

铝合金表面超声/激光复合原位合金化Ti-B₄C涂层的组织及性能研究

迟一鸣^{1,2,3}, 钱大虎^{1,2,3}, 郑彪^{1,2,3}, 姚喆赫^{1,2,3}, 韩伯群⁴, 姚建华^{1,2,3}

(1. 浙江工业大学 激光先进制造研究院, 浙江 杭州 310023)

(2. 浙江工业大学 机械工程学院, 浙江 杭州 310023)

(3. 高端激光制造装备省部共建协同创新中心, 浙江 杭州 310023)

(4. 江苏丰东热技术有限公司, 江苏 盐城 224100)

摘要: 以Ti-B₄C为合金化材料, 采用超声振动辅助激光合金化工艺在7075铝合金表面原位制备了多元陶瓷颗粒增强铝基复合涂层。研究了不同超声振幅(0、50、70和90 μm)对涂层整体形貌、相组成、微观结构、显微硬度与耐磨性能的影响, 分析了超声振动对激光合金化过程中原位增强相尺寸、形态、空间分布等的作用机制。结果表明, 在激光合金化过程中辅助超声振动并未改变涂层的物相组成, 但促进了熔池中原位化学反应的进行, 原位生成陶瓷增强相如TiB₂、TiC等的衍射峰随着超声振幅的增加而增强。引入超声振动后, 强烈的熔池对流使得涂层表面形貌得到改善, 粗糙度略有增加, 涂层深度和稀释率提高。随着超声振幅的增加, 声空化效应和声流效应增强, 涂层微观组织显著细化, 原位生成增强颗粒的数量增加、空间分布更加均匀。其中原位生成的TiB₂、TiC与α-Al之间界面结合良好, 界面失配率分别约为5.83%和6.81%, 表明其可作为有效形核质点促进晶粒细化。引入超声振动后, 涂层的显微硬度显著提高且分布更加均匀, 当超声振幅为70 μm时, 涂层平均显微硬度约为703.87 HV_{0.2}, 是基体和未施加超声时涂层硬度的5.77和1.66倍。此时, 涂层的耐磨性最佳, 磨损机理仅为轻微磨料磨损, 耐磨性约为基材的11.8倍, 是无超声辅助涂层的4.1倍。

关键词: 超声波振动; 激光合金化; 原位自生; 颗粒增强涂层; 铝基复合材料; 耐磨性能

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)10-2620-11

1 引言

铝基复合材料(aluminum matrix composites, AMCs)是汽车和航空航天工业的新兴候选材料,因其高强度重量比、良好的耐磨性和高热稳定性等而受到广泛关注^[1-3]。迄今为止,已有多种陶瓷增强颗粒被用来制备铝基复合材料,如SiC^[4]、B₄C^[5]、Al₂O₃^[6]、SiO₂^[7]、Si₃N₄^[8]、TiC^[9]和TiB₂^[10]等。其中,TiC和TiB₂由于其具有出色的高硬度、与铝基体良好的润湿性和相干界面的延展性,被认为是极具潜力的铝合金增强材料^[11]。随着激光器和激光加工技术的不断发展,激光表面合金化已被广泛用于铝合金和钛合金等轻合金材料表面改性^[12],并在冶金和运输行业中得到了极大的普及^[13]。通过激光表面合金化技术制备铝基复合涂层,在保留铝合金基材比强度高和低密度等自身优势的基础上,可有效提升表面显微硬度和摩擦磨损性能,且与传统表面改性技术相比具有精确可控、环境污染少等优点。Ravnikar等^[14]通过激光合金化技术

在6082-T651铝合金表面制备不同含量的(TiB₂+TiC)/Al复合涂层。涂层的平均显微硬度比基体高出约40%,耐磨性是基体的8倍。Zhang等^[15]在2A70高强度铝合金表面成功制备了不同质量分数(20%、40%和60%)TiC颗粒增强的铝基复合涂层,涂层剪切强度随着TiC颗粒含量的增加而增加。

然而,由于激光合金化过程具有快速凝固的特性,并且陶瓷增强材料与熔融金属之间的物理性质差异较大,凝固过程中容易出现颗粒空间分布不均、团聚,涂层开裂、产生气孔等问题,进而降低复合涂层的质量与性能^[16-17]。仅通过调整激光参数、预热基板或后续热处理等手段难以满足性能要求^[18]。因此,外加能场辅助激光加工技术已成为激光研究的新方向,如电磁搅拌、感应加热、机械振动和超声振动等^[19]。其中超声波振动操作设备具有简单、无污染、能耗低等优点,此外超声波可实现包括纳米颗粒在内的增强颗粒的去团聚和分散^[20],具有

收稿日期:2024-10-10

基金项目:国家自然科学基金(52205221);浙江省自然科学基金(LY24E050008);中国博士后科学基金(2023M741445);省属高校基本科研业务费(RF-A2023008)

作者简介:迟一鸣,女,1993年生,博士,助理研究员,浙江工业大学激光先进制造研究院,浙江 杭州 310023, E-mail: chiyiming@zjut.edu.cn

细化晶粒、消除夹杂物和气孔、降低残余应力等作用^[21]。Zhuang 等^[22]系统研究了超声对激光熔覆 4wt%TiC 增强 CrMnFeCoNi 涂层中颗粒分布及性能的影响,发现超声振幅的增加促进了 TiC 的部分溶解,TiC 呈鱼骨状沿着晶界分布,加速了晶间腐蚀的发生。Li 等^[23]通过超声振动辅助激光熔覆的方法在 45 钢表面制备了 Ni/WC/La₂O₃ 复合涂层,当超声功率为 800 W 时,涂层中的 WC 颗粒分布均匀,碳化物析出量增加,微观组织发生细化,复合涂层耐磨性提升。He 等^[24]采用超声振动辅助激光熔覆方法在 GTD-111 高温合金表面制备了 ZrB₂ 和 ZrB₂/TiB₂ 两种陶瓷增强复合涂层,实现了增强颗粒的均匀分布。上述研究中,超声辅助激光制备表面复合涂层多采取外加增强颗粒方法,并主要围绕超声振动对合金熔体或外加陶瓷颗粒增强相的影响,而对原位生成增强相的形态、空间分布等作用机理的关注较少。相比于外加增强颗粒尺寸大、界面结合性差等一系列缺点,通过熔池中的原位反应直接生成增强颗粒具有热稳定性好,尺寸细小,与基体结合良好等优点^[25],更具有应用前景。

本工作以 Ti-B₄C 作为合金化材料,采用超声振动辅助激光合金化方法在 7075 铝合金表面制备原位自生颗粒增强铝基复合涂层。讨论了不同超声振幅对激光合金化层物相组成、微观组织、微区成分的影响,分析了超声/激光复合能场下原位增强颗粒的界面特征,并进一步分析了复合涂层的摩擦磨损机制。

2 实验

选用基材为 7075-T6 铝合金,尺寸为 $\Phi 100\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 。试验前用 1000 粒度 SiC 砂纸打磨铝板表面以去除氧化膜,再放入无水乙醇中超声清洗 10 min 以去除表面污渍,烘干后隔绝空气放置备用。合金化材料选用 B₄C 粉末 (20~30 μm ,纯度 99.9%) 和纯 Ti 粉末 (30~40 μm ,纯度 99.9%)。此外,考虑到 Fe-Al 金属间化合物是具有良好发展潜力的高温应用材料且 Fe 元素来源广泛、成本低,本研究同时引入 Fe 基自熔合金粉末 (30~40 μm ,化学成分如表 1 所示) 作为涂层材料^[26]。在氩气氛围保护下将 3wt% B₄C 粉末、9wt% Ti 粉末、余量为铁基合金粉末在高性能行星式球磨机 (南京南大仪器,QM-3SP4) 中球磨 2 h,转速 300 r/min,混合后的粉末放入真空干燥箱中温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h 备用。

本研究中使用自主设计超声/激光复合原位合金化平台,专门适用于铝合金表面铝基复合涂层制备,试验装

置示意图如图 1 所示。其中使用半导体双光路激光器 (Laserline, LDF6000-100) 进行激光合金化,经过前期试验优化激光工艺参数为:激光功率 4800 W,扫描速度 6 mm/s,光斑直径 4 mm,多道试样搭接率为 30%。采取同轴送粉的方式,将混合粉末伴随氩气气流沿激光束轴线输送到基板表面,送粉量 15 g/min。图 1 为超声辅助激光合金化加工装置示意图,本研究将超声波由底部通过超声波换能器与基材接触传递,在激光合金化过程中同步施加连续超声振动,振动频率为 20 kHz,超声波输出振幅 A 分别为 0、50、70 和 90 μm ,制备得到的试样分别记作 S0、S1、S2 和 S3。为避免熔池受到氧化,整个试验过程在高纯氩气气氛保护箱中进行,并保持氩气流量为 10 L/min 连续泵入。

使用共聚焦激光扫描显微镜 (CLSM, KEYENCE VK-X1000) 测量试样表面粗糙度,随机选取 3 处位置取平均值。采用线切割机沿涂层截面切取金相试样,使用 800#~2000#SiC 砂纸和 W2.5 金刚石抛光膏打磨并抛光直至试样表面光滑无划痕,使用腐蚀剂 (5vol% 硝酸+5vol% 氢氟酸+90vol% 乙醇) 进行化学腐蚀。用扫描电子显微镜 (SEM, ZEISS EVO18) 对涂层的微观组织进行观察和分析,采用 Bruker 能谱仪 (EDS, Nano Xflash Detector 5010) 进行元素点、线、面分析。试样表面打磨清洗后使用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical X' Pert PRO) 鉴定样品中存在的物相,选用 Cu K α 射线在 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ 范围扫描,工作电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA,扫描速度为 10 $^{\circ}$ /min。利用透射电子显微镜 (TEM, FEI Tecnai G2 F30 STWIN, NI) 对原位增强相的微观结构进行明场像和高分辨晶格像观察,对其界面特征进行分析。

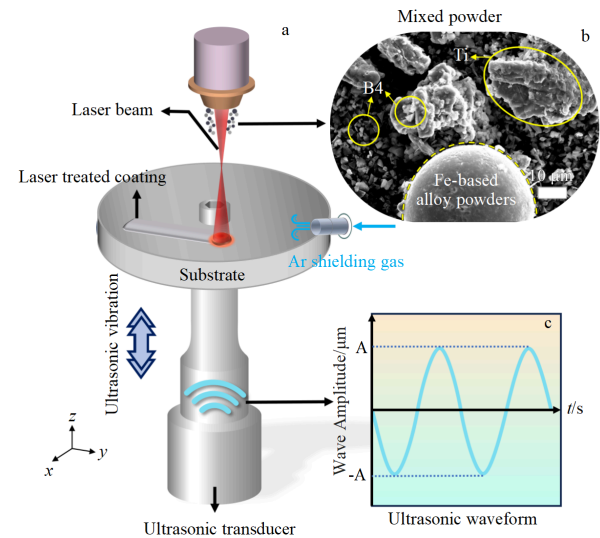


图 1 超声/激光复合原位合金化装置示意图
Fig.1 Schematic of experimental system (a), powder morphology (b), and ultrasonic waveform (c)

表 1 Fe 基自熔合金粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of Fe-based self-fusing alloy powders (wt%)

Cr	Ni	Mo	Si	B	C	Fe
15.16	5.13	1.29	0.85	0.25	0.11	Bal.

使用维氏显微硬度计(Shimadzu HVM-2T)在涂层截面上由表层到基体依次测量涂层的显微硬度,设定负载 200 g,载荷时间 15 s,每个水平位置选 3 个点测量后取平均值。使用球盘式摩擦磨损试验机(兰州中科凯华, HT-1000)在室温下进行干式摩擦磨损试验,以直径为 5 mm、硬度为 840~850 HV 的 GCr15 钢球作为对磨材料。设定载荷为 750 g,转速 350 r/min,试验持续时间 30 min,在滑动磨损测试期间连续记录摩擦系数(coefficient of friction, COF)。每个试样至少测试 3 次,以确保数据的准确性。在摩擦磨损试验后使用 CLSM 测量磨痕的横截面轮廓和三维形貌,计算得到磨损体积。

3 结果与讨论

3.1 物相分析

不同激光合金化涂层的 XRD 结果如图 2 所示,通过对比 PDF 标准卡片可知涂层中除了生成 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ 铁铝金属间化合物外,还原位生成了 TiB_2 、 TiC 、 Cr_7C_3 和 Cr_2B 等碳化物和硼化物增强相。已有文献表明,化学反应生成 TiB_2 、 TiC 、 Cr_7C_3 和 Cr_2B 的吉布斯自由能在很宽的温度范围(500~2000 K)内都是负值,因此 B_4C 与 Ti、Cr 金属元素之间可以自发进行原位反应^[27]。从图中可以看出,施加超声振动前后涂层的衍射峰相似,表明超声振动的引入并未改变涂层中的物相组成。与 S0 试样对比, S1~S3 涂层的 TiB_2 的衍射峰($2\theta=34.17^\circ$ 、 61.62° 、 68.38°)、 TiC 的衍射峰($2\theta=35.91^\circ$ 、 41.70° 、 60.45°)、 Cr_7C_3 的衍射峰($2\theta=39.19^\circ$ 、 50.19°)和 Cr_2B 的衍射峰($2\theta=39.14^\circ$ 、 49.89°)都显示出增强的趋势,说明超声振动的引入促使涂层中原位生成更多的 TiB_2 、 TiC 等原位增强相。

Arrhenius 方程是描述化学反应的反应速率与温度之间关系的经验关系式^[28],可通过反应速率常数 $k(T)$ 量化反应发生的速度:

$$k(T) = A \exp(-E_a/k_B T) \quad (1)$$

式中, k 表示反应速率常数, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$; A 是频率因子, $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$; E_a 表示表观活化能, kJ/mol ; k_B 是玻尔兹曼常

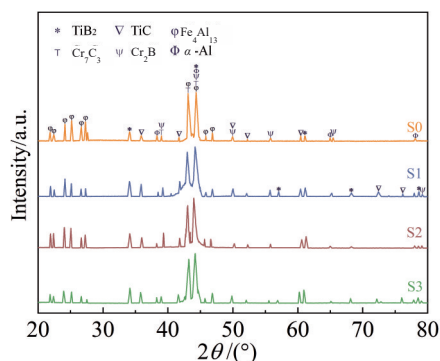


图2 涂层的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of coatings

数, $8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 是绝对实验温度, K。根据式(1)可知在其他条件参数不变时,反应环境温度升高,反应速率常数增加,即反应速率提升。超声波在液体中传播时产生声空化效应,在空化气泡坍塌时将产生局部“热点”的微环境,导致极高的温度(3000~5000 K)和压强(高达 10000 个大气压)^[29],从而提升了原位化学反应速率。此外,当空化气泡发生内爆和坍塌时,将引起气泡壁附近的高剪切应力和高速微射流等流体动力学现象,有助于提高熔体系统中传质系数,加快熔池中原位反应速率^[30]。因此,引入超声振动后有效促进了熔池中原位化学反应的进行,提高了涂层中陶瓷增强相的数量,这与 XRD 结果相一致。

3.2 表面和截面形貌

图 3a~3d 为有无超声振动辅助时涂层的表面形貌对比。从宏观上看,4 种涂层整体均较为平整和连续,施加超声振动下制备的涂层,加工区域边缘球化粉末与金属结节数量明显减少,表明超声振动在一定程度上抑制了涂层边缘粉末球化与金属结节的产生。这一现象主要归因于超声波所引起的声流现象,当超声波在液态熔池中传播时,超声波能量因熔池中粘性阻力和固体颗粒的散射所衰减,产生声压梯度和声流效应,从而促进流体的流速和散热,进而诱导熔池中产生宏观对流^[31]。S0~S3 涂层的表面粗糙度分别为 25.61、29.72、31.27 和 31.05 μm ,随着超声振幅的增加,熔池内部在声波作用下的高频振

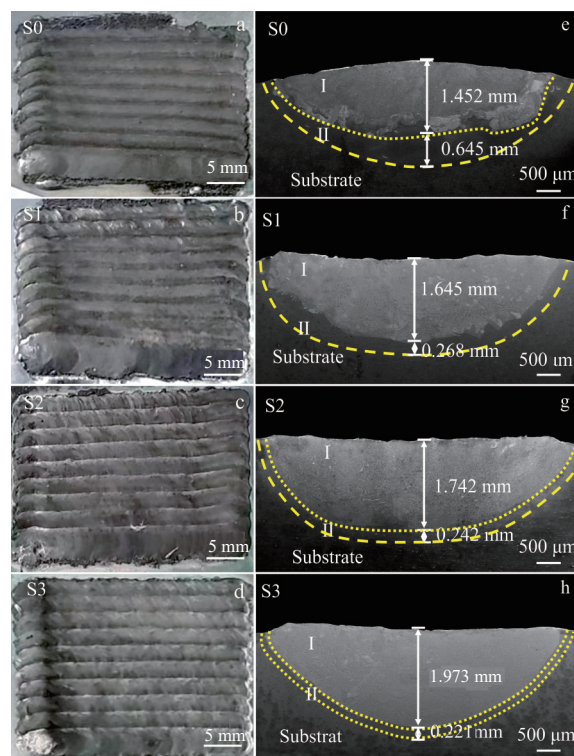


图3 涂层的表面和截面形貌

Fig.3 Surface morphologies (a-d) and cross-sectional morphologies (e-h) of the coatings: (a, e) S0, (b, f) S1, (c, g) S2, and (d, h) S3

动变得更加强烈,导致表面粗糙度呈轻微上升趋势。

图 3e~3h 显示了 S0~S3 涂层截面形貌,可分为明显的 3 个区域,即合金化区(I)、结合区(II)以及基体,涂层与基体都呈现出良好的冶金结合,且涂层结构致密,没有明显的裂纹及气孔等缺陷。未施加超声振动时,S0 涂层合金化区厚度约为 1.452 mm,结合区厚度约为 0.645 mm;施加超声后 S1~S3 涂层的合金化区厚度增加到 1.645~1.973 mm,结合区厚度下降至 0.221~0.268 mm。经计算,S0~S3 涂层的稀释率分别为 82.11%、88.29%、89.73% 和 92.34%,表明随着超声振动振幅升高,涂层合金化区厚度增加,结合区厚度下降,涂层稀释率增加。这是由于超声振幅增大,导致熔池内相互摩擦产生的热能增多,同时强烈的熔池对流会以更快的速度将高温熔体从上部带至底部,从而进一步增加基材的熔化,使涂层深度和稀释率

均有提高^[32]。

此外,对比图 3e~3h 可以看出未施加超声振动时涂层结合区存在大量不规则沉积,施加超声振动后,涂层与结合区交界处的不规则沉积明显减少甚至消失,涂层组织更加均匀。分别对 S0、S2 与 S3 涂层结合区处进行 EDS 面扫描分析,结果如图 4 所示。图 4a~4d 为 S0 试样结合区处 Fe、Ti、Al 3 种元素的面分布,可观察到 Fe 元素在底部表现出明显的偏析,Ti 元素在涂层内部存在局部区域的富集。未施加超声振动时,受表面张力梯度驱动的马兰戈尼流动是影响激光熔池熔体流动的主要因素^[33],Fe、Ti 等元素与 Al 元素密度相差过大,若快速凝固过程中熔池对流不充分,则这些元素容易富集到熔池下部而产生偏析。此外,涂层内部 Ti 元素的富集还表明了细小的原位生成陶瓷相在自身尺寸效应的作用下也发生

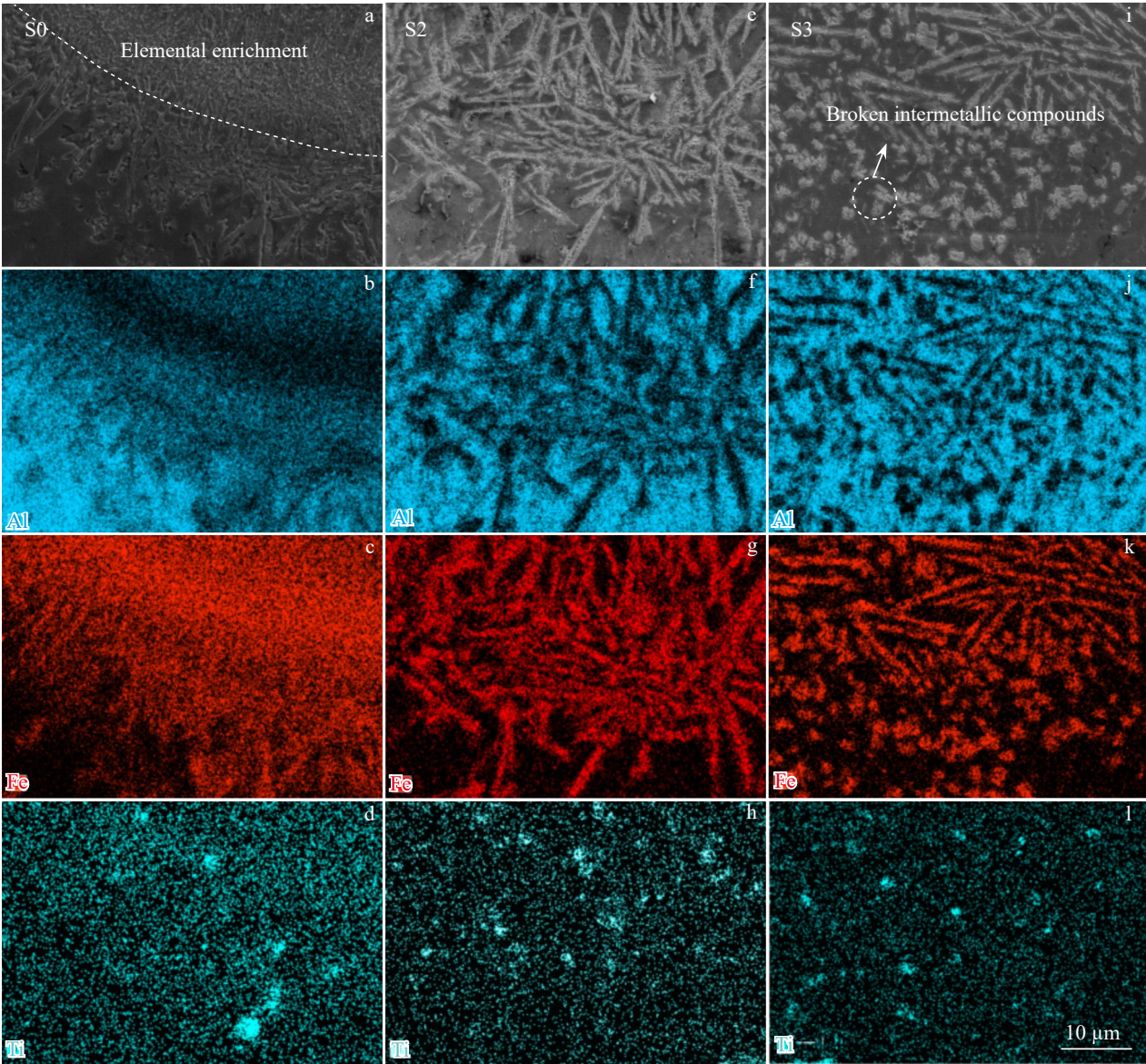


图 4 S0、S2 和 S3 涂层结合区元素面扫描分布
Fig.4 EDS element mappings of coating bonding zone: (a-d) S0, (e-h) S2, and (i-l) S3

了团聚,导致了涂层组织的不均匀。相比之下,施加超声振动后涂层内部和结合区的元素富集现象减弱甚至消失(如图4e~4h所示)。结合区内不规则块状沉积组织逐渐转变为尺寸细小的板条状或针状。这主要是由于超声波引起的空化效应、声流效应和机械搅拌等非线性效应引起熔池中的剧烈流动,改变了传统的自然对流模式^[34],熔池内部的马兰戈尼对流效应演变为强制对流效应,减弱了溶质元素在熔池底部的富集。随着元素富集区域的减少,结合区处应力降低,有利于提高涂层与基材的结合强度。同时,超声空化效应形成的高强度冲击波有效地打破了原位自生增强相颗粒的团聚,增强相颗粒随着熔池的快速流动均匀地分散在涂层内部,有助于提高原位增强相与合金熔体之间的润湿性^[35]。当超声振幅增加到90 μm 时,超声所引起的声流与空化效应使S3涂层结合区处(图4i~4l)板条状或针状Fe-Al金属间化合物进一步碎裂,形成不规则颗粒状组织。根据Wang和Priyadarshi等人的研究可知空化气泡坍塌产生的冲击波是原位自生金属间化合物碎裂的主要原因^[36-37]。

3.3 微观组织分析

图5为S0与S2涂层中的典型组织形貌与EDS成分分析。如图5a所示,S0合金化层由六方柱状、不规则颗粒状第二相以及板条状基底组成。图5c~5f分别为对应的EDS结果:其中六方柱状或块状结构(点1)主要含有Ti和B,原子比约为1:2,可知是 TiB_2 ;颗粒状结构(点2)主要由Ti和C原子组成,原子比约为1:1,可推测其为TiC;涂层中均匀分布的一些细小针状组织(点3)富含Cr、B、C等元素,根据XRD分析,推测其为Cr-B或Cr-C化合物;板条状结构(点4)主要由Fe和Al元素组成,原子比约为1:3,结合前文XRD物相分析可推测为 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$,其中还固溶了少量Cr和Ni等元素。如图5a所示,在激光快速凝固过程中,由于原位增强颗粒尺寸细小,在生长过程中倾向于自发团聚从而降低表面能,因此在S0涂层中可观察到原位增强颗粒的团聚组织,这与前文中图4的元素面分布结果相一致。如图5b所示,在施加超声之后,S2涂层中Fe-Al金属间化合物与原位增强颗粒的尺寸均明显细化。原位增强颗粒的形状转变为极细小的不

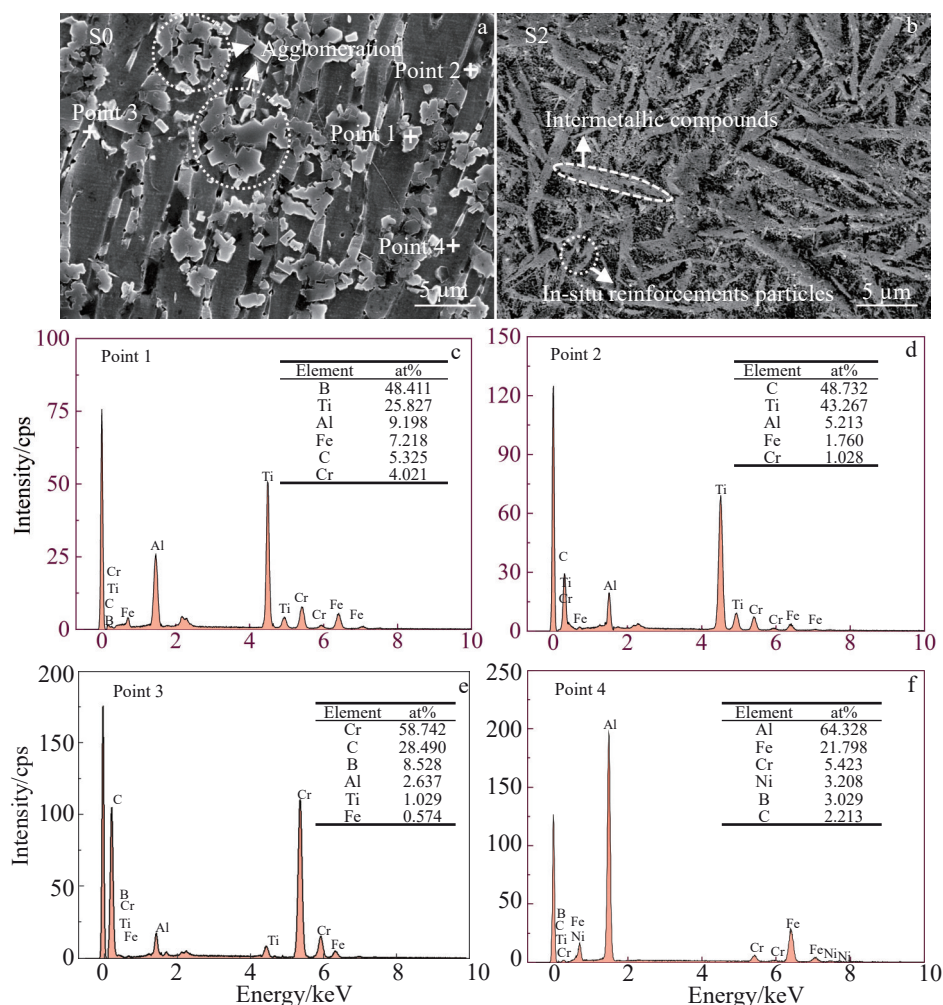


图5 S0和S2涂层典型微观组织及EDS成分分析

Fig.5 Typical microstructures of S0 coating (a) and S2 coating (b), and corresponding EDS results (c-f)

规则片状或颗粒状,并且仍保持均匀分散于涂层中,没有出现团聚现象。这是由于声空化效应产生的高压能够克服细小颗粒之间的范德华势能而使颗粒分散^[38],此外第二相颗粒弥散分布增加了形核质点,同样促进了原位增强相尺寸的减小和形貌的改变^[39]。

为了进一步分析涂层中原位增强相的微观界面特征,使用 TEM 对其进行观察。图 6a 为 TEM 明场图像,清晰地显示了涂层中 TiC、TiB₂ 和 α -Al 之间的界面。图 6b~6d 分别为 A 区、B 区和 C 区相应的选区电子衍射花样。通过标定可知,3 个区域分别是 α -Al 的 [110] 晶带轴、TiC 的 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 晶带轴和 TiB₂ 的 [11 $\bar{2}$ 0] 晶带轴。图 6e 显示了图 6a 中 α -Al 和 TiC 界面处的高分辨晶格像,从图中可以看出,面心立方结构的 TiC 和 α -Al 基体之间的界面干净且结合良好,存在 $(\bar{1}11)_{\text{TiC}}//(\bar{1}\bar{1}\bar{1})_{\alpha\text{-Al}}$ 的取向关系。经计算,两者之间的晶格失配率为 6.81%,即为半相干界面。同理,图 6f 为 TiB₂ 与 α -Al 的界面高分辨晶格像,可以看出 TiB₂ 与 α -Al 具有很好的界面结合,界面连续且无污染,取向关系为 $(0001)_{\text{TiB}_2}//(1\bar{1}\bar{1})_{\alpha\text{-Al}}$ 。根据二维晶格失配理论^[40],计算六方晶系 TiB₂ (0001) 平面与立方晶系 α -Al ($1\bar{1}\bar{1}$) 平面之间的晶格失配率约为 5.83%,可视为相干界面。上述 TEM 分析计算表明,通过原位反应生成的 TiC 与 TiB₂ 颗粒与 α -Al 之间具有良好的匹配性和润湿性,且二者均可作为 α -Al 的有效异质成核质点,促进晶粒细化。

图 7 显示了 S0~S3 试样涂层中部组织的微观形貌及平均晶粒尺寸的对比。如图 7a~7d 所示,随着超声振幅的增加,板条状的 Fe-Al 金属间化合物逐渐细化且分布排列方向更为散乱无序,原位生成的颗粒状第二相尺寸

减小、数量明显增加。图 7e~7h 为相应的金属间化合物与原位增强颗粒尺寸分布统计 (D_{IC} 为金属间化合物尺寸,选取板条两侧从头至尾长度; \bar{D}_{IC} 为金属间化合物平均尺寸; D_{IRP} 为原位增强颗粒尺寸,选取最宽处直径; \bar{D}_{IRP} 为原位增强颗粒平均尺寸),随着超声振幅由 0 μm 提高到 70 μm , \bar{D}_{IC} 由 24.83 μm 下降至 8.077 μm , \bar{D}_{IRP} 由 1.98 μm 下降至 0.52 μm 。当超声振幅进一步提高到 90 μm 时, \bar{D}_{IC} 和 \bar{D}_{IRP} 略有增加,但仍明显低于 S0 试样。此外, S1~S3 涂层中 95% 以上的原位增强颗粒的尺寸均小于 1 μm ,第二相尺寸更为均匀。

根据文献可知,超声波在熔体中能否产生空化效应与超声波频率、熔体密度、振幅等参数有关^[41-42]。根据 Zhao 等^[43]的研究,当超声波频率为 20 kHz、铝合金熔体密度为 2.78 g/cm³、超声在铝合金熔体中的传播速度为 4.6×10^3 m/s^[42]时,可计算出本研究中超声振幅最小为 50 μm 时对应的超声波强度约为 25 242 W/cm²,远大于文献中提到的铝熔体中发生声空化效应时所需的阈值 100 W/cm²^[43],表明在本文的实验参数下,超声可以在激光合金化过程中有效产生空化效应进而对涂层组织产生影响。因此,本研究中引入超声振动辅助激光合金化对组织产生的细化作用,一方面归因于超声波的声流搅拌作用可以加快凝固潜热的释放、缩短熔池凝固时间^[44]。另一方面,空化效应所产生的局部区域高温高压提高了过冷度、增加了形核率,且在冷却阶段,空化气泡和高速声流对熔池内的晶粒生长产生有益的碎裂效应,促进了更多成核位点的形成。以上几种因素共同作用,有效实现了涂层中金属间化合物与原位增强相的晶粒细化。这

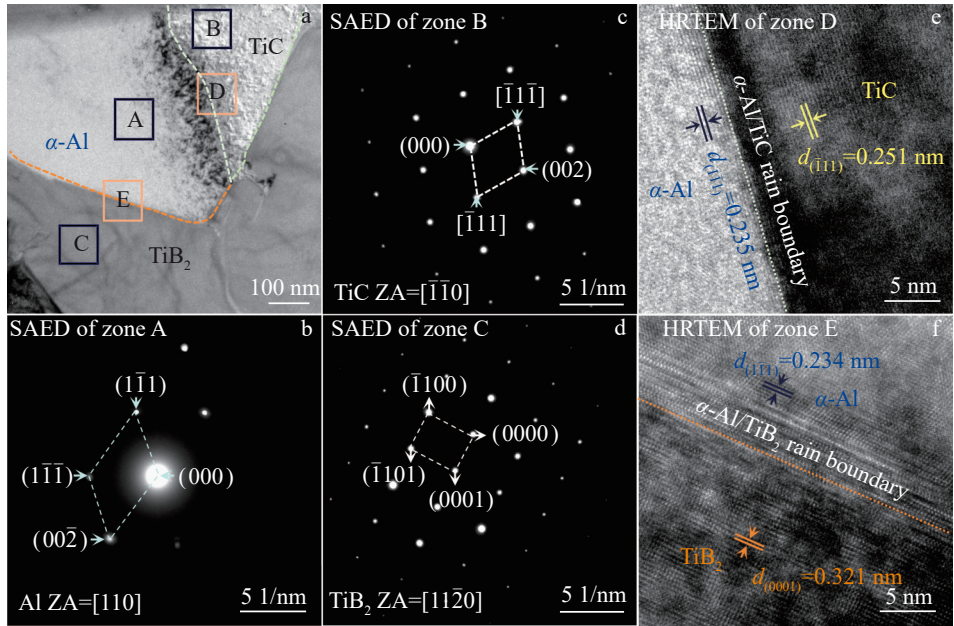


图 6 涂层中原位生成 TiC 和 TiB₂ 的 TEM 分析

Fig.6 TEM images of α -Al, TiB₂ and TiC (a); SAED patterns of α -Al (b), TiC (c) and TiB₂ (d); HRTEM images of TiC/Al interface (e) and TiB₂/Al interface (f)

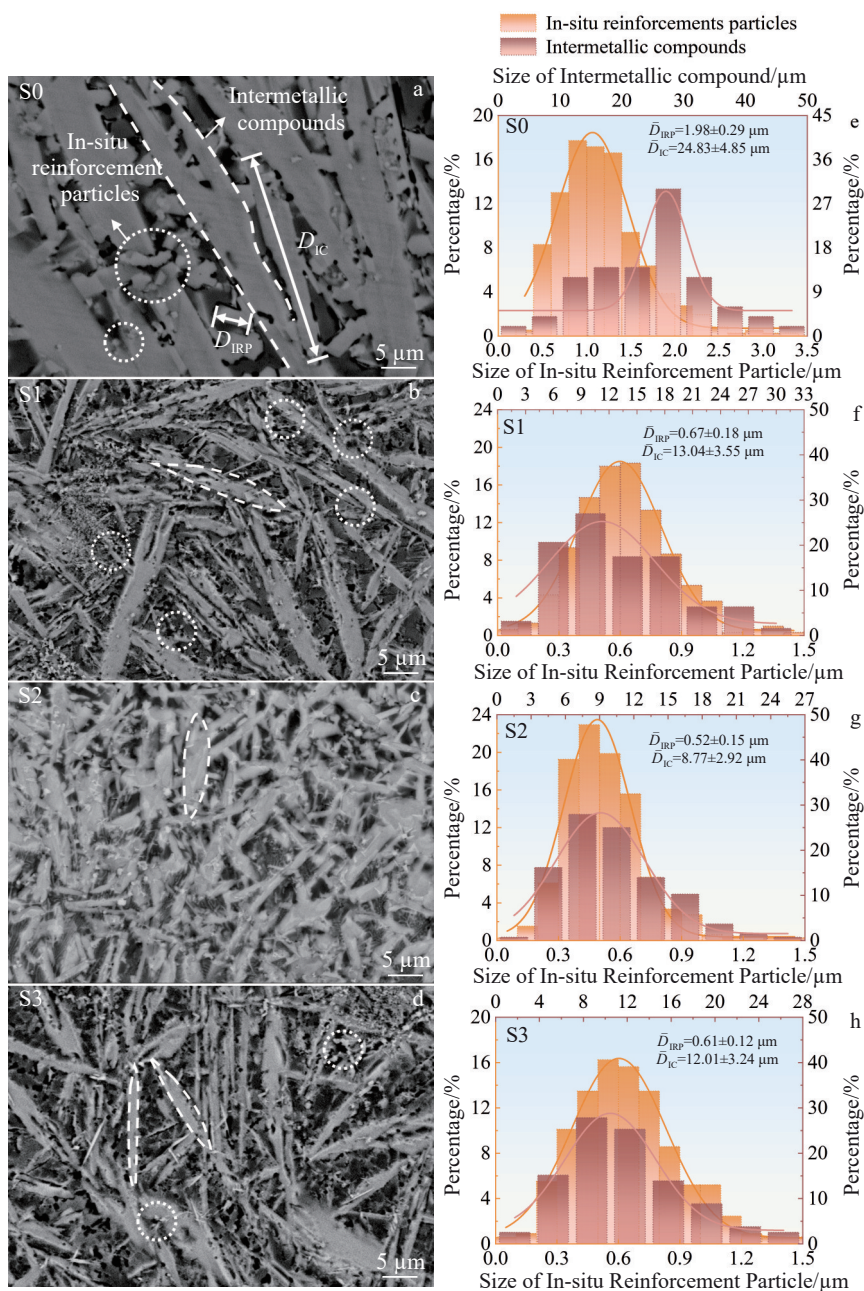


图7 涂层合金化区微观组织SEM照片与对应尺寸分布统计

Fig.7 SEM morphologies (a–d) and size distribution of phases (e–h) in alloyed coating: (a, e) S0, (b, f) S1, (c, g) S2, and (d, h) S3

与 Todaro 等^[45]的研究结果相一致。此外有研究指出超声波强度的过度增加,超声热效应也变得更加显著,会在一定程度上减缓金属液的冷却速度延长结晶时间,这将促进晶粒的持续生长,导致组织粗化而无法进一步细化晶粒^[46–47]。因此当超声振幅进一步提高到 90 μm ,金属间化合物与原位增强颗粒尺寸略有增加。

3.4 硬度和耐磨性分析

图 8a 为 4 组试样涂层的显微硬度分布, S0~S3 试样的平均显微硬度值分别为 424.81、565.74、703.87 和 636.99 $\text{HV}_{0.2}$, 分别约为基体硬度 (122 $\text{HV}_{0.2}$) 的 3.48、4.64、5.77 和 5.22 倍。这得益于涂层中形成了硬度较高

的 Fe-Al 金属间化合物 (700~800 HV) 以及弥散分布的高硬度 TiB_2 和 TiC 等硬质陶瓷颗粒。在施加超声后,由于 Fe-Al 金属间化合物与原位增强相尺寸降低,细晶强化和弥散强化共同作用使涂层的硬度进一步提升^[48]。随着超声振幅由 50 μm 增加到 70 μm ,空化形原子核的数量和空化气泡的生长速率大大提高^[49],增强了熔池中的空化效应和声流作用,涂层平均显微硬度呈增加趋势,分别为未施加超声时的 1.33 和 1.66 倍。然而,当超声振幅进一步提高到 90 μm 时, S3 试样涂层显微硬度有所下降。对 S0~S3 涂层进行 EDS 面扫描分析,由结果可知 S0~S3 涂层中 Al 元素的质量分数分别约为 60.712wt%、62.296wt%、

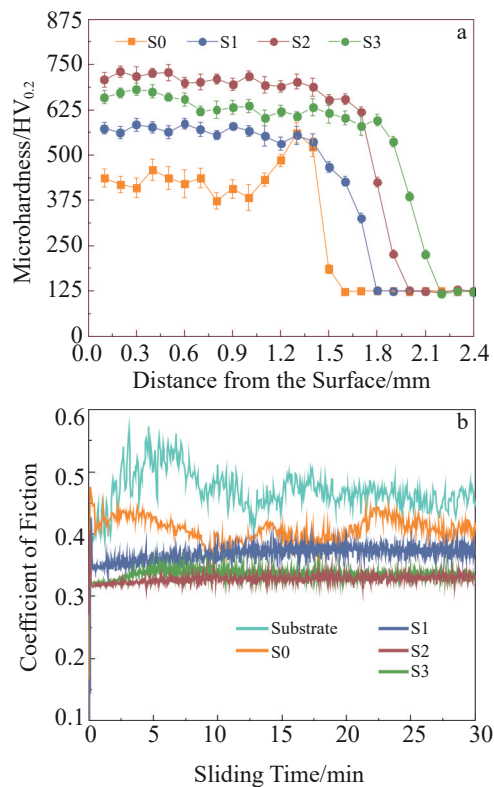


图8 涂层硬度及摩擦系数曲线

Fig.8 Microhardness distribution (a) and coefficient of friction curves of coatings and substrate (b)

64.011wt%和66.964wt%。由于超声所引起的声流与空化效应加速了熔池对流,使得熔池顶部高温更快传导至熔池底部,增加基材的熔化。导致Al元素在涂层中所占比例增加,从而增加了涂层中 α -Al的含量,过多硬度较低的 α -Al降低了S3涂层的整体硬度。

图8b分别为基体与S0~S3涂层的摩擦系数曲线。在初始阶段,摩擦系数迅速升高,然后逐渐趋于稳定。这是由于磨损过程中表面形态与受力情况在磨球的作用下逐渐发生变化:在摩擦初始磨合阶段,由于摩擦副与试样材料表面的实际接触面积比较小,极大的接触应力作用于表面,导致严重的磨损。随着磨损程度的加深,材料表面的凹凸会逐渐被磨削掉并形成犁沟,磨球与材料表面的接触面积增加的同时磨损逐渐平缓并最后进入稳定阶段。与基体和未施加超声的涂层COF曲线相比,引入超声振动的涂层COF曲线波动较小,仅在初始阶段略有波动,并随着磨损时间的增加进入稳定阶段。去除前5 min磨合阶段的数据,通过计算基体平均COF值为 0.469 ± 0.025 ,未施加超声时S0涂层平均COF值下降至 0.404 ± 0.018 ,当施加超声后S1~S3涂层平均COF值进一步降低为 0.381 ± 0.009 、 0.330 ± 0.005 和 0.341 ± 0.006 。与基体相比,S0~S3涂层较低的COF数值表明了涂层中Fe-Al金属间化合物与原位生成的硬质陶瓷颗粒提升了涂层的

显微硬度,增加了其抗塑性变形能力,从而有效地抵抗了摩擦副对涂层的侵入,改善了摩擦学性能。在相同载荷下,硬度较高的表面通常表现出较小的接触面积和较低的摩擦系数。当施加超声后,S1~S3涂层相比S0涂层具有更高硬度,因此在磨损过程中具有较低的摩擦系数。并且由于超声作用下涂层中增强颗粒分布更加均匀,减少了涂层的应力集中,降低涂层表面磨损脱落,摩擦系数波动也更小。当超声振动由50 μm 增加至70 μm 时,涂层晶粒进一步细化,细晶强化作用下S2涂层显微硬度也更高,摩擦系数进一步降低。当超声振动振幅进一步增加至90 μm 时,由于S3涂层微观组织发生粗化以及Al元素过高的稀释作用共同导致涂层显微硬度有所降低,进而S3涂层摩擦系数相比S2涂层略有增加。

图9a为基材与涂层磨痕的截面轮廓,可以得到磨痕的深度和宽度。采用文献[50]中所列出的公式计算磨损率,磨损数据与计算结果如表2所示。与基体的高磨损率($2.47\times 10^{-3}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$)相比,未施加超声的S0试样磨损率下降至 $0.86\times 10^{-3}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$,在辅助施加超声后S1~S3试样的磨损率进一步降低,分别为 0.32×10^{-3} 、 0.21×10^{-3} 和 $0.25\times 10^{-3}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。从图9a中可以看出,基体的磨痕轮廓深而宽,这是由于硬度和弹塑性模量相对较低的铝合金在摩擦磨损过程中,由于剪切力的作用容易发生塑性变形,导致基体较高的摩擦系数和磨损量。相比之下,S1~S3试样中的金属间化合物与原位增强相组织得到了显著的细化,在细晶强化和弥散强化等的共

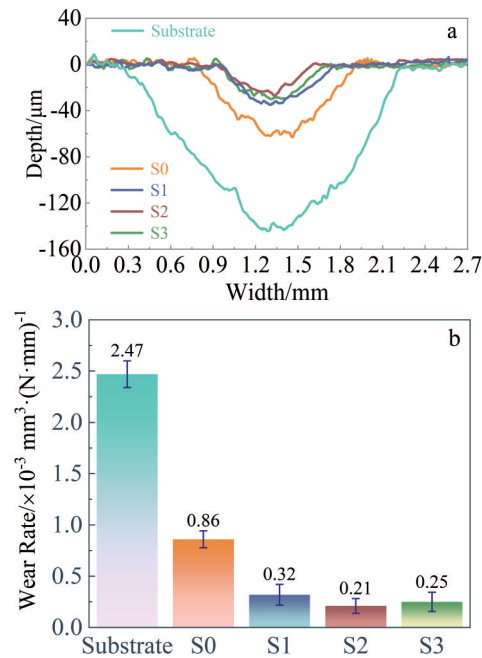


图9 基体和涂层磨痕截面轮廓与磨损率

Fig.9 Cross-sectional profiles of the worn surface of substrate and S0-S3 coating (a), and corresponding wear rate (b)

同作用下涂层的抗磨损变形能力极大提高。特别是超声振幅为 70 μm 时, S2 涂层的耐磨性高达基材的约 11.8 倍, 是未施加超声振动涂层的 4.1 倍, 表现出优异的耐磨性能。但当超声振幅为 90 μm 时, 由于 S3 涂层中金属间化合物与原位增强颗粒的略微粗化与 Al 元素占比的提升, 摩擦系数与 S2 涂层相比较高, 受到的剪切应力增加使其抵抗摩擦切削能力降低, 因此 S3 磨损率由 $(0.21 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 提高至 $(0.25 \pm 0.09) \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

为进一步阐明涂层的耐磨机制以及超声振动对磨损性能的影响, 利用 SEM 观察基材、S0 与 S2 试样的磨损表面形貌。如图 10a 和 10d 为基材表面磨损形貌, 呈现出明显的大量平行于滑动方向的深犁沟、凹坑和塑性变形。这是由于铝合金的显微硬度较低, 在磨损过程中产生的磨屑脱落、嵌入或粘附在试样表面, 产生微切削效应并随着磨球的继续运动而形成犁沟。明显的变形和剥落坑表明基材的主要磨损机制是严重塑性变形导致的粘着磨损和磨料磨损^[51]。与基体相比, S0 试样的犁沟较浅(图

10b、10e), 表面可见不同程度的剥落和少量的颗粒状磨屑, 很大程度上表现出磨粒磨损特征。这是由于涂层中原位生成的硬质增强相与金属间化合物的强化作用显著提高了涂层对磨球的抵抗作用, 有效地抑制了磨损的发生。尽管如此, 由于原位增强颗粒的团聚造成了涂层微观组织与局部显微硬度的不均匀, 剥落的磨屑尺寸也出现较大差异, 这也与前文中 S0 涂层 COF 曲线波动较大的试验结果相一致。相比之下, 如图 10c 和 10f 所示, 引入超声振动后, 合金化层的磨痕表面相对光滑、沟槽较浅、剥落坑较少, 剥落产生的磨屑尺寸也更为细小, 仅表现出轻微的磨粒磨损特征。在超声振动诱发的声流效应、声空化效应下, S2 涂层中金属间化合物以及原位自生增强相的尺寸进一步减小, 原位自生增强相数量增加, 涂层微观组织更为均匀。综上, 在细晶强化、弥散强化以及固溶强化等协同作用下, 超声振动的引入进一步提高了涂层的耐磨性能。

表 2 基体和涂层的磨损数据

Table 2 Wear data of the substrate and the coatings

Sample	Width of wear scar/ mm	Depth of wear scar/ μm	Wear volume/ mm^3	Sliding distance/m	Wear coefficient/ $\times 10^{-3} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$
Substrate	1.98	143.38	5.99	329.87	2.47 ± 0.13
S0	1.26	69.89	2.08	329.87	0.86 ± 0.08
S1	0.93	34.62	0.78	329.87	0.32 ± 0.10
S2	0.74	27.10	0.51	329.87	0.21 ± 0.07
S3	0.89	37.63	0.61	329.87	0.25 ± 0.09

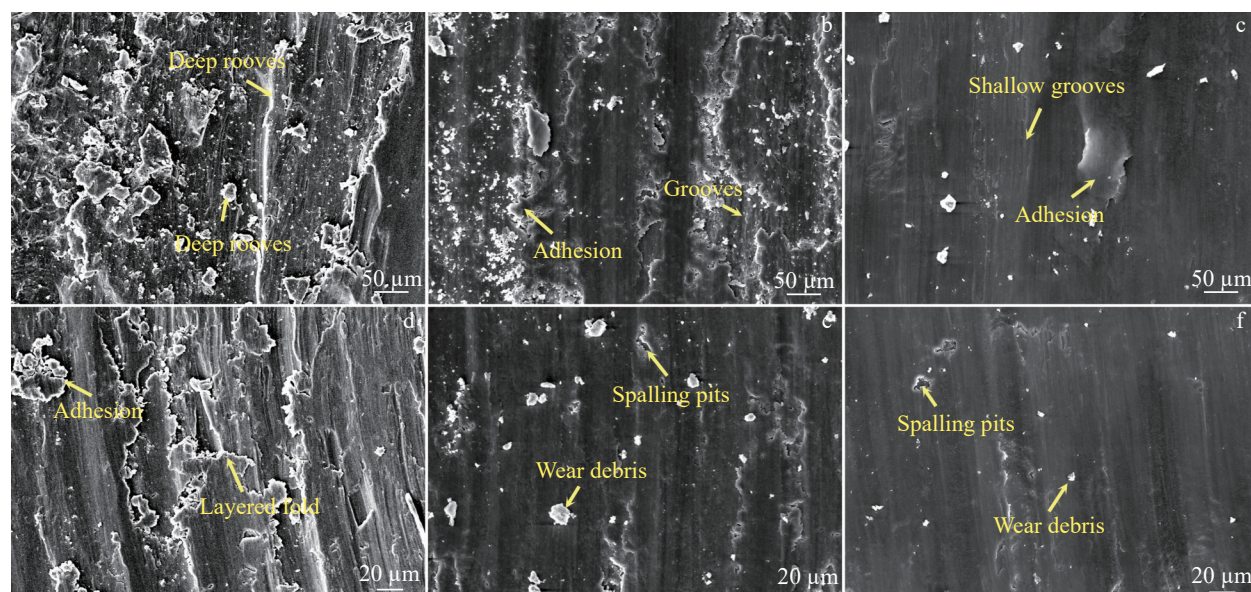


图 10 基板、S0 和 S2 的磨损表面形貌

Fig.10 Worn surface morphologies of the substrate (a, d), S0 coating (b, e), and S2 coating (c, f)

4 结论

1)制备的铝基复合涂层主要由 α -Al、金属间化合物Fe₄Al₁₃和原位生成的TiB₂、TiC、Cr₇C₃和Cr₂B等增强相组成。其中原位生成的TiB₂和TiC与 α -Al之间界面结合良好,界面失配率分别约为5.83%和6.81%。在激光合金化过程中辅助超声波振动并未改变涂层的相组成,超声振动的引入促使涂层中生成更多的原位增强颗粒。

2)超声波振动使涂层边缘球化粉末与金属结节数量明显减少,表面粗糙度略有增加。随着超声振幅增加,强烈的熔池对流使得涂层深度和稀释率也呈上升趋势。同时超声波振动加速熔池中的合金元素扩散,减少了涂层与集体结合处的元素富集。

3)当辅助施加振幅为50 μm 的超声时,涂层中部板条状的金属间化合物明显细化,原位增强相颗粒更为细小,原位增强颗粒团聚减少。当超声振幅为70 μm 时,金属间化合物与原位增强颗粒出现进一步细化。当超声振幅为90 μm 时,涂层结合区处金属间化合物碎裂。

4)超声振动使得涂层的显微硬度增加,并且相较于未施加超声时涂层硬度分布更为均匀。超声振幅为70 μm 时,涂层平均显微硬度高达703.87 HV_{0.2},是基体和未施加超声时涂层硬度5.77和1.66倍。辅助施加超声的涂层有效降低摩擦系数和曲线波动程度,磨损机理由粘着磨损转变为轻微磨料磨损。超声振幅为70 μm 时,涂层的耐磨性约为基材的11.8倍,是未施加超声波振动涂层的4.1倍,进一步提高了涂层的耐磨性。

参考文献 References

- [1] Zhang Tingting, Feng Kai, Li Zhuguo *et al. Materials Letters*[J], 2019, 253: 213
- [2] Guo Zhichao, Liang Yongfeng, Sun Tielong *et al. Materials Characterization*[J], 2023, 205: 113316
- [3] Gao Changqi, Ma Qin, Wei Yupeng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2024, 53(3): 643
- [4] Yang Zhengji, Li Zhen, Zhang Liangchi. *Materials Science and Engineering A*[J], 2024, 903: 146643
- [5] Jiang Longtao, Xue Wei, Kang Pengchao *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 937: 168486
- [6] Ma Chenhong, Li Yong, Gao Yuan *et al. Ceramics International* [J], 2024, 50(13, Part B): 24433
- [7] Jafari H, Mansouri H, Honaripisheh M *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2019, 43A: 145
- [8] Yan Xirui, Zhao Kai, Xie Kewei *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 850: 143516
- [9] Xi Honglei, Xiao Wenlong, Li Heng *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 968: 171963
- [10] Zhou Ying, Wang Lei, Chen Han *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2023, 874: 145077
- [11] Li Chuande, Li Yilu, Zou Yunzhi *et al. Materials Science and*

- Engineering A*[J], 2024, 901: 146468
- [12] Chi Yiming, Gu Guochao, Yu Huijun *et al. Optics and Lasers in Engineering*[J], 2018, 100: 23
 - [13] Wu Guilan(吴桂兰), Xu Xiaojing(许晓静), Ge Xiaolan(戈晓岚) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1949
 - [14] Ravnikar D, Dahotre N B, Grum J *et al. Applied Surface Science* [J], 2013, 282: 914
 - [15] Zhang Yunhua, Liu Yan, Wang Jiakun *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 455: 129193
 - [16] Jha A, Dometakis C. *Materials & Design*[J], 1997, 18(4): 297
 - [17] Liu Weiqing, Cao Chezheng, Xu Jiaquan *et al. Materials Letters* [J], 2016, 185: 392
 - [18] Jeong J, Roscher M, An W *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2022, 832: 142462
 - [19] Wu Qilong, Long Weimin, Zhang Lei *et al. Optics & Laser Technology*[J], 2024, 176: 110993
 - [20] Zhou Zhecheng, Wang Qi, Chen Ruirun *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2023, 940: 168940
 - [21] Zhang Li, Huang Guan, Wang Lei *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 7470
 - [22] Zhuang Dongdong, Tao Wangwang, Ni Huamin *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2023, 468: 129744
 - [23] Li Meiyan, Zhang Qi, Han Bin *et al. Optics and Lasers in Engineering*[J], 2020, 125: 105848
 - [24] He Y J, Taheri M, Zou Y H *et al. Materials Letters*[J], 2024, 365: 136449
 - [25] Zhang S H, Li Y, Frederick A *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2023, 311: 117803
 - [26] Chen H, Li R P, Guo S *et al. Wear*[J], 2023, 530–531: 205055
 - [27] Chi Yiming(迟一鸣), Qian Dahu(钱大虎), Yao Zhehe(姚喆赫) *et al. Chinese Journal of Lasers*(中国激光)[J], 2023, 50(24): 77
 - [28] Laidler K J. *Journal of Chemical Education*[J], 1984, 61(6): 494
 - [29] Muthoosamy K, Manickam S. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2017, 39: 478
 - [30] Peshkovsky S L, Peshkovsky A S. *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2008, 15(4): 618
 - [31] Jia Hao, Cao Long, Fu Shuiqi *et al. International Journal of Heat and Mass Transfer*[J], 2023, 215: 124469
 - [32] Li Yongfeng, Tian Shuoshuo, Wu Chuansong *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 64: 1412
 - [33] Yang J, Schlenger L M, Nasab M H *et al. Additive Manufacturing* [J], 2024, 84: 104092
 - [34] Zhang Li, Huang Guan, Wang Liguang *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2023, 27: 7470
 - [35] Utomo A, Alderman N J, Padron G A *et al. Chemical Engineering Research and Design*[J], 2023, 191: 301
 - [36] Wang F, Eskin D, Mi J W *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 141: 142
 - [37] Priyadarshi A, Khavari M, Subroto T *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2021, 70: 105260

- [38] Sumitomo S, Koizumi H, Uddin M A *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2018, 40: 822
- [39] Satish Kumar T, Thankachan T, Giri J *et al. Journal of Materials Research and Technology*[J], 2024, 29: 2458
- [40] Bramfitt B L. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(7): 1987
- [41] Eskin D G, Tzanakis I, Wang F *et al. Ultrasonics Sonochemistry* [J], 2019, 52: 455
- [42] Yamamoto T, Kubo K, Komarov S V *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2021, 71: 105381
- [43] Zhao Yuliang, He Weixiang, Song Dongfu *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2022, 89: 106139
- [44] Feng Xiaohui, Zhao Fuze, Jia Hongmin *et al. International Journal of Cast Metals Research*[J], 2017, 30(6): 341
- [45] Todaro C J, Easton M A, Qiu D *et al. Nature Communications* [J], 2020, 11(1): 142
- [46] Yang Guannan, Lin Wei, Lai Haiqi *et al. Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2021, 73: 105497
- [47] Bi Qiu(毕秋), Li Ke(李克), Gao Ting(高挺) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色合金)[J], 2009, 29 (6): 576
- [48] Li Yuan, Wang Yiyu, Chen Jian *et al. Materials Letters*[J], 2024, 354: 135387
- [49] Jiang Riping, Li Anqing, Hai Xiquan *et al. Materials Today Communications*[J], 2023, 37: 107279
- [50] Alvarez-Vera M, Hdz-García H M, Muñoz-Arroyo R *et al. Wear* [J], 2023, 524–525: 204811
- [51] Soleymani S, Abdollah-Zadeh A, Alidokht S A *et al. Wear*[J], 2012, 278–279: 41

Microstructure and Properties of Ultrasonic/Laser Hybrid In-situ Alloying Ti-B₄C Coatings on Aluminum Surfaces

Chi Yiming^{1,2,3}, Qian Dahu^{1,2,3}, Zheng Biao^{1,2,3}, Yao Zhehe^{1,2,3}, Han Boqun⁴, Yao Jianhua^{1,2,3}

(1. Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

(2. School of Mechanical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

(3. High-end Laser Manufacturing Equipment Provinces and Ministries Jointly Build Collaborative Innovation Center, Hangzhou 310023, China)

(4. Jiangsu Fengdong Thermal Technology Limited Company, Yancheng 224100, China)

Abstract: Using Ti-B₄C as the alloying material, an in-situ various ceramic particles reinforced aluminum matrix composite coating was prepared on the surface of 7075 aluminum alloy using ultrasonic vibration assisted laser alloying process. The effects of different ultrasonic amplitudes (0, 50, 70 and 90 μm) on the overall morphology, phase composition, microstructure, microhardness and wear resistance of the coatings were investigated. The mechanism of ultrasonic vibration on the size, morphology and spatial distribution of in-situ reinforcement phases in the laser alloying process was analyzed. The results show that assisted ultrasonic vibration during laser alloying does not change the phase composition of the coatings, but promotes the in-situ chemical reactions in the molten pool. The diffraction peaks of in-situ synthesized ceramics reinforcement phases such as TiB₂ and TiC are increased with the rise of ultrasonic amplitude. The strong convection in the molten pool produced by the ultrasonic vibrations results in an improvement of the coating surface macro-morphology, a slight increase in roughness, and an increase in coating thickness and dilution. With the increase in ultrasonic amplitude, the acoustic cavitation effect and the acoustic flow effect are enhanced, and the microstructure of the coating is significantly refined. The in-situ synthesized reinforcement particles are not only increased in number but also more uniformly and spatially distributed. Both in-situ synthesized TiB₂ and TiC are well bonded to the α -Al, with interfacial mismatch rates of about 5.83% and 6.81%, respectively, suggesting that they can act as effective nucleation sites to promote grain refinement. The microhardness of the coatings is significantly increased and more uniformly distributed after applying assisted ultrasonic vibration. The average microhardness of the coatings at an ultrasonic amplitude of 70 μm is about 703.87 HV_{0.2}, which is 5.77 and 1.66 times higher than the hardness of the coatings in the substrate and without ultrasonic vibration, respectively. At this time, the coating has the optimum wear resistance, and the wear mechanism is only slight abrasive wear. The wear resistance is approximately 11.8 times that of the substrate, and 4.1 times that of the coating without ultrasonic vibration.

Key words: ultrasonic vibration; laser alloying; in-situ synthesis; particle-reinforced coating; aluminum matrix composites; wear resistance

Corresponding author: Yao Jianhua, Ph. D., Professor, Institute of Laser Advanced Manufacturing, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, P. R. China, E-mail: laser@zjut.edu.cn