文章编号：1004-0609(2012)07-2023-08

机械合金化制备 Ti-Cu 非晶涂层

丁润东，沈以赴，李 博，胡永志，郭 燕

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 210016)

摘 要：对 Ti6Al4V(TC4)合金表面进行机械合金化处理，在 Ti6Al4V 表面制备 Ti-Cu 非晶涂层。利用 SEM、EDX 和 XRD 等检测手段对涂层的显微组织与物相成分进行分析，通过摩擦磨损试验、显微硬度测试和划痕试验分别对涂层截面的显微硬度、涂层的摩擦耐磨性能及结合强度进行分析测试。分析结果表明：适当延长球磨时间可提高涂层的非晶化程度和致密度；当球磨时间达到 11 h 时，涂层最为致密，涂层厚度为 40 μm，且此时涂层与基体之间发生元素互扩散而形成冶金结合；涂层截面的显微硬度呈梯度变化，涂层的显微硬度最大值达 593 $HV_{0.1}$；涂层的摩擦因数和磨损量均较 TC4 基体的有显著减小，球磨 11 h 后，涂层的摩擦因数为 0.18，磨损量为 0.8 mg；涂层的结合强度亦随着球磨时间的延长而增加，球磨 11 h 后，涂层结合强度为 44.6 N。

关键词：Ti-Cu 非晶涂层；机械合金化；显微组织；摩擦；磨损；显微硬度；结合强度

中图分类号：TG146.2 **文献标志码**：A

Preparation of amorphous Ti-Cu coatings by mechanical alloying

DING Run-dong, SHEN Yi-fu, LI Bo, HU Yong-zhi, GUO Yan

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The Ti-Cu amorphous coatings on Ti6Al6V (TC4) substrates were prepared by mechanical alloying. The microstructures, elemental and phase compositions of the mechanically alloyed coatings at different milling durations were studied by SEM, EDX and XRD. The studies on micro-hardness, friction and wear and adhesion strength behavior of the coatings were performed. It is found that a proper increase in the applied milling time enhances the densification and non-crystallization level of the coatings. The coating at a milling time of 11 h is almost fully dense and amorphous with a thickness of 40 μm. The inter-diffusion at the coating interface occurs to form a metallurgical bonding between the coatings and the substrates. The micro-hardness from the top surface to the inner substrate at the section of the coating decreases gradually. The maximum micro-hardness of the coating reaches 593 $HV_{0.1}$. The friction coefficients of the substrates with coatings are obviously lower than those of the TC4 substrates. At a milling time of 11 h, the friction coefficient of the coating is 0.18 and the corresponding wear mass loss is 0.8 mg. The adhesion strength between the coatings and the substrates is improved with increasing milling durations and reaches the maximum value of 44.6 N at a milling time of 11 h.

Key words: Ti-Cu amorphous coating; mechanical alloying; microstructure; friction; wear; microhardness; adhesion strength

---

钛合金因具有密度低、比强度高、屈强比大、耐腐蚀性能及生物相容性良好等优点，在航空航天、医学、石油化工、海洋及汽车等领域得到了广泛的应用[1]。但由于钛合金的摩擦因数较大，容易发生粘着

基金项目：国家自然科学基金资助项目(51075205)

收稿日期：2011-06-28；**修订日期**：2011-11-11

通信作者：沈以赴，教授，博士；电话：025-84895940；E-mail: yifushen_nuaa@hotmail.com

磨损，使钛合金构件发生失效，而降低其使用寿命[2−3]。通过表面改性在TC4钛合金表面制备摩擦磨损性能优异的涂层，则可以改善 TC4 钛合金的摩擦磨损性能而不影响其他性能。而非晶涂层具有硬度高、强度高、耐腐蚀和摩擦磨损性能优良等特点，因此，若在钛合金表面制备一层非晶涂层，则可有效提高钛合金的摩擦磨损性能[4]。常见制备非晶涂层的方法有爆炸喷涂、高速火焰喷涂(HVOF)[5]和真空等离子喷涂[6]等，但这些方法均需要喷涂的原始粉末材料为非晶态，且设备较昂贵。

机械合金化(Mechanical alloying, MA)是一种固态粉末加工技术，在 MA 过程中，粉末在球磨介质的撞击作用下，会反复地发生冷焊和断裂等物理行为，并极易发生各种复杂的物理化学反应，因此，MA 法常被用来制备纳米晶、非晶和过饱和固溶体等新型功能金属材料[7]。此外，在球磨过程中，难免会在球磨罐壁及磨球表面形成一层由粉末冷焊而成的“涂层”，正是这种特有的现象，使得采用 MA 法制备表面功能涂层成为了可能。采用 MA 法可在常温常压下于基体材料的表面制备出各种非晶涂层[8]、纳米晶涂层[9]以及复合涂层[10]。而采用 MA 法制备非晶涂层，具有非晶化程度高、成本低廉、可控性高及基体表面不需特殊处理等优点，已得到了人们广泛的关注[11−12]。

本文作者主要采用机械合金化法在 Ti6Al4V(TC4)钛合金表面制备 Ti-Cu 非晶涂层。研究工艺参数对涂层组织结构形貌及涂层性能的影响，从而获取涂层结构形貌和涂层性能之间的定性关系。同时研究 Ti-Cu 非晶涂层的形成机制，并对涂层制备中 Ti-Cu 的非晶化过程进行讨论。

1 实验

实验所用钛粉和铜粉纯度均约为 99.9%，钛粉粒平均尺寸约为 75 μm，铜粉的平均颗粒尺寸约为 50 μm。所用基板为退火态 TC4，呈 $\alpha+\beta$ 双相等轴组织。试样尺寸为 28 mm×18 mm×4 mm，用 800#砂纸打磨后在丙酮中超声清洗，然后嵌入如图 1 所示的凹槽中。将质量为 30 g 的 Ti-35%Cu(质量分数)粉末混合后放入如图 1 所示的特制球磨罐中。球磨机为 Pulverisette−6 单罐行星式高能球磨机，球磨介质为淬火钢球，淬火钢球直径分别为 1 mm 和 4 mm，球料比为 10:1(质量比)，球磨机转速为 400 r/min，球磨时间为 5~11 h。

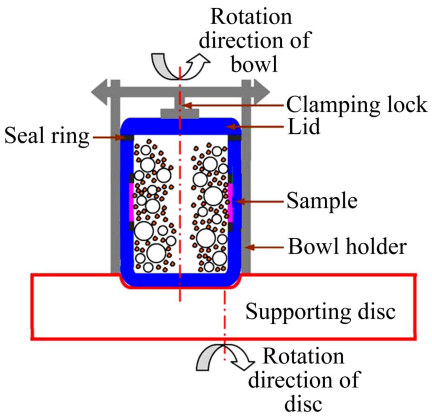

图 1 机械合金化制备涂层示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparing coatings by mechanical alloying

利用 QUANTA 200 型扫描电镜(Scanning electron microscope，SEM)观察涂层截面与表面形貌；利用 QUANTA 200 型扫描电镜配置的 EDAX 型 X 射线能量散射谱(Energy dispersive X-ray spectroscope，EDXS)表征涂层指定区域以及指定点的化学元素分布，探测器出射窗为铍窗；利用 BRUKER D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction，XRD)表征原始混合粉末和涂层的物相，Cu K_α 衍射(λ=0.154 18 nm)，电压为 40 kV，电流为 40 mA，扫描范围 2θ=30°~80°，扫描速率为 2 (°)/min。

采用 HXS−1000A 显微维氏硬度仪测试涂层的截面显微硬度，测试时载荷为 1 N，保压 15 s 后卸载，从涂层外表面开始每隔 15 μm 取一个测量点，共取 10 个测量点；利用 HT−500 型摩擦磨损试验机表征涂层的摩擦磨损性能，由于涂层表面较为粗糙，影响摩擦磨损性能的测试，故对涂层表面进行抛光处理。对磨材料为 GCr15，载荷为 1.8 N，摩擦磨损时间为 15 min，电机频率为 10 Hz，转速为 560 r/min，旋转半径为 2 cm；利用 WS−2006 型涂层附着力自动划痕仪表征，加载速率为 20 N/min，终止载荷为 100 N，划痕速度为 2 mm/min，划痕长度为 10 mm，标准洛氏金刚石压头测量方式为声发射，运行方式为动载。

2 结果与分析

2.1 涂层物相分析

原始粉末与不同球磨时间下涂层的 XRD 谱如图 2 所示。从原始粉末的 XRD 谱可清晰地观察到 Ti 峰和 Cu 峰。球磨 5 h 后，XRD 谱中观察到一个明显的波

包，说明涂层中已有非晶形成，在波包上部可清晰地观察到 Ti 和 Cu 的衍射峰，此时涂层的非晶化不完全，仍然有部分晶体；球磨 7 h 后的 XRD 谱中 Ti 和 Cu 的衍射峰仍可观察到，但强度减弱，波包的结构更加完整；球磨 9 h 后，Cu 的衍射峰仍然可以观察到，其强度继续降低，但 Ti 的衍射峰已无法观测到；经过 11 h 的球磨后，涂层的 XRD 谱中已不能观测到明显的衍射峰，XRD 谱呈一个完整的波包，说明球磨时间的延长使涂层非晶化倾向愈加明显，涂层中的非晶态组织含量增加，晶态组织含量降低。

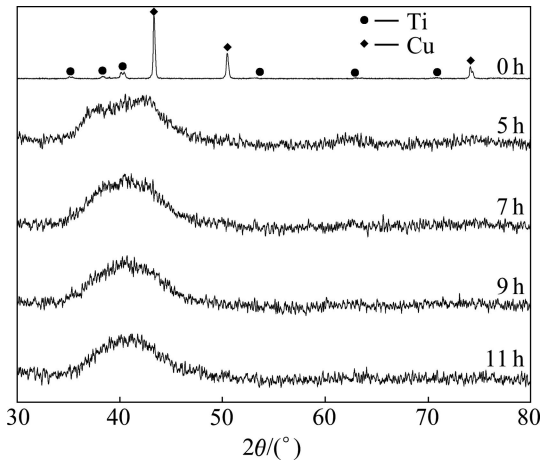

图 2　不同球磨时间下涂层 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of coatings at different milling times

2.2　涂层形貌及显微组织分析

图 3 所示为球磨 5 h 后在 TC4 基板表面沉积的涂层截面的 SEM 像。可以发现，涂层较疏松，有较多的孔洞存在。但相比较而言，涂层靠近基体部分较为致密，如图 3 中区域 *A* 所示；而远离基体部分的涂层则较为疏松，如图 3 中区域 *B* 所示。在涂层外表面处甚至有松散的颗粒存在，如图 3 中 *C* 处所示。这主要是由于采用表面机械合金化制备涂层时，涂层主要是依靠磨球反复撞击粉末使其发生冷焊结合而形成，而粉末之间的冷焊程度与粉末之间接触应力相关，接触应力愈大，则冷焊结合愈好，涂层中的孔洞愈少且愈小。基体表面和近表面处由于受到磨球的反复撞击发生塑性变形，产生加工硬化现象，强度和硬度都增大。由于TC基板已产生加工硬化几乎不再发生塑性变形，当粉末在小球的撞击下与基板表面接触时，磨球撞击粉末颗粒而在粉末颗粒内产生的弹塑性波在界面处迅速反射，界面处产生较大的接触应力，因而在该处粉末颗粒与基体以及颗粒与颗粒之间的冷焊效果较好[13]。同时，粉末可产生较大的塑性变形，使该处的涂层较为致密。当基板表面已沉积一定厚度的涂层后，粉末在磨球的撞击下在已形成的涂层上沉积时，由于先沉积的涂层并不像基体一样致密，强度硬度较低。因此，粉末颗粒与涂层接触后，先沉积涂层能够发生较大变形，不能有效地承载粉末的冲击载荷，在远离涂层与基体的界面区域，粉末与先沉积涂层之间及粉末与粉末之间的冷焊效应较弱，此时沉积的涂层较为疏松，孔隙较多，涂层的平均厚度约为 110 μm。

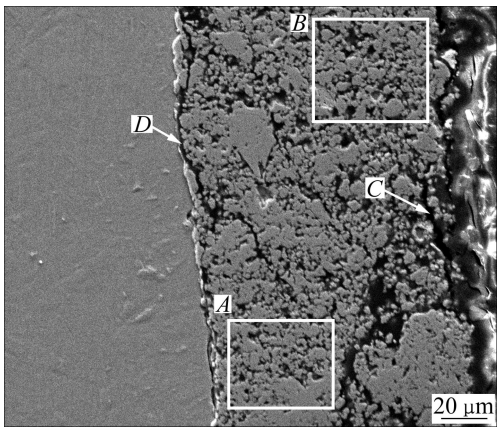

图 3　球磨 5 h 后涂层截面的 SEM 像

Fig. 3　SEM image showing cross-sectional microstructures of coating at milling time of 5 h

涂层与基体的界面清晰，在界面处基体因发生塑性变形而凸凹不平。如图 3 中 *D* 处所指，在涂层与界面处有一条从涂层与基体界面处向涂层内部延伸的裂纹。裂纹的产生主要与磨球沿着与界面平行方向的切向运动相关。在磨球切向力的作用下，在涂层与基体的界面处，涂层可在磨球切向力的作用下沿着与界面平行方向发生较大的塑性变形，而基体由于强度较高，不易发生变形，因而在涂层与基体处易产生裂纹。

球磨 7 h 后涂层截面的微观形貌如图 4 所示。与球磨 5 h 后的涂层相比，涂层中的孔洞减少，且变得更为致密。在小球长时间的撞击下，球磨罐内部温度有一定的升高，同时由于受到磨球的反复撞击，涂层内部通过冷焊结合在一起的颗粒会发生大量塑性变形或者一定的刚性位移，涂层孔洞被填补，涂层逐渐被压实，因而涂层的致密度提高，与此同时涂层的厚度变薄，约为 90 μm。

涂层与基体的界面清晰，且界面结合更为紧密，在界面处未出现裂纹。这主要是由于经过 7 h 磨球的反复撞击后，涂层与界面冷焊结合更好，同时涂层的致密度更高且在磨球的撞击下发生加工硬化，因而涂层的整体强度提高，在磨球的切向剪应力作用下，不易发生变形，因而产生的塑性变形较小，故涂层与基

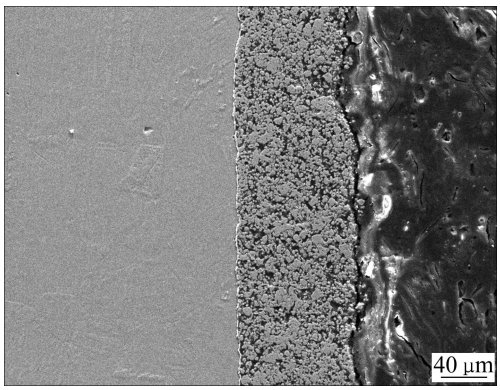

图 4 球磨 7 h 后涂层截面的 SEM 像

Fig. 4 SEM image showing cross-sectional microstructure of coating at milling time of 7 h

体界面处出现裂纹的几率减小。

随着球磨时间的延长，涂层内的孔洞逐渐消失，经过 9 h 球磨后，涂层变得更加致密，几乎无孔洞，如图 5 所示。涂层内部已无法分辨颗粒之间的冷焊界面轮廓。由于孔洞的消失，涂层致密度提高，此时涂层可视为连续金属层，因此，涂层在随后的塑性变形中体积保持不变。涂层受到磨球的冲击载荷，发生塑性变形，涂层内部冷焊颗粒受到与涂层界面垂直的方向的压缩而发生塑性变形，由于其体积不变，颗粒将沿着与涂层界面平行的方向延伸，因而涂层呈层状结构，如图 5 中区域 *A* 所示，层状结构由多条平行于涂层界面的长条状结构组成。涂层与基体结合良好，结合界面上并无孔洞和裂纹出现，涂层平均厚度约为 50 μm。

图 6(a)所示为球磨 11 h 后涂层的截面形貌。可

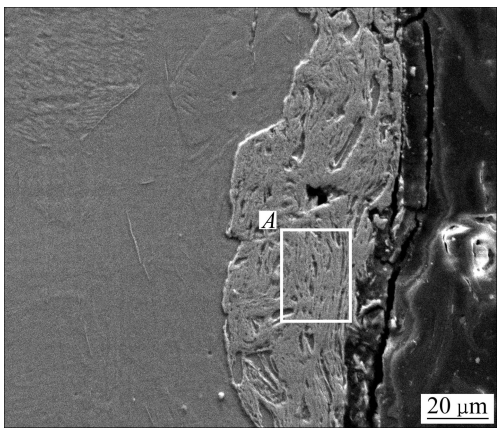

图 5 球磨 9 h 后涂层截面的 SEM 像

Fig. 5 SEM image showing cross-sectional microstructure of coatings at milling time of 9 h

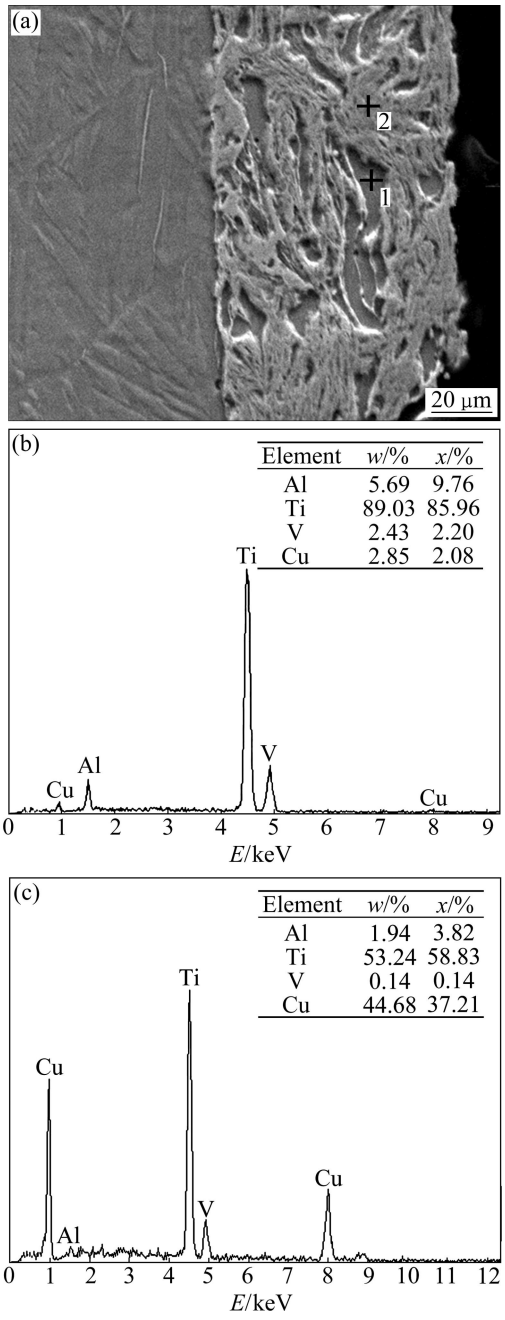

图 6 球磨 11 h 后涂层截面的 SEM 像及点 1 和点 2 处的元素分布

Fig. 6 SEM image showing cross-sectional microstructure of coating at milling time of 11 h (a), EDS analysis results showing elemental distributions in point 1 (b) and point 2 (c)

见，涂层致密无孔洞，与图 5 相似，涂层内部呈层片状结构，但涂层厚度更加均匀。图 6(a)中点 1 的能谱分析结果如图 6(b)所示，可在该点检测到含量为 5.69%(质量分数，其余同)的 Al 元素和 2.43%的 V 元素。图 6(a)中点 2 的能谱分析结果如图 6(c)所示，在该点 Al 元素含量为 1.94%，V 元素的含量为 0.14%。

而原始粉末中仅含 Ti 和 Cu 元素，该现象说明涂层和基体发生了元素的互扩散。在机械合金化过程中虽然温度不高(最高温度约为 200 ℃)，但由于涂层和基体发生了强烈的塑性变形，这样会在涂层和基体中产生非平衡空位和大量晶格缺陷，使元素的扩散系数增大，从而使涂层与基体之间发生扩散。

点 1 处 Cu 元素含量为 2.85%，而在原始粉末中 Cu 元素的含量高达 35.00%，该区域内组织结构与点 2 不同且不呈层状结构，反而与基体组织形貌相似，另外，其 Al 和 V 元素的含量与基体 TC4 的含量相近。故该区域可能是TC4基板在磨球的冲击作用下从其上脱落的 TC4 颗粒，在涂层制备过程中被 Ti 和 Cu 粉末所包覆而冷焊在基体表面形成的。由于其强度较高、不易变形且体积较大，故不呈层、片状结构，同时该区域与周围的层状结构区域存在相互扩散，故其元素成分及含量与原 TC4 基体存在一定差异。点 2 处 Cu 元素含量为 44.68%，高于原始混合粉末中的 35.00% Cu 元素含量，这主要是由于与六方结构的 Ti 相比、面心立方的 Cu 具有较高的塑性，更易于发生塑性变形，因而更易于发生冷焊，涂层中 Cu 元素富集而高于原始粉末中 Cu 元素含量。涂层与基体之间的界面平直清晰，界面处无孔洞与裂纹，涂层与基体结合良好，涂层厚度约为 40 μm。

2.3　Ti-Cu 非晶涂层形成机理探讨

根据以上对 Ti-Cu 涂层物相与形貌的分析结果，可对 Ti-Cu 非晶涂层形成过程进行分析。将涂层的形成过程分为如下 3 个阶段，如图 7 所示。

1) 金属粉末与基体表面的机械咬合(见图 7(a))。在球磨初期，Ti 和 Cu 粉末在球磨罐的高速旋转和磨球撞击的共同作用下均匀混合，同时 Ti 和 Cu 颗粒发生断裂，粉末颗粒尺寸减小；基板受到磨球反复撞击，表面氧化膜破碎，且在表层区域发生一定量且不均匀的塑性变形。另外，可能有少量 TC4 颗粒从基板表层断裂、脱落并进入球磨罐内。此时，基体表层变得凹凸不平，球磨罐内部细化的金属粉末与凹凸不平基体的表面接触，而后发生机械咬合，并形成一定厚度但孔洞较多、组织较松散的沉积层。

2) 致密冷焊层的形成与涂层的初步非晶化(见图 7(b))。继续球磨，在磨球的撞击下，通过机械咬合而沉积在 TC4 基体表面的金属粉末层被逐渐压实，金属粉末之间及粉末层与基体之间发生冷焊结合，形成了层片状 Ti 和 Cu 颗粒相互交叠的复合涂层。随着球磨时间的延长，Ti 和 Cu 颗粒的层间距减小，当层间距减小到一定尺寸时，Ti 和 Cu 层片状结构之间将形成非对称扩散[14−16]，原子尺寸较小的 Cu 原子将向富 Ti 区域快速扩散，而原子尺寸较大 Ti 向富 Cu 区域的扩散速度较慢。另外，Ti 和 Cu 之间的混合热为负值，且球磨时温度不高，这样 Ti 和 Cu 形成非晶相所需的时间将远少于形成晶体相所需要的时间。因而 Ti 和 Cu之间的互扩散将在Ti和Cu层片状结构的交界处形成 Ti-Cu 非晶层。

3) 涂层的进一步非晶化及涂层与基体之间的互扩散(见图 7(c))。随着球磨时间的延长，Ti 和 Cu 层片状结构交界处的非晶层近一步向两侧生长，使得涂层

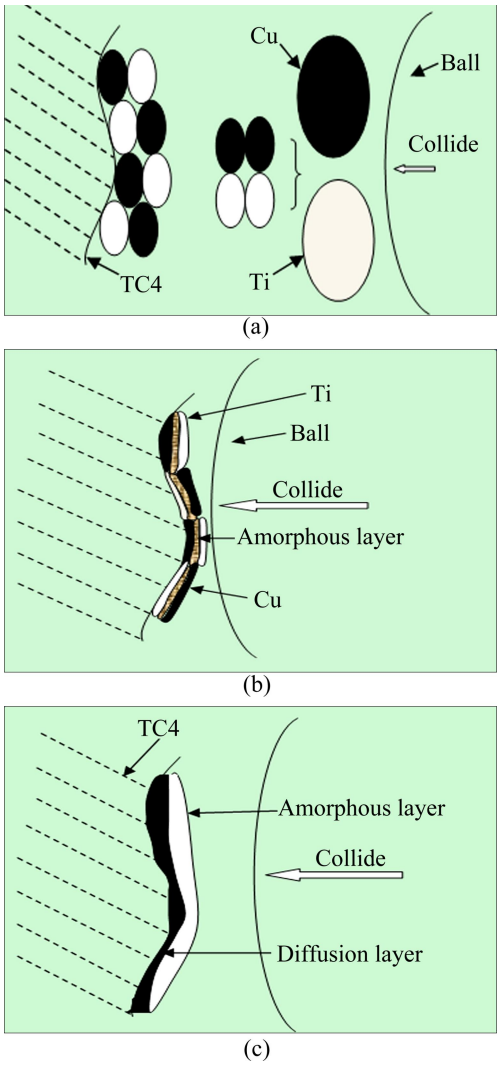

图 7　Ti-Cu 非晶涂层形成机理示意图

Fig. 7 Schematic diagrams of formation mechanism of Ti-Cu amorphous coating: (a) Mechanical interlocking between metal particle and substrate surface; (b) Beginning of non-crystallization of coating; (c) Further non-crystallization of coating and diffusion between coating and substrate

的非晶相含量增加，但非晶层厚度的增加也阻碍了 Ti 和 Cu 原子的非对称扩散，使涂层的非晶化速度减慢。与此同时，在涂层与基体之间的界面上也发生了一定程度的相互扩散，因此，涂层与基体之间由冷焊结合变为冶金结合。

2.4 涂层的性能分析

涂层截面的显微硬度如图 8 所示。球磨 5 和 7 h 后所制备的涂层由于其孔洞较多不致密，因而无法测量其显微硬度。球磨 9 和 11 h 后涂层截面的显微硬度呈梯度分布，即距涂层外表面距离愈大，显微硬度越低。磨球撞击涂层使其非晶化并使涂层产生加工硬化，所以，与 TC4 基体相比，涂层具有较高的显微硬度。硬度分布曲线在涂层与 TC4 基体的界面处的梯度较大，显微硬度迅速减小。在 TC4 基体区域内，显微硬度变化较小，显微硬度的变化主要是由于距表面不同深度区域的加工硬化程度不同而引起的。球磨 11 h 后，涂层的显微硬度比球磨 9 h 后的显微硬度高，这是由于球磨 11 h 后涂层的致密度和非晶化程度更高，加工硬化效果也更为明显。在距涂层表面相同深度处，球磨 9 和 11 h 后基体的显微硬度差别不大，这主要是由于 TC4 合金的屈强较高，加工硬化对基体强度和硬度的影响有限。

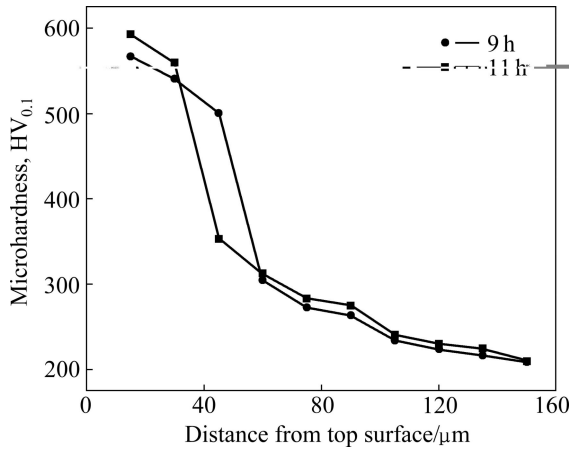

图 8 不同球磨时间下涂层截面距表面不同深度处的显微硬度变化

Fig. 8 Changes of microhardness with distance from top surface to inner substrate at different milling times

由于 TC4 基体的摩擦磨损性能较差，因此，涂层的摩擦磨损性能是涂层的一个重要的性能指标。图 9 所示为不同球磨时间下所制备的涂层的摩擦磨损性能曲线。从图 9 可以发现，球磨 5 h 后涂层的摩擦因数随着时间的延长其变化幅度较大且不稳定。出现该现象是由于球磨 5 h 所制备的涂层较为疏松，涂层中孔洞较多，且有裂纹，如图 3 所示，涂层内部结合不够紧密，颗粒之间的冷焊结合力较弱，在对磨材料的交变载荷作用下，冷焊在一起的颗粒受到摩擦的剪应力可能发生分离脱落，而脱落的颗粒会加速涂层的摩擦磨损性能。对磨约 10.5 min 后，摩擦因数逐渐减小，至 14 min 时摩擦因数稳定在 0.4 左右，与 TC4 基体的摩擦因数相近，说明此时涂层已被磨透，对磨材料直接与 TC4 基材接触。球磨 5 h 后所制备涂层的摩擦学性能较差，未能提高基材的摩擦磨损性能。球磨 7 h 后所制备涂层的摩擦因数随对磨时间变化曲线较为平滑，在初期涂层的摩擦因数随着对磨时间的延长而增加，而后趋于平稳而基本不变，此时涂层的摩擦因数约为 0.32。相比球磨 7 h 后所制备涂层，球磨 9 h 后所制备涂层的摩擦因数进一步降低，约为 0.2。这主要是由于此时涂层较致密、基本无孔洞，且经磨球的反复撞击后涂层发生明显的加工硬化，涂层的非晶化程度增加，其强度和硬度均增高，因而涂层的摩擦因数显著减小，涂层的耐摩擦性能提高。球磨 11 h 后涂层的摩擦因数进一步减小，摩擦因数约为 0.18，此时涂层更加致密，同时涂层的非晶化程度进一步增加，故其摩擦因数更低，涂层摩擦性能更好。

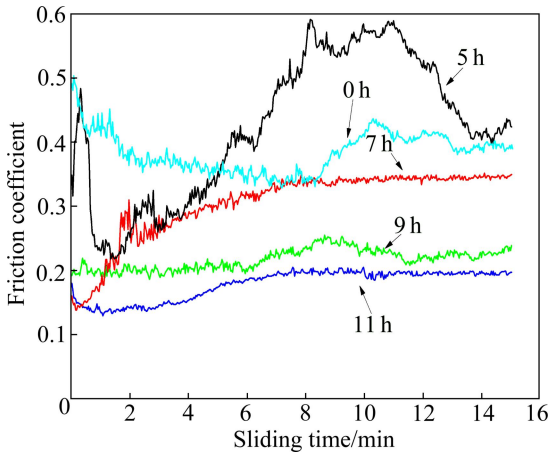

图 9 不同球磨时间下涂层的摩擦因数随对磨时间的变化曲线

Fig. 9 Variation curves of friction coefficient of coatings at different milling times

不同球磨时间下涂层的磨损量如图 10 所示，TC4 基体的磨损量约为 3.6 mg，说明其耐磨损性能较差，这与 TC4 硬度较低，且易发生粘着磨损有关；而球磨 5 h 所制备的涂层的磨损量比 TC4 基体的磨损量更大，约为 6.4 mg。根据 ARCHARD 和 HIRST 等的[17]磨损公式，材料的磨损体积 V 可由下式定量表示：

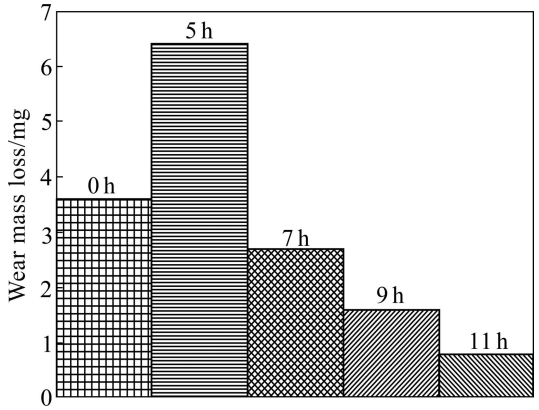

图 10　不同球磨时间下涂层的磨损量

Fig. 10　Wear mass loss of coating at different milling times

$$V=\frac{KNS}{H} \tag{1}$$

式中：K 为摩擦因数；N 为载荷量；S 为对磨距离；H 为材料硬度。在实验过程中，载荷 N 不变，对磨时间不变，即对磨距离不变，因而材料的磨损体积 V 主要与摩擦因数 K 及材料的显微硬度 H 有关。球磨 5 h 后所制备涂层的摩擦因数 K 最大，同时其内部疏松多孔，导致其实际硬度 H 较低，因此，其磨损体积 V 最大，故其磨损量亦较大。当进一步延长球磨时间时，涂层的致密度增加，涂层的非晶化程度和加工硬化程度逐渐增加，所制备涂层的硬度 H 亦随之增加；而涂层的摩擦因数 K 则随着球磨时间的延长而减小。综合上述原因，当球磨时间超过 5 h 后，涂层的磨损量随着球磨时间的延长而减小，球磨 11 h 后所制备涂层的磨损量仅为 0.8 mg。

图 11 所示为不同球磨时间下 Ti-Cu 涂层的动态载荷及相应的声发射信号谱，涂层的临界载荷如图 11 中虚线所示。可见，随着球磨时间的延长，涂层所能承受的临界载荷逐渐增大，即涂层与基体的结合力增大。球磨 5 h 时候，涂层内部孔洞和裂纹较多，因此，涂层的结合力较低，涂层的临界载荷为 21.4 N；球磨 7 h 后，涂层的结合力增加至 22.6 N；球磨 9 h 后涂层的结合力有较大幅度的增加，这主要是由于此时涂层内部基本无孔洞和裂纹，结合力增至 34.7 N，比球磨 7 h 后所制备涂层的结合力高 12.1 N；球磨 11 h 时涂层的结合力进一步增加，此时在长时间的压应力作用下，涂层内部的冷焊结合力更大，涂层结合力为 44.6 N，相比球磨 9 h 所制备涂层的结合力约增加 28.5%。此时涂层与基体之间的结合力已超过 30 N 时，满足实际应用所需的结合力条件，说明采用机械合金化所制备的涂层具有实际应用的前景。

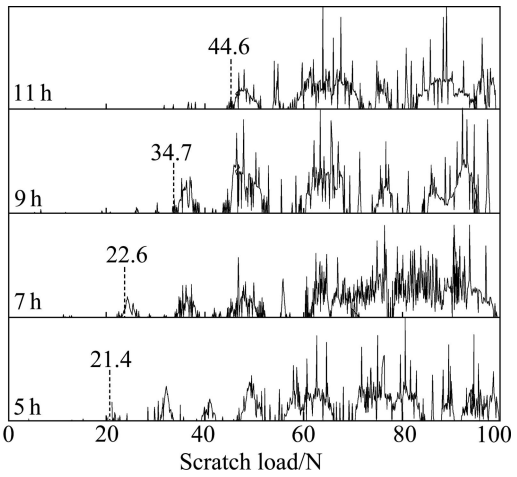

图 11　声发射信号随载荷的变化

Fig. 11　Variation of acoustic emission signal peaks with scratch load

3　结论

1) 采用机械合金化法在 TC4 表面制备了 Ti-Cu 非晶涂层，所制备的 Ti-Cu 非晶涂层具有较高的硬度和结合强度、优良的摩擦磨损性能，可显著改善 TC4 合金的摩擦磨损性能，具有一定应用前景。

2) 涂层的非晶化程度和致密度均随着球磨时间的延长而逐渐增高，但涂层厚度却随着球磨时间的延长而减小，11 h 后涂层的非晶化程度和致密度达到最高值，而厚度为 40 μm。

3) 涂层截面的显微硬度呈梯度变化，球磨时间越长，涂层的显微硬度愈高，球磨 11 h 后，涂层的最高硬度为 593 $HV_{0.1}$。随着球磨时间的延长，涂层的摩擦因数由 5 h 时的 0.5 逐渐减小至 11 h 时的 0.18，磨损量亦由 3.6 mg 降至 0.8 mg，说明涂层的摩擦磨损性能逐渐提高。涂层的结合强度随球磨时间的延长而增加，球磨 5 h 后涂层的结合强度为 21.4 N，球磨 11 h 后涂层的结合强度增加至 44.6 N。

REFERENCES

[1]　李　中. 钛及钛合金在汽车上的应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s1034−s1038.
LI Zhong. Applications of titanium and titanium alloys in automotive field [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s1034−s1038.

[2]　王鼎春. 高强钛合金的发展与应用[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(S1): s958−s963.

WANG Ding-cun. Development and application of high-strength titanium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2010, 20(S1): s958−s963.

[3] 秦 林, 唐 宾, 赵晋香, 徐 重. 钛合金 Ti6Al4V 表面渗钼层的摩擦磨损性能[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 570−573.
QIN Lin, TANG Bin, ZHAO Jing-xiang, XU Zhong. Friction and wear behavior of Ti-Mo diffusion layer on Ti6Al4V alloy substrate in sliding against GCr15 [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(3): 570−573.

[4] SÁNCHEZ-LÓPEZ J C, MARTÍNEZ-MARTÍNEZ D, LÓPEZ-CARTES C, FERNÁNDEZ A. Tribological behaviour of titanium carbide/amorphous carbon nanocomposite coatings: From macro to the micro-scale [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(16): 4011−4018.

[5] WANG A P, WANG Z M, ZHANG J, WANG J Q. Deposition of HVAF-sprayed Ni-based amorphous metallic coatings [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 440(1/2): 225−228.

[6] JAYARAJ J, SORDELET D J, KIM D H, KIM Y C, FLEURY E. Corrosion behaviour of Ni-Zr-Ti-Si-Sn amorphous plasma spray coating [J]. Corrosion Science, 2006, 48(4): 950−964.

[7] SURYANARAYANA C. Mechanical alloying and milling [J]. Progress in Materials Science, 2001, 46(1/2): 1−184.

[8] RÉVÉSZ Á, TAKACS L. Coating a Cu plate with a Zr-Ti powder mixture using surface mechanical attrition treatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20/21): 3026−3031.

[9] ROMANKOV S, KOMAROV S V, VDOVICHENKO E, HAYASAKA Y, HAYASHI N, KALOSHKIN S D, KASAI E. Fabrication of TiN coatings using mechanical milling techniques [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2): 492−497.

[10] ROMANKOV S, KALOSHKIN S D, HAYASAKA Y, SAGDOLDINA Z H, KOMAROV S V, HAYASHI N, KASAI E. Structural evolution of the Ti-Al coatings produced by mechanical alloying technique [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 483(1/2): 386−388.

[11] GU D, SHEN Y. Microstructures and properties of high Cr content coatings on inner surfaces of carbon steel tubular components prepared by a novel mechanical alloying method [J]. Applied Surface Science, 2009, 256(1): 223−230.

[12] 黄 真, 沈以赴, 朱永兵, 顾冬冬. 低碳钢表面 Cr 合金层的低温高能球磨制备[J]. 兵器材料科学与工程, 2008, 31(2): 54−57.
HUANG Zheng, SHEN Yi-fu, ZHU Yong-bing, GU Dong-dong. Preparation of Cr coating on low carbon steel by high-energy ball willing [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2008, 31(2): 54−57.

[13] MEYER H W. Modeling the high strain rate behavior of titanium undergoing ballistic impact and penetration [J]. International Journal of Impact Engineering, 2001, 26: 509−521.

[14] WEEBER A W, BAKKER H. Amorphization by ball milling: A review [J]. Physica B: Condensed Matter, 1988, 153(1/3): 93−135.

[15] DELOGU F, COCCO G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe-Ti and Cu-Ti amorphous alloys by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352(1/2): 92−98.

[16] MOLNÁR Á, DOMOKOS L, KATONA T, MARTINEK T, MULAS G, COCCO G, BERTÓTI I, SZÉPVÖLGYI J. Activation of amorphous Cu-M (M=Ti, Zr or Hf) alloy powders made by mechanical alloying [J]. Materials Science and Engineering A, 1997, 226/228: 1074−1078.

[17] ARCHARD J, HIRST W. The wear of metals under unlubricated conditions [J]. Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, 1956, 236: 397.

(编辑 陈卫萍)