

分类号: TG174.4
密 级: 公开

单位代码: 10363
学 号: 2210210108

TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 层力学性能及微观机
制研究

Mechanical Properties and Microscopic Mechanism of
 TiO_2 Layer on TC4 Titanium Alloy Surface by Laser
Cladding

学生姓名: 汪国成

指导教师: 朱协彬

校外导师: 汪冰峰

专 业: 材料科学与工程

研究方向: 高性能金属材料

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 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：汪国成

日期：2024年6月6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：汪国成

日期：2024 年 6 月 6 日

指导教师签名：朱彬

日期：2024 年 6 月 6 日

TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 层力学性能及微观机制研究

摘 要

TC4 钛合金具有低密度、高比强度和高耐腐蚀性等优异性能，广泛应用于航天航空、海洋工程等领域，但其表面硬度低、耐磨性差，限制了其在风电机轴承领域的应用，因此对 TC4 钛合金表面改性具备重要理论研究价值和应用潜力。本文通过激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面沉积 TiO_2 熔覆层，并对性能最佳的熔覆层进行热处理。采用显微硬度仪、摩擦磨损测试仪、纳米压痕仪测试了 TiO_2 层的力学性能；采用体视显微镜、光学显微镜、扫描电镜、电子探针显微分析仪和 X 射线衍射仪表征了 TiO_2 层微观结构。研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 层微观结构和力学性能的影响，探讨了 TiO_2 层微观结构形成机理，构建了 TiO_2 层强化机制模型，为其工程应用提供理论参考。主要研究结果如下：

(1) 研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 层力学性能的影响。相较于基体， TiO_2 层硬度与耐磨性提高，断裂韧性降低；热处理后 TiO_2 层硬度、耐磨性下降，断裂韧性提高。当激光功率为 800W，熔覆层数为 2 时，显微硬度达 1582.3 $\text{HV}_{0.1}$ ，比基体高 5.2 倍；比磨损率为 $1.42 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，耐磨性比基体高 3.6 倍，磨损机理为磨粒磨损；纳米压痕硬度和杨氏模量分别为 9.42 GPa 和 197 GPa；断裂韧性降至 $1.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ，裂纹扩展类型为跨晶和沿晶断裂。热处理

168h 后,显微硬度下降了 27.4%,高于基体 3.8 倍;耐磨性下降了 12%,较基体提高了 3.2 倍,磨损机理为磨粒磨损和粘着磨损;纳米压痕硬度为 17.22 GPa,最大杨氏模量降至 157 GPa;热处理 72 h 后断裂韧性提高了 5.1 倍,裂纹扩展类型为跨晶和沿晶断裂,热处理 168h 后维氏硬度压痕无明显裂纹,为微裂纹的沿晶断裂,其断裂韧性更高。

(2) 研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 层微观结构的影响。 TiO_2 层微观结构由枝晶、等轴晶和类蜂窝状结构组成,热处理 TiO_2 层枝晶间隙析出 Al_2O_3 相。激光熔覆 TiO_2 层一次枝晶臂宽为 0.88~2.61 μm ,等轴晶尺寸为 1.09~2.62 μm ;随激光功率和熔覆层数的增大,枝晶面积减小,等轴晶面积增大,上层对下层厚度的影响率提高。随保温时间的增加,一次枝晶臂宽和等轴晶尺寸增大;Ti、Al 和 V 的平均质量分数升高,O 则下降。由顶部到底部, TiO_2 层中 Ti、Al 和 V 的平均质量分数逐渐增大,O 则逐渐降低。

(3) 研究了激光熔覆及热处理 TiO_2 层微观结构形成机理及强化机制。由凝固准则形成了不同的结构,首先形成高熔点的 HCP 结构的块状或棒状 Al_2O_3 相,随后形成 NaCl 型 FCC 结构的颗粒或树枝状 TiO_x 。由马兰戈尼对流形成了波浪形熔合线及芽状结构;由应力和缺陷引起的裂纹会影响 TiO_2 层微观结构和力学性能;由菲克定律驱动的自扩散使晶粒长大,成分分布更均匀,熔覆层上部高浓度的 O 向低浓度的底部和基体扩散,熔覆层底部和基体高浓度的 Ti、Al 和 V 向低浓度的上部扩散,间隙元素 O 原子的扩散系数为 0.214 m^2/s ,扩散

通量为 $2.92 \times 10^4 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。由于 TiO_2 层中 Ti、Al 与 O 原子的固溶，细小弥散分布在枝晶间隙的 TiO_x 及 Al_2O_3 等轴晶引起的细晶强化、位错强化以及氧饱和的 α 层，导致 TC4 钛合金表面硬度大、耐磨性好，由固溶强化、细晶强化和位错强化贡献的强度分别为 303.7 MPa、918.3 MPa 和 365.1 MPa，细晶强化占主导作用。由于热处理 TiO_2 层中等轴晶晶粒粗化，Ti、Al 与 O 原子引起的固溶强化效果减弱，位错密度减少引起位错强化效果减弱， Al_2O_3 第二相的析出与长大，位错线会绕过 Al_2O_3 粒子引起 Orowan 强化，导致强度下降，塑性上升。由固溶强化、细晶强化、位错强化及 Orowan 强化贡献的强度分别为 297.6 MPa、567.3 MPa、302.5 MPa 和 17.9 MPa，细晶强化仍起主导作用。

关键词：TC4 钛合金，激光熔覆，热处理，力学性能，微观机制

MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSCOPIC MECHANISM OF TiO₂ CLADDING LAYER ON TC4 TITANIUM ALLOY SURFANCE BY LASER CLADDING

ABSTRACT

TC4 titanium alloy is widely used in aerospace, marine engineering, and other fields due to its excellent properties, including low density, high specific strength, and high corrosion resistance. However, its low surface hardness and poor friction resistance limit its application in the field of wind turbine bearings. Therefore, surface modification of TC4 titanium alloys has an important theoretical research value and application potential. In this research work, TiO₂ fused cladding layer was deposited on the surface of TC4 titanium alloy by laser cladding technology, and the best performing fused cladding layer is then heat treated. The mechanical properties of TiO₂ layer are tested by microhardness tester, friction and wear tester and nanoindentation tester. The microstructure of TiO₂ layer is characterized by stereomicroscope, optical microscope, scanning electron microscope, electron probe microanalyzer and X-ray diffractometer. The effects of laser cladding process parameters and heat treatment on the microstructure and mechanical properties of TiO₂ layer are systematically investigated, as well as the formation mechanism of the microstructure of TiO₂ layer. Furthermore, a model of the strengthening mechanism of the TiO₂ layer is established to provide theoretical guidelines for its engineering applications. The main research results are as follows:

(1) The effects of laser cladding process parameters and heat treatment on the mechanical properties of TiO_2 layer were investigated. Compared to the substrate, the hardness and wear resistance of the TiO_2 layer increased, and the fracture toughness decreased. After heat treatment, the hardness and wear resistance of the TiO_2 layer decrease, and the fracture toughness increases. When the laser power is 800 W and the number of fused layers is 2, the microhardness reaches 1582.3 HV0.1, which is 5.2 times greater than the substrate's microhardness. The specific wear rate is $1.42 \times 10^{-2} \text{ mm}^3 / (\text{N/m})$, which is 3.6 times higher than the wear resistance of the substrate, and the wear mechanism is abrasive wear. The nanoindentation hardness and Young's modulus are 9.42 GPa and 197 GPa. The fracture toughness decreased to $1.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, and the crack extension type was transcrystalline and along-crystal fracture. After heat treatment for 168 hours, the microhardness decreased by 27.4%, which was 3.8 times higher than that of the substrate. The wear resistance decreased by 12%, which was 3.2 times higher than that of the substrate, and the wear mechanism was abrasive and adhesive. The nanoindentation hardness was 17.22 GPa, and the maximum Young's modulus decreased to 157 GPa. The fracture toughness increased by 5.1 times after heat treatment for 72 h, and the type of crack extension was transcrystalline and along-granular fracture. After 168 hours of heat treatment, the Vickers hardness indentation shows no obvious cracks, indicating high fracture toughness.

(2) Next, the effects of laser cladding process parameters and heat treatment on the microstructure of the TiO_2 layer were investigated. The microstructure of the TiO_2 layer consisted of dendrites, equiaxed crystals, and a honeycomb-like structure. The Al_2O_3 phase was precipitated in the interstitial space of the dendrites of the heat-treated TiO_2 layer. The width of the primary dendrite arm of the laser-melted TiO_2 layer ranged

from 0.88 to 2.61 μm , and the size of the equiaxial crystals ranged from 1.09 to 2.62 μm . Increasing the laser power and the number of fused layers resulted in a decrease in dendritic area, an increase in equiaxial crystal area, and an increase in the rate of influence of the upper layer on the thickness of the lower layer. Primary dendrite arm width and isometric crystal size increased with increasing holding time. The average mass fraction of Ti, Al and V increased, while that of O decreased. From top to bottom, the average mass of Ti, Al and V in the TiO_2 layer increased gradually, while O decreased gradually.

(3) The microstructure formation and strengthening mechanism of laser cladding and heat-treated TiO_2 layers were also analyzed. Different phases were formed by the solidification criterion, starting with the formation of massive or rod-like Al_2O_3 phase with high melting point HCP structure, followed by the formation of granular or dendritic TiO_x with NaCl-type FCC structure. Wavy fusion lines and bud-like structures were formed by Marangoni convection. Cracks caused by stress and defects affect the microstructure and mechanical properties of the TiO_2 layer. Both the melt and the grain compositional distribution become increasingly homogeneous as a result of self-diffusion governed by Fick's law. A high concentration of O at the top of the fusion layer diffuses into a low concentration at the bottom of the substrate, and a high concentration of Ti, Al, and V at the bottom of the fusion layer diffuses to the top of the substrate. The diffusion coefficient of the O atom of the interstitial element is $0.214 \text{ m}^2/\text{s}$, and the diffusion flux is $2.92 \times 10^4 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Due to the solid solution of Ti, Al and O atoms in the TiO_2 layer, fine grain strengthening caused by TiO_x and Al_2O_3 equiaxial crystals finely dispersed in the interstices of the dendrites, dislocation strengthening, and oxygen-saturated α -layer, resulting in the surface hardness of the TC4 titanium

alloy with good wear resistance. The strengths contributed by the solid-solution strengthening, fine-grain strengthening, and dislocation strengthening were 303.7 MPa, 918.3 MPa, and 365.1 MPa. In particular, the strengthening role of fine grains is still dominant.

Wang Guocheng(Materials Science and Engineering)
Supervised by Zhu Xiebin

KEY WORDS: TC4 titanium alloy, laser cladding, heat treatment, mechanical properties, microscopic mechanism

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	IV
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 常用钛合金表面改性技术.....	2
1.2.1 机械改性.....	3
1.2.2 物理表面改性.....	3
1.2.3 化学表面改性.....	3
1.3 钛合金表面激光熔覆研究现状.....	3
1.3.1 激光熔覆技术及其原理.....	4
1.3.2 激光熔覆粉末.....	5
1.3.3 力学性能.....	6
1.3.4 微观结构及其形成机理.....	7
1.3.5 强化机制.....	10
1.3.6 激光熔覆存在的问题.....	12
1.4 钛合金表面激光熔覆层结构与性能调控研究现状.....	13
1.4.1 力学性能调控.....	13
1.4.2 微观结构调控.....	14
1.5 研究内容和研究意义.....	15
第 2 章 实验过程与方法.....	16
2.1 研究技术路线.....	16
2.2 实验材料.....	17
2.2.1 基体材料.....	17
2.2.2 粉末材料.....	18
2.3 实验过程.....	19
2.3.1 激光熔覆.....	19
2.3.2 热处理.....	21
2.4 材料力学性能测试.....	22
2.4.1 显微硬度测试.....	22
2.4.2 摩擦磨损测试.....	22
2.4.3 纳米压痕测试.....	23
2.5 微观结构表征.....	24
2.5.1 体视显微表征.....	24
2.5.2 金相显微表征.....	24
2.5.3 X 射线衍射表征.....	24
2.5.4 扫描电子显微表征和 EDS 能谱分析.....	24
2.5.5 电子探针显微表征.....	25
第 3 章 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO ₂ 层力学性能研究.....	26
3.1 激光功率和熔覆层数对 TiO ₂ 熔覆层力学性能的影响.....	26
3.1.1 显微硬度与断裂韧性.....	26

3.1.2 摩擦磨损性能.....	29
3.1.3 纳米压痕硬度与杨氏模量.....	33
3.2 热处理时间对 TiO ₂ 熔覆层力学性能的影响	35
3.2.1 显微硬度与断裂韧性.....	35
3.2.2 摩擦磨损性能.....	37
3.2.3 纳米压痕硬度与杨氏模量.....	41
3.3 本章小结.....	47
第 4 章 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO ₂ 层微观结构研究	48
4.1 激光功率和熔覆层数对 TiO ₂ 熔覆层微观结构的影响	48
4.1.1 宏观形貌.....	48
4.1.2 微观结构与成分分布.....	50
4.1.3 物相组成.....	65
4.2 热处理时间对 TiO ₂ 熔覆层微观结构的影响	66
4.2.1 宏观形貌.....	66
4.2.2 微观结构与成分分布.....	67
4.2.3 物相组成.....	79
4.3 本章小结.....	80
第 5 章 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO ₂ 层微观机制研究	82
5.1 激光熔覆 TiO ₂ 层微观机制	82
5.1.1 微观结构形成机理.....	82
5.1.2 强化机制构建.....	87
5.2 热处理 TiO ₂ 层微观机制	90
5.2.1 微观结构形成机理.....	90
5.2.2 强化机制构建.....	91
5.3 本章小结.....	93
第 6 章 结论与展望.....	95
6.1 结论.....	95
6.2 展望.....	96
参考文献.....	98
攻读硕士学位期间的研究成果.....	111
致谢.....	112

符号说明

符号	说明	单位
P	激光功率	W
n	熔覆层数	
v	扫描速度	mm/s
d	光斑直径	mm
V	粉末进给速度	r/min
Q	氩气流量	L/min
t	保温时间	h
T	热处理温度	°C
H	显微硬度	HV _{0.1}
F	维氏硬度法向载荷	mN
F ₁	摩擦磨损法向载荷	N
s	总磨损距离	m
Δm	重量损失	g
R	比磨损率	mm ³ /(N·m)
H ₁	纳米压痕硬度	MPa
E	杨氏模量	MPa
K _{IC}	断裂韧性	MPa·m ^{0.5}
F ₂	纳米压痕载荷	N
c	裂纹长度	μm
$\bar{K}_{IC}$	平均断裂韧性	MPa·m ^{0.5}
η_1	稀释率	%
h	熔深	μm
H ₂	熔高	μm
η_2	影响率	%
H ₃	双层中下层厚度	μm
H ₀	单层厚度	μm
ΔH	影响厚度	μm

d_1	一次枝晶臂宽	μm
d_2	等轴晶晶粒尺寸	μm
d_3	晶粒间距	μm
μ_g	几何平均数	
σ	强度	MPa
σ_{ss}	初始固溶强度	MPa
σ_{fg}	细晶强化贡献	MPa
σ_d	位错强化贡献	MPa
σ_0	初始屈服强度	MPa
k	强化系数	$\text{MPa}\cdot\mu\text{m}^{0.5}$
D	平均晶粒尺寸	μm
M	泰勒常数	
α	常数	
G	剪切模量	GPa
b	伯氏矢量	nm
ρ	位错密度	μm^{-2}
ε	微应变	
θ	衍射峰布拉格角	$^{\circ}$
β	衍射峰最大值的半高宽度	μm
λ	X 射线波长	nm
J	扩散通量	$\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$
D_1	扩散系数	m^2/s
$d\rho$	扩散浓度	kg/m^3
dx	扩散距离	m
Q_1	扩散激活能	KJ/mol
k_1	气体常数	$\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
d_4	晶粒尺寸	μm
λ_1	粒子间距	μm
σ_o	Orowan 强化贡献	MPa

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

能源是人类生存和发展的重要基石,在促进经济和社会发展方面发挥着不可或缺的作用,人类对于能源的需求也与日俱增^[1-3]。煤炭石油带来的能源危机和环境污染成为全球焦点,寻找和开发可持续性的绿色清洁能源已成为世界各国应对危机的重要举措之一^[4,5]。与传统能源相比,风能、海洋波浪能、潮汐能和地热能等新型清洁能源,在能量转化过程中不会排放温室气体,受到各国的广泛关注,是“助力碳减排,实现碳达峰”的有效技术手段,正朝着规模化和商业化方向发展^[3]。相较于其他可再生能源,风能开发技术更先进,经济效益更高。与传统陆上风能相比,海上风能具有:发电功率高、占地面积少、系统运行稳定、风力稳定且没有沙尘等优点,可以有效提高风电机组的使用寿命^[6,7]。此外,我国拥有无垠的海岸线和广袤的海洋国土面积,海上风能资源十分丰富^[5]。海上风力发电机组作为海上风能开发利用的重要载体,因此也成为各国的研究热点之一。

在海上极端的恶劣环境下,包括空气湿度大导致腐蚀、风电机组零件之间相互摩擦、地震作用、台风和冰载荷的作用功,导致风电机组的日常运作和维护具有极大的难度。海上风力发电机用轴承作为风力发电机的核心部件,轴承运输、安装效率要求高、安装和维修都极为不便、且费用高昂。因此高性能、高可靠性以及长寿命是风力发电机用轴承必须具备的品质,轴承的耐久性能显得尤为重要^[8]。现代风力发电机用轴承大致可以分为调节回转轴承和传动系统轴承两种,如图 1-1 所示为兆瓦级风力涡轮机^[9-11]。

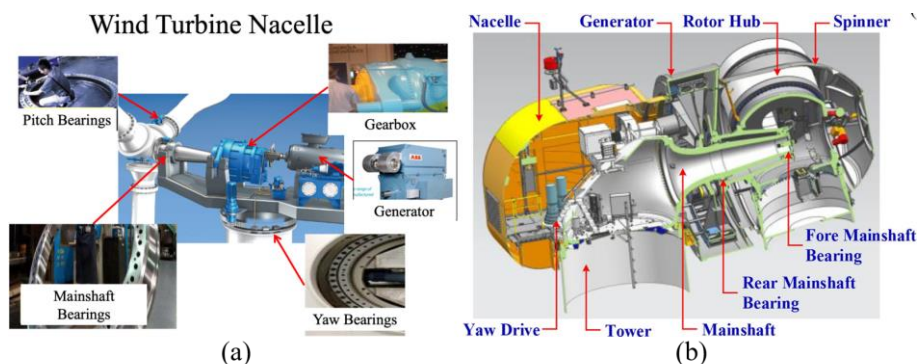


图 1-1 兆瓦级风力涡轮机: (a) 带齿轮箱的风力涡轮机^[10]; (b) 直驱风力发电机^[11]

根据排数和齿轮位置，风电机回转支承可分为四种类型，如图 1-2 所示^[12]。

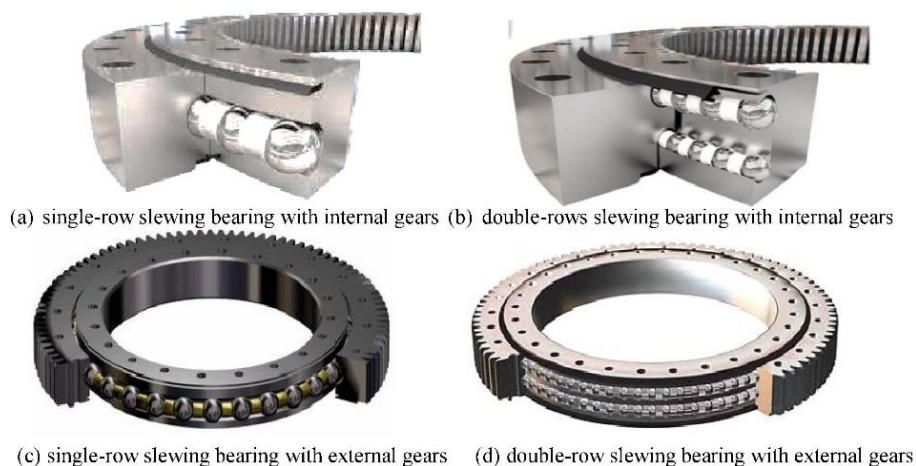


图 1-2 风电机回转轴承^[12]: (a) 带内齿轮的单列回转轴承; (b) 带内齿轮的双列回转轴承;
(c) 带外齿轮的单列回转轴承; (d) 带外齿轮的双列回转轴承

用于风力发电的轴承受力情况复杂，现阶段轴承通常为高强度钢^[13-17]。然而钢材耐腐蚀性能较差、易产生扭曲、韧性低、生产成本高等缺点限制了其应用^[18-21]。综合以上因素考虑，可寻求其他可替代材料，被称为“海洋金属”的钛合金具有低密度、高比强度、高疲劳强度、优异的低温性能和耐腐蚀性，在海洋工程装备关键部件中应用较广^[15]。例如，“蛟龙”号载人深潜器耐压壳体由 TC4 钛合金材料建造而成^[16]。在众多材料中脱颖而出，作为关键轴承在航空航天、石油化工及医疗器械等领域得到广泛应用^[17]。例如 TC4 钛合金已被广泛应用于航空发电机轴承、关节轴承、螺栓轴承、气浮轴承（包括动压气浮轴承、静压气浮轴承、亚膜轴承等）等^[17]。由此可见，TC4 钛合金在海上风力发电机用轴承的应用非常有前途。然而，TC4 钛合金存在耐磨性较差、硬度偏低等缺点，这是我们迫切需要解决的问题。因此，如何提高 TC4 钛合金表面硬度和耐磨性，使其能够应用于海上风力发电机用轴承尤其具有现实意义。

1.2 常用钛合金表面改性技术

为了提高钛合金表面力学性能，进一步扩展其应用领域，出现了各种表面改性技术^[22]。常用钛合金表面改性技术可分为机械改性、物理表面改性、化学表面改性等^[23,24]。

1.2.1 机械改性

机械方法通过改变材料表面的原始结构或化学成分,利用外力来塑造或修饰材料的粗糙表面,提高材料本身的力学性能,主要方法是机械加工、抛光、研磨、喷砂和搅拌摩擦加工 (FSP) 等。Zhang 等^[25]应用 FSP 制备了 TiO_2 和 Ti-6Al-4V 纳米复合层。与原始样品相比, FSPed 样品显示出更好的表面显微硬度、耐腐蚀性和生物相容性。机械改性是最基本、最简单的表面改性方法,通常与其他改性方法相结合。

1.2.2 物理表面改性

物理表面改性不会改变钛合金表面化学性质。将钛合金表面暴露于电荷、激光、火焰、等离子体等物理介质中,通过表面沉积或涂层,在基材的顶部形成保护层,以改变钛合金表面超微结构来提高性能。常见的物理方法包括热喷涂、离子注入和物理气相沉积等。Lin 等^[26]使用大气等离子喷涂技术在 TC4 上含有 0%、3%、5%和 7%多壁碳纳米管的制备了 Ta_2O_5 涂层,在不降低其生物学性能的情况下改善了所得涂层的压痕断裂韧性。物理表面改性方法机理相对简单,成本相应较低,但对钛合金表面性能的优化能力有限,在制备复杂样品方面略有不足。

1.2.3 化学表面改性

化学表面改性是利用化学、电化学或生化反应在合金基底表面引入新物质的一种方法,旨在提升合金表面性能。这种改性方法包括化学气相沉积、电化学处理、溶胶-凝胶方法以及生化改性等技术。Sitek 等^[27]研究了化学气相沉积在 TC4 上产生的钛铝化物扩散层的微观结构、物相组成和性能,显微硬度高约 800 HV,与基材附着力好。它们的耐腐蚀性仅略低于 TC4 合金基体。化学改性剂的制备机理相对复杂且价格昂贵,常用于复杂样品的制备。

1.3 钛合金表面激光熔覆研究现状

随着激光表面强化技术的深入研究,激光熔覆^[28-31]作为激光表面强化技术应用最广泛的手段之一。因其具有变形小、热影响区小、局部加热、自动化程度高等优点,且能够制备出厚度可控、晶粒细小、结构致密、与基体粘合力强的熔覆层^[32]。因此,利用激光熔覆技术对钛合金表面进行强化,在关键基础部件的加固和修复中得到越来越广泛的应用^[32,33]。

1.3.1 激光熔覆技术及其原理

激光熔覆技术是通过在基体材料表面添加熔覆材料,利用高能密度激光束使熔覆材料与基材表层一起快速熔凝,与基材表面发生冶金结合,根据熔覆材料的不同,可以提高基材表面耐磨性、耐腐蚀性、耐热性、抗氧化性能等^[34,35]。根据送粉方式激光熔覆技术可分为:同轴送粉法^[36]、预置铺粉法^[37]、离轴送粉法^[38]以及送丝法^[39]四种,见图 1-3。相较于其他送粉方式,同轴送粉法由于粉末颗粒没有与熔池直接接触,激光束的能量更稳定、更精确^[34]。如图 1-4 所示,激光熔覆整个过程包括输入、过程和输出等步骤,输入部分的参数(例如:激光功率、扫描速度、离焦量、光斑直径、送粉速度等)决定了熔覆层的性能和质量(例如:熔池形状、微观结构、裂纹、孔隙率、表面粗糙度、残余应力和稀释率等),其中激光功率影响最大,因为控制激光功率可以精确地改变加工过程中的热传导,改善基材的热变形和稀释率情况,从而提高熔覆层的质量^[40]。Ke 等^[29]在仅改变激光功率情况下,采用激光熔覆技术在 TC21 钛合金表面沉积了不同比例粉末的复合熔覆层,提高了高温耐磨性。Zhang 等^[31]仅改变激光功率和粉末比例在 TC4 钛合金表面成功制备了羟基磷灰石生物功能梯度熔覆层,不同激光功率下的熔覆层表面质量和性能存在较大差距,表明激光功率是熔覆层质量和性能最主要的影响因素之一。

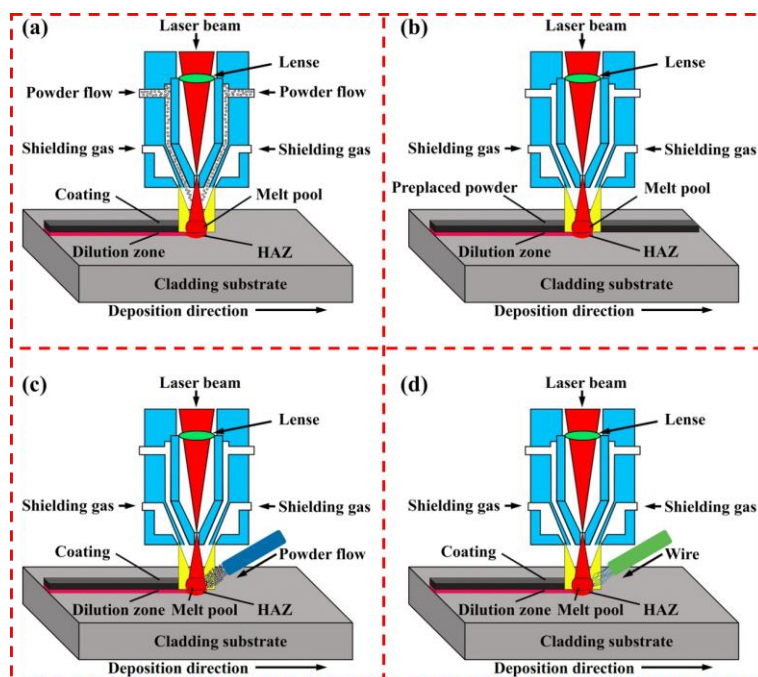
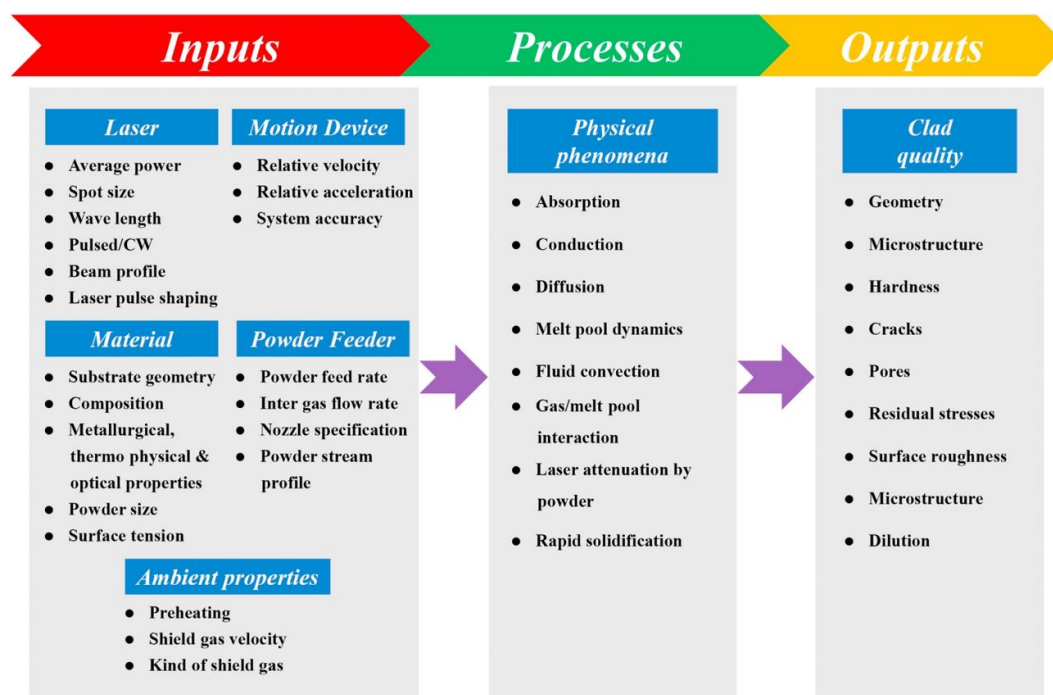


图 1-3 激光熔覆示意图^[34]: (a) 同轴送粉法; (b) 预置铺粉法; (c) 离轴送粉法; (d) 送丝法

图 1-4 激光熔覆技术的输入、过程以及输出^[34]

1.3.2 激光熔覆粉末

目前，粉末材料在激光熔覆应用中最广泛，除了工艺参数的影响外，基体与熔覆粉末材料的成分体系设计也决定了熔覆层的质量与性能。熔覆粉末除了需要在不降低基材固有性能的基础上，提高其表面性能外，还要兼顾熔覆层的结合情况，需要考虑热膨胀系数、熔点的匹配性以及熔池与基体的润湿性等因素，同时粉末材料、基材与新形成的物相必须具有良好的相容性^[41]。根据粉末材料种类不同，可将其大致分为：金属粉末、陶瓷粉末、复合粉末以及稀土及其氧化物粉末四种^[42]。

(1) 金属粉末

金属粉末主要由纯金属粉末以及合金粉末组成，例如纯铝粉、钛粉，自熔性粉末等。此类熔覆材料一般与基体的润湿性较好，涂层的完整性良好，并且熔覆层具备熔覆材料的局部特性，因此被广泛应用^[43]。Wang 等^[44]采用脉冲激光熔覆法在 TC4 表面成功制备了无缺陷的纯钛涂层。结果表明，涂层的硬度为 433.82 HV，较基体提高了 30.4%。Chowdhury 等^[45]在商业纯钛表面上激光熔覆铜，提高了抗菌和摩擦性能。

(2) 陶瓷粉末

陶瓷粉末具有高模量、高硬度和高熔点等特性，因此常用于提高涂层的硬度和耐磨性。陶瓷粉末主要包括氧化物粉末、碳化物粉末、氮化物粉末和硼化物粉末等^[46]。Naizabekov 等^[47]使用激光熔覆合成陶瓷颗粒增强的高熵合金涂层。Li 等^[48]在钛合金表面成功制备了激光熔覆衍生的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 体系陶瓷涂层，提高了基体的硬度、耐磨性和生物活性。

(3) 复合粉末

当材料服役环境复杂时，采用单一熔覆粉末无法满足性能指标，通过复合粉末进行熔覆，从而实现对材料综合性能的进一步强化。复合粉末是将两种及以上性能不同的粉末通过充分混合搅拌后的颗粒，可分为金属-金属、金属-陶瓷、陶瓷-陶瓷等^[49]。Zhao 等^[50]在 TC4 合金上激光沉积了耐磨氮氧化钛/钛复合涂层，硬度较基体提高了 4.7 倍，耐磨性提高了 3.9 倍。Liu 等^[51]采用同轴送粉法在 Ti811 合金上制备复合涂层，熔覆层硬度达到 811.67 HV_{0.5} 和较低的耐磨摩擦系数。

(4) 稀土及其氧化物粉末

在熔覆层中，添加少量稀土及其氧化物粉末，可以细化晶粒组织，提高晶核形核率，降低裂纹敏感性，从而改善涂层质量和力学性能^[52]。Chen 等^[53]通过激光熔覆技术在钛合金表面制备了含 CeO_2 的 TiC+ZrO_2 混合粉末生物惰性涂料，据报道，添加量为 5 wt% 的 CeO_2 的熔覆层中出现致密而精细的树枝状结构，提高了涂层的显微硬度和耐磨性。Li 等^[54]利用 TC4、Ni60 粉体和不同量的 CeO_2 (0、1、2、4 wt%) 在 Ti811 合金上制备了复合涂层。结果表明，添加 2 wt% 的 CeO_2 减少人字形裂纹和细化微观结构，提高了涂层的表面质量、耐磨性和硬度。

1.3.3 力学性能

激光熔覆层的力学性能是指在各种环境下服役时表现出的力学特征，具体主要表现为硬度、耐磨性、粘结强度、断裂韧性、抗拉强度、冲击韧性等等。根据力学性能的研究，能深化金属材料的变形机理的认识，为熔覆层在工程应用中提供理论指导^[54-55]。通过激光熔覆制备各种熔覆层可以显著提高钛合金表面力学性能。Pang 等^[28]采用激光熔覆法在锻造的 TC4 板上沉积了三种具有不同钼当量 ($[\text{Mo}]_{\text{eq}} = 1.6、3.4、18.6$) 的钛合金粉末 (TA15、TC11 和 TB2)，涂层硬度、抗拉强度和延伸率分别达到 440 HV、1064 MPa 和 8.5%，硬度和抗拉强度升高，而延伸率下降。Li 等^[48]制备的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 体系陶瓷涂层，显微硬度达到 764

HV_{0.2}, 耐磨性显著提高。Zhao 等^[30]在 TC4 上制备了纳米级 TiO₂ 熔覆层, 显微硬度、磨损量、纳米压痕硬度和弹性模量高达 153 HV_{0.1}、 $8.4 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ 、16.8 GPa 和 314 GPa, 分别较基体提高了 4、10、3.7 和 2.1 倍。Zhang 等^[56]通过激光熔覆在 TC4 表面制备了 FeCrAlMoSi_x 高熵合金 (HEA) 熔覆层 ($x = 0, 0.05$ 和 0.10), 在 $x=0.10$ 时, 熔覆层表面的平均显微硬度为 805 HV, 较基体提高了 2.3 倍, 400°C 下, 重量损失降低了 86%, 高温耐磨性较大程度提高。Jiang 等^[57]在 TC4 钛合金基体激光熔覆了 WC-Co 复合耐磨涂层, 当激光功率为 2000 W 时, 显微硬度高达 1536 HV_{0.5}, 磨损率为 1.5 g/h, 显著提高了其表面硬度和耐磨性。Murmu 等^[58]在 TC4 表面激光熔覆了不同含量铈的 Ti6Al4V-ZrO₂-CeO₂ 复合熔覆层, 显微硬度为 700 HV₃₀₀, 纳米压痕硬度达到 7.6 GPa, 磨损量最低, 硬度和耐磨性显著提高。Liu 等^[59]在 TC4 基体表面成功制备了 Ni-SiC-Y₂O₃ 复合梯度熔覆层, 硬度高达 1180 HV, 是基体的 3.576 倍, 磨损质量损失仅为 6.79 mg, 耐磨性提高。Hao 等^[60]采用激光熔覆方法在 Ti-6Al-4V 基体上镀上了 AlTiVCrNb 轻质高熵难熔合金熔覆层, 其显微硬度为 548.54 HV_{0.1}, 是基体的 1.57 倍, 耐磨性是基体的 1.58 倍。Deng 等^[61]通过激光熔覆成功将 CoCrFeNiMo_{0.2} 高熵合金熔覆层沉积在 Ti6Al4V 衬底上, 显微硬度约为 900 HV_{0.1}, 是基材的 2.3 倍。基板的磨损体积损失为 0.037 mm³, 熔覆层的磨损体积损失减少到 0.032 mm³, 比磨损率与基材相比降低了 13.5%。

1.3.4 微观结构及其形成机理

材料的微观结构在很大程度上决定其性能, 了解和研究材料的微观结构对于揭示材料的性质以及开发新材料具有重要意义。激光熔覆层中的微观结构主要包括枝晶、等轴晶、蜂窝晶等^[62]。Peng 等^[28]制备的 TA15 和 TC11 熔覆层主要由粗柱状晶粒组成, TB2 熔覆层中微观组织由柱状和等轴晶粒的混合物组成。图 1-5 为 Li 等^[48]制备的熔覆层截面形貌, 硅灰石基陶瓷层组织均匀, 其微观结构为多孔晶粒 (图 1-5(a1)) 和枝晶状晶粒 (图 1-5(a2)), 图 1-6 为熔覆层上磷灰石形成的机理图。

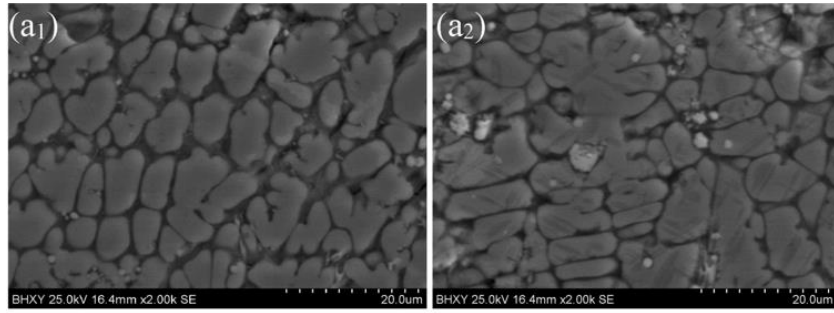


图 1-6 CaO-SiO₂-MgO 熔覆层试样的 SEM 截面形貌：(a1) 多孔晶粒；(a2) 枝晶晶粒

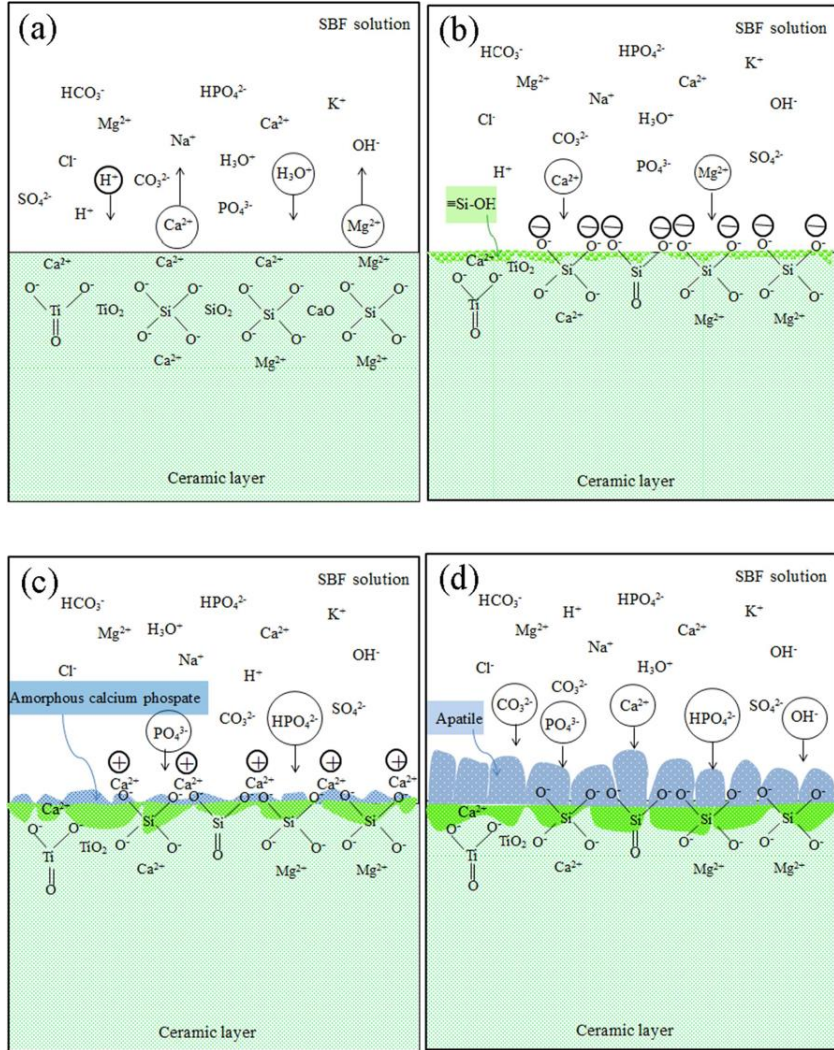


图 1-6 激光熔覆层上磷灰石形成的机理图

Liu 等^[51]采用同轴送粉法在 Ti811 合金上制备了 TC4-Ni60-CeO₂ 复合熔覆层，主要由枝晶相、粒状相、条状相、基体和长棒相组成。图 1-7 显示了 TiC-TiB₂ 复合结构凝固过程中的生长模型。首先，TC4 和 Ni60 粉末在激光束下熔化，然后与大量 Ti 反应生成 TiC 和 TiB₂（图 1-7(a、b)）。随后，由于 TiB₂ 较低的 ΔG 以长棒形状生长，TiC 在 TiB₂ 表面生长（图 1-7(c、d)）。最后，TiC 和 TiB₂ 复合结

构相互生长和约束，如图 1-7(e、f) 所示。Zhao 等^[30]制备的 TiO_2 熔覆层显示出相对均匀的微观结构，主要由银色枝晶以及位于晶界处的大量黑色和浅灰色沉淀物组成。

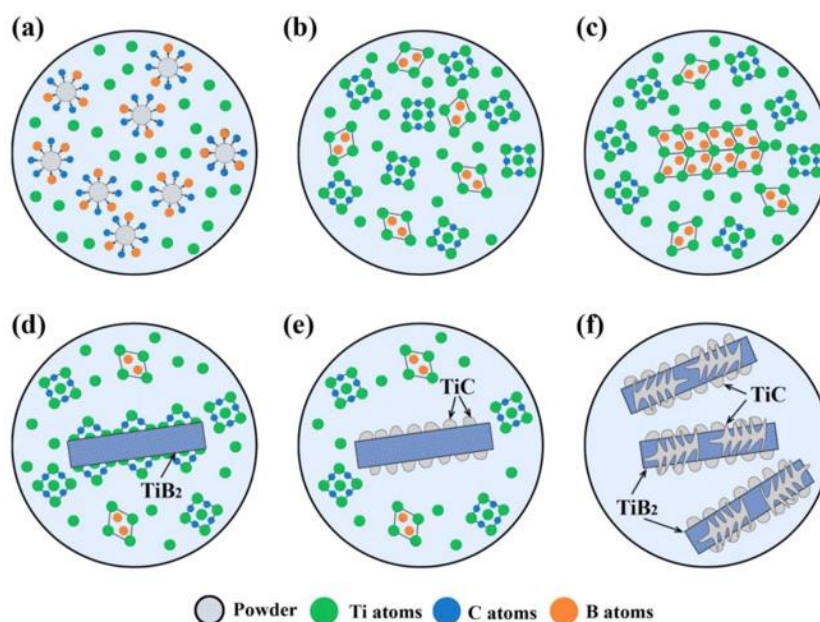


图 1-7 TiC-TiB₂ 复合结构生长模型示意图

Zhang 等^[56]制备的 FeCrAlMoSi_x 高熵合金熔覆层微观结构如图 1-8 所示，涂层具有树枝状结构（图 1-8(a1-c1)），以及枝晶之间的金属间化合物 μ 相。热影响区的微观结构见图 1-8(a2-c2)，垂直柱状晶体分布向热影响区的上半部分发展。

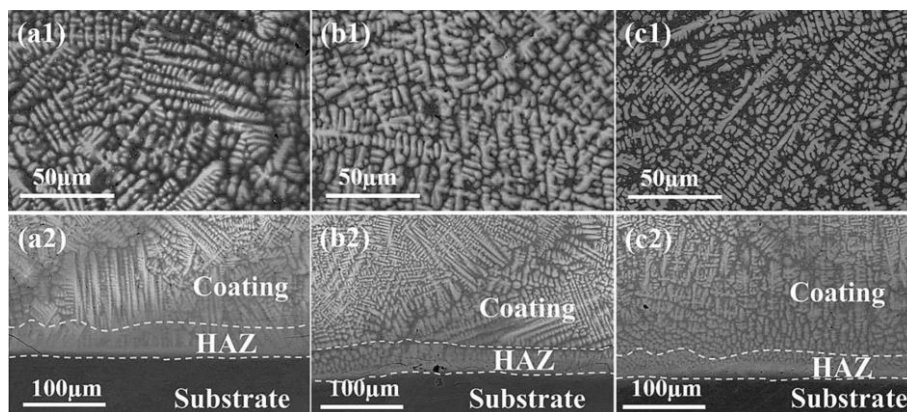


图 1-8 FeCrAlMoSi_x 高熵合金熔覆层微观结构：(a1)-(c1) $x=0$, $x=0.05$ 和 $x=0.10$ ；(a2)-(c2)

涂层与基材粘接区

Jiang 等^[57]制备的 WC-Co 复合耐磨涂层微观结构主要由灰色和白色的棱角结构组成。在不同角度结构之间析出新的共晶碳化物，具有连续、精细和均匀的层状网络结构。WC 和 Co 之间的反应模型如图 1-9 所示。在 WC-17Co 原料中，有棱角的 WC 颗粒被粘合剂 Co 包覆在一起。在激光熔覆过程中，WC 脱碳和溶

解同时发生,形成 W_2WC 颗粒边缘的 C 壳,导致残留 WC 颗粒的体积完全减少。此外, W 原子和 C 原子扩散到液态 Co 相中,形成嵌入 WC 颗粒的新型共晶碳化物。为了降低新相形成的阻力,新的 η -Co 共晶碳化物倾向于沿着残余颗粒表面生长,具有一定的晶面和晶体方向。Co 粘结剂对 WC-Co 复合涂层的韧性有重大贡献。Ti6Al4V-ZrO₂-CeO₂ 复合熔覆层^[58]微观结构是颗粒状 ZrO₂, 针状和短针状 α 钛。Ni-SiC-Y₂O₃ 复合梯度熔覆层^[59]顶层为 β -Ti 和等轴 TiNi 晶粒,中间层为树枝状形态 Ni 晶粒,下层呈现出较大的块状形状 TiNi, TiC 分布在 TiNi 晶粒中,呈十字棒或短棒形貌,底层由粗 Ti₂Ni 组成内相为 β -Ti 的柱状晶体。纳米复合材料体系的生成机制是 Ti₂Ni 形成后, Si 在晶界处富集, Ti 和 Si 结合形成 Ti₃Si, 然后 Ti₃Si 作为成核粒子形成 β -Ti/ α -Ti。顶部析出枝晶,析出细小的针状纳米颗粒。AlTiVCrNb 轻质高熵难熔合金熔覆层^[60]顶部析出枝晶,析出细小的针状纳米颗粒。CoCrFeNiMo_{0.2} 高熵合金熔覆层^[61]从顶部到底部由均匀枝晶到等轴晶粒,然后变为垂直于界面生长的柱状晶粒。

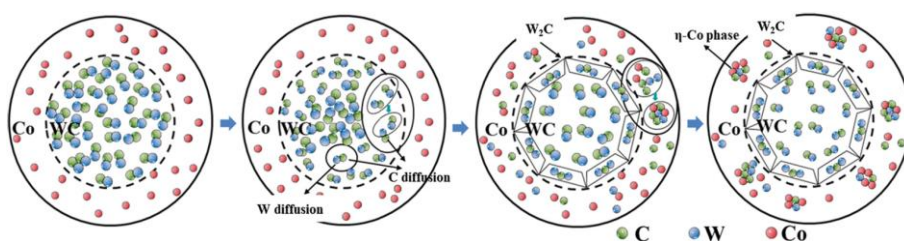


图 1-9 WC 和 Co 之间的反应模型

1.3.5 强化机制

关于钛合金激光熔覆层强化机制,学者们提出了不同的模型,也做了相应的解释。钛合金表面激光熔覆层优异的强度与关键成因相的类型、形状、尺寸和含量密切相关,激光熔覆试样的高强度主要由以下三种主要机理来解释,如何综合应用这些强化机制以实现复合强化,是目前研究的重点^[62,63]。

(1) 固溶强化

固溶强化利用溶质原子的引入导致晶格畸变,从而产生的应力场能够有效地抑制位错的活动,提高材料的强度^[64]。

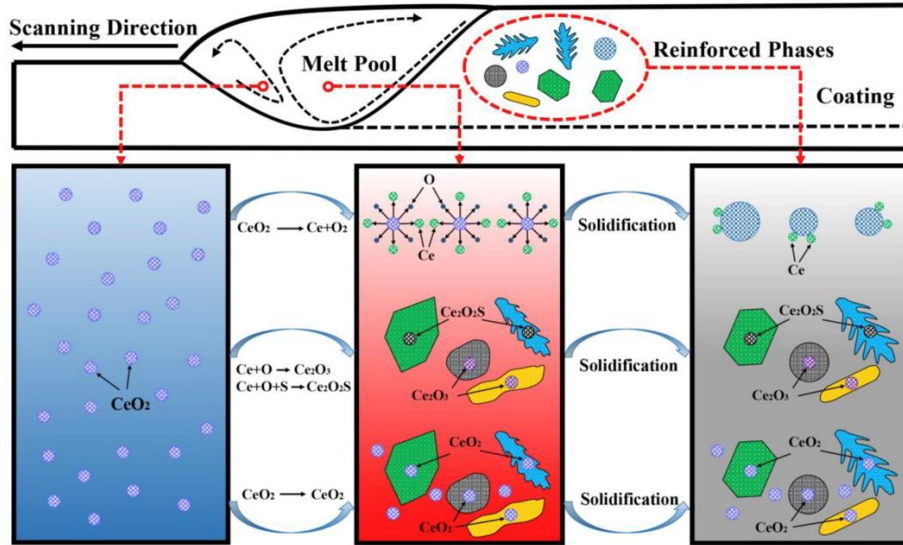
(2) 细晶强化

晶粒越小,晶界越多,位错受到晶界的限制,难以移动,这样就增加了材料的强度^[64]。

(3) 位错强化

溶质原子通过引用位错、孪晶等晶体缺陷散形成晶界偏聚和位错偏聚,阻碍晶界和位错滑移,提高合金强度^[64]。

Peng 等^[28]制备的 TC11 熔覆层具有超细 α/β 层状结构表现出更高的强度和低延展性, TB2 涂层完全 β 相, 硬度较低, 因此涂层的延展性较好。由于更细的 α 相析出导致 TB2 涂层变脆, 硬度显著提高。Li 等^[48]制备的 $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 体系陶瓷涂层陶瓷层中含有不同 MgO 含量的主要相均为 CaTiO , MgO 细化了陶瓷层的显微组织, 略微降低了陶瓷层的平均硬度。由于 CeO_2 的细晶强化和分散强化作用, Liu 等^[51]制备的 TC4-Ni60-CeO_2 复合熔覆层硬度和耐磨性显著提高。 CeO_2 分解为 Ce , O , Ce 是一种表面活性元素, 可降低表面张力、界面能、临界成核功, 促进均相成核。此外, Ce 原子倾向于分布在晶界中, 阻碍了晶界的运动, 从而增加了晶界的曲率, 有效地抑制了晶界的进一步生长。鉴于 CeO_2 的高熔点 (2670 K), 未溶解的 CeO_2 可看作是熔池中强化相的非均相原子核, 可以改善熔池成核速率, 其作用机制如图 1-10 所示。由于 Si 元素的保留引起固溶强化, 促进了硬相和脆相的形成, 以及晶粒细化和 μ 相的增加了 FeCrAlMoSix 高熵合金熔覆层硬度和高温微动耐磨性^[56]。 WC-Co 复合耐磨涂层^[57]硬度的提高不仅因 WC 颗粒的存在而增加, 而且与复合涂层中的 W_2C 、 W 、 $\eta\text{-Co}$ 硬质碳化物相的形成有关。另一方面, WC 颗粒在 Ti 基饱和固溶体中引起弥散强化, 激光熔覆快速熔化特性抑制了晶粒的长大引起细晶强化。 CeO_2 促进了 $\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2\text{Zr}_x$ 、 Al_2O_3 、 Ti_6O 和 ZrO_2 等陶瓷化合物的原位形成, 等轴状 CeO_2 的生长限制了针状 α -钛的生长, 细化了微观结构。由于晶粒细化和硬质陶瓷化合物的存在, $\text{Ti6Al4V-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 复合熔覆层^[58]的显微硬度、断裂韧性和耐磨性得到较大程度提高。固溶体中大量的溶质原子、第二相颗粒的钉扎和无定形是 $\text{Ni-SiC-Y}_2\text{O}_3$ 复合梯度熔覆层^[59]硬度和耐磨性大幅提高的根本原因。 AlTiVCrNb 轻质高熵难熔合金熔覆层^[60]硬度大、耐磨性优异的原因可能是无序 BCC 相的晶格畸变、熔融相的析出强化和扩散强化的纳米相。固溶强化和晶粒细化强化可能是 $\text{CoCrFeNiMo}_{0.2}$ 高熵合金熔覆层^[61]硬度提高的主要原因。

图 1-10 CeO_2 作用机制示意图

1.3.6 激光熔覆存在的问题

尽管激光熔覆不可否认地优于其他表面改性处理,但仍存在包括激光熔覆层中的气孔、裂纹、变形等缺陷,从而影响熔覆层的质量和表面性能^[65,66]。激光熔覆过程中,粉末的干燥程度、保护气体的流量以及残留的保护气体或原位气体没有足够的时间从熔池中逸出等因素都可能导致气孔的形成^[67]。由于激光熔覆过程中发生的快速加热和冷却以及熔覆材料与基板之间物理性能的差异,内应力容易超过材料的屈服强度,夹杂物、气孔等部位附近的应力集中容易导致裂纹的形成,且裂纹几乎是不可避免的^[34]。激光熔覆过程中的热梯度和快速加热和冷却会产生压缩应力和拉伸应力,这种不均匀的膨胀和收缩和物理性能差异会产生残余应力,导致材料发生不可逆的变形^[67]。此外,熔覆层微观结构也存在元素偏析问题。为了提高力学性能,满足实际服役要求,必须抑制气孔、裂纹和变形,需要选择合适的熔覆材料,探索适当的工艺参数,并生产出微观结构致密,性能优异的熔覆层。Yamaguchi 等^[68]通过在添加铝的不锈钢基板上激光熔覆 WC-Co,结果表明,铝的添加大大减少了复合珠中的孔隙。在 CO 气体形成之前,氧元素可以被捕获为固态氧化铝,有助于降低孔隙率。Tanaka^[69]等使用高速摄像机观察到激光熔覆 Inconel 625 和 WC-12 wt.% Co 粉末期间熔池中气泡的产生并变成孔隙率的过程。Gao 等^[70]通过应力场模拟和实验结果研究了激光熔覆制备 TC4 钛合金上 FeCoCrNi HEA 涂层裂纹的形成机理。激光熔覆制备的 Inconel 625 熔覆层

中的元素偏析很严重，Ding 等^[71]通过高速激光重熔消除了元素偏析，耐磨性大大提高。

1.4 钛合金表面激光熔覆层结构与性能调控研究现状

晶体学理论认为，材料的强度和塑性受位错（晶体材料中的一种微观缺陷）运动的控制。对位错运动的阻碍和抵抗可以提高材料的强度，同时位错运动本身是大部分材料塑性变形的载体。因此，绝大部分的传统材料强化方法都是通过阻碍位错运动来实现的，同时也伴随着塑性的下降。这种强度和塑性的折衷现象被称为强度-塑性权衡^[72-74]。钛合金表面激光熔覆研究成果丰硕，在保证熔覆层质量前提下，需要重点关注结构与性能的调控。目前国内外材料工作者进行了大量的探索，主要通过优化工艺参数、调控熔覆层粉末体系、梯度涂层制备、热处理等进行结构与性能调控^[75-77]。

1.4.1 力学性能调控

激光熔覆虽提高了钛合金表面的硬度和强度，但其塑性和韧性会显著下降，需要牺牲部分强度来提高其塑韧性。Mocanu 等^[78]通过激光熔覆与预置天然衍生浆料在 TC4 钛合金基体上开发陶瓷涂层（改变羟基磷灰石比例和光束功率）。结果表明，当激光功率从 500 W 提高到 1000 W 时，其表面显微硬度先增大后先减小，但仍高于基体数倍；表面自由能和接触角与激光功率成正相关，可以改善活细胞的粘附和生长，并提高塑性。随着时间的流逝，细裂纹的形成和扩展通常会导致涂层的阻力降低，因此应该在浆料成分和激光功率之间实现有利的折衷。Li 等^[48]研究了 MgO 对熔覆层的影响，随 MgO 含量的增加，其表面硬度和耐磨性略微降低，提高了生物活性和生物相容性。Chen 等^[79]研究了热处理对激光熔覆 TiC/TiB 复合生物惰性陶瓷层组织与性能的影响。结果表明，针状 TiB 的析出增强了热处理熔覆层的机械性能，断裂韧性从 $3.95 \text{ MPa m}^{1/2}$ 提高到 $4.68 \text{ MPa m}^{1/2}$ ，耐磨性大大提高。白文倩等^[80]研究了循环热处理对激光熔覆 TC4 硬度和剪切韧性的影响。当温度低于 960°C 时，TC4 硬度随冷却速率的增加呈先陡增再平缓后稍降变化趋势，剪切强度升高，材料塑性得到改善。当温度高于 960°C 时，硬度随冷却速率的增加先降低后趋于稳定，但高于熔覆层硬度，剪切强度增大，材料塑性降低。

1.4.2 微观结构调控

对于激光熔覆层宏观质量与微观结构两者的研究均离不开工艺与显微组织。通过对微观结构的调控，决定了激光熔覆层的力学性能调控。Mocanu 等^[78]制备的陶瓷层，当激光功率超过 600 W 时，伴随明显的碎裂，由于 CO_2 在高温下释放与 Ca 离子的潜在递送，出现外层的多孔特性。此外，晶粒扩大和球状颗粒形式的聚集体成核，以便在植入后更好地适应人体模量和生物活性。当加入 MgO 时， $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO}$ 体系陶瓷涂层^[48]中预置的涂层粉末中存在多种相，从而增加了成核颗粒。增加成核颗粒，提高成核速率，进而使微观组织有所细化。当 MgO 的量增加到 15 mol% 时，底部微观结构排列紧凑，变得更细。MgO 的熔点高于 CaO。随着 MgO 含量的增加，预涂覆层的熔点变高，预涂覆层熔化需要更多的热量。基材吸收的热量减少，靠近基材的涂层底部区域冷却得更快，因此微观结构没有时间长大。然而，当 MgO 含量为 10 mol% 时，底部微观结构比含有 5 mol% 和 15 mol% MgO 的样品更粗。热处理后的激光熔覆 TiC/TiB 复合生物惰性陶瓷层^[79]与未处理熔覆层的微观结构相似且均匀，晶粒形貌主要由细胞枝晶和棒状晶体组成。热处理后析出细针状 TiB 相，如图 1-11 所示。白文倩等^[80]发现循环热处理对激光熔覆 TC4 微观结构演变机制，当热循环模拟温度低于 960 °C 时，随峰值温度的升高，TC4 钛合金内部组织粗化，一次相 α_p 的长宽比增加；当热循环模拟温度高于 960 °C 时，随峰值温度的升高，晶粒细化，一次相 α_p 的长宽比减小，有少量有序转变相 Ti_3Al 生成。

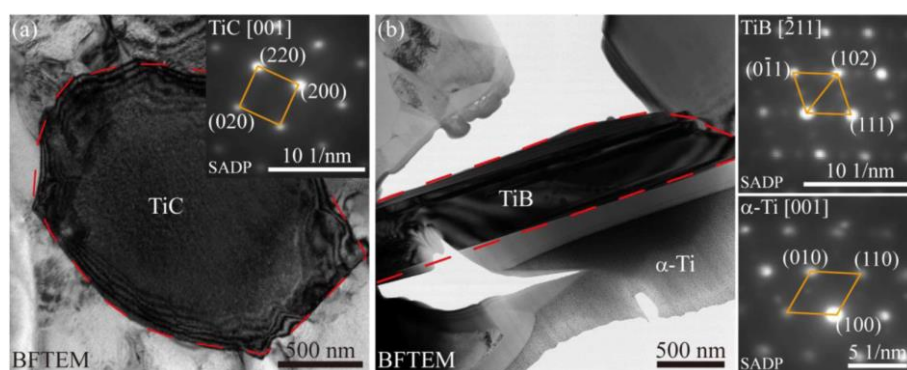


图 1-11 800°C 熔覆层的明场 TEM 图像和相应的 SADP: (a) TiC 相; (b) TiB 相和 Ti_3Al 相

由于激光熔覆过程中熔覆工艺本身快速升温快速冷却的特性，多层堆积造成的热积累以及熔覆试样内部粗大枝晶的生长^[81]，都会引起熔覆试样内部热应力的

累积造成的开裂等问题^[82,83]，通过热处理可以有效消除激光熔覆残余应力，并调控微观结构与性能，进而权衡熔覆层强度-塑性^[84]。

1.5 研究内容和研究意义

本文以轧制态 TC4 钛合金作为激光熔覆基材，通过同轴激光熔覆技术在 TC4 钛合金表面沉积 TiO_2 熔覆层，并对性能最佳的熔覆层进行热处理，研究内容主要分为三部分：

第一部分研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 熔覆层力学性能的影响。测试了 TiO_2 熔覆层的显微硬度、断裂韧性、耐磨性、纳米压痕硬度以及杨氏模量等力学性能。分析了熔覆层力学性能规律、裂纹扩展类型以及磨损机理，探讨了激光熔覆及热处理工艺参数对 TC4 钛合金表面力学性能的影响规律。

第二部分研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 熔覆层微观结构的影响。表征了 TiO_2 熔覆层宏观形貌、微观结构、成分分布与物相组成。计算了熔覆层微观结构晶粒尺寸、稀释率、厚度影响率、过渡带宽度等。

第三部分研究了激光熔覆及热处理 TiO_2 熔覆层微观结构形成机理及强化机制。通过凝固准则、马兰格尼对流效应及菲克定律探究了 TiO_2 熔覆层微观结构形成机制，结合对熔覆层中各晶粒尺寸的统计，构建了 TiO_2 熔覆层强化理论模型，并计算了各强化机制的贡献占比。

现代工程应用永远需要具有更高强度和足够塑性的轻质高强韧合金，通过减轻部件重量、提高能源效率以及适应极端服役环境来解决日益提高的结构类应用需求。选择并应用于海洋工程中的 TC4 钛合金作为研究对象，开展 TC4 钛合金表面强化方法及其机制研究，可以为开发新型海上风力发电机用轴承加工工艺提供理论依据和一定的性能数据参考。对热处理激光熔覆层的微观结构特征及其演变机制的研究，有助于材料的强度-塑性调控，为拓展新型高强韧钛合金在极端环境服役下以供理论支撑。

第2章 实验过程与方法

2.1 研究技术路线

本文的实验对象为 TC4 钛合金，根据研究目的，设计研究内容，并运用多种实验及表征方法对材料的力学性能与微观机制进行研究，如图 2-1 所示为本文的具体研究技术路线：

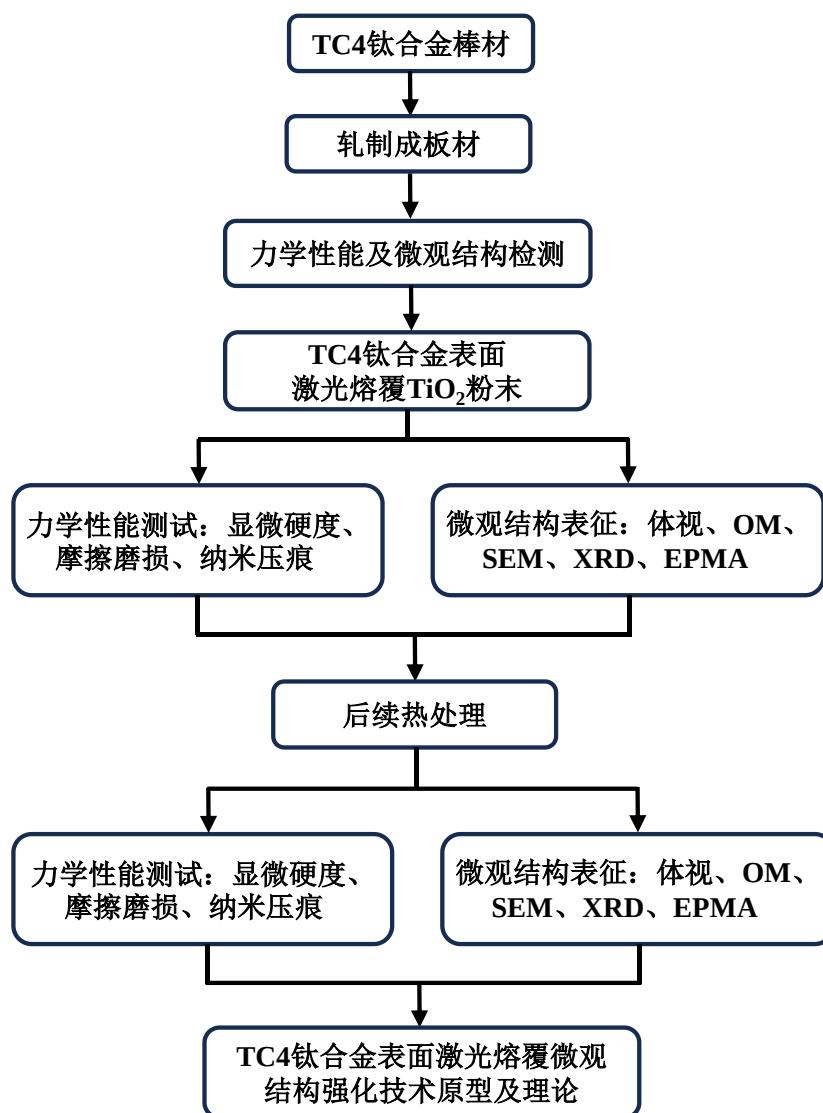


图 2-1 研究技术路线

2.2 实验材料

2.2.1 基体材料

本研究选用的基体材料为宝钛集团生产的原始状态为 α 钛合金棒材，合金牌号为 TC4 (Ti-6Al-4V)，其 β 相的相变温度在 $950 \sim 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本研究中原棒材规格为 $\Phi 6\text{ mm} \times 1000\text{ mm}$ 。通过铣床钻取部分碎屑，采用 ICP 化学滴定法测定并验证了其化学成分，如表 2-1 所示。

表 2-1 TC4 钛合金棒材的原始化学成分 (wt.%)

元素	Ti	Al	V	Fe	Si	O	C	N	H
含量	Balance	6.31	4.01	0.30	0.15	0.18	0.10	0.20	0.015

如图 2-1 所示为 TC4 棒材横截面和纵截面的取样位置和原始金相照片，(a) 和 (b) 图分别为圆棒横截面和纵截面的取样位置，均从中间位置取样；(c) 图为横截面（图(a)）的金相组织；(d) 图为纵截面（图(b)）的金相组织。从图 (c) 和 (d) 中观察到大量的等轴晶粒，纵截面上的等轴晶粒比横截面上的更细长。

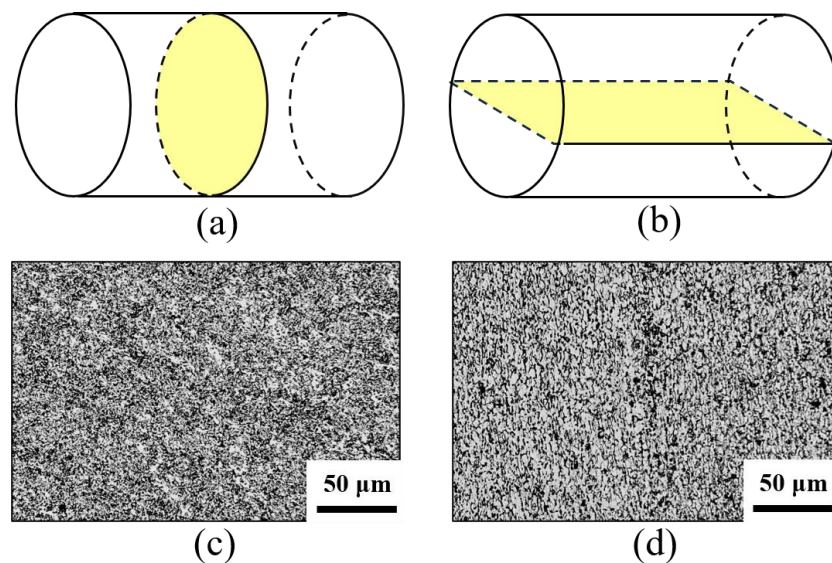


图 2-2 TC4 钛合金圆棒：(a) 横截面取样位置；(b) 纵截面取样位置；(c) 横截面原始金相组织形貌；(d) 纵截面原始金相组织形貌

本实验所需试样为板状基材，需要将 TC4 合金圆棒轧制成板材。轧制可以在材料内部产生压应力、阻止裂纹形成或断裂、减少铸造缺陷，提高材料的耐磨性和稳定性。为了避免 TC4 合金圆棒在轧制过程中，发生旋转、开裂、出现波浪弯，导致试样报废。采用型号为 DK7735 的电火花数控线切割机床将圆棒切割成多个 15 cm 长的小圆棒。轧制前，采用型号为 SX3-15-14 的箱式电阻炉，在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$

两相区下保温 2 h，然后进行多道次轧制，每道次的压下量在 10~15% 左右，总压下量 50% 左右。采用中南大学材料厂设备型号为 LG500 双辊轧机（中华人民共和国昆明重型机器厂，中国）进行轧制，辊径为 420 mm，轧制速度为 0.36 m/s，压下速度为 0.417 mm/s。在每道次轧制间隙，将试样置于 800 °C 条件下保温 10 min，最终得到 3.2 mm 左右厚度的 TC4 钛合金板材。轧制后的板材表面有一层氧化物杂质，需要打磨处理，将轧制试样切割成多个长度为 5 cm 的板材，依次用水磨砂纸由粗及细打磨掉板材质量很差的表面，最终得到待激光熔覆试样形貌如图 2-3(a) 所示，可以看出，试样的表面非常光亮，呈现出银白色，表层无明显杂质，其尺寸约为 3.0 mm×8.0 mm×50 mm。图 2-3(b) 和图 2-3(c) 所示分别为 TC4 钛合金轧制后的金相组织，其中 RD、TD 和 ND 分别为轧制方向、横向和面法向。从图 2-3(b) 中可以看出，晶粒沿着 RD 方向明显被拉长，而图 2-3(c) 中 TD-ND 面的晶粒更加细小且大小差异甚微，图中均存在大量等轴晶粒，均未观察到 β 相的存在。

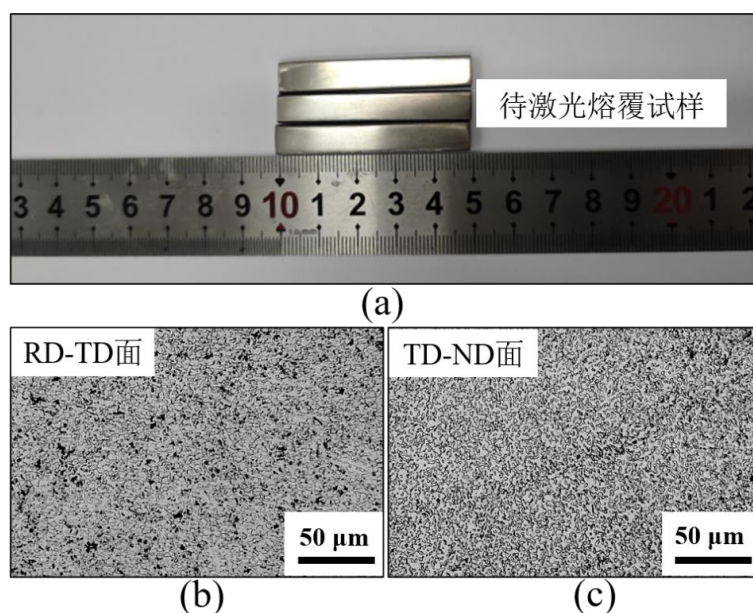


图 2-3 待激光熔覆试样：(a) 表面宏观形貌；(b) 轧制后 RD-TD 面金相组织；(c) 轧制后 TD-ND 面金相组织

2.2.2 粉末材料

本文激光熔覆实验选用的粉末材料为臻焊新材料（苏州）有限公司生产的 TiO_2 粉末（纯度 > 99.9%，粉末平均粒径大小在 100~130 μm），粉末宏观照片及其微观形貌如图 2-4 所示， TiO_2 粉末为黑色颗粒（图 2-4(a)），呈不规则的多角形

状（图 2-4(b)），由机械研磨法制备。 TiO_2 有三种形态分别为：最稳定的金红石型、较稳定的锐钛型以及最不稳定的板钛型，后两者在热处理过程中都会转化为金红石型。

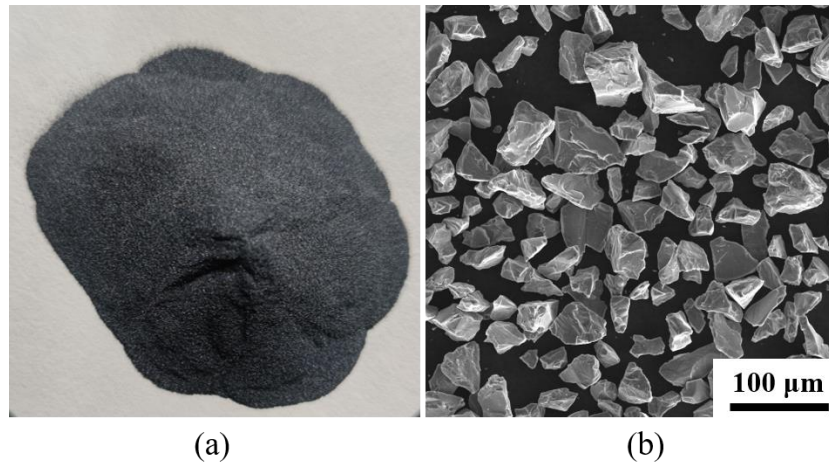


图 2-4 TiO_2 粉末材料：(a) 宏观照片；(b) 微观形貌

材料常温下的物理性能如表 2-2 所示^[85]。由于 TiO_2 硬度高、耐磨性好、与钛合金的化学相似性且成本相对较低，与 TC4 钛合金表现出极强的相容性和冶金结合能力。与其他熔覆层相比，成分差异较小，与基材热膨胀系数较为相近，这对熔覆层与基材的界面结合强度、热应力大小等都是有益处的，因此本文选择 TiO_2 粉末作为熔覆材料。

表 2-2 室温下 TiO_2 的物理性能^[85]

材料	形态	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	密度 (g/cm^3)	沸点 ($^{\circ}\text{C}$)	莫氏硬度	热膨胀系数 (10^{-6}K)
TiO_2	金红石型	1842	4.216	2670	7~7.5	8.6
	锐钛型		3.849		5.5~6.0	
	板钛型		4.105		5.5~6.0	

2.3 实验过程

2.3.1 激光熔覆

激光熔覆前，将试样清洗、吹干，然后将粉末烘干，确保送粉通畅。本实验在 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 熔覆层。如图 2-5 所示为长沙天辰激光科技有限公司的激光熔覆设备，由激光控制器、水冷系统、送粉器及机械臂等部分组成。



图 2-5 激光熔覆设备：(a) 机械臂；(b) 送粉器；(c) 激光控制器面板

激光熔覆工艺示意如图 2-6 所示，使用 YLPM-CLAD-6000 型激光器在 TC4 基材上沉积熔覆层，最大激光功率为 6 KW。为了避免熔池受到氧化， TiO_2 熔覆层的制备是在自制氩气（纯度 $\geq 99.9\%$ ，流速 5 L/min）保护箱中进行的，激光熔覆前预充气 5 min，确保氩气氛围。在激光熔覆过程中，首先将 TiO_2 粉末置于送粉器中，通过同轴送粉系统输送到喷嘴，在激光束下，快速熔化粉末和基体表面，达到冶金结合。

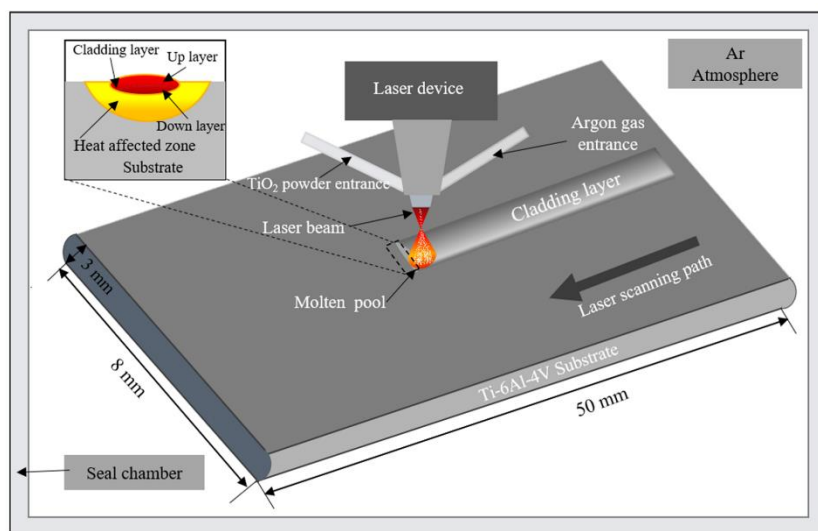


图 2-6 激光熔覆过程示意图

通过查阅文献，基于实际激光熔覆设备和前期大量探索性实验，本实验激光熔覆参数设置如表 2-3 所示，激光功率 (P) 分别设置为 600、800 和 1000W，熔覆层数 (n) 分别为 1 层和 2 层。其他工艺参数包括激光扫描速度 (V) 为 10 mm/s，激光光斑直径 (d) 为 3 mm，粉末进给速度 (V_f) 为 0.5 r/min，氩气流量 (Q) 为 7 L/min，总共沉积了六组不同的试样。在每层激光熔覆间隙，采用型号为 Clean

Star-H100 的手持式脉冲光纤激光清洗机清洗熔覆层表面杂质，待试样冷却后，然后进行第二次激光熔覆。

表 2-3 激光熔覆 TiO_2 粉末工艺参数

试样编号	激光功率 (W)	熔覆层数	扫描速度 (mm/s)	光斑直径 (mm)	送粉速率 (r/min)
600-1	600	1	10	3	0.5
600-2	600	2			
800-1	800	1			
800-2	800	2			
1000-1	1000	1			
1000-2	1000	2			

2.3.2 热处理

通过激光熔覆制备的 TiO_2 熔覆层中存在大量的枝晶组织，成分不均匀，力学性能不一致，表现出极强的各向异性，一定程度降低合金表面的性能。为了消除熔覆层的残余应力，调控熔覆层的力学性能，获得等轴的均匀化组织，对强度最大的 TiO_2 熔覆层试样（编号为 800-2）进行热处理。将试样加热到一定温度以提高原子的运动能力，保温时间的增加使原子扩散更均匀，使试样从非平衡状态向平衡状态转化。查阅文献^[86]可知，TC4 钛合金再结晶温度为 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，两相区温度为 $400\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下可以稳定工作，温度越高，原子扩散速度越快；热处理时间越长，扩散程度越大。本次实验热处理温度 (T) 设置为 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，设置了 3 个保温时间 (t) 梯度，分别为 72、120 和 168 h。热处理结束后，打碎石英管进行空冷，热处理具体实验参数如表 2-4 所示。

表 2-4 热处理实验参数

试样编号	保温时间 (h)	加热温度 ($^{\circ}\text{C}$)	热处理气氛	冷却方式
S1	72	400	Ar_2	空冷
S2	120			
S3	168			

在高温且长时间保温的热处理实验时，为了获得优秀的防氧化效果，采用封管氩气气氛保护法进行热处理，封管设备如图 2-7 所示。具体操作即将试样置于

一端开口的高熔点石英管中，使用封管机对管内反复进行抽真空-充氩气操作后，采用配套的小型喷枪将管封口，使试样保存在氩气保护气氛中，待石英管温度降低至室温左右，从封口处倒入纯水，检查其气密性。随后将试样随石英管一起放入箱式马弗炉中（昀跃，中国）进行热处理实验，随炉加热，温度升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。



图 2-7 氩气气氛封管设备

2.4 材料力学性能测试

2.4.1 显微硬度测试

采用 HMV-2T 型显微硬度仪 (Shimadzu, Japan) 测试 TC4 钛合金基材、激光熔覆及热处理的 TiO_2 熔覆层上表面的显微硬度。硬度计压头为金刚石正四棱锥体压头，采用法向载荷 (F) 为 $980.7\text{ mN}(100\text{ g})$ ，在室温下加载 10 s 。每个试样取 5 个点，除掉最大、最小值，取其余 3 个点的平均值。制样方法与金相的制样方法一致。

2.4.2 摩擦磨损测试

如图 2-8 所示，采用设备型号为 PRN01-04882 的摩擦磨损测试仪 (CSM, Switzerland) 测试 TC4 钛合金基材、激光熔覆及热处理的 TiO_2 熔覆层耐磨性。摩擦磨损试样尺寸为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 3.2\text{ mm}$ 的块状物，对试样表面进行打磨、抛光、超声清洗。在室温下采用圆周运动方式进行干滑动摩擦磨损测试，选用尺寸为 $\Phi 50\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的 TC4 圆盘作为摩擦副材料，逆时针旋转。试验参数：法向载荷 F_1 为 5 N ，磨损线性速度为 100 cm/s ，总磨损距离 S 为 1000 m ，采用电子分析天平测量试样磨损前后重量，每个试样测量三次取平均值。重量损失 (Δm) 和比磨损率 (R) 用于确定熔覆层的耐磨性，比磨损率定义为：

$$R = \frac{\Delta V}{SF_1} \quad (2-1)$$

式中 ΔV 、 S 和 F_1 分别是试样摩擦磨损前后体积的变化、总磨损距离和法向载荷。使用千分尺测量磨损前后试样的宽度、长度和高度，每个试样测量三次取平均值。摩擦磨损实验结束后，采用 SEM 观察磨损表面形貌，搭载 EDS 分析其磨粒成分，研究其磨损机理。

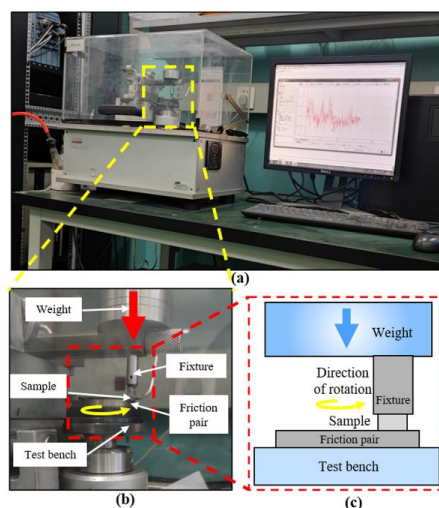


图 2-8 摩擦磨损测试仪：(a) 设备照片；(b) 局部放大图；(c) 工作示意图

2.4.3 纳米压痕测试

如图 2-9 所示，采用中南大学粉末冶金研究院 Nano Test Vantage 型纳米压痕仪 (Micro Materials, England) 评估激光熔覆及热处理的 TiO_2 熔覆层试样的纳米压痕硬度 (H_1) 和杨氏模量 (E)。使用尖端半径为 100 nm 的三面金刚石 Berkovich 压头在大气环境中进行，压痕期间的峰值力为 200 mN。加载和卸载速度都为 5.0 mN/s，压头接触速度为 0.5 $\mu\text{m/s}$ ，压头在最大负载下保持 30 s。杨氏模量 (E) 值是根据纳米压痕实验得出的加载-卸载曲线计算的^[87]。纳米压痕加载实验结束后，采用 SEM 观察纳米压痕形貌。

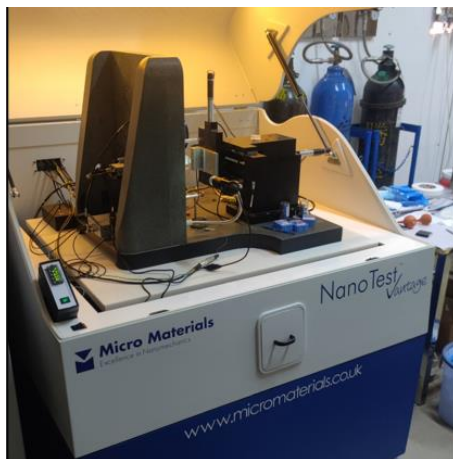


图 2-9 纳米压痕仪设备照片

2.5 微观结构表征

2.5.1 体视显微表征

采用 B003+型多功能便携式显微镜 (Super eyes, 中国) 对试样进行体视显微表征。设备连接至电脑, 将显微镜对准激光熔覆及热处理的 TiO_2 熔覆层试样表面观察其表面宏观形貌。

2.5.2 金相显微表征

本文研究了 TC4 钛合金原始样、轧制样、激光熔覆及热处理 TiO_2 熔覆层试样的金相显微组织和晶粒尺寸大小。使用 DK7735 型电火花线切割机截取适当尺寸试样, 给每个试样编号后, 进行热镶。依次使用不同型号的水磨砂纸粗磨, 粗磨后再依次使用不同型号的金相砂纸精磨。不管是粗磨还是精磨, 金相试样都要每磨过一道砂纸就转动 90° , 而且每一道次都要磨到上一道次的划痕全部消失仅剩当前道次的划痕为止。一直到金相试样上的划痕肉眼看不到后, 用金刚石抛光膏在抛光布上进行机械抛光, 至试样表面基本无划痕, 呈现镜面效果。用装有酒精的超声清洗器清洗试样并用吹风机吹干。采用 Kroll 试剂 ($2\text{mL HF}+4\text{mL HNO}_3+100\text{mL H}_2\text{O}$) 对试样进行化学侵蚀, 用棉球蘸取少量侵蚀液后在试样表面擦拭三至五次直至观察到白雾状表面即可, 立即用酒精清洗, 吹干。侵蚀好的金相试样在压样机上压平后, 在 XJZ-A2 型 (舜宇, 中国) 金相显微镜 (OM) 上进行观察, 并使用配置的 M3LY630T 型摄像头 (Leica, Germany) 获取金相照片。同时, 使用 Image-pro plus 6.0 软件统计了金相照片中不同微观机构的面积比及晶粒尺寸等, 分析热处理前后 TiO_2 熔覆层不同微观结构晶粒尺寸变化。

2.5.3 X 射线衍射表征

本次实验采用铜靶、工作电压为 40 kV、工作电流 450 mA 的 D/max 2550 VB 型 (Rigaku, Japan) X 射线衍射仪 (XRD) 对 TC4 钛合金轧制试样、激光熔覆及热处理 TiO_2 熔覆层试样进行物相检测, XRD 物相分析试样用电火花线切割机截取后, 用水磨砂纸由粗及细磨至 1000 目, 使其表面平整, 符合 XRD 检测的制样标准。XRD 物相分析实验的扫描范围设定为 $20 \sim 80^\circ$, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ 。

2.5.4 扫描电子显微表征和 EDS 能谱分析

采用工作电压为 20 kV 的 MIRA4 LMH 型 (TESCAN, The Czech Republic) 扫描电子显微镜 (SEM) 观察了激光熔覆及热处理的 TiO_2 熔覆层的微观形貌、结

合情况、显微硬度压痕、摩擦磨损形貌及纳米压痕形貌。制样方法与金相的制样方法一致，只是在进行观察之前不需要进行腐蚀，观察前超声清洗试样。同时利用 Ultim Max 40 型（Oxford，中国）能量色散光谱仪 (EDS) 对试样进行微区的元素种类及其含量的测量。

2.5.5 电子探针显微表征

将试样按金相制样标准打磨抛光后，采用工作电压为 30 kV、4 通道谱仪数的 JXA-8230 型 (JEOL, Japan) 电子探针显微分析仪 (EPMA) 对激光熔覆及热处理的 TiO_2 熔覆层试样进行面扫描和点扫描，测量熔覆层横截面不同区域和不同结构的元素含量及分布情况。

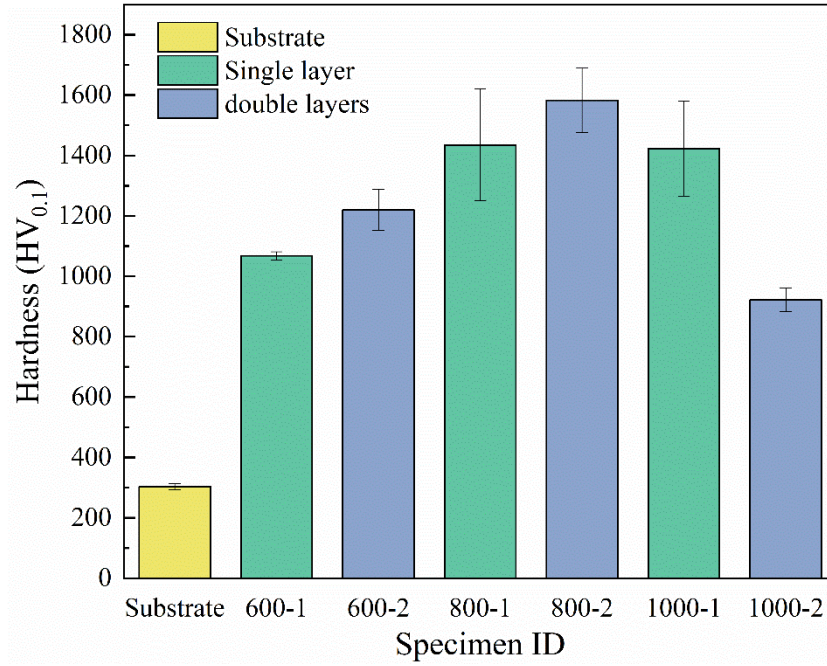
第 3 章 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 层力学性能研究

目前,科研人员对 TC4 钛合金表面激光熔覆层的力学性能进行了广泛研究,如硬度、耐磨性、断裂韧性和结合强度等^[88],力学性能反映了熔覆层质量好坏。前面第 2 章确定了相关实验参数,本章主要研究了激光熔覆和热处理试样的力学性能。主要测定了 TiO_2 熔覆层的显微硬度与断裂韧性、室温下干滑动耐磨性、纳米压痕硬度与杨氏模量;表征了维氏硬度压痕、纳米压痕与摩擦磨损形貌,分析了熔覆层力学性能规律、裂纹断裂机制以及磨损机理。探讨了激光熔覆和热处理工艺参数对 TC4 钛合金表面力学性能的调控,为后续基于激光熔覆及热处理 TiO_2 熔覆层强化及其微观机制研究提供力学性能数据。

3.1 激光功率和熔覆层数对 TiO_2 熔覆层力学性能的影响

3.1.1 显微硬度与断裂韧性

图 3-1 显示了 TiO_2 熔覆层试样和 TC4 基体的显微硬度对比。基体的显微硬度为 $303.7 \pm 10.4 \text{ HV}_{0.1}$, 编号为 600-1、600-2、800-1、800-2、1000-1 和 1000-2 的熔覆层试样的显微硬度分别为 1067.6 ± 13.7 、 1220.0 ± 67.6 、 1434.6 ± 185 、 1582.3 ± 106.5 、 1422.6 ± 156.8 和 $922.1 \pm 39.2 \text{ HV}_{0.1}$ 。随熔覆层数的增加,显微硬度也随之增加。当熔覆层数一定时,熔覆层显微硬度随激光功率的增加先增加后下降。当激光功率由 600 W 增大至 800 W 时,双层熔覆层的显微硬度高于单层,但当激光功率继续增至 1000 W 时,结果则相反,单层熔覆层表面比双层的显微硬度更高。所有 TiO_2 熔覆层试样表面的显微硬度相较于基体都有很大幅度提高,增幅最大的是 800-2 试样,是 TC4 基体的 5.2 倍;增幅最小的是 600-1 试样,较基体提高了 3.5 倍。


 图 3-1 TC4 钛合金基体和 TiO₂ 熔覆层表面的显微硬度

除显微硬度外，断裂韧性对熔覆层也很重要。断裂韧性是衡量熔覆层质量最重要的机械性能之一，会对熔覆层的结构稳定性和耐久性产生重大影响。断裂韧性可通过纳米压痕结合维氏压痕法^[88,89]和微悬臂弯曲法^[90]进行估算。本研究采用维氏硬度法进行测量，并由以下关系式^[91]得出其结果：

$$K_{IC} = 0.018 \sqrt{\frac{E}{H}} \cdot \frac{F_2}{C^{1.5}} \quad (3-1)$$

式中，E 是纳米压痕测得的杨氏模量，H 是显微硬度，F 是维氏硬度载荷，C 是裂纹长度，一般取同一压痕的平均值。

图 3-2 显示了 800-2 试样裂纹扩展类型。图 3-2(a) 为 800-2 试样表面维氏硬度典型压痕图像。三条裂纹沿着维氏压痕尖端延伸出来；图 3-2(b) 中观察到裂纹沿着晶界延伸，图 3-2(c) 中观察到裂纹直接跨过三个等轴晶粒，图 3-2(b) 和 (c) 均发现裂纹挠度和桥接，会消耗裂纹断裂能量，增强断裂韧性。裂纹将沿晶界偏转，粘结强度较弱，从而缩短裂纹长度并增加韧性^[93]。(d) 中观察到压痕附近晶粒中存在大量微裂纹，微裂纹可以有效降低压痕尖端周围的应力集中，从而进一步增强熔覆层的韧性^[94]。综上所述 800-2 试样的裂纹扩展类型为跨晶断裂和沿晶断裂，表现出较高的晶界结合强度。

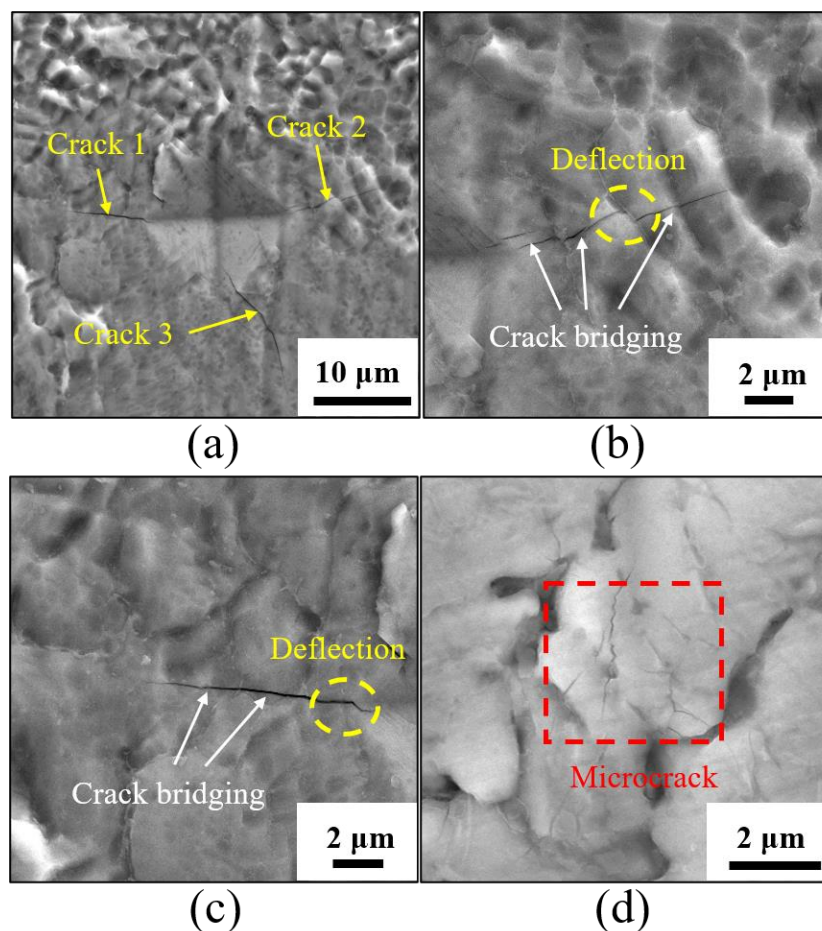


图 3-2 800-2 试样裂纹扩展类型：(a) 表面维氏硬度典型压痕图像；(b)、(c) 和 (d) 裂纹位置局部放大图

一般来说，模量是材料的固有属性，因此，本文以 800-2 试样熔覆层下层的杨氏模量近似替代，该处 E 取 197 GPa， H 取 15.5 GPa (1582.3 HV_{0.1})。根据式 (3-1) 计算该位置的断裂韧性（见表 3-1），得到该处的平均断裂韧性 $\bar{K}_{IC}$ 约为 1.95 MPa·m^{0.5}。通常，硬度越高，脆性就越大^[95]，断裂韧性越低，因此 800-2 试样的断裂韧性最低。

表 3-1 800-2 试样表面维氏硬度典型压痕位置：杨氏模量 (E /GPa)、硬度 (H /GPa)、载荷 (F_2 /N)、裂纹长度 (C /μm)、断裂韧性 (K_{IC} /MPa·m^{0.5})、平均断裂韧性 ($\bar{K}_{IC}$ /MPa·m^{0.5})

裂纹位置	E	H	F	C	K_{IC}	$\bar{K}_{IC}$
1	197	15.5	0.98	9.07	2.34	1.95
2				9.01	2.37	
3				14.77	1.13	

3.1.2 摩擦磨损性能

图 3-3 显示了 TiO₂ 熔覆层试样和 TC4 基体试样在室温下干滑动的摩擦磨损性能。图 3-3(a) 中的曲线显示了摩擦系数随熔覆层试样和基体滑动距离的变化，所有熔覆层试样的摩擦系数最初都急剧下降到最低值，随后逐渐增大并趋于稳定，TC4 基体的摩擦系数从一开始就缓慢下降并趋于稳定。图 3-3(b) 中，基体的表面粗糙度最低为 0.306。熔覆层试样中 800-2 试样的表面粗糙度最低为 0.444，表面 800-2 试样表面更平整，摩擦磨损行为更稳定。600-1 试样的表面粗糙度值最高达到 0.558，表明其表面最粗糙，摩擦磨损行为最不稳定。单层熔覆时，表面粗糙度与激光功率呈负相关；双层熔覆时，表面粗糙度随激光功率的增加，先降低后升高。另外，当激光功率为 600 W 和 800 W 时，双层熔覆层的表面粗糙度比单层更低；但是，当激光功率达到 1000 W 时，表面粗糙度结果则相反，单层熔覆层比双层更低。图 3-3(c) 显示了磨损摩擦测试后 TC4 基体和 TiO₂ 熔覆层试样的重量损失，TC4 基体试样的重量损失最多达到 2.3 mg，大于其他任何激光熔覆层试样。所有熔覆层试样中，800-2 试样的重量损失最小，仅为 0.8 mg；600-1 试样的重量损失最大为 1.9 mg。采用单层熔覆时，重量损失与激光功率呈负相关，重量损失随激光功率的增大而减少。而对于双层熔覆层，随激光功率的增加，重量损失先增加后减少。同样的，对于激光功率为 600 W 和 800 W 时，双层熔覆层的重量损失少于单层熔覆层；当激光功率增至 1000 W 时，结果则相反。图 3-3 (d) 显示了 TC4 基体和 TiO₂ 熔覆层试样在摩擦磨损测试后的比磨损率。基体的比磨损率最大达到 $5.11 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，所有熔覆层试样中，600-1 试样的比磨损率最大为 $3.01 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，而 800-2 试样的比磨损率最低，仅为 $1.42 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。单层熔覆时，比磨损率随激光功率的增大而减小；双层熔覆时，则先减小后增大。激光功率除 1000 W 外，双层熔覆层的比磨损率都比单层熔覆层小。比磨损率与重量损失的规律相当一致。结合图 3-3 中的实验结果，所有 TiO₂ 熔覆层试样的耐磨性均有所提高，比磨损率最低的 800-2 试样耐磨性显著提高，与基体相比提高了 3.6 倍。

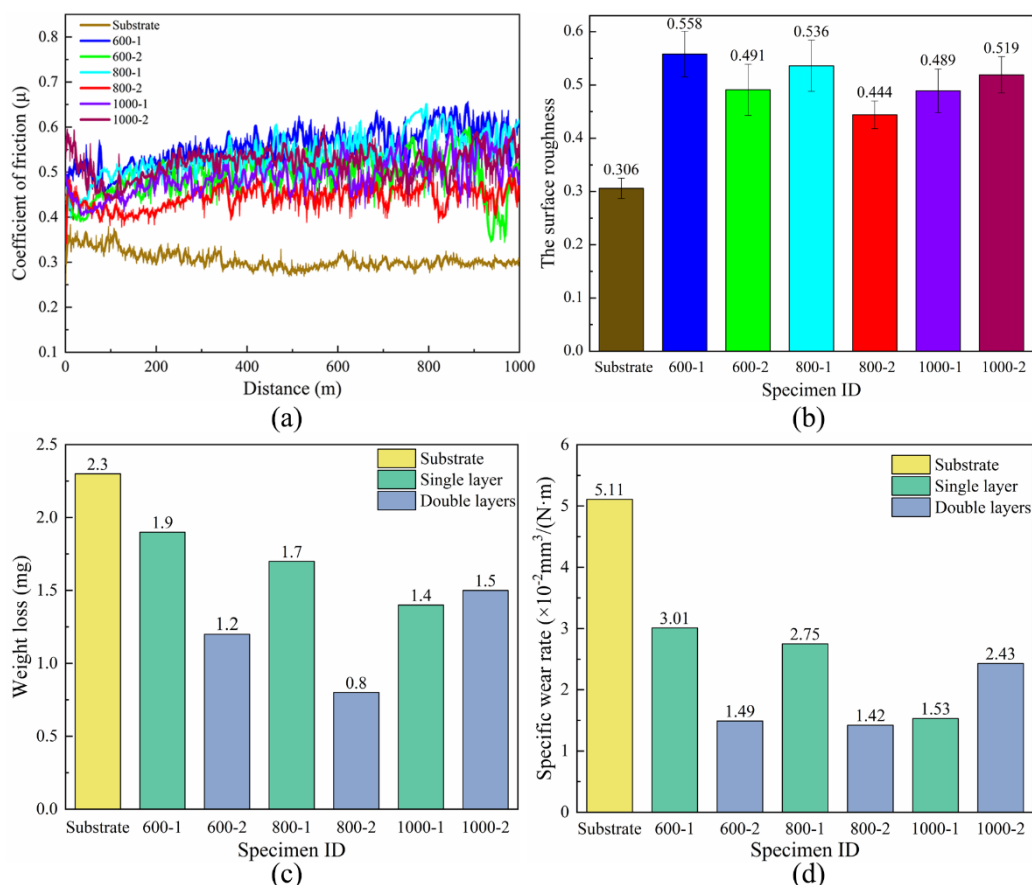


图 3-3 TC4 钛合金基体和 TiO₂ 熔覆层试样的摩擦磨损性能: (a) 摩擦系数与滑动距离关系曲线; (b) 表面粗糙度; (c) 重量损失; (d) 比磨损率

此外, 对图 3-3(a) 中的实时摩擦系数曲线进行标准差计算, 得到摩擦系数的振幅, 并将其定义为摩擦系数失稳度, 它反映了试样在摩擦磨损实验过程中, 试样与摩擦副之间摩擦磨损的稳定程度, 如图 3-4 所示为试样的摩擦系数失稳度情况。基体的摩擦系数失稳度最低 (0.0198), 所有熔覆层试样中, 800-2 试样的摩擦系数失稳度最低 (0.0259), 表明其摩擦磨损过程中振幅最小, 稳定程度最高; 而 600-2 试样的摩擦系数失稳度最高 (0.0481), 摩擦振幅最大, 最不稳定。单层熔覆时, 当激光功率增大时, 摩擦系数失稳度先增大后降低; 但当双层熔覆时, 摩擦系数失稳度随激光功率的增大先降低后增大。当激光功率为 600 W 时, 双层熔覆层的摩擦系数失稳度比单层熔覆层的大; 当激光功率为 800 W 和 1000 W 时, 其结果相反。

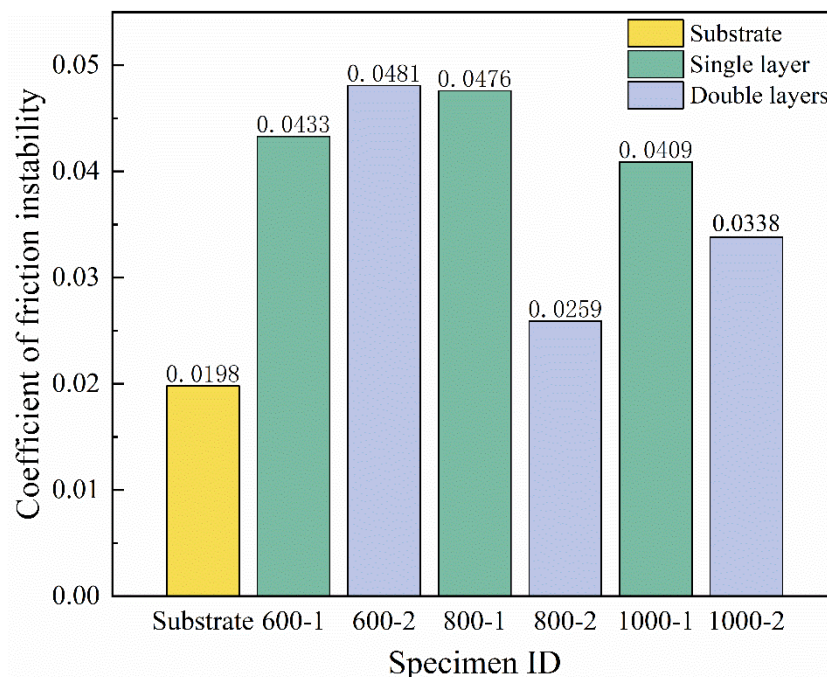


图 3-4 TC4 钛合金基体和 TiO_2 熔覆层试样的摩擦系数失稳度

为了更好地探讨 TC4 基体和 TiO_2 熔覆层试样的摩擦磨损机理,采用 SEM 和 EDS 进一步研究了硬度和耐磨性最佳的试样 (800-2) 和 TC4 基体的摩擦磨损形貌 (见图 3-5)。未进行激光熔覆基体表面出现了许多与摩擦方向平行的深犁沟和宽划痕,以及金属屑剥落和多条深凹坑 (图 3-5(a1-a3)),其中图 (a2)、(a3) 分别为图 (a1) 不同局域典型磨损表面的局部放大图)。相反地,800-2 试样的表面相对光滑,更加平整,局部磨损位置很少,有轻微剥落,没有金属碎屑,浅犁沟和划痕的数量明显减少,并且没有出现较深的情况 (图 3-5(c1-c3)),其中图 (a2)、(a3) 分别为图 (a1) 不同局域典型磨损表面的局部放大图)。总的来说,800-2 试样整体摩擦磨损表面质量较好。图 3-5(b1-b5) 显示了图 3-5(a2) 中四个不同位置摩擦磨损后的 EDS 点扫描结果。四个 EDS 扫描点的 O 元素平均质量分数为 14.96%,表明 TC4 基体摩擦磨损后的 O 元素含量有所增加。因此,在基体磨损机制中,严重的粘着磨损和磨粒磨损占主导地位,热氧化磨损较小。同样,高耐磨性试样 800-2 的 EDS 结果如图 3-5(d1-d5) 所示。四个扫描位置都显示存在 Al 和 O。Al 和 O 元素的平均质量分数分别为 3.48%和 25.02%。这意味着磨粒由 Al_2O_3 颗粒组成的。因此,800-2 试样的磨损机理主要是轻微的磨粒磨损,同时伴有轻微的粘着磨损和热氧化磨损。

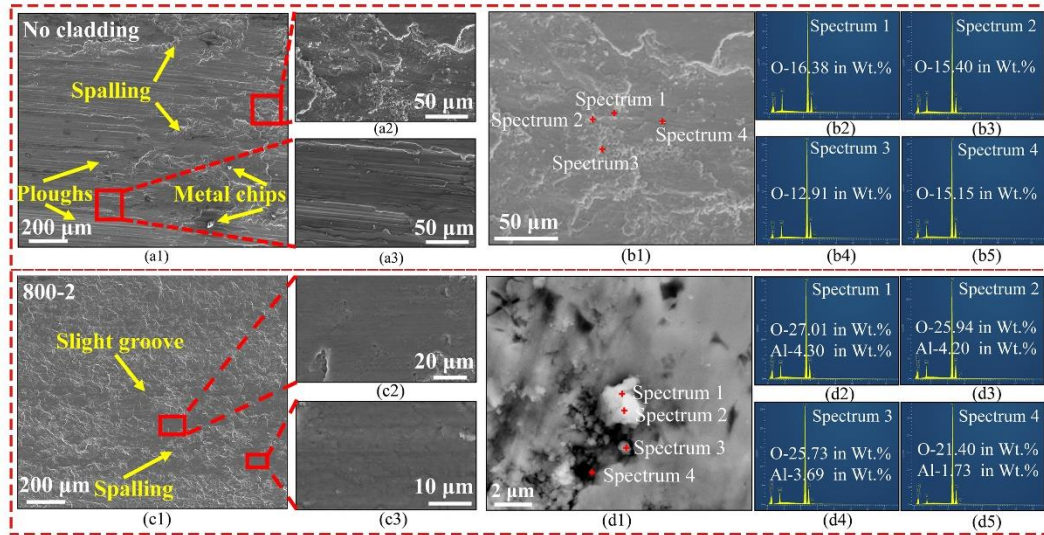


图 3-5 TC4 钛合金基体 (a1-a3、b1-b5) 和 800-2 试样 (c1-c3、d1-d5) 摩擦磨损测试后的 SEM-EDS 光斑扫描结果

除了分析了可能影响磨损机理的元素外,图 3-5(b1)、(d1) 中摩擦磨损后 TC4 基体和 800-2 试样表面主要元素的 EDS 点扫描结果如表 3-2 所示。TC4 基体四个 EDS 点扫描位置的 Ti、O、Al 和 V 的元素质量分数差别不大,基体磨损表面的元素含量比较稳定。而 800-2 试样点扫描位置 Ti 元素、Al 元素和 V 元素的含量低于基体, O 元素含量由于 TiO_2 粉末的添加出现较大幅度的提升,其平均质量分数达到 25.01%。白色磨粒位置的 Al 元素含量比其他黑色区域的高,表面磨粒成分为 Al_2O_3 ,验证了上述摩擦磨损机理讨论结果。

表 3-2 摩擦磨损后 TC4 基体和 800-2 试样表面主要元素的 EDS 点扫描结果

试样编号	EDS 点扫描位置	主要元素及其质量分数 (Wt.%)			
		Ti	O	Al	V
Substrate	1	73.69	16.38	6.75	3.17
	2	75.23	15.40	6.31	3.06
	3	78.55	12.91	5.09	3.45
	4	76.75	15.15	4.89	3.21
800-2	1	66.14	27.01	4.30	2.54
	2	67.22	25.94	4.20	2.64
	3	68.26	25.73	3.69	2.32
	4	75.31	21.40	1.73	1.56

3.1.3 纳米压痕硬度与杨氏模量

图 3-6 为 800-2 试样横截面上的纳米压痕测试结果。图 3-6(a2-a5) 分别为在点 1、2、3 和 4（见图 3-6(a1)）施加 200 mN 载荷下进行纳米压痕试验的二维形态图像，这些点分别对应于熔覆层上层、熔覆层下层、热影响区和基体。图 3-6(b) 中的纳米压痕载荷与深度曲线显示，压痕载荷与深度成正比，随着压痕深度和载荷的增加，应变梯度减小，导致硬化减弱，熔覆层下层的载荷深度比上层浅^[96]。由于压痕尺寸效应、微结构缺陷和测试误差导致纳米压痕硬度与维氏硬度法测得的结果之间存在偏差（图 3-1），此外，晶粒大小、孔隙率、裂纹和表面粗糙度也可能影响硬度和模量^[96]。在相同的加载时间里，熔覆层上层、下层、热影响区、基体的最大加载深度分别约为 1300, 1024, 1476, 1532 nm。图 3-6(c) 显示了不同位置的纳米压痕硬度和杨氏模量。熔覆层上层 (a2)、熔覆层下层 (a3)、热影响区 (a4) 和基体 (a5) 的纳米压痕硬度 (H_i) 分别为 5.32、9.42、4.21 和 3.88 GPa，熔覆层下层的纳米压痕硬度高于上层；杨氏模量 (E) 分别为 155、197、136 和 132 GPa。最大纳米压痕硬度和杨氏模量分别较基体增加了 2.43 倍和 1.49 倍。

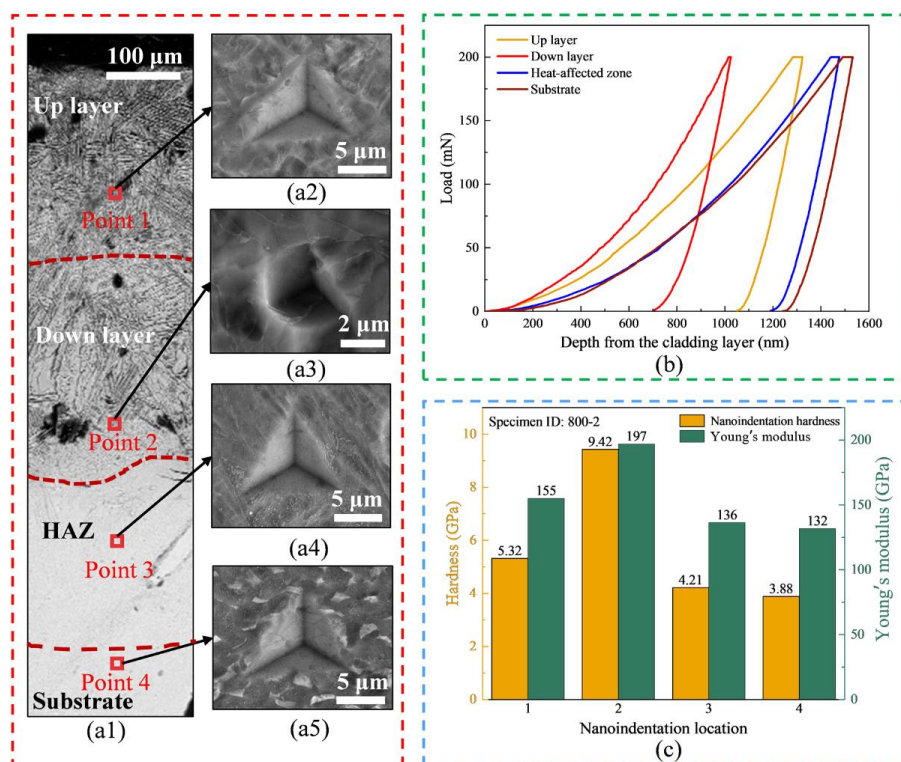


图 3-6 800-2 试样的纳米压痕结果：(a1) 纳米压痕位置；(a2) 上层、(a3) 下层、(a4) 热影响区和 (a5) 基体的二维形态图像；(b) 纳米压痕载荷-深度曲线；(c) 不同位置的纳米压痕硬度和杨氏模量

一般来说, 纳米压痕硬度和杨氏模量的比值 (H_I/E) 可以反映材料的摩擦磨损性能, 是耐磨性的关键参数, 高比值代表良好的耐磨性^[97]。800-2 试样各纳米压痕位置 (图 3-6) 的 (H_I/E) 比值如表 3-3 所示, 熔覆层下层具有最高的 $H_I/E(0.048)$ 比, 基体的 $H_I/E(0.029)$ 比最低, 与 3.1.2 节中摩擦磨损讨论结果一致。杨氏模量的降低使材料在被外部颗粒挤压时能够进行弹性变形, 可以保持其结构完整性。800-2 试样较高的硬度和相对较低的杨氏模量, 有利于提高耐磨性。

表 3-3 800-2 试样各纳米压痕位置硬度和杨氏模量的比值 (H_I/E)

纳米压痕位置	纳米压痕硬度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)	比值 (H_I/E)
熔覆层上层	5.32	155	0.034
熔覆层下层	9.42	197	0.048
热影响区	4.21	136	0.031
基体	3.88	132	0.029

对图 3-6(a3) 中纳米压痕位置周围进行 EDS 分析 (图 (3-7)), 结果如表 3-4 所示。3 点离纳米压痕位置较近, 其 Ti 和 V 元素质量分数比较远的 1、2 点略小, 而 O 和 Al 元素的质量分数则略高于 1、2 点。

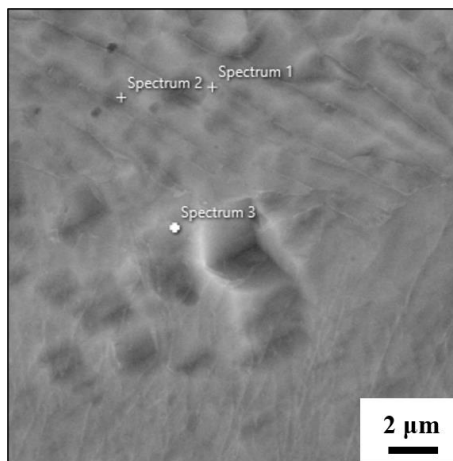


图 3-7 800-2 试样熔覆层下层纳米压痕周围 EDS 点扫描示意图

表 3-4 图 3-7 标定的 1、2 和 3 点的点分析结果 (Wt.%)

扫描位置	Ti	O	Al	V
1	89.62	3.35	4.44	2.59
2	89.16	4.15	4.16	2.53
3	86.70	5.82	5.05	2.44

3.2 热处理时间对 TiO₂ 熔覆层力学性能的影响

3.2.1 显微硬度与断裂韧性

图 3-8 显示了 800-2 试样在 400 °C 下, 分别热处理 72、120 和 168 h 后的 TiO₂ 熔覆层显微硬度。编号为 S1、S2 和 S3 的热处理 TiO₂ 熔覆层试样的显微硬度分别为 1532.8 ± 58.6 、 1433.6 ± 29.2 和 1148.7 ± 34.4 HV_{0.1}, 在 400 °C 温度下, 热处理 TiO₂ 熔覆层的显微硬度随热处理时间的增加逐渐下降。相较于 800-2 试样, S1 试样的显微硬度略微下降, 但是 S3 试样的显微硬度有较大幅度的降低, 较 800-2 试样下降了约 27.4%; 另外 S3 试样的显微硬度是基体的 3.8 倍, 相较于基体仍有很大程度提升。

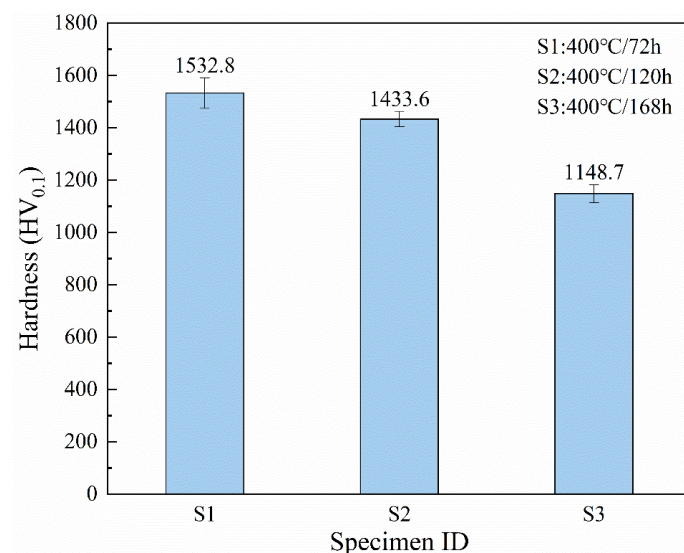


图 3-8 400 °C 下, 不同热处理时间的 TiO₂ 熔覆层试样显微硬度

图 3-9 显示了 S1 和 S3 试样的裂纹扩展类型, S1 试样的裂纹扩展类型为跨晶裂纹和沿晶断裂。图 3-9(a) 为 S1 试样表面典型维氏硬度压痕图像, 裂纹沿着每个锥形压头尖端向四周延伸出来, 压痕内部出现滑移带。图 3-9(c) 和 (e) 显示了 S1 试样压痕 (图 3-9(a)) 附近的局部放大图, 图 (c) 中观察到裂纹挠度, 其中一个较宽的裂纹通过细小的微裂纹连接了另一个较宽的裂纹, 该微裂纹消耗了部分裂纹断裂能量, 使裂纹无法沿原路径继续断裂, 而是沿着另一个晶粒断裂, 从而增强熔覆层的断裂韧性。此外, 在宽裂纹旁边发现了分枝状的二次微裂纹, 同样会分散少量的断裂能量, 提高断裂韧性。图 (e) 中观察到裂纹沿着晶粒尺寸约为 0.13 μm 的等轴晶晶界发生偏转, 然后绕过等轴晶继续扩展, 存在裂纹挠度和桥接, 缩短了裂纹长度并增加了塑性^[93]。

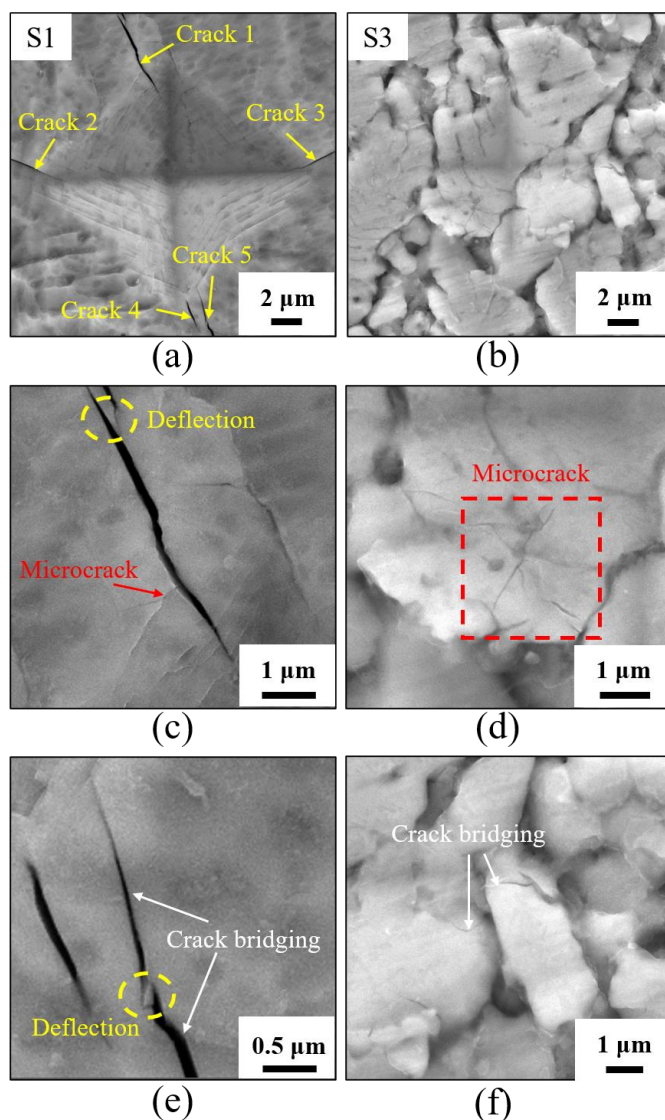


图 3-9 S1 和 S3 试样的裂纹扩展类型：(a) S1 试样表面典型维氏硬度压痕图像；(b) S3 试样表面典型维氏硬度压痕图像；(c) 和 (e) 为 S1 试样压痕（图 (a)）附近局部放大图；(d) 和 (f) 为 S3 试样压痕（图 (b)）附近局部放大图

图 3-9(b) 为 S3 试样表面典型维氏硬度压痕图像。S3 试样的裂纹扩展类型为微裂纹的沿晶断裂。图中未观察到明显的宽裂纹，存在较多细小的微裂纹，有效降低了压痕周围的应力集中，进一步提高了热处理后熔覆层的断裂韧性。图 3-9(d) 和 (f) 显示了 S2 试样压痕（图 3-9(b)）附近的局部放大图，图 (d) 中压痕内部凹坑中晶粒内部存在大量的微裂纹，分散了应力。图 (f) 中观察到微裂纹在晶粒内部扩展并沿着晶界延伸到另一个晶粒内部，同样的，增强了断裂韧性。

根据式 3-1 计算出 S1 试样的断裂韧性，结果见表 3-5。其中该处 E 取 S1 试样熔覆层纳米压痕位置杨氏模量的平均值约为 149 GPa，维氏硬度 H 取 15.0 GPa

(1532.8 HV_{0.1})，计算得出该压痕位置的平均断裂韧性约为 9.93 MPa·m^{0.5}。S1 试样硬度略微下降，而断裂韧性显著增加主要得益于长时间的热处理消除了激光熔覆过程中产生的大量残余应力及应力集中。而 S3 试样经过 168 h 的热处理，残余应力更少且分布更均匀，使熔覆层表面硬度下降较多，脆性大幅度降低，导致断裂韧性大幅度增加，此消彼长，平衡了强塑性，因此，S3 维氏硬度压痕几乎无裂纹。

表 3-5 S1 试样表面维氏硬度典型压痕位置：杨氏模量 (E/GPa)、硬度 (H/GPa)、载荷 (F/N)、裂纹长度 (C/μm)、断裂韧性 (K_{IC}/MPa·m^{0.5})、平均断裂韧性 ($\bar{K}_{IC}$ /MPa·m^{0.5})

裂纹位置	E	H	F	C	K _{IC}	$\bar{K}_{IC}$
1				5.53	4.31	
2				3.57	8.30	
3	149	15.0	0.98	3.01	10.72	9.93
4				2.20	17.16	
5				3.34	9.17	

3.2.2 摩擦磨损性能

图 3-10 显示了热处理 TiO₂ 熔覆层试样在室温下干滑动摩擦磨损性能。图 3-10(a) 中显示了热处理 TiO₂ 熔覆层试样摩擦系数随滑动距离的变化曲线，摩擦磨损实验开始时，S1 和 S3 试样摩擦系数几乎处在同一值，而 S2 试样的摩擦系数略低于 S1 和 S3 试样，然后随着摩擦距离的增加 S1 试样摩擦系数缓慢增大并趋于稳定，增长趋势较平稳，而 S2 和 S3 试样的摩擦系数迅速增长，并在摩擦过程中，上下波动程度较大，最后趋于稳定。图 3-10(b) 显示了热处理 TiO₂ 熔覆层试样表面粗糙度，S1、S2 和 S3 试样的表面粗糙度分别为 0.429、0.432 和 0.472。表面 S1 试样表面最平整，摩擦磨损行为最平稳，S3 试样表面最粗糙，摩擦磨损行为最不稳定。试样表面粗糙度与热处理时间呈正相关，在 400 °C 下，试样表面粗糙度随热处理时间的增加而增大。与 800-2 相比，S1 和 S2 试样的表面粗糙度略微小，而 S3 试样则稍大，热处理试样表面粗糙度都比 TC4 基体更大。图 3-10(c) 显示了磨损摩擦测试后热处理 TiO₂ 熔覆层试样的重量损失情况，S1、S2 和 S3 试样的重量损失分别为 1.0、1.1 和 1.3 mg，与 TC4 基体的重量损失对比，都存在不同程度的减少，但当与 800-2 试样相比时，都有所增加。试样重量损失和

热处理时间成正相关，即随热处理时间的增加而增大。图 3-10(d) 显示了热处理 TiO₂ 熔覆层试样在摩擦磨损测试后的比磨损率，热处理试样的比磨损率差距不大，略高于 800-2 试样，S1、S2 和 S3 的比磨损率分别为 1.46×10^{-2} 、 1.51×10^{-2} 和 $1.59 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。热处理后比磨损率最大的 S3 试样较 800-2 试样比磨损率增加了 12.0%，即耐磨性降低了 12%，S1 试样较 800-2 试样的耐磨性下降可忽略不计，仅下降 1.4%。所有热处理后 TiO₂ 熔覆层试样的耐磨性仍显著提高，比磨损率最低的 S1 试样的耐磨性提高了 3.5 倍，而比磨损率最高的 S3 试样的耐磨性也提高了 3.2 倍。

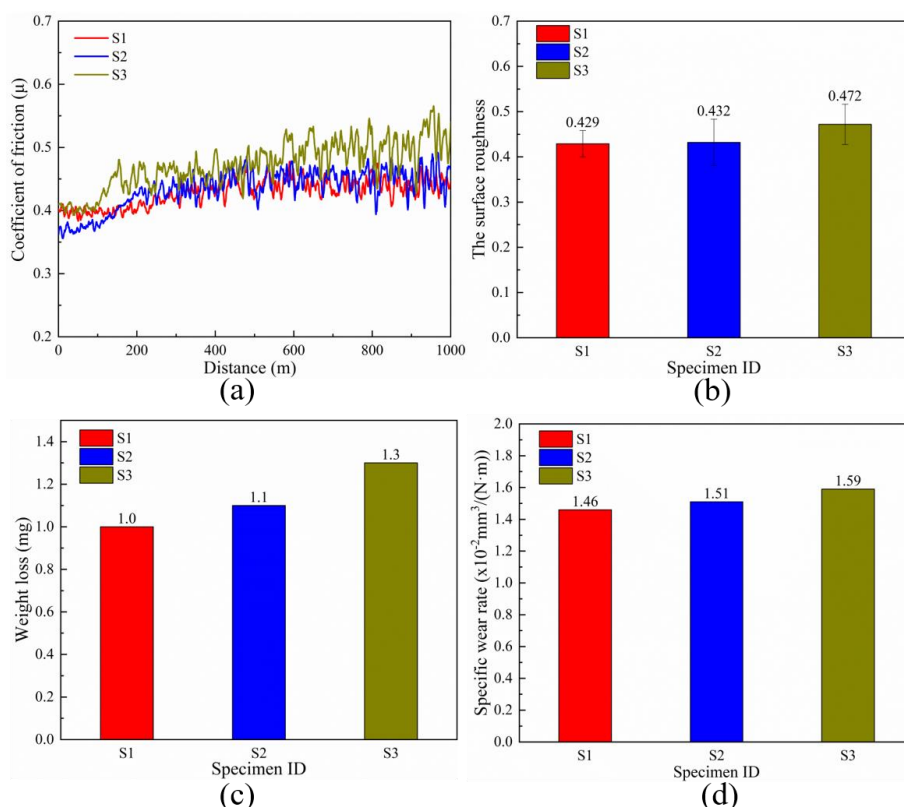


图 3-10 热处理 TiO₂ 熔覆层试样在室温下干滑动的摩擦磨损性能：(a) 摩擦系数与滑动距离关系曲线；(b) 表面粗糙度；(c) 重量损失；(d) 比磨损率

图 3-11 显示了热处理 TiO₂ 熔覆层试样的摩擦系数(图 3-10(a))失稳度。S1、S2 和 S3 试样的摩擦系数失稳度分别为 0.0291、0.0514 和 0.0445。S1 试样的摩擦系数失稳度最低，表明其摩擦磨损过程中振幅最小，稳定程度最高；S2 试样的摩擦系数失稳度最高，表明其摩擦磨损过程中振幅最小，稳定程度最低。当热处理时间增大时，热处理试样的摩擦系数失稳度先增大后减小。与基体和 800-2 试样相比，热处理试样的摩擦系数失稳度都较大，稳定度相对较小。

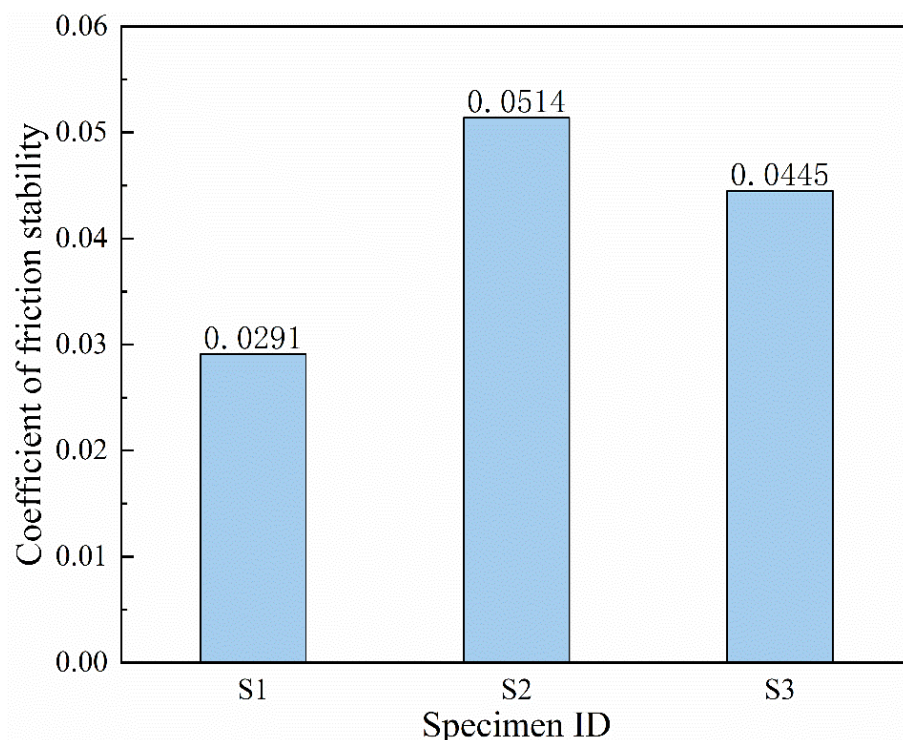
图 3-11 热处理 TiO₂ 熔覆层试样的摩擦系数失稳度

图 3-12 显示了热处理 TiO₂ 熔覆层试样摩擦磨损测试后表面形貌 SEM 照片，S1、S2 和 S3 试样熔覆层均为轻微的磨粒磨损、疲劳磨损和粘着磨损。图 3-12(a1) 为 S1 试样磨损后表面典型的 SEM 照片，摩擦磨损形貌表面，白色部分存在几道清晰可见且较深的犁沟，同时，观察到较多浅划痕，有轻微剥落，存在分层现象，少量凹坑和微裂纹，以及少量材料磨料聚集形成的磨粒。图 3-12(a2) 为图 3-12(a1) 的局部放大图，整体表面较平整，存在白色磨粒和微裂纹。对磨粒放大（见图 3-12(a3)），发现磨粒近似球状，磨粒周围存在微裂纹和材料碎屑。图 3-12(b1) 为 S2 试样磨损后表面典型的 SEM 照片。同样的，观察到大量微裂纹、浅划痕和磨粒，存在剥落和分层现象，此外，还看到表面存在较多气孔。其局部放大图（图 3-12(b2) 和 (b3)）显示了表面凹凸不平，有大量微裂纹和材料碎屑。图 3-12(c1) 为 S3 试样磨损后表面典型的 SEM 照片。磨损表面存在浅划痕、微裂纹、分层、犁沟、凹坑和气孔，气孔的数量较 S2 试样更少，可能影响了摩擦系数的失稳度，由于 S2 试样的孔洞较多，因此其摩擦系数稳定度最差，与上述结果一致，而没有气孔的 S1 试样，摩擦系数最稳定。其局部放大图（图 3-12(c2) 和 (c3)）显示了磨损表面质量不佳，有大量微裂纹、凹坑和材料碎屑。与 800-2 试样相比，热处理试样摩擦磨损表面质量都不佳，但都优于 TC4 基体表面。在摩擦磨损过程

中，由于试样和摩擦副相对滑动时，会产生摩擦和挤压，从而产生热量，使材料软化氧化发生剥落，形成高硬度的磨粒。此外，摩擦过程中，熔覆层表面发生接触疲劳，产生大量微裂纹（图 3-12），在滑动剪切力作用下微裂纹扩展，并引起材料剥落形成磨屑，加重粘着磨损和疲劳磨损^[98]。

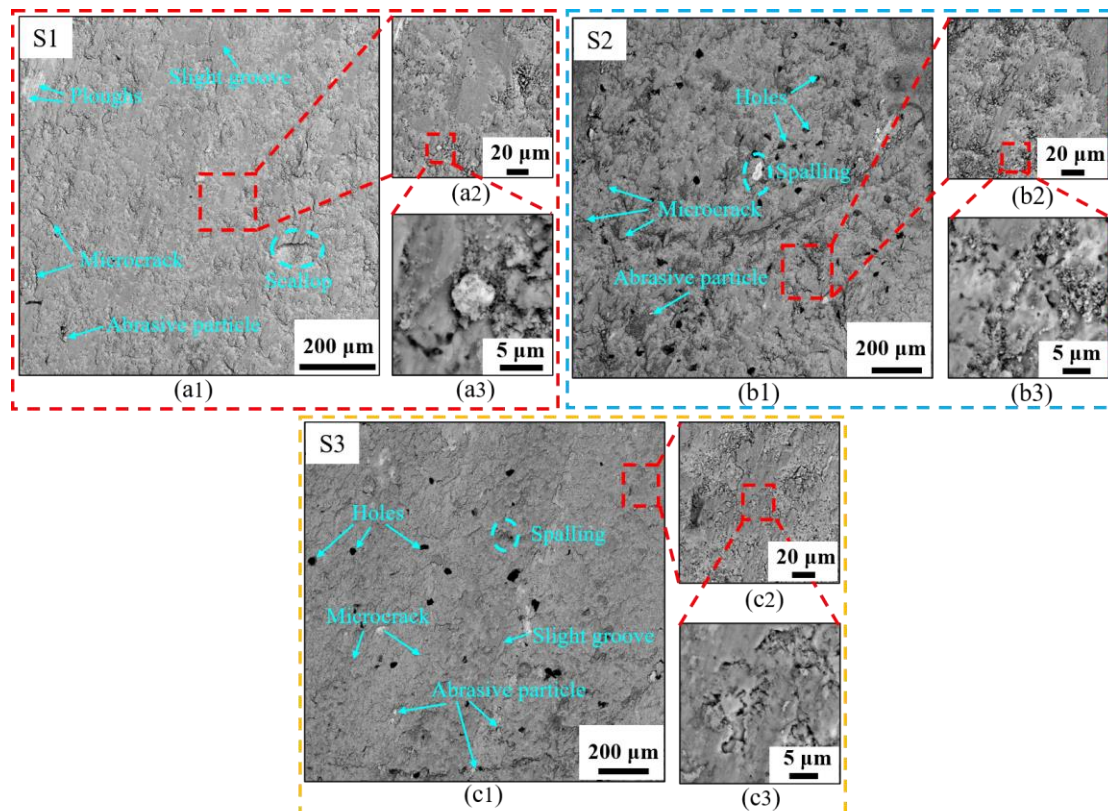


图 3-12 热处理 TiO_2 熔覆层试样摩擦磨损测试后表面形貌 SEM 照片：(a1) S1 试样，(a2) 和 (a3) 为 (a1) 局部放大图；(b1) S1 试样，(b2) 和 (b3) 为 (b1) 局部放大图；(c1) S3 试样，(c2) 和 (c3) 为 (c1) 局部放大图

对摩擦磨损测试后 S1 试样中的磨粒进行 EDS 点分析（图 3-13），主要元素含量结果见表 3-6。三个点位的 Ti、O、Al 和 V 的质量分数区别不大，Ti 元素的平均质量分数为 68.33%，O 元素的平均质量分数为 24.78%，Al 元素的平均质量分数为 4.53%，V 元素的平均质量分数为 2.36%。S1 试样磨损表面元素成分含量和 800-2 试样相当一致，区别不大；而相较于基体磨损表面元素含量差距较大，Ti 元素含量有所下降，O 元素含量增加较多，Al 和 V 元素基本无变化。同样的，可以判断热处理试样磨损表面的磨粒成分为 Al_2O_3 。

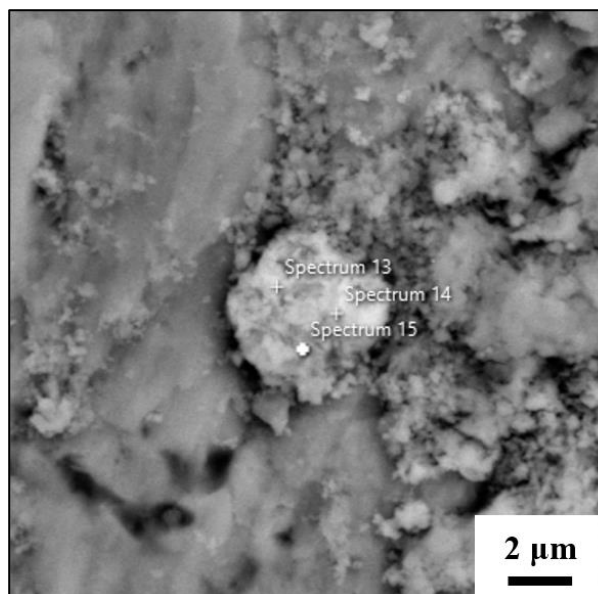


图 3-13 S1 试样中磨粒 EDS 点扫描位置

表 3-6 S1 试样磨粒 EDS 点分析结果 (Wt.%)

扫描位置	Ti	O	Al	V
13	72.53	20.45	4.58	2.43
14	67.24	25.67	4.75	2.33
15	65.22	28.21	4.26	2.31

3.2.3 纳米压痕硬度与杨氏模量

图 3-14 显示了 S3 试样的纳米压痕硬度 (H_i) 和杨氏模量 (E) 与距熔覆层顶面的距离关系图, S3 试样熔覆层最大纳米压痕硬度达到 17.22 GPa, 熔覆层区域 (CLZ) 平均纳米压痕硬度为 14.84 GPa。纳米压痕硬度从距离顶面 350 μm 的 16.32 GPa 到距离 450 μm 的 10.64 GPa, 波动幅度较大, 可能与其微观结构有关。从熔覆层过渡到热影响区中, 纳米压痕硬度下降程度较大, 从 10.64 GPa 直接下降到 4.07 GPa, 热影响区 (HAZ) 的平均纳米压痕硬度为 5.47 GPa。基体最低纳米压痕硬度为 3.89 GPa, 与图 3-6 中 800-2 试样的基体纳米压痕硬度 (3.88 GPa) 一致, 基体区域的平均纳米压痕硬度为 4.01 GPa, 略低于热影响区。纳米压痕硬度整体表现为从熔覆层顶面到基体呈逐步下降趋势。纳米压痕法测得的平均值略高于维氏硬度法测试的平均值 (图 3-8), 这可能是由于压痕尺寸效应造成的^[96]。模量与硬度呈正相关, 硬度随模量的增加而增加, 图 3-14 中杨氏模量的趋势与纳米压痕趋势一致, 从熔覆层顶面到基体整体亦呈下降趋势。发现纳米压痕硬度

最大位置的杨氏模量并非最大，而是纳米压痕硬度在 16.32 GPa 处最大为 157 GPa，熔覆层区域的平均杨氏模量为 149 GPa。热影响区的杨氏模量下降趋势较大，热影响区的平均杨氏模量为 98 GPa。基体的杨氏模量较稳定，最低为 87 GPa，平均杨氏模量为 90 GPa，略低于热影响区，相较于图 3-6 中基体 (132 GPa) 有较大程度下降，降低了 34.09%；熔覆层最大杨氏模量较基体提高了 1.80 倍，较 800-2 试样则下降了 20.30%。

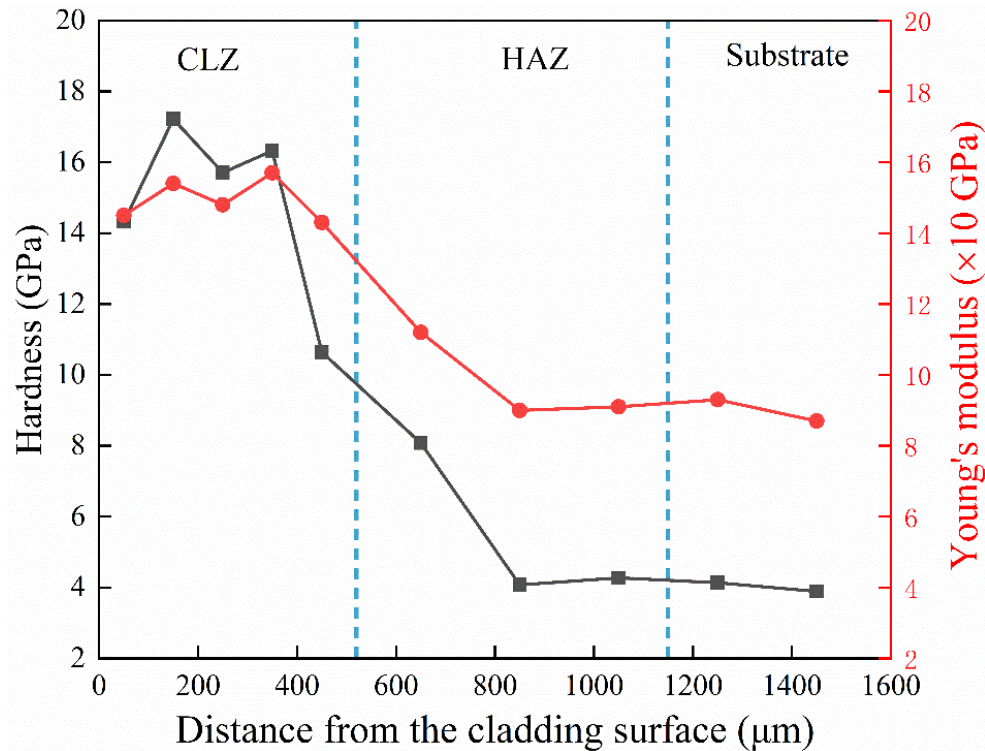


图 3-14 S3 试样的纳米压痕硬度 (H_1) 和杨氏模量 (E) 与距熔覆层顶面距离关系图

S3 试样距熔覆层顶面各距离纳米压痕位置 (图 3-14) 的 H_1/E 比值如表 3-7 所示，熔覆层整体都具有较高的 H_1/E 比，基体的 H_1/E 比最低，S3 试样的 H_1/E 比和纳米压痕硬度和杨氏模量变化趋势一致，都与熔覆层顶面呈负相关，与图 3-10 中讨论的摩擦磨损结果一致。S3 试样熔覆层的杨氏模量 (143-157 GPa) 和硬度 (10.63-17.22 GPa) 相对较低，有利于提高耐磨性。

表 3-7 S3 试样距熔覆层顶面各纳米压痕位置硬度和杨氏模量的比值 (H_1/E)

距熔覆层顶面距离 (μm)	纳米压痕硬度 (GPa)	杨氏模量 (GPa)	比值 (H_1/E)
50	14.31	145	0.099
150	17.22	154	0.112
250	15.71	148	0.106
350	16.32	157	0.104
450	10.63	143	0.074
650	8.08	112	0.072
850	4.07	90	0.045
1050	4.27	91	0.047
1250	4.13	93	0.044
1450	3.89	87	0.048

图 3-15 显示了 S3 试样熔覆层至基体纳米压痕载荷-深度曲线关系图。压痕载荷与深度成正比，表明 H_1 和 E 会随着载荷和深度的增加而减小。

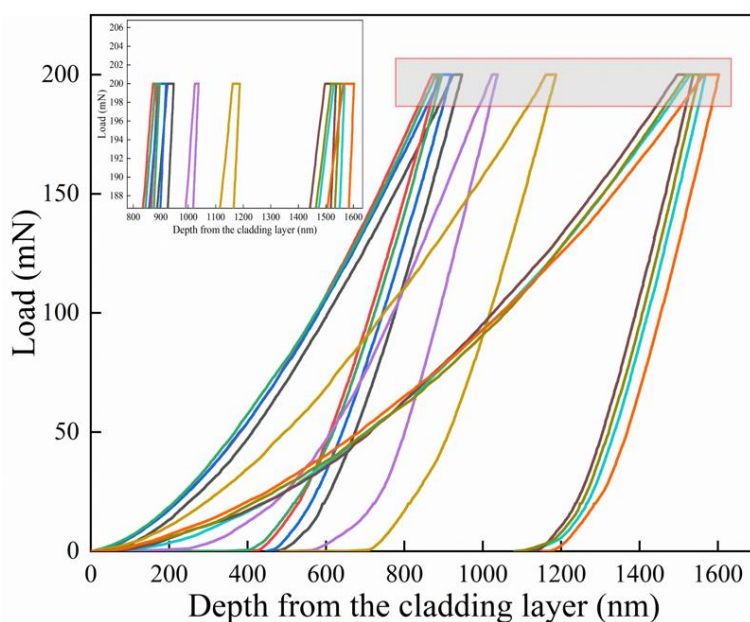


图 3-15 S3 试样纳米压痕载荷-深度曲线

图 3-16 显示了 S3 试样各纳米压痕位置载荷-深度加压过程中曲线的斜率，其斜率代表在纳米压痕测试加压过程中的应变梯度，应变梯度随着压痕载荷和深度的增加而减小，会减弱硬化^[96]。应变梯度结果与纳米压痕硬度和杨氏模量结果基本一致。

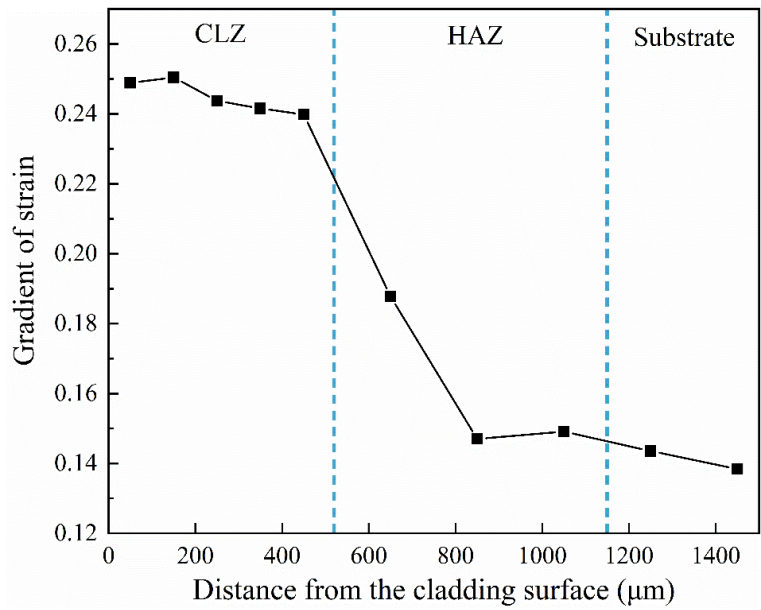


图 3-16 S3 试样纳米压痕-深度曲线的斜率关系图

表 3-8 显示了 S3 试样各纳米压痕位置最大载荷下 (200 mN) 保压时压头压下深度。其规律与硬度和模量一致。距熔覆层顶面距离为 150 μm 时，其最大压下深度最浅为 887.9 nm，小于 800-2 试样（图 3-6(b)）熔覆层下层 (1024 nm)，而保压压下深度不是最小 (16.2nm)，而是距熔覆层顶面距离为 450 μm 时，保压压下深度最小为 13.0 nm。所有压痕中基体的最大压下深度最大为 1602.2 μm，其保压压下深度达到 38.5 nm。

表 3-8 S3 试样各纳米压痕位置最大载荷下 (200mN) 保压时压头压下深度

距熔覆层顶面距离 (μm)	保压开始深度 (nm)	保压结束深度 (nm)	保压压下深度 (nm)
50	924.8	946.4	21.6
150	871.7	887.9	16.2
250	896.5	918.8	22.3
350	880.3	895.9	15.6
450	1024.0	1037.0	13.0
650	1161.7	1187.0	25.3
850	1530.5	1567.5	37.0
1050	1497.1	1536.4	39.3
1250	1519.5	1552.3	32.8
1450	1563.7	1602.2	38.5

图 3-17 显示了 S3 试样各位置纳米压痕的 SEM 图像。纳米压痕技术是微尺度的高级动态测试，纳米压痕的大小和深浅是该处 H_1 和 E 值大小的宏观体现。左侧从熔覆层顶面到底部，距离熔覆层顶面 50 μm 处压痕位于晶粒间隙，痕迹不是很明显；距离熔覆层顶面 150 μm 处压痕则位于黑色析出物中，其硬度最高，可初步判断为 Al_2O_3 硬质相；距离熔覆层顶面 250 μm 和 350 μm 处压痕则位于多个晶粒上；距离熔覆层顶面 450 μm 处压痕则位于枝晶组织上，硬度偏低。右侧从热影响区到基体，发现纳米压痕由小及大、由浅及深。其纳米压痕形貌与图 3-6 中的大体相当。

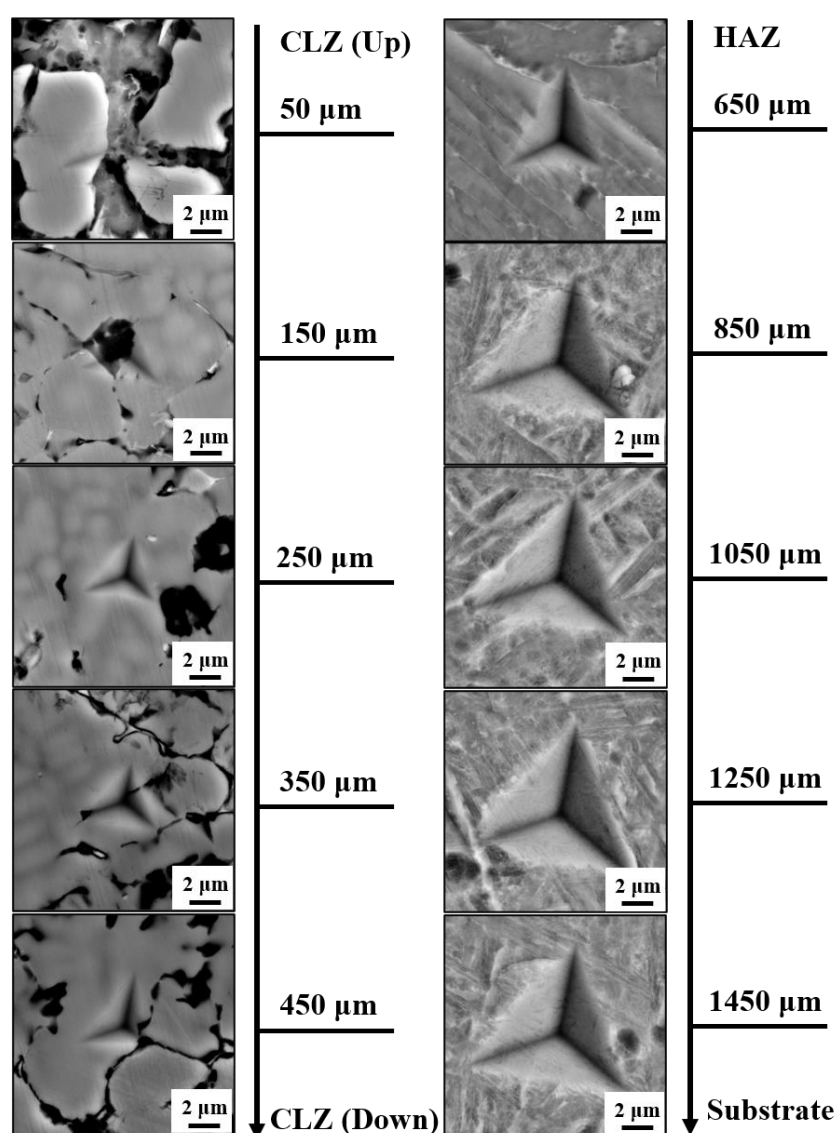


图 3-17 S3 试样各位置纳米压痕的 SEM 照片

对 S3 试样距离熔覆层顶面 250 μm 的纳米压痕周围进行 EDS 分析（见图 3-18），结果如表 3-9 所示。点 10 和点 12 扫描位置为枝晶组织，其主要元素含量

大致相当，Ti 元素质量分数约为 75%，O 元素质量分数约为 22%，Al 元素质量分数仅为 0.5%，几乎没有，V 元素质量分数约为 1.0%。而点 11 扫描位置为黑色析出物，其 Ti 元素质量分数只有 21%，仅有枝晶组织的 28%，而 Al 元素质量分数高达 34%，大多数 Al 原子在热处理时析出，同样热处理后的 O 元素质量分数达到 45%，Al 和 O 析出并结合形成 Al_2O_3 黑色硬质相， Al_2O_3 硬度很大，因此，S1 试样距离熔覆层顶面 $150\text{ }\mu\text{m}$ 的纳米压痕硬度最大。

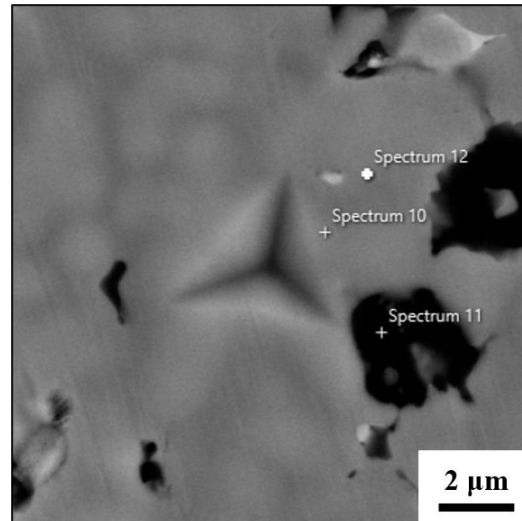


图 3-18 S3 试样距离熔覆层顶面 $250\text{ }\mu\text{m}$ 的纳米压痕周围 EDS 点扫描位置示意图

表 3-9 图 3-20 中标定的点 10、11 和 12 元素含量分析结果 (Wt.%)

扫描位置	Ti	O	Al	V
10	75.72	22.60	0.60	1.09
11	21.25	44.84	33.66	0.25
12	75.29	22.32	0.49	1.90

如图 4-19 所示为 TC4 钛合金表面强度-塑性平衡关系图，首先通过优化激光熔覆工艺参数来提高 TC4 钛合金表面强度，再通过热处理消除残余应力，牺牲部分强度以提高塑性，调控熔覆层力学性能，实现强度-塑性之间的平衡关系。

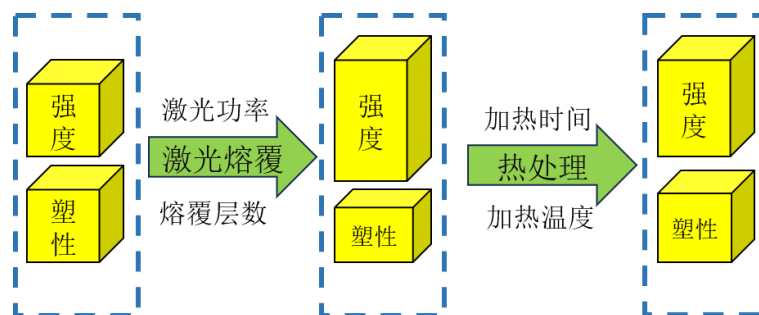


图 3-19 TC4 钛合金表面强度-塑性平衡关系图（高度反应大小）

3.3 本章小结

本章主要研究了 TC4 钛合金表面激光熔覆及热处理后 TiO_2 熔覆层的显微硬度与断裂韧性、耐磨性、纳米压痕与杨氏模量等力学性能，主要结果如下：

(1) 研究了激光功率和熔覆层数对 TiO_2 熔覆层力学性能的影响。激光熔覆 TiO_2 层硬度与耐磨性高于 TC4 基体，断裂韧性低于基体，显微硬度与耐磨性随熔覆层数的增加而增大，随激光功率的增加先增大后减少。当激光功率为 800 W，熔覆层数为 2 时，显微硬度最高达到 1582.3 $\text{HV}_{0.1}$ ，比基体高 5.2 倍；摩擦系数最小为 0.444，失稳度最小为 0.0259，最稳定，重量损失最小为 0.8 mg，比磨损率为 $1.42 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，耐磨性比基体高 3.6 倍，磨损机理以轻微的磨粒磨损为主；纳米压痕硬度和杨氏模量分别为 9.42 GPa 和 197 GPa；断裂韧性下降至 $1.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ，裂纹扩展类型为跨晶断裂和沿晶断裂。

(2) 研究了热处理时间对 TiO_2 熔覆层力学性能的影响。热处理 TiO_2 熔覆层硬度与耐磨性高于 TC4 基体，断裂韧性低于基体；硬度、耐磨性低于激光熔覆层，断裂韧性则高于激光熔覆层。硬度与耐磨性随保温时间的增加而下降，断裂韧性随保温时间的增加而升高。400 °C 下，保温时间 72 h 到 168 h 后，显微硬度从 1532.8 下降至 1148.7 $\text{HV}_{0.1}$ ，比热处理前下降了约 27.4%，高于基体 3.8 倍；摩擦系数增加到 0.472，失稳度为 0.0445，重量损失增大到 1.3 mg，比磨损率从 $1.46 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 增加到 $1.59 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，耐磨性比热处理前下降了 12%，较基体提高了 3.2 倍，磨损机理以磨粒磨损和疲劳磨损为主；最大纳米压痕硬度达到 17.22 GPa，最大杨氏模量略有降低至 157 GPa；热处理 72 h 后断裂韧性提高至 $9.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ，比热处理前提高了 5.1 倍，裂纹扩展类型为跨晶断裂和沿晶断裂，热处理 168h 后为微裂纹的沿晶断裂，其断裂韧性更高。

(3) 通过优化激光熔覆及热处理工艺参数可以实现 TC4 钛合金表面强度-塑性的权衡。激光熔覆 TiO_2 熔覆层强度较大，塑性较差，通过热处理消除熔覆层内部残余应力及成分偏析，晶粒粗化，强度下降，塑性升高。

第 4 章 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 层微观结构研究

结构决定性能，本章主要研究了激光熔覆和热处理试样的宏观形貌、微观结构、成分分布及物相组成。主要表征了 TiO_2 熔覆层表面质量、厚度、轨道宽度、微观结构形貌、结合情况、成分含量分布变化与相组成等；计算了熔覆层微观结构晶粒尺寸、稀释率、厚度影响率、过渡带宽度等。探讨了激光熔覆和热处理工艺参数对 TiO_2 熔覆层微观结构的调控，探究了熔覆层微观结构影响规律，为后续基于激光熔覆及热处理 TiO_2 熔覆层强化及其微观机制研究提供微观结构认识。

4.1 激光功率和熔覆层数对 TiO_2 熔覆层微观结构的影响

4.1.1 宏观形貌

图 4-1 显示了 TiO_2 熔覆层打磨后的体视显微照片，所有熔覆层试样轨道表面都凹凸不平，呈现出金黄色，所有轨道两侧都观察到银灰色的类球状颗粒物，其中 800-2 试样颗粒物最少。600-1 试样表面存在灰色物质附着在金色熔覆层上，颗粒物最大；600-2 试样表面存在少量横向裂纹和凹坑；800-1 试样表面观察到少量平行于熔覆轨道方向的纵向裂纹，存在横向裂纹沿着纵向裂纹展开，小型黑色颗粒物位于轨道两侧，表面较平整、质量最佳；800-2 试样表面存在短而小的横向裂纹，且发现凸起的微粒；1000-1 试样观察到凹坑，没有明显裂纹，轨道两侧的灰色颗粒小且少；观察到 1000-2 试样表面存在大量缺陷，较宽的纵向裂纹和横向裂纹交叉成树枝状，熔覆层表面发生严重破碎，表面质量最差。表 4-1 显示了各熔覆层试样轨道宽度。熔覆层数一定时，轨道宽度与激光功率呈正相关，随激光功率增加而变得更宽；激光功率一定时，双层熔覆轨道宽度大于单层熔覆轨道宽度。除 600-1 和 800-1 试样轨道宽度小于理论宽度 (3.00 mm) 外，其余熔覆层试样轨道宽度都略大于理论宽度。所有试样轨道实际宽度都接近理论宽度。

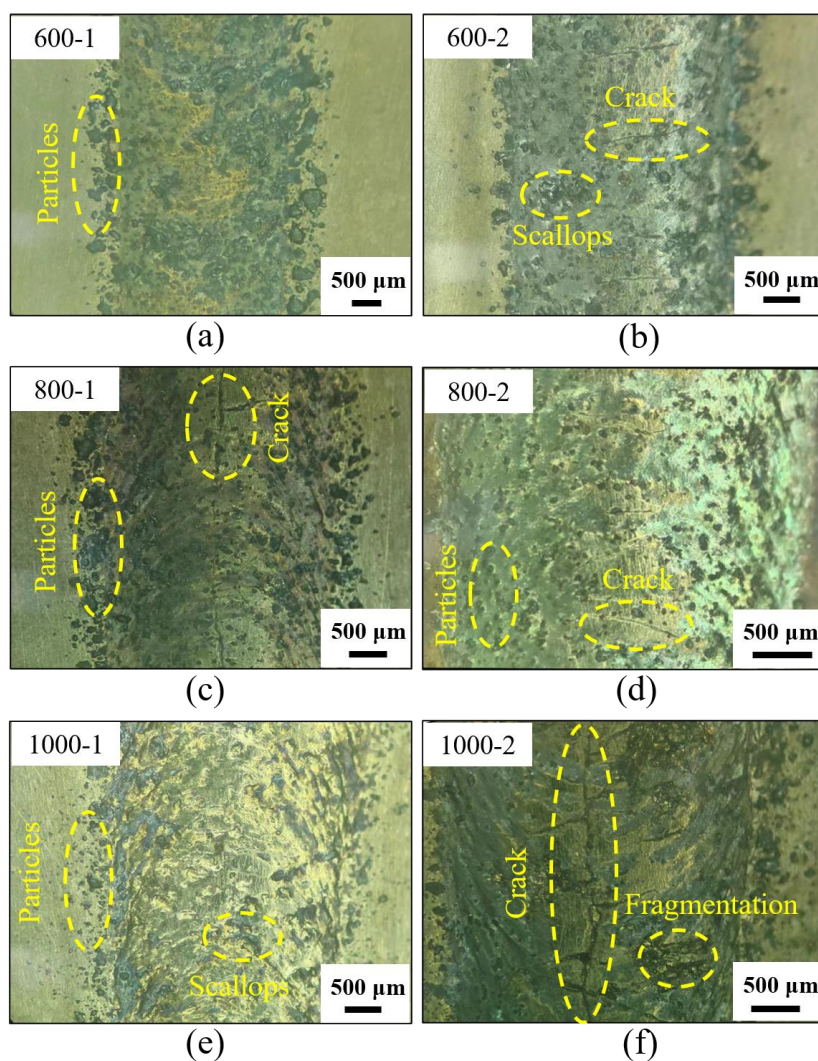


图 4-1 TiO_2 熔覆层体视显微照片: (a) 600-1; (b) 600-2; (c) 800-1; (d) 800-2; (e) 1000-1;
(f) 1000-2

表 4-1 TiO_2 熔覆层轨道宽度

试样编号	实际宽度 (mm)	理论宽度 (mm)
600-1	2.87	3.00
600-2	3.01	
800-1	2.97	
800-2	3.06	
1000-1	3.07	
1000-2	3.18	

4.1.2 微观结构与成分分布

图 4-2 显示了所有 TiO_2 熔覆层试样的典型横截面金相显微照片，以及微观结构中枝晶、等轴晶面积比和晶粒尺寸的统计结果。图 4-2(a-f) 分别为试样编号为 600-1, 600-2, 800-1, 800-2, 1000-1 和 1000-2 熔覆层的金相显微照片，图 4-2(a) 中枝晶没有完全长大，大量粗短枝晶并列排布在一起，存在少量的等轴晶；图 4-2(b-d) 中枝晶已完全长大，破碎玻璃状的枝晶向各个方向生长，并缠结在一起；图 4-2(e-f) 中枝晶发生破碎细化，观察到少量的细鱼骨状的枝晶结构，存在大量的等轴晶。图 4-2(a-f) 中所有等轴晶都弥散分布在枝晶间隙。图 4-2(g) 为不同熔覆层试样微观结构中枝晶和等轴晶的面积比。熔覆层数一定时，枝晶面积占比与激光功率呈负相关，枝晶面积占比随激光功率的增大而减少；等轴晶面积占比与激光功率呈正相关，等轴晶面积占比随激光功率的增大而增大。激光功率一定时，双层熔覆层等轴晶面积占比比单层熔覆层面积占比更大。所有试样中，600-1 试样的等轴晶面积占比最小为 9.3%，1000-2 试样最大为 65.1%。图 4-2(h) 为不同熔覆层试样微观结构中枝晶平均宽度和等轴晶的平均尺寸大小。熔覆层数一定时，枝晶的平均宽度随激光功率的增大而减小。单层熔覆时，激光功率越大，等轴晶平均尺寸越小；双层熔覆时，随激光功率增大先减小后增大。激光功率一定时，双层熔覆层枝晶的平均宽度比单层熔覆层更小。激光功率为 600W、800W 时，双层熔覆层的等轴晶平均尺寸单层熔覆层更小；1000 W 时，则相反。所有熔覆层试样中，600-1 试样枝晶的平均宽度最大为 $2.61\ \mu\text{m}$ ，1000-2 试样最小为 $0.88\ \mu\text{m}$ ；800-2 试样的等轴晶的平均尺寸最小为 $1.09\ \mu\text{m}$ ，600-1 试样最大为 $2.62\ \mu\text{m}$ 。

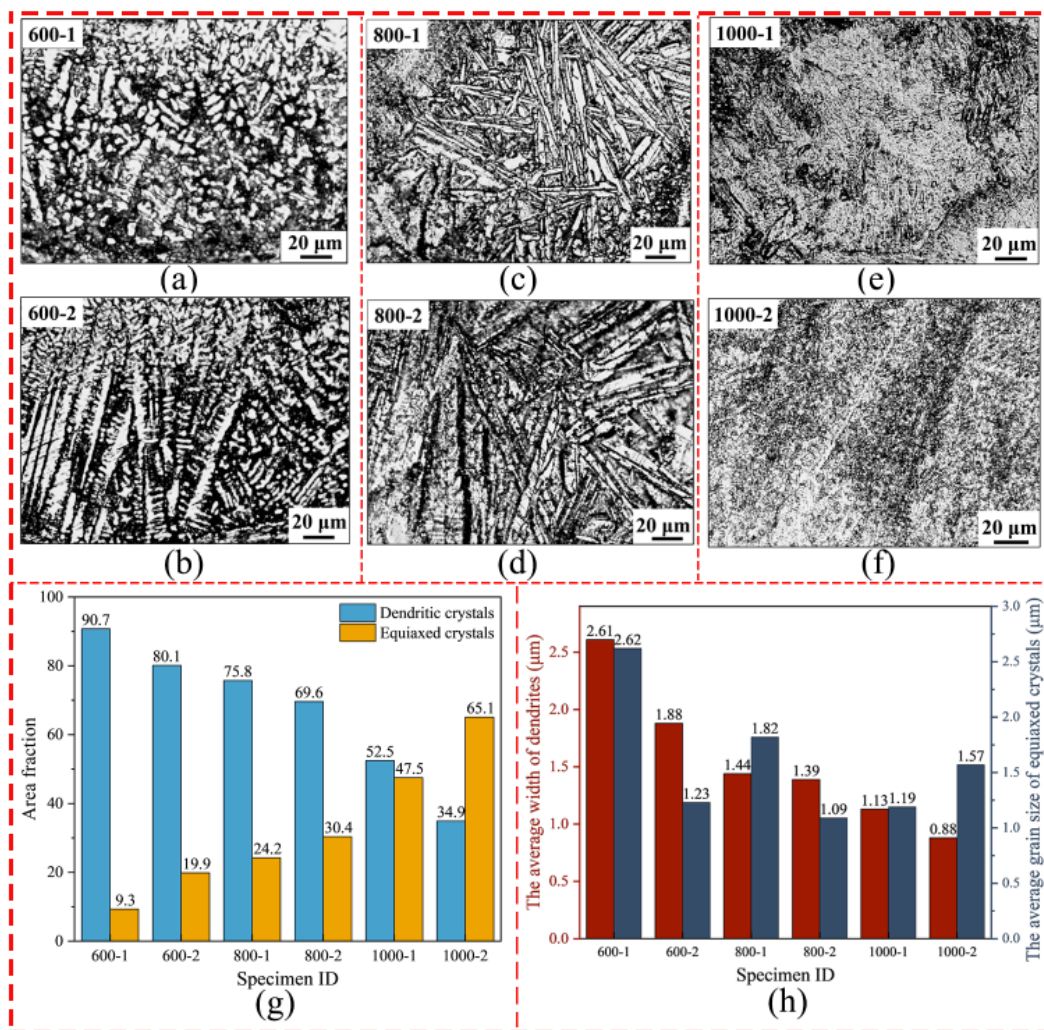


图 4-2 不同 TiO₂ 熔覆层的 OM 照片，微观结构中枝晶、等轴晶的面积比和晶粒尺寸的统计结果：(a-f) 试样编号为 600-1，600-2，800-1，800-2，1000-1，1000-2 的 OM 图像；(g) 不同熔覆试样枝晶和等轴晶的面积比；(h) 不同熔覆试样枝晶平均宽度和等轴晶平均尺寸

图 4-3 显示了 TiO₂ 熔覆层试样热影响区的光学显微照片，主要由细针状的 α' 马氏体构成。激光功率和熔覆层数对热影响区组织影响较大^[99]，熔覆层数一定时， α' 马氏体组织的数量和尺寸都随激光功率的增大而增大；激光功率一定时，双层熔覆层中热影响区的 α' 马氏体组织比单层熔覆层热影响区中的更多更粗。

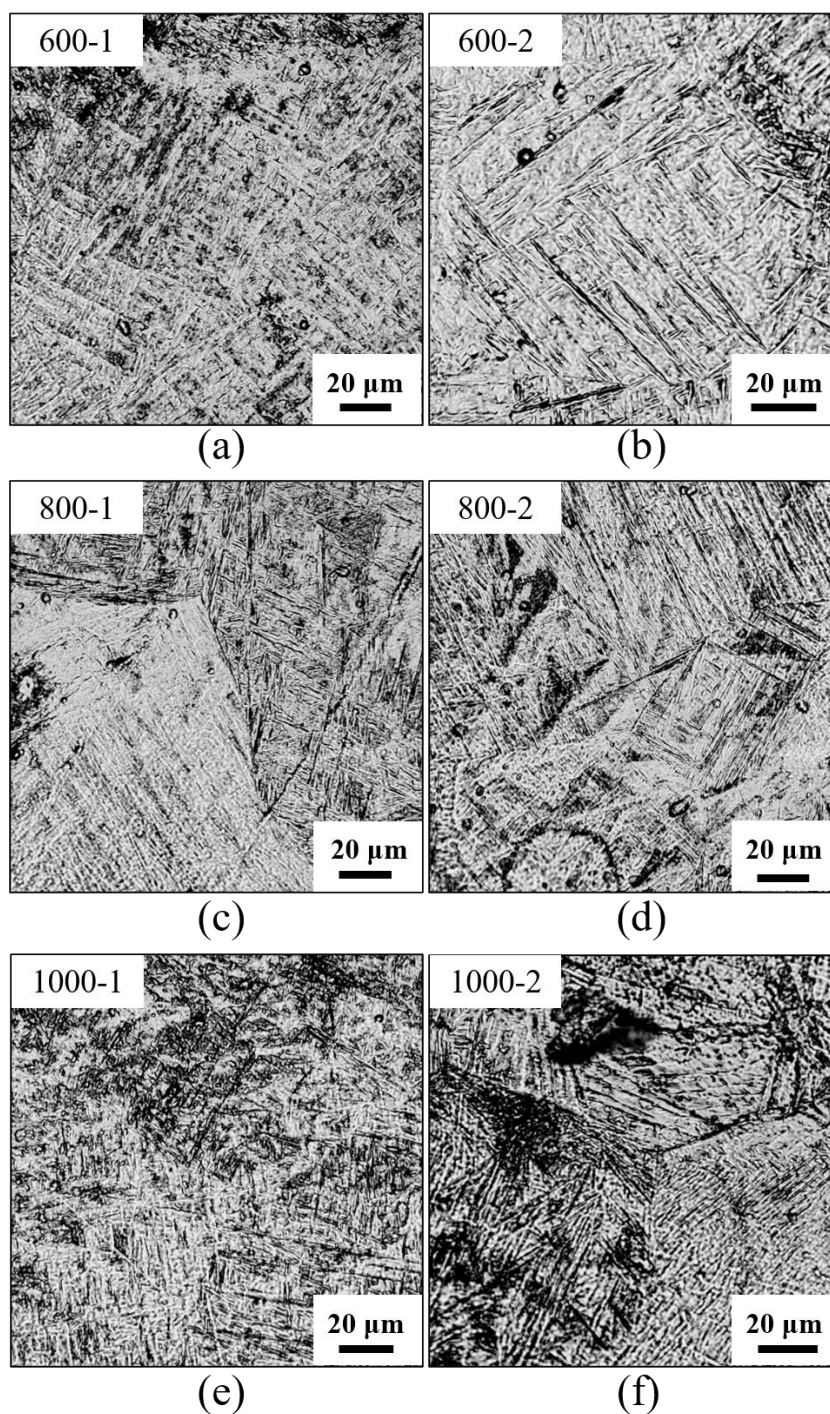


图 4-3 TiO_2 熔覆层试样热影响区的光学显微照片：(a) 600-1；(b) 600-2；(c) 800-1；(d) 800-2；(e) 1000-1；(f) 1000-2

图 4-4 显示了 TiO_2 熔覆层试样基体的光学显微照片。由于激光熔覆过程中，基体区域未受到热传导作用，微观结构几乎无变化，与图 2-4 中 TC4 轧制样的组织一致，均为被拉长的等轴晶。

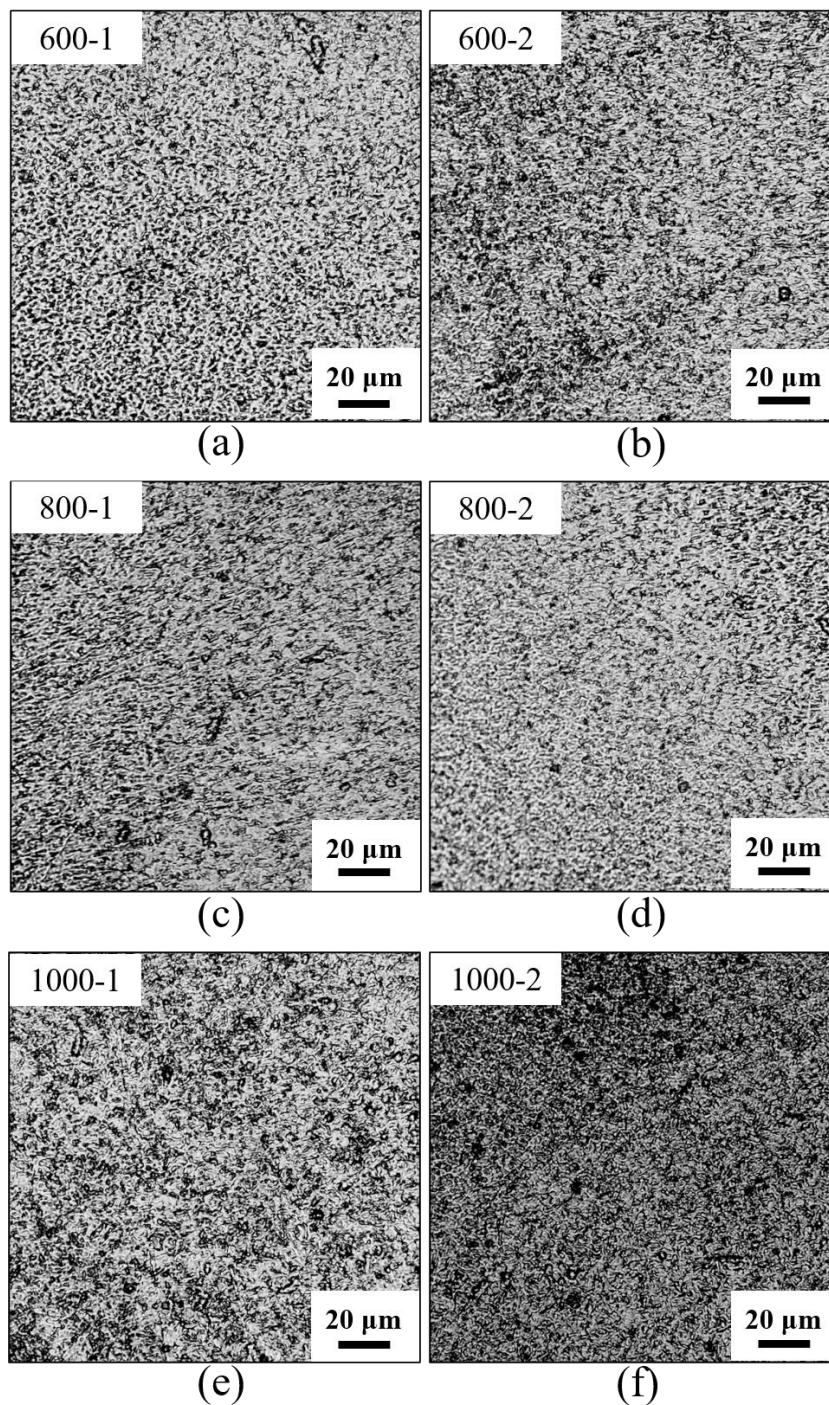


图 4-4 TiO_2 熔覆层试样基体的光学显微照片：(a) 600-1；(b) 600-2；(c) 800-1；(d) 800-2；
(e) 1000-1；(f) 1000-2

图 4-5 显示了不同 TiO_2 熔覆层横截面微观结构的 SEM 图像，编号为 600-1、600-2、800-1、800-2、1000-1 和 1000-2 试样熔覆层的最大穿透厚度分别为 96、246、316、572、447 和 513 μm 。800-2 试样熔覆层最厚，而 600-1 试样的熔覆层最薄。从图 4-7(a1) 至图 4-7(f1)，枝晶组织的含量逐渐减少，而等轴晶的含量稳步增加，图 4-7(a1) 中的枝晶几乎分布在整個包层中；图 4-7(b1) 中枝晶在熔覆

层底部呈芽状分布；图 4-7(c1) 中，当激光功率为 800 W 时，观察到枝晶由熔覆层顶部向中部横向延伸。随着激光功率的进一步提高，枝晶的比例明显减少，见图 4-7(e1)。图 4-7(f1) 中从热影响区界面向熔覆层中间发展的横向裂纹，微观结构中存在大量内部裂纹、孔隙缺陷和断裂组织，而其他试样没有明显的裂纹或其他组织缺陷，熔覆层整体质量良好，黑点少，组织密度高。总体而言，除了图 4-7(f2) 中熔覆层与基底之间的界面有明显裂纹外，每个试样都显示出界面清晰，存在大量等轴晶，粘合区域没有明显的孔洞或裂纹。熔覆层与基底之间的结合界面并非平滑过渡，而是呈现不规则的波浪形。

此外，结合强度决定了熔覆层的质量。Yuan 等人^[88]在 TC4 钛合金表面制备了氧化钛陶瓷涂层，并根据 VDI 3198 标准（“HF 级”）测量了熔覆层在载荷为 294.2 N 和 588.0 N 时的结合强度值，分别为 HF2 和 HF3。Koshuro 等人^[89]测量了通过等离子喷涂和感应热处理形成的熔覆层的结合强度，氧化钛熔覆层的结合强度为 HF5。本研究中的双层熔覆层由同种材料制成，可以看出涂层之间没有明显差异，这表明在高功率激光束的作用下，TC4 钛合金基体上的 TiO_2 熔覆层表现出极强的冶金结合力。此外，在高速圆周摩擦磨损试验中，熔覆层没有出现剥落趋势，也说明了熔覆层具有较高的结合强度。

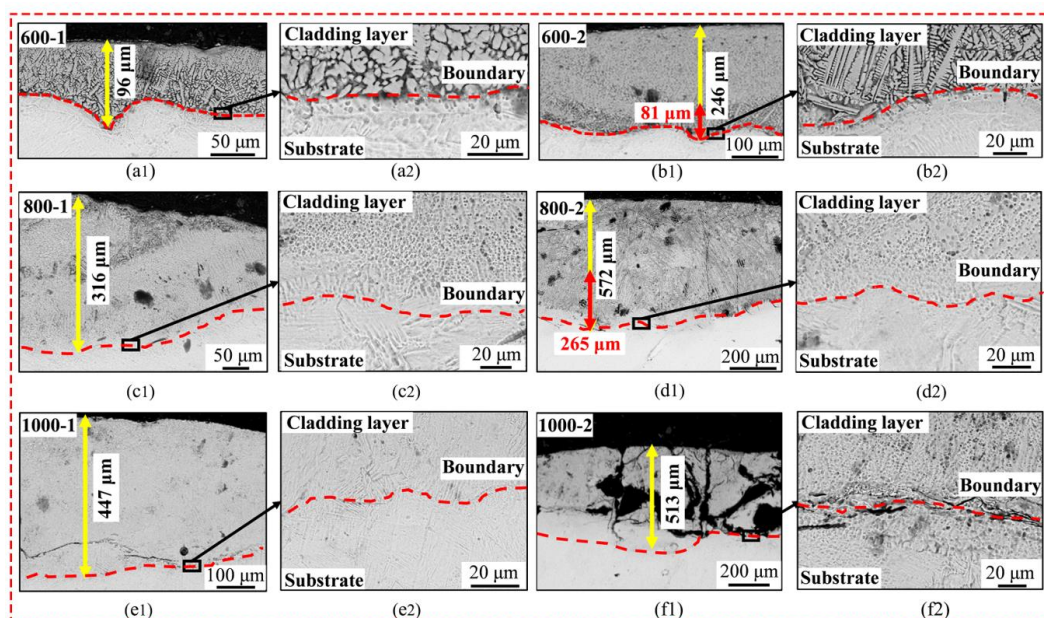


图 4-5 不同 TiO_2 熔覆层试样横截面的 SEM 图像：(a1) 600-1；(b1) 600-2；(c1) 800-1；(d1) 800-2；(e1) 1000-1；(f1) 1000-2；(a2-f2) 分别对应于 (a1-f1) 粘结界面的局部放大图像

稀释率直接影响熔覆层的化学成分^[101]。图 4-6 显示了熔覆层试样稀释率的计算方法示意图。熔覆层稀释率 (η_1) 可以用下式进行计算^[102]:

$$\eta_1 = \frac{h}{H_2 + h} \times 100\% \quad (4-1)$$

式中, h 为熔覆层熔深, H_2 为熔覆层熔高。

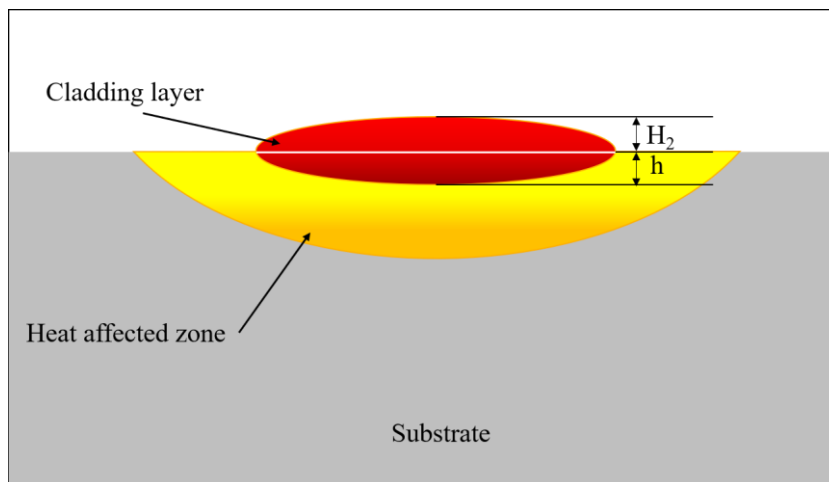


图 4-6 TiO₂ 熔覆层试样稀释率计算方法示意图

熔覆层稀释率的计算结果见表 4-2。单层熔覆时, 熔覆层熔深、熔高和稀释率都随激光功率的增加而增大。激光功率的增加使得熔化粉末和传递到基体表面的能量均增加, 导致基体熔化量提高, 熔深增大, 稀释率增加。双层熔覆时, 熔覆层熔高与激光功率成正相关, 随激光功率的增加先增大; 而熔覆层熔深和稀释率则随激光功率的增加先增大后减小。在单层熔覆层上再次熔覆时, 粉末会在基体表面形成“热屏蔽”效应, 对激光的遮挡作用增强, 粉末吸收大部分能量, 基体表面熔化面积下降, 熔深降低, 熔高升高, 导致稀释率减小^[102]。激光功率为 600 W 和 800 W 时, 双层熔覆层熔深和稀释率都比单层的更大; 然而当激光功率增加到 1000 W 时, 则相反, 双层熔覆层稀释率比单层的更小。但是当激光功率一定时, 双层熔覆层熔深和熔高都比单层熔覆层更大。在熔池获得充足激光能量的情况下, 当粉末实际吸收的能量远大于粉末熔化所需能量时, 粉末易烧损发生气化, 由于 TiO₂ 熔覆层的熔点较高^[103], 可以有效削弱激光的穿透效果, 熔深增大, 熔化的粉末堆积在上一层熔覆层上, 导致熔高增大。且熔化和气化粉末的部分能量与激光透过粉末传输到基体表面的能量进一步增大, 熔覆层两侧与基体接触部分的熔化量提高, 导致稀释率降低^[102]。与表 4-1 中讨论的双层熔覆层的实际宽度大于单层熔覆层结果一致。

表 4-2 TiO₂ 熔覆层试样稀释率计算结果

试样编号	熔深 (μm)	熔高 (μm)	稀释率 (%)
600-1	43	53	44.79
600-2	127	119	51.63
800-1	157	159	49.68
800-2	321	251	56.12
1000-1	254	193	56.82
1000-2	258	255	50.29

表 4-3 显示了编号为 600-2 和 800-2 试样的上熔覆层对下熔覆层厚度影响率的计算结果，图 4-7 显示了编号为 600-2 和 800-2 试样的下熔覆层受影响区和未受影响区的晶粒尺寸统计结果。在本研究中，可以假定在相同功率下单层熔覆层的厚度是相同的。因此可以将上层对下层厚度的影响率 (η_2) 定义为：

$$\eta_2 = \frac{H_0 - H_3}{H_0} \quad (4-2)$$

式中， H_0 和 H_3 分别是单层的厚度和双层中下层的厚度。

图 4-5 中，600-2 和 800-2 试样的单层厚度 (H_0) 分别为 96 μm 和 316 μm ，而双层试样的下层厚度 (H_3) 分别为 81 μm 和 265 μm ，影响厚度 (ΔH) 分别为 15 μm 和 51 μm 。经测定，上层对下层厚度的影响率 (η_2) 分别为 15.63% 和 16.14%。图 4-7(f1-f2) 中，观察到熔覆层严重破碎，无法计算其厚度影响率。

表 4-3 600-2 和 800-2 试样上层对下层厚度的影响率

试样编号	单层厚度 (μm)	双层的下层厚度 (μm)	影响深度 (μm)	厚度影响率 (%)
600-2	96	81	15	15.63
800-2	316	265	51	16.14

图 4-7(a) 和 4-7(b) 分别显示 600-2 和 800-2 试样下层的 SEM 照片，在熔覆层中有一条明显的边界线将受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 区分。按照灰度差近似法，在不同区域随机计数 40 个一次枝晶臂，以确定平均晶粒宽度和间距（图 4-7(a) 和 4-7(b) 中用 d_1 和 d_3 表示）。同样，使用近似圆包容法计算等轴晶的平均晶粒尺寸（以 d_2 表示）。利用灰度差距近似统计了晶粒间隙率。图 4-7(c) 显示了 600-2 和 800-2 试样在不同统计区域的平均一次枝晶臂宽度，600-2(AZ)、

600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 的平均一次枝晶臂宽度分别为 2.40、3.21、1.78 和 2.89 μm ，800-2 试样受影响区域的一次枝晶臂平均宽度最小，而 600-2 试样未受影响区域的一次枝晶臂平均宽度最大。图 4-7(d) 显示了 600-2 和 800-2 试样在不同统计区域的平均等轴晶粒尺寸 (d_2)，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 的平均等轴晶粒尺寸分别为 1.86、1.96、1.61 和 1.76 μm 。800-2 试样中受影响区域的等轴晶平均晶粒尺寸最小，而 600-2 试样未受影响区域的等轴晶平均晶粒尺寸最大。图 4-7(e) 显示了 600-2 和 800-2 试样不同统计区域的平均晶粒间距 (d_3)，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 的平均晶粒间距分别为 0.831、1.39、0.796 和 1.17 μm ，其中 800-2 试样受影响区的平均晶粒间距最小，600-2 试样未受影响区的平均晶粒间距最大。图 4-7(f) 显示了 600-2 和 800-2 试样在不同统计区域的晶粒间隙率，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 的晶粒间隙率分别为 15.9、29.7、11.8 和 27.7%，800-2 试样受影响区域的晶粒间隙率最小，600-2 试样未受影响区域的晶粒间隙率最大。可以看出，当激光功率一定时，受影响区的一次枝晶臂平均宽度、等轴晶平均尺寸、平均晶粒间距和晶粒间隙率均小于未受影响区。值得注意的是，600-2(AZ) 的一次枝晶臂平均宽度、等轴晶平均尺寸、平均晶粒间距和晶粒间隙率均小于 800-2(UAZ)，表明双层熔覆可以细化晶粒，提高致密度，从而优化熔覆层质量。

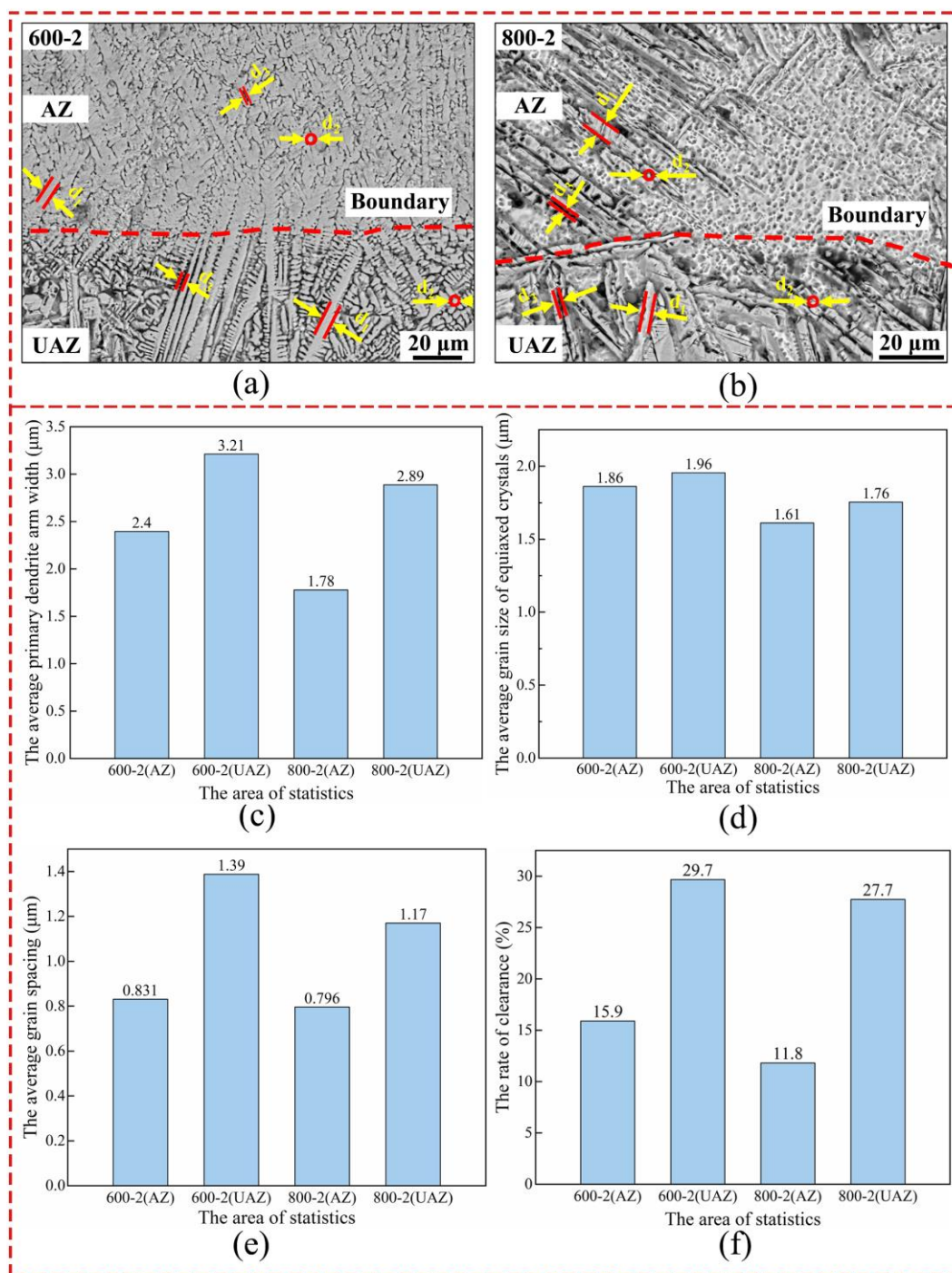


图 4-7 600-2 和 800-2 试样受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的 SEM 图像, 以及上层对下层晶粒大小影响的统计结果: (a) 600-2 试样下层 SEM 图像; (b) 800-2 试样下层 SEM 图像; (c) 一次枝晶臂宽度; (d) 等轴晶平均晶粒尺寸; (e) 平均晶粒间距; (f) 晶粒间隙率

图 4-8 显示了图 4-7 中统计的 600-2 和 800-2 试样受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的一次枝晶臂宽度分布结果图。一次枝晶臂宽度分布基本符合正态分布, 其累积频数符合 Boltzmann 函数, 600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和

800-2(UAZ) 一次枝晶臂宽度的几何平均数 (μ_g) 分别为 2.37、2.64、1.45 和 2.94 μm ；累积频率达到 50% 时，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 一次枝晶臂宽度分别为 2.08、2.27、1.30 和 2.67 μm 。受影响区的一次枝晶臂宽度比未受影响区的一次枝晶臂宽度更小，其中 600-2(UAZ) 一次枝晶臂宽度分布范围最广。600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 一次枝晶臂宽度分别主要集中在 2.0-2.5、2.0-2.5、1.0-1.5 和 2.5-3.0 μm 区域。

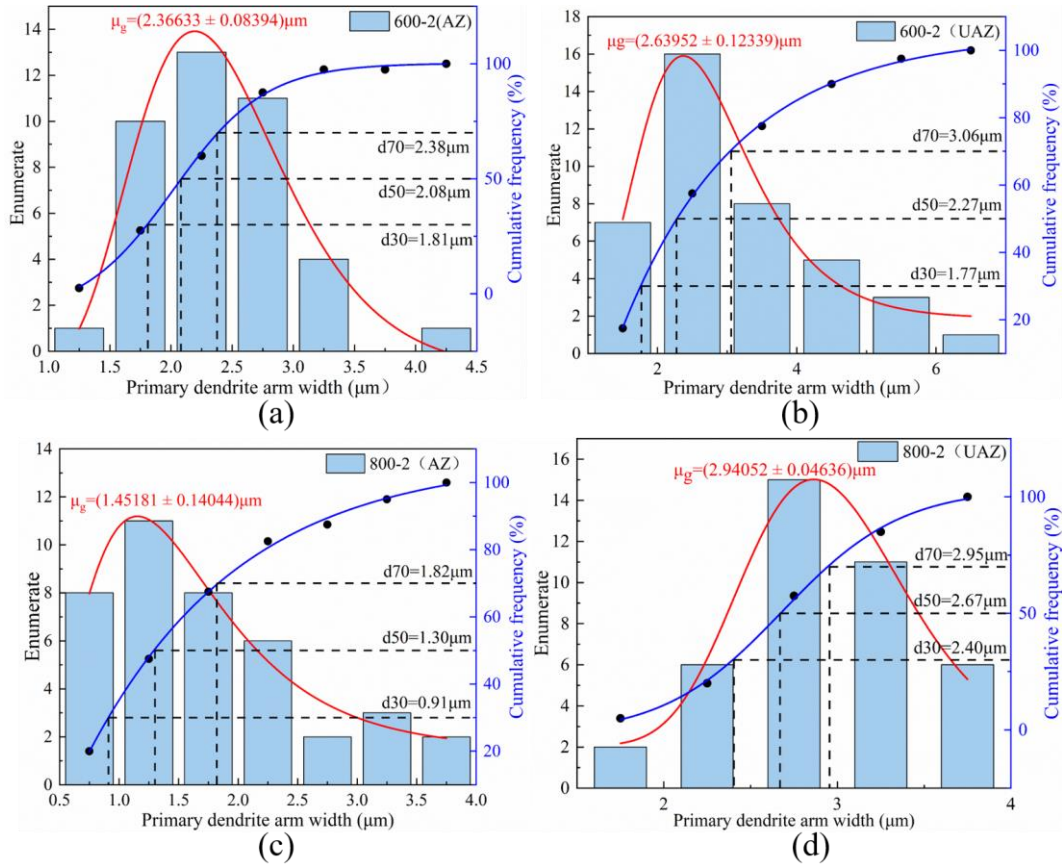


图 4-8 600-2 和 800-2 试样统计的受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的一次枝晶臂宽度分布图: (a) 600-2(AZ); (b) 600-2(UAZ); (c) 800-2(AZ); (d) 800-2(UAZ)

图 4-10 显示了图 4-7 中统计的 600-2 和 800-2 试样受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的等轴晶晶粒尺寸分布结果图。等轴晶晶粒尺寸分布基本符合正态分布，其累积频数符合 Boltzmann 函数，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 等轴晶晶粒尺寸的几何平均数 (μ_g) 分别为 1.78、1.93、1.46 和 1.72 μm ；累积频率达到 50% 时，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 等轴晶晶粒尺寸分别为 1.76、1.83、1.45 和 1.48 μm 。受影响区的等轴晶晶粒尺寸比未受影响区的等轴晶晶粒尺寸更小，其中 800-2(UAZ) 等轴晶晶粒尺寸分布

范围最广。600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 等轴晶晶粒尺寸分别主要集中在 1.6-1.7、1.6-1.8、1.2-1.4 和 1.5-2.0 μm 区域。

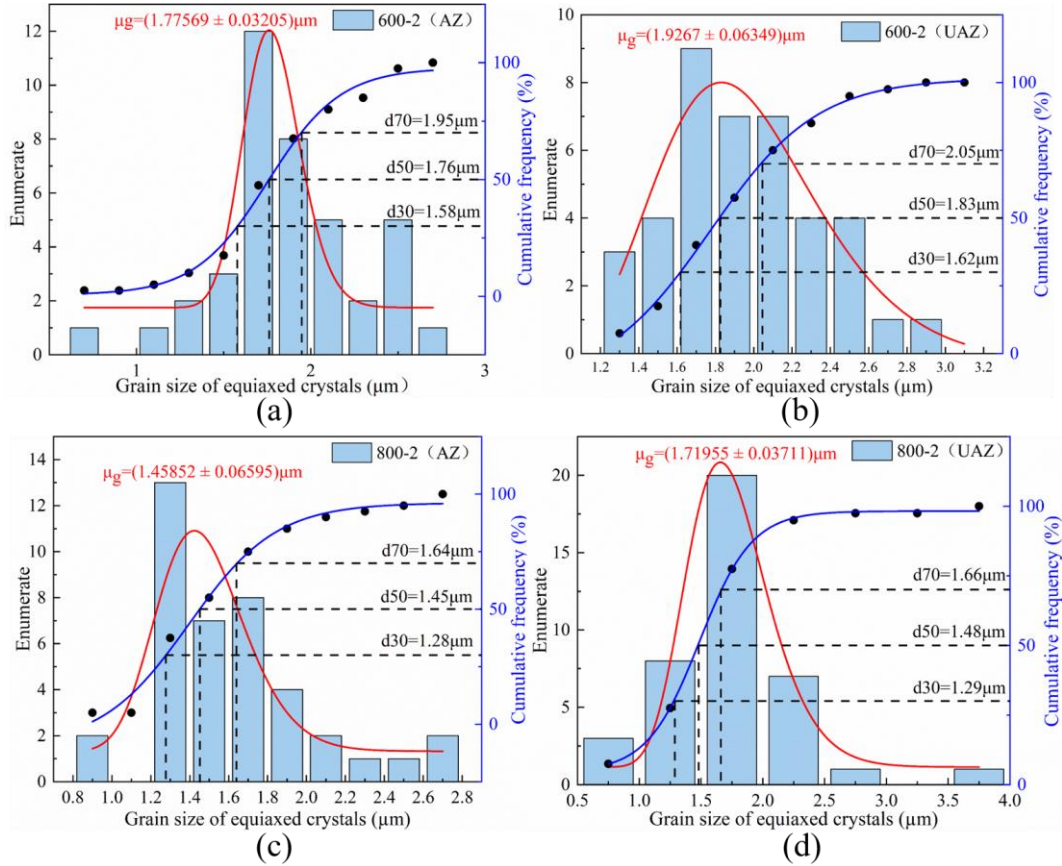


图 4-9 600-2 和 800-2 试样统计的受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的等轴晶晶粒尺寸分布图: (a) 600-2(AZ); (b) 600-2(UAZ); (c) 800-2(AZ); (d) 800-2(UAZ)

图 4-10 显示了图 4-7 中统计的 600-2 和 800-2 试样受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的晶粒间距分布结果图。晶粒间距分布基本符合正态分布，其累积频数符合 Boltzmann 函数，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 晶粒间距的几何平均数 (μ_g) 分别为 0.76、1.19、0.68 和 1.19 μm ；累积频率达到 50% 时，600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 晶粒间距分别为 0.68、0.98、0.72 和 1.06 μm 。受影响区的晶粒间距比未受影响区的晶粒间距更小，其中 600-2(UAZ) 晶粒间距分布范围最广。600-2(AZ)、600-2(UAZ)、800-2(AZ) 和 800-2(UAZ) 晶粒间距分别主要集中在 0.6-0.8、1.0-1.5、0.6-0.7 和 1.2-1.4 μm 区域。

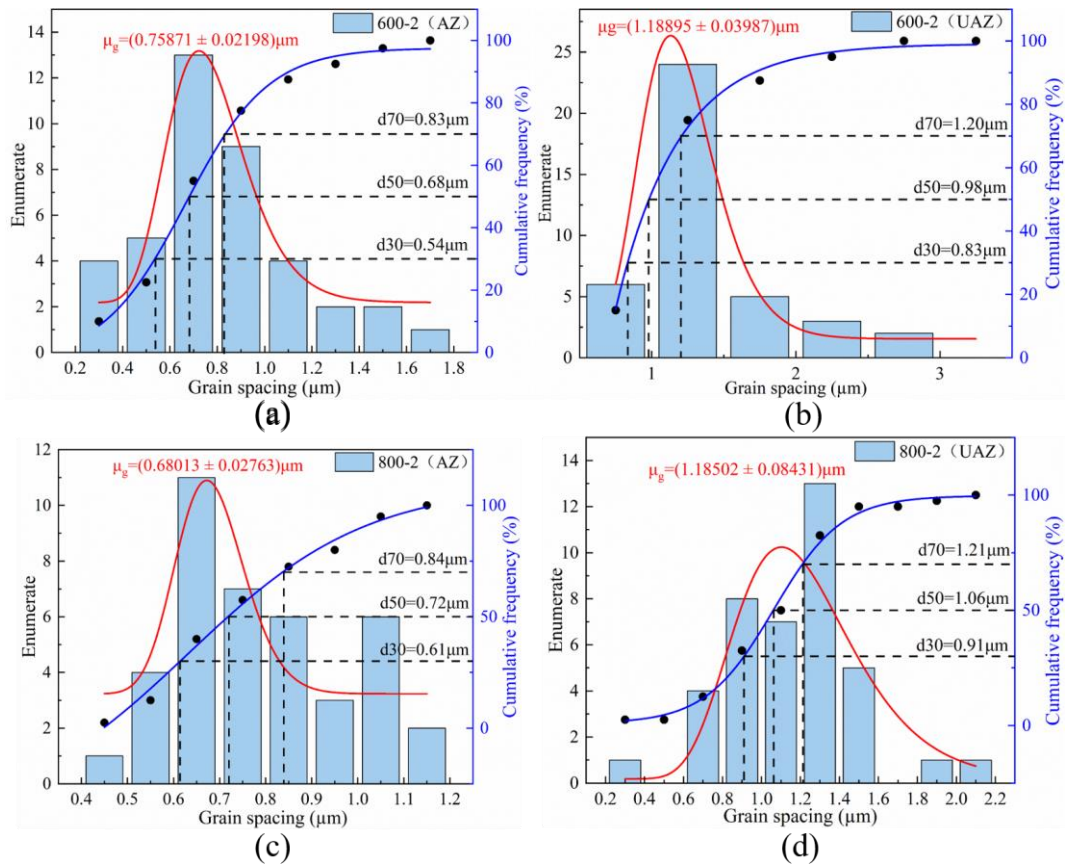


图 4-10 600-2 和 800-2 试样统计的受影响区 (AZ) 和未受影响区 (UAZ) 的晶粒间距分布

图: (a) 600-2(AZ); (b) 600-2(UAZ); (c) 800-2(AZ); (d) 800-2(UAZ)

图 4-11 显示了 800-2 试样熔覆层横截面上下两层不同位置的 EDS 光谱位置和 BSE 图像及其局部放大图。图 4-11(a) 显示了熔覆层上层枝晶和等轴晶的 BSE 图像，细小等轴晶弥散分布在粗大枝晶的间隙中。图 4-11(b) 是其等轴晶的局部放大图像，存在等轴晶体以不规则块状分布在枝晶间隙中，晶粒大小为 $1.61 \mu\text{m}$ 。图 4-11(c) 是熔覆层下层底部类蜂窝状结构的 BSE 图像，可以观察到大量类蜂窝状结构。图 4-11(d) 显示了晶粒大小为 $0.99 \mu\text{m}$ 的类蜂窝状结构的局部放大图像。

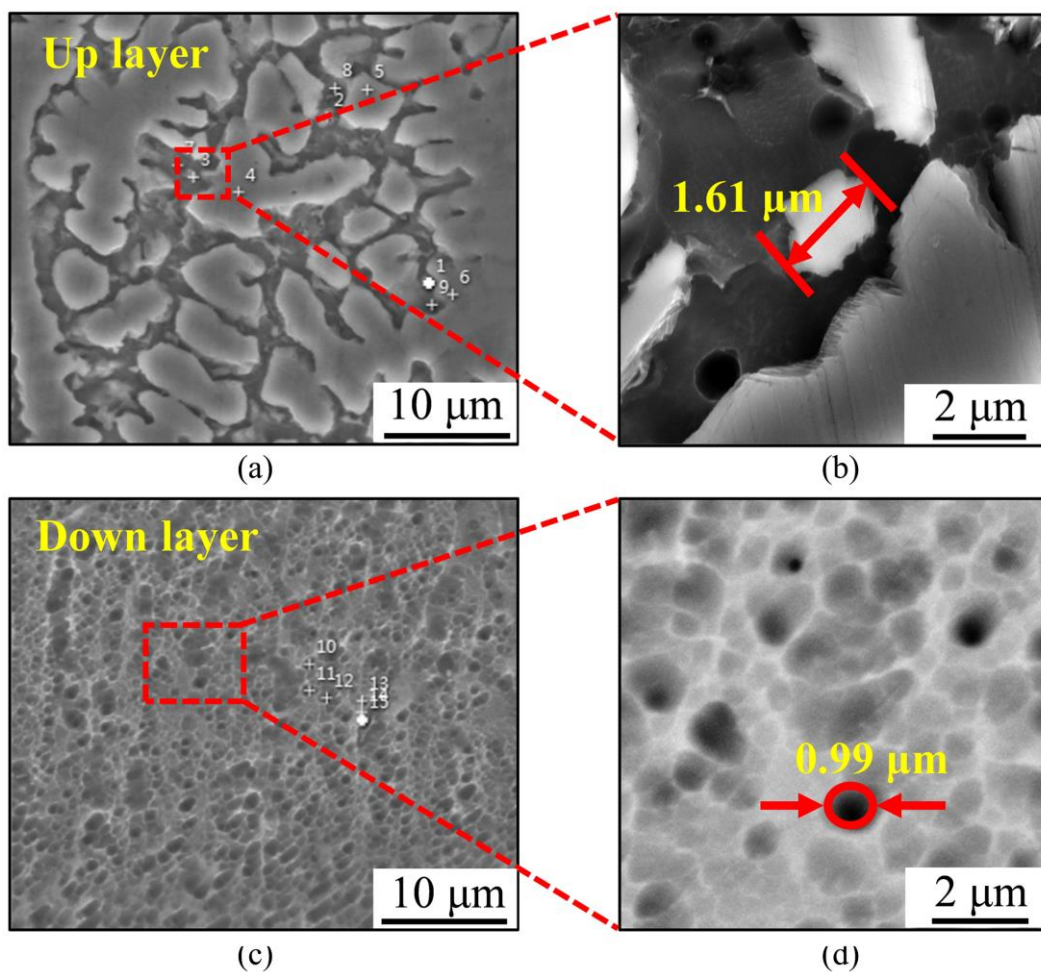


图 4-11 800-2 试样熔覆层不同结构的 BSE 图像：(a) 上层枝晶和等轴晶；(b) 等轴晶局部放大图；(c) 下层底部类蜂窝状结构；(d) 类蜂窝状结构的局部放大图

表 4-4 显示了图 4-13 中 EDS 点扫描结果，等轴晶粒（点 1-3）中 Al 和 O 的浓度较高，Ti 的浓度较低，可以初步判断等轴晶粒由 TiO_x 和 Al_2O_3 的混合物组成；枝晶（点 4-6）中 Ti 的浓度较高，略高于周围环境，而 O、Al 和 V 的平均质量百分比较低，枝晶结构主要是 TiO_x ；枝晶间隙（点 7-9）中 Al 和 V 的富集程度较高，元素含量分布不均匀，明显缺乏 O。熔覆层下部的类蜂窝状结构孔内（点 10-12）存在 Ti 富集和 O 贫化现象；类蜂窝状结构间隙（点 13~15）中 Ti、O、Al 和 V 的平均质量百分比都相对较高。根据 EDS 点扫描结果，可以推测 V 在晶界处聚集。

表 4-4 图 4-11 中不同结构中标记点元素的质量百分比的 EDS 点扫描结果 (Wt.%)

扫描位置		Ti	O	Al	V	
熔覆层 上层	等轴晶	1	34.29	50.81	13.95	0.95
		2	33.86	47.78	17.12	1.24
		3	32.86	50.04	15.71	1.40
	枝晶	4	78.04	20.26	0.57	1.13
		5	77.70	19.46	1.39	1.46
		6	77.93	20.20	0.65	1.22
	枝晶间隙	7	71.59	14.45	10.12	3.84
		8	84.54	5.70	5.83	3.94
		9	94.60	3.52	0.46	1.42
	熔覆层 下层	类蜂窝状结构	10	90.61	4.28	2.95
11			93.27	0.48	3.46	2.80
类蜂窝状结构间隙		12	88.78	5.63	3.06	2.53
		13	78.76	14.04	4.73	2.48
		14	67.62	25.30	4.78	2.30
		15	65.60	22.86	8.19	3.35

图 4-12 显示了电子探针显微分析 (EPMA) 对 800-2 试样熔覆层的上 (I)、下 (II) 及其过渡区 (III) 中 Ti、O、Al 和 V 元素分布的面扫描结果。图 4-12(a) 显示了熔覆层到基体的 SEM 结果, 图中黄色方框内的 I、II、III 区分别为 EPMA 面扫描区域。图 4-12(b) 显示了图 4-12(a) 所选区域 EPMA 图像下的微观结构, 图 4-12(c) 显示了 I、II、III 区域中 Ti、O、Al 和 V 的元素分布结果。在 I、II、III 区的枝晶组织中富集了大量的 Ti 元素, 枝晶组织之间和基体上部的 Ti 元素较少, 上下两层的黑色区域则出现了 Ti 元素的贫化。熔覆层各位置的 O 元素分布相对均匀, 枝晶组织中的 O 元素含量高于枝晶间隙 O 元素含量, 而基体的 O 元素含量较低。据观察, 熔覆层中的大量 Al 元素被极化在树枝晶间隙和等轴晶中, 枝晶中的 Al 元素含量极低。除了在枝晶间隙中富集外, 还发现大量的 V 元素聚集在基体和熔覆层的分界处, 基体中也存在相当数量的 V 元素。在激光熔覆过程中, 基体中的 Ti、O、Al 和 V 元素扩散到熔覆层中。结合图 4-14 中的 XRD 衍

射结果和 EDS 点扫描结果，可以进一步确定枝晶组织的成分是钛混合氧化物，即 TiO_x 。

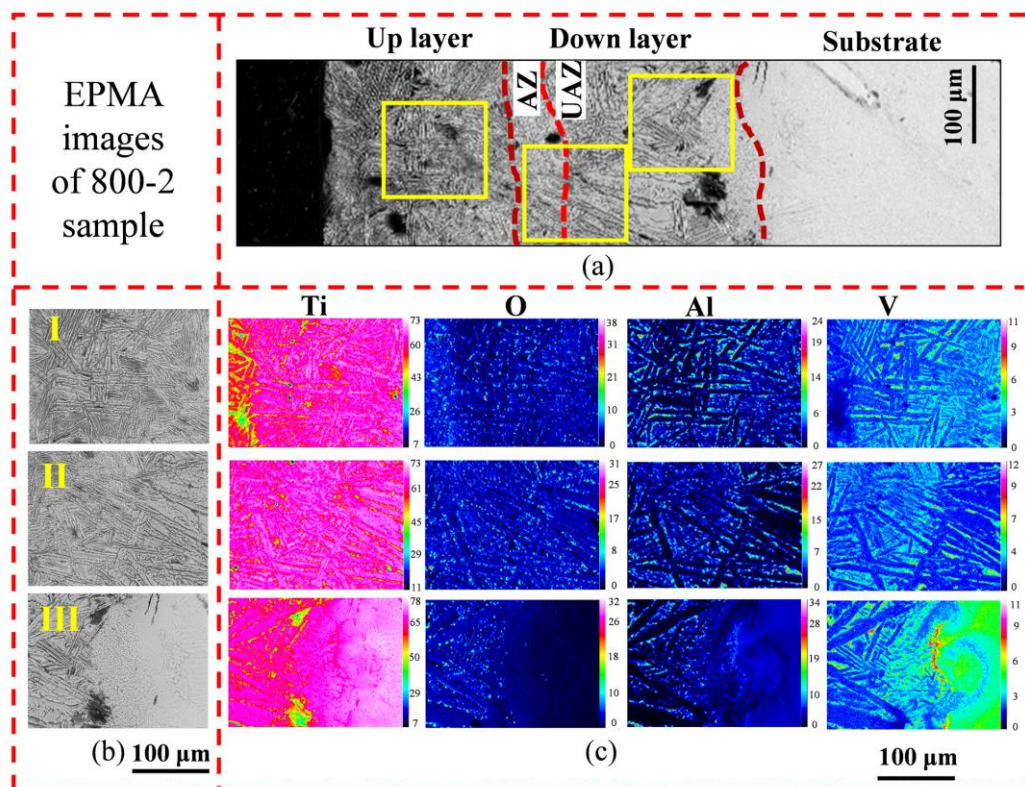


图 4-12 EPMA 测试的 800-2 试样的上层 (I)、下层 (III) 及过渡区 (II) 的元素分布：(a) 熔覆层 SEM 图像；(b) EPMA 面扫描区域；(c) 元素分布结果

图 4-13 显示了 EPMA 测试的 800-2 试样熔覆层不同区域各元素的质量百分比结果。从熔覆层上部到熔覆层底部，Ti 原子的质量分数从 59.48%增长到 66.78%，呈逐步增大趋势；O 原子的质量分数从 4.02%下降到 2.25%，呈逐步下降趋势；Al 原子的质量分数先从 2.61%下降到 2.39%，再增长到 3.38%；V 原子的质量分数从 2.39%增长到 2.80%，呈逐步增大趋势，含量相对稳定。总体而言，从熔覆层上部到熔覆层底部区域检测的 O/Ti 比值降低，熔覆层中 Al、V 元素的存在，表明从熔化的 TC4 钛合金基体扩散到熔覆层中。

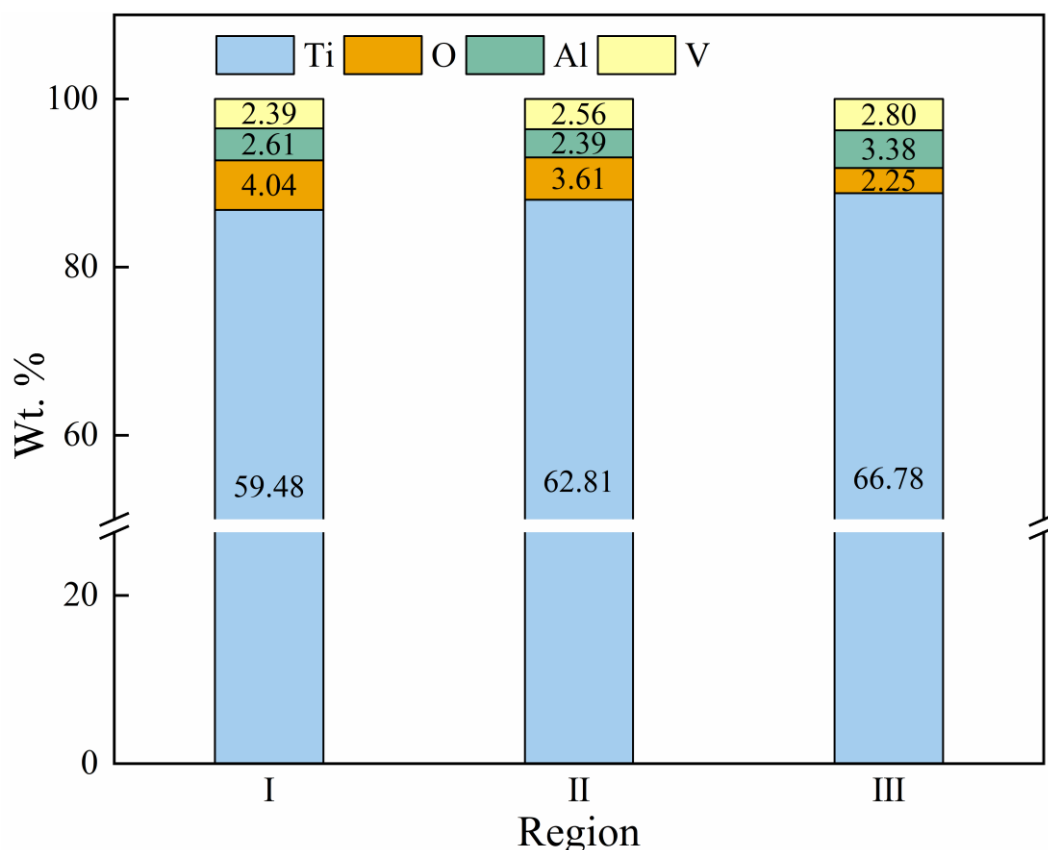


图 4-13 EPMA 测试的 800-2 试样熔覆层不同区域各元素的质量百分比

4.1.3 物相组成

图 4-14 显示了 TC4 钛合金基体横截面、800-2 试样横截面和熔覆层上表面的 XRD 图样以及存在相的标准 PDF 卡片。红色线为 800-2 试样熔覆层上表面的 XRD 结果，800-2 试样上表面主要存在锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 、 α -Ti、TiO、 Ti_3O 和 Ti_6O 相；蓝色线为 800-2 试样熔覆层横截面的 XRD 结果，其主要相为锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 、 α -Ti、 Ti_3O 和 Ti_6O 相；而在 TC4 钛合金基体横截面上（黑色线）只检测到 α -Ti 相的存在，未检测到 β -Ti 相的存在。800-2 试样熔覆层上表面显示出 11 个衍射峰，横截面则显示了 9 个衍射峰，但上表面的 XRD 衍射峰强度没有横截面上的强。此外，发现基体试样的 XRD 衍射峰向右发生了微量的偏移，可能与轧制过程中产生的宏观残余应力有关，轧制产生的压应力引起晶格各向异性收缩，导致晶胞参数变小，晶面间距变小，使衍射峰向高角度发生位移^[100]。图 4-14 中所有试样都没有检测到 Al 和 V 的相关相。

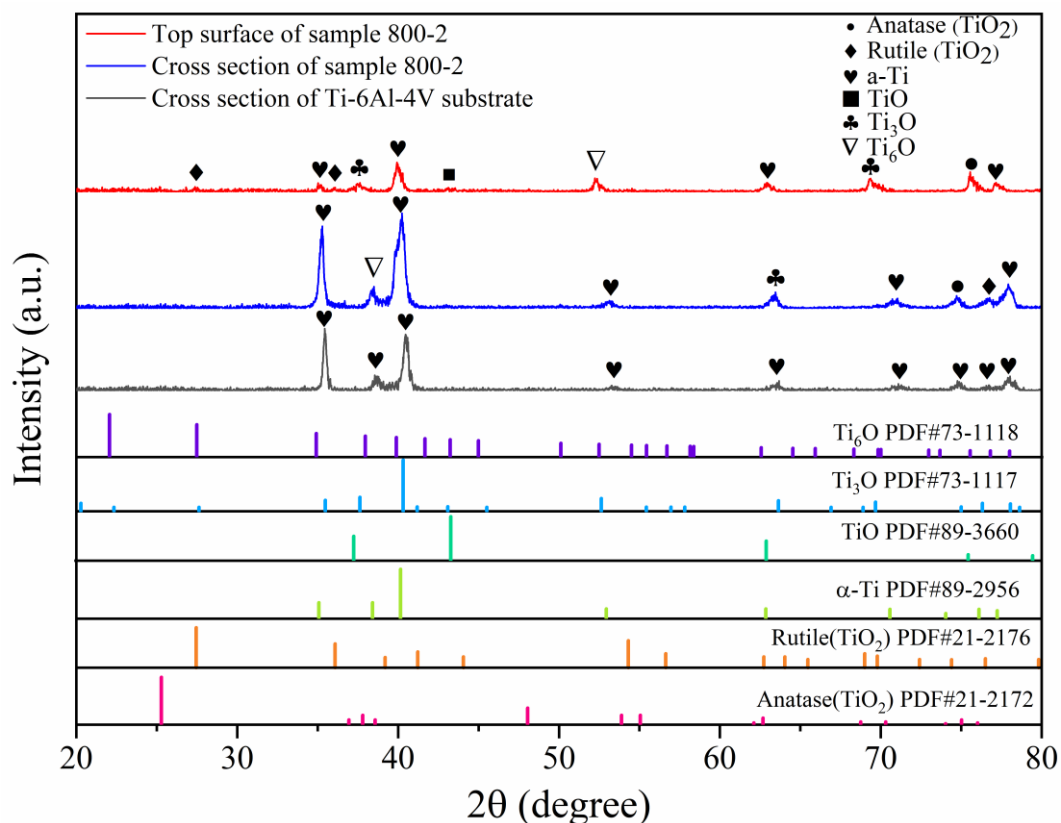


图 4-14 TC4 钛合金基体、800-2 试样的 XRD 图和存在相的标准 PDF 卡片

4.2 热处理时间对 TiO_2 熔覆层微观结构的影响

4.2.1 宏观形貌

图 4-15 显示了热处理 TiO_2 熔覆层未打磨表面的体视显微照片。所有热处理后的熔覆层试样表面无裂纹，无明显缺陷，其实际宽度和激光熔覆试样的宽度基本一致。观察到图 4-1 中的金黄色凸起颗粒物变成了蓝色，这可能与空冷过程中接触空气或者封管过程中空气未完全排出有关导致试样表面被氧化，更能直观的表明熔覆层表面粗糙度较高。不同热处理保温时间对熔覆层表面的宏观形貌影响不大，几乎无差别。

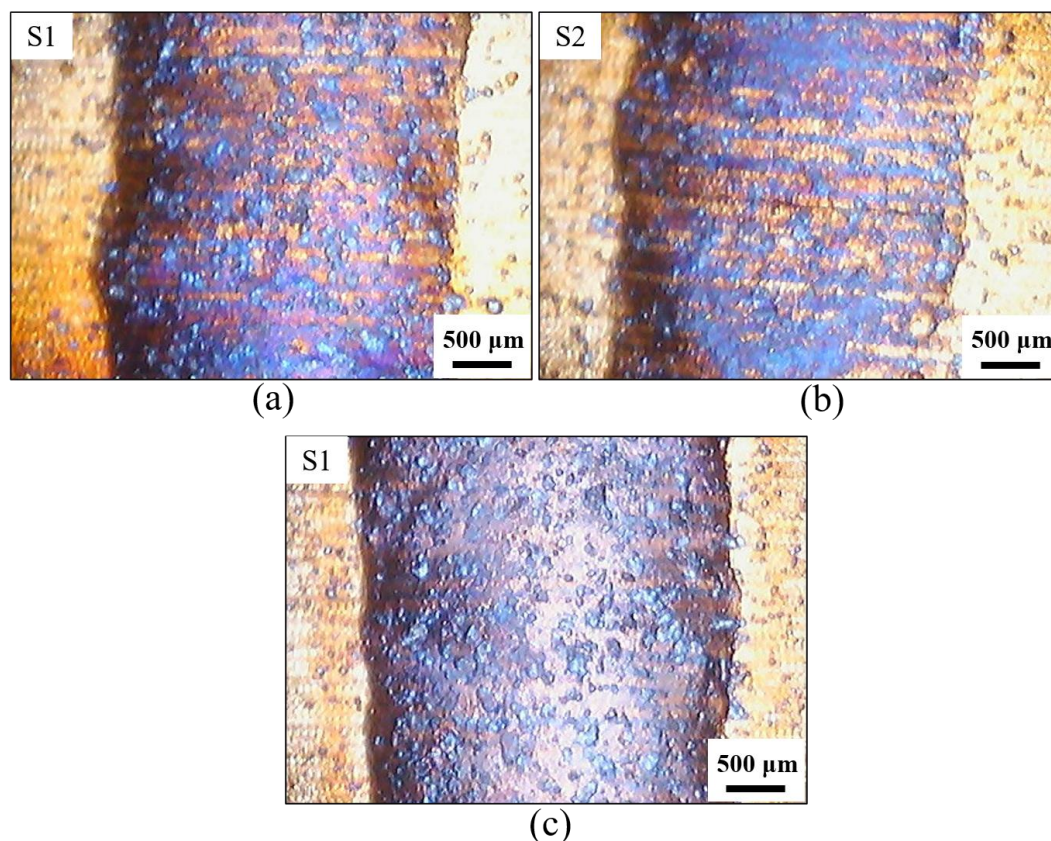


图 4-15 热处理 TiO_2 熔覆层体视显微照片：(a) S1；(b) S2；(c) S3

4.2.2 微观结构与成分分布

图 4-16 显示了热处理 TiO_2 熔覆层试样从熔覆层顶端到基体的整体 OM 照片。相较于热处理前，S1、S2 试样（图 4-16(a、b)）的整体微观结构基本无变化，熔覆层都是从粗大的枝晶和弥散分布在枝晶间隙的等轴晶，过渡到熔池底部的类蜂窝状结构，再到热影响区的针状 α' 马氏体组织，最后过渡到基体中的等轴晶。S3 试样（图 4-16(c)）与 S1、S2 试样熔覆层中的结构明显不同，观察到熔覆层上中部存在黑色沉淀物分布在大晶粒之间，熔覆层下部存在粗大枝晶和类蜂窝状结构，再到热影响区的针状 α' 马氏体组织，最后过渡到基体中的等轴晶。所有热处理 TiO_2 熔覆层试样都表现出致密的铸造微观结构，未观察到裂纹、孔洞等缺陷，冶金结合到 TC4 基体。

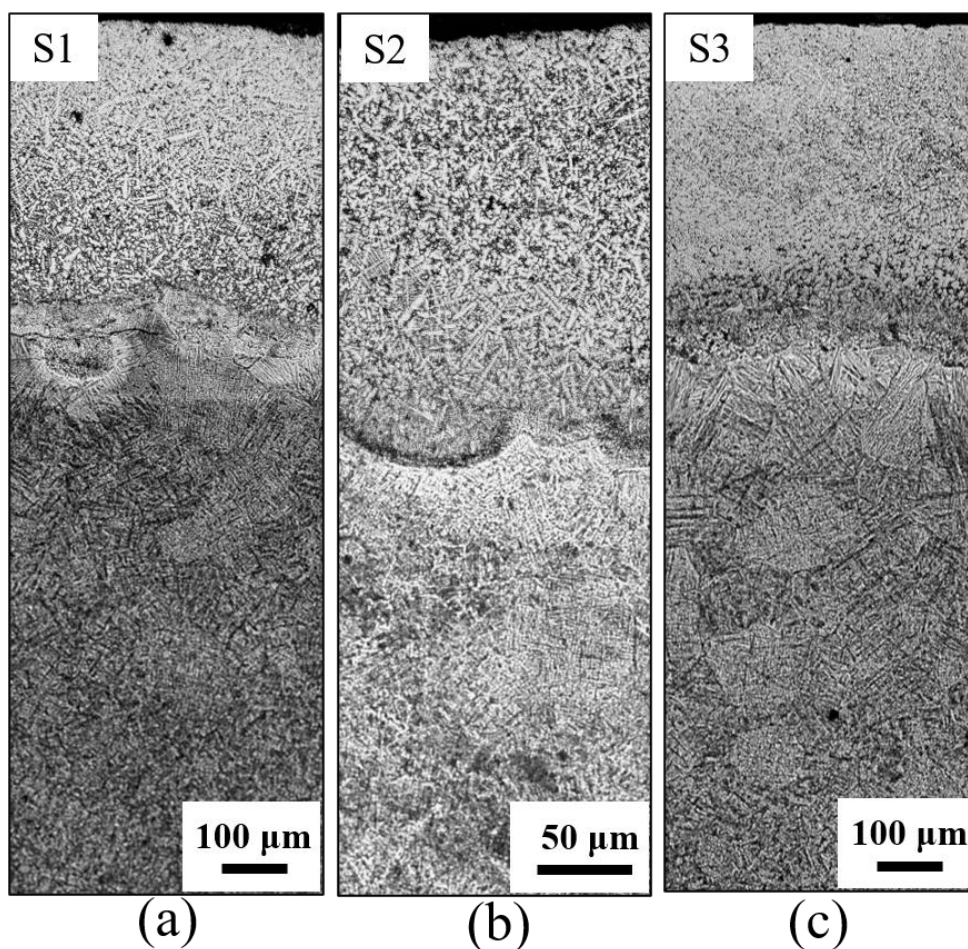


图 4-16 热处理 TiO_2 熔覆层顶端到基体的 OM 照片：(a) S1；(b) S2；(c) S3

图 4-17 显示了热处理 TiO_2 熔覆层试样不同位置的 OM 照片。图 4-17(a1-a3) 分别为在 400°C 热处理，保温时间 72、120 和 168 h 的熔覆层 OM 照片，S1 和 S2 试样中主要为交错缠结的枝晶组织和少量不规则的等轴晶，S3 试样中枝晶和等轴晶粗大，晶粒间隙有球状黑色沉淀物析出，一次枝晶臂宽度随保温时间的增加而增大。图 4-17(b1-b3) 分别为 S1、S2 和 S3 试样中熔覆层底部和 TC4 基体结合面的 OM 照片，所有热处理试样底部都为粗枝晶，结合处存在等轴晶带作为过渡区，明显区分熔覆层和基体组织。图 4-17(c1-c3) 分别为 S1、S2 和 S3 试样中基体部分的受影响区 OM 照片，靠近熔覆层部分存在大量的针状 α' 马氏体组织，随保温时间的增加，针状 α' 马氏体更粗。图 4-17(d1-d3) 分别为 S1、S2 和 S3 试样中基体部分的未受影响区 OM 照片，都为被拉长的等轴晶粒，晶粒尺寸比热处理前试样（图 4-4）更大。

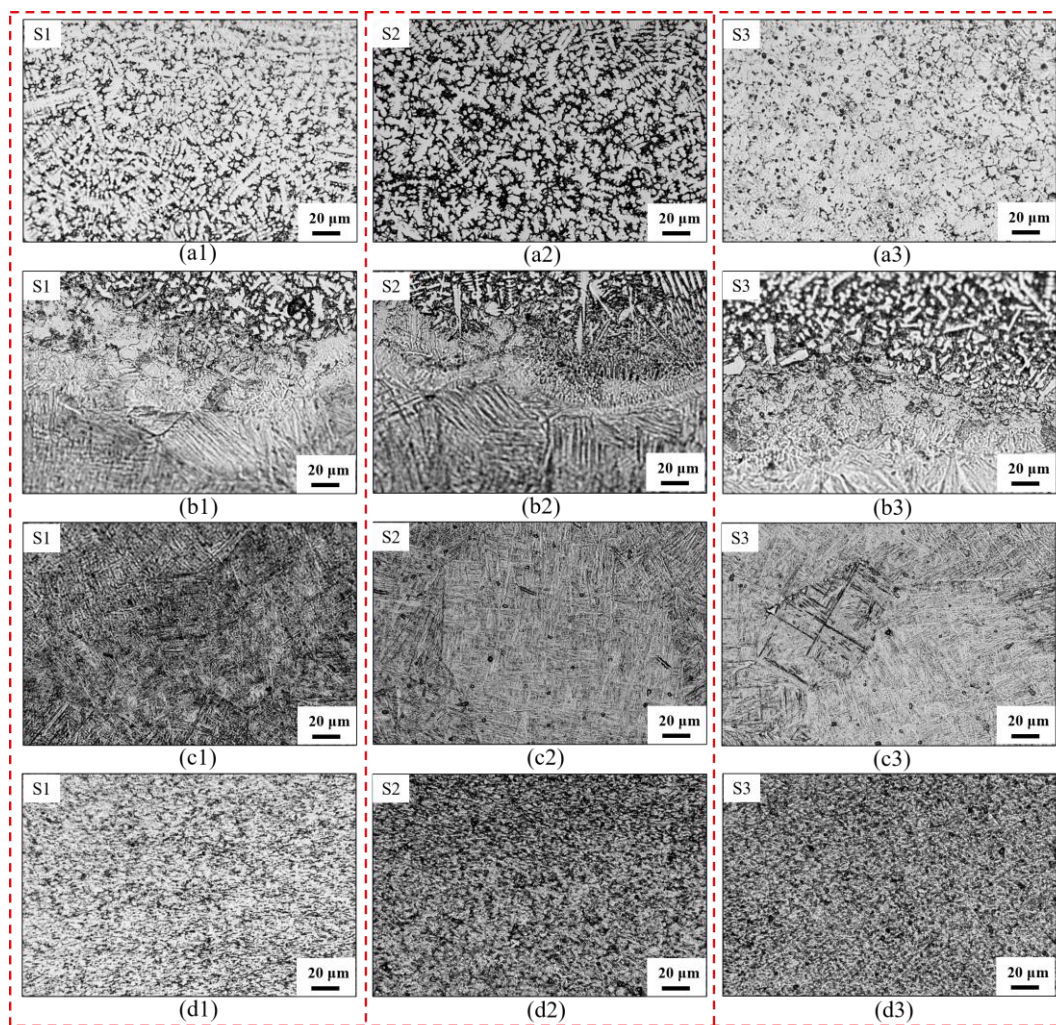


图 4-17 热处理 TiO_2 熔覆层试样不同位置的 OM 照片: (a1-d1) S1; (a2-d2) S2; (a3-d3)

S3; (a1-a3) 熔覆层; (b1-b3) 结合面; (c1-c3) 热影响区; (d1-d3) 基体

为了更直观的对比激光熔覆试样和热处理试样的晶粒尺寸变化,采用上述使用的灰度差距法,随机取 40 个晶粒进行统计。图 4-18 显示了图 4-17(a1-a3) 中不同组织的统计结果,即一次枝晶臂平均宽度、等轴晶平均晶粒尺寸、平均晶粒间距和晶粒间隙率。S1、S2 和 S3 试样熔覆层中一次枝晶臂平均宽度分别为 4.56、4.83 和 5.16 μm ,随热处理保温时间的增加而增大,比 800-2 试样一次枝晶臂平均宽度 (2.89 μm) 更粗; S1、S2 和 S3 试样熔覆层中等轴晶平均晶粒尺寸分别为 2.95、3.66 和 4.32 μm ,与保温时间成正相关,随保温时间的增加而增大,比 800-2 试样等轴晶平均晶粒尺寸 (1.61 μm) 更大; S1、S2 和 S3 试样熔覆层中平均晶粒间距分别为 0.85、0.84 和 0.64 μm ,与保温时间负相关,随保温时间的增加而减小,比 800-2 试样平均晶粒间距 (1.17 μm) 更小; S1、S2 和 S3 试样熔覆层中

晶粒间隙率分别为 20.17、17.19 和 15.17%，表现为逐渐降低的趋势，表明晶粒越长越大，越来越紧密，比 800-2 试样晶粒间隙率 (27.7%) 更小。

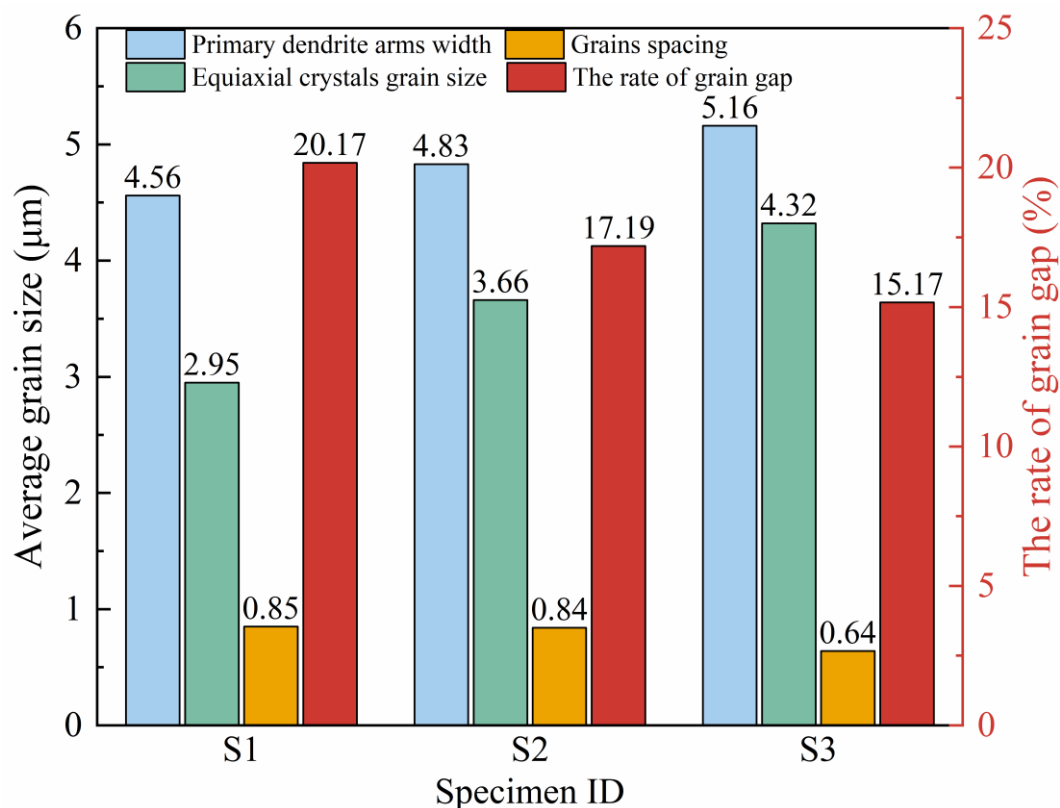


图 4-18 热处理（图 4-17(a1-a3)）熔覆层中不同组织的统计结果

图 4-19 显示了图 4-18 中统计的热处理熔覆层的一次枝晶臂宽度分布结果。一次枝晶臂宽度分布基本符合正态分布，其累积频数符合 Boltzmann 函数，S1、S2 和 S3 试样熔覆层一次枝晶臂宽度的几何平均数 (μ_g) 分别为 4.29、4.89 和 4.95 μm ，随保温时间的增加而增大；累积频率达到 50% 时，S1、S2 和 S3 试样熔覆层一次枝晶臂宽度分别为 4.27、4.27 和 4.54 μm 。S1、S2 和 S3 试样熔覆层一次枝晶臂宽度分别主要集中在 4.0-4.5、5.0-6.0 和 4.0-5.0 μm 区域，其中 S2 试样熔覆层一次枝晶臂宽度分布范围最广。

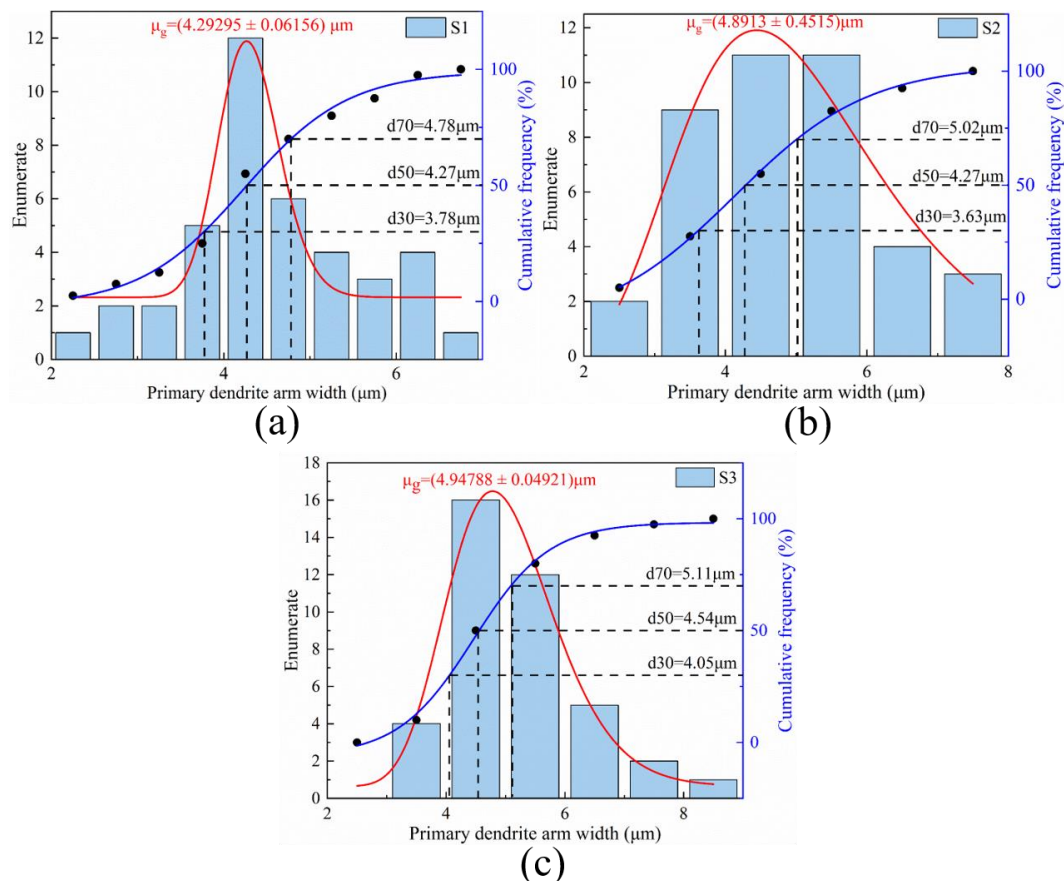


图 4-19 热处理试样熔覆层统计的一次枝晶臂宽度分布结果: (a) S1; (b) S2; (c) S3

图 4-20 显示了图 4-18 中统计的热处理试样熔覆层的等轴晶晶粒尺寸分布结果。等轴晶晶粒尺寸分布基本符合正态分布, 其累积频数符合 Boltzmann 函数, S1、S2 和 S3 试样熔覆层等轴晶晶粒尺寸的几何平均数 (μ_g) 分别为 2.41、3.71 和 3.73 μm , 呈逐渐增大趋势; 累积频率达到 50% 时, S1、S2 和 S3 试样熔覆层等轴晶晶粒尺寸分别为 2.57、3.20 和 3.72 μm , 与保温时间成正相关。S1、S2 和 S3 试样熔覆层等轴晶晶粒尺寸分别主要集中在 2.0-2.5、3.0-4.0 和 3.0-4.0 μm 区域, 其中 S2 等轴晶晶粒尺寸分布范围最广。

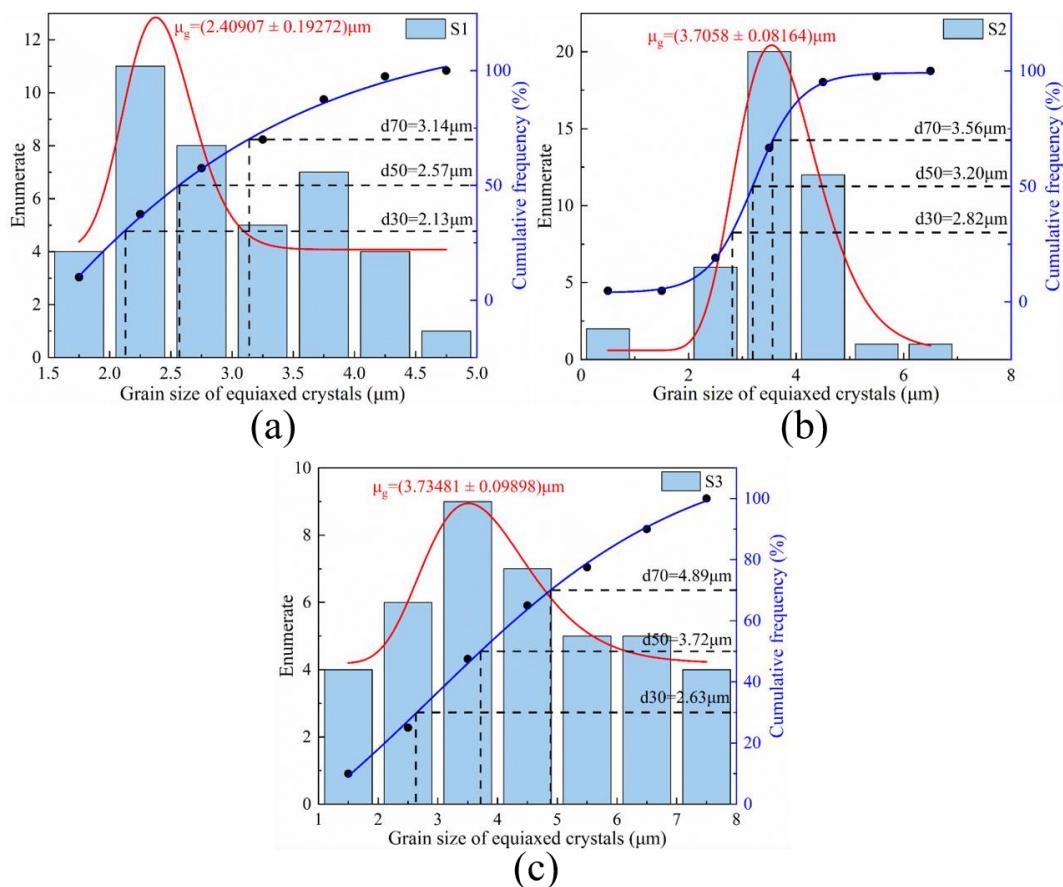


图 4-20 热处理试样熔覆层统计的等轴晶晶粒尺寸分布结果：(a) S1；(b) S2；(c) S3

图 4-21 显示了图 4-18 中统计的热处理试样熔覆层的晶粒间距分布结果。晶粒间距分布基本符合正态分布，其累积频数符合 Boltzmann 函数，S1、S2 和 S3 试样熔覆层晶粒间距的几何平均数 (μ_g) 分别为 0.92、0.74 和 0.72 μm ，随保温时间的增加而减小；累积频率达到 50% 时，S1、S2 和 S3 试样熔覆层晶粒间距分别为 0.77、0.67 和 0.61 μm ，与几何平均数的规律一致，随保温时间的增加而减小。S1、S2 和 S3 试样熔覆层晶粒间距分别主要集中在 0.8-1.0、5.2-5.8 和 0.6-0.7 μm 区域，其中 S1 试样熔覆层晶粒间距分布范围最广。

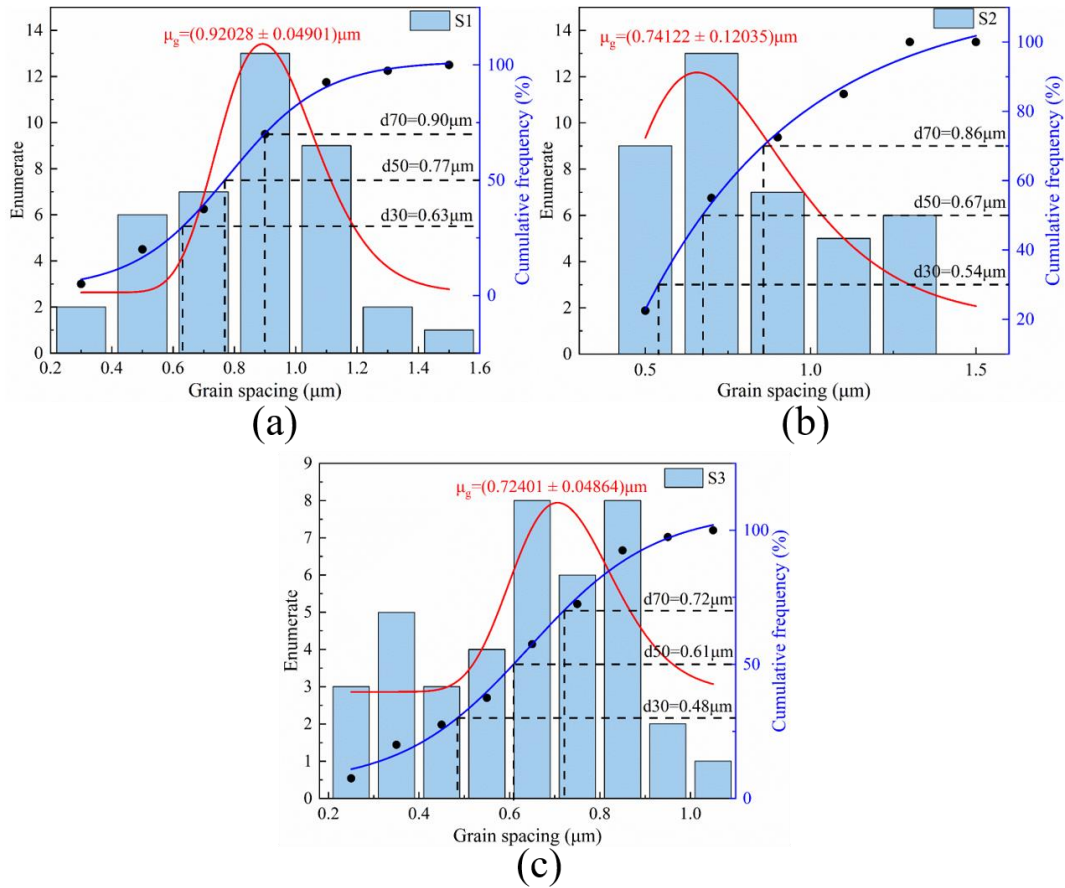


图 4-21 热处理试样熔覆层统计的晶粒间距分布结果：(a) S1；(b) S2；(c) S3

图 4-22 显示了热处理 TiO_2 熔覆层试样横截面微观结构的 SEM 照片。S1、S2 和 S3 试样熔覆层厚度分别为 554、561 和 566 μm ，见表 4-5，均小于 800-2 试样熔覆层厚度 (572 μm)，比热处理前略有降低，且随保温时间的增加熔覆层厚度逐渐增大，但差距不大。图 4-22(a1) 观察到从基体延伸到熔覆层中的裂纹，熔覆层整体存在大量枝晶组织、上部有少量沉淀物析出；图 4-22(a2) 为图 4-22(a1) 中基体和熔覆层结合面的局部放大图，熔覆层下部存在大量的枝晶和等轴晶，组织比较疏松，熔池底部存在少量类蜂窝状结构，热影响区存在少量细而疏的针状 α' 马氏体。图 4-22(b1) 中观察到熔覆层中存在大量粗大的枝晶组织，熔覆层整体无明显缺陷；图 4-22(b2) 为图 4-22(b1) 中基体和熔覆层结合面的局部放大图，熔覆层下部存在大量的枝晶和等轴晶，组织较疏松，熔池底部存在少量类蜂窝状结构，热影响区存在少量较细较疏的针状 α' 马氏体。图 4-22(c1) 中熔覆层存在大量球状黑色沉淀物析出，存在大量粗大的枝晶和等轴晶，熔覆层整体质量很高，无明显缺陷，从熔覆层上部至熔覆层下部组织逐渐稀疏；图 4-22(c2) 为图 4-22(c1) 中基体和熔覆层结合面的局部放大图，熔覆层下部同样存在大量的枝晶和等轴晶，

组织相对稀疏，熔池底部存在极少量类蜂窝状结构，热影响区存在不少较粗较密的针状 α' 马氏体。从图 4-22(a1) 至图 4-22(c1)，微观组织逐渐致密，熔覆层顶部到基体所有晶粒尺寸都逐渐减小，所有热处理试样结合区域逐渐模糊、但存在明显的组织差异，可加以区分，亦呈现为不规则的波浪形。

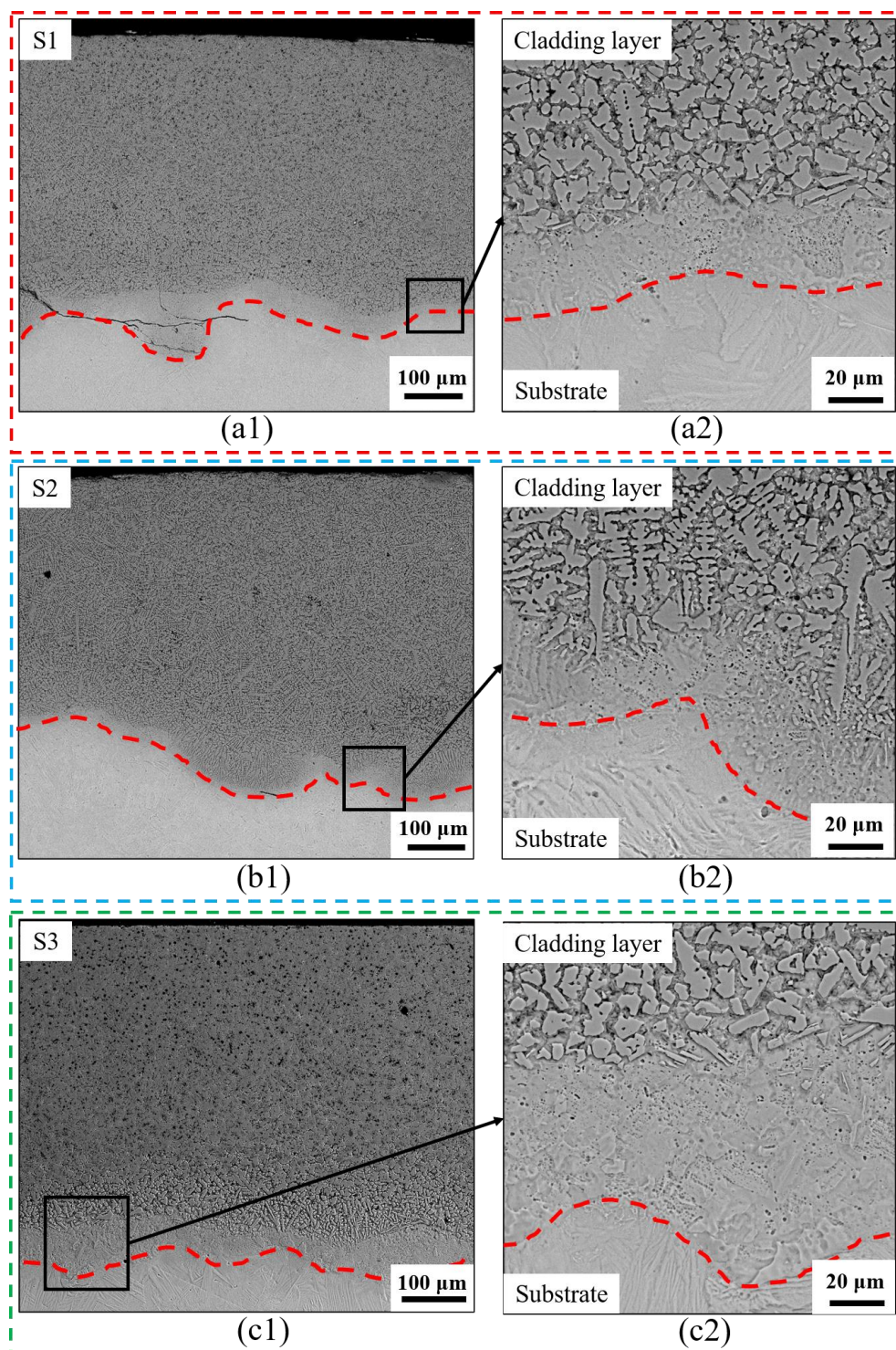


图 4-22 热处理 TiO_2 熔覆层试样 SEM 照片：(a1) S1；(a2) S1 界面局部放大图；(b1) S2；(b2) S2 界面局部放大图；(c1) S3；(c2) S3 界面局部放大图

从图 4-22(a2) 至图 4-22(c2)，枝晶和等轴晶的晶粒尺寸逐渐增大，组织也越来越致密，熔池底部过渡带宽度越来越大（见表 4-5），从 25.8 μm 增加到 59.0 μm ，可能与所选区域有关，但是符合整体变化趋势，热影响区中针状 α' 马氏体随加热时间的增加越来越粗且密。所有热处理试样均未观察到双层熔覆层（图 4-7）中的分界线，熔覆层已融为一体。总体而言，整个熔覆层没有明显的孔洞或裂纹等缺陷，质量较好，与基体冶金结合强度高。

表 4-5 热处理试样的熔覆层厚度和熔池底部过渡带宽度

试样编号	熔覆层厚度 (μm)	过渡带宽度 (μm)
S1	554	25.8
S2	561	27.6
S3	566	59.0

表 4-6 显示了热处理 TiO_2 试样的稀释率计算结果。熔覆层熔深和稀释率随保温时间的增加而增大，而熔高则相反，随保温时间的增加而减小，增长幅度都不大，但都大于 800-2 试样。

表 4-6 热处理 TiO_2 试样的稀释率计算结果

试样编号	熔深 (μm)	熔高 (μm)	稀释率 (%)
S1	326	228	58.84
S2	334	227	59.54
S3	353	213	62.37

图 4-23 显示了 S3 试样熔覆层中典型微观结构的 BSE 图像及 EDS 点扫描位置。图 4-23(a) 显示了熔覆层中枝晶、枝晶间隙和等轴晶的 EDS 点扫描位置；图 4-23(b) 显示了熔覆层中黑色球状析出相的 EDS 点扫描位置；图 4-23(c) 显示了熔覆层中类蜂窝状结构及其间隙的 EDS 点扫描位置。其中枝晶、等轴晶、球状析出相和类蜂窝状结构（黑色中心）的 EDS 结果见图 4-24，等轴晶中 Ti、O、Al 和 V 元素的质量分数分别为 65.67、28.67、4.15 和 1.51%，可以初步判断等轴晶粒由 TiO_x 和 Al_2O_3 的混合物组成。枝晶中 Ti、O、Al 和 V 元素的质量分数分别为 76.91、21.01、1.02 和 1.06%，枝晶组织成分主要为 TiO_x 。球状析出相 Ti、O 和 V 的质量分数分别为 32.62、34.96 和 31.91%，比例接近 1:1:1，根据 XRD

结果可以初步判定黑色沉淀物为 Al_2O_3 。类蜂窝状结构中 Ti、O、Al 和 V 元素的质量分数分别为 87.44、3.68、4.96 和 3.92%。

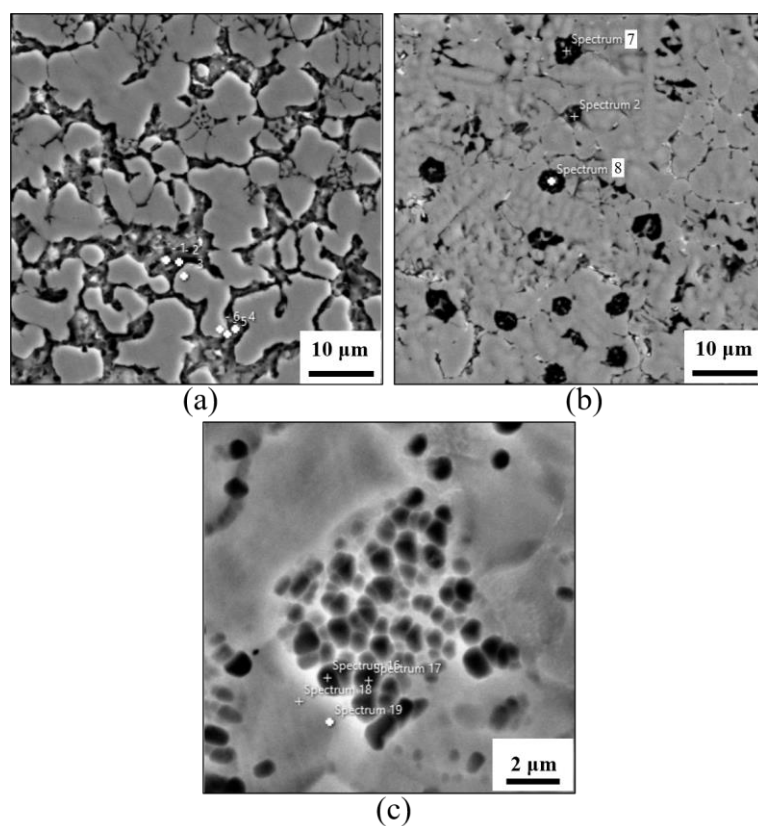


图 4-23 S3 试样熔覆层中典型微观结构的 BSE 图像及 EDS 点扫描位置：(a) 枝晶和等轴晶；(b) 球状析出相；(c) 类蜂窝状结构

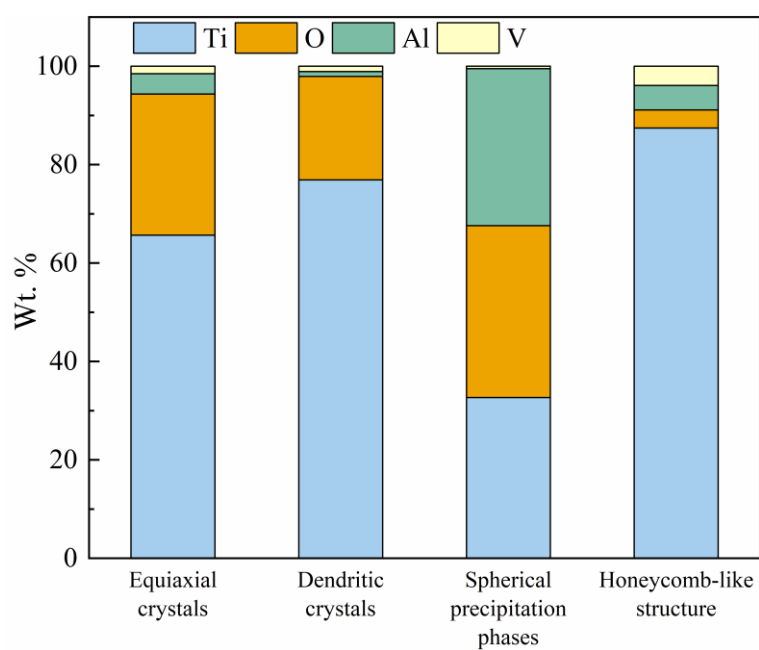


图 4-24 S3 试样熔覆层中典型微观结构的 EDS 点扫描结果

枝晶间隙和类蜂窝状结构间隙的 EDS 结果见表 4-7，枝晶间隙中 Ti、O 和 V 元素的成分不均匀，质量分数差异很大，可能与沉淀相的析出有关；而类蜂窝状结构间隙成分很稳定，Ti 元素的质量分数较 800-2 试样较大幅度上升，O 和 Al 元素的质量分数则略有下降，V 元素的质量分数较 800-2 试样则略有升高。可能在热处理过程中，O 和 Al 元素扩散到类蜂窝状结构中，导致类蜂窝状结构中的 O 和 Al 元素含量上升，其间隙中 O 和 Al 元素含量稀疏、Ti 含量上升。

表 4-7 图 4-23 中枝晶间隙和类蜂窝状结构间隙的 EDS 点扫描结果 (Wt.%)

扫描位置		Ti	O	Al	V
枝晶间隙	2	25.83	51.41	21.75	1.01
	5	83.46	10.66	3.49	2.39
类蜂窝状结构间隙	18	84.14	8.72	4.54	2.59
	19	83.09	9.21	4.82	2.88

使用 EDS 线扫描分析了热处理试样整个熔覆层及延伸至部分基体中主要元素分布，结果如图 4-25 所示。光谱中的波峰和波谷与扫描路径上遇到的结构/相位的变化有关（黄线）。基线强度用于确定每种元素的浓度变化^[30]。由于 Ti 是熔覆层和 TC4 基体中的主要元素，因此 Ti 的强度明显高于其他元素。所有热处理试样 Ti 含量从熔覆层顶部到界面区域逐渐增加，然后含量突然增加，最终在基体内部饱和；O 含量从熔覆层顶部到界面区域内基本保持稳定不变，然后过渡到基体中，其含量逐渐减小；Al 和 V 含量从熔覆层顶部到界面区域内基本保持恒定，然后到基体中不断上升。当光谱扫到等轴晶或析出相时，会同时出现 Al 的波峰和 Ti 的波谷，随保温时间的增加，Al 的波峰和 Ti 的波谷的数量和强度都随之增大，表明 Al 元素发生偏析和 Ti 元素的贫瘠。当保温时间逐渐增加时，Ti、O、Al 和 V 的强度都随之增大，表明热处理过程中元素发生了剧烈的扩散。热处理试样的 EDS 线扫描区域的平均质量分数见表 4-8，热处理后熔覆层中 Ti 元素的平均质量分数从 S1 试样的 72.55%增加到 S3 试样的 77.27%；O 元素的平均质量分数从 S1 试样的 21.52%降低到 S3 试样的 16.11%；Al 元素的平均质量分数先从 S1 试样的 3.92%增加到 S2 试样的 4.28%，然后减小到 S3 试样的 4.18%；V 元素的平均质量分数从 S1 试样的 2.01%增加到 S3 试样的 2.44%。总体而言，随着

保温时间的增加，熔覆层中的 Ti、Al 和 V 含量增加，O 含量降低，表明更多的 Ti、Al 和 V 从基体扩散到熔覆层中，O 则相反。

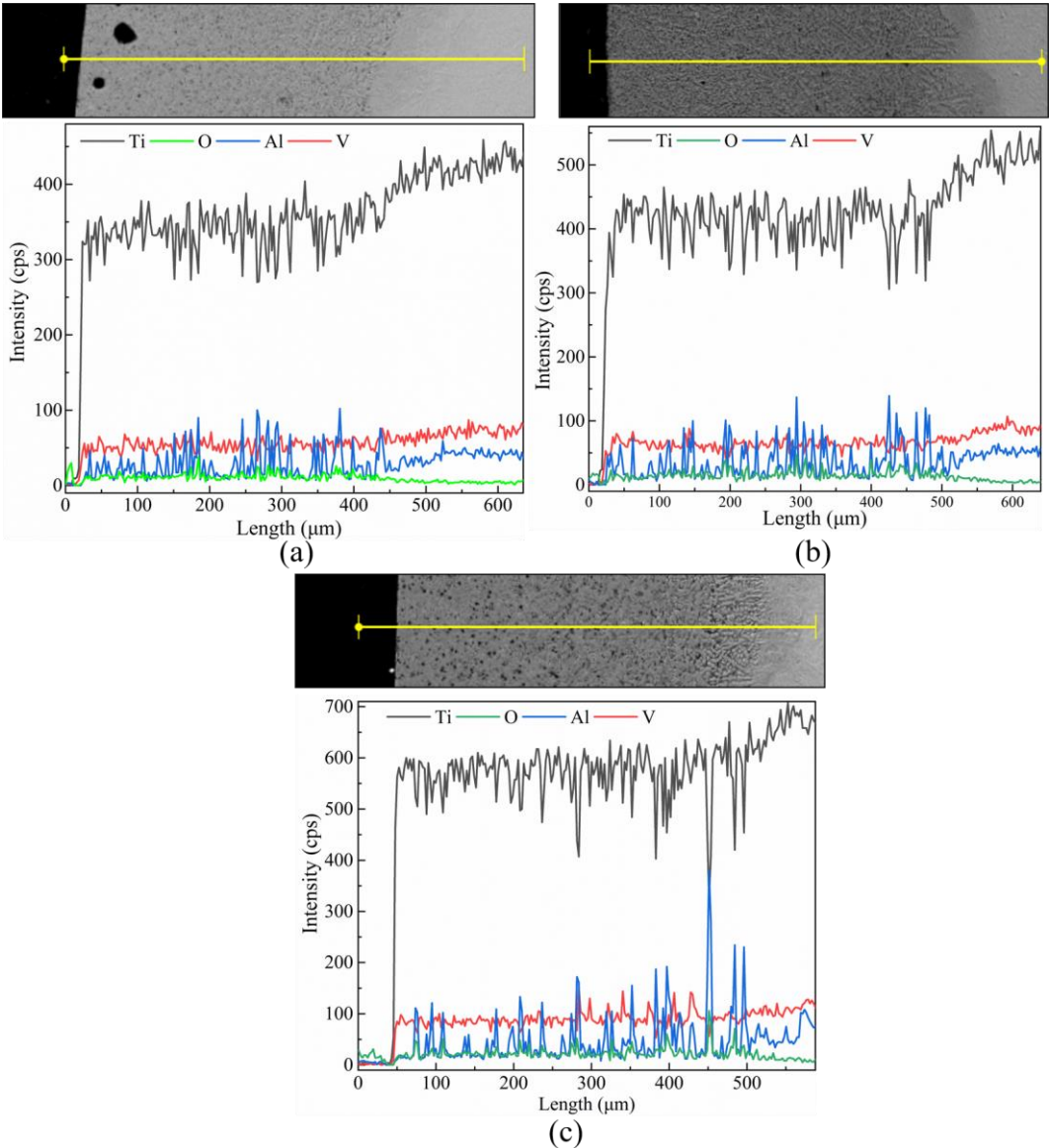


图 4-25 热处理试样熔覆层及部分基体主要元素的 EDS 线扫描结果：(a) S1；(b) S2；(c) S3

表 4-8 热处理熔覆层试样 EDS 线扫描区域主要元素的平均质量分数 (Wt.%)

试样编号	元素			
	Ti	O	Al	V
S1	72.55	21.52	3.92	2.01
S2	74.74	18.90	4.28	2.07
S3	77.27	16.11	4.18	2.44

图 4-26 显示了 EPMA 测试的 S3 试样熔覆层不同微观结构各元素 EDS 结果，即等轴晶、枝晶、析出相和类蜂窝状结构的质量百分比。等轴晶中 Ti、O、

Al 和 V 的质量分数分别为 83.64、12.79、2.05 和 1.52%，Ti 和 Al 都高于 EDS 结果，O 则相反，V 无明显变化；枝晶中 Ti、O、Al 和 V 的质量分数分别为 87.89、10.63、0.28 和 1.20%，Ti 和 Al 都高于 EDS 结果，O 则相反，V 无明显变化；析出相中 Ti、O、Al 和 V 的质量分数分别为 30.96、39.14、29.40 和 0.50%，Ti 和 Al 都略低于 EDS 结果，O 则相反，V 基本无变化；类蜂窝状结构中 Ti、O、Al 和 V 的质量分数分别为 85.38、6.72、4.92 和 2.98%，Ti 和 V 都略低于 EDS 结果（图 4-24），O 和 Al 则略高。造成 EPMA 和 EDS 结果存在差异，可能与熔覆层不同深度和位置的选取有关，较深位置结构中的 Ti、Al 和 V 的质量分数可能略微偏高，而 O 的质量分数可能偏低。

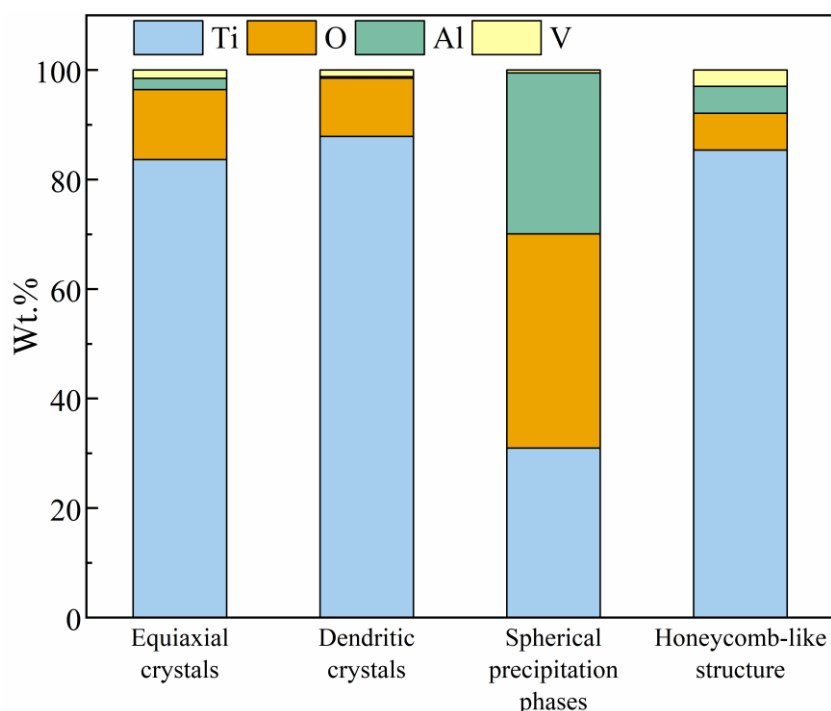


图 4-26 EPMA 测试的 S3 试样熔覆层不同结构各元素的质量百分比

4.2.3 物相组成

图 4-27 显示了 S3 试样熔覆层上表面的 XRD 图像以及存在相的标准 PDF 卡片。结果表明，S3 试样上表面主要存在锐钛矿型 TiO_2 、金红石型 TiO_2 、 $\alpha\text{-Ti}$ 、 TiO 、 Ti_3O 、 Ti_6O 和 Al_2O_3 相，相较于 800-2 试样，检测出黑色 Al_2O_3 相的存在，其余相均存在，表明物相结构相对稳定。S3 试样熔覆层上表面显示出 21 个衍射峰，多于 800-2 试样，且热处理后的 XRD 衍射峰强度依旧很低。

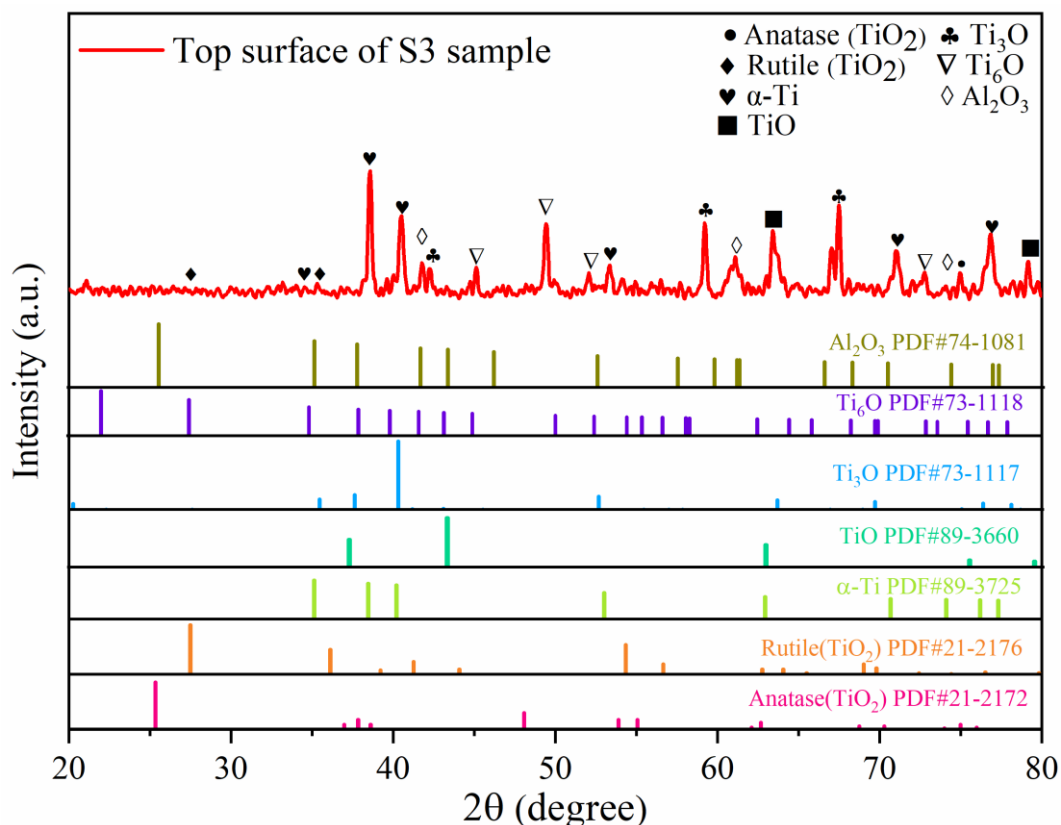


图 4-27 S3 试样熔覆层上表面的 XRD 图像和存在相的标准 PDF 卡片

综上所述,可以通过优化激光熔覆及热处理工艺参数来调控熔覆层的宏观形貌、表面质量、微观结构与成分分布。首先,通过改变激光功率和熔覆层数,调控熔覆层的表面质量,宽度和高度,稀释率,枝晶和等轴晶晶粒尺寸、占比、晶粒间距,厚度影响率,成分分布等。再通过热处理使熔覆层的稀释率、枝晶和等轴晶晶粒尺寸增大,晶粒间距减小,成分分布更均匀,进一步调控熔覆层的微观结构。

4.3 本章小结

本章主要研究了 TC4 钛合金表面激光熔覆及热处理后 TiO_2 熔覆层的宏观形貌、微观结构、成分分布、结合情况及物相组成等,主要结果如下:

(1) 研究了激光功率和熔覆层数对 TiO_2 熔覆层微观结构的影响。熔覆层表面呈金黄色,主要由枝晶 (TiO_x)、等轴晶 (TiO_x 、 Al_2O_3) 和类蜂窝状结构组成。 TiO_2 熔覆层轨道宽度、厚度(单层)、稀释率、等轴晶面积比、细针状 α' 马氏体数量和尺寸等随激光功率的增加而增大;轨道宽度、厚度、稀释率(600、800 W)、等轴晶面积比、细针状 α' 马氏体数量和尺寸等随熔覆层数的增加而增大;枝晶面积、一次枝晶臂宽、裂纹随激光功率的增加而减少;枝晶面积、一次枝晶臂宽、

等轴晶平均晶粒尺寸 (600、800 W) 和裂纹 (600、800W) 随熔覆层数的增加而减少；等轴晶平均晶粒尺寸（双层）随激光功率的增加先减小后增大；熔覆层顶部到底部，Ti、Al 和 V 元素逐渐增大，O 则逐渐降低。

（2）激光功率为 800 W，熔覆层数为 2 时，TiO₂ 熔覆层轨道宽度、厚度分别为 3.06 mm 和 572 μm；枝晶、等轴晶面积比分别为 69.6 和 30.4%；一次枝晶臂宽、等轴晶平均晶粒尺寸分别为 1.39 和 1.09 μm；稀释率、上层对下层厚度影响率分别为 56.12 和 16.14%；双层中下层受影响区一次枝晶臂宽、等轴晶平均晶粒尺寸、平均晶粒间距和晶粒间隙率分别为 1.78 μm、1.61 μm、0.796 μm 和 11.8%，统计结果基本符合正态分布。

（3）研究了热处理时间对 TiO₂ 熔覆层微观结构的影响。热处理后的 TiO₂ 熔覆层微观结构及物相组成几乎不变，检测出黑色 Al₂O₃ 相析出，晶粒尺寸变大，成分分布更均匀。熔覆层表面呈蓝色，仍由枝晶 (TiO_x)、等轴晶 (TiO_x、Al₂O₃) 和类蜂窝状结构组成。一次枝晶臂宽、等轴晶平均晶粒尺寸、黑色析出相数量、细针状α'马氏体尺寸、基体等轴晶尺寸、过渡带宽度、稀释率、Ti、O、Al 和 V 基线强度和 Ti、Al 和 V 平均质量分数随保温时间的增加而增大；熔覆层平均晶粒间距、晶粒间隙率和 O 平均质量分数随保温时间的增加而降低；从熔覆层顶部到底部，晶粒尺寸和致密度逐渐降低。双层熔覆层中明显分界线消失，熔池底部结合界面逐渐模糊。

（4）400 °C，保温时间从 72 h 增加到 168 h 时，热处理 TiO₂ 熔覆层一次枝晶臂宽从 4.56 μm 增加到 5.16 μm；等轴晶平均晶粒尺寸从 2.95 μm 增加到 4.32 μm；平均晶粒间距从 0.85 μm 下降到 0.64 μm；晶粒间隙率从 20.17% 下降到 15.17%，统计结果基本符合正态分布；熔覆层厚度从 554 μm 增加到 566 μm；熔覆层底部过渡带宽度从 25.8 μm 增加到 59.0 μm；稀释率从 58.84% 增加到 62.37%；熔覆层中 Ti、Al 和 V 的平均质量分数分别从 72.55%、3.92% 和 2.01% 增加到 77.27%、4.18% 和 2.44%；O 的平均质量分数从 21.52% 下降到 16.11%。

第 5 章 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 层微观机制研究

结构决定性能，性能反映结构。本章主要研究了激光熔覆及热处理后 TiO_2 熔覆层的微观结构形成机理，以及不同工艺参数对微观结构演变机制和成分分布的影响，并讨论了微观结构对熔覆层力学性能的作用机制，同时构建了熔覆层强化机制，计算了各强化机制的贡献值。

5.1 激光熔覆 TiO_2 层微观机制

5.1.1 微观结构形成机理

(1) 根据凝固准则^[104]，材料在凝固过程中会产生不同的相和结构。激光束照射到基体表面，基体从室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 开始升温。当温度分别升至约 $1662\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1840\text{ }^\circ\text{C}$ 时，TC4 基体和 TiO_2 粉末开始熔化，熔池温度升至最高，然后开始冷却，熔池逐渐凝固。在熔化过程中，由温度和元素浓度驱动的扩散和对流会引起熔池内的冲击搅拌。熔体倾向于从表面张力较低的区域流向表面张力较高的区域，基体中的 Ti、Al 和 V 元素扩散到熔池中，并使 TiO_2 粉末中的 O 原子扩散到基体中。为晶粒成核和生长提供了有利环境（见图 4-12）。当熔池凝固时， Al_2O_3 的熔点 ($2054\text{ }^\circ\text{C}$) 高于 TiO_x 的熔点 ($1840\text{ }^\circ\text{C}$)，以 TiO_2 熔点近似替代。根据高熔点原理， Al_2O_3 相首先在 $2054\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下析出。由于激光熔覆过程中的冷却速度较快， Al_2O_3 会沿着逆温度梯度方向快速增长，形成块状或棒状相。当熔池温度降至 TiO_x 的熔点时，Ti 元素与 O 元素结合形成颗粒状的 TiO_x 。熔池逐渐凝固， $\beta\text{-Ti}$ 在大约 $882\text{ }^\circ\text{C}$ 时转变为 $\alpha\text{-Ti}$ 。最初，由于 Al_2O_3 的沉淀，O 元素的含量减少。随后，O 元素与 Ti 结合形成氧含量较低的氧化钛产物，经 XRD 鉴定为 TiO 、 Ti_3O 和 Ti_6O 等（图 4-14）。另一方面，当温度高于 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 时，所有的 Al_2O_3 相都转化为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相，属于三方晶系，晶体结构中的 O 离子近似为六方堆积密集排列，具有最稳健的晶体结构稳定性，提高了 Al_2O_3 成核和生长的几率。由于 TiO_x 具有有序的 NaCl 型 FCC 结构，因此很容易形成颗粒或树枝状。在 $2054\text{ }^\circ\text{C}$ 时， Al_2O_3 在晶界附近析出并聚集，抑制了晶粒的生长。由于 Al 元素含量较低，树枝状 TiO_x 在 Al_2O_3 相周围生长，从而形成了这种细小等轴晶弥散分布在树枝状晶体间隙中的微观结构（见图 3-6、图 4-5、图 4-7 和图 4-11）。此外，在熔池底部的熔覆层

中还观察到一种特殊的类蜂窝状结构（见图 4-11）。这是因为熔池底部与基体接触，基体迅速从熔池底部吸收热量。材料凝固得非常快，使熔池底部的气体来不及逸出。材料凝固后，会形成独特的蜂窝状结构。熔池底部结合区波浪形熔合线可能与马兰戈尼对流有关^[106]，马兰戈尼对流总是指向表面张力较高的区域，液态钛的表面张力高于液态氧化钛^[107]，液体从熔池上部被拉到熔池底部，然后，液体急冷，形成这种不规则的波浪形。同样的，熔池底部的基体 Ti 元素很容易通过冲击搅拌到熔池中，形成液态芽状的 Ti 元素积累区。此外，由于熔池冷却速度快，Ti 元素扩散来不及，最终快速冷却凝固，形成这种特殊的芽状结构^[108]（见图 4-5），如图 5-1 所示为马兰戈尼对流对熔池底部波浪形和芽状结构形成的影响。

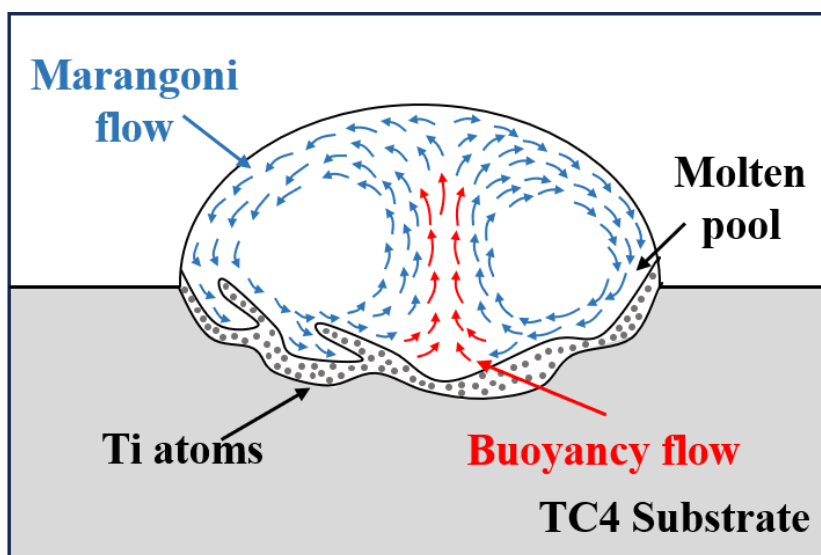


图 5-1 马兰戈尼对流对熔池底部波浪形和芽状结构形成的影响

（2）激光功率和熔覆层数极大影响熔覆层表面质量。激光熔覆过程中，由于自制氩气保护氛围效果较好，未被 O_2 氧化，生成的 TiO_x 产物使熔覆层表面呈金黄色（图 4-1）。此外，所有轨道表面球状现象随激光功率和熔覆层数的增加而变得极少，这表明熔体更稳定，粘度更低，表面张力更低，与基材^[109]具有良好的润湿性。润湿性的提高归因于更多的基材大量局部熔化。低粘度、低表面张力和基材润湿有利于熔融氧化物在基材上的扩散，防止球状的发生和不连续轨迹的形成。轨道宽度随激光功率增大而增大，但都低于理论值，可能是因为激光束的有效能量密度四周小于中心，同时粉末和基材局部的熔化会消耗一部分热量，使

实际轨道宽度小于理论值，更高的激光功率意味着更多的能量，基材吸收的能量更多，熔化的范围更广，轨道也更宽。

应力和缺陷会引起裂纹，影响熔覆层质量。TC4 表面激光熔覆产生的应力主要包括热应力、微观组织应力、约束应力和残余应力，其中热应力影响最为明显^[110]。激光熔覆的快速熔化和快速冷却凝固导致大部分热能聚集在熔池和附近基体中，形成较大的温度梯度，导致熔覆层与熔池相邻的基体之间产生热应力。根据裂纹的位置和方向，应力引起的裂纹分为垂直于扫描方向的横向裂纹、沿扫描方向的纵向裂纹和熔覆层中的网状裂纹^[111]。横向裂纹可以判断为由沿扫描方向的约束应力引起，并根据应力原理在垂直于主应力的方向上扩展，因为熔覆层轨道长度都远大于其宽度和厚度，导致熔覆层沿扫描方向的约束应力远大于涂层在其他方向上的约束应力，造成应力集中，裂纹萌芽，形成横向裂纹，横向裂纹形成机理见图 5-2(a)。纵向裂纹的产生主要受熔覆层截面上与熔覆层厚度相关的拉应力的影响。当熔覆层较薄（单层）时，沿粘结区的界面裂纹在熔覆层两侧转变为大致垂直的纵向裂纹；当熔覆层较厚（双层）时，纵向裂纹主要从涂层表面沿粘结区向底部延伸（见图 4-5）。双层熔覆层厚度和宽度相似（见表 4-1、表 4-2）。熔覆层受到基材的约束应力和热应力，其形式是垂直于熔合线的拉伸应力。在这种情况下，熔覆层表面两侧熔合线处的应力集中最大。裂纹开始萌芽，并在拉应力的作用下沿着粘结区蔓延到熔覆层内部。最后，在熔覆层界面处形成纵向裂纹。单层熔覆层厚度小于宽度时，横截面上的拉应力方向会发生变化。应力使涂层难以沿粘合区开裂。此时基材表面的拉应力最大，导致涂层两侧较薄的部位出现垂直纵向裂纹，纵向裂纹形成机理见图 5-2(b)。根据 XRD 结果，熔覆层中存在许多结构简单、成分和材料参数不同的相。熔池中的温度梯度和随温度变化的热物理参数导致了熔覆层中热应力方向的复杂性。最后，裂纹向各个方向延伸，形成网状裂纹，网状裂纹形成机理见图 5-2(c)。

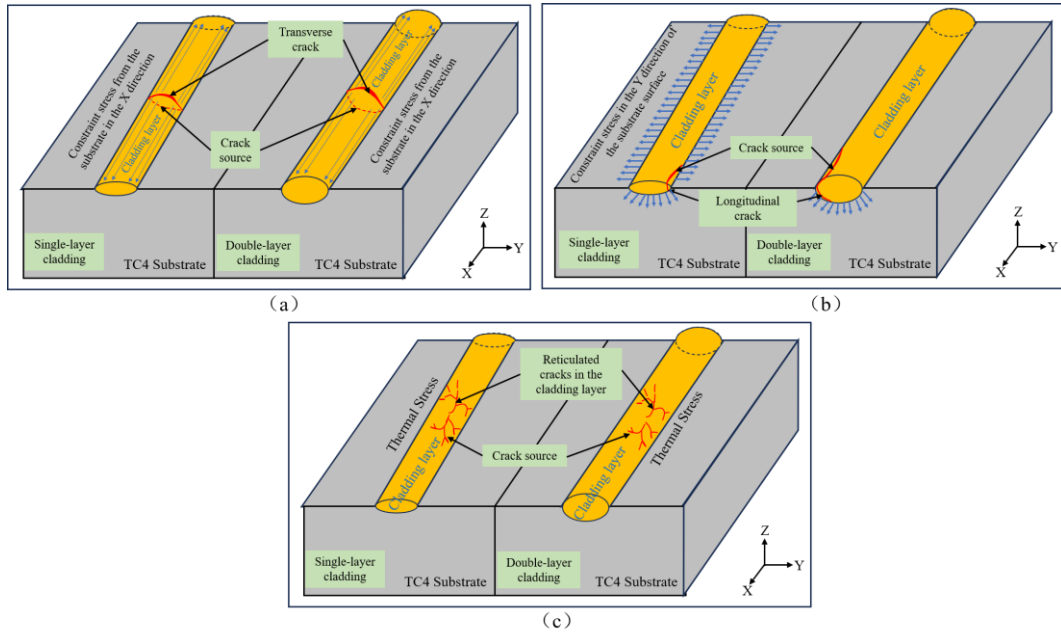


图 5-2 不同裂纹的形成机理：(a) 横向裂纹；(b) 纵向裂纹；(c) 网状裂纹

由于激光熔覆的快速熔化和冷却特性， TiO_2 熔覆层不可避免地会出现一些缺陷，例如未熔化的材料和气孔，以及结合区的微尺度裂纹。这些缺陷的存在很容易导致应力集中和裂纹的萌生和在熔覆层周围扩展。最后，形成由熔覆层缺陷引起的裂纹。如图 5-3 为气孔引起的裂纹的形成机理示意图，当 TiO_2 粉末颗粒被载气流加速送入熔池中，由于动能增加，颗粒从熔池表面冲入内部，颗粒后部会形成一个空腔，由于腔体区域的颈颈，腔体的一部分以气泡的形式留在粉末颗粒后面。最后，粉末颗粒在熔池内融化，只剩下气泡^[113]。由于气泡直径小于粉末颗粒直径，一些气泡通过与附近的气泡合并而膨胀。由于熔池的浮力和对流，产生的气泡从熔池中消除^[114]。然而，当激光功率较小时，即熔池的凝固速率超过气泡的消除速率时，气泡会被固化的金属捕获，使孔隙率或凹坑增加^[115]，为了减少孔隙率，可以适当增加激光功率和熔覆层数，如图 4-1(b) 所示，更光滑的表面会减少层凸，降低表面粗糙度，其中 600-2 和 800-2 样品的表面粗糙度低于其他样品。当激光功率低时，激光能量不足以完全熔化 TiO_2 粉末。少量粉末在半熔融状态下结合，形成冶金结合度低的未熔化材料缺陷。当热量输入很大时，熔池中的强烈对流使熔池不稳定。不稳定的熔池很容易将未熔化的粉末吸入熔池边缘，形成未熔化的材料缺陷。此外，涂层中存在的一些孔隙缺陷在冷却和凝固过程中容易获得应力集中。这些多孔缺陷可以作为裂纹源形成裂纹，并促进熔覆层裂纹沿着这些缺陷扩展，从而产生由多孔缺陷引起的裂纹。当缺陷周围的集中应

力超过材料的抗拉强度时，在缺陷附近形成裂纹源。由于未熔化的材料或孔隙，这些裂纹的扩展方向通常会突然改变。裂纹源在应力和其他缺陷的共同作用下膨胀形成较大的裂纹，然后继续向熔合线和熔覆层表面扩展^[116]，如图 4-1、4-5 和 4-12 所示。

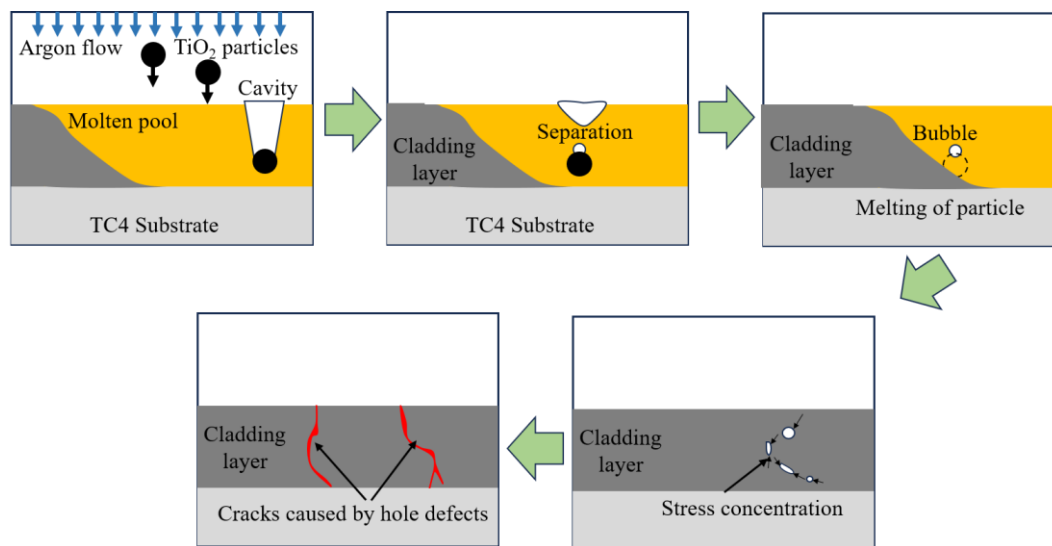


图 5-3 气孔引起的裂纹的形成机理

(3) 晶粒大小由冷却速率决定，细小等轴晶的析出抑制晶粒长大。通常，凝固速率越高，晶粒尺寸越小^[30]。图 5-4 为激光熔覆过程中微观结构形成机理示意图。激光熔覆前，TC4 基体晶粒是较粗的等轴晶粒，单层熔覆后，形成弥散分布在枝晶间隙的等轴晶；双层熔覆时，下层会再次熔化形成熔池，温度梯度较小，更多晶粒可以充分成核并长大。由于熔池中 Al 含量较低，且 Al、V 为晶粒长大抑制元素，形成的等轴晶粒较小，并在晶界处析出，从而抑制了枝晶的生长，使枝晶数量更多、更细。当激光功率越大，总热量越多，粉末和基体熔化的越多，温度梯度越小，形成的等轴晶越多，面积增大，而晶粒尺寸减小。更多的等轴晶抑制了枝晶的形核和长大，导致枝晶面积和一次枝晶臂宽减小（见图 4-2）。热影响区中 α' 马氏体数量与尺寸也随激光功率的增大而增大，较大的功率表明热输入大，冷却速率更小， α' 马氏体更易形成并长大。此外，更高的激光功率有利于形成更高更宽的熔覆层，由于基体中的 Ti 或 Al 扩散到熔池中，熔覆层中 Ti 含量增加并形成新相，导致熔覆层厚度和稀释率较高。图 4-7 中双层熔覆层中下层受影响区的一次枝晶晶臂宽、等轴晶粒大小和晶粒间隙均小于未受影响区。双层熔覆时，提供了更多的热量，更多的等轴晶粒形核和长大，进一步抑制了枝晶的生长，从

而细化晶粒，有效降低了等轴晶晶粒尺寸、一次枝晶臂宽、晶粒间距和晶粒间隙率，使熔覆层质量和性能更好。

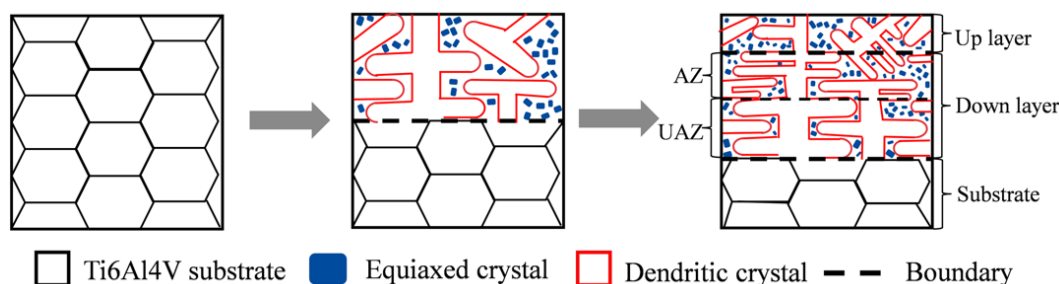


图 5-4 激光熔覆过程中微观结构形成机理

(4) 成分梯度由熔池流动行为决定，熔池流动行为受温度和元素浓度驱动的扩散和马兰戈尼对流控制^[117]。较高的激光功率和熔覆层数导致更大的温度梯度，从而使整个熔池的表面张力梯度更陡峭，从而增强了马兰戈尼对流，从而产生更均匀的微观结构。图 4-13 中，800-2 试样熔覆层上中下不同位置 Ti、O、Al 和 V 元素的浓度分布，自上至下，金属元素 (Ti、Al 和 V 逐渐增大，而 O 则逐渐降低)。另一方面，当激光功率和熔覆层数较小时，对流不那么剧烈，扩散程度小，则会导致成分波动。此外，注意到 V 元素聚集在基体和熔覆层晶界处，根据 Ti-O、Ti-V 相图^[118]，熔池凝固过程中，O 更易固化 Ti，生成钛的氧化物，V 则被喷射到晶界处，发生偏析。

5.1.2 强化机制构建

通过在 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 粉末，其表面强度大幅度提升，塑性下降。激光功率的增加可以提高合金表面的硬度和强度，但会导致塑性降低。800-2 试样的显微硬度为 $1582.3 \pm 106.5 \text{ HV}_{0.1}$ ，比 TC4 钛合金基体高 5.2 倍；断裂韧性下降至 $1.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 。合金硬度的增加主要是因为 TiO_2 熔覆层中 Ti、Al、O 原子的固溶，细小弥散分布在枝晶间隙的 TiO_x 及 Al_2O_3 等轴晶引起的细晶强化、位错强化以及氧饱和的 α 层， α 层是一种非常硬而脆的陶瓷层，这种硬化机制是众所周知的，也是塑性下降的原因。硬度随激光功率的增大先升后降，图 4-2 中统计的晶粒尺寸结果表明 800-2 具有最小的晶粒尺寸，根据细晶强化原理，其表面硬度最大。熔覆层主要由枝晶、等轴晶和类蜂窝状结构组成。当受到压缩变形时，枝晶或等轴晶相界面为裂纹源。枝晶相界面处裂纹扩展形成了解理平台，等轴晶相处的裂纹扩展形成了撕裂棱。通常情况下，硬度很大程度决定了耐磨性^[120]。

激光熔覆试样中，800-2 试样的摩擦系数最稳定，表面粗糙度最低，重量损失最少，比磨损率最低，耐磨性最好，耐磨性较基体提高了 3.6 倍。这是因为 800-2 试样的晶粒尺寸最小，晶界面积增大，位错滑移塞积在晶界处，对位错的斥力足够大，运动位错线在粒子前受阻、弯曲，阻碍位错运动，屈服强度上升，导致耐磨性提高。SEM-EDS 结果显示，磨损表面 O 含量高于熔覆层表面，磨损表面形成了耐磨氧化层，隔绝了摩擦副与熔覆层的接触，有效提高了熔覆层的耐磨性。此外，熔覆层中 TiO_x 和 Al_2O_3 等硬质陶瓷相，起到了结构支撑的作用，抑制了切削破坏力的作用，阻碍撕裂切点的移动，提高了熔覆层的耐磨性。熔覆层数的增加可以提高合金表面强度，降低塑性。双层熔覆时，相当于重熔，可以进一步细化晶粒，引入大量界面，增加晶界强度，提高表面强度。此外，熔池底部界面的波浪形可以分解施加的载荷，并导致熔覆层与基材之间的有效粘合面积增加^[121]，这相当于增强界面附着力，提高了结合强度。

金属材料的强度可以由各种强化机制的贡献叠加来表示。在本研究中，需要考虑初始固溶强化、细晶粒强化和位错强化机制^[122]。在这里应用最简单的线性加法来展示 800-2 试样总强度 (σ) 以及不同强化机制的贡献：

$$\sigma = \sigma_{ss} + \sigma_{fg} + \sigma_d \quad (5-1)$$

其中， σ_{ss} ， σ_{fg} 和 σ_d 分别为初始固溶强度、细晶强化和位错强化贡献。 σ_{ss} 被认为是 TC4 基体的初始强度 ($\sim 303.7 \text{ MPa}$ ，图 3-1)。

根据图 4-7 和图 4-11 中晶粒大小的统计结果，最小的平均晶粒大小为 $1.61 \mu\text{m}$ ，当晶粒大小高于临界值 (30 nm) 时，晶粒大小符合 Hall-Petch 效应，因此本研究中的晶粒大小符合 Hall-Petch 关系式^[123]：

$$\sigma_{fg} = \sigma_0 + kD^{-1/2} \quad (5-2)$$

其中， σ_0 是材料的初始屈服强度 ($\sim 737 \text{ MPa}$ ^[123])， k 表示强化系数 ($\sim 230 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ ^[123])， D 是平均晶粒尺寸。

位错强化 σ_d 可以用泰勒模型^[122]来解释，其表达式如下：

$$\sigma_d = M\alpha Gbp^{1/2} \quad (5-3)$$

其中， M 是泰勒系数 (~ 5)， α 是常数 (~ 0.5)， G 是剪切模量 ($\sim 45 \text{ GPa}$)， b 是伯氏矢量 ($\sim 0.295 \text{ nm}$)^[124]。 ρ 是位错密度，估算方法如下^[122]：

$$\rho = \frac{2\sqrt{3}\varepsilon}{D_b} \quad (5-4)$$

其中 ε 和 D 分别为微应变和平均晶粒尺寸。

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (5-5)$$

其中 θ 、 β 和 λ 分别是衍射峰的布拉格角、衍射峰最大值的半高宽度和 X 射线的波长。 K 是常数。位错密度 $\rho = 0.11 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ 由 MDI Jade 6 软件分析 XRD 数据得到。

图 5-5 显示了 800-2 试样不同强化机制的贡献结果。其中，细晶粒强化效应的贡献最大，达到 918.3 MPa，起主要作用。固溶强化和位错强化的强度贡献相当，分别为 303.7 和 365.1 MPa。根据上述分析，计算出总强度 $\sigma = 1587.1 \text{ MPa}$ ，这与实验显微硬度（图 3-1）结果相当一致。此外，800-2 试样下层具有最大的纳米压痕硬度和杨氏模量（图 3-6）以及最好的耐磨性（图 3-3）。细晶粒强化和位错强化的效果主要取决于晶粒尺寸。这是因为晶粒尺寸越小，晶界总面积越大，晶粒间距越小，晶间作用力越强，导致晶界强度增加，从而提高了表面硬度和耐磨性。此外，当晶粒尺寸减小时，晶界处会积聚更多的位错，位错的密度也会增大，从而导致晶粒内部缺陷数量增加，晶格的无序度增大。这些位错会阻碍晶粒滑动，导致应力集中和屈服强度增加，从而提高材料的强度。

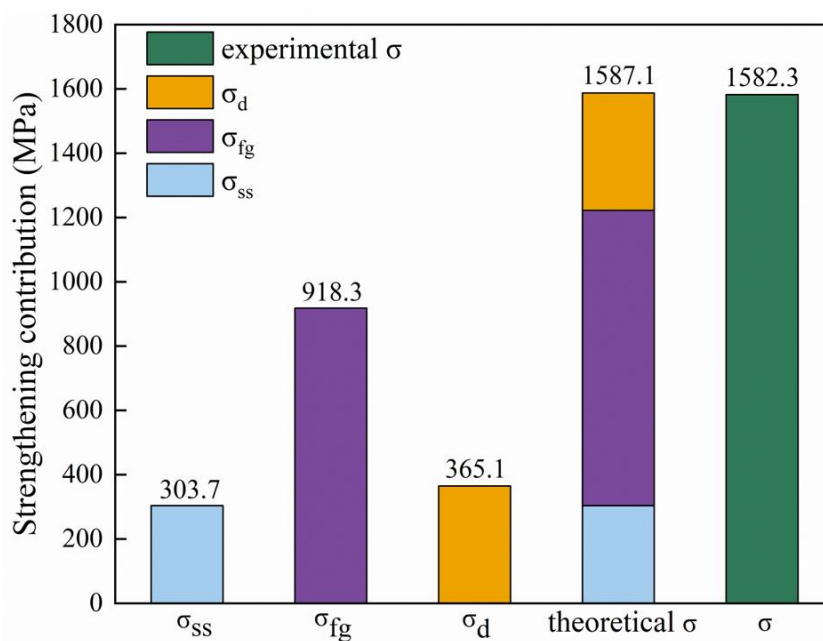


图 5-5 800-2 试样不同强化机制的贡献比较

5.2 热处理 TiO₂ 层微观机制

5.2.1 微观结构形成机理

(1) 热处理熔覆层中析出黑色 Al₂O₃ 颗粒，其余微观结构几乎无变化。热处理过程中，熔覆层中的溶质原子会通过固溶、析出和扩散等过程进行重新分布。过饱和度的改变会导致溶质原子的析出，较高的温度导致溶质原子更易析出，此外，保温时间越长越易析出。因此，在热处理后，观察到黑色析出相（图 4-17、4-22），经 XRD 检测到 Al₂O₃ 相的存在。对比热处理前后 EDS 和 EPMA 结果（表 4-4、4-7，图 4-12、4-25 和 4-26），发现枝晶和等轴晶中 Al、O 原子含量下降，Ti 原子含量上升，且 Al₂O₃ 颗粒存在于枝晶间隙，表明 Al、O 的聚集结合形成了 Al₂O₃。热处理后熔覆层中晶粒尺寸都变大，且随保温时间的增加而增大，但晶粒间距和间隙率更小。400 °C 下，保温时间从 72 h 到 168 h，一次枝晶臂宽从 4.56 μm 增加到 5.16 μm，等轴晶平均晶粒尺寸从 2.95 μm 增加到 4.32 μm，平均晶粒间距从 0.85 μm 下降到 0.64 μm，晶粒间隙率从 20.17% 下降到 15.17%，此外统计了 S3 试样中 Al₂O₃ 析出相平均晶粒尺寸为 2.94 μm。这是因为高温下，保温时间越长，造成晶粒间距增大，使晶粒体积增大，晶粒继续生长，导致晶粒增大。此外，由于空冷，冷却速率较大，温度梯度较大，使晶粒更粗大，Al₂O₃ 相的析出和生长也会使晶粒长大，但总的微观结构无明显变化。

(2) 热处理使熔覆层中成分偏析趋于均匀化。根据菲克定律^[125]，随保温时间的增加，成分分布更加均匀。激光熔覆过程中，熔池在非平衡凝固条件下会发生枝晶偏析，分布不均匀，热处理时，原子会发生剧烈的扩散，由 EDS 线扫结果显示（表 4-8），保温时间从 72 h 到 168 h，Ti 原子的平均质量分数从 72.55% 增加到 77.27%，Al 原子的平均质量分数从 3.92% 增加到 4.18%，V 原子的质量分数从 2.01% 增加到 2.44%，而 O 原子的平均质量分数从 21.52% 下降到 16.11%，表明，基体中 Ti、Al 和 V 原子浓度大，扩散到熔覆层中，而熔覆层中的 O 原子浓度大，扩散到基体中。根据菲克第一定律^[126]：

$$J = -D_1 \frac{dp}{dx} \quad (5-6)$$

其中 J、D₁、dp 和 dx 分别是扩散通量、系数、质量浓度以及距离。O 的密度为 1426 kg/m³ 以及平均质量分数变化 5.41% 近似替代扩散质量浓度，扩散距离取 566 μm，计算得出 O 原子的扩散质量浓度为 77.15 kg/m³。

$$D_1 = D_0 \exp\left(\frac{-Q_1}{k_1 T}\right) \quad (5-7)$$

其中 D_0 为扩散常数 ($23.4^{[127]}$), Q_1 为扩散激活能 ($221.4 \text{ KJ/mol}^{[127]}$), k_1 为气体常数 ($8.314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}^{[126]}$), T 为热力学温度。

通过式 (5-6) 和 (5-7) 计算得出, O 原子在熔覆层中的扩散系数估计为 $0.214 \text{ m}^2/\text{s}$, 扩散通量估计为 $2.92 \times 10^4 \text{ kg/(m}^2\cdot\text{s)}$ 。扩散通量的大小反映了热处理过程中原子剧烈运动的程度, 即扩散速率^[128], 随保温时间和浓度差呈抛物线型, 元素成分分布趋向均匀, 置换元素 Ti、Al 和 V 扩散速率小于间隙元素 O 原子的扩散速率^[129]。熔覆层自上至下 O 含量逐渐降低, Ti、Al 和 V 则逐渐上升, 由浓度和温度驱动的自扩散, 使熔覆层上部高浓度的 O 向低浓度的底部和基体扩散, 熔覆层底部和基体高浓度的 Ti、Al 和 V 则向低浓度的上部扩散, 如图 5-6 为熔覆层中各原子扩散示意图。

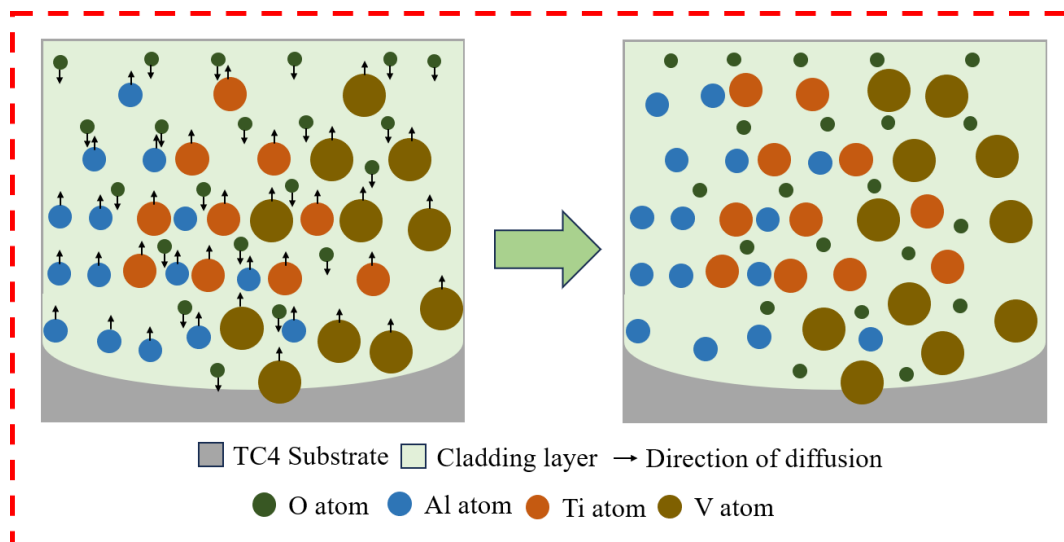


图 5-6 熔覆层中各原子扩散示意图

5.2.2 强化机制构建

通过对激光熔覆层进行热处理, 降低了 TC4 钛合金表面强度, 塑性得到大幅度提升。保温时间的增加可以降低合金表面的硬度和强度, 但有效提高了塑性。S3 试样的显微硬度下降至 $1148.7 \pm 34.4 \text{ HV}_{0.1}$, 比 800-2 试样下降了约 27.4%, 但仍高于基体 3.8 倍; S1 试样断裂韧性提高至 $9.93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$, 比 800-2 试样提升了 5.1 倍, S3 断裂韧性更高; 由于纳米压痕的尺寸效应和位置差异, 测得 S3 试样纳米压痕最大硬度达到 17.22 GPa , 杨氏模量略有降低; S3 试样比磨损率增加到 $1.59 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 耐磨性比 800-2 试样下降了 12%, 较基体提高了 3.2 倍。

合金表面硬度和强度的下降，塑性提高主要是因为经过热处理，消除了激光熔覆过程中产生应力集中，组织成分更均匀，晶粒长大，晶界面积减小，对位错的阻碍降低，导致强度下降^[130]。粗大的晶粒交错排布引入大量的界面，位错堆积，阻碍了裂纹的扩展，通过裂纹钝化或分叉提高了裂纹扩展能量，从而提高了塑性^[131]。由于热处理后 TiO₂ 熔覆层中枝晶与等轴晶晶粒粗化，Ti、O 与 Al 原子引起的固溶强化效果减弱，位错密度减少引起位错强化效果减弱，Al₂O₃ 第二相的析出与长大，位错线会绕过 Al₂O₃ 粒子引起 Orowan 强化，导致强度下降，塑性上升。根据各相的本征性能，TC4 基体相可视为软相，Al₂O₃ 析出相可视为硬相，Al₂O₃ 析出相的增多以及晶格畸变的影响导致强度降低，塑性升高，其大小和分布也是影响合金塑性的重要因素。Al₂O₃ 析出相位于枝晶间隙，间距较大，有利于协调变形，这意味着更好的延展性，但析出相平均尺寸较大且不均，导致强度下降。

热处理后，熔覆层中存在析出相，其强度贡献由固溶强化、细晶强化、Orowan 强化和位错强化提供。Orowan 强化效应通常与晶粒的尺寸，间距和体积分数有关，根据下列公式定量分析数据^[132]：

$$\sigma = \sigma_{ss} + \sigma_{fg} + \sigma_d + \sigma_o \quad (5-6)$$

$$\sigma_o = \frac{0.13G_m b}{\lambda_1} \ln\left(\frac{d_4}{2b}\right) \quad (5-7)$$

其中 G_m 是 TC4 基体的剪切模量（约为 $4.2 \times 10^4 \text{ MPa}$ ^[133]）， b 是矩阵的柏氏矢量（约为 $2.4 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ ^[133]）， d_4 为析出相晶粒尺寸（ $2.94 \mu\text{m}$ ）， λ_1 为粒子间间距（ $0.64 \mu\text{m}$ ），计算得到各强化贡献值如图 5-7 所示。由于晶粒尺寸的增大，材料的初始屈服强度下降（ 456.9 MPa ），导致细晶强化效应下降至 567.3 MPa ，但其强化贡献仍最大，固溶强化的强度为 297.6 MPa ，Orowan 强化效应贡献强度较低为 17.9 MPa ，根据 XRD 数据得到位错密度 $\rho = 7.23 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ ，计算得出位错强化贡献值为 302.5 MPa ，略有下降。根据上述分析，计算出 S3 试样总强度约为 1185.3 MPa ，与实际强度差距不大（ 1125.1 MPa ）。

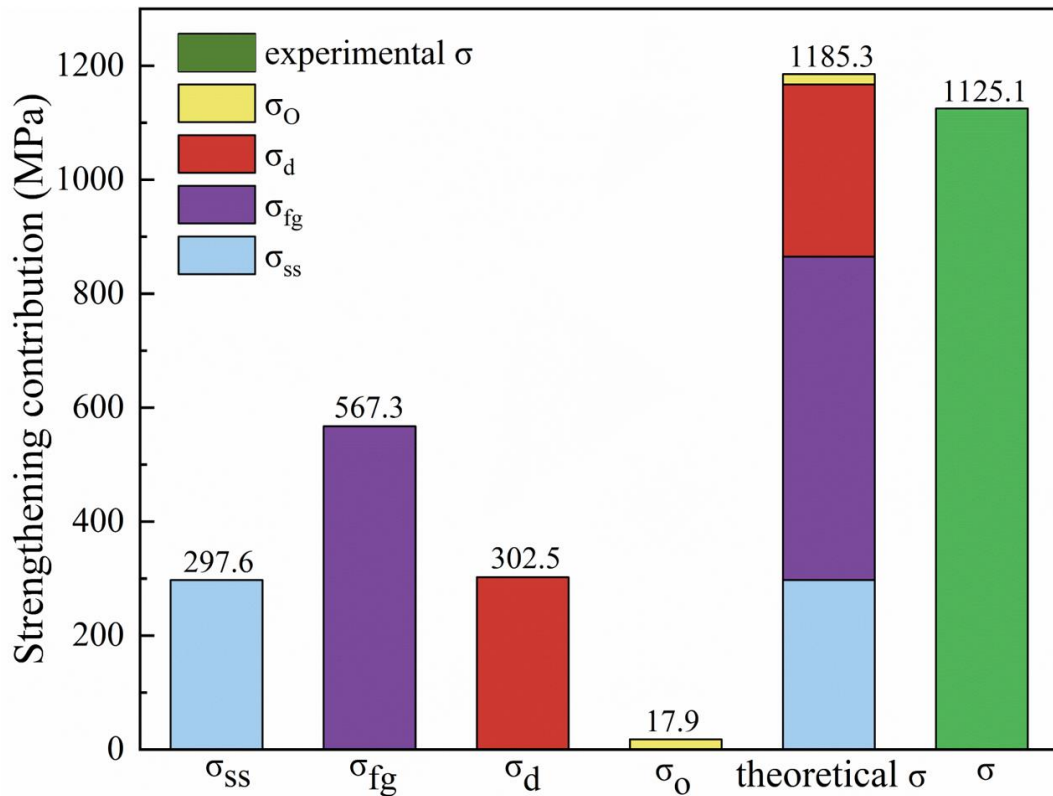


图 5-7 S3 试样不同强化机制的贡献比较

5.3 本章小结

本章主要研究了 TC4 钛合金表面激光熔覆及热处理后 TiO_2 熔覆层微观结构形成机理及其强化机制构建，主要结果如下：

(1) 激光熔覆过程中，根据凝固准则形成了不同的微观结构和相。首先形成高熔点的 HCP 结构的块状或棒状 Al_2O_3 相，随后形成具有有序的 NaCl 型 FCC 结构的颗粒或树枝状 TiO_x 。由浓度和温度差异驱动的扩散及马兰戈尼对流，使成分分布更均匀，在熔池内部形成了枝晶、等轴晶，在熔池底部形成了类蜂窝状结构、芽状结构和波浪形熔合线。由应力和缺陷引起的裂纹会影响熔覆层质量，进而影响微观结构和力学性能。

(2) 由于 TiO_2 熔覆层中 Ti、O 与 Al 原子的固溶，细小弥散分布在枝晶间隙的 TiO_x 及 Al_2O_3 等轴晶引起的细晶强化、位错强化以及氧饱和的 α 层，导致 TC4 钛合金表面硬度大、耐磨性好、塑性差。由固溶强化、细晶强化和位错强化贡献的理论强度分别为 303.7 MPa、918.3 MPa 和 365.1 MPa，细晶强化效应占主导作用。

(3) 由于菲克定律使晶粒长大、成分分布更均匀；由浓度差和温度驱动的自扩散，使熔覆层上部高浓度的 O 向低浓度的底部和基体扩散，熔覆层底部和基体高浓度的 Ti、Al 和 V 则向低浓度的上部扩散，间隙元素 O 原子的扩散系数为 $0.214 \text{ m}^2/\text{s}$ ，扩散通量为 $2.92 \times 10^4 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

(4) 由于热处理后 TiO_2 熔覆层中枝晶与等轴晶晶粒粗化，Ti、O 与 Al 原子引起的固溶强化效果减弱，粗大枝晶和等轴晶中位错密度减少引起位错强化效果减弱， Al_2O_3 第二相的析出与长大，位错线会绕过 Al_2O_3 粒子引起 Orowan 强化，导致强度下降，塑性上升。由固溶强化、细晶强化、位错强化以及 Orowan 强化提供的理论强度分别为 297.6 MPa、567.3 MPa、302.5 MPa 和 17.9 MPa，细晶强化仍起主导作用。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

为改善和提高 TC4 钛合金表面综合力学性能, 扩展其在海上风电机轴承上的应用。本文采用同轴激光熔覆技术, 在 TC4 钛合金表面沉积 TiO_2 熔覆层, 并对强度最佳的熔覆层进行热处理, 分别探究了不同激光功率、熔覆层数及保温时间对 TiO_2 熔覆层显微硬度、断裂韧性、耐磨性、纳米压痕硬度及杨氏模量等力学性能的影响; 对 TiO_2 熔覆层宏观形貌、微观结构、成分分布与物相组成等的影响。探讨了 TiO_2 熔覆层微观结构形成机制, 并构建了其强化机制模型, 主要研究结果如下:

(1) 研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 层力学性能的影响。激光熔覆及热处理后的 TiO_2 层硬度与耐磨性高于 TC4 基体, 断裂韧性低于基体, 热处理熔覆层硬度、耐磨性低于激光熔覆层, 断裂韧性则高于激光熔覆层。激光功率为 800 W, 熔覆层数为 2 时, 显微硬度高达 1582.3 $\text{HV}_{0.1}$, 比基体高 5.2 倍; 比磨损率为 $1.42 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 耐磨性比基体高 3.6 倍, 磨损机理以轻微的磨粒磨损为主; 纳米压痕硬度和杨氏模量分别为 9.42 GPa 和 197 GPa; 断裂韧性下降至 $1.95 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, 裂纹扩展类型为跨晶断裂和沿晶断裂。热处理后, 显微硬度下降至 1148.7 $\text{HV}_{0.1}$, 比热处理前下降了约 27.4%, 高于基体 3.8 倍; 比磨损率增至 $1.59 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 耐磨性比热处理前下降了 12%, 仍高于基体 3.2 倍, 磨损机理以磨粒磨损和疲劳磨损为主; 最大纳米压痕硬度达到 17.22 GPa, 最大杨氏模量略有降低至 157 GPa; 热处理 72h 后断裂韧性提高至 $9.93 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, 比热处理前提高了 5.1 倍, 裂纹扩展类型为跨晶断裂和沿晶断裂。

(2) 研究了激光熔覆及热处理工艺参数对 TiO_2 熔覆层微观结构的影响。熔覆层微观结构均由枝晶 (TiO_x)、等轴晶 (TiO_x 、 Al_2O_3) 和类蜂窝状结构组成, 热处理熔覆层枝晶间隙析出黑色 Al_2O_3 相。随激光功率和熔覆层数的变化, 一次枝晶臂宽为 0.88~2.61 μm , 等轴晶晶粒尺寸为 1.09~2.62 μm ; 随激光功率和熔覆层数的增大, 枝晶和等轴晶面积分别从 90.7%下降到 34.9%, 9.3%增加到 65.1%。随保温时间的增加, 一次枝晶臂宽从 4.56 μm 增加到 5.16 μm , 等轴晶晶粒尺寸

从 $2.95\ \mu\text{m}$ 增加到 $4.32\ \mu\text{m}$ ，析出相晶粒尺寸为 $2.94\ \mu\text{m}$ ；熔覆层中 Ti、Al 和 V 的平均质量分数分别从 72.55%、3.92% 和 2.01% 增加到 77.27%、4.18% 和 2.44%；O 的平均质量分数从 21.52% 下降到 16.11%，双层熔覆时，上层对下层厚度影响率为 16.14%。激光熔覆及热处理后熔覆层由顶部到底部，Ti、Al 和 V 元素逐渐增大，O 则逐渐降低。

(3) 研究了激光熔覆和热处理 TiO_2 熔覆层微观结构形成机理及强化机制。由凝固准则形成了不同的结构和相，首先形成高熔点的 HCP 结构的块状或棒状 Al_2O_3 相，随后形成具有有序的 NaCl 型 FCC 结构的颗粒或树枝状 TiO_x 。由马兰戈尼对流效应形成了波浪形熔合线及芽状结构；由浓度和温度差异驱动的扩散使成分分布更均匀；由应力和缺陷引起的裂纹会影响熔覆层质量，进而影响微观结构和力学性能；由菲克定律使晶粒长大、成分分布更均匀；由浓度差和温度驱动的自扩散，使熔覆层上部高浓度的 O 向低浓度的底部和基体扩散，熔覆层底部和基体高浓度的 Ti、Al 和 V 则向低浓度的上部扩散，间隙元素 O 原子的扩散系数为 $0.214\ \text{m}^2/\text{s}$ ，扩散通量为 $2.92 \times 10^4\ \text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。由于 TiO_2 熔覆层中 Ti、O 与 Al 原子的固溶，细小弥散分布在枝晶间隙的 TiO_x 及 Al_2O_3 等轴晶引起的细晶强化、位错强化以及氧饱和的 α 层，导致 TC4 钛合金表面硬度大、耐磨性好、塑性差，由固溶强化、细晶强化和位错强化贡献的理论强度分别为 303.7 MPa、918.3 MPa 和 365.1 MPa，细晶强化效应占主导作用。由于热处理后 TiO_2 熔覆层中枝晶与等轴晶晶粒粗化，Ti、O 与 Al 原子引起的固溶强化效果减弱，粗大枝晶和等轴晶中位错密度减少引起位错强化效果减弱， Al_2O_3 第二相的析出与长大，位错线会绕过 Al_2O_3 粒子引起 Orowan 强化，导致强度下降，塑性上升。由固溶强化、细晶强化、位错强化以及 Orowan 强化提供的理论强度分别为 297.6 MPa、567.3 MPa、302.5 MPa 和 17.9 MPa，细晶强化仍起主导作用。

6.2 展望

本研究通过在 TC4 钛合金表面激光熔覆 TiO_2 层，并通过热处理消除残余应力，调控熔覆层微观结构和力学性能，平衡强度-塑性关系，对于拓展新型高强韧钛合金在极端环境下服役尤其具有现实意义。由于本人精力有限，实验尚有不足，故有以下展望：

(1) 激光熔覆时, 可以通过添加少量纯 Ti 粉, 降低物理性能差异, 减少开裂倾向, 提高熔覆层质量; 也可以添加少量 Cu 粉来提高 TC4 钛合金表面的抗生物腐蚀性能, 对于在海洋工程中的应用尤为重要。

(2) 熔覆层和基体的结合强度同样重要, 在下一步研究中需要进行更深入的探讨, 可以通过划痕法测量其结合强度, 对于熔覆层质量评判具有指导意义。

(3) 通过微区 XRD 结合 FIB TEM 和 EBSD 来定性定量分析晶体的晶粒取向, 计算非化学计量单位 TiO_x 的具体值和比例, 分析具体相的成分, 对微观结构演变具有指导意义。

参考文献

- [1] Hussain S A, Razi F, Hewage K, etc. The perspective of energy poverty and 1st energy crisis of green transition[J]. Energy, 2023, 275: 127487.
- [2] Fabra N. Reforming European electricity markets: Lessons from the energy crisis[J]. Energy Economics, 2023, 126: 106963.
- [3] Sheng X, Liu Y. Research on the impact of carbon finance on the green transformation of China's marine industry[J]. Journal of Cleaner Production, 2023: 138143.
- [4] Chen Y, Lin H. Overview of the development of offshore wind power generation in China[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2022, 53: 102766.
- [5] Li P, Lian J, Ma C, etc. Complementarity and development potential assessment of offshore wind and solar resources in China seas[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 296: 117705.
- [6] 孙一琳.全球海上风电市场现状与展望[J].风能,2020,(09):40-43.
- [7] Xu Y, Du R, Pei J. The investment risk evaluation for onshore and offshore wind power based on system dynamics method[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, 58: 103328.
- [8] 张云龙.高强度耐腐蚀海上风能紧固件研究[D].浙江海洋大学,2022.
- [9] De Azevedo H D M, Araújo A M, Bouchonneau N. A review of wind turbine bearing condition monitoring: State of the art and challenges[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 56: 368-379.
- [10] Doll G L. Surface engineering in wind turbine tribology[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 442: 128545.
- [11] Ma Z, Zhao M, Dai X, etc. Compound fault diagnosis of wind turbine bearing under ultra-low speed operations using generalized sparse spectral coherence[J]. Mechanical Systems and Signal Processing, 2024, 208: 111027.

- [12] Jin X, Chen Y, Wang L, etc. Failure prediction, monitoring and diagnosis methods for slewing bearings of large-scale wind turbine: A review[J]. Measurement, 2021, 172: 108855.
- [13] Zhao N, Wang L, Xu R, etc. Microscopic and macroscopic interfacial studies of NbC reinforcement layer on GCr15 bearing steel surface prepared by in-situ reaction method[J]. Vacuum, 2022, 200: 110992.
- [14] Čilliková M, Mičietová A, Čep R, etc. Analysis of surface state after turning of high tempered bearing steel[J]. Materials, 2022, 15(5): 1718.
- [15] 海敏娜,黄帆,王永梅.浅析钛及钛合金在海洋装备上的应用[J].金属世界,2021,(05):16-21.
- [16] Yang T, Xiao Y, Zhuang Y, etc. Effect of microstructural heterogeneity on corrosion fatigue crack growth behavior of 60-mm thick-plate TC4 titanium alloy NG-GTAW welded joint[J]. International Journal of Fatigue, 2022, 163: 107030.
- [17] Kesavan D, Murty S V S N. Bearings for aerospace applications[J]. Tribology International, 2023: 108312.
- [18] Rozwadowska J, Kida K, Santos E C, etc. Wear resistance improvement of titanium bearings by laser gas nitriding[J]. Advanced Materials Research, 2011, 217: 988-993.
- [19] Zeng Y, Yin S, Liang S, etc. Clinical Outcomes, Metal Ion Levels, Lymphocyte Profiles, and Implant Survival Following Five Different Bearings of Total Hip Arthroplasty: A Mean 10-year Follow-up Study[J]. The Journal of Arthroplasty, 2022, 37(10): 2053-2062.
- [20] Zhao S, Meng F, Fan B, etc. Evaluation of wear mechanism between TC4 titanium alloys and self-lubricating fabrics[J]. Wear, 2023, 512: 204532.
- [21] Marian M, Feile K, Rothhammer B, etc. Ti3C2Tx solid lubricant coatings in rolling bearings with remarkable performance beyond state-of-the-art materials[J]. Applied Materials Today, 2021, 25: 101202.

- [22] 张红霞. 钛合金表面激光熔覆陶瓷Ti-Al-Si复合涂层的组织结构与耐磨性[D]. 山东大学,2016.
- [23] Gui W, Mei T, Shokouh A, etc. An overview of surface modification, A way toward fabrication of nascent biomedical Ti-6Al-4V alloys[J]. Journal of Materials Research and Technology,2023,245896-5921.
- [24] 刘璐. 医用钛表面氧化石墨烯薄膜水热处理及性能研究[D].上海师范大学,2019.
- [25] Zhang C, Ding Z, Xie L, etc. Electrochemical and in vitro behavior of the nanosized composites of Ti-6Al-4V and TiO₂ fabricated by friction stir process[J]. Applied Surface Science,2017,423331-339.
- [26] Lin W T, Lin Z W, Kuo T Y, etc. Mechanical and biological properties of atmospheric plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced tantalum pentoxide composite coatings on Ti6Al4V alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 437:128356-.
- [27] Sitek R, Kaminski J, Borysiuk J, etc. Microstructure and properties of titanium aluminides on Ti6Al4V titanium alloy produced by chemical vapor deposition method[J]. Intermetallics, 2013, 36:36–44.
- [28] Pang X, Yao C, Xiong Z, etc. Comparative study of coatings with different molybdenum equivalent on titanium alloy forged plate for laser cladding: Microstructure and mechanical properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 446: 128760.
- [29] Hua K, Ding H, Sun L, etc. Enhancing high-temperature fretting wear resistance of TC21 titanium alloys by laser cladding self-lubricating composite coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2024: 173360.
- [30] Zhao Y, Lu M, Fan Z, etc. Microstructures and mechanical properties of wear-resistant titanium oxide coatings deposited on Ti-6Al-4V alloy using laser cladding[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(3): 798-810.

- [31] Jing Z, Cao Q, Jun H. Corrosion, wear and biocompatibility of hydroxyapatite bio-functionally graded coating on titanium alloy surface prepared by laser cladding[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(17): 24641-24651.
- [32] Ren Z Y, Hu Y L, Tong Y, etc. Wear-resistant NbMoTaWTi high entropy alloy coating prepared by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. *Tribology International*, 2023, 182: 108366.
- [33] Li H C, Wang D G, Hu C, etc. Microstructure, mechanical and biological properties of laser cladding derived CaO-SiO₂-MgO system ceramic coating s on titanium alloys[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 548: 149296.
- [34] 李亚江,李嘉宁.激光焊接切割/熔覆技术.第2版[M].化学工业出版社,2016.
- [35] 高东强,王蕊,陈威等. 激光熔覆改善材料性能的研究进展[J].*热加工工艺*,2017,46(12):14-18.
- [36] Xia Z, Wang C, Zhao D, etc. Substructure formation mechanism and high temperature performance in CoNiCrAlY seal coating by laser melting deposition with inside-laser coaxial powder feeding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 367: 108-117.
- [37] Li Y, Dong S, Liu X, etc. Interface phase evolution during laser cladding of Ni-Cu alloy on nodular cast iron by powder pre-placed method[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 135: 106684.
- [38] Grohol C M, Shin Y C, Frank A. Laser cladding of aluminum alloy 6061 via off-axis powder injection[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 415: 127099.
- [39] Ai Y, Yan Y, Yuan P, etc. The numerical investigation of cladding layer forming process in laser additive manufacturing with wire feeding[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2024, 196: 108669.
- [40] Mok S H, Bi G, Folkes J, etc. Deposition of Ti-6Al-4V using a high power diode laser and wire, Part I: Investigation on the process characteristics[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(16): 3933-3939.
- [41] 闫茂荣. TC4钛合金高温改性涂层的制备与性能研究[D].燕山大学,2023.

- [42] 刘录录,孙荣禄.激光熔覆技术及工业应用研究进展[J].热加工工艺,2007,(11): 58-61.
- [43] 翁飞.钛合金表面陶瓷强化金属基复合激光熔覆层的微观组织与耐磨性能研究[D].山东大学,2017.
- [44] Wang C, Li J, Wang T, etc. Microstructure and properties of pure titanium coating on Ti-6Al-4V alloy by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 416: 127137.
- [45] Chowdhury S, Arunachalam N. Development of copper clad on pure titanium for an improved frictional characteristics and antibacterial properties[J]. Materials Letters, 2024, 357: 135610.
- [46] Thirumalvalavan S, Senthilkumar N. Optimising the wear performance of HVOF thermal spray coated Ti-6Al-4V alloy by grey relational approach[J]. International Journal of Rapid Manufacturing, 2020, 9(1): 25-47.
- [47] Naizabekov A, Samodurova M, Bodrov E, etc. Use of laser cladding for the synthesis of coatings from high-entropy alloys reinforced with ceramic particles[J]. Case Studies in Construction Materials, 2023, 19: e02541.
- [48] Li H C, Wang D G, Hu C, etc. Microstructure, mechanical and biological properties of laser cladding derived CaO-SiO₂-MgO system ceramic coatings on titanium alloys[J]. Applied Surface Science, 2021, 548: 149296.
- [49] 林英华,陈志勇,李月华等.TC4钛合金表面激光熔覆原位制备TiB陶瓷涂层的微观组织特征与硬度特性[J].红外与激光工程,2012,41(10):2694-2698.
- [50] Zhao Y, Lu M, Fan Z, etc. Laser deposition of wear-resistant titanium oxynitride/titanium composite coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. Applied Surface Science, 2020, 531: 147212.
- [51] Yang L, Yang X, Zhang T, etc. Optimization of microstructure and properties of composite coatings by laser cladding on titanium alloy[J]. Ceramics International, 2021, 47(2): 2230-2243.
- [52] Das A K. Effect of rare earth oxide additive in coating deposited by laser cladding: A review[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 52: 1558-1564.

- [53] Chen T, Liu D, Wu F, etc. Effect of CeO₂ on microstructure and wear resistance of TiC bioinert coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. Materials, 2017, 11(1): 58.
- [54] Yanan L, Ronglu S, Wei N, etc. Effects of CeO₂ on microstructure and properties of TiC/Ti₂Ni reinforced Ti-based laser cladding composite coatings[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2019, 120: 84-94.
- [55] 甄浩文.MoS₂/Co复合涂层的制备及其摩擦、防腐和疏水性能研究[D].广东工业大学,2022.
- [56] Zhang Z K, Ke H, Yue C, etc. Microstructures and properties of FeCrAlMoSix high entropy alloy coatings prepared by laser cladding on a titanium alloy substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 130437, 0257-8972.
- [57] Jiang C, Zhang J, Chen Y, etc. On enhancing wear resistance of titanium alloys by laser clad WC-Co composite coatings[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2022, 107: 105902.
- [58] Murmu A M, Parida S K, Das A K, etc. Evaluation of laser cladding of Ti6Al4V-ZrO₂-CeO₂ composite coating on Ti6Al4V alloy substrate[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 473: 129988.
- [59] Liu Y, Yang Y, Chen C. Microstructure and properties of Ni-Ti based gradient laser cladding layer of Ti6Al4V alloy by laser powder bed fusion[J]. Additive Manufacturing, 2024, 79: 103906.
- [60] Hao X, Liu H, Zhang X, etc. Friction–wear behaviors and microstructure of AlTiVCrNb lightweight refractory high-entropy alloy coating prepared by laser cladding on Ti–6Al–4V substrate[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2024.
- [61] Deng C, Wang C, Chai L, etc. Mechanical and chemical properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high entropy alloy coating fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Intermetallics, 2022, 144: 107504.

- [62] Zhang P, Li Z, Liu H, etc. Recent progress on the microstructure and properties of high entropy alloy coatings prepared by laser processing technology: A review[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 76: 397-411.
- [63] Wang Y, Chen S, Zhang Y, etc. A novel laser cladding AlMgZnCuErZr alloy: Material genetic design, strengthening and toughening mechanisms[J]. *Materials & Design*, 2024: 112644.
- [64] 张学拯. 热处理对粉末触变成形SiCp/6061Al基复合材料组织和力学性能的影响及其强韧化机理研究[D]. 兰州理工大学, 2019.
- [65] Weng F, Chen C, Yu H. Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review[J]. *Materials & Design*, 2014, 58: 412-425.
- [66] 杜家龙. 超高速激光熔覆Fe基涂层微观组织与性能研究[D]. 江苏大学, 2021.
- [67] Thawari N, Gullipalli C, Chandak A, etc. Influence of laser cladding parameters on distortion, thermal history and melt pool behaviour in multi-layer deposition of stellite 6: In-situ measurement[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 860: 157894.
- [68] Yamaguchi T, Tanaka K, Hagino H. Porosity reduction in WC-12Co laser cladding by aluminum addition[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2023, 110: 106020.
- [69] Tanaka K, Yamaguchi T. Direct observation of bubble generation processes inside a molten pool during laser cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2022, 447: 128831.
- [70] Gao Z, Wang L, Wang Y, etc. Crack defects and formation mechanism of FeCoCrNi high entropy alloy coating on TC4 titanium alloy prepared by laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163905.
- [71] Ding Y, Gui W, Nie B, etc. Elimination of elemental segregation by high-speed laser remelting for ultra-high-speed laser cladding Inconel 625 coatings[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 24: 4118-4129.
- [72] Du X H, Li W P, Chang H T, etc. Dual heterogeneous structures lead to ultrahigh strength and uniform ductility in a Co-Cr-Ni medium-entropy alloy[J]. *Nature communications*, 2020, 11(1): 2390.

- [73] Zhu Y, Wu X. Heterostructured materials[J]. Progress in Materials Science, 2023, 131: 101019.
- [74] Sathiyamoorthi P, Kim H S. High-entropy alloys with heterogeneous micro structure: processing and mechanical properties[J]. Progress in Materials Science, 2022, 123: 100709.
- [75] 崔权维.激光熔覆IN718镍基高温合金组织演变规律及性能调控研究[D].新疆大学,2021.
- [76] 郭晋昌.氮与钛合金激光熔池原位合金化的耦合传输机制及调控方法研究[D].兰州理工大学,2022.
- [77] 王冉.钛合金表面 Al_2O_3 - ZrO_2 激光熔覆层开裂机理及抑制方法研究[D].青岛理工大学,2022.
- [78] Mocanu A C, Miculescu F, Stan G E, etc. Development of ceramic coatings on titanium alloy substrate by laser cladding with pre-placed natural derived-slurry: Influence of hydroxyapatite ratio and beam power[J]. Ceramics International, 2023, 49(7): 10445-10454.
- [79] Chen T, Li W, Liu D, etc. Effects of heat treatment on microstructure and mechanical properties of TiC/TiB composite bioinert ceramic coatings in-situ synthesized by laser cladding on Ti6Al4V[J]. Ceramics International, 2021, 47(1): 755-768.
- [80] 白文倩,陈静青.激光熔覆热循环对TC4组织与力学性能的影响研究[J].中国激光,2022,49(22):197-207.
- [81] Cao S, Gu D, Shi Q. Relation of microstructure, microhardness and underlying thermodynamics in molten pools of laser melting deposition processed TiC/Inconel 625 composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 692: 758-769.
- [82] Wang H M. Materials' fundamental issues of laser additive manufacturing for high-performance large metallic components[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2014, 35(10): 2690-2698.

- [83] 窦振,王豫跃,张安峰等.不同热处理对SLM TC4组织性能及各向异性的影响[J].中国激光,2022,49(08):97-108.
- [84] 白文倩.TC4激光熔覆组织力学性能与热处理工艺研究[D].西南交通大学,2022.
- [85] Md. B, Md. I W, Md. S, etc. Effect of TiO₂ as sintering additive on microstructural, physical, and mechanical properties of CeO₂ doped zirconia toughened alumina ceramic composite[J]. Ceramics International,2023,49(4):6666-6670.
- [86] Tingyan Y, Jinzhao L, Ke H, etc. Microstructure and texture evolution of Ti-6Al-4V alloy T-joint fabricated by dual laser beam bilateral synchronous welding[J]. Materials Science Engineering A,2021,822
- [87] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. Journal of materials research, 1992, 7(6): 1564-1583.
- [88] Yuan S, Lin N, Zou J, etc. In-situ fabrication of gradient titanium oxide ceramic coating on laser surface textured Ti6Al4V alloy with improved mechanical property and wear performance[J]. Vacuum, 2020, 176: 109327.
- [89] Koshuro V, Osipova E, Markelova O, etc. Titanium oxide coatings formed by plasma spraying followed by induction heat treatment[J]. Ceramics International, 2023, 49(2): 2034-2043.
- [90] Zhao Y, Lu M, Fan Z, etc. Microstructures and mechanical properties of wear-resistant titanium oxide coatings deposited on Ti-6Al-4V alloy using laser cladding[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2020, 40(3): 798-810.
- [91] Anstis G R, Chantikul P, Lawn B R, etc. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements[J]. Journal of the American ceramic society, 1981, 64(9): 533-538.
- [92] Chantikul P, Anstis G R, Lawn B R, etc. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1981, 64(9): 539-543.

- [93] Ma M, Han Y, Zhao Z, etc. Ultrafine-grained high-entropy zirconates with superior mechanical and thermal properties[J]. Journal of Materiomics, 2023, 9(2): 370-377.
- [94] Ye B, Wen T, Nguyen M C, etc. First-principles study, fabrication and characterization of (Zr_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25}V_{0.25}) C high-entropy ceramics[J]. Acta Materialia, 2019, 170: 15-23.
- [95] Luo K, Chen L, Li B, etc. Composition-structure-property synergistically tailoring of Zr-Y-Ta-O oxides as candidate abradable seal coatings materials [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2023, 43(12): 5347-5358.
- [96] Chen L, Li B, Guo J, etc. High-entropy perovskite RETa₃O₉ ceramics for high-temperature environmental/thermal barrier coatings[J]. Journal of Advanced Ceramics, 2022, 11(4): 556-569.
- [97] Leyland A, Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimised tribological behaviour [J]. Wear, 2000, 246(1-2): 1-11.
- [98] 孟祥丽,孙丽丽,郝亮.表面激光强化对汽车模具钢H13组织与性能的影响[J]. 材料保护,2020,53(07):85-90+109.
- [99] Guo N, Wu D, Yu M, etc. Microstructure and properties of Ti-6Al-4V titanium alloy prepared by underwater wire feeding laser deposition[J]. Journal of Manufacturing Processes, 2022, 73: 269-278.
- [100] Zhang Z J, Butscher A, Watts S, etc. Anisotropic yield models for lattice unit cell structures exploiting orthotropic symmetry[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 2022, 394: 114935.
- [101] Zhang B, Wang H, Zhang S, etc. Optimization of the dilution parameters to improve wear resistance of laser cladding 15-5PH steel coating on U75 V pearlitic steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2023, 465: 129571.
- [102] 徐家乐,谭文胜,胡增荣等.RBF神经网络在激光熔覆钴基合金涂层稀释率预测中的应用[J].应用激光,2021,41(04):752-757.

- [103] Weicheng K, Chengwen S, Dejun K. Laser clad TiO₂-Cu composite coatings with high TiO₂ content: Tribological properties by first-principle calculation[J]. *Wear*, 2023, 530: 204999.
- [104] Lu M, McCormick P, Zhao Y, etc. Laser deposition of compositionally graded titanium oxide on Ti6Al4V alloy[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(17): 20851-20861.
- [105] Jing K N, Yang Z, Chen P, etc. Dynamic solidification process during laser cladding of IN718: Multi-physics model, solute suppressed nucleation and microstructure evolution[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 192: 122907.
- [106] Wang J, Zhu R, Liu Y, etc. Understanding melt pool characteristics in laser powder bed fusion: An overview of single-and multi-track melt pools for process optimization[J]. *Advanced Powder Materials*, 2023, 2(4): 100137.
- [107] Vrchovická K, Weiser A, Přibyl J, etc. A release of Ti-ions from nanostructured titanium oxide surfaces[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 29: 101699.
- [108] Gao Q, Ling W, Zhou Y, etc. Correlation between special bud-shaped area and molten pool flow in laser cladding high-entropy alloy on TC4 surface[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2023, 183: 107825.
- [109] Fan Z, Lu M, Huang H. Selective laser melting of alumina: A single track study[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(8): 9484-9493.
- [110] Qi K, Yang Y, Sun R, etc. Effect of magnetic field on crack control of Co-based alloy laser cladding[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 141: 107129.
- [111] 刘晓明.多尺度几何变换在金属表面缺陷识别中的应用[D].北京科技大学,2020.
- [112] Gao Z, Wang L, Wang Y, etc. Crack defects and formation mechanism of FeCoCrNi high entropy alloy coating on TC4 titanium alloy prepared by laser cladding[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 903: 163905.

- [113] Shimamoto N, Iguchi M, Uemura T, etc. An air cavity formed behind a poorly wetted sphere penetrating into a water bath[J]. Materials Transactions, 2004, 45(3): 910-917.
- [114] Ng G K L, Jarfors A E W, Bi G, etc. Porosity formation and gas bubble retention in laser metal deposition[J]. Applied Physics A, 2009, 97: 641-649.
- [115] Koike R, Misawa T, Kakinuma Y, etc. Basic study on remelting process to enhance density of Inconel 625 in direct energy deposition[J]. International Journal of Automation Technology, 2018, 12(3): 424-433.
- [116] 马宁.激光熔覆WMoTa Nb难熔高熵合金涂层及组织性能研究[D].西安建筑科技大学,2022.
- [117] Le T N, Lo Y L. Effects of sulfur concentration and Marangoni convection on melt-pool formation in transition mode of selective laser melting process[J]. Materials & Design, 2019, 179: 107866.
- [118] Materials Science; Reports on Materials Science Findings from Technical University Provide New Insights (Thermodynamic description of the Ti-O system)[J].Technology Business Journal,2015.
- [119] Hu B, Sridar S, Hao L, etc. A new thermodynamic modeling of the Ti-V system including the metastable ω phase[J]. Intermetallics, 2020, 122: 106791.
- [120] Okafor C E, Sunday I, Ani O I, etc. Biobased hybrid composite design for optimum hardness and wear resistance[J]. Composites Part C: Open Access, 2023, 10: 100338.
- [121] Shishkovsky I, Smurov I. Titanium base functional graded coating via 3D laser cladding[J]. Materials Letters, 2012, 73: 32-35.
- [122] Li W, Huang Y Y, Zhu X B, etc. Mechanical property and cellular structure of an additive manufactured FeCoNiCrMo_{0.2} high-entropy alloy at high-velocity deformation[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 139: 156-166.

- [123] Chong Y, Deng G, Gao S, etc. Yielding nature and Hall-Petch relationships in Ti-6Al-4V alloy with fully equiaxed and bimodal microstructures[J]. Scripta Materialia, 2019, 172: 77-82.
- [124] Shen J, Zhang Z, Xie X J. Simultaneously enhancing the hot workability and room-temperature strength of Ti-6Al-4V alloy via adding Mo and Fe [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 180: 32-44.
- [125] Döring A M, Rosa M A, Hemkemaier M C, etc. The diffusion process of La, Fe and Si through the La (Fe, Si) β phase-A Fick's 1st law based approach[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 902: 163688.
- [126] 胡赓祥.材料科学基础（第三版）[M].上海交通大学出版社,2000
- [127] 崔文芳,罗国珍,周廉.氧在 Ti-1100 高温钛合金氧化中的扩散规律[J].东北大学学报,1998,(01):22-25.
- [128] Kashyap V, Ramkumar P. Improved oxygen diffusion and overall surface characteristics using combined laser surface texturing and heat treatment process of Ti6Al4V[J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 429: 127976.
- [129] 张钧林,严彪,王德平. 材料科学基础[M].化学工业出版社,2006.
- [130] Wang Y, Chen S, Zhang Y, etc. A novel laser cladding AlMgZnCuErZr alloy: Material genetic design, strengthening and toughening mechanisms[J]. Materials & Design, 2024, 238: 112644.
- [131] 任佳瑞.等径角挤压处理时效态TiNi合金微观组织演化与功能特性[D].哈尔滨工程大学,2020.
- [132] Sun G, Lei M, Liu S, etc. Orowan strengthening with consideration of thermal activation[J]. Computational Materials Science, 2024, 233: 112720.
- [133] Alizadeh M. Strength prediction of the ARBed Al/Al₂O₃/B₄C nano-composites using Orowan model[J]. Materials Research Bulletin, 2014, 59: 290-294.

攻读硕士学位期间的研究成果

- [1] **Guocheng Wang**, Xiebin Zhu, Lanyi Liu, Rafi Ullah, Ziqi Wang, Bingfeng Wang. Microstructure and Mechanical Properties of a Ti-6Al-4V Titanium Alloy Subjected to Laser Cladding[J]. Journal of Materials Engineering and Performance (2024). <https://doi.org/10.1007/s11665-024-09200-4>
- [2] 朱协彬,汪国成,吴平,等.一种用于铜箔快速分卷的分切机[P].安徽省:CN202211184354.7,2022-12-06.

致谢

本论文是在导师朱协彬教授的悉心指导下完成的，论文中的每一句话都包含着导师的心血。朱老师严谨的科研作风和一丝不苟的治学态度，深深地影响着我，让我在学习和生活中都受益匪浅，也是我一生学习的榜样。在此，谨向老师在研究生期间对我学术上的指导和生活上的关心表示诚挚的感谢和深深的敬意，祝愿老师身体健康，阖家幸福！

在我的课题开展和论文撰写过程中，特别感谢中南大学材料科学与工程学院汪冰峰教授，从学术到生活各方面给予的大力支持和帮助。汪教授在学术研究及平日工作中严谨的工作态度、严格的时间规划、利落的做事风范无不让我十分钦佩，也是今后我应该努力学习的榜样。感谢安徽工程大学材料科学与工程学院、增材制造研究院、中南大学材料科学与工程学院、粉末冶金研究院、湖南湘电动力有限公司以及长沙天辰激光科技有限公司在实验上给予的帮助！感谢安徽工程大学王邦伦老师、陈静老师、Rafi Ullah 博士后、安徽师范大学孙益民教授、中南大学刘彬教授、张晓咏教授、师琳老师在实验和学习过程中提供的指导和帮助！此外，感谢师兄张东坤、彭浩源、韩顺顺、崔陈、杜少奇，同门苏玉东、江平、朱本章、同学罗祥洁、胡继月、朱红等，中南大学米塔尔 229 课题组师兄师姐刘若愚、李文树、刘岚逸、邓晔琛、彭昊、安益昕、陈浩宇、黄逸愚、同级朱源源、汪子琪、于夏洋、师弟师妹吴奇、袁丽、肖阳志宏、钟千禧，“奋斗青年”胡宏锐、章伟龙、刘海明和沐锦程以及好友周云康、苗俊枫、后健等，在我学习和生活上的帮助，与你们的交流和探讨使我学到了很多東西。祝愿大家身体健康，越来越好。

特别要感谢我的家人在我求学生涯中给予我无微不至的关怀和照顾，感谢父母的养育之恩，一如既往的支持我，鼓励我不断前进。

作者：汪国成

2024 年 5 月