



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106835126 B

(45)授权公告日 2019.05.14

(21)申请号 201710167037.7

G22C 29/00(2006.01)

(22)申请日 2017.03.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 103290406 A, 2013.09.11, 全文.

申请公布号 CN 106835126 A

CN 104928513 A, 2015.09.23, 全文.

(43)申请公布日 2017.06.13

Y.L.Yang et al.. "Laser cladding TiCN coatings on the surface of titanium".

(73)专利权人 中北大学

《Metallurgica sinica》.2007, 第210-216页.

地址 030051 山西省太原市学院路3号

田浩等. "TC4合金表面激光熔覆B4C及B4C+

(72)发明人 李玉新 吴利芸 张鹏飞 白培康

Ti粉末涂层的微观组织".《稀有金属材料与工程》.2007, 第36卷(第3期), 第420-423页.

刘斌

赵健闯. "NaCl型面心立方(Fcc)-TiBCN粉末

(74)专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务

材料物理、化学性能研究".《中国

所 14108

博士学位论文全文数据库 工程科技I辑

代理人 李毅

.2015, B020-41.

(51) Int. Cl.

审查员 陈成

G23C 24/10(2006.01)

G22C 14/00(2006.01)

G22C 32/00(2006.01)

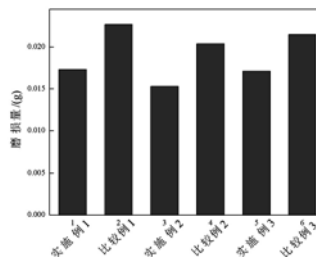
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

## (54)发明名称

一种钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料

## (57)摘要

本发明涉及一种钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料,由20~65wt%Ti粉、25~75wt%TiBCN陶瓷粉末和2~10wt%B4C粉末混合制成。本发明所述陶瓷复合材料通过激光熔覆技术能够在钛合金表面形成与钛合金基体冶金结合的复合陶瓷熔覆涂层,涂层硬度可达到钛合金基体的3.5~4.5倍,且涂层耐磨性得到明显提高,试样磨损率只有钛合金基体的1/3~1/4,较基体显著降低。本发明的陶瓷复合材料可在钛合金表面进行多次激光熔覆重复操作,实现熔覆涂层厚度的按需调节。



1. 一种钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料,是由以下质量百分含量的原料混合制成:

Ti粉	20~65wt%
TiBCN陶瓷粉末	25~75wt%
B <sub>4</sub> C粉末	2~10wt%。

2. 根据权利要求1所述的陶瓷复合材料,其特征是所述Ti粉和TiBCN陶瓷粉末的粒度不小于100目。

3. 根据权利要求1所述的陶瓷复合材料,其特征是所述B<sub>4</sub>C粉末的粒度不小于500目。

## 一种钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料表面强化技术领域,涉及一种陶瓷复合材料,特别是一种用于激光熔覆强化钛合金表面的陶瓷复合材料。

### 技术背景

[0002] 钛合金密度小,比强度高,具有良好的耐蚀性和疲劳抗力,广泛应用于航空航天、国防、汽车、医疗等领域。但钛合金的摩擦系数高、对粘着磨损和微动磨损非常敏感。硬度、耐磨性及高温抗氧化性差的缺点制约了其更广泛的应用。

[0003] 激光熔覆技术是指以不同的添料方式在熔覆基体表面放置选择的涂层材料,经激光辐照使之与基体表面薄层同时熔化,并快速凝固后形成稀释度极低、与基体冶金结合的表面涂层,以显著改善基体表面的耐磨、耐蚀、耐热、抗氧化及电气特性的工艺方法,从而达到基体表面改性或修复的目的。激光熔覆技术既能满足对材料表面特定性能的要求,又可以节约大量的贵重元素。

[0004] 由于激光熔覆技术具有无污染、制备出的涂层与基体呈冶金结合等优点,已成为当代金属或合金表面改性的研究热点。与其他表面技术相比,激光熔覆技术涂层厚度可控,且熔覆层为快速凝固组织,对基体热影响不大,已经在许多高价值零件如航空发动机涡轮叶片等的修复、再制造以及零件表面性能的提高等方面得到很好的应用。

[0005] 采用激光熔覆技术在钛合金表面熔覆陶瓷涂层,或金属-陶瓷颗粒增强的复合材料涂层,形成强韧性良好的激光熔覆层,是提高钛合金表面耐磨性能的有效途径。激光熔覆陶瓷涂层按其涂层组成,目前可分为陶瓷涂层、金属陶瓷复合涂层、原位自生陶瓷涂层等几种。

[0006] 由于陶瓷与金属基体的性能参数差别很大,一般情况下,在金属表面熔覆陶瓷涂层时需要增加一层过渡组织,即预涂一层Ni、Cr、Co、Al、Y等的连结层,然后再在连接层上激光熔覆陶瓷层。

[0007] 陈传忠等(45钢表面激光熔敷陶瓷涂层的研究[J]. 金属学报, 1999, 35(9): 989-994.)以NiCrAl为过渡层,在45钢表面激光熔覆Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷涂层,得到了均匀连续的陶瓷激光熔覆层。但是,由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷涂层与NiCrAl连接层之间,以及NiCrAl连接层与45钢基体之间均为机械结合界面,陶瓷涂层较大的脆性使得涂层与基体的结合强度不足,再加上熔覆层表面成型质量较差等问题,导致陶瓷涂层容易开裂、脱落。

[0008] 激光熔覆原位制备陶瓷涂层具有工艺简单、陶瓷颗粒分布均匀、陶瓷相与基体界面处无污染、相容性和润湿性较好以及界面结合强度较高的优点,可望避免发生界面处的裂纹扩展现象,能够与金属基体形成冶金结合的激光熔覆层。

[0009] 激光熔覆原位生成技术是近些年来新兴的表面强化技术。激光熔覆原位生成熔覆层不仅与基体之间实现了冶金结合,而且原位涂层厚度可以在几十微米到几毫米之间变化,大大提高了涂层厚度和涂层与基体的结合能力,同时熔覆层具有优异的抗磨和抗腐蚀性能。

[0010] 王明华(金属材料激光表面改性与高性能金属零件激光快速成形技术研究进展[J]. 航空学报, 2002, 23(5): 473-479.)分别以元素氮及元素碳为合金元素,对BT9、TC4等钛合金进行激光表面合金化,利用氮气及碳粉与钛合金表面激光熔化高温熔池之间的冶金化学反应,在钛合金表面制得了以高硬度高耐磨TiN及TiC初生树枝晶为耐磨相的“原位”耐磨复合材料表面改性层。改性层与钛合金基材间为完全梯度渐变冶金结合、平均硬度达1000Hv以上,实验室常温干滑动磨损试验结果表明改性层的耐磨性较钛合金基材提高了45~93.8倍。但是其基材表面熔覆的改性层厚度有限,只在0.4~2.0mm内可调。

[0011] 文向东等(钛合金表面激光熔覆原位制备Ti-B-C复合陶瓷涂层质量控制[D]. 南华大学, 2013)以TiC和TiB<sub>2</sub>为原料,采用预置涂层的方式,激光熔覆原位制备Ti-B-C复合陶瓷涂层,其硬度最大可以达到1240Hv。但其存在预置涂层厚度不好控制的问题,且不利于调节涂层厚度。

[0012] 虽然采用高温性能优良的TiB和TiB<sub>2</sub>强化的钛基复合涂层在钛合金高温强化方面表现出了一定的优势,也开始逐渐成为制备各种结构涂层材料的有效手段之一,但其基本上都是通过熔化所添加的混合材料与基材微熔的方式来制备熔覆层。虽然熔覆层与基材之间也能呈冶金结合,但由于熔覆层与基材之间的互熔量太低,还是会使结合强度不够好。而且较少考虑通过基材与粉末之间的原位反应来制备熔覆层,不易进一步减少工业应用中的成本投入。

## 发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料,以提高钛合金的表面耐磨性能。

[0014] 本发明所述的陶瓷复合材料是由以下质量百分含量的原料混合制成的:

[0015] Ti粉 20~65wt%

[0016] TiBCN陶瓷粉末 25~75wt%

[0017] B<sub>4</sub>C粉末 2~10wt%。

[0018] 具体地,本发明所述的陶瓷复合材料中,优选所述Ti粉和TiBCN陶瓷粉末的粒度不小于100目,B<sub>4</sub>C粉末的粒度不小于500目。

[0019] 本发明陶瓷复合材料使用的主要原料TiBCN陶瓷粉末是一种对TiCN进行硼化处理获得的新材料,其相当于在TiN的空位中又固溶进去了B和C元素,不但具有高的硬度,还具有良好的韧性。因此,TiBCN陶瓷粉末非常适合作为熔覆材料,特别是适合于进行以钛合金为基体材料的激光熔覆。

[0020] 在激光熔覆的过程中,TiBCN增强相发生局部熔化,其组织形貌由多种因素影响,包括熔化熔体凝固过程中的动力学条件、热力学条件及TiBCN的晶体结构等。TiBCN陶瓷粉末材料具有四元NaCl型面心立方(fcc)晶体结构,可视为是由fcc-TiB, fcc-TiC和fcc-TiN三种基元化合物复合而成。其Ti原子位于面心立方点阵(000)晶格结点位置,处于八面体中心,B、N和C原子分别位于点阵的(1/2,0,0)位置,晶胞内各原子呈中心对称排列,使得Ti(B, C, N)在对称晶面上的生长速率一样,在凝固过程中容易形成规则、对称的组织,故而形成的熔覆涂层组织均匀致密,硬度得以提高。

[0021] 熔覆涂层硬度的提高主要归因于其熔覆材料TiBCN本身的硬度,以及激光熔覆过

程中形成的TiC、TiB、TiB<sub>2</sub>等硬质相和细小致密的组织结构。TiBCN粉末的熔点远高于Ti的熔点1668℃。因此,熔覆过程中,金属Ti基体熔化,而TiBCN粉体颗粒不熔化,或仅边缘熔化。TiBCN颗粒在Ti熔体的对流作用下,固化连接在一起并生长。TiBCN的生长形貌不仅与凝固过程中的热力学和动力学条件有关,而且与TiBCN的晶体结构有关。由于TiBCN为面心立方结构,Ti原子与轻原子B、C、N在单胞内交替排列,并成完全中心对称结构,导致TiBCN在对称晶面的生长速率相同,因此容易生成有规则的、对称的晶体形貌,或等轴球形颗粒,相邻TiBCN颗粒也会按自组织规律完成结晶连接过程,在钛合金基材表面制备成良好的TiBCN熔覆涂层,无明显变形和裂纹,熔覆涂层与基体过渡平稳、均匀,形成了致密的冶金连接,不易剥落。

[0022] 然而,TiBCN块体的硬度与TiN处于相同水平,低于TiC和TiCN。因此,本发明在TiBCN陶瓷粉末中添加少量的B<sub>4</sub>C来进一步提高其硬度。一方面,B的固溶给TiBCN带来一些前所未有新特性,使TiBCN陶瓷粉末可以在加热过程中析出TiB<sub>2</sub>强化相和促进其周边发生界面反应析出新强化相。另一方面,B<sub>4</sub>C、Ti可发生原位反应 $B_4C+3Ti=2TiB_2+TiC$ ,增加TiC、TiB<sub>2</sub>硬质强化相来增强熔覆涂层的硬度;再按 $B_4C+5Ti=4TiB+TiC$ 反应,使TiB、TiB<sub>2</sub>弥散分布于熔覆涂层中,进一步提高熔覆涂层的性能。

[0023] 同时,B<sub>4</sub>C的添加量太多,又会导致熔覆涂层表面的耐磨性下降。因此,本发明通过合理控制B<sub>4</sub>C的含量,获得了希望得到的技术效果。

[0024] 本发明采用Ti粉、TiBCN陶瓷粉末和B<sub>4</sub>C粉末按比例机械混合,制得了一种复合陶瓷粉末。将该陶瓷粉末通过激光熔覆技术在钛合金表面形成的复合陶瓷熔覆涂层不仅与钛合金基体呈冶金结合,减小了涂层的热膨胀不匹配,降低残余应力,而且该熔覆涂层结合了陶瓷涂层与原位自生陶瓷涂层的优势,不仅熔覆涂层的硬度可以达到钛合金基体(340Hv)的3.5~4.5倍,而且熔覆涂层的耐磨性能也得到了明显提高,试样磨损率只有钛合金基体的1/3~1/4,较基体显著降低。

[0025] 本发明提供的陶瓷复合材料不仅能够钛合金表面进行激光熔覆得到熔覆涂层,还可以在得到的熔覆涂层表面继续进行激光熔覆,从而可以根据实际需要在钛合金表面激光熔覆多层熔覆涂层,实现熔覆涂层厚度的按需调节。

## 附图说明

[0026] 图1是不同实施例和比较例中钛合金试样的硬度对比。

[0027] 图2是不同实施例和比较例中钛合金试样的磨损量对比。

## 具体实施方式

[0028] 下述实施例仅为本发明的优选技术方案,并不用于对本发明进行任何限制。对于本领域技术人员而言,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0029] 用于钛合金表面激光熔覆的陶瓷复合材料中,其主要组分是粒度不小于100目的Ti粉和TiBCN陶瓷粉末,其中Ti粉含量20~65wt%,TiBCN陶瓷粉末含量25~75wt%。

[0030] 另外,本发明还在陶瓷复合材料中添加了少量的粒度不小于500目B<sub>4</sub>C粉末,B<sub>4</sub>C粉末的含量占到2~10wt%。

- [0031] 将上述组分机械混合均匀,即可得到钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料。
- [0032] 在激光熔覆前,需要先对钛合金试样进行包括机械清理和化学清理的表面处理。
- [0033] 机械清理是依次使用240<sup>#</sup>、360<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>和1200<sup>#</sup>的SiC砂纸打磨钛合金的待熔覆表面,去除表面氧化膜,再机械抛光使待熔覆表面平整光滑。
- [0034] 化学清理是采用丙酮清洗钛合金待熔覆表面,之后用清水冲洗、再用酒精将待熔覆表面擦拭干净,吹干。
- [0035] 表面处理后的钛合金试样置于激光熔覆工作台上待用。
- [0036] 采用同轴送粉的激光熔覆方式,将配制好的陶瓷复合材料装入激光熔覆装置的粉末腔里,调节激光熔覆工艺参数为:激光功率1000~1500W,光斑直径1.5~5mm,扫描速度3~10mm/s,送粉率200mg/s。以氩气作为保护气体,设置保护气压强0.4Mpa,陶瓷复合材料载气压强0.6Mpa,使陶瓷复合材料在激光照射下在钛合金表面生成与钛合金冶金结合的TiBCN硬质复合涂层。
- [0037] 熔覆过程中利用氩气作为保护,可以防止空气浸入,减小或消除涂层中的气孔。
- [0038] 实施例1。
- [0039] 用于制备陶瓷复合材料的原料包括粒度100目的Ti粉、150目的TiBCN陶瓷粉末和500目的B<sub>4</sub>C粉末。其中,TiBCN陶瓷粉末与B<sub>4</sub>C粉末在配制前先进行烘干,以防止在熔覆涂层中形成气孔,给熔覆涂层带来缺陷。
- [0040] 称取Ti粉220g,TiBCN陶瓷粉末750g,B<sub>4</sub>C粉末30g,加入球磨机中混合2h,得到钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料。
- [0041] 使用上述制备得到的钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料,在已经进行过表面处理的钛合金试样表面进行激光熔覆。具体的激光熔覆工艺参数包括:激光功率1500W,光斑直径1.5mm,扫描速度3mm/s,陶瓷复合材料载气压强0.6Mpa、送粉率200mg/s,保护气氩气压强0.4Mpa。陶瓷复合材料在激光能量照射下,在钛合金表面生成与钛合金冶金结合的TiBCN硬质复合涂层。
- [0042] 将激光熔覆后的钛合金试样纵向切开,暴露出熔覆涂层横截面。依次使用240<sup>#</sup>~1200<sup>#</sup>(包括240<sup>#</sup>、360<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>和1200<sup>#</sup>)的SiC砂纸打磨横截面并机械抛光得到光滑表面,测试钛合金试样熔覆涂层横截面的硬度变化趋势。
- [0043] 硬度是衡量材料综合性能的主要指标。采用HVS-1000数显硬度计对钛合金试样的硬度进行检测。调整试验力为1.98N,载荷持续时间20s,沿熔覆涂层横截面由表及里进行打点。垂直方向每隔0.03mm打一个点,水平方向打三个点,取平均值,得到图1中所示的熔覆涂层由表及里的硬度变化趋势曲线。
- [0044] 根据硬度曲线可以看出,本实施例得到的熔覆涂层硬度较高,位于1269~1393Hv<sub>0.2</sub>之间。
- [0045] 试样的摩擦磨损实验在MG-2000型试验机上进行。试验选用硬度63~64HRC的YG6硬质合金作为磨轮,转速200r/min,磨损时间10min,试验载荷200N。
- [0046] 需磨损试样的上下两个平面光滑平行,超声清洗后,电子天平称量重量,记录。将试样固定在卡具上,试样卡具不转动,摩擦盘在试样下方以设定速度转动。实验完成后,再次用电子天平称量磨损后试样的重量,获得试样的磨损量,并计算得出试样的磨损率(磨损量/磨损时间)。

[0047] 同样方法测试得到未经激光熔覆的钛合金基体的磨损率。

[0048] 结果显示,本实施例试样熔覆涂层的磨损率为1.73mg/min,而钛合金基体的磨损率达到6.01mg/min,是熔覆涂层磨损率的约3.5倍。

[0049] 由磨损试验机产生的摩擦系数 $\mu$ 可以通过试验中测出的摩擦力矩计算得出。根据摩擦力矩与库仑力之间的关系公式: $F=\mu N, M=Fd$ ,可知 $\mu=F/N=M/(dN)$ ,从而计算出摩擦系数 $\mu$ 。其中, $\mu$ 为摩擦系数(常数), $F$ 代表摩擦力, $N$ 为法向的正压力, $M$ 为摩擦时产生的力矩, $d$ 为摩擦盘中心到试样中心的距离。

[0050] 固定磨损试样,试验载荷200N,摩擦盘以转速200r/min(0.314m/s)相对转动,摩擦时间20min,记录实验时每分钟的摩擦力矩 $M$ 值,并将法向正压力 $N=200N$ 和摩擦盘中心到试样中心的距离 $d=3cm$ 代入,计算得到摩擦系数 $\mu$ 的平均值。

[0051] 经测试,本实施例试样熔覆涂层在磨损试验时的摩擦系数为0.5。

[0052] 上述试验结果显示,本实施例在钛合金试样的表面激光熔覆形成了厚度可控的、冶金质量良好的耐磨涂层,熔覆涂层表面质量良好,内部无气孔,涂层组织分布均匀且耐磨性能优异。 $Ti(B,C,N)$ 增强相颗粒使得材料的耐磨性提高,而 $B_4C$ 的加入,使得涂层硬度和耐磨性得到了进一步改善。由于硬度的提高,试样能够承受较高的应力,其磨损机制主要是微观剥落,伴有轻微的犁沟磨损,表现为良好的抗干滑动摩擦磨损性能。

[0053] 比较例1。

[0054] 称取 $Ti$ 粉220g, $TiBCN$ 陶瓷粉末780g,加入球磨机中混合2h,得到钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料。

[0055] 按照实施例1激光熔覆工艺条件,在钛合金试样表面激光熔覆 $TiBCN$ 复合涂层。并按照实施例1测试方法测试熔覆涂层的各项性能。

[0056] 测试结果显示,本比较例在钛合金表面形成的熔覆涂层硬度1212~1303Hv<sub>0.2</sub>,涂层磨损率2.27mg/min,磨损试验的摩擦系数为0.6。

[0057] 图1和图2中分别给出了实施例1与比较例1的硬度和磨损量的比较结果。根据测试数据可以看出,实施例1熔覆涂层的硬度比较例1显著提高,且磨损率明显小于比较例1。

[0058] 实施例2。

[0059] 分别称取粒度300目的 $Ti$ 粉450g、300目的 $TiBCN$ 陶瓷粉末490g、500目的 $B_4C$ 粉末60g,按照实施例1方法制备得到钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料。

[0060] 激光熔覆工艺参数为:激光功率1000W,光斑直径2mm,扫描速度5mm/s,其他同实施例1,按实施例1方法在钛合金表面生成 $TiBCN$ 硬质复合涂层。

[0061] 按照实施例1测试方法测试熔覆涂层的性能,熔覆涂层硬度1147~1245Hv<sub>0.2</sub>,涂层磨损率1.53mg/min,磨损试验的摩擦系数为0.4。

[0062] 比较例2。

[0063] 称取 $Ti$ 粉450g, $TiBCN$ 陶瓷粉末550g,不添加 $B_4C$ 粉末,按照实施例2方法制备陶瓷复合材料,在钛合金试样表面激光熔覆 $TiBCN$ 复合涂层,并测试熔覆涂层各项性能。

[0064] 本比较例在钛合金表面形成的熔覆涂层硬度1092~1196Hv<sub>0.2</sub>,涂层磨损率2.04mg/min,磨损试验的摩擦系数为0.5。

[0065] 由图1和图2中的结果可以看出,实施例2熔覆涂层的硬度明显高于比较例2,磨损率明显小于比较例2。

[0066] 实施例3。

[0067] 分别称取粒度150目的Ti粉650g、200目的TiBCN陶瓷粉末250g、500目的B<sub>4</sub>C粉末100g,按照实施例1方法制备得到钛合金表面激光熔覆用陶瓷复合材料。

[0068] 激光熔覆工艺参数为:激光功率1400W,光斑直径3mm,扫描速度5mm/s,其他同实施例1,按实施例1方法在钛合金表面生成TiBCN硬质复合涂层。

[0069] 按照实施例1测试方法测试熔覆涂层的性能,熔覆涂层硬度986~1076Hv<sub>0.2</sub>,涂层磨损率1.71mg/min,磨损试验的摩擦系数为0.3。

[0070] 比较例3。

[0071] 称取Ti粉650g,TiBCN陶瓷粉末350g,不添加B<sub>4</sub>C粉末,按照实施例3方法制备陶瓷复合材料,在钛合金试样表面激光熔覆TiBCN复合涂层,并测试熔覆涂层各项性能。

[0072] 本比较例在钛合金表面形成的熔覆涂层硬度893~994Hv<sub>0.2</sub>,涂层磨损率2.15mg/min,磨损试验的摩擦系数为0.4。

[0073] 由图1和图2中的结果可以看出,实施例3熔覆涂层的硬度明显高于比较例3,磨损率明显小于比较例3。

[0074] 实施例4~10。

[0075] 用于制备激光熔覆用陶瓷复合材料的各原料用量如表1,按照实施例1方法在钛合金试样表明进行激光熔覆并测试各性能指标。具体结果如表1所示。

表1 各实施例陶瓷复合材料的原料组成及熔覆涂层性能测试

	Ti(%)	TiBCN(%)	B <sub>4</sub> C(%)	硬度(Hv <sub>0.2</sub> )	磨损率(mg/min)	摩擦系数
实施例1	22	75	3	1269~1393	1.73	0.5
实施例2	45	49	6	1147~1245	1.53	0.4
实施例3	65	25	10	986~1076	1.71	0.3
实施例4	25	73	2	1192~1258	1.66	0.3
实施例5	30	67	3	1243~1336	1.64	0.3
实施例6	35	61	4	1232~1321	1.53	0.3
实施例7	40	55	5	1215~1308	1.51	0.3
实施例8	50	43	7	1142~1233	1.62	0.3
实施例9	55	37	8	1055~1148	1.74	0.4
实施例10	60	31	9	994~1103	1.96	0.5
比较例1	22	78	0	1212~1303	2.27	0.6
比较例2	45	55	0	1092~1196	2.04	0.5
比较例3	65	35	0	893~994	2.15	0.4

[0076]



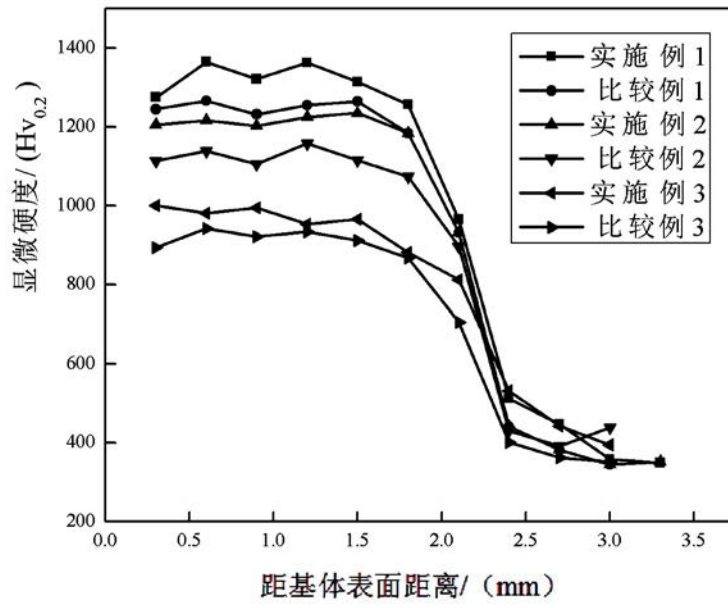


图1

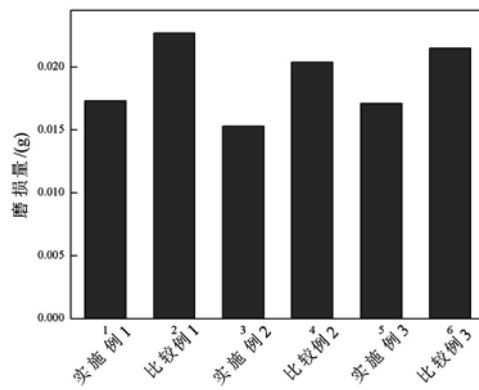


图2