

# TA1 纯钛表面镍基喷焊层的组织和磨损性能

王 艳, 何 芹, 徐 强, 熊 中

(西华大学, 四川 成都 610039)

**摘 要:** 利用等离子喷焊技术在 TA1 纯钛表面制备了镍基耐磨喷焊层, 研究了喷焊层结构、显微组织和显微硬度以及摩擦磨损性能。结果表明: 喷焊层由过渡层和强化层组成, 焊层与基体间形成了基于原子扩散的冶金结合界面及以树枝晶为主的过渡层。喷焊层的组织主要由  $\gamma$ -Ni 固溶体,  $\gamma$ -Ni(Ti) 固溶体以及 TiC、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Ni}_3\text{B}$  和  $\text{TiB}_2$  等硬质相组成。强化层为韧 Ni 基体+硬质相耐磨组织, 硬度(HV<sub>0.5</sub>)在 8300~9070 MPa 之间, 较基体高出 7000 MPa。喷焊层主要合金元素的扩散、显微组织变化及显微硬度沿层深方向的分布具有连续性和渐变性。与基材 TA1 对比试验表明, 喷焊镍基合金后摩擦系数降低, 耐磨性明显提高, 喷焊层磨损面呈轻微的磨粒磨损特征。

**关键词:** 等离子喷焊; TA1; 镍基喷焊层; 组织; 摩擦磨损性能

**中图分类号:** TG146.23; TG456.2

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)03-0910-05

工业纯钛具有比强度高、耐腐蚀性强、高温力学性能稳定等优点, 是航空、航海、石油、核能等工业中常用的一种钛材, 但其硬度低、耐磨性差, 在摩擦副部件中易发生微动磨损和粘着磨损, 这大大限制了其发展和使用。因此, 如何提高纯钛的硬度、改善其耐磨性意义重大<sup>[1-3]</sup>。

国内外学者对钛合金表面耐磨改性技术做了大量的研究工作, 如热喷涂、离子注入、薄膜技术、激光表面合金化等, 这些研究主要集中在对 Ti-6Al-4V 即 TC4 合金的改性上, 针对纯钛的表面改性尤其采用焊接复合技术提高表面性能的研究几乎不见报道, 这可能与 Ti 元素高温下易与氧、氮元素反应, 界面性能弱化, 从而导致焊层与基体结合不良有关。采用 Ar 气作为保护气体的等离子喷焊技术可有效隔绝空气中 O、N 原子的侵入, 且其具有高效、节能、易获得耐磨涂层的优点<sup>[4]</sup>。同时自熔性镍基合金粉末润湿性和喷焊性优良, 能够获得结晶致密、与基体结合良好的耐磨涂层, 是目前国内外工业生产中采用喷焊技术进行耐磨改性的主导用材<sup>[4-8]</sup>。如果能综合利用离子喷焊技术及镍基粉末的工程优势, 在纯钛 TA1 上制备镍基耐磨涂层, 探讨一种经济性、实用性强的纯钛表面改性技术, 将是一项非常有意义的工作。本研究采用等离子喷焊技术在 TA1 纯钛表面制备镍基耐磨喷焊层, 研究了喷焊层界面结构、组织及磨损性能。

## 1 实 验

选用 TA1 纯钛为基体材料, 线切割为 60 mm×40 mm×8 mm 的板材, 并经除油、180#的 SiC 砂纸水磨、超声波乙醇清洗后干燥待用。喷焊材料为镍基自熔性合金粉末 DGNi60A。

喷焊试验在 PTE-400E-ST 型等离子喷焊机上进行, 喷焊工艺参数为: 送粉电压 25 V, 工作电流 90 A, 摆动速度 900 mm/min, 摆动宽度 20 mm, 送粉气体(Ar)400 L/h, 保护气体(Ar)600 L/h, 离子气体(Ar)200 L/h。将喷焊试样沿垂直于焊层表面方向线切割制备试块, 利用 OLYMPUS 光学显微镜分析金相组织; 利用 HVS-1000 型数字式显微硬度计测维氏硬度, 载荷为 5 N, 保载时间为 10 s; 用 D/MAX-2500/PC X 射线衍射仪分析焊层物相; 利用配有 Oxford 型能谱仪的 S-3400N 型扫描电镜观察形貌, 分析微区成分。磨损试验在 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损试验机上进行, 试验外加载荷 40 N, 往复磨损长度 2 mm, 磨损时间 9 min, 对磨试样为 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷球。

## 2 结果与分析

### 2.1 喷焊粉末的成分及形貌

试验用镍基合金粉末 DGNi60A 的化学成分见表 1。粉末的形貌如图 1 所示。可见, DGNi60A 为喷焊送

收稿日期: 2017-03-20

基金项目: 四川省教育厅重点项目 (13ZA0030); 汽车高性能材料及成形技术四川省高校重点实验室开放基金 (szjj2015-090); 西华大学重点科研基金 (z1220114)

作者简介: 王 艳, 女, 1970 年生, 博士, 副教授, 西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039, 电话: 028-87726513, E-mail: wangyan788@163.com

粉流动性较好的球形粉末, 其粒径范围约 40~100  $\mu\text{m}$ 。从图 1 右上角的单个粉末截面形貌可以看出该粉末由白色基体相和大量弥散分布的粒状相组成。经 EDS 分析, 粒状相富含 Cr、C 和 B, 推测其为铬的硼化物和碳化物。

## 2.2 喷焊层结构

图 2 为喷焊层横截面形貌及主要合金元素 Ti、Ni 的分布情况。由图 2a 可见, 扫描曲线上 Ti、Ni 两主要元素的分布呈梯度变化, 结合喷焊冶金特点可将焊层横截面分为 3 个区域, 即: 基体、过渡层和强化层。

观察图 2a 和图 2b 可发现, 基体/过渡层之间结合紧密, 无分层、开裂等剥离现象, 呈冶金结合特征; 过渡层/强化层之间无明显界面, 过渡良好。过渡层金属具有明显的非平衡凝固组织特征, 靠近基体侧过渡层以一薄层平面晶(2~5  $\mu\text{m}$ )与基体界面相连, 远离基体后过渡层逐渐向树枝晶转变。过渡层的结晶形态主要受熔池温度梯度  $G$  和结晶速度  $R$  的控制, 在基体与过渡层的结合界面处温度较低的 TA1 基体对液态熔池有强烈的吸热和散热作用, 使靠近基体/过渡层界面的一薄层液体温度梯度  $G$  大而结晶速度  $R$  小, 固-液界面稳定因子  $G/R$  值大, 故界面处形成细小的平面晶, 随着结晶向熔池内部的推进, 固-液界面前沿温度梯度  $G$  变小而结晶速度  $R$  加快, 过渡层下部结晶形态由平面晶转向较粗的树枝晶, 该区域厚约为 100~150  $\mu\text{m}$ 。随枝晶的发展以及结晶前沿  $G/R$  值的继续降低, 过渡层上部晶粒逐渐细化并有等轴晶析出, 组织均匀性良好。强化层以树枝晶和等轴晶析出。整个堆敷金属无气孔、夹渣等缺陷, 结构致密。

表 1 DGNi60A 粉末化学成分的 EDS 分析结果

Table 1 EDS analyses results of DGNi60A powder ( $\omega/\%$ )					
C	Cr	Si	B	Fe	Ni
0.91	16.78	3.83	4.32	3.23	70.93

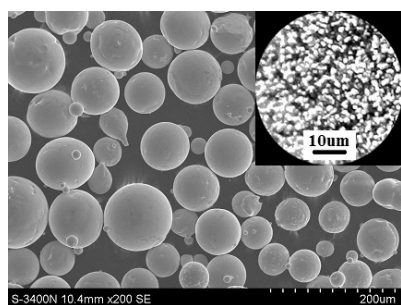


图 1 DGNi60A 粉末表面和截面形貌

Fig.1 Surface and cross-section morphologies of DGNi60A

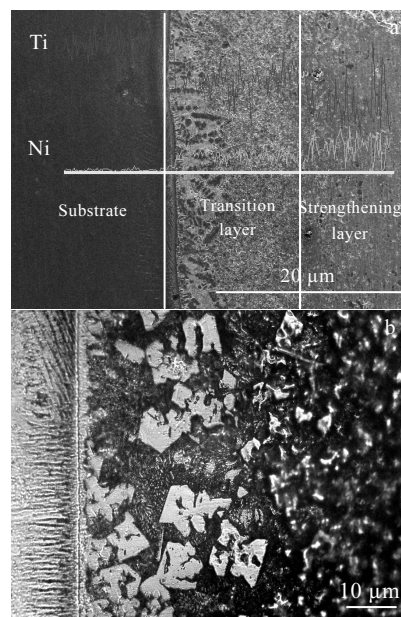


图 2 喷焊层横截面形貌

Fig.2 Cross-section morphologies of spray-welding coating:  
(a) EDS element line scanning and (b) SEM morphology

## 2.3 喷焊层组织及物相

图 3 为喷焊层显微组织。可见, 喷焊合金由亮白色基体相、灰色块状相和一些分布于基体相间的黑色块状、粒状等不规则硬质相组成。结合表 2 和图 4 以及相关相图分析可知, 亮白色基体相为镍基固溶体  $\gamma\text{-Ni}$ , 其中固溶了 Ti、Cr 和 Si 等元素; 灰色块状相位为富 Ti 的 Ni 基固溶体即  $\gamma\text{-Ni(Ti)}$ ; 黑色不规则硬质相主要为  $\text{TiC}$  和  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  等碳化物以及  $\text{Ni}_3\text{B}$  和  $\text{TiB}_2$  等硼化物<sup>[5-9]</sup>。

喷焊过程中熔池上部金属在液态停留时间长, 合金元素能充分熔解、扩散, Ti 元素由基体扩散至表层时优先与 C、B 结合形成化合物, 剩余的 C、B 则与其它合金元素结合生成  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ 、 $\text{Ni}_3\text{B}$  等硬质相。因此, 与图 3b 和图 3c 相比, 图 3a 所示强化层中亮白色基体相间分布着大量的黑色块状或粒状相, 硬质相含量高, 呈典型的韧基体+硬质相组织。

与图 3a 相比, 图 3b 中灰色相  $\gamma\text{-Ni(Ti)}$  明显增多。这是因为喷焊过程中 Ti 由基材扩散至喷焊层时与 Ni 原子发生置换反应, 过渡层距离基材近, 其 Ti 原子浓度高, 故形成了较多的富 Ti 的 Ni 基置换固溶体。图 3c 是整个喷焊层组织分布及晶粒均匀化程度较弱的区域。该区位于熔池底部, 靠近基体, 一方面液态金属受等离子弧的搅拌作用相对弱, 成分均匀性差; 另一方面, 该区基体成分 Ti 元素含量高且冷却速度快, 钛

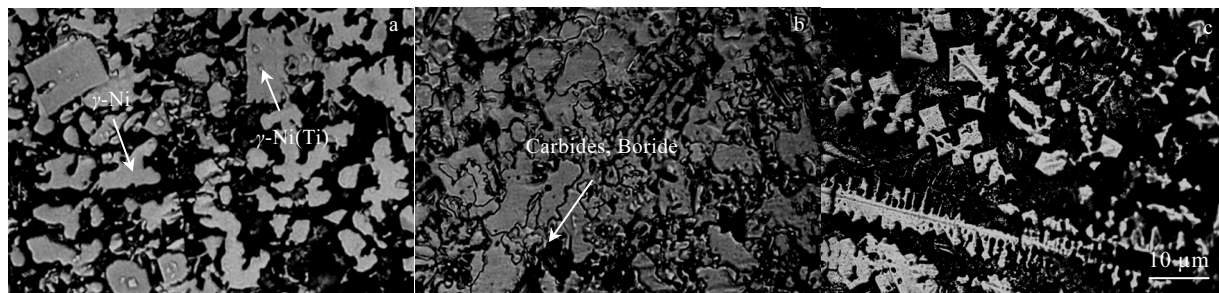


图 3 喷焊层显微组织

Fig.3 Microstructures of spray-welding coating: (a) strengthening layer, (b) upside of transition layer, and (c) downside of transition layer

表 2 喷焊层元素的 EDS 分析结果

Table 2 EDS analyses results of the spray-welding layer( $\omega/\%$ )

Element	Ni	Ti	Cr	B	C	Si
Strengthening layer	61.55	22.99	8.93	3.28	0.54	2.71
Transition layer	50.75	38.68	5.87	2.44	0.21	2.05

来不及均匀扩散。因此,图 3c 中硬质颗粒稀疏,深灰色相比邻、连接。但该区作为 Ni60 合金与 TA1 基材的过渡,含较多的基体成分,有利于焊层与基体的牢固结合,实为喷焊合金与基体互熔形成的良好冶金层。

#### 2.4 喷焊层显微硬度

喷焊层显微硬度沿层深方向的变化曲线见图 5。硬度曲线的分布规律与图 2 的横截面结构吻合,即存在基体、过渡层和强化层 3 个区域。总体上看,硬度曲线具连续性和渐变性。强化层硬度值较高,所测 5 个点的数据波动性小,  $HV_{0.05}$  变化范围在 8300~9070 MPa 之间;过渡层下部粗晶区受基体稀释作用的影响较大,硬度值略低,约 5200 MPa,上部细晶区硬度值有所增加,为 6000 MPa。基体 TA1 为纯度较高的  $\alpha$  钛,硬度约 1895 MPa。由此可见,在基体 TA1 上堆焊镍基合金后,强化层硬度值( $HV_{0.05}$ )增加约 7000 MPa。

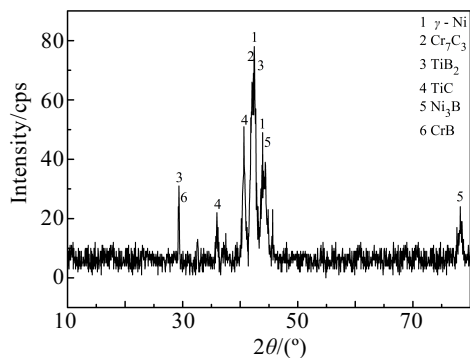


图 4 喷焊涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of the spray-welding coating

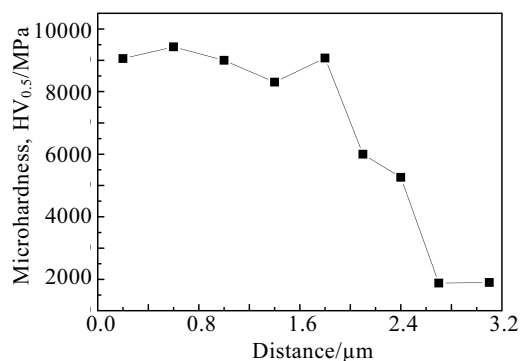


图 5 喷焊层显微硬度沿层深方向的变化曲线

Fig.5 Curve of micro-hardness change along coating depth for the spray-welding coating

硬度曲线上未出现突出的软点或峰值,这与喷焊层整体组织性能良好有关。

#### 2.5 喷焊层摩擦磨损性能

喷焊试样和基材的摩擦磨损系数变化曲线见图 6。对应的磨损形貌观察结果见图 7。由图 6 可见,纯钛在试验 9 min 时摩擦系数达到 1,试验被迫停止,为试验有可比性,喷焊试样磨损时间也设为 9 min。结合图 6 及图 7a 可以看出,基材 TA1 摩擦系数较高,磨损表面有大量的犁沟,犁沟深而宽,犁沟中堆积有大量磨屑,犁沟边缘有明显的塑形隆起,其磨损形式主要为粘着磨损、氧化磨损和磨粒磨损。TA1 钛摩擦磨损性能差是由其本质决定的:(1) TA1 钛具有较低的塑性剪切抗力且导热性差,对磨时易发生粘着。(2) 钛极易与氧化合形成脆性  $TiO_2$  薄膜,  $TiO_2$  膜剥落后裸露的金属原子又产生新的氧化磨损。(3) 剥落的  $TiO_2$  磨屑不能及时排除而使基材发生磨粒磨损。3 种磨损形式的交互作用,导致 TA1 基材磨损严重。

由图 6 及图 7b 可见, 喷焊试样摩擦系数变化较 TA1 低且平稳, 喷焊层表面没有明显的犁沟, 仅有少量划痕和轻微的磨粒磨损特征。喷焊试样良好的耐磨性能是由喷焊层的组织特征决定的。喷焊层为镍基固溶体中分布着高硬度、高耐磨的碳化物、硼化物颗粒, 在切应力的作用下, 硬质相  $\text{TiC}$ 、 $\text{Cr}_7\text{C}_3$  和  $\text{TiB}_2$  等主要起抗磨损骨架的作用, 能有效抵御  $\text{ZrO}_2$  陶瓷球的连续切削, 对基体相  $\gamma\text{-Ni}$  以及  $\gamma\text{-Ni}(\text{Ti})$  起保护作用; 基体相在抵抗裂纹形成和扩展的同时, 对硬质相起到可靠的支撑作用。因此, 硬质相和基体相的良好匹配能够有效的阻碍微观切削, 提高试样的耐磨性<sup>[9-13]</sup>。试验中高硬度的耐磨相在抵御磨损过程中可能被磨损甚或断裂、脱落形成磨屑, 但基体相  $\gamma\text{-Ni}$  因固溶了较多合金元素硬度也较 TA1 高, 基体相在磨屑的微观切削作用下仅出现较浅划痕, 无粘着征兆。针对喷焊层新鲜磨损面作能谱分析, 未发现氧元素, 表明镍基喷焊层具备良好的抗氧化能力。

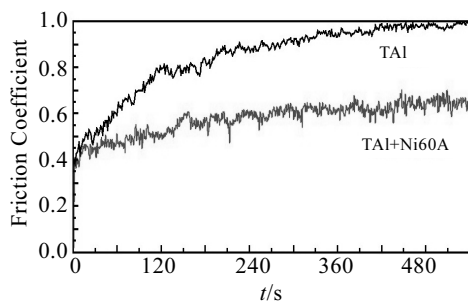


图 6 摩擦系数变化曲线

Fig.6 Variation curves of friction coefficient

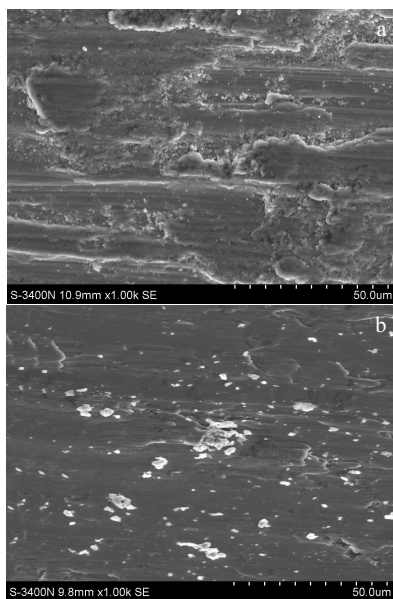


图 7 磨损表面 SEM 形貌

Fig.7 SEM morphologies of worn surfaces: (a) pure titanium TA1 and (b) spray-welding coating

### 3 结 论

1) 喷焊层由过渡层和强化层组成, 镍基合金与 TA1 基体之间形成了基于原子扩散的冶金结合界面及以树枝晶为主的过渡层; 喷焊层组织主要为  $\gamma\text{-Ni}$  固溶体、 $\gamma\text{-Ni}(\text{Ti})$  固溶体以及碳化物和硼化物。过渡层富钛而硬质相含量少, 为喷焊合金与基体的良好过渡; 强化层硬质相含量高, 呈典型的韧基体+硬质相耐磨组织。整个截面合金元素分布及组织变化呈连续性, 表明在 TA1 纯钛表面等离子喷焊镍基耐磨层是可行的。

2) 喷焊层横截面显微硬度曲线呈渐变性, 其变化规律与喷焊层的显微组织吻合, 强化层硬度值较高, 变化范围在 8300~9070 MPa 之间, 高出基体 TA1 约 7000 MPa, 喷焊镍基合金可有效提高 TA1 表面硬度。

3) TA1 基体表面喷焊镍基合金后摩擦系数明显降低, 韧性镍基固溶体与碳化物、硼化物硬质相的良好匹配使喷焊层具有较好的耐粘着与抗磨粒磨损能力, 磨损表面无粘着征兆, 新鲜磨损表面无氧元素存在, 磨痕呈轻微的磨粒磨损特征。

### 参考文献 References

- [1] Li Yajiang(李亚江). *Light Metal Welding Technology*(轻金属焊接技术)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011
- [2] Gao F, Wang H M. *Intermetallics*[J], 2008, 16: 202
- [3] Ji Shouchang(姬寿长), Li Zhengxian(李争显), Du Jihong(杜继红) et al. *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(4): 606
- [4] Xu Xiaojing(许晓静), Wang Hongyu(王宏宇), Chen Kangmin(陈康敏) et al. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*(农业机械学报)[J], 2006, 37(5): 153
- [5] Kim H J, Hwang S Y, Lee C H et al. *Surface & Coating Technology*[J], 2003, 172(3): 262
- [6] Kahraman N, Behcet G. *Materials & Design*[J], 2002, 23(8): 721
- [7] Li Yupeng(李于朋), Li Ning(李 宁), Wang Shijun(王世君) et al. *Journal of Changchun University of Technology (Natural Science Edition)*(长春工业大学学报, 自然科学版)[J], 2010, 31(4): 399
- [8] Budinski K G. *Wear*[J], 1991, 151(2): 203
- [9] Sun Ronglu(孙荣禄), Guo Lixin(郭立新), Dong Shangli(董尚利) et al. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 1999 (5): 15
- [10] Kaestner P, Olfe J, He J W et al. *Surface & Coatings Technology*[J], 2001, 142: 928
- [11] Wang Hongyu(王宏宇), Xu Xiaojing(许晓静), Chen Kangmin(陈康敏) et al. *Journal of Aeronautical Materials*(航空材料科学

- 报)[J], 2005, 25(6): 38
- [12] Wang Hongyu(王宏宇), Zhang Xuefeng(张雪峰), Xu Xiaojing (许晓静) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2005, 15(5): 799
- [13] Wang Zeying(王泽莹), Zhang Feng(张峰), Wang Zhenxia(王振霞) *et al.* *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2012, 36(4): 73

## Microstructures and Wear Behavior of Ni-based Spray-welding Coating on Pure Titanium TA1 Substrate

Wang Yan, He Qin, Xu Qiang, Xiong Zhong  
(Xihua University, Chengdu 610039, China)

**Abstract:** The Ni-based wear resistance coating on pure titanium TA1 substrate was prepared by plasma spray-welding process. The interface morphology, the microstructure, the microhardness of the coating and its tribological behavior were studied. The results show that the coating is composed of transition layer and strengthening layer, and a metallurgical bonding interface based on atomic diffusion and a transition layer mainly composed of dendrite are formed between the coating and substrate. The phases of the coating are mainly composed of  $\gamma$ -Ni and  $\gamma$ -Ni(Ti) and hard particles such as TiC,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Ni}_3\text{B}$  and  $\text{TiB}_2$ . Strengthening layer is characterized by a wear resistance microstructure composed of a tough Ni matrix and hard particles. The surficial micro-hardness is between 8300~9070 MPa, which is 7000 MPa higher than that of the substrate. The element distribution, the microstructure, and the micro-hardness of the spray-welding coating in the cross section change continuously and gradually along depth direction. Compared with TA1 substrate, the friction coefficient of Ni-based spray-welding coating is decreased, the wear resistance is obviously enhanced and spray-welding coating presents a slightly abrasive wear characteristics.

**Key words:** plasma spray-welding; TA1; Ni-based spray-welding coating; microstructure; tribological behavior

---

Corresponding author: Wang Yan, Ph. D., Associate Professor, College of Material Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, P. R. China, Tel: 0086-28-87726513, E-mail: wangyan788@163.com