



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108642488 B

(45) 授权公告日 2020.10.20

(21) 申请号 201810463275.7

审查员 王中正

(22) 申请日 2018.05.15

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108642488 A

(43) 申请公布日 2018.10.12

(73) 专利权人 中北大学

地址 030051 山西省太原市学院路3号

(72) 发明人 李玉新 苏科强 张宏建 白培康

刘斌 赵占勇 张鹏飞

(74) 专利代理机构 太原华弈知识产权代理事务

所 14108

代理人 李毅

(51) Int. Cl.

G23C 24/04 (2006.01)

G23C 24/10 (2006.01)

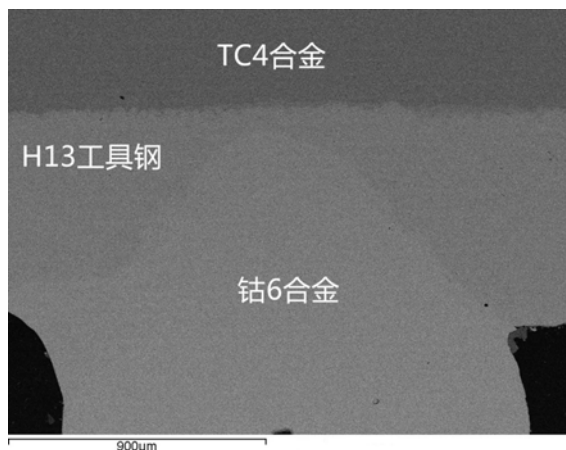
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,是先采用冷气动力喷涂技术,在表面粗化处理并预热的钛合金基体上喷涂球形H13粉末,形成厚度50~105 $\mu$ m的H13涂层,再将钴合金粉末采用激光熔覆技术熔覆在H13涂层表面,得到钴合金熔覆涂层。本发明将冷气动力喷涂技术与激光熔覆技术相结合,在钛合金基体表面制备出高硬耐磨金属复合涂层,制备工艺简单,金属复合涂层无裂纹,无孔洞缺陷,熔覆层致密且厚度一致,表面粗糙度低,性能良好,涂层与基体表面结合强度高,可达45~55MPa。



1. 一种钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,包括:
  - 1)、对钛合金基体表面进行清洁处理和粗化处理,并预热至100~300℃;
  - 2)、将H13模具钢粉末进行雾化造粒处理,制备成圆球形H13粉末;
  - 3)、采用冷气动力喷涂技术,将所述圆球形H13粉末喷涂在所述钛合金基体表面,形成厚度50~105 $\mu\text{m}$ 的H13涂层;
  - 4)、将钴合金粉末采用激光熔覆技术熔覆在H13涂层表面,得到钴合金熔覆涂层。
2. 根据权利要求1所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述冷气动力喷涂技术是以压缩氮气为载带气和推动气,利用载带气将所述圆球形H13粉末引入超音速喷枪中,并将所述推动气加热后进入超音速喷枪中,与圆球形H13粉末形成气-固双相流,经超音速喷枪喷嘴的狭窄喉部到扩展段获得超音速喷出,高速撞击在所述钛合金基体表面形成H13涂层。
3. 根据权利要求1或2所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述圆球形H13粉末的颗粒度为10~30 $\mu\text{m}$ 。
4. 根据权利要求2所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述圆球形H13粉末的粉末供给量为5~15kg/h。
5. 根据权利要求2所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是调控所述推动气的温度为250~350℃、压力为3~4MPa,以1~2 $\text{m}^3/\text{min}$ 的气体流速进入超音速喷枪。
6. 根据权利要求2所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述超音速喷枪的喷嘴出口距离钛合金基体表面10~20mm。
7. 根据权利要求1所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述激光熔覆过程在Ar保护气环境下进行,设置所述激光功率为800~1200W,光斑直径1.5~17mm,以3~7mm/s的激光扫描速度对所述钴合金粉末进行激光熔覆。
8. 根据权利要求7所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述激光扫描的扫描搭接率为30~50%。
9. 根据权利要求1或7所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述钴合金粉末的细度为80~150目。
10. 根据权利要求1所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法,其特征是所述粗化处理是使用粒度16~40 $\mu\text{m}$ 的粗砂,以0.3~0.7Mpa的压力进行喷砂处理。

## 钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于金属材料表面处理技术领域,涉及一种针对钛合金材料的表面改性处理方法,特别是一种在钛合金表面制备金属复合涂层的方法。

### 背景技术

[0002] 钛合金材料不仅密度低、比强度高,而且高温力学性能及耐腐蚀性能优异,被广泛应用于航空、航天、化工、石油等多个行业中。

[0003] 但是,钛合金材料也存在着摩擦系数高、耐磨性差、高温高速摩擦易燃等缺点,在制造技术及材料性能要求日益提高的今天,严重限制了钛合金材料的应用。为此,国内外材料研究工作者针对离子注入、气相沉积及微弧氧化等表面改性技术在钛合金基体上的应用进行了广泛研究,希望能够在钛合金表面制备出性能优异的涂层,以提高钛合金材料的表面性能。

[0004] 近年来,激光技术得到了迅速发展,已成为材料焊接、切割加工、成型制造和表面改性的一种有效手段。激光熔覆作为表面改性技术的一种,其以激光束作为热源,在基体材料表面熔接一层增强相材料,从而将基体材料与增强相材料冶金结合在一起,大幅度提高材料的使用寿命。激光熔覆技术具有瞬间加热温度高、冷却速度快、对工件热影响小、熔覆层与基体结合强度高等优点。

[0005] 然而,受到涂层材料与基体相容性、热物理性差异等因素的影响,在钛合金基体上直接激光熔覆熔覆涂层,会导致涂层与基体结合强度降低,所熔覆涂层的组织致密性较差以及涂层表面粗糙度增大。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是克服钛合金材料摩擦系数高、耐磨性差的问题,提供一种工艺简单的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法。

[0007] 本发明所述的钛合金基体表面高硬耐磨涂层制备方法是采用冷气动力喷涂技术与激光熔覆技术相结合,在钛合金基体表面制备高硬耐磨涂层,具体制备过程如下所述。

[0008] 1)、对钛合金基体表面进行清洁处理和粗化处理,并预热至100~300℃。

[0009] 其中,所述的清洁处理采用砂纸打磨后再溶剂清洗的方法,目的是除去钛合金基体表面的所有污垢,如氧化皮、油渍、油漆及其他污物,关键是除去基体表面和渗入其中的油脂。优选地,使用的溶剂可以是丙酮、乙醇或三氯乙烯。

[0010] 所述粗化处理采用喷砂技术进行,目的是增加基体与涂层间的接触面,增大涂层与基体的机械咬合力,使清洁处理过的基体表面更加活化。同时,基体表面粗化处理还能够改变涂层中的残余应力分布,对提高涂层的结合强度有利。

[0011] 具体地,所述粗化处理使用砂粒粒度为16~40<sup>#</sup>的粗砂,喷砂压力0.3~0.7Mpa。

[0012] 作为优选,本发明将钛合金基体表面粗化至粗糙度为5~10Ra。

[0013] 本发明将所述处理后的钛合金基体放入真空加热炉中进行预热处理。预热的目的

是消除基体表面的水分和湿气,提高喷涂粒子与基体表面接触时的界面温度,以提高涂层与基体的结合强度,减少因基体与涂层材料之间热膨胀差异造成的应力导致的涂层开裂。

[0014] 2)、将H13模具钢粉末进行雾化造粒处理,制备成圆球形H13粉末。

[0015] 本发明是采用压力式喷雾器对所述H13模具钢粉末进行雾化造粒处理,以将粉末颗粒制备成均匀的圆球形形状。

[0016] 具体地,是将所述H13模具钢粉末配制成料浆,送入压力式喷雾器的旋转室中,由旋转盘雾化器高速旋转雾化形成雾滴,再进入喷雾干燥室中,由热空气干燥制成圆球形H13粉末。

[0017] 更具体地,本发明是将所述H13模具钢粉末料浆以20~30mL/min的送料速率送入旋转室中。

[0018] 更具体地,所述旋转盘雾化器的转速为180~200r/s。

[0019] 更具体地,本发明是将所述形成的雾滴与呈螺旋状均匀进入喷雾干燥室的热空气并流接触进行传质传热,对雾滴进行干燥。优选地,所述干燥温度设置为200~210℃。

[0020] 经过上述方法,可以制备得到颗粒度10~30 $\mu$ m的圆球形H13粉末。

[0021] 更优选地,本发明是使用200目的H13模具钢粉末制备所述圆球形H13粉末。

[0022] 3)、采用冷气动力喷涂技术,将所述圆球形H13粉末喷涂在所述钛合金基体表面,形成厚度50~105 $\mu$ m的H13涂层。

[0023] 本发明所述的冷气动力喷涂技术是以压缩氮气作为载带气和推动气,其中载带气将所述圆球形H13粉末引入超音速喷枪中,所述推动气加热后进入超音速喷枪中,与圆球形H13粉末形成气-固双相流,经超音速喷枪喷嘴的狭窄喉部到扩展段获得超音速喷出,高速撞击在所述钛合金基体表面形成H13涂层。

[0024] 具体地,上述方法中,所述圆球形H13粉末的粉末供给量为5~15kg/h。

[0025] 进而,所述推动气是以温度250~350℃、压力3~4MPa进入超音速喷枪的,控制进入超音速喷枪的气体流速为1~2m<sup>3</sup>/min。

[0026] 本发明中,所述超音速喷枪的喷嘴出口距离钛合金基体表面10~20mm。

[0027] 本发明上述方法形成的H13涂层与钛合金基体之间为半冶金结合状态,结合强度可以达到45~55MPa。

[0028] 4)、将钴合金粉末采用激光熔覆技术熔覆在H13涂层表面,得到钴合金熔覆涂层。

[0029] 本发明所述的激光熔覆过程是在Ar保护气环境下进行的,优选地,设置所述激光功率为800~1200W,光斑直径1.5~17mm,以3~7mm/s的激光扫描速度对所述钴合金粉末进行激光熔覆。

[0030] 更优选地,所述激光熔覆过程中,所述Ar保护气的流量为5~15L/min。

[0031] 本发明所述激光熔覆过程中,激光扫描的扫描搭接率优选为30~50%。

[0032] 本发明中,所述钴合金粉末的细度为80~150目,将其在100~300℃下真空干燥1~2h后使用。

[0033] 冷气动力喷涂技术不同于热气喷涂方法,其能够采用未熔融金属颗粒在被加工表面制造金属涂层。这一特性使得制备的涂层气孔率低,基体材料与涂层间热负荷很小,材料氧化少,消除了涂层中结晶化不均匀的现象。因此,冷气动力喷涂技术近年来在各领域发展迅速。

[0034] 本发明将冷气动力喷涂技术与激光熔覆技术相结合,在钛合金基体表面制备出高硬耐磨金属复合涂层,不仅制备工艺简单,而且熔覆层的空隙率较低,仅有0.49~0.75%。

[0035] 采用本发明方法制备的高硬耐磨金属复合涂层无裂纹,无孔洞缺陷,熔覆层致密且厚度一致,表面粗糙度低,性能良好,涂层与基体表面结合强度高,可达45~55MPa。

### 附图说明

[0036] 图1是实施例1中钛合金基体表面金属复合涂层的截面扫描电镜图。

[0037] 图2是对比例中钛合金基体表面直接熔覆涂层的截面扫描电镜图。

### 具体实施方式

[0038] 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。

[0039] 实施例1。

[0040] 依次用砂纸和丙酮去掉TC4钛合金板材基体表面的锈迹和油污,采用25#砂,以0.3MPa的喷砂压力对板材基体表面进行喷砂粗化处理,然后将处理好的板材放入真空加热炉中预热至250℃。

[0041] 将200目的H13模具钢粉末配制成料浆,在高压泵作用下,以30mL/min的送料速率自旋转盘雾化器的切向通道高速进入旋转室中,在200r/s高速转速的旋转盘雾化器作用下形成极小的雾滴,高压泵压力下进入210℃的喷雾干燥室,与呈螺旋状均匀进入喷雾干燥室的热空气并流接触,发生传质传热,将雾滴在极短时间内干燥,制成颗粒度10μm的圆球形H13模具钢粉末。

[0042] 采用冷气动力喷涂技术,将上述圆球形H13模具钢粉末装入送粉器中,由压缩氮气作为载带气,以13kg/h的粉末供给量引入超音速喷枪中,再将4.0MPa的压缩氮气作为推动气,以2m<sup>3</sup>/min的气体流速进入超音速喷枪中,与模具钢粉末形成气-固双相流,并将压缩氮气加热至300℃以提高其气流速度,经喷嘴的狭窄喉部到扩展段获得超音速后喷出,高速撞击在距离喷嘴20mm的TC4基体表面,形成厚度100μm的H13喷涂层。喷涂层与基体之间为半冶金结合状态,结合强度可达到55MPa。

[0043] 机械筛分出80~150目的钴合金粉末,100℃下真空干燥2h,自然冷却后装入同轴载气送粉装置中,在上述喷涂有H13涂层的TC4板材基体表面激光熔覆钴合金涂层。

[0044] 设置半导体激光器的激光功率1200W,光斑直径4mm,保护Ar气流量15L/min。以半导体激光器的激光头对准TC4板材基体上H13涂层表面待熔覆区,利用同轴载气送粉装置向所述激光头对准的表面均匀送入熔覆材料钴合金粉末,激光器射出的激光束辐照在钴合金粉末上,使之熔化形成熔滴。半导体激光器以5mm/s的扫描速度,按照设定的轨迹连续扫描H13涂层表面待熔覆区,扫描搭接率50%,得到在H13涂层表面激光熔覆钴合金涂层的TC4板材试样。

[0045] 图1给出了金相显微镜下观察的试样涂层横截面,利用显微镜自带测量工具,可以测出涂层厚度为3.5mm。

[0046] 使用PD-3便携式维氏硬度计,在TC4板材的钴合金涂层上不同点多次测量,测得涂

层硬度为1200.42HV<sub>0.2</sub>左右。

[0047] 在MG-2000型试验机上进行试样的摩擦磨损实验。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。试验获得试样的磨损量,计算得出磨损率(磨损量/磨损时间),进而得出摩擦系数为0.12。

[0048] 测量出试样的体积 $V_1$ ,将试样放入装满水的烧杯中,记录排出水的量,算作试样体积 $V_2$ 。根据孔隙率计算公式: $P=(V_1-V_2) \times V_1^{-1} \times 100\%$ ,计算出试样的孔隙率为0.50%。

[0049] 比较例1。

[0050] 除不在TC4钛合金板材基体表面喷涂圆球形H13模具钢粉末外,其他处理方法与实施例1相同,得到基体表面直接激光熔覆钴合金涂层的TC4板材试样。

[0051] 按照实施例1测试方法检测熔覆层的摩擦系数、熔覆层硬度和孔隙率。检测结果显示熔覆层硬度只有650.35HV<sub>0.2</sub>,摩擦系数为0.47,孔隙率为0.85%。可以看出,实施例1熔覆层摩擦系数明显小于比较例1,硬度明显高于比较例1,涂层致密性明显高于实施例1。

[0052] 图1和图2分别给出了实施例1和比较例1的熔覆涂层横截面金相组织图。从实施例1的截面图可以明显看出钴合金层、H13钢层和TC4基体层的结合处组织致密,钴合金层中未出现裂纹和气孔缺陷。而比较例1的截面只有两层结构且在钴合金层中出现了孔洞缺陷。

[0053] 实施例2。

[0054] 依次用砂纸和丙酮去掉TC4钛合金板材基体表面的锈迹和油污,采用30#砂,以0.3MPa的喷砂压力对板材基体表面进行喷砂粗化处理,然后将处理好的板材放入真空加热炉中预热至200℃。

[0055] 将200目的H13模具钢粉末配制成料浆,在高压泵作用下,以25mL/min的送料速率自旋转盘雾化器的切向通道高速进入旋转室中,在190r/s高速转速的旋转盘雾化器作用下形成极小的雾滴,高压泵压力下进入205℃的喷雾干燥室,与呈螺旋状均匀进入喷雾干燥室的热空气并流接触,发生传质传热,将雾滴在极短时间内干燥,制成颗粒度25μm的圆球形H13模具钢粉末。

[0056] 采用冷气动力喷涂技术,将上述圆球形H13模具钢粉末装入送粉器中,由压缩氮气作为载带气,以10kg/h的粉末供给量引入超音速喷枪中,再将3.5MPa的压缩氮气作为推动气,以1.5m<sup>3</sup>/min的气体流速进入超音速喷枪中,与模具钢粉末形成气-固双相流,并将压缩氮气加热至250℃以提高其气流速度,经喷嘴狭窄喉部到扩展段获得超音速后喷出,高速撞击在距离喷嘴15mm的TC4基体表面,形成厚度80μm的H13喷涂层。喷涂层与基体之间为半冶金结合状态,结合强度可达到50MPa。

[0057] 机械筛分出200~400目的钴合金粉末,100℃下真空干燥1.5h,自然冷却后装入同轴载气送粉装置中,在上述喷涂有H13涂层的TC4板材基体表面激光熔覆钴合金涂层。

[0058] 设置半导体激光器的激光功率1000W,光斑直径4mm,Ar气流量10L/min。以半导体激光器的激光头对准TC4板材基体上H13涂层表面待熔覆区,利用同轴载气送粉装置向所述激光头对准的表面均匀送入熔覆材料钴合金粉末,激光器射出的激光束辐照在钴合金粉末上,使之熔化形成熔滴。半导体激光器以5mm/s的扫描速度,按照设定的轨迹连续扫描H13涂层表面待熔覆区,扫描搭接率40%,得到在H13涂层表面激光熔覆钴合金涂层的TC4板材试样。

[0059] 按照实施例1方法检测,涂层厚度4.1mm,涂层硬度1117.21HV<sub>0.2</sub>左右,孔隙率为

0.61%，摩擦系数为0.18。

[0060] 比较例2。

[0061] 除不在TC4钛合金板材基体表面喷涂圆球形H13模具钢粉末外，其他处理方法与实施例2相同，得到基体表面直接激光熔覆钴合金涂层的TC4板材试样。

[0062] 按照实施例1测试方法检测熔覆层的摩擦系数、熔覆层硬度和孔隙率。检测结果显示熔覆层硬度只有524.15HV<sub>0.2</sub>，摩擦系数为0.35，孔隙率为0.93。可以看出，实施例2熔覆层摩擦系数明显小于比较例2，硬度明显高于比较例2，涂层致密性明显高于实施例2。

[0063] 实施例3。

[0064] 依次用砂纸和丙酮去掉TC4钛合金板材基体表面的锈迹和油污，采用35#砂，以0.3MPa的喷砂压力对板材基体表面进行喷砂粗化处理，然后将处理好的板材放入真空加热炉中预热至150℃。

[0065] 将200目的H13模具钢粉末配制成料浆，在高压泵作用下，以20mL/min的送料速率自旋转盘雾化器的切向通道高速进入旋转室中，在180r/s高速转速的旋转盘雾化器作用下形成极小的雾滴，高压泵压力下进入200℃的喷雾干燥室，与呈螺旋状均匀进入喷雾干燥室的热空气并流接触，发生传质传热，将雾滴在极短时间内干燥，制成颗粒度30μm的圆球形H13模具钢粉末。

[0066] 采用冷气动力喷涂技术，将上述圆球形H13模具钢粉末装入送粉器中，由压缩氮气作为载带气，以5kg/h的粉末供给量引入超音速喷枪中，再将3.0MPa的压缩氮气作为推动气，以1m<sup>3</sup>/min的气体流速进入超音速喷枪中，与模具钢粉末形成气-固双相流，并将压缩氮气加热至200℃以提高其气流速度，经喷嘴狭窄喉部到扩展段获得超音速后喷出，高速撞击在距离喷嘴10mm的TC4基体表面，形成厚度60μm的H13喷涂层。喷涂层与基体之间为半冶金结合状态，结合强度可达到45MPa。

[0067] 机械筛分出200~400目的钴合金粉末，100℃下真空干燥1h，自然冷却后装入同轴载气送粉装置中，在上述喷涂有H13涂层的TC4板材基体表面激光熔覆钴合金涂层。

[0068] 设置半导体激光器的激光功率800W，光斑直径4mm，Ar气流量5L/min。以半导体激光器的激光头对准TC4板材基体上H13涂层表面待熔覆区，利用同轴载气送粉装置向所述激光头对准的表面均匀送入熔覆材料钴合金粉末，激光器射出的激光束辐照在钴合金粉末上，使之熔化形成熔滴。半导体激光器以3mm/s的扫描速度，按照设定的轨迹连续扫描H13涂层表面待熔覆区，扫描搭接率30%，得到在H13涂层表面激光熔覆钴合金涂层的TC4板材试样。

[0069] 按照实施例1方法检测，涂层厚度3.5mm，涂层硬度875.22HV<sub>0.2</sub>左右，孔隙率为0.72%，摩擦系数为0.21。

[0070] 比较例3。

[0071] 除不在TC4钛合金板材基体表面喷涂圆球形H13模具钢粉末外，其他处理方法与实施例3相同，得到基体表面直接激光熔覆钴合金涂层的TC4板材试样。

[0072] 按照实施例1测试方法检测熔覆层的摩擦系数、熔覆层硬度和孔隙率。检测结果显示熔覆层硬度只有394.42HV<sub>0.2</sub>，摩擦系数为0.31，孔隙率为1.02%。可以看出，实施例3熔覆层摩擦系数明显小于比较例3，硬度明显高于比较例3，涂层致密性明显高于实施例3。

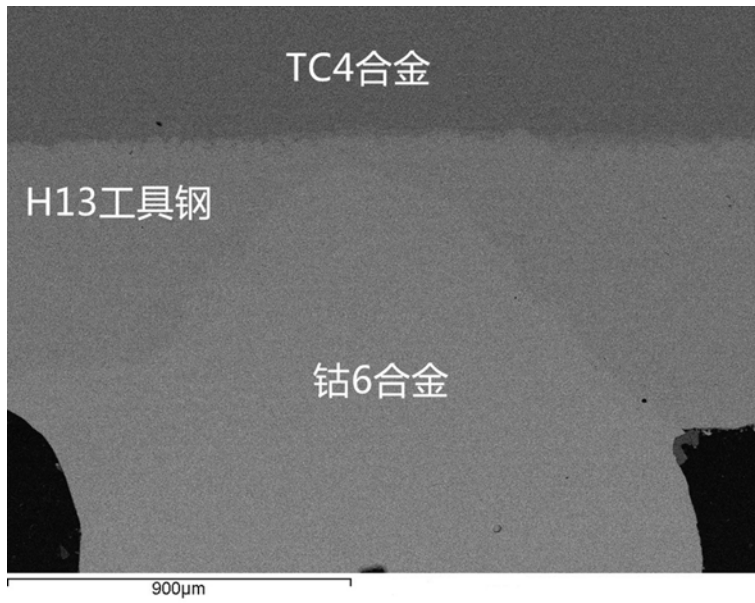


图1

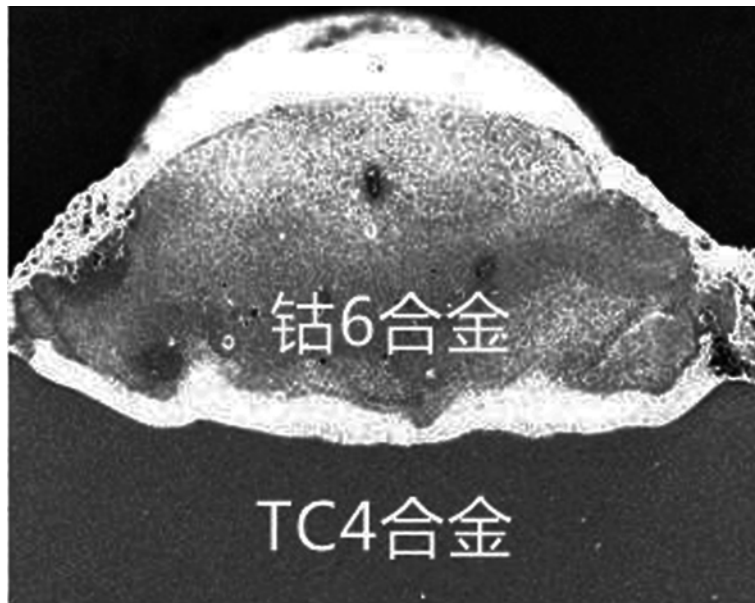


图2