文章编号: 1004-0609(2014)08-2100-07

# Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金碳硅元素激光 表面合金化涂层的显微组织及耐磨性能

兰志俊,张德闯,杨 飞,罗致春,林建国

(湘潭大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411105)

**摘 要:**采用 HL-5000 型横流 CO<sub>2</sub>激光器在氩气保护情况下对预置石墨和硅混合粉末的 β 型 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合金进行激光表面合金化处理,在合金表面原位生成碳、硅和钛的化合物改性层,并对其激光表面合金化改性 层的显微组织和耐磨性能进行研究。结果表明,在激光功率 1200 W、激光扫描速度 6 mm/s、激光束斑直径 5 mm 条件下,得到表面平整、细密、无裂纹且与基体形成良好冶金结合的激光表面合金化改性层;改性层外表面主要 由细小的 TiC 颗粒和等轴状 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>组成,而靠近基体的内表面层则由 TiC 枝晶相和共晶组织(Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+β-Ti)组 成;改性层外表面硬度可达 1262HV<sub>0.2</sub>,摩擦因数约为 0.649,而基体的硬度约为 225HV<sub>0.2</sub>,摩擦因数约为 1.039; 与基体合金相比,基体的表面合金化改性层表现出良好的耐磨性能。 **关键词:** 钛合金;激光表面合金化;显微组织;耐磨性能

中图分类号: TG174.445 \_\_\_\_\_\_\_文献标志码: A

# Microstructures and wear properties of coating on Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloy prepared by laser surface alloying of C-Si powders

LAN Zhi-jun, ZHANG De-chuang, YANG Fei, LUO Zhi-chun, LIN Jian-guo

(School of Materials Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**Abstract:** A wear resistance in-situ modified coating was fabricated by 5.0 kW continuous wave CO2 laser alloying technique with silicon and graphite mixed powders on the substrate of a  $\beta$ -type Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn under the protection atmosphere of Ar, and its microstructure and wear properties were investigated. The results show that, under the conditions of laser power of 1200 W, scanning rate of 6 mm/s and beam diameter of 5 mm, a defect-free coating with multi-phases was obtained. The coating consists of two layers. The microstructure of the top layer mainly contains fine TiC particles and equiaxed Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub> phase, while, in the layer close to the substrate, dendritic TiC phase and eutectic phases of Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+ $\beta$ -Ti form. The hardness of the top layer is up to 1262HV<sub>0.2</sub>, which is much higher than that of the Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn substrate (of about 225HV<sub>0.2</sub>). The friction coefficient of the coating is about 0.649, which is much lower than that of the substrate (of about 1.039). The coating exhibits good wear-resisting performance in comparison with Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn substrate.

Key words: titanium alloy; laser surface alloying; microstructure; wear resistance

钛合金具有低密度、高比强度、高耐蚀性、无磁 性、较好的生物相容性等突出优点,被广泛应用于航 空航天、石油化工、生物材料等领域。传统的医用钛 合金主要包括纯钛和  $\alpha + \beta$  型钛合金,但这种  $\alpha$  和

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10972190); 湖南省科技计划重点项目(2012GK2024) 收稿日期: 2013-11-10; 修订日期: 2014-05-20

通信作者:林建国,教授,博士;电话:0731-58298119; E-mail: lin\_j\_g@163.com

2101

 $\alpha + \beta$ 型钛合金的弹性模量远高于骨骼的弹性模量,作 为生物移植材料移植到人体后,常会引起"应力屏蔽" 现象,而导致移植体的松动。而且传统的钛合金中, 如 Ti-6Al-4V 合金,含有 V 和 Al 这些对人体有害的元 素。因此,近些年来,人们通过在钛合金中加入一些  $\beta$ 稳定元素如 Nb、Mo、Zr、Ta 和 Sn 等,开发一些新 型医用亚稳态 $\beta$ 型钛合金<sup>[1-6]</sup>。研究结果表明,这些亚 稳态 B 型钛合金一般具有高比强度、高强韧性匹配、 低模量、高淬透性、耐腐蚀、易进行冷、热及铸造成 形和一次热处理等特性<sup>[7]</sup>,同时这些 $\beta$ 相稳定元素具 有良好的生物相容性,因而亚稳态β型钛合金成为极 具应用潜力的新一代生物医用钛合金。另一方面,作 为生物移植材料,除了较低的弹性模量、良好的生物 相容性以及较高的比强度外,其表面耐腐蚀和耐磨性 能也是在实际应用中重要的性能指标。但是通常情况 下, 钛合金的硬度较低、耐磨性较差, 严重影响了钛 合金作为医用移植材料的使用寿命和应用范围<sup>[8]</sup>,因 此,如何提高钛合金的耐磨性是目前钛合金研究工作 中的热点问题<sup>[9-12]</sup>。

众所周知, 磨损失效起源于材料的表面, 因此, 利用合适的表面改性手段,可以有效改善钛合金的耐 磨性能,而不会对基体的优异性能造成影响。在众多 的表面改性方法中,激光表面合金化技术[13-15]具有能 量高、冷却速度快、改性层稀释率小、工艺过程易于 实现自动化等优点,近年来受到了人们的广泛关注, 并成功地应用于钛合金的表面改性中。何秀丽等[16]利 用碳粉激光表面合金化手段在钛合金表面原位生成高 硬度 TiC 增强相,可有效改善钛合金的耐磨性能。而 在 Ti-6Al-4V 合金上预涂 Si 粉并进行激光表面合金化 处理后,可在钛合金表面形成以金属间化合物 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> 为增强相的表面改性层,该改性层也表现出较优的耐 磨性能<sup>[17]</sup>。根据 Ti-Si-C 三元相图<sup>[18]</sup>,在该三元合金 体系中,除了 TiC 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>这样的二元金属间化合物 外,还存在有许多复杂的三元金属间化合物。因此, 如果以碳硅混合粉末作为合金化原料对钛合金表面进 行激光表面合金化,必将会产生更多的硬质三元复合 化合物,这将有利于提高合金表面硬度和耐磨性。

因此,本文作者以本课题组自主开发的 β 型 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 生物钛合金<sup>[19-21]</sup>为研究对象,以碳 硅混合粉末为合金化元素,对该钛合金进行激光表面 合金化处理,在合金表面原位生成碳、硅和钛的化合 物改性层,并研究表面改性层的显微组织和成分对其 表面显微硬度和摩擦磨损性能的影响,以期提高该合 金的表面耐磨性能。

### 1 实验

实验基体合金选用真空电弧熔炼炉制备的 β 型 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合金,其原材料纯度均在 99.9% 以上。为得到成分均匀的母合金,将合金锭正反重熔 7 次。取出母合金,用线切割机将合金铸锭加工成直 径 2.5 cm、厚度 1.0 cm 的圆片状试样。待熔覆表面经 金相砂纸逐级打磨光滑并用酒精在超声波清洗器中洗 净。合金化元素为粒径 74 μm 左右的碳粉和硅粉(纯度 在 99.9%以上),按质量比 1:2 混合。称量后的粉料在 高能球磨机(Fritsch Pulverisette 5 planetary high-energy ball milling)中干混,球磨参数如下:WC/Co硬质合金 球,250 mL 硬质合金球磨罐,球料质量比 15:1,球磨 时间 8 h,转速 300 r/min。采用聚乙烯醇将待合金化 粉末调制成糊状均匀预置在Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金表 面,其厚度为 0.6 mm,然后放置真空干燥箱中干燥 24 h,来提高预制涂层的干燥度。

采用功率为5 kW的横流连续 CO2 激光熔覆淬火 机床,在氩气保护下进行激光表面合金化试验。通过 正交试验得到优化工艺参数如下: 激光功率 1200 W、 激光扫描速度6mm/s、激光束斑直径5mm,为防止 氧化,在激光表面处理时,在合金表面通入氩气保护, 其氩气流为 150~180 L/h。激光表面合金化后试样经电 火花线切割、机械抛光后,HNO3:HF:H2O 混合溶液为 腐蚀剂(体积比 3:2:95)对合金表面进行腐蚀,利用 JEOL JSM-6490LV型扫描电子显微镜(SEM)结合能谱 仪(EDS)观察改性层剖面组织;用 RigakuD/max2200 型 X 射线(靶为 Cu K<sub>a</sub>)对改性层进行物相鉴定;用 HV-1000 型显微硬度计测定改性层沿深度方向的显 微硬度分布(载荷为2N,保载时间为15s);室温干滑 动磨损试验在 HRS-2M 型高速往复摩擦试验机上进 行,以淬火低温回火 GCr15 钢作为对磨球,法向载荷 为10N, 对磨转速为450r/min, 磨损时间为10min, 一转滑动行程为 10 mm。磨痕轮廓使用 NanoMap500LS 型双模式三维表面轮廓仪测量,试验结果为3次试验 的平均值,并观察磨斑表面形貌和分析磨损机理。

# 2 结果与分析

#### 2.1 激光表面合金化层的显微组织

图 1 所示为经激光表面合金化后 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金表面合金化层的 XRD 谱。通 过对各衍射峰的标定,可知在激光表面合金化过程中, 在合金表面中生成了TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>和Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>等化合物,同时还残留了少量的C元素。



**图 1** Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金激光表面合金化涂层的 XRD 谱

**Fig. 1** XRD pattern of coating on Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn alloy prepared by laser surface alloying method

图 2(a)和(b)所示为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合金激光 表面合金化层纵截面的低倍 SEM 像。从图中可以看 出生成的激光表面合金化层较致密,与钛合金基体为 完全冶金结合,合金化表面改性层厚度约为1.5 mm。 合金激光表面合金化层可分为改性层和热影响区 (Heat-affected zone, HAZ)两个区域。而改性层又可分 为组织形貌完全不同的外表面层和内表面层,且靠近 基体部分的内表面枝晶比靠近外表面的枝晶发达,其 中在内表层与基体热影响区之间存在一条分界线,即 熔合线。激光表面合金化改性层组织形貌由内表面至 外表面逐渐变化。

图 2(c)和(d)所示为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合金激光 表面合金化层纵截面的高倍 SEM 像。其外表面改性 层组织主要由细小的等轴状晶粒(Equiaxed phase, EP) 和颗粒状(Particle, P)组织构成,而内表面层组织主要 由枝晶(Dendritic phase, DP)、块状(Massive phase, MP) 组织和共晶(Eutectic Phase, EP)组织构成。

为确定激光表面合金化层中的相组成,对该激光 表面合金化层中不同形貌相的成分进行 EDS 能谱分 析。表 1 所列为 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合金激光表面合 金化层中不同组织的平均成分。由表 1 可知,其外表 面组织(见图 2(c))中的颗粒状组织成分主要是 C、Ti, 而等轴状组织成分主要是 C、Ti 和 Si,结合 XRD 分 析结果以及 Ti-C-Si 三元相图<sup>[14]</sup>,可知颗粒状产物为





**Fig. 2** SEM images of laser-alloyed coating and heat-affected zone: (a) Laser alloyed coating; (b) Heat-affected zone; (c) Outside surface of coating; (d) Inside surface of coating

Microstructure -	Mole fraction/%					
	С	Si	Ti	Nb	Мо	S
Particle	54.66	-	40.55	4.79	-	-
Equiaxed phase	34.18	23.59	35.56	3.41	3.26	-
Dendritic phase	43.02	-	53.45	2.74	-	0.78
Eutectic phase	24.83	11.01	56.29	4.58	2.41	0.88
Massive phase	44.89	1.75	44.57	4.68	2.77	1.34

 Table 1
 Chemical compositions of different phases in laser alloyed coating

TiC, 而等轴状组织为 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>, 并在该组织中残余 有 C。其内表面组织(见图 2(d))中的枝晶和块状组织成 分主要是 C 和 Ti, 而菊花状共晶组织成分主要是 C、 Ti 和 Si, 由 Ti-C-Si 三元相图<sup>[14]</sup>可知, TiC 具有很高 的熔点(3080 ℃), 很难与 Ti 发生共晶反应, 因此, 在 凝固过程中枝晶和块状相为初生相析出,而 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 相熔点较低,且在较低温度下可以与 Ti 发生共晶反 应,结合 XRD 分析结果,菊花状的共晶组织应由 β-Ti 和 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>两相组成。这一结果表明,在激光合金化过 程中, 激光束斑扫过基体表面后, 在金属基体表面形 成熔池,由于合金基体具有良好的导热性,熔池由里 至外开始凝固,基体合金良好的导热性致使凝固界面 前沿形成负温度梯度,在较快冷却速率下 TiC 首先形 核并长大成为发达的树枝晶,均匀分布在改性层内表 面靠近基体的组织中, 故在改性层内表面形成大量发 达的枝晶形貌相。而在熔池外表面,由于富集了大量 C和 Si,不利于枝晶相的形成,而较大的成分过冷有 利于合金的均匀形核,因此,在合金的外表层形成了 颗粒状或等轴状的 TiC 和 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>。

#### 2.2 激光表面合金化层的显微硬度

图 3 所示为激光表面合金化改性层沿层深方向的 硬度梯度曲线。由图 3 可知,改性层外表面的硬度在 1072~1262HV<sub>0.2</sub>之间,改性层内表面的硬度在 476~ 638.6HV<sub>0.2</sub>之间,热影响区的硬度在 230.7~268HV<sub>0.2</sub> 之间,其硬度略高于合金基体的硬度(约 225HV<sub>0.2</sub>)。 这表明激光淬火作用导致热影响组织细化,使得其硬 度得到提高。不同区域的显微硬度不同,这与该区域 的显微组织包括相的种类、含量和形貌特征有关。最 外层中存在的细小颗粒状的 TiC 相和等轴状的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>相使合金表面表现出极高的硬度,而内表面 层的硬度介于外表面层硬度和基体合金硬度之间,这 有利于改性层和基体的结合,同时可防止摩擦磨损过 程中表面硬壳层的破碎,有利于合金表面耐磨性的 提高。

#### 2.3 激光表面合金化层的耐磨性能

图 4 所示为合金基体和激光表面改性后合金表面



图 3 激光表面化涂层沿层深方向上的硬度分布曲线 Fig. 3 Microhardness distribution of laser surface alloyed coating as function of layer depth



图 4 基体合金及涂层摩擦因数随摩擦时间的变化曲线 Fig. 4 Variation of friction coefficients of substrate and coating with sliding time

改性层分别与 GCr15 钢球对磨时摩擦因数随磨损时间 的变化曲线。可以看出,合金基体在往复运动 300 s 后,进入相对稳定摩擦阶段,此时摩擦因数位于 0.82~1.20 之间;而激光表面改性层在往复运动 70 s 左右就进入稳定摩擦阶段,在此之前其摩擦因数先升 高后降低,然后趋于稳定,其摩擦因数在 0.56~0.77 之间,平均值为 0.649。因此,表面改性层的平均摩擦 因数只有基体合金平均摩擦因数(1.039)的 62%,远小 于基体的摩擦因数,而且摩擦因数达到稳定所需时间 仅为合金基体的 1/4,稳定后摩擦因数的波动程度比 基体合金的要小一半。这一结果表明,经激光表面改 性后,合金表面耐磨性能有了大幅度的提高。

图 5 所示为合金基体和激光表面改性层分别与 GCr15 钢球对磨后磨损表面的 SEM 像。由图 5 可以 发现,合金基体的磨损表面表现出较明显的塑性变形 特征,其表面出现了大量的犁沟并存在有大量的粘着 磨屑,如图 5(a)所示。这一结果表明,在与钢球的对 磨过程中,由于合金基体硬度较低,塑形较好,钢球 对合金基体表面产生了犁削,部分合金碎屑被粘附在 钢球上,从而导致合金磨损表面表现出明显的切削沟 槽和塑性变形犁沟特征。而且粘附在钢球上的合金经



图 5 基体合金和涂层与 GCr15 钢球干滑动磨损表面形貌 Fig. 5 Morphologies of worn surface of substrate and coating after dry sliding worn with GCr15 steel ball: (a) Substrate; (b) Coating

过反复的转移和挤压等发生加工硬化、同时由于疲劳 及氧化作用脱落而形成游离的磨屑,这些磨屑也对磨 损表面起到一定的犁削作用。由于挤压力的作用,一 部分脱落的磨屑不断粘结在一起,经过反复挤压最后 结成块状即大片磨屑,所以基体的摩损方式属于磨料 磨损类型,以显微切削机制为主。图 5(b)所示为改性 合金表面磨痕形貌。可以看出磨损表面无明显的塑形 变形和犁沟存在,磨屑尺寸也较小。微观显微组织分 析可知,合金改性层表面主要为硬度较高的碳化物, 塑性较差,在磨损过程中表面发生的塑性变形较小, 磨屑不易粘连,磨损方式属于磨粒磨损类型。

图 6 所示为用 NanoMap500LS 型双模式三维表面 轮廓仪测试出的磨痕轮廓。由图 6 可知,合金磨痕轮 廓形貌与合金的硬度、强度和塑形等有关。通过比较 可以发现,表面改性合金磨损表面的最大磨痕深度和 宽度均远低于基体合金的。用 NanoMap500LS 型双模 式三维表面轮廓仪测量磨痕轮廓 3 次,计算平均结果 可得基体的磨痕闭合面积为 152600 μm<sup>2</sup>,改性层磨痕 闭合面积为 74150 μm<sup>2</sup>,相同行程情况下改性层磨损 体积为基体的 48.5%。这一结果再次表明,经过激光 表面改性后,Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合金表面的耐磨性 能得到了大幅度的提高。





Fig. 6 Worn surface topographies of substrate and coating after dry sliding worn

## 3 结论

 在激光功率 1200 W、激光扫描速度 6 mm/s、 激光束斑直径 5 mm 的条件下,以碳和硅粉末作为合 金化元素,对β型 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 钛合表面进行激 光表面合金化,制备出含有 TiC、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>和 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> 等硬质相的表面改性层,该改性层无气孔、无裂纹, 且与基体呈良好冶金结合。

2) 激光表面合金化改性层可分为两层,其外表面 层主要由细小的颗粒状 TiC 和等轴状的 Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>相组 成,而改性层内表面层主要是由枝晶 TiC 和菊花状共 晶组织 Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>+βTi 构成。

3) 激光改性层由表及里的显微硬度逐渐降低,呈现出明显的梯度变化,改性层外表面的硬度高达1072~1262HV<sub>0</sub>2,是基体合金硬度(225HV<sub>0</sub>2)的4~5倍。

4) 激光表面合金化改性层的摩擦因数(0.649)是 基体合金摩擦因数(1.039)的 62%, 磨损体积是基体合 金的 48.5%,并且耐摩擦稳定性比基体合金高、达到 稳定的时间仅为基体的 1/4,该激光合金化改性层具有 较好的耐磨性。因此,通过激光表面合金化,在合金 表面添加 C 和 Si 元素,可明显提高 Ti-7.5Nb-4Mo-2Sn 合金的表面摩擦性能。

#### REFERENCES

- KIM H Y, SATORU H, KIM J I, HOSODA H, MIYAZAKI S. Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys[J]. Materials Transactions, 2004, 45(7): 2443–2448.
- [2] 麻西群, 于振涛, 牛金龙, 余 森. Ti3Zr2Sn3Mo25Nb 医用钛 合金相变与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(z1): s410-s413.

MA Xi-qun, YU Zhen-tao, NIU Jin-long, YU Sen. Phase transformation and mechanical properties of Ti3Zr2Sn3Mo25Nb alloy for biomedical application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(z1): s410–s413.

- [3] NIINOMI M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys[J]. Material Science and Engineering A, 1998, 243: 231–236.
- [4] 李 军,李佐臣,陈杜娟. 新型外科植入用钛合金 TZNT 的生物相容性[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(4): 756-764.
  LI Jun, LI Zuo-chen, CHEN Du-juan. Biocompatibility of new titanium alloy TZNT for surgical implant application[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(4): 756-764.
- [5] KIM H S, KIM W Y, LIM S H. Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications[J]. Scripta Materialia, 2006, 54(5): 887–891.
- [6] 陈 锋, 王 煜. Sn、Zr、Mo对Ti35Nb基合金组织与力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1560-1566.
   CHEN Feng, WANG Yu. Influence of Sn, Zr and Mo elements on microstructure and mechanical properties of Ti35Nb based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013,

23(6): 1560-1566.

- [7] 于振涛,周 廉,王克光. 生物医用β型钛合金的设计与开发
  [J]. 稀有金属快报, 2004, 23(1): 5-10.
  YU Zhen-tao, ZHOU Lian, WANG Ke-guang. Design and development of biomedical β-Ti alloys[J]. Rare Metals Research, 2004, 23(1): 5-10.
- [8] 戴景杰,谷晓妹,庄 蕾. 钛及钛合金的激光表面改性研究 现状[J]. 电焊接, 2010, 40(11): 85-90.
   DAI Jing-jie, GU Xiao-mei, ZHUANG Lei. Review on laser surface modification of titanium and titanium alloys[J]. Electric Welding Machine, 2010, 40(11): 85-90.
- [9] SAMPEDRO J, PÉREZ I, CARCEL B, RAMOS J A, AMIGÓ V. Laser cladding of TiC for better titanium components[J]. Physics Procedia, 2011, 12(A): 313–322.
- [10] LEI Yi-wen, SUN Rong-lu, LEI Jian-bo, TANG Ying, NIU Wei. A new theoretical model for high power laser clad TiC/NiCrBSiC composite coatings on Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V alloys[J]. Optics and Laser in Engineering, 2010, 48(9): 899–905.
- [11] LI Jun, YU Zhi-shui, WANG Hui-ping. Wear behaviors of an (TiB+TiC)/Ti composite coating fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Thin solid Films, 2011, 519(15): 4804–4808.
- [12] 何莉萍,林修洲,蔡振兵,张 强,朱旻昊. 钛及其合金的扭动微动摩擦磨损特性[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(1): 99-105.

HE Li-ping, LIN Xiu-zhou, CAI Zhen-bing, ZHANG Qiang, ZHU Min-hao. Torsional fretting friction and wear behaviors of titanium and its alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(1): 99–105.

- [13] TOMIDA S, NAKATA K, SAJI S, KUBO T. Formation of metal matrix composite layer on aluminum alloy with TiC-Cu power by laser surface alloying process[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142/144: 585–589.
- [14] SUN Gui-fang, ZHOU Rui, LI Peng, FENG Ai-xin, ZHANG Yong-kang. Laser surface alloying of C-B-W-Cr powders on nodular cast iron rolls[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205(8/9): 2747-2754.
- [15] 李贵江, 许长庆, 孟 丹, 穆志宏. 材料表面激光合金化研究 进展[J]. 铸造技术, 2008(8): 1136-1139.
  LI Gui-jiang, XU Chang-qing, MENG Dan, MU Zhi-hong. Research progress on laser surface alloying[J]. Foundry Technology, 2008(8): 1136-1139.
- [16] 何秀丽, 于利根, 王华明. BT9 钛合金碳元素激光表面合金化 组织研究[J]. 金属热处理, 2000(5): 4-6.
  HE Xiu-li, YU Li-gen, WANG Hua-ming. Study on microstructure of laser carbonized BT9 titanium alloy[J] Heat Treatment of Metals, 2000(5): 4-6.
- [17] 蒋 平,张继娟,于利根,王华明. Tl-6Al-4V 合金化制备 Ti5Si3/Ti 耐磨复合材料涂层研究[J]. 稀有金属材料与工程,

2000, 29(4): 269-272.

JIANG Ping, ZHANG Ji-juan, YU Li-gen, WANG Hua-ming. Wear-resistant  $Ti_5Si_3/Ti$  composite coatings made by laser surface alloying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29(4): 269–272.

- [18] BANDYOPADHYAY D. The Ti-Si-C system (titaniumsilicon-carbon)[J]. Basic and Applied Research: Section I, 2004, 25: 415–420.
- [19] ZHANG De-chuang, MAO Yong-fa, LI Yong-liang, LI Jun-jie, YUAN Ming, LIN Jian-guo. Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys[J].

Materials Science and Engineering A, 2013, 559: 706-710.

- [20] ZHANG De-chuang, YANG Sha, WEI Meng, MAO Yong-fa, TAN Chao-gui, LIN Jian-guo. Effect of Sn addition on the microstructure and superelasticity in Ti-Nb-Mo-Sn alloy[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 13(0): 156–165.
- [21] ZHANG De-chuang, LIN Jian-guo, JIANG Wen-juan, MA Mo, PENG Zhu-gen. Shape memory and superelastic behavior of Ti-7.5Nb-4Mo-1Sn alloy[J]. Materials & Design, 2011, 32(8/9): 4614-4617.

(编辑 龙怀中)