材料摩擦性能水平的摩擦系数值。此外,还可计算出磨耗质量得出磨损率,并据此判断其摩擦性能优劣。对摩擦系数和磨耗体积进行3次测试,最后结果取平均值。

为了准确评估材料的摩擦性能,为此还利用了中图仪器公司生产的SuperView W1光学3D表面轮廓仪(如图2-8 b所示)来测量钢珠与材料摩擦所产生的磨痕轮廓。3D轮廓仪能够高精度地捕捉并重建材料表面的三维形貌,从而提供详细的磨痕形态信息。通过观察这些磨痕,可以直观地了解材料在摩擦过程中的磨损情况。更重要的是,3D轮廓仪的测量数据还可以用于计算摩擦系数值,这是反映材料摩擦性能水平的重要指标。同时还可以根据磨痕的形态和尺寸,计算出磨耗体积,以评估材料受到的磨损程度。这些数据为判断材料的摩擦性能优劣提供了有力的依据。

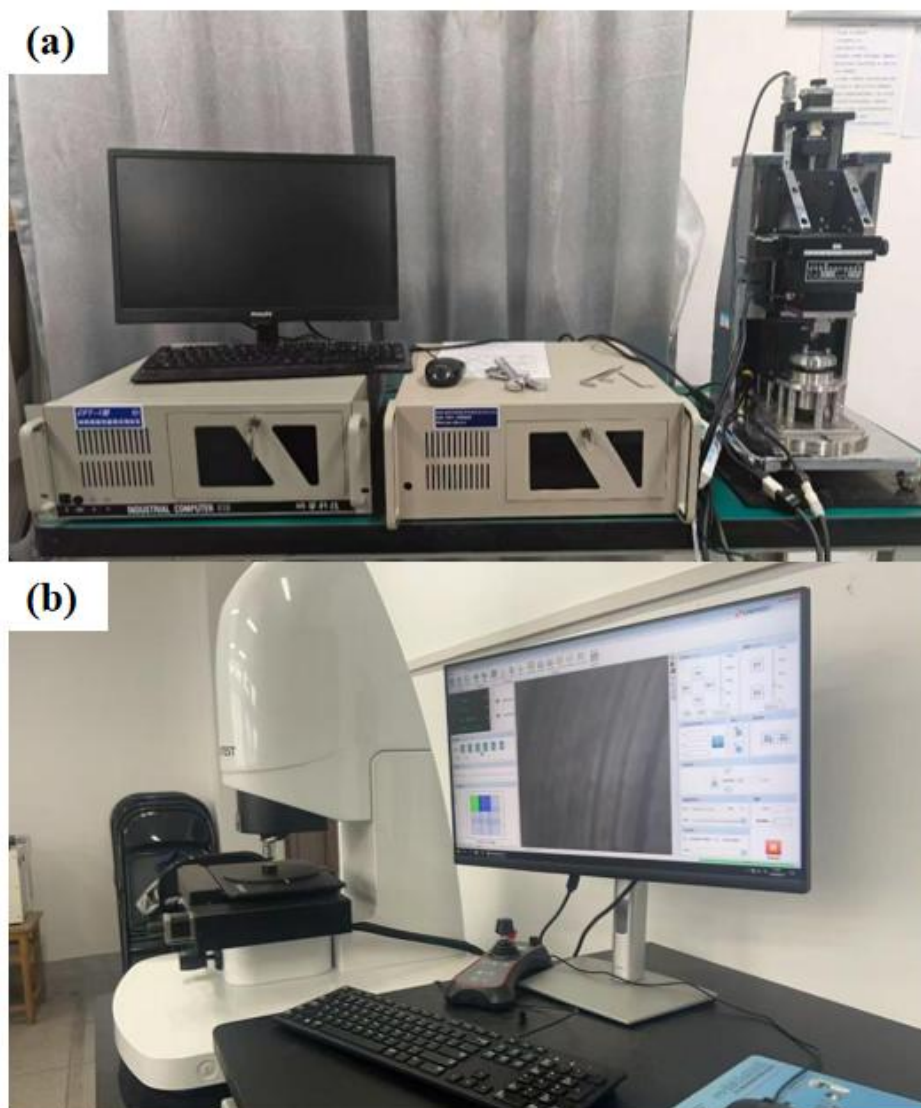


图 2-8 (a) CFT-1 型摩擦磨损试验机；(b) SuperView W1 光学 3D 表面轮廓仪

2.4 第一性原理计算方法

2.4.1 第一性原理计算概述

第一性原理计算（First-Principles Calculation）是材料计算科学的核心方法之一，其基于量子力学基本理论，不依赖任何经验参数或假设，仅通过原子种类、位置及基本物理常数，比如电子质量、普朗克常数等，即可预测材料的物理、化学及电子性质。第一性原理的基本原理理论框架是以量子力学中的薛定谔方程为基础，通过求解多粒子体系的电子波函数或电子密度，获得材料基态性质。第一性原理计算为材料科学提供了从原子尺度理解物质性质的结果，尤其在新型功能材料开发、能源存储与催化等领域具有不可替代的作用。随着算法优化与算力提升，其应用边界正不断拓展，逐步实现从解释现象到精准设计的跨越。

2.4.2 密度泛函理论

密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）是一种研究多电子体系电子结构和物理性质的重要理论方法。它将多电子系统的总能量视为电子密度的函数，通过最小化能量函数来求解系统的基态性质。这种方法极大地简化了计算过程，使得在描述复杂量子体系时，只需处理电子密度这一三维变量，而非传统方法中的高维波函数。DFT 在物理和化学领域有广泛应用，特别是在研究分子和凝聚态的性质方面。它不仅可以用于研究分子的几何构型、分子轨道、电子密度分布等性质，还可以预测化学反应的路径、中间体以及反应的势垒。此外，DFT 在材料设计、药物合成等领域也发挥着重要作用，随着现代科技与理论方法的不断完善以及计算技术的进步，DFT 的应用前景十分广阔。

DFT 中的核心公式中 Hohenberg-Kohn 和 Kohn-Sham 做出了极大贡献。其中 Hohenberg-Kohn 定理有两个部分：第一定理指出基态电子密度唯一确定外势，从而确定系统所有性质；第二定理提供了能量变分原理。然后是 Kohn-Sham 方程，它将多体问题转化为单电子近似，并引入交换关联泛函。此外，总能量表达式也很重要，包括动能、库仑能、交换关联能等部分。

（1）Hohenberg-Kohn 第一定理

基态电子密度 $\rho(r)$ 唯一确定外势场 $v_{ext}(r)$ ，从而确定系统所有性质。

$$E_0 = E[\rho_0] = \int v_{ext}(r) \rho_0(r) dr + F[\rho_0] \quad (2-1)$$

其中， $F(\rho_0)$ 是普适泛函（与 v_{ext} 无关）。

（2）Hohenberg-Kohn 第二定理

基态能量可通过电子密度泛函的变分极小化得到：

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} (E[\rho_0]) \quad (2-2)$$

N 为总电子数。

（3）Kohn-Sham 方程

将多电子问题简化为单电子有效势下的薛定谔方程：

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2-3)$$

其中有效势 $v_{eff}(r)$ 包含：

$$v_{eff}(r) = v_{est}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (2-4)$$

$v_H(r)$: Hartree 势 (电子间库伦相互作用)

$$v_H(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2-5)$$

$v_{xc}(r)$: 交换关联势 (源于交换关联泛函的泛函导数)

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2-6)$$

总能量表达式:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{est}(r)\rho(r)dr + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2-7)$$

$T_s[\rho]$ 表示无相互电子的动能:

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \psi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (2-8)$$

$E_H(\rho)$ 表示 Hartree 能:

$$E_H[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (2-9)$$

$E_{xc}(\rho)$ 表示交换关联能。

(4) 电子密度构造

通过 Kohn-Sham 轨道 $\psi_i(r)$ 计算:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2-10)$$

广义梯度近似的方法 (GGA) 的计算公式如下:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), |\nabla \rho(r)|) dr \quad (2-11)$$

DFT 通过将多体问题简化为单电子有效势问题, 利用电子密度作为核心变量, 显著降低了计算复杂度。其精度依赖于交换关联泛函的选取, 一般选择 GGA 的计算方式, 这些交换关联泛函的选取是连接量子力学与材料模拟的桥梁。

2.5 本章小结

本章全面阐述了本研究的实验流程与方法体系,为后续实验数据的分析以及结果的深入探讨奠定了坚实基础。实验中,选用了性能卓越的 TC4 钛合金作为基体材料,而熔覆粉末材料则由 Ti4822 合金与不同配比的 CeO_2 混合制备,在借助激光熔覆技术,实现对基体表面力学性能和耐磨性能的提升。

实验制备工艺部分详尽描述了激光熔覆实验设备的构成以及激光熔覆工艺参数的精细优化。通过采用高精度的激光装置与送粉系统,并结合科学的工艺参数配置,确保了激光熔覆过程的平稳进行以及涂层质量的可靠保障。在熔覆层的组织分析与表征方面,介绍了包括 XRD 衍射分析、表面形貌及组织观察、硬度测试以及摩擦磨损性能测试等一系列方法。这些方法的应用,将全面揭示熔覆层的化学成分、微观结构、力学性能以及耐磨性等关键信息。

此外,本章还深入介绍了第一性原理计算的基本原理与方法,尤其是密度泛函理论的应用。通过第一性原理计算,能够从原子和电子层面深刻洞察熔覆层的性能特征,为实验数据的科学解释以及性能的优化设计提供强有力的理论支撑。

第 3 章 Ti4822- xCe 合金第一性原理研究

3.1 引言

在材料科学的广阔领域中,高性能合金及其化合物的探索与研究一直是推动技术创新与产业升级的重要驱动力。Ti-CeO₂ 基合金,特别是 Ti4822-xCeO₂,因其卓越的物理特性和广泛的应用潜力,已成为近年来研究的热点。与此同时,钛铝系化合物,如 TiAl、Ti₃Al、TiAl₂ 和 TiAl₃,因其轻质、高强度、良好的抗氧化性和高温稳定性,同样在航空航天、汽车制造及能源领域展现出巨大的应用前景。为了深入理解这些材料的微观结构与宏观性能之间的复杂关系,第一性原理计算作为一种强大的理论工具,提供了从原子尺度揭示材料本质特性的可能。本章聚焦于 Ti4822-xCe 合金及 TiAl、Ti₃Al、TiAl₂、TiAl₃ 化合物的第一性原理计算,旨在全面评估它们的弹性性能、态密度、能带结构、结构稳定性等关键物理性质。这些性质不仅直接关联到材料的力学性能、电子结构、化学键特性以及相变行为,而且为预测和优化材料的实际应用性能提供了坚实的理论基础。具体而言,弹性性能的研究有助于理解材料在外部载荷下的响应机制,为结构设计和安全性评估提供依据;态密度和能带结构的分析则揭示了材料的电子排布和能量分布特征,为解释其物理和化学性质提供了深入的见解;结构稳定性的评估则对于材料在不同环境条件下的应用可靠性至关重要。综上所述,本研究通过第一性原理计算,旨在深入剖析 Ti4822-xCe 合金及 Ti-Al 系化合物的微观结构与物理性能之间的内在联系,为材料设计、性能优化及实际应用提供科学的理论指导和技术支持,进一步推动这些高性能材料在高科技领域的发展与应用。

3.2 计算方法与建模

首先,构建了 Ti4822-Ce 合金的原子模型,利用近似的(GGA-PBE)方法进行体系优化计算,统一设置收敛标准为:能量 1.0×10^{-5} eV/atom,最大应力偏差小于 0.05 GPa,采用 BFGS 算法,OTFG 范数守恒赝势,平面截断能为 700 eV,布里渊区 K 点设置为 $7 \times 7 \times 7$,Nb、Cr 原子在低含量时^[78-79],占据 TiAl 合金中的 Ti 位点,即利用 VCA 的建模方法对 Ti-4822-Ce 分别建立建立 $1 \times 1 \times 1$ 的体心立方晶胞时,只在 Ti 原子中参杂 Cr、Nb、Ce 元素,保证原子晶胞设计的

合理性以及在计算过程的稳定性,如图 3-1 所示。其中 Ce 元素的摩尔浓度分别为 0 wt.%、0.5 wt.%、1.0 wt.%、1.5 wt.%、2.0 wt.%、2.5 wt.%。

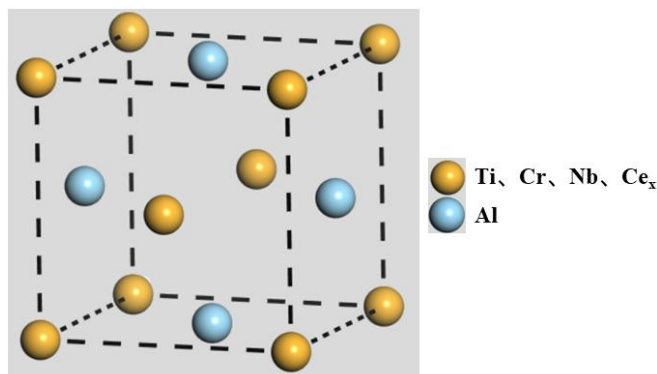


图 3-1 Ti-4822-xCe 合金结构的原子建模

此外,本研究进一步探索了该合金与不同元素反应生成的四种化合物,分别为 TiAl、Ti₃Al、TiAl₂、TiAl₃ 的晶胞模型。这些模型不仅为理解合金的化学反应性提供了基础,也为预测和优化其在实际应用中的性能提供了重要信息。原子模型如图 3-2 所示。

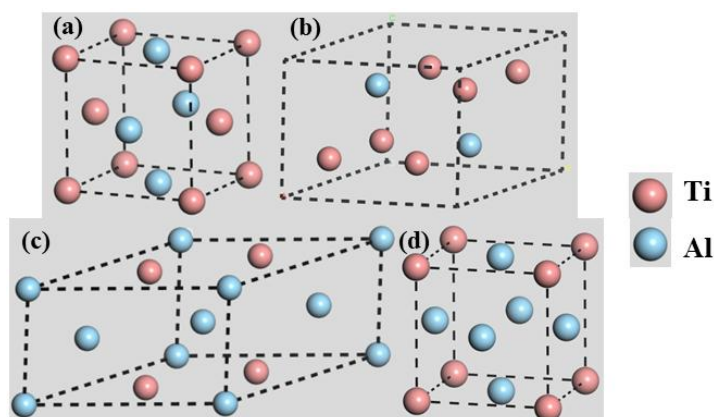


图 3-2 TiAl 合金化合物模型图: (a) TiAl; (b) Ti₃Al; (c) TiAl₂; (d)TiAl₃

3.3 结果与讨论

3.3.1 Ti4822-xCe 体系的晶格常数、结合能和形成焓

经过计算,得到 Ti4822-xCe (0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 wt.%) 和 TiAl、Ti₃Al、TiAl₂、TiAl₃ 的晶格参数结果及其他模拟和实验数据列于表 3-1。计算出的晶格常数误差不超过 5 %。通过计算结构的形成焓和结合能来评估合金的稳定性和合金化能力。结合能是指将孤立原子组合成稳定晶体结构或者将晶体拆分为无限远处孤立原子时所需要吸收或释放的能量。它体现了材料内部原子间的相互吸引力和连接强度,是材料稳定性的重要指标。而形成焓则是指在标准状态下,

由单质生成一摩尔某种纯物质时所释放出的能量。当合金体系的结合能和形成焓的负值越大时，说明该结构越稳定。这两个参数的计算可以分别依据公式（3-1）和（3-2）来进行。

$$E_{cho} = \frac{1}{E_{total}} \left[E_{total} - N_{Ti} \times E_{Ti}^{atom} - N_{Al} \times E_{Al}^{atom} - N_{Cr} \times E_{Cr}^{atom} - N_{Nb} \times E_{Nb}^{atom} - N_{Ce} \times E_{Ce}^{atom} \right] \quad (3-1)$$

$$E_f = \frac{1}{E_{total}} \left[E_{total} - N_{Ti} \times E_{atom}^{Ti} - N_{Al} \times E_{atom}^{Al} - N_{Cr} \times E_{atom}^{Cr} - N_{Nb} \times E_{atom}^{Nb} - N_{Ce} \times E_{atom}^{Ce} \right] \quad (3-2)$$

其中 E_{cho} 表示结合能， E_f 表示形成焓， E_{total} 表示该结构的总能量， N_{total} 表示总原子数， N_{Ti} 表示钛原子数， N_{Al} 表示铝原子数， N_{Cr} 表示铬原子数， N_{Nb} 表示铌原子数， N_{Ce} 表示铈原子数， N_{Ti}^{atom} 、 N_{Al}^{atom} 、 N_{Cr}^{atom} 、 N_{Nb}^{atom} 、 N_{Ce}^{atom} 表示孤立 Ti、Al、Cr、Nb、Ce 原子释放的能量， E_{atom}^{Ti} 、 E_{atom}^{Al} 、 E_{atom}^{Cr} 、 E_{atom}^{Nb} 、 E_{atom}^{Ce} 表示单个原子在体系中所释放的能量。

图 3-3 为 Ti4822-xCe 合金形成能与结合能变化曲线图，由图可知 Ti4822-xCe 合金随着 Ce 含量的增加，体系结合能能量逐渐降低，且数值均为负值，表明合金的微观结构更加有序，原子排列更加紧密，从而提高了合金的稳定性。形成能的降低则反映了合金在形成过程中释放的能量增加，即合金的形成变得更加容易，这也进一步证明了合金的稳定性增强。

表 3-1 Ti4822-xCe 系合金化合物和 TiAl 系合金化合物的晶格参数

化合物	晶格常数		
	a(Å)	b(Å)	c(Å)
Ti4822	3.992	3.992	3.992
Ti4822-0.5Ce	3.998	3.998	3.998
Ti4822-1.0Ce	4.003	4.003	4.003
Ti4822-1.5Ce	4.009	4.009	4.009
Ti4822-2.0Ce	4.019	4.019	4.019
Ti4822-2.5Ce	4.026	4.026	4.026
TiAl	3.984	3.984	4.054
Ti ₃ Al	5.760	5.760	4.659
TiAl ₂	6.420	6.420	4.012
TiAl ₃	3.999	3.999	3.999

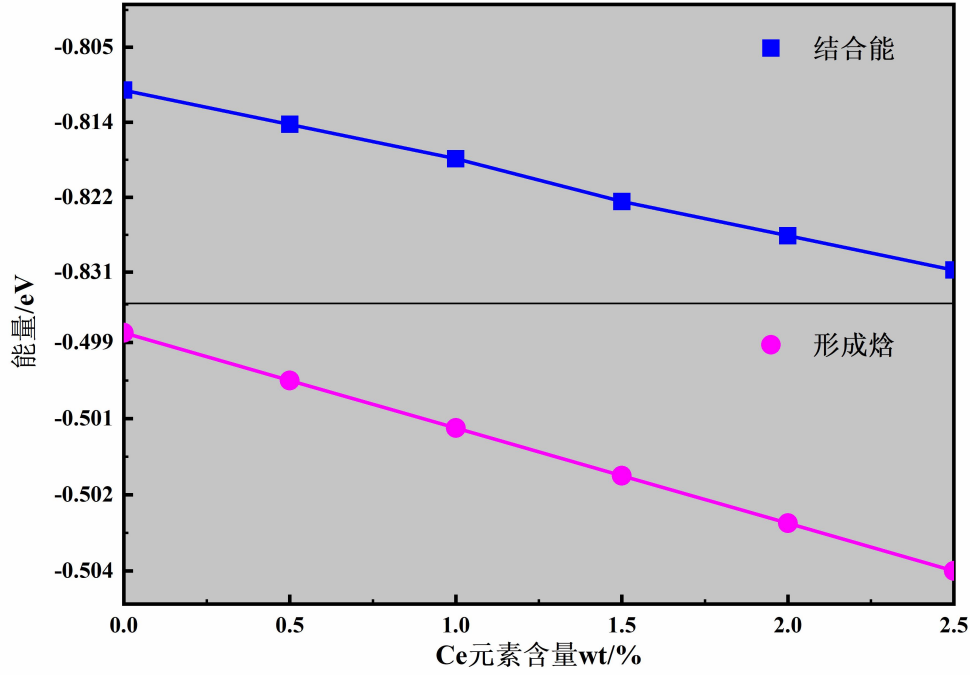


图 3-3 Ti4822-xCe 合金形成能与结合能变化曲线

3.3.2 Ti4822-xCe 体系的弹性性质

为判断机械结构的稳定性，计算了立方相的 3 个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{22} 、 C_{44} ，以及六方相的 6 个独立弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{66} [80], 计算结果如表 2 所示。Ti₃Al、TiAl₂ 化合物和 TiAl、TiAl₃ 的立方和六方晶系的 Born 力学稳定性条件分别如公式 (3-3) 到 (3-6) 所示 [81-82]:

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{55} > 0, C_{66} > 0 \quad (3-3)$$

$$C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23}) > 0, C_{11} + C_{22} - 2C_{12} > 0 \quad (3-4)$$

$$C_{11} + C_{33} - 2C_{13} > 0, C_{22} + C_{33} - 2C_{23} > 0 \quad (3-5)$$

$$C_{11} > 0, C_{11} - [C_{12}] > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \quad (3-6)$$

其中 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{66} 、 C_{22} 表示在结构中计算时不同结构下的弹性常数。

表 3-2 TiAl 化合物的弹性常数 C_{ij} (GPa)

	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}
Ce ₀	148.703	148.703	159.542	100.776	100.776	77.787	86.981	82.586	82.586
Ce _{0.5}	151.385	151.385	162.214	101.240	101.240	79.416	88.858	83.488	83.488
Ce _{1.0}	153.498	153.498	165.427	101.026	101.026	81.333	90.468	83.192	83.192
Ce _{1.5}	154.203	154.202	160.28302	100.544	100.544	82.353	91.394	83.067	83.067
Ce _{2.0}	156.843	156.843	159.083	97.178	97.178	80.170	93.780	82.079	82.079
Ce _{2.5}	147.673	147.673	148.802	96.712	96.712	90.190	79.382	84.850	84.850
TiAl	157.352	157.352	165.46	106.087	106.087	78.7823	90.841	89.303	89.303
Ti ₃ Al	191.431	191.431	230.03	62.658	62.658	57.424	76.584	59.255	59.255
TiAl ₃	161.863	161.863	161.863	72.722	72.722	72.722	64.764	64.764	64.764
TiAl ₂	178.306	169.384	160.537	88.528	84.303	76.435	62.415	66.972	70.739

根据该合金的体心立方结构以及其结构对称性，对于不同 Ce 含量计算得出 C_{11} 、 C_{12} 和 C_{44} 的具体数值。为了确保立方晶系合金的力学稳定性，必须满足 Born-Huang 力学稳定性判据^[83-85]，该判据（式 3-5）要求：

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (3-7)$$

由表 3-2 得出的数据计算得到，本文 Ti-4822-xCe 合金弹性常数均满足 Born-Huang 力稳定性判据。所有的六方 Ti₃Al、TiAl₂ 化合物和 TiAl、TiAl₃ 的单晶弹性常数均满足上述稳定性判据，说明 Ti₃Al、TiAl₂ 化合物和 TiAl、TiAl₃ 都是力学稳定的。表 3-3 计算得到 TiAl 化合物的 B 、 G 、 E 、 B/G 、 ν 、 H ，从体弹性模量 B 剪切模量 G 来看，这些化合物均展现出较高的模量值，表明它们具有良好的抵抗变形的能力。其中，TiAl 的 B 值最高(113.207 GPa)，而 TiAl₃ 的 G 值虽然略低于其他化合物，但仍保持在较高水平(61.849 GPa)。进一步计算得到的杨氏模量 E 也验证了这一点，所有化合物的 E 值均超 150 GPa，其中 TiAl₂ 的 E 值最高(167.144 GPa)，表明其在受到拉伸或压缩时能够更有效地抵抗变形。TiAl 和 Ti₃Al 的 B/G 比值较高(分别为 1.760 和 1.744)，意味着这两种化合物具有较好的延展性。相比之下，TiAl₃ 和 TiAl₂ 的 B/G 比值较低(分别为 1.570 和 1.478)，表明它们在某些条件下可能表现出更脆的特性。泊松比 ν 反映了材料在受到

压缩时横向膨胀的程度。在本研究中，所有化合物的泊松比均小于 0.3，这是金属和合金常见的泊松比范围。其中， TiAl_2 的泊松比最低(0.224)，可能意味着它在受到压缩时横向膨胀的程度最小，这有助于保持材料的尺寸稳定性。从计算结果中可以看出，随着 Ti-Al 化合物中 Al 含量的增加(从 TiAl 到 TiAl_3 再到 TiAl_2)，硬度呈现出先降低后增加的趋势。然而，这种趋势并不是线性的，这可能与化合物的结构和物组成有关。在本研究中， TiAl_2 表现出最高的硬度值(11.74 GPa)， TiAl_2 合金的高硬度可能是因为其金属键和共价键的共存有关。

表 3-3 合金化合物的体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、普格比 B/G 、泊松比 ν 、硬度 H

	B	G	E	B/G	ν	$H(\text{GPa})$
TiAl	113.207	64.315	162.225	1.760	0.261	9.22
Ti_3Al	111.351	63.851	160.814	1.744	0.259	9.27
TiAl_3	97.130	61.849	153.059	1.570	0.237	10.21
TiAl_2	100.918	68.280	167.144	1.478	0.224	11.74

在 Ti4822-xCe 合金中（表 3-4），随着 Ce 添加量的逐渐增加，合金的弹性性能展现出一种先增后减的趋势，揭示了 Ce 作为添加剂在优化合金性能方面的复杂作用。具体而言，当 Ce 添加量从 0 % 增加至 1 % 时，合金的体弹性模量 B 、剪切模量 G 以及杨氏模量 E 均达到了最大值，这表明适量的 Ce 添加显著增强了合金的刚度，使其更能抵抗外部变形。同时，硬度 H 也在此添加量下达到峰值，表明合金的局部压入变形能力得到了有效提升。这些性能的提升可能归因于 Ce 在合金中形成的强化相，它们与基体之间产生了强烈的相互作用，从而增强了合金的整体性能。然而，当 Ce 添加量超过 1 % 并继续增加时，虽然泊松比 ν 和 Universal 参数略有波动，但合金的 B 、 G 、 E 和 H 等关键力学性能均开始出现下降趋势。这可能是因为过量的 Ce 在合金中形成了不利的相结构，或者导致了相之间的不均匀分布，进而影响了合金的力学性能。此外，过高的 Ce 含量还可能引发合金内部应力的增加，进一步降低了其整体性能。综上所述，适量的 Ce 添加（约 1 %）是优化 Ti4822 合金涂层力学性能的关键。

表 3-4 Ti4822-Cex 合金的体积模量 B 、剪切模量 G 、杨氏模量 E 、泊松比 ν 、硬度 H 、各向异性系数

Ti4822-xCe	$B(\text{GPa})$	$G(\text{GPa})$	$E(\text{GPa})$	ν	$H(\text{GPa})$	Universal
0	106.78519	61.97868	155.79469	0.25684	9.20572	1.38589
0.5	108.50267	62.8326	157.99931	0.2573	9.27136	1.35361
1	109.55995	63.7361	160.1523	0.25637	9.41445	1.29619
1.5	109.30281	63.30599	159.18561	0.25727	9.32244	1.33576
2	109.80773	62.4723	157.54066	0.26088	9.04965	1.21308
2.5	104.67505	61.61373	154.52284	0.25396	9.31496	1.517

图 3-4 为对 Ti4822 合金中添加不同含量 Ce (0-2.5 wt.%) 后的各向异性图，在模拟过程中，严格控制了变量，确保了实验结果的准确性和可靠性。模拟结果显示，随着 Ce 含量的逐渐增加，Ti4822 合金的各向异性呈现出一种先增大后减小的趋势。尽管在数值上，这种变化并非特别显著，但其背后的物理机制和影响因素却值得深入探讨。首先，Ce 元素的添加对 Ti4822 合金的显微组织产生了微妙的影响。稀土元素 Ce 在合金中可能起到细化晶粒、改变相分布等作用，这些变化都会直接或间接地影响到合金的各向异性。当 Ce 含量较低时，其对合金显微组织的影响可能尚未充分显现，因此各向异性的变化相对较小。然而，随着 Ce 含量的增加，其对合金显微组织的影响逐渐增强，导致各向异性出现增大的趋势。然而，当 Ce 含量继续增加时，过多的 Ce 元素可能会导致合金中出现一些不利的相或组织，如析出相、偏聚区等。这些不利的相或组织会破坏合金的原有结构，降低其力学性能，进而导致各向异性出现减小的趋势。此外，过多的 Ce 元素还可能引起合金中其他元素的偏析或富集，进一步影响合金的各向异性。这一细微的变化表明，即使添加少量的 Ce 元素，也会对 Ti4822 合金的显微组织和力学性能产生一定的影响。这种影响虽然可能在宏观上表现得不明显，但在微观层面上却对合金的性能产生了重要的调控作用。因此，我们需要更加深入地研究 Ce 元素在 Ti4822 合金中的作用机制，探索其对合金各向异性的具体影响规律和优化途径。综上所述，通过模拟分析揭示了 Ti4822 合金中添加不同含量 Ce 后的各向异性变化规律。这一发现为深入理解 Ce 元素在 Ti4822 合金中的作用机制提供了有益的线索，也为进一步优化合金的性能提供了思路和参考，后续的实验研究将继续探讨 Ce 元素对 Ti4822 合金其他性能的影响，以及如何通过调整

Ce 含量来实现合金性能的最佳化。

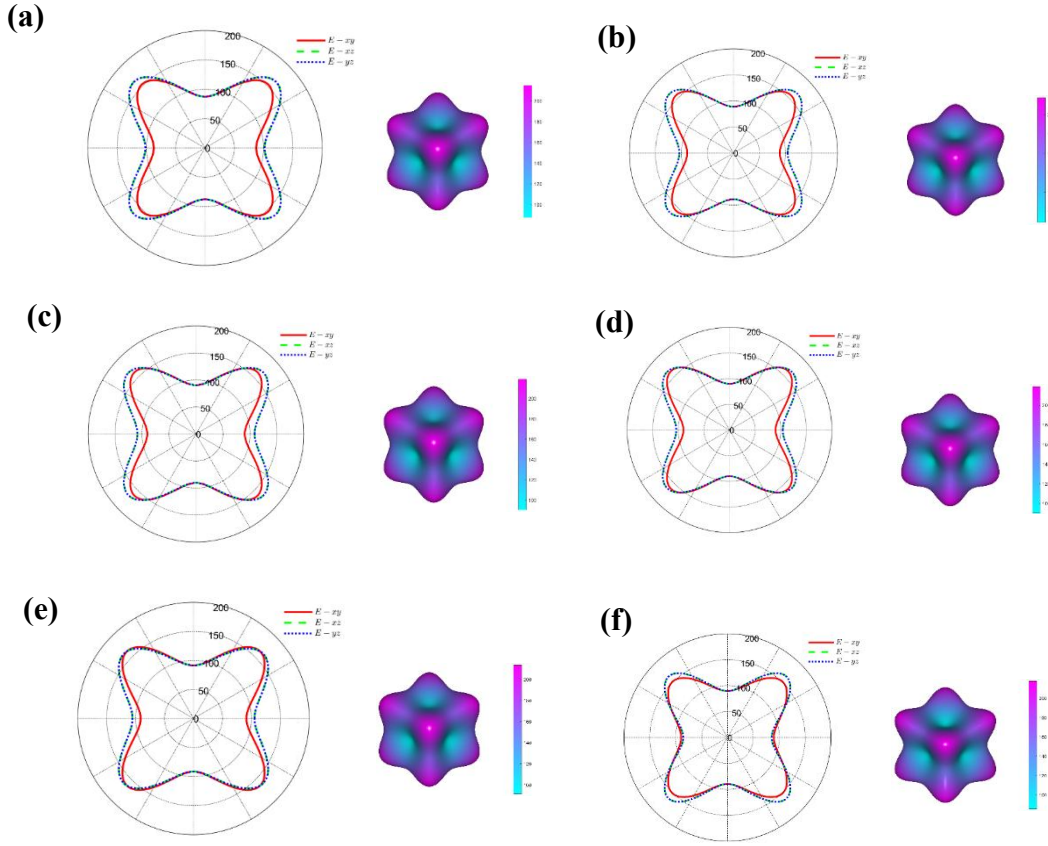


图 3-4 Ce 含量对 Ti4822 合金各向异性特征影响: (a) Ti4822; (b) Ti4822-0.5Ce; (c) Ti4822-1.0Ce; (d) Ti4822-1.5Ce; (e) Ti4822-2.0Ce; (f) Ti4822-2.5Ce

3.3.3 Ti4822-xCe 体系的电子特性

图 3-5 为对 Ti4822 合金中添加不同 Ce 含量 (0-2.5 wt.%) 以及 TiAl 化合物的能带结构进行了模拟计算。能带图分析结果显示, 随着 Ce 含量的增加, Ti4822 合金的能带结构发生了微妙变化, 但其整体金属性特征依然显著。TiAl 化合物作为 Ti4822 合金中的主要组成相, 其能带图呈现出典型的金属性特征, 即导带与价带之间存在明显的重叠, 表明电子在能带间可以自由移动, 这是金属导电性的基础。进一步观察发现, Ce 元素的添加对 TiAl 化合物的能带结构产生了一定影响, 尽管这种影响在数值上并不显著。具体来说, 随着 Ce 含量的增加, TiAl 化合物的能带结构略有调整, 但其整体金属性特征并未发生根本性改变。这表明 Ce 元素在 Ti4822 合金中可能主要起到调节合金显微结构、改善力学性能等作用, 而非直接改变其电子结构或金属性本质。通过能带图分析验证了 Ti4822 合金及 TiAl 化合物的金属性特征, 并初步探讨了 Ce 元素添加对合金能带结构的影响。

这些发现为深入理解 Ti4822 合金的电子结构特性及其与性能之间的关系提供了重要依据，也为后续合金成分设计与性能优化提供了理论支持。

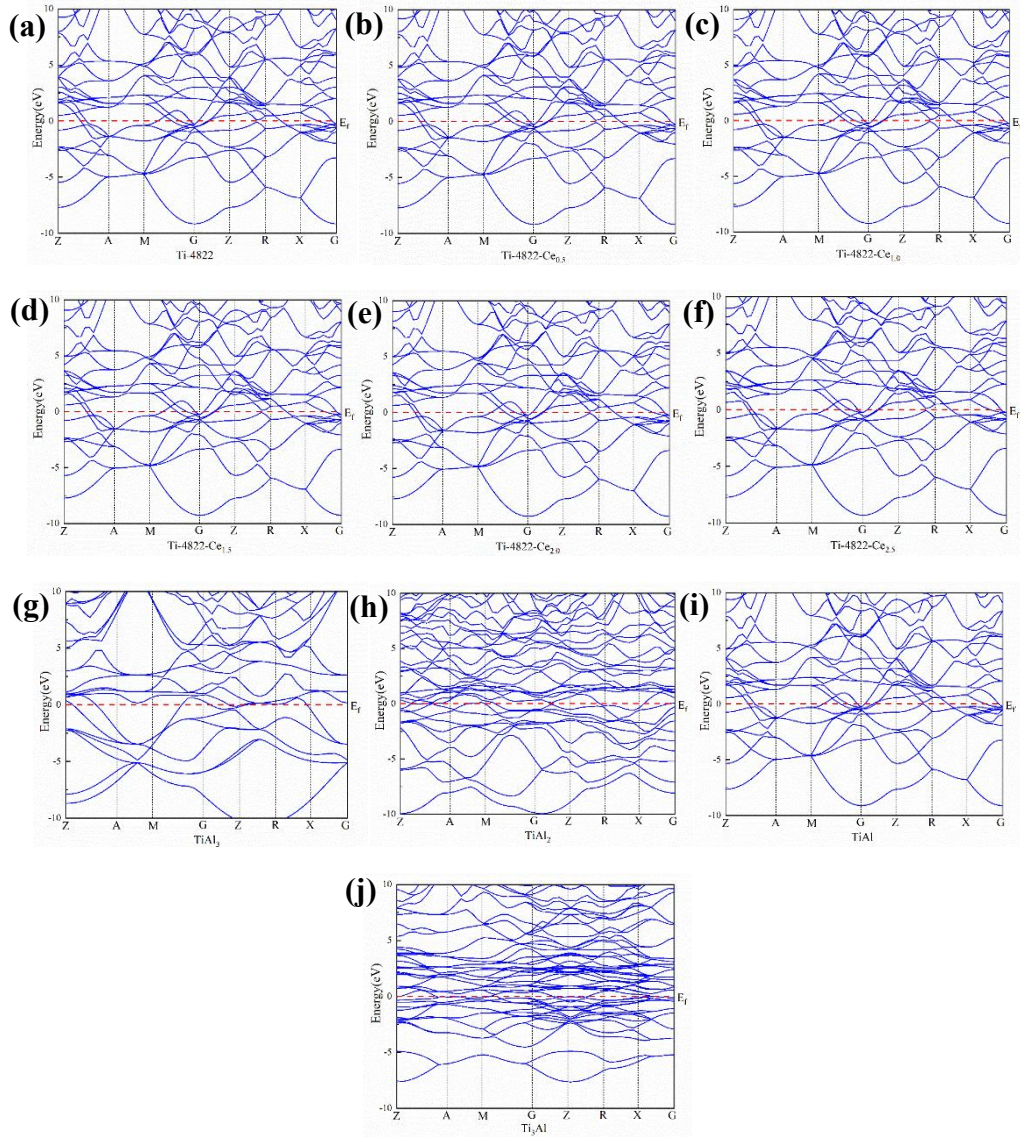


图 3-5 Ti4822-xCe 和 Ti-Al 金属间化合物的能带结构图：(a) Ti4822;
(b) Ti4822-0.5Ce; (c) Ti4822-1.0Ce; (d) Ti4822-1.5Ce; (e) Ti4822-2.0Ce;
(f) Ti4822-2.5Ce; (g) TiAl₃; (h) TiAl₂; (i) TiAl; (j) Ti₃Al

图 3-6 表示 Ti4822-xCe 的电子态密度 (DOS)，通过分析总态密度与分态密度的变化，发现随着 Ce 元素含量的增加，合金的电子结构发生了微妙而有序的调整。具体来说，在低能量区（能量约从-6~-2 eV），合金的总态密度主要呈现出由 Ti 和 Al 原子的 d 轨道电子态所贡献。这一区域的态密度随着 Ce 含量的增加变化不大，说明 Ce 元素对合金低能量区，尤其是 Ti 和 Al 原子 d 轨道电子态的影响有限。

在能量约为-2~-1 eV 的区域，我们观察到总态密度出现了一定的变化。随着 Ce 元素含量的增加，这一区域的态密度呈现出逐渐增高的趋势，尽管增长幅度不大。深入分析发现，这一区域的态密度主要由 Ti 和 Al 原子的 p 轨道电子态以及 Ce 原子的 f 轨道电子态共同贡献。Ce 元素的添加可能通过调节这些轨道电子态之间的相互作用，从而对合金在这一能量范围内的电子态产生调制作用。

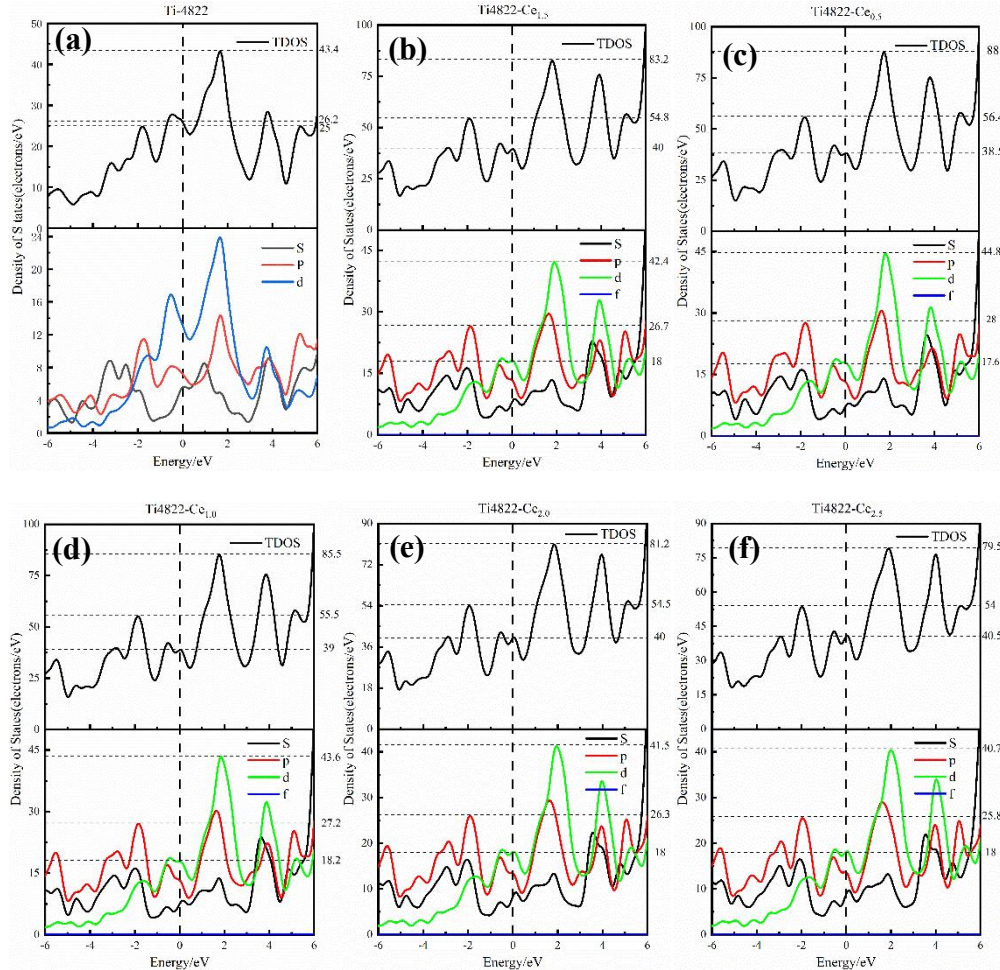


图 3-6 Ce 含量对 Ti4822 合金的总态密度与分波态密度影响：

(a) Ti4822; (b) Ti4822-0.5Ce; (c) Ti4822-1.0Ce; (d) Ti4822-1.5Ce; (e) Ti4822-2.0Ce; (f) Ti4822-0.5Ce

在对 TiAl、Ti₃Al、TiAl₂、TiAl₃ 的电子结构进行深入研究时，利用软件模拟并绘制了这些化合物的电子态密度图（图 3-7）。总态密度图显示了这些化合物在不同能量区间内电子态的总体分布情况，而分态密度图则进一步揭示了各原子轨道对总态密度的具体贡献。从总态密度图中可以观察到，随着 Ti 和 Al 原子比例的变化，费米能级附近的电子态密度呈现出显著的变化趋势。这些变化与化合物的电子结构特性紧密相关，并对其物理和化学性质产生重要影响。在某些化合物

物中，费米能级穿过了高态密度区域，表明这些化合物可能具有良好的导电性能。分态密度图则提供了更详细的信息。通过对比不同化合物的分态密度图，可以发现 Ti 的 d 轨道和 Al 的 p 轨道对总态密度的贡献存在显著差异。这些差异不仅反映了化合物中原子间的相互作用方式，还可能与其催化活性、机械性能物理化学性质密切相关。特别值得注意的是，在 TiAl_3 化合物中，观察到了费米能级附近态密度的显著下降，这可能与该化合物较低的强度和韧性有关。同时，通过分态密度分析，还确定了导致这一变化的主要原子轨道贡献，为深入理解 TiAl_3 化合物的电子结构特性提供了重要线索。

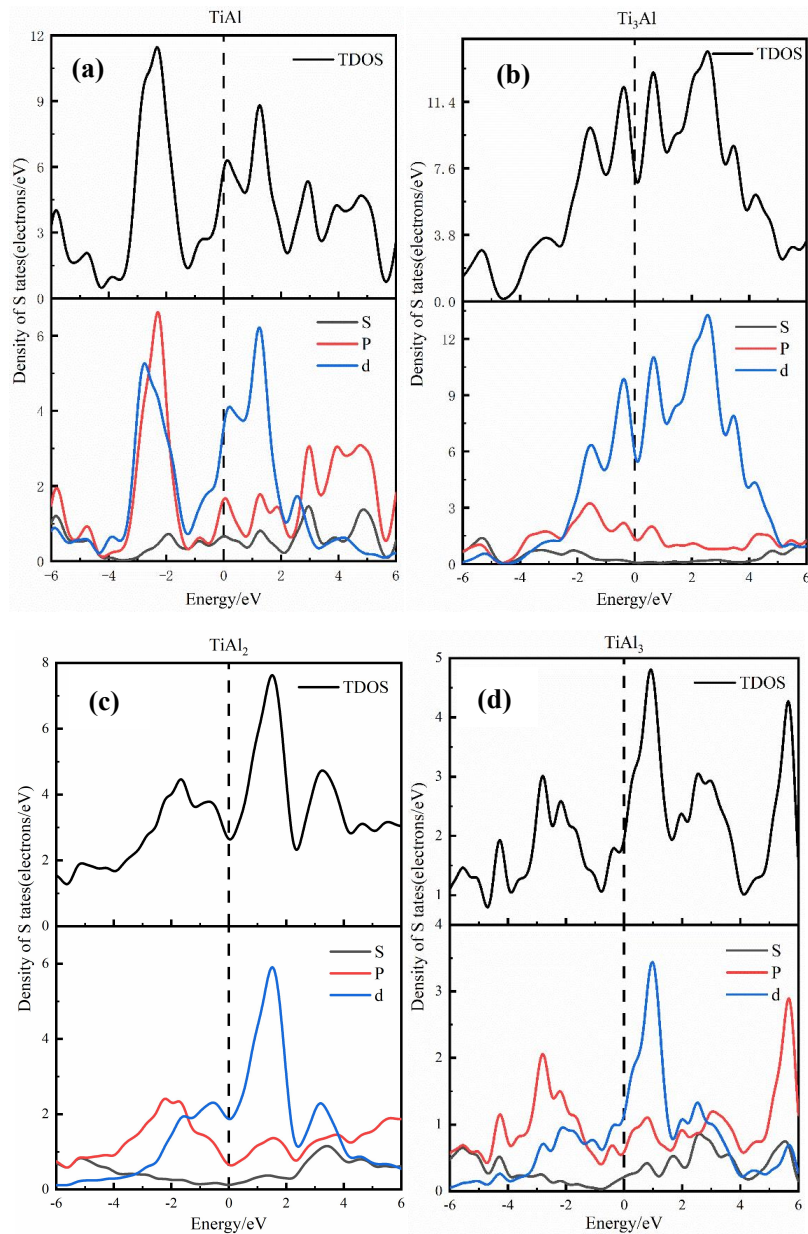


图 3-7 TiAl 金属间化合物的总态密度与分态密度：(a) TiAl ; (b) Ti_3Al ; (c) TiAl_2 ; (d) TiAl_3

3.4 本章小结

通过模拟计算分析了 Ti4822-xCe (x=0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 wt.%) 合金以及 TiAl 化合物的弹性性能、态密度、能带结构、结构稳定性等, 得出以下几种结论:

(1) Ti4822-xCe (x=0 至 2.5 wt.%) 体系的晶格常数、结合能和形成焓表明其结构稳定。合金的弹性常数均满足 Born-Huang 力学稳定性判据, 说明 Ti4822-xCe 合金以及 Ti₃Al、TiAl₂、TiAl 和 TiAl₃ 化合物在力学上是稳定的。TiAl 化合物具有较高的体弹性模量 B 和剪切模量 G , 以及较高的杨氏模量 E , 表明它们具有良好的抵抗变形的能力。 B/G 比值显示 TiAl 和 Ti₃Al 具有较好的延展性, 而 TiAl₃ 和 TiAl₂ 可能表现出更脆的特性。

(2) 随着 Ce 含量的逐渐增加, Ti4822 合金的各向异性呈现出先增大后减小的趋势。Ce 元素的添加对 Ti4822 合金的显微组织产生微妙影响, 可能细化晶粒、改变相分布, 进而影响合金的各向异性。过多的 Ce 元素可能导致合金中出现不利的相或组织, 降低其力学性能, 导致各向异性减小。

(3) Ti4822 合金及 TiAl 化合物的能带结构显示出典型的金属性特征, 即导带与价带之间存在明显的重叠。随着 Ce 含量的增加, Ti4822 合金的能带结构发生微妙变化, 但整体金属性特征未发生根本性改变。Ce 元素的添加对 TiAl 化合物的能带结构有一定影响, 主要通过调节 Ti 和 Al 原子的 p 轨道以及 Ce 原子的 f 轨道电子态之间的相互作用来调制合金的电子态。

(4) 由态密度图可知在低能量区, Ce 元素对合金总态密度的影响有限, 主要由 Ti 和 Al 原子的 d 轨道电子态贡献。在能量约为 -2~-1 eV 的区域, 随着 Ce 含量的增加, 态密度逐渐增高, 由 Ti 和 Al 原子的 p 轨道以及 Ce 原子的 f 轨道共同贡献。TiAl、Ti₃Al、TiAl₂、TiAl₃ 化合物的电子态密度图显示, 费米能级附近的电子态密度随 Ti 和 Al 原子比例的变化而显著变化, 可能影响其物理和化学性质。TiAl₃ 化合物中费米能级附近态密度的显著下降可能与其较低的强度和韧性有关。

第 4 章 激光熔覆 Ti4822 涂层工艺参数优化

4.1 Ti4822 激光熔覆层的宏观质量

在前期的多次实验探索中，确定了激光熔覆 Ti4822 合金涂层的部分关键工艺参数及其范围，具体如表 4-1 所示。由于激光功率的设置对熔覆效果至关重要，功率过低会导致熔覆粉末熔化不充分，而功率过高则会引起粉末飞溅。同样，激光扫描速度也需精确控制，速度过低会造成熔覆层周边区域过熔，速度过高则会导致涂层与基体结合不牢。因此，通过之前多次试验，逐步调整激光功率和扫描速度，依据相关实验数据和指标进行分析，最终确定了本次实验的最佳工艺参数范围。基于此，将激光功率设定在 1300 W 至 1500 W 之间，激光扫描速度设定在 4 mm/s 至 6 mm/s 之间，并在此范围内进行了多次试验，为后续 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层的制备及其微观组织和性能研究奠定了基础。

表 4-1 激光熔覆工艺参数

计算参数	数值
光斑形状	圆形
光斑直径	4 mm
离焦量	1.2 mm
送粉方式	同轴送粉
保护气体	氩气
搭接率	40 %
预热温度	300 °C

通过预调节激光功率与扫描速率，实验表明，当熔池呈现均匀流线型形貌且粉末飞溅率低于 1.5 % 时，可判定工艺参数处于优化区间。熔覆层制备后，采用旋转钢丝刷清除表面氧化皮与残余粉末，经酒精清洗后观察宏观缺陷。如图 4-1a 所示，9 组不同参数组合的熔覆层表面均呈现连续致密结构，未发现可见气孔或裂纹，证明预设参数范围的有效性。使用电火花线切割机获取熔覆层横截面样品，经机械打磨（400#-2000#砂纸）与抛光处理后，采用金相显微镜分析截面缺陷分布并计算稀释率。如图 4-1b 所示，稀释率 ζ 表征：如式 4-1 所示：

$$\zeta = \frac{A_1}{A_2} \times 100\% \quad (4-1)$$

其中： ζ 表示稀释率， A_2 表示熔覆层总截面积， A_1 表示基体熔化区面积。

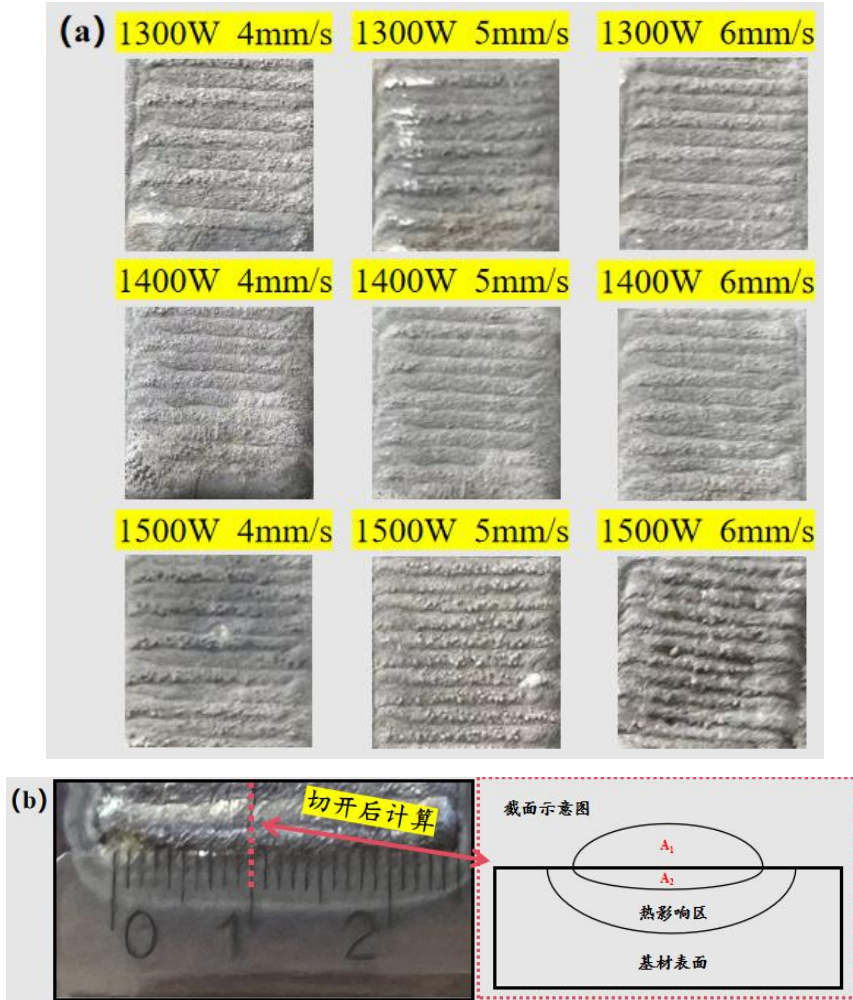


图 4-1: (a) 激光熔覆层表面宏观形貌图; (b) 激光熔覆截面示意图

基于预实验结果，本研究针对 Ti4822 合金激光熔覆工艺开展系统研究，设定激光功率（1300 - 1500 W）与扫描速度（4-6 mm/s）的关键工艺窗口。如表 4-2 所示，该参数范围内熔覆层稀释率稳定在 8 %-25 %，且表面粗糙度 $Ra < 10 \mu m$ ，表面成形质量满足连续致密性要求。通过对比分析，选定两组核心工艺组合进行深度优化：

（1）固定扫描速度为 5 mm/s 时，分别采用 1300 W、1400 W、1500 W 梯度激光功率；

（2）固定激光功率为 1400 W 时，调整扫描速度为 4 mm/s、5 mm/s、6 mm/s。

此参数矩阵设计兼顾功率-速度交互作用对稀释率与缺陷控制的影响规律，为建立 Ti4822 合金熔覆工艺准则提供数据支撑。

表 4-2 熔覆层工艺参数实验

激光功率(W)	扫描速度(mm/s)	送粉速度(r/min)	稀释率	表面成型
1300	4	1.0	12 %	成型良好
1300	5	1.0	15 %	成型良好
1300	6	1.0	23 %	成型良好
1400	4	1.0	13 %	成型良好
1400	5	1.0	8 %	成型良好
1400	6	1.0	17 %	成型良好
1500	4	1.0	16 %	表面缺陷
1500	5	1.0	18 %	表面缺陷
1500	6	1.0	25 %	表面发黑

4.2 工艺参数对 Ti4822 熔覆层物相的影响

图 4-2 为不同工艺参数下 Ti4822 合金熔覆层的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。对比分析表明: TC4 基材物相由密排六方结构 (HCP) 的 α -Ti 相与体心立方结构 (BCC) 的 β -Ti 相组成, 其中 α 相 (101) 晶面衍射峰强度显著高于 β 相 (110), 表明 α 相为基体主导相; Ti4822 熔覆层中 γ -TiAl 相 (面心立方, FCC) 与 α_2 -Ti₃Al 相 (六方结构) 为主相, 其中 γ 相衍射峰强度占优 ((111) 晶面峰), 说明其为主导相, 而 α_2 相含量较低。当扫描速度为 5 mm/s 时, 激光功率由 1300 W 增至 1500 W, γ -TiAl 主峰 (111) 强度呈现下降趋势, 表明功率升高可能抑制 γ 相形成或促进亚稳相转变; 固定激光功率为 1400 W 时, 扫描速度在 4-6 mm/s 范围内变化 (图 4-3) 未引起物相类型改变, γ -TiAl 仍为唯一可检测主相, 表明 Ti4822 合金物相组成对扫描速度的敏感性低于功率参数。所以 Ti4822 熔覆层的物相结构由 γ -TiAl 与 α_2 -Ti₃Al 双相构成, 其相对含量受激光功率调控, 而扫描速度主要影响微观组织形貌而非相组成。

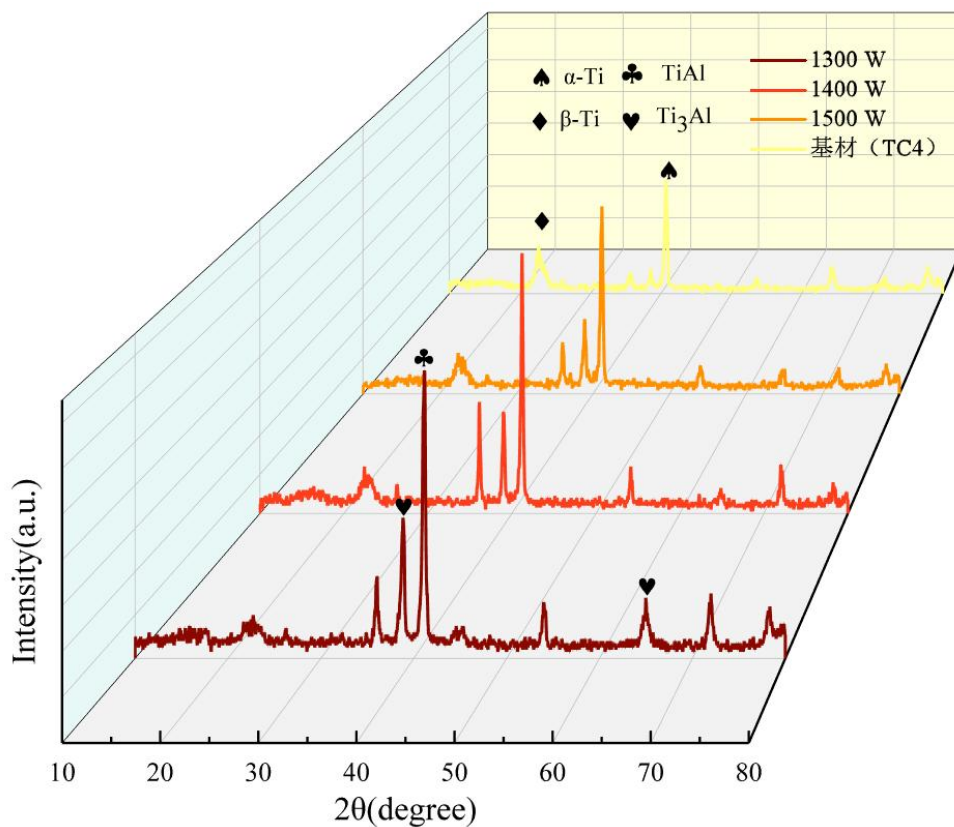


图 4-2 不同激光功率下的 Ti4822 合金涂层的 XRD 图谱

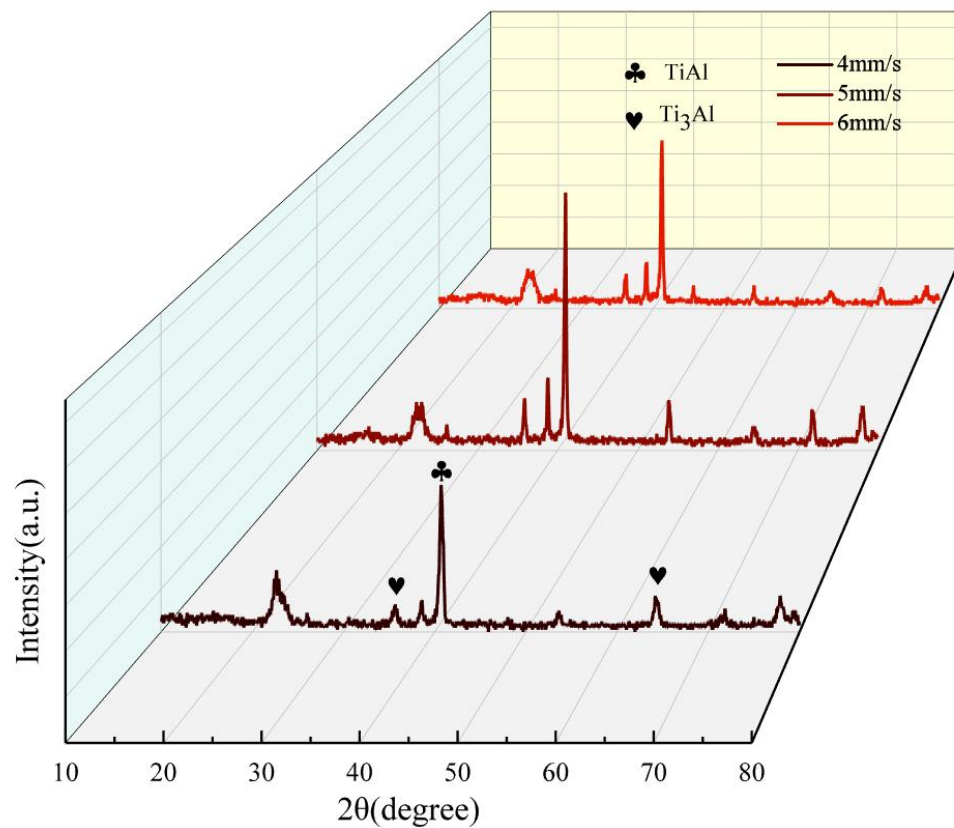


图 4-3 不同扫描速度下的 Ti4822 合金涂层的 XRD 图谱

4.3 工艺参数对 Ti4822 熔覆层显微组织的影响

4.3.1 激光功率对熔覆层显微组织的影响

在扫描速度恒定（5 mm/s）条件下，激光功率从 1300 W 增至 1500 W 时，Ti4822 熔覆层的显微组织呈现显著演化规律：（1）当功率为 1300 W 时，涂层熔池相对较小，晶粒细致但连续性稍差，形成细密但非均匀的柱状晶结构，局部区域出现微米级气孔及少量未熔颗粒（图 4-4 a），表明粉末未完全冶金结合；（2）当功率为 1400 W 时，涂层呈现出最为理想的状态：熔池形态清晰、大小适中，晶粒结构均匀稳定，涂层与基体结合紧密无缺陷，且表面平整光滑、粗糙度最低。形成均匀等轴晶与细层片状 γ -TiAl/ α_2 -Ti₃Al 双相混合组织，界面结合致密且无可见缺陷（图 4-4 b），符合 Hall-Petch 关系下的强韧化需求。（3）当功率为 1500 W 时，熔池过大，导致晶粒粗化（图 4-4 c），涂层表面粗糙且可能出现热影响区的不利变化。

实验结果表明，1400 W 功率下适中的能量密度有效调控熔池热力学行为，兼顾熔覆层致密化与晶粒细化，为 Ti4822 合金激光熔覆工艺的优选参数。

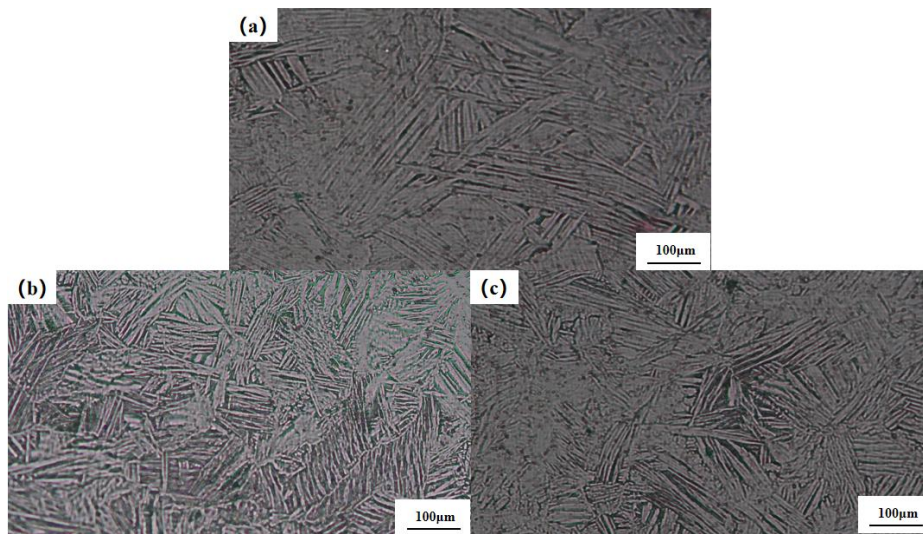


图 4-4 不同激光功率时熔覆层微观结构：(a) 功率为 1300 W 的熔覆层组织；
(b) 功率为 1400 W 的熔覆层组织；(c) 功率为 1500 W 的熔覆层组织

4.3.2 激光扫描速度对熔覆层显微组织的影响

在激光功率恒定为 1400 W 的条件下，扫描速度由 4 mm/s 增至 6 mm/s 时，Ti4822 熔覆层的显微组织呈现显著差异：（1）当扫描速度为 4 mm/s 时：表面出现粗糙度较高的情况，这是由于扫描速度过慢导致热量积累过多所致，显微组织以粗大柱状晶为主，晶界处可见微裂纹，同时因熔池流动性增强，形成局部元素

烧损；（图 4-5a）（2）当扫描速度为 5 mm/s 时：形成均匀细小的等轴晶与层片状 γ -TiAl 和 α_2 -Ti₃Al 双相组织，界面结合致密且无显微裂纹（图 4-5b）；（3）当扫描速度为 6 mm/s 时：涂层可能出现熔池不完全闭合、连续性变差的问题，影响了涂层的整体质量，伴随未熔颗粒及气孔，削弱涂层致密性（图 4-5c）。

实验表明，5 mm/s 扫描速度下，适中的能量输入与冷却动力学条件有效平衡了晶粒细化与缺陷抑制，使 Ti4822 熔覆层获得最优综合性能，为最佳实验条件。

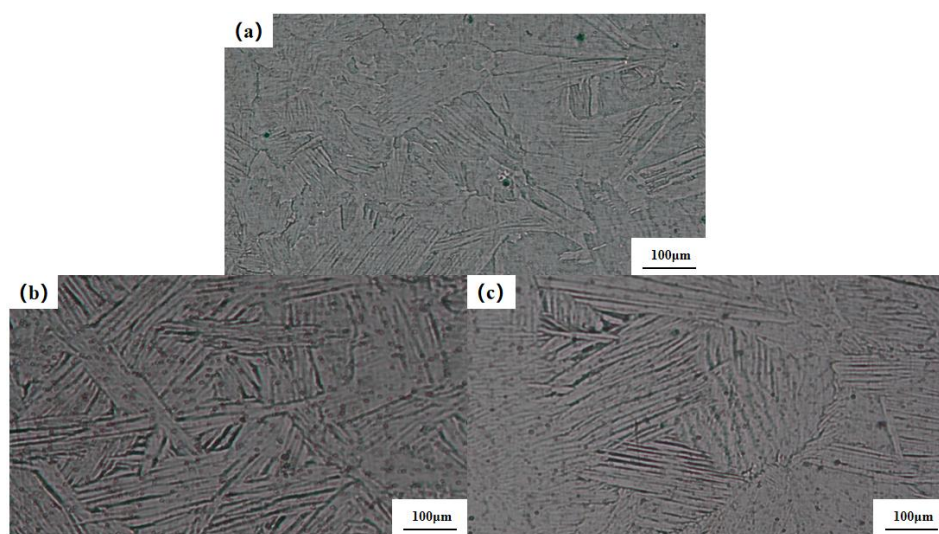


图 4-5 不同扫描速度下熔覆层组织：(a) 4 mm/s；(b) 5 mm/s；(c) 6 mm/s

4.4 工艺参数对 Ti4822 熔覆层的显微硬度的影响

4.4.1 激光功率对熔覆层显微硬度的影响

实验测得 TC4 钛合金基材平均硬度为 223.83 HV_{1.0}，而激光熔覆 Ti4822 合金涂层的硬度显著提升至 571.03 - 597.97 HV_{1.0}（图 4-6），大约是基材的 2.67 倍。在扫描速度为 5 mm/s 条件下，Ti4822 熔覆层的显微硬度随激光功率升高呈先升高后降低趋势：1300 W 到 1400 W 时，硬度从 571.03 HV_{1.0} 显著提升至 597.97 HV_{1.0}，增幅 4.7 %；1400 W 到 1500 W 时，硬度回落至 572.87 HV_{1.0}，降幅 4.2%，略高于 1300 W 水平。在此实验的基础上，最优功率为 1400 W 时硬度达到峰值，表明此功率下熔覆层获得最佳强化效果，功率过高或过低均导致硬度下降，存在明确的工艺参数临界值。

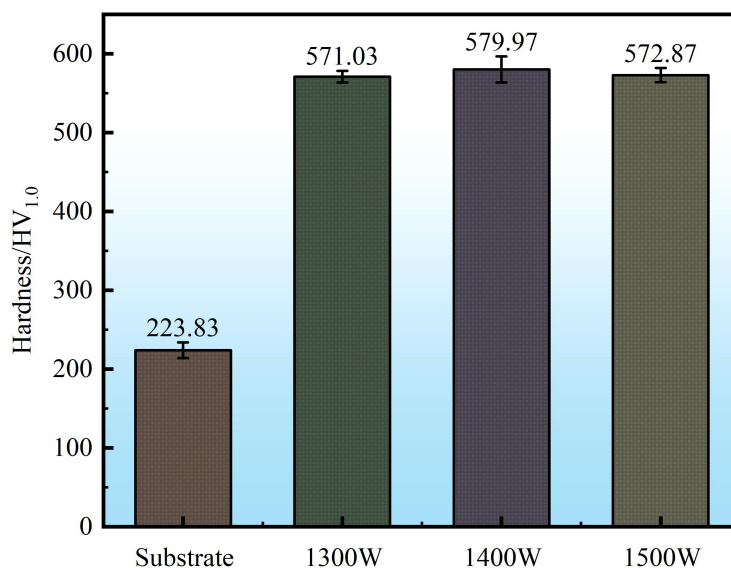


图 4-6 不同激光功率下的 Ti4822 合金涂层的平均硬度值

4.4.2 激光扫描速度对熔覆层显微硬度的影响

实验结果表明,当激光功率为 1500 W 时, Ti4822 熔覆层显微硬度随扫描速度变化呈现先升高后先显著升高后小幅下降趋势(图 4-7),当扫描速度从 4 mm/s 到 5 mm/s 时,硬度从 564.03 HV_{1.0} 提升至 579.97 HV_{1.0};当扫描速度从 5 mm/s 到 6 mm/s 时,硬度回落至 569.53 HV_{1.0}。即最优参数为扫描速度为 5 mm/s,硬度达到峰值 598 HV_{1.0};速度低于或高于 5 mm/s 均导致硬度下降,表明扫描速度为 5 mm/s 时为最佳工艺参数。

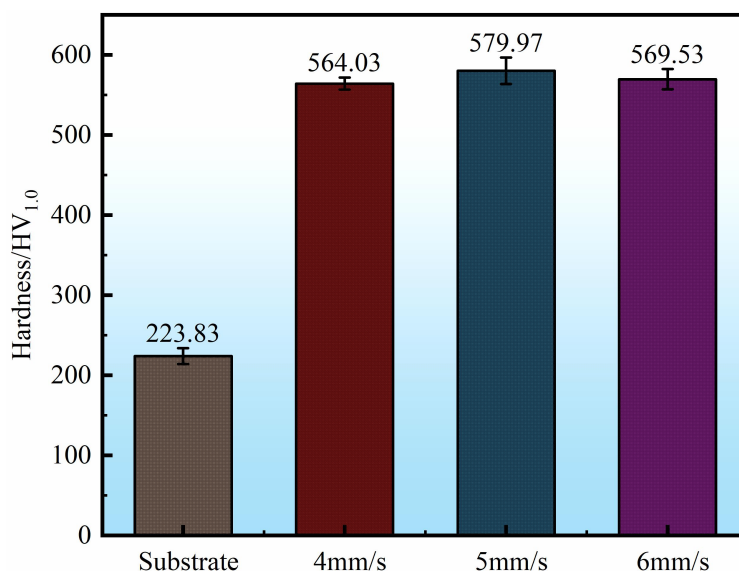


图 4-7 不同扫描速度下的 Ti4822 合金涂层的平均硬度值

4.5 工艺参数对 Ti4822 熔覆层耐磨性的影响

4.5.1 激光功率对熔覆层耐磨性的影响

在扫描速度固定为 5 mm/s 条件下, Ti4822 熔覆层的摩擦系数与磨损量随激光功率变化表明, 如图 4-8 (a-d), 摩擦系数随功率升高呈先降后升的趋势, 当激光功率从 1300 W 到 1400 W 时, 摩擦系数从 0.62 降至 0.59, 降低 4.8 %; 当激光功率从 1400 W 到 1500 W 时, 摩擦系数回升至 0.61, 增加 3.4 %。结果表明功率为 1400 W 时摩擦系数最低 (0.59), 较基材降低 10.6 %, 表明此功率下涂层表面耐磨性能最佳。

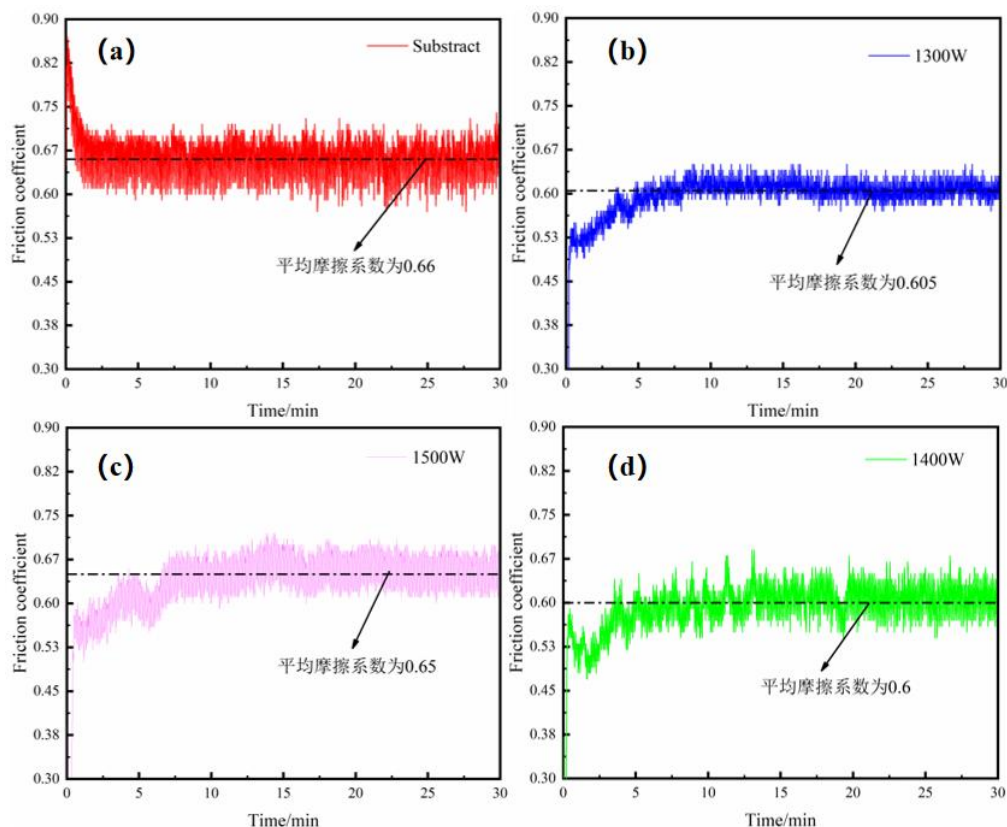


图 4-8 不同激光功率下的熔覆层的摩擦系数: (a) TC4 基材; (b) 4mm/s;
(c) 5mm/s; (d) 6mm/s

从图中 (图 4-9) 还可以看出磨损量随功率升高呈先降后升趋势: 当激光功率从 1300 W 到 1400 W 时, 磨损量从 1.23 mg 降至 1.16 mg, 降幅 5.7 %; 当激光功率从 1400 W 到 1500 W 时, 磨损量增至 1.53 mg, 增幅 31.9 %, 但仍优于基材。即功率为 1400 W 时磨损量最低 (1.16 mg), 较基材减少 44.2 %, 耐磨性显著提升。

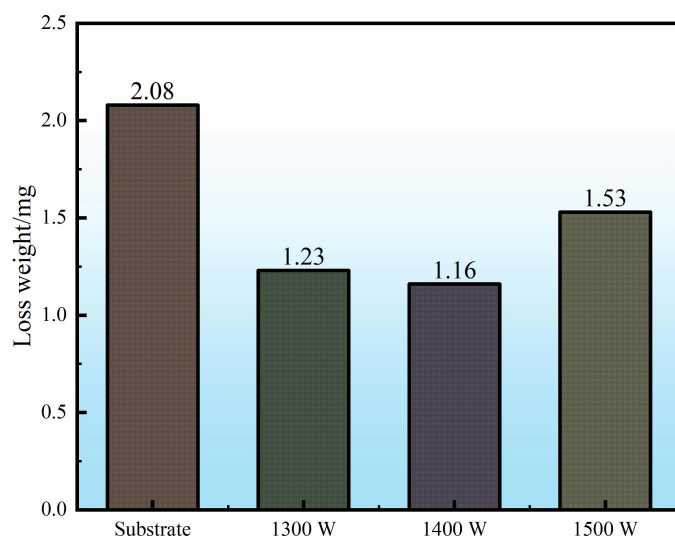


图 4-9 不同激光功率下的熔覆层的磨损量

4.5.2 激光扫描速度对熔覆层耐磨性的影响

在激光功率固定为 1500 W 条件下, Ti4822 熔覆层的摩擦系数与磨损量随扫描速度变化表明, 如图 4-10 (a-d), 摩擦系数变化先降后升: 扫描速度从 4 mm/s 增至 5 mm/s 时, 摩擦系数从 0.63 降至 0.59, 降幅 6.3 %; 速度继续增至 6 mm/s 时, 摩擦系数回升至 0.61, 增幅 3.4 %; 结果表明扫描速度为 5 mm/s 时摩擦系数最低 (0.59), 较基材降低 10.6 %, 表明此速度下表面耐磨性能最佳。

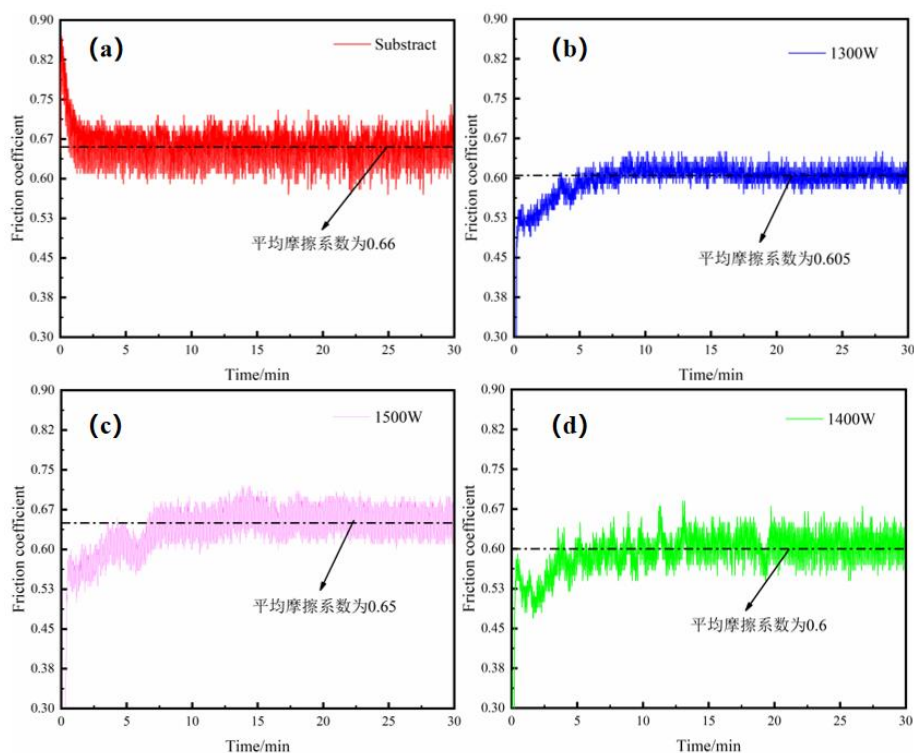


图 4-10 不同扫描速度下的熔覆层的摩擦系数: (a) TC4 基材; (b) 1300W; (c) 1400W; (d) 1600W

磨损量随速度增加呈先显著降低后小幅上升趋势(图 4-11),当扫描速度从 4 mm/s 升至 5 mm/s 时,磨损量从 1.36 mg 降至 1.16 mg,降幅 14.7%;当扫描速度从 5 mm/s 升至 6 mm/s 时,磨损量微增至 1.25 mg,增幅 7.8%,但仍低于 4 mm/s 水平即最优参数为 5 mm/s 时磨损量最低(1.16 mg),较基材减少 44.2%,耐磨性提升显著。

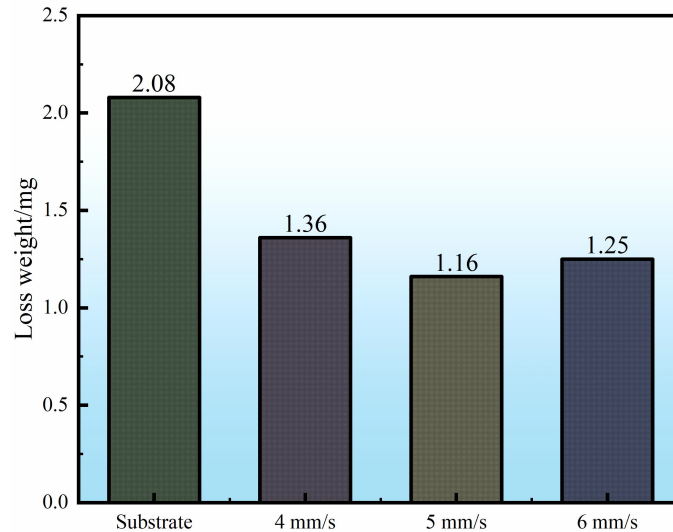


图 4-11 不同扫描速度下的熔覆层的磨损量

4.6 本章小结

通过系统研究激光功率与扫描速度对 Ti4822 合金熔覆层性能的影响规律,结合表面形貌、稀释率、物相组织、显微硬度及摩擦磨损分析,确定 1500 W 激光功率,5 mm/s 扫描速度为最优工艺参数组合,其原因如下:

(1) 熔覆层呈现连续均匀的鱼鳞状纹路,表面粗糙度,无宏观裂纹与气孔;稀释率,基体熔化区与熔覆层界面冶金结合致密,兼顾强结合与低热影响。

(2) 物相组织主相组成: γ -TiAl 与 α_2 -Ti₃Al 双相共存,快速凝固抑制 β -Ti 相生成;等轴晶平均尺寸约为 10 μm ,层片间距约为 0.5 μm ,晶界密度高,位错运动受阻显著。显微硬度达 597.97 HV_{1.0}(基材 223.83 HV_{1.0}),较基材提升 167%;细晶强化、金属间化合物强化和固溶强化协同作用。

(3) 与 TC4 基材(摩擦系数 0.66,磨损量 2.08 mg)相比,表面改性材料展现出显著改善的摩擦学性能:摩擦系数降低至 0.60,磨损量减少至 1.16 mg。其摩擦行为改善主要源于 Al₂O₃/TiO₂ 复合氧化膜的协同作用,致密氧化膜阻隔了基体金属间的直接接触,通过提升表面化学稳定性显著降低粘着倾向,抑制了界面原子扩散和材料转移现象。

第 5 章 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层组织及摩擦磨损性能的研究

5.1 引言

基于第三章和第四章对 Ti4822 合金涂层的制备工艺优化及第一性原理计算研究，研究了晶体结构、弹性性能、电子态密度等关键特性，本章采用激光熔覆技术制备了 Ti4822 基复合涂层，重点探究 CeO₂ 掺杂量对 Ti4822-xCeO₂ 熔覆层微观组织演变、物相构成及摩擦学行为的影响机制。涂层成分设计如表 5-1 所示，系统对比分析不同 CeO₂ 含量对熔覆层结构与性能的调控规律。

表 5-1 Ti4822- xCeO₂ 的化学成分配比(at. %)

Alloy	Ti	Al	Cr	Nb	CeO ₂
0CeO ₂	48	48	2	2	0
0.5CeO ₂	47.5	48	2	2	0.5
1.0CeO ₂	47	48	2	2	1.0
1.5CeO ₂	46.5	48	2	2	1.5
2.0CeO ₂	46	48	2	2	2.0
2.5CeO ₂	45.5	48	2	2	2.5

5.2 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层的物相分析

图 5-1 表示含有不同 Ce 含量的 TiAl 合金 XRD 图谱，结果表明其全部由 γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al、 α -Ti、 β -Ti 以及 CeO₂ 四种相组成，其中合金主要是由 TiAl 和 Ti₃Al 组成， α -Ti 和 β -Ti 相含量较少，在 70°附近有 β -Ti 相的峰，随 Ce 含量的增加峰值在降低，表明 β -Ti 相的晶粒尺寸变小。衍射峰的宽化可以由晶粒细化引起，这是由于小晶粒导致 X 射线衍射峰的宽化，而晶粒尺寸的减小通常会导致衍射峰强度的降低。图中在 2 θ 为 28.5°出现 CeO₂ 相结构，且随着 CeO₂ 含量的增加峰值增加，CeO₂ 相的存在会影响合金的硬度和耐磨性。

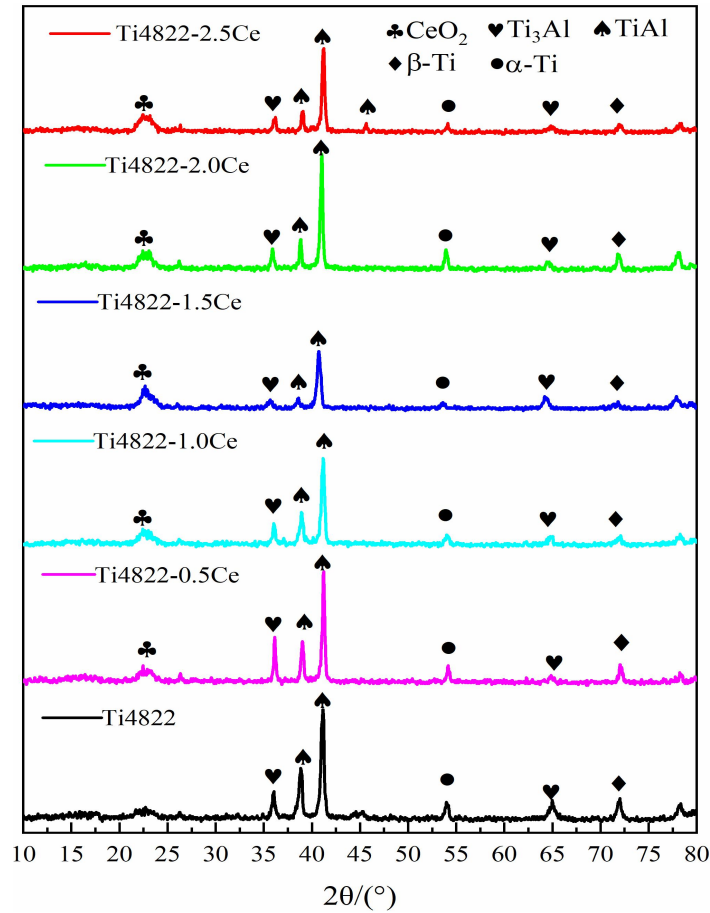

 图 5-1 不同 CeO_2 含量的 Ti4822 合金 X 射线衍射图谱

图 5-2 为光学显微镜 (OM) 对激光熔覆 Ti4822 合金涂层在不同 CeO_2 添加量下的微观组织图。由图可知, 合金涂层主要由 α -Ti、 β -Ti、TiAl 和 Ti_3Al 相组成, 在无 CeO_2 添加 (0 %) 时, 晶粒较大且分布不均。随着 CeO_2 含量的增加至 0.5 % 和 1.0 %, 可以观察到明显的晶粒细化现象, 晶粒尺寸显著减小且形态趋于等轴化, 显示出更高的组织均匀性。这些金属间化合物的出现与 CeO_2 的细化作用密切相关, 它促进了晶粒的细化并改变了相的平衡, 使得 TiAl 和 Ti_3Al 相在涂层中稳定存在。特别地, 在 1.0 % CeO_2 含量下, 涂层的微观组织为最优, α -Ti、 β -Ti、TiAl 和 Ti_3Al 相分布均匀且晶粒细小, 这种组织特征有利于提升涂层的硬度、耐磨性和抗腐蚀性能。然而, 当 CeO_2 含量进一步增加至 1.5 %、2.0 % 及 2.5 % 时, 虽然晶粒细化作用仍然显著, 但过多的 CeO_2 可能促进了 TiAl 和 Ti_3Al 相的过度析出, 导致这些相在某些区域聚集形成大尺寸的化合物。这种不均匀的相分布不仅可能降低涂层的力学性能, 还可能增加孔隙率和裂纹敏感性^[28]。此外, 过量的 CeO_2 还可能对 α -Ti 和 β -Ti 相的稳定性产生影响, 导致相界模糊或相变的发生, 进一步影响涂层的整体性能。

在激光熔覆 Ti4822 合金涂层中, CeO_2 的添加量对涂层的微观组织具有重要影响。为了获得最佳的微观结构和性能表现, CeO_2 的添加量应精确控制在 1.0 % 左右, 以平衡各相的分布和晶粒的细化程度。

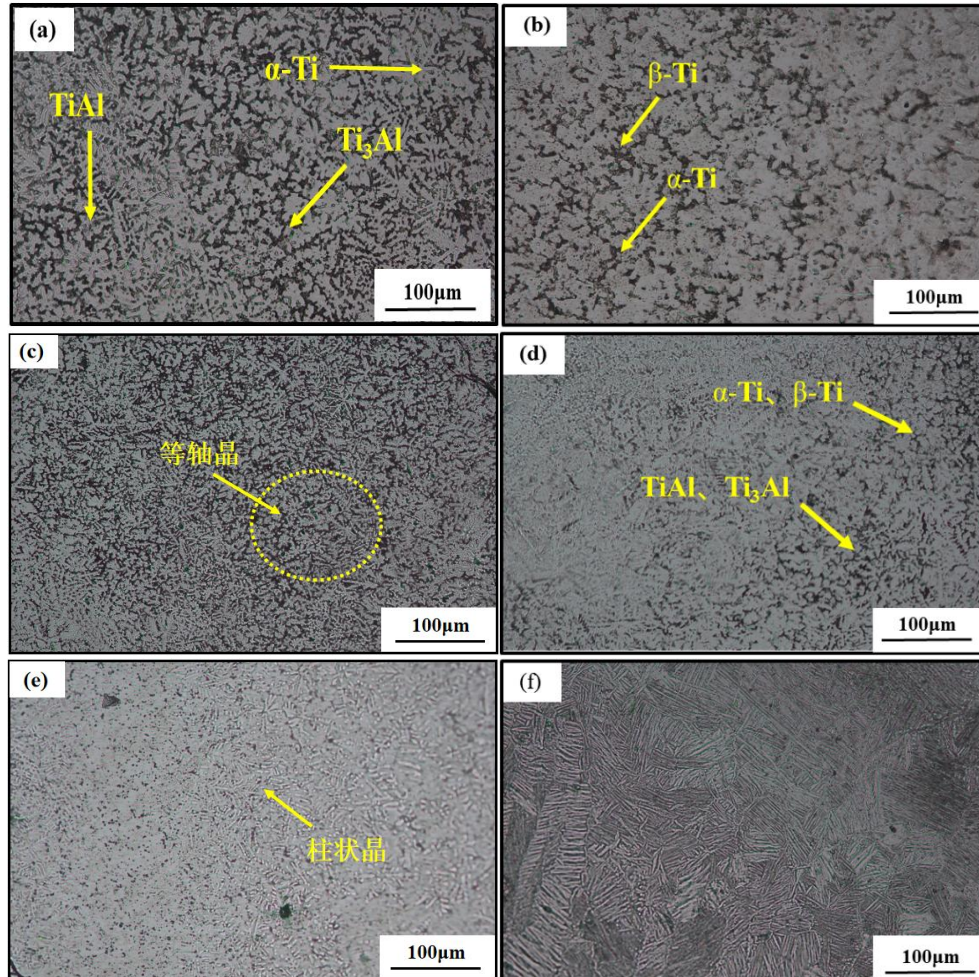


图 5-2 Ti4822- $x\text{CeO}_2$ 合金微观组织(OM): (a) Ti4822; (b) Ti4822-0.5 CeO_2 ; (c) Ti4822-1.0 CeO_2 ; (d) Ti4822-1.5 CeO_2 ; (e) Ti4822-2.0 CeO_2 ; (f) Ti4822-2.5 CeO_2

在 Ti4822- $x\text{CeO}_2$ (0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 wt.%) 合金的 SEM 图片 (图 5-3) 中, 可以预期观察到以下组织特征: 对于未添加 CeO_2 的 Ti4822 合金 (0 %), 其组织可能呈现为典型的钛合金显微结构, 包括等轴或柱状的 α -Ti 基体晶粒, 以及可能存在的 β -Ti 相或其他析出相。随着 CeO_2 含量的逐渐增加 (0.5 %、1.0 %), 合金的组织开始发生变化。由于 CeO_2 的加入, 会促进形核并阻碍晶粒长大, 因此可以观察到晶粒逐渐细化, 等轴晶粒的数量增多, 晶界变得更加清晰。此外, 还在晶界或晶内观察到细小的 CeO_2 颗粒或富含 Ce 的析出相。当 CeO_2 含量进一步增加 (1.5 %、2.0 %), 合金的组织细化趋势可能更加明显, 晶粒尺寸继续减小, 且分布更加均匀。此时, CeO_2 颗粒或富

含 Ce 的析出相的数量和尺寸也可能增加,它们在合金中的作用可能更加显著,对合金的性能产生更大影响。然而,当 CeO_2 含量过高时 (2.5 %),可能会导致组织中出现一些不利的变化。过量的 CeO_2 可能无法完全溶解在合金基体中,而是以较大的颗粒或团聚体的形式存在,这可能导致组织不均匀性增加。此外,过高的 CeO_2 含量还可能引起合金的脆性增加或其他力学性能下降。总的来说,随着 CeO_2 含量的增加, Ti4822-xCeO_2 合金的组织会发生一系列变化,包括晶粒细化、 CeO_2 颗粒或富含 Ce 的析出相的出现和增多等,这些组织变化将对合金的性能产生重要影响。

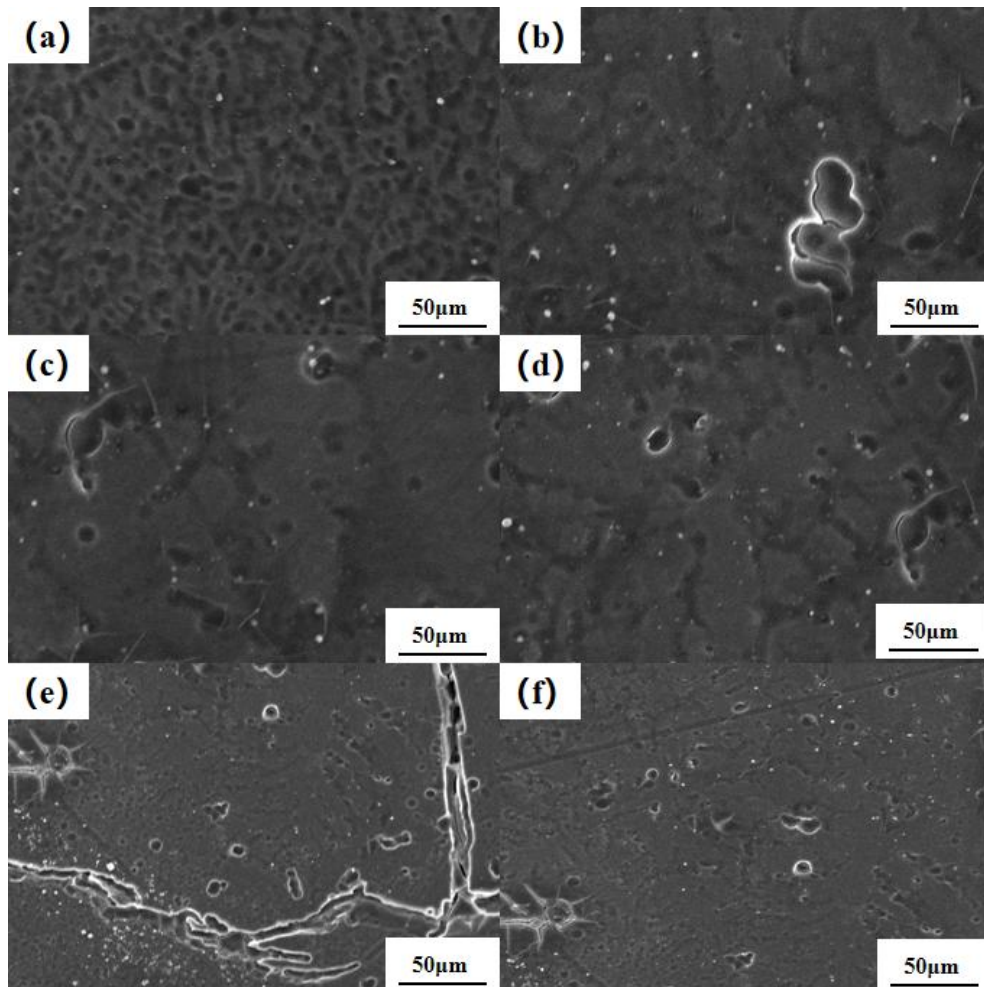


图 5-3 Ti4822-xCeO_2 合金微观组织(SEM): (a) Ti4822 ; (b) Ti4822-0.5CeO_2 ; (c) Ti4822-1.0CeO_2 ; (d) Ti4822-1.5CeO_2 ; (e) Ti4822-2.0CeO_2 ; (f) Ti4822-2.5CeO_2

5.3 Ti4822-xCeO_2 合金涂层的硬度分析

图 5-4 表示模拟和实验得出的硬度结果,针对 Ti4822 合金添加了不同含量的 CeO_2 ,发现当 CeO_2 含量为 1.0 %时硬度最大,为 727.67 HV。Ce 作为稀土元素,通常能够通过净化晶界、改变第二相的分布和形态以及影响晶粒长

大机制等途径来提高材料的力学性能。此外，显微硬度主要取决于材料的化学成分与显微组织，快速凝固形成的组织形态主要取决于温度梯度与凝固速率以及它们的比值。 Ce 元素的添加影响了 Ti4822 合金的化学成分和微观组织，从而改变了硬度。当 CeO_2 含量达到 1.0 % 时，形成了最优化的微观结构，从而硬度最大，相对于模拟算出的数据变化趋势相对应。

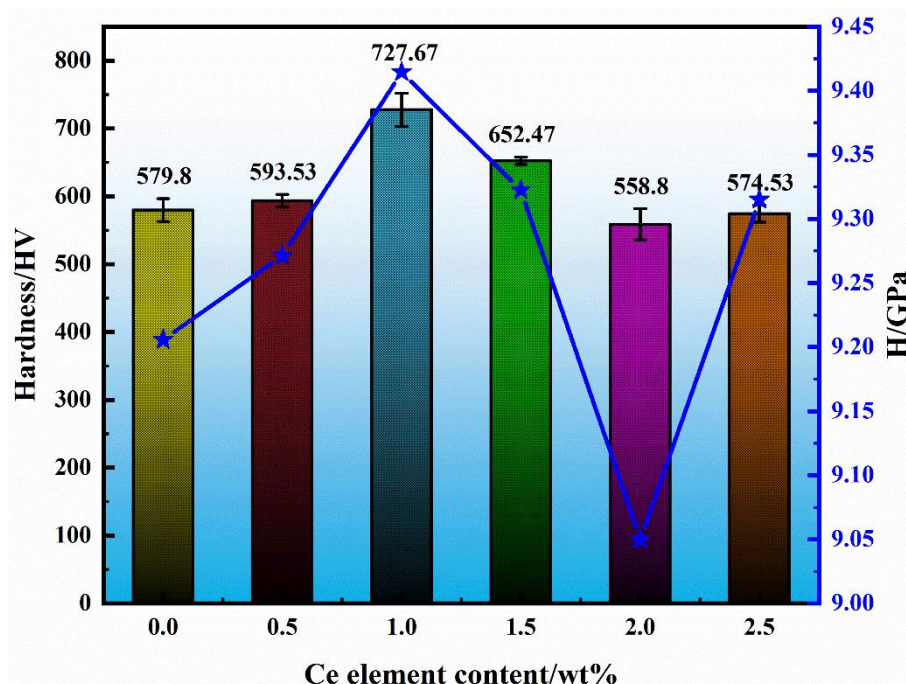


图 5-4 不同 Ce 含量的 Ti4822 合金计算和实验硬度图

5.4 Ti4822- $x\text{CeO}_2$ 合金涂层的摩擦磨损性能分析

图 5-5 表示不同 Ce 含量的 Ti4822 合金摩擦磨损系数曲线，从图中可以发现不含 Ce 元素时合金摩擦系数为 0.6，在添加 Ce 元素后摩擦系数均降低，磨损量（如图 5-6）分别为 3.6 mg、2.5 mg、1.9 mg、2.6 mg、3.3 mg、2.8 mg。当摩尔比从 $x = 0$ 增加至 $x = 2.5$ 时，摩擦系数出现最低值为 1.9 mg，而摩擦系数相比 Ce_0 涂层，减少了 2.18 mg。这主要是由于硬度的提高往往能够提升涂层的耐磨性， $\text{Ce}_{1.0}$ 时涂层的硬度值最高，且涂层中 TiAl 和 Ti_3Al 金属间化合物的强化作用提高了涂层表面的耐磨性，而且 CeO_2 作为一种稀土氧化物，具有优异的润滑性能。在摩擦过程中， CeO_2 在 TiAl 合金表面形成一层均匀的保护膜，这层膜能够减少接触表面的直接接触，从而降低摩擦系数， CeO_2 的添加改变了 TiAl 合金的微观结构，晶粒尺寸、相组成等，XRD 图谱显示合金主要由 $\gamma\text{-TiAl}$ 、 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 以及 CeO_2 四种相组成。这些相的存在

及其相对含量的变化可以影响材料的摩擦磨损性能。在 Ce 含量在 1.0 时摩擦系数为 0.43（图 5-5b），摩擦系数最低，这与前面的硬度实验结果相对应，显著提高了 Ti4822 合金的力学性能。

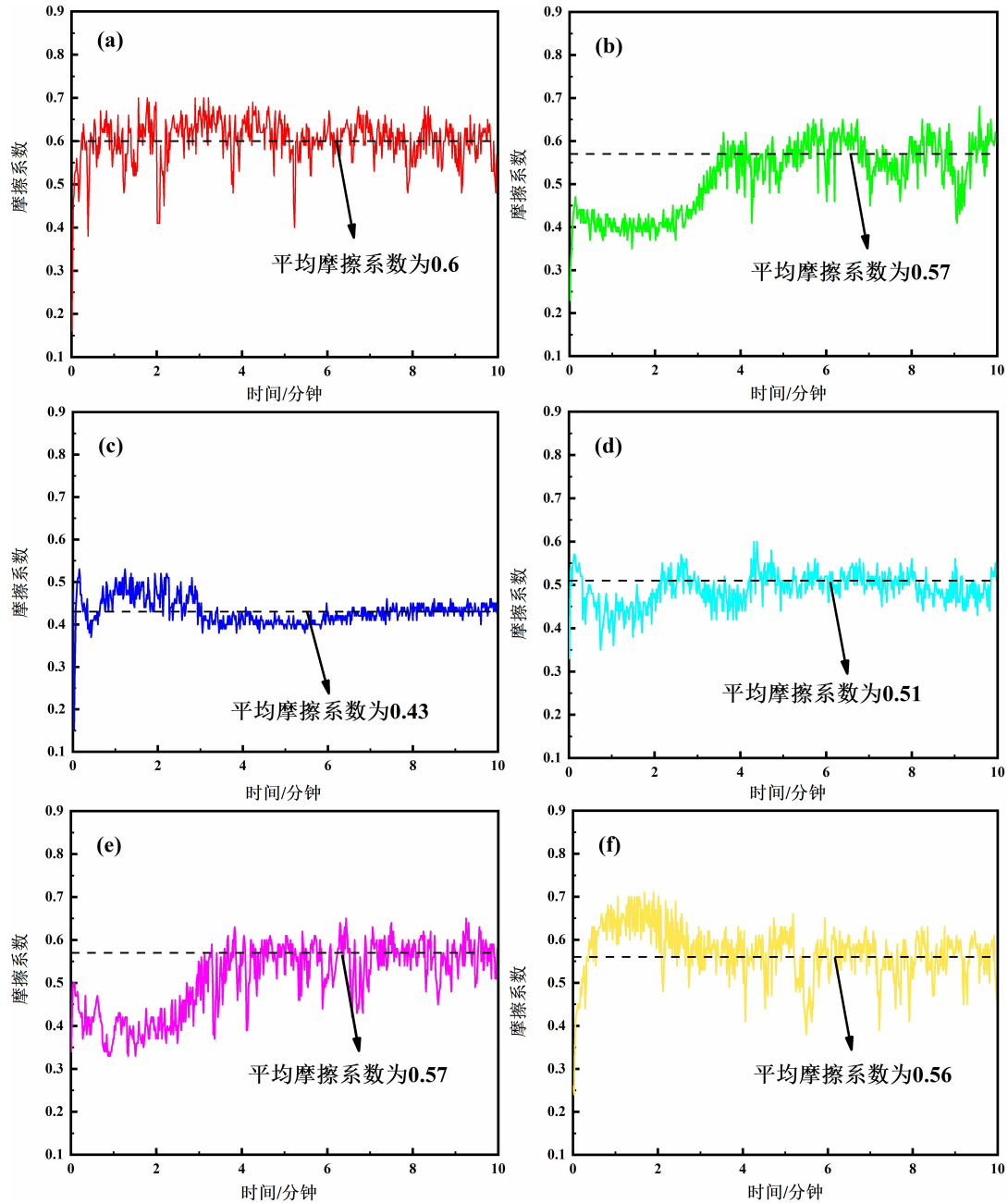


图 5-5 Ti4822-CeO₂ 合金的摩擦系数曲线: (a) Ti4822; (b) Ti4822-0.5CeO₂; (c) Ti4822-1.0CeO₂; (d) Ti4822-1.5CeO₂; (e) Ti4822-2.0CeO₂; (f) Ti4822-2.5CeO₂

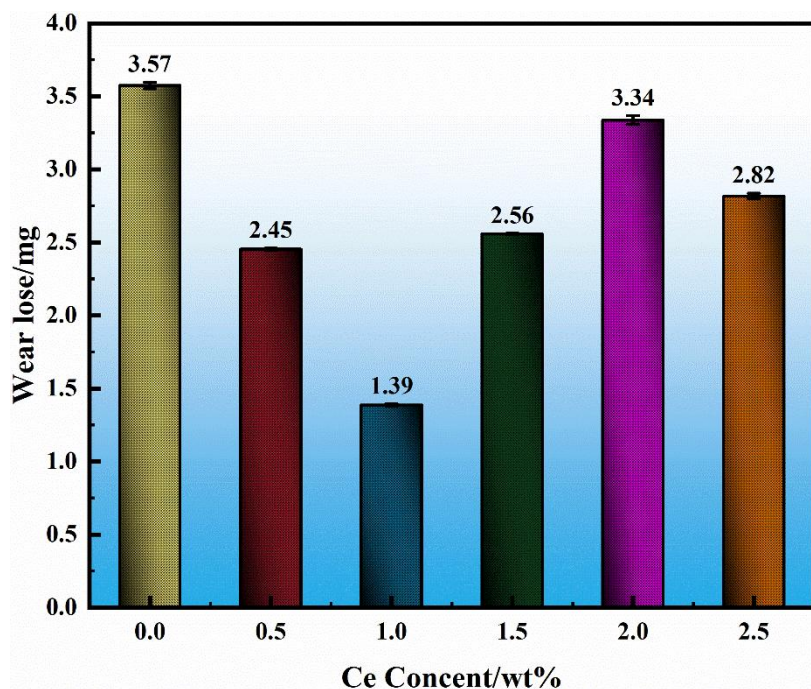


图 5-6 不同 Ce 含量的 Ti4822 合金的磨损量

5.5 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层三维形貌分析

图 5-7 (a-f) 为 Ti4822-Ce_x 涂层磨损表面的三维轮廓地形图, 从图中可以看出磨损深度和磨痕宽度随着 CeO₂ 含量的增加先减小后增加。Ce_{1.0} 涂层的最大磨痕宽度和深度值最低, 分别为 920 μm 、27.3467 μm , 耐磨性相对最佳。表 5-2 表示合金涂层 Ra (算术平均粗糙度)、Rq (均方根粗糙度)、最大高度和顶底面积。Ra 和 Rq 这两个参数反映了表面的微观不平度。Ra 较低可能意味着表面较为平滑, 而 Rq 与 Ra 的比较可以揭示表面粗糙度的分布特性。在 CeO₂ 含量为 1.0 时, Ra 和 Rq 的值分别为 0.5764、0.7743, 相对于其他几组有着较好的耐磨性, 更加平滑的表面, 表明在 CeO₂ 含量为 1.0 时可以更好的减少摩擦和磨损。Rz 表示在一定取样长度内, 表面最高点和最低点之间的距离。较大的 Rz 值可能意味着存在较大的磨损凹坑或凸起, 这可能会增加表面的磨损速率。随着 CeO₂ 含量的增加, Ce_{1.0} 时最小, 为 0.2214; Ce_{1.5} 时最大, 为 1.0922, 同样表明 CeO₂ 含量为 1.0 时耐磨性最好。顶底面积的大小可以反映磨损过程中材料损失的程 度, 较大的顶底面积可能意味着在磨损过程中有更多的材料被移除, 导致较差的耐磨性能。表中同样显示 Ce_{1.0} 时耐磨性最好, Ce_{1.5} 时耐磨性最差。

表 5-2 不同 Ce 含量的 Ti4822 合金摩擦磨损后的 Ra、Rq、最大高低、顶点面积

CeO ₂ 含量 /wt%	Ra/ μm	Rq/ μm	最大高度/ μm	顶点面积/ μm^2
0	0.6716	1.0840	0.1513	0.3267
0.5	0.6482	0.8566	0.2359	0.5402
1	0.5764	0.7743	0.2214	0.2881
1.5	0.5083	3.1212	1.0922	2.3767
2	0.5083	0.6783	0.3728	0.7273
2.5	0.5777	0.7767	0.2288	0.4198

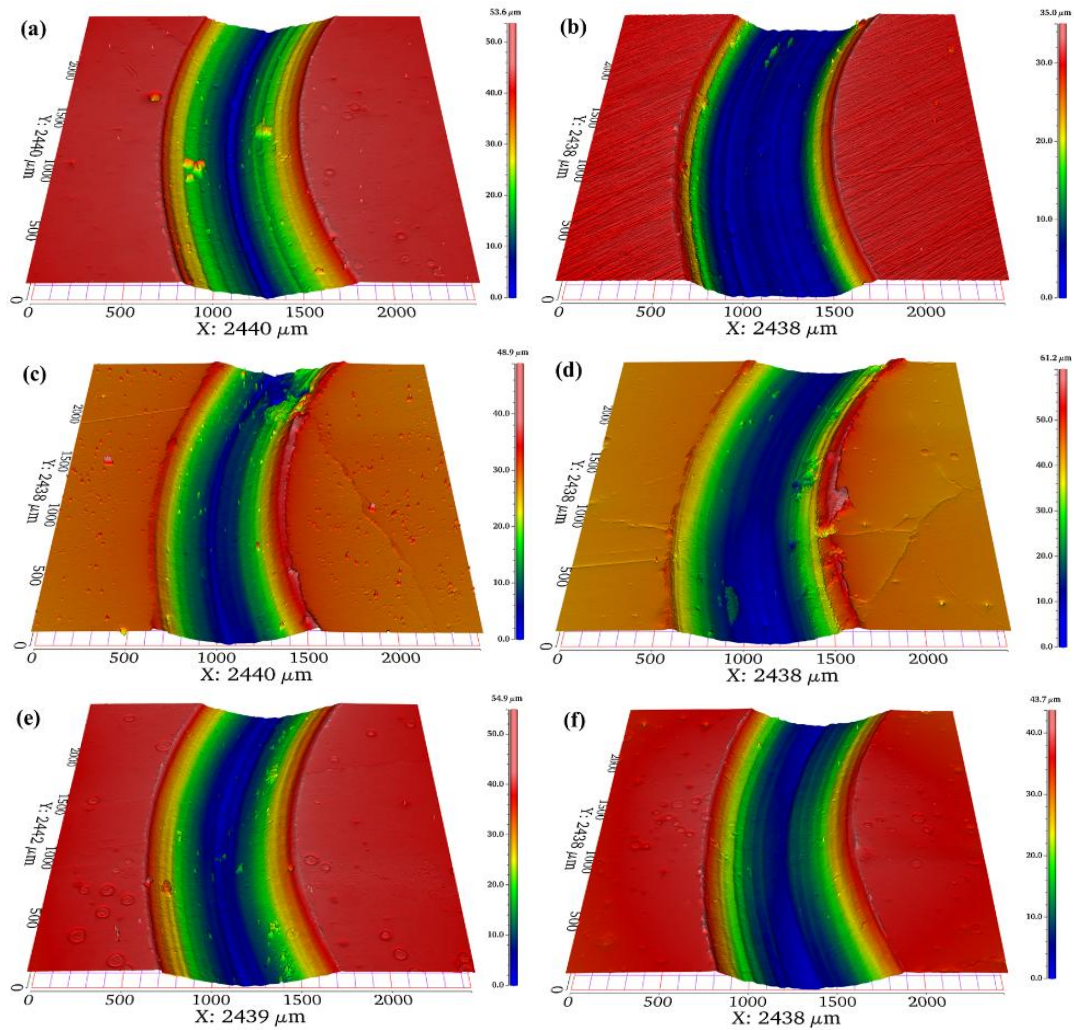


图 5-7 Ti4822-xCeO₂ 涂层磨损表面的三维轮廓地形图:

(a) Ti4822; (b) Ti4822-0.5CeO₂; (c) Ti4822-1.0CeO₂; (d) Ti4822-1.5CeO₂; (e) Ti4822-2.0CeO₂; (f) Ti4822-2.5CeO₂

5.6 Ti4822-xCeO₂ 合金涂层摩擦磨损后的形貌分析

图 5-8 表示 Ti4822 合金涂层中添加不同比例 CeO₂（从 0 到 2.5 %）后的扫描电子显微镜（SEM）图像，从图中观察到 Ce 含量为 1.0 % 的涂层展现出最优异的耐磨性能。该涂层磨损痕迹相对较少且浅，磨损后的涂层表面存在大量细微的磨粒磨损，均匀分布着微小凹坑和划痕，这表明涂层在抵抗外界磨粒冲击方面表现出色。同时，涂层存在一定程度的黏着磨损迹象，表现为局部区域的轻微材料剥离，但其影响较小。这种耐磨性的显著提升，是由于 CeO₂ 在 1.0 % 含量时，涂层的硬度得到了提升，同时涂层表面的微观结构得到改善，减少了材料间的黏附倾向，从而实现了磨粒磨损与黏着磨损之间的良好平衡。当 CeO₂ 含量为 0.5 % 时，虽然 CeO₂ 的添加已经开始对涂层产生积极影响，相对于没有添加 CeO₂ 时提高了硬度等，但这些效应尚未完全发挥。因此，与无添加或低含量相比，涂层的耐磨性有所提升，但仍未达到最佳状态。SEM 图像可能显示磨损痕迹有所减少，但仍可见一定数量的磨粒磨损和黏着磨损特征，表明涂层的耐磨性仍有提升空间。相反，当 CeO₂ 含量高于 1.0 % 时，涂层的耐磨性不再单调提升，甚至出现下降。这主要是因为过量的 CeO₂ 可能引发一系列负面影响。一方面，高含量的 CeO₂ 可能导致涂层内部出现相变或析出物，这些变化会破坏涂层的均匀性和稳定性，从而降低其耐磨性。另一方面，过量的 CeO₂ 还可能使涂层变得过于硬脆，容易在磨损过程中产生裂纹和剥落。SEM 图像中可能观察到更明显的裂纹、块状或片状剥落区以及不均匀的微观结构，这些都是耐磨性下降的表现。

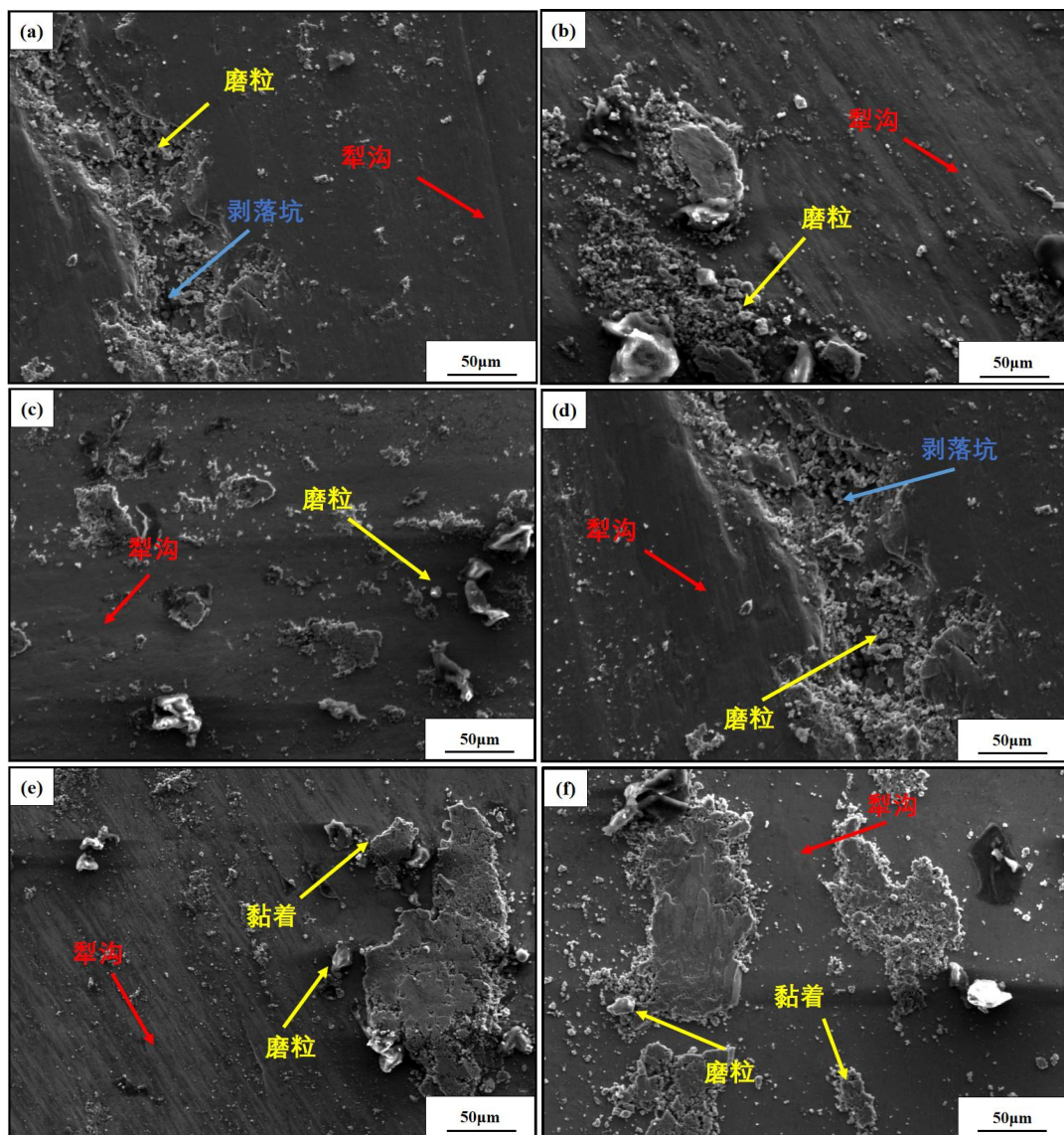


图 5-8 Ti4822 合金涂层中添加不同比例 CeO_2 元素摩擦磨损后的形貌图：
 (a) Ti4822; (b) Ti4822-0.5 CeO_2 ; (c) Ti4822-1.0 CeO_2 ; (d) Ti4822-1.5 CeO_2 ; (e) Ti4822-2.0 CeO_2 ;
 (f) Ti4822-2.5 CeO_2

5.7 本章小结

采用激光熔覆技术制备 Ti-xCeO_2 ($x=0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 \text{ wt.}\%$)合金涂层。通过维氏硬度仪、XRD、光学显微镜、摩擦磨损试验机、3D 轮廓仪、扫描电镜分析实验，研究了 CeO_2 含量对涂层显微组织、耐磨性、力学性能的影响，研究结果如下：

(1) Ti4822-xCeO_2 合金的 XRD 图谱表明，合金主要由 $\gamma\text{-TiAl}$ 、 $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 $\beta\text{-Ti}$ 以及 CeO_2 四种相组成，其中 TiAl 和 Ti_3Al 相占主导地位， $\alpha\text{-Ti}$ 和 $\beta\text{-Ti}$ 相含量较少。随着 Ce 含量的增加， $\beta\text{-Ti}$ 相的晶粒尺寸变小，衍射峰宽化，表明晶粒发生细化。

(2) 光学显微镜 (OM) 观察结果显示, 激光熔覆 Ti4822 合金涂层的微观组织随 CeO_2 添加量的变化而显著变化。当 CeO_2 含量为 1.0 % 时, 涂层获得最优的微观组织, α -Ti、 β -Ti、TiAl 和 Ti_3Al 相分布均匀且晶粒细小, 有利于提升涂层的硬度、耐磨性和抗腐蚀性能。

(3) 过量的 CeO_2 添加 (如 1.5 %、2.0 %、2.5 %) 可能导致 TiAl 和 Ti_3Al 相的过度析出, 形成大尺寸的化合物, 降低涂层的力学性能, 并增加孔隙率和裂纹敏感性。同时, 过量的 CeO_2 还可能影响 α -Ti 和 β -Ti 相的稳定性, 导致相界模糊或相变的发生。

(4) 硬度测试结果表明, 当 CeO_2 含量为 1.0 % 时, Ti4822 合金的硬度达到最大值 727.67 HV。 Ce 元素的添加通过净化晶界、改变第二相的分布和形态以及影响晶粒长大机制等途径提高了材料的力学性能, 形成了最优化的微观结构, 从而获得了最大的硬度值。

(5) 随着 Ce 元素的添加, 合金涂层的摩擦系数显著降低, 且在 Ce 含量为 1.0 % 时达到最低值, 相比未添加 Ce 的涂层减少了 2.18 mg, 同时磨损量也达到最小值 1.9 mg。硬度的提高是涂层耐磨性提升的主要原因之一。在 Ce 含量为 1.0 % 时, 涂层的硬度值最高, 且 TiAl 和 Ti_3Al 金属间化合物的强化作用进一步提高了涂层表面的耐磨性。此外, CeO_2 作为一种稀土氧化物, 具有优异的润滑性能, 能在摩擦过程中形成保护膜, 减少接触表面的直接接触, 从而降低摩擦系数。

(6) 通过三维轮廓地形图和表面粗糙度参数的分析, 发现 Ce 含量为 1.0 % 的涂层具有最小的磨痕宽度、深度以及较低的表面粗糙度 (R_a 和 R_q), 表明其表面更为平滑, 能更好地减少摩擦和磨损。

(7) 扫描电子显微镜 (SEM) 图像显示, Ce 含量为 1.0 % 的涂层展现出最优异的耐磨性能, 磨损痕迹相对较少且浅, 主要表现为细微的磨粒磨损, 且存在一定程度的黏着磨损迹象, 但其影响较小。这表明涂层在抵抗外界磨粒冲击和减少材料间黏附倾向方面表现出色。当 CeO_2 含量低于或高于 1.0 % 时, 涂层的耐磨性均有所下降。低含量时, CeO_2 的积极影响尚未完全发挥; 高含量时, 过量的 CeO_2 可能引发相变、析出物或使涂层变得过于硬脆, 从而降低其耐磨性。因此, CeO_2 含量的优化对于提高 Ti4822 合金涂层的摩擦磨损性能至关重要。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本研究运用第一性原理密度泛函理论,对 Ti4822-xCeO₂ 合金体系及其可能形成的化合物进行了预测性计算。计算涵盖了晶格常数、能量状态、力学特性、各向异性行为以及态密度等多个方面的深入分析。随后,探究了不同工艺参数对 Ti4822 合金的影响,通过激光熔覆技术成功制备了 Ti4822-xCeO₂ 合金,并对其微观组织结构的变化、硬度性能以及摩擦磨损行为等进行了系统的实验测试。最终,本研究得出了以下结论:

(1) Ti4822-xCe (x=0-2.5 wt.%) 合金体系结构稳定,力学性能良好。具体表现为:晶格常数、结合能和形成焓表明结构稳定;弹性常数满足力学稳定性判据;TiAl 化合物具有较高的弹性模量和杨氏模量,抵抗变形能力强;B/G 比值显示 TiAl 和 Ti₃Al 延展性较好,而 TiAl₃ 和 TiAl₂ 可能更脆。随着 Ce 含量增加,合金各向异性先增大后减小,过多的 Ce 会导致力学性能下降。

(2) Ti4822 合金及 TiAl 化合物的能带结构具有金属性特征。Ce 元素添加对能带结构有微妙影响,但未改变金属性特征。态密度分析显示,低能量区主要由 Ti 和 Al 原子的 d 轨道电子态贡献;特定能量区域态密度随 Ce 含量增加而增高,由 Ti、Al 的 p 轨道和 Ce 的 f 轨道共同贡献;TiAl 化合物费米能级附近态密度随 Ti 和 Al 原子比例变化,可能影响其物理和化学性质;TiAl₃ 化合物费米能级附近态密度显著下降,可能与其强度和韧性较低有关。

(3) Ti4822-xCeO₂ 合金的 XRD 图谱和 OM 观察结果显示,合金主要由 γ -TiAl、 α_2 -Ti₃Al、 α -Ti、 β -Ti 和 CeO₂ 四种相组成,其中 TiAl 和 Ti₃Al 相占主导。随着 Ce 含量增加, β -Ti 相晶粒细化。当 CeO₂ 含量为 1.0 %时,激光熔覆涂层获得最优微观组织,各相分布均匀且晶粒细小,有利于提升涂层性能。

(4) 在 TC4 合金表面制备 Ti4822 合金防护涂层,研究了激光功率和扫描速度对涂层质量的影响。工艺优化结果表明,当激光功率为 1400 W,扫描速度为 5 mm/s,搭接率为 50 %时可获得较好的涂层表面质量,涂层与基体属于冶金结合,没有裂纹和孔洞,激光功率过大或扫描速度过快均会导致涂层表面形成质量缺陷。

(5) 硬度测试结果表明, CeO_2 含量为 1.0 % 时, Ti4822 合金硬度达到最大值 727.67 HV。Ce 元素的添加通过净化晶界、改变第二相分布和形态以及影响晶粒长大机制等途径, 形成了最优化的微观结构, 从而提高了材料的力学性能并获得了最大硬度值。过量的 CeO_2 添加则会导致相过度析出、大尺寸化合物形成、力学性能降低以及孔隙率和裂纹敏感性增加。

(6) 随着 Ce 元素的添加, Ti4822 合金涂层的摩擦系数和磨损量显著降低, 在 Ce 含量为 1.0 % 时达到最小值。硬度的提高和 TiAl 、 Ti_3Al 金属间化合物的强化作用是涂层耐磨性提升的主要原因。此外, CeO_2 的润滑性能在摩擦过程中形成保护膜, 减少了接触表面的直接接触, 从而降低了摩擦系数。

(7) 三维轮廓地形图和表面粗糙度参数分析, 以及 SEM 图像显示, CeO_2 含量为 1.0 % 的涂层具有最小的磨痕宽度、深度、较低的表面粗糙度和最优异的耐磨性能。磨损痕迹相对较少且浅, 主要表现为细微的磨粒磨损。 CeO_2 含量的优化对于提高涂层的摩擦磨损性能至关重要, 过量或不足的 CeO_2 含量均会降低涂层的耐磨性。

6.2 展望

基于本研究运用第一性原理密度泛函理论对 Ti4822-xCe 合金体系及其可能形成的化合物所进行的深入预测性计算, 以及通过激光熔覆技术成功制备合金并进行的系统实验测试, 未来研究可进一步拓展和深化以下几个方面:

(1) 理论计算方面: 可继续优化计算模型, 提高计算精度, 进一步探索合金体系在不同条件下的相稳定性、电子结构以及更多力学和物理性质的预测, 为实验研究提供更全面的理论指导。

(2) 实验制备方面: 可探索其他先进的制备技术, 如 3D 打印等, 以制备具有更复杂形状和更高性能的合金件。可进一步深入研究合金的硬度、摩擦磨损行为以及其他相关性能, 如耐腐蚀性、高温稳定性等, 以全面评估合金的应用潜力。

参考文献

- [1] Clemens, Helmut, and Svea Mayer. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys. *Advanced engineering materials* 15.4 (2013): 191-215.
- [2] Lu, Qiong, et al. Evading the strength and ductility trade-off dilemma in titanium matrix composites through supersaturated solid solution and phase transformation."Materials Science and Engineering: A 894 (2024): 146211.
- [3] Park, Ji-Sung, Guang Yang, and Seong-Woong Kim. A high tensile strength above 900°C in β -solidified TiAl alloy through alloy design and microstructure optimization. *Journal of Alloys and Compounds* 947 (2023): 169676.
- [4] 李蕊.Y2O3添加量对超高速激光熔覆IN718合金涂层组织和耐磨性能的影响[J].金属热处理,2024,49(07):173-180.DOI:10.13251/j.issn.0254-6051.2024.07.027.
- [5] 曹甫洋,郝展良,王浩权,等.激光功率对铁基合金熔覆层组织及性能的影响[J].材料热处理学报,1009-6264.2023-0303.
- [6] 李勇,刘春华,王秋林,等.钛合金表面激光熔覆Ti-Al的涂层组织和性能研究[J].应用激光,20244410.084.
- [7] Pan, Yu, et al. High-temperature oxidation behaviour of TiAl alloys with Co addition. *Journal of Materials Science* 56 (2021): 815-827.
- [8] Shulong, et al. Origin of the enhanced creep properties of high Nb containing TiAl alloys with the addition of C and Y2O3. *Materials Science and Engineering: A* 910 (2024): 146902.
- [9] Wang, Hailing, et al. Microstructure, mechanical and tribological performances of a directionally solidified γ -TiAl alloy.*Materials Characterization* 179 (2021): 111393.
- [10]Zhang, Ce, et al. Effect of Sn addition on the mechanical properties and high-temperature oxidation resistance of intermetallic TiAl alloys by first principles study and experimental investigation. *Journal of Materials Research and Technology* 21 (2022): 3666-3677.
- [11]Huang, Kai, et al. Microstructure, Mechanical, and Tribological Properties of Nb-Doped TiAl Alloys Fabricated via Laser Metal Deposition. *Materials* 17.17 (2024): 4260.
- [12]Huang, Kai, et al. Microstructure, Mechanical, and Tribological Properties of

- Nb-Doped TiAl Alloys Fabricated via Laser Metal Deposition. *Materials* 17.17 (2024): 4260.
- [13]Cao, Ruxin, et al. Influence of boron content on boride characteristics in cast Ti-45Al-2Mn-2Nb-xB alloys. *Materials & Design* 224 (2022): 111378.
- [14]Pu, Zhineng, et al. Enhancing the high-temperature mechanical property and microstructure stability in Ti-4822 matrix composites via Ti/Al transition layer. *Ceramics International* 50.9 (2024): 16000-16016.
- [15]Guo, Yingfei, et al. Microstructure evolution and precipitation behavior in a Y2O3-bearing TiAl alloy during creep. *Materials Characterization* 199 (2023): 112771.
- [16]Xu, Yi, et al. Effect of rare earth Ce addition on microstructure and mechanical properties of titanium alloy Ti-6Al-4V. *Materials Letters* 330 (2023): 133244.
- [17]Wang, Fei, et al. Microstructure of Al–Ti–C master alloy triggered by rare-earth Ce. *Journal of Materials Research* 37.8 (2022): 1486-1496.
- [18]Fang, Hong-Ze, et al. Microstructure and mechanical properties of Ti44Al6Nb alloys with different cerium contents. *Rare Metals* 39 (2020): 402-407.
- [19]Zeng, Siqi, and Faguo Li. Study on the Influence Law of Ce on Microstructure and High-Temperature Oxidation Resistance of Ti-Al-Si Composite Coating. *Coatings* 13.7 (2023): 1244.
- [20]Cheng C, Wang XY, Song KX, Song ZW, Dou ZH, Zhang MN, et al.Effects of CaO addition on the CuW composite containing microand nano-sized tungsten particles synthesized via aluminothermic coupling with silicothermic reduction. *Nanotechnol Rev.* 2023;12(1):20220527.
- [21]Yuan K. A study on RE boronizing process in a titanium alloy.J *Therm Spray Technol.* 2021;30:977–86.
- [22]Fu DJ, Lu Y, Gao SH, Peng YJ, Duan HY. Chemical property and antibacterial activity of metronidazole-decorated Ti through adhesive dopamine. *J Wuhan Univ Technol Mater Sci Ed.*2019;34(4):968–72.
- [23]陈诺.TC4 表面激光熔覆 TiAl 基复合涂层及其组织性能研究[D].贵州大学,2024.002719.
- [24]Cheng C, Song KX, Mi XJ, Wu BA, Xiao Z, Xie HF, et al. Microstructural evolution and properties of Cu–20 wt% Ag alloy wire by multi-pass continuous drawing. *Nanotechnol Rev.*2020;9(1):1359.
- [25]Cheng C, Song ZW, Wang LF, Zhao L, Wang LS, Guo LF, et al. Effects of microalloying elements added by in situ synthesis on the microstructure of WCu

- composites. *Nanotechnol Rev.* 2022;11(1):760–9.
- [26] Zhou Y, Li Y, Yang X, et al. Influence of Zr content on phase transformation, microstructure and mechanical properties of Ti75– xNb25Zrx (x= 0–6) alloys[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1-2): 628-632.
- [27] Huang S, Zhao Q, Yang Z, et al. Strengthening effects of Al element on strength and impact toughness in titanium alloy[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 504-516.
- [28] Li H, Zhang T, Li D, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of eutectoid Ti–7Ni alloy produced by electron beam powder bed fusion[J]. *Intermetallics*, 2022, 145: 107554.
- [29] Wang Q, Yang C, Wu J, et al. Phase transformation behavior of Ti-1023 under static heat treatment and dynamic thermo-mechanical coupling[J]. *Materials Characterization*, 2022, 192: 112248.
- [30] Wang Y, Kou H, Yu Y, et al. Effect of high magnetic field treatment on the microstructure and mechanical properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy prepared by powder-hot isostatic pressing[J]. *Materials Letters*, 2023, 353: 135251.
- [31] Ye W, Tian Y, Zhou D, et al. Thermal Model and Numerical Simulation of Selective Laser Alloying Process of Elemental Ti and B[J]. *Metals and Materials International*, 2021, 27: 2791-2808.
- [32] Suárez A, Ramiro P, Veiga F, et al. Benefits of aeronautical preform manufacturing through arc-directed energy deposition manufacturing[J]. *Materials*, 2023, 16(22): 7177.
- [33] Liu R, Dang X, Gao Y, et al. The wear behavior of the laser clad Ti-Al-Si composite coatings on Ti-6Al-4V alloy with additional TiC[J]. *Materials*, 2021, 14(16): 4567.
- [34] Wang R, Gu D, Ye H, et al. Additive and subtractive manufacturing of layered titanium-matrix composites: interface behaviour and forming mechanisms[J]. *Virtual and Physical Prototy*, 2025, 20(1): e2451123.
- [35] Liu C, Wang H, Zhou J, et al. Optimising the mechanism of electroshock treatment on the tensile behaviour of the laser melting deposited Ti55531 alloy[J]. *Virtual and Physical Prototy*, 2025, 20(1): e2449174.
- [36] Ni C, Zhu J, Zhang B, et al. Recent advance in laser powder bed fusion of Ti–6Al–4V alloys: microstructure, mechanical properties and machinability[J]. *Virtual and Physical Prototy*, 2025, 20(1): e2446952.
- [37] 刘冉,姜欣宇,马左成,等.TC4 钛合金表面激光熔覆 CoCrNi 基合金涂层的温度

- 场模拟[J].热喷涂技术,2024,16(02):65-80.
- [38]刘晓夫.TC4 合金表面激光熔覆数值模拟与涂层性能研究[D].东北电力大学,2024.000228.
- [39]Liu Y T, Chua C, Soh V, et al. Revealing the underlying mechanism in controlling Young's modulus of additively manufactured Ti-6Al-4V using fuzzified machine learning[J]. Virtual and Physical Prototy, 2025, 20(1): e2443103.
- [40]Su J, Hu J, Gao L, et al. Experimental study on the ignition and combustion of aluminium–lithium alloy particles in oxidizing atmospheres[J]. Fuel, 2025, 386: 134222.
- [41]Mukhtar S, Kamran M, Tayyeb A, et al. Composition design and performance analysis of binary and ternary Mg-Zn-Ti alloys for biomedical implants[J]. Journal of Biological Physics, 2025, 51(1): 9.
- [42]Li Y, Wang X, Tang J, et al. On the role of Al or Ti alloying in additively manufactured IN718 alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 227: 216-230.
- [43]Cabrera C A, Perini D, Bampton T A, et al. Construction and analysis of a modified Nb 3 Sn 11 T Short Dipole Model[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2025.
- [44]Caiffi B, Alfonso L, Bersani A, et al. Challenges and Perspectives of the Superconducting Magnets for the Muon Collider Storage Ring[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2025.
- [45]Reynaud V, Farinon S, Janitschke M, et al. Evaluating the electro-magnetic effects of electrical short-circuits in a Nb-Ti accelerator magnet[J]. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2024.
- [46]Bai J K, Zhang H, Zhao Z B, et al. Strong and plastic near- α titanium alloy by Widmanstätten structure spheroidization[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 225: 95-110.
- [47]Liang Y, Li G, Liu L, et al. Influence of Cu and Ti microalloying on the multiscale microstructure evolution and mechanical properties of 7xxx alloys[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2025, 223: 235-251.
- [48]Blackburn M J, Smith M P. R&D on Composition and Processing of Titanium Aluminum Alloys for Turbine Engines [R]. Florida: United Technologies Corporation, 1982.
- [49]Dimiduk D M. Materials Science and Engineering A[J], 1999, 263(2): 281

- [50]胡志力,张嘉恒,华林.TiAl 合金热成形技术研究现状与展望[J].材料工程,2025,53(04):1-14.
- [51]白敏.TiAl 金属间化合物塑性变形机理的第一性原理研究[D].西安理工大学,2024.DOI:10.27398/d.cnki.gxalu.2024.001071.
- [52]Imayev R M, Imayev V M, Oehring M et al. Intermetallics[J], 2007, 15(4): 451
- [53]Clemens H, Bartels A, Bystrzanowski S et al.Intermetallics[J], 2006, 14(12): 1380
- [54]Dai J J, Zhu J Y, Chen C Z et al. Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 685: 784
- [55]He J, Zhou H, Zhu W Q et al. Materials Science and Engineering[J], 2014, 28(15): 7
- [56]Shu S L, Tong C Z, Qiu F, et al. Effects of ternary elements on the ductility of TiAl[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2016, 55(2): 156-160.
- [57]Xu R, Li M, Zhao Y. A review of microstructure control and mechanical performance optimization of γ -TiAl alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 932: 167611.
- [58]Shiwei T, Anrui H, Jianhua L, et al. Effect of Mo Element on Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Alloys[J]. you shu cailiao yu gongcheng, 2022, 51(7): 2336-2343.
- [59]Yang T, Wu W, Lei Y, et al. Effect of Co/TiAl on mechanical properties of laser melted IN 625 on 304SS matrix[J]. Coatings, 2023, 13(4): 768.
- [60]Lee T K, Mosunov E I, Hwang S K. Consolidation of a gamma TiAl–Mn–Mo alloy by elemental powder metallurgy[J]. Materials Science and Engineering: A, 1997, 239-240: 540-545.
- [61]Witusiewicz V T, Bondar A A, Hecht U, et al. The Al-B-Nb-Ti system III. Thermodynamic re-evaluation of the constituent binary system Al-Ti[J], 2008, 465(1-2): 64-77.
- [62]J.M. Liang, L. Cao, Y.H. Xie, Y. Zhou, Y.F. Luo, K.Q. Mudi, H.Y. Gao, J. Wang, Microstructure and mechanical properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb alloy joints produced by transient liquid phase bonding using spark plasma sintering, Mater.Char.147 (2019) 116–126,2018.10.024.
- [63]E. Bakan, G. Mauer, Y.J. Sohn, A. Schwedt, M.W. Rackel, F. Riedlberger, F. Pyczak, J.O. Peters, M. Mecklenburg, T.M. Gartner, R. Vaßen, Cold gas spraying of Ti-48Al-2Cr-2Nb intermetallic for jet engine applications, Surf. Coating.Technol.371(2019)203–210,2018.11.092.

- [64] Y. Du, J. Shen, Y. Xiong, Z. Shang, H. Fu, Stability of lamellar microstructures in a Ti-48Al-2Nb-2Cr alloy during heat treatment and its application to lamellae alignment as a quasi-seed, *Intermetallics* 61 (2015) 80–84, 2015.02.018.
- [65] F. Appel, H. Clemens, F.D. Fischer, Modeling concepts for intermetallic titanium aluminides, *Prog. Mater. Sci.* 81 (2016) 55–124, 2016.01.001.
- [66] Wang, J.; Luo, Q.; Wang, H.; Wu, Y.; Cheng, X.; Tang, H. Microstructure characteristics and failure mechanisms of Ti-48Al-2Nb-2Cr titanium aluminide intermetallic alloy fabricated by directed energy deposition technique. *Addit. Manuf.* 2020, 32, 101007
- [67] Wu, Y.; Zhang, S.; Cheng, X.; Wang, H. Investigation on solid-state phase transformation in a Ti-47Al-2Cr-2V alloy due to thermal cycling during laser additive manufacturing process. *J. Alloys Compd.* 2019, 799, 325–333.
- [68] 魏新龙,戴凡昌,付二广,等.单道激光熔覆高熵合金工艺优化及复合涂层耐冲刷性能研究[J].材料导报,2024,38(14):201-207.
- [69] C.H. Yang, F. Wang, T.T. Ai, J.F. Zhu, Microstructure and mechanical properties of in situ TiAl/Ti₂AlC composites prepared by reactive hot pressing, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8165–8171.
- [70] J. Wang, N.Q. Zhao, P. Nash, E.Z. Liu, C.N. He, C.S. Shi, J.J. Li, In situ synthesis of Ti₂AlC–Al₂O₃/TiAl composite by vacuum sintering mechanically alloyed TiAl powder coated with CNTs, *J. Alloy. Compd.* 578 (2013) 481–487.
- [71] T.T. Ai, Q. Yu, W.H. Li, X.Y. Zou, Z.F. Deng, X.Q. Yuan, Tailoring ultrafine grained and dispersion-strengthened Ti₂AlC/TiAl composite via a new fabrication route, *Bull. Mater. Sci.* 39 (2016) 1259–1262.
- [72] H.Z. Fang, S. W, R.R. Chen, Q. X, Y.G. Yan, Y.Q. Su, J.J. Guo, H. Fang, S. Wang, R. Chen, et al., The effects of the formation of a multi-scale reinforcing phase on the microstructure evolution and mechanical properties of a Ti₂AlC/TiAl alloy[J], *Nanoscale* 13 (2021) 12565–12576.
- [73] 张喜峰,郭臣,王冬,等.添加 CeO₂ 对激光熔覆 JG-3 组织性能的影响和温度场数值模拟[J/OL].中国表面工程,1-11.20241216.1742.018.html.
- [74] 周庆松,孙文磊,张团,等.321 不锈钢表面高速激光熔覆 Ni60/WC 涂层微观组织与耐磨性及腐蚀性能研究[J].激光与光电子学进展,2025,62(07):223-233.
- [75] Ma M, Wang Z, Zhu C, et al. Effect of Mn Do on Microstructure and Corrosion Behavior of CoCuNiTi High-Entropy Alloy Coatings[J]. *Crystals*, 2024, 15(1): 29.
- [76] Yu Y, Li Y, Tan N, et al. Microstructure and tribological properties of ultrasonic

- vibration assisted high-speed laser cladding (CoCrNi) 88Al6Ti6-cBN coatings[J]. Intermetallics, 2025, 178: 108644.
- [77]Lu D, Wang C, Peng J. Phase compositions and properties of NbMoTaVTi refractory high-entropy alloy coating on Ti-6Al-4V alloy[J]. Intermetallics, 2025, 178: 108642.
- [78]He, Neng, et al. Hierarchical microstructure in high Nb-containing TiAl alloy. Materials Characterization 171 (2021): 110767.
- [79]Zhu, Lin, et al. Transition behaviors of γ - β 0/ β in V-, Cr-, Mn-doped TiAl alloys. Scientific Reports 11.1 (2021): 9689.
- [80]Jiang, Nan, et al. Low temperature brazing between pre-metallized ZrO₂ ceramics and medical pure titanium using AuSn20 filler metal.Vacuum 206 (2022): 111537.
- [81]Zhang, et al. A first-principles study of interstitial oxygen on the strength/ductility of α -Ti: Crystal structures, elastic properties and electronic structures. Materials Today Communications 37 (2023): 106952.
- [82]Ji, Jiasheng, et al. Electronic, elastic and thermal properties of hexagonal TM₅Si₃N investigated by first-principles calculations. Vacuum 214 (2023): 112232.
- [83]Senkov, Oleg N., et al. Development and exploration of refractory high entropy alloys—A review. Journal of materials research 33.19 (2018): 3092-3128.
- [84]Cao, Peiyu, et al. Ab initio study of Al_xMoNbTiV high-entropy alloys. Journal of Physics: Condensed Matter 27.7 (2015): 075401.
- [85]Chen, Ruirun, et al. Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility. Acta Materialia 144 (2018): 129-137.
- [86]Clemens, Helmut, and Svea Mayer. Design, processing, microstructure, properties, and applications of advanced intermetallic TiAl alloys.Advanced engineering materials 15.4 (2013): 191-215.
- [87]Lee Dongun,Kim Deok Ha,Che Cuong Huu,et al. Highly Durable Bidirectional Joint With Twisted String Actuators and Variable Radius Pulley[J]. IEEE/ASME Transactions on Mechatronics,2020,25(1):360-370.

致谢

转眼间，三年的研究生生涯如白驹过隙，毕业论文的圆满完成也标志着我在安工程的学习生活画上了完美的句号。在这段宝贵的时光里，我不仅汲取了丰富的知识，更收获了珍贵的友情。时光荏苒，毕业后我们将各奔前程，踏上新的征程。

在本文的撰写历程中，我深感自己幸运之至。我愿借此机会，向所有给予我支持、鼓励和指引的人表达我最深切的感激之情。首先，我要衷心感谢我的导师疏达教授。他不仅为我指明了研究的方向，更在论文的每一个阶段都给予了我悉心的指导和无私的帮助，以其严谨的治学态度和深厚的学术功底，为我提供了宝贵的建议和意见。

其次，还要感谢日本大阪大学的吴东升老师、贵州大学的张大斌老师、机械与汽车工程学院汤精明老师、材料学院王朦朦老师、金华职业技术大学陈源老师以及课题组教师在论文写作过程中给与的帮助与支持。

同时感谢我的师哥赵垒、李维汉、汤勇、刘恩智、吴文专，同门刘少辉、王宜红，师弟李文睿、杨强、殷硕、张彬。在论文的写作过程中，我们相互激励、共同进步。他们的观点新颖独特，为我提供了不同的思考角度。

最后，我还要特别感谢我的家人。他们一直是我坚实的后盾，无论我遇到什么困难和挫折，他们都会给予我无尽的爱和鼓励。正是有了他们的陪伴和支持，我才能够顺利完成这篇论文，也才能够更加坚定地走向未来的道路。在此，我再次向所有给予我帮助和支持的人表示最诚挚的感谢。我希望自己能够不断努力、不断进步，以回报他们的厚爱 and 期望。

攻读硕士学位期间发表学术论文、专利及参加项目

- [1] The Effect of Pressure on Phase Stability and Mechanical Properties of Ti-xSn Alloys, 2024: 103104. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS (SCI, 一作)
- [2] 一种高温复合金属材料 TiAl 涂层的制备方法, CN202410999499.5, 发明专利, (实审, 除导师外一作)
- [3] 一种纯钛表面医用 Ti-Sn-Mo 合金涂层的制备方法, CN202410999500.4, 发明专利, (实审, 除导师外一作)

尚德敏学 唯实惟新

