

2 结果与分析

2.1 涂层的组织形貌

图 1 是喷焊涂层横切面的 SEM 照片, 其中图 1(a) 为不含 La_2O_3 涂层试样的横切面形貌, 图 1(b) 为 La_2O_3 复合涂层试样的横切面形貌。从图中可以看出, 涂层的横切面由基体、过渡层和喷焊层 3 部分组成, 其中含稀土氧化物的涂层组织较不含稀土的试样的涂层组织均匀, 且过渡层和喷焊层界线模糊, 不存在明显分割, 过渡层部分地嵌入了喷焊层中, 说明涂层合金具有很好的流动性, 同时对基体表面有良好的润湿性。

2.1.1 喷焊层的显微组织 图 2, 3 分别为试样喷焊层组织 SEM 照片和 X 射线衍射图。由图可知, 不含 La_2O_3 试样的喷焊层组织为在 $\gamma\text{-Ni}$ 上分布有 Cr_{23}C_6 和 TiC 等碳化物和 TiB_2 和 Ni_3B 等硼化物硬质相; 而含稀土 La_2O_3 试样的喷焊层组织除基本相 $\gamma\text{-Ni}$ 外, 还存在有 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}_2\text{C}$ 复杂化合物以及 Cr_{23}

C_6 , La_2O_3 , LaCrO_4 , BLa_2Ni_4 , Ni_3B 等硬质相; 两种涂层的喷焊层均为韧基体 + 硬质相的耐磨组织。喷焊层的基本相均为镍基奥氏体, 但硬质相的组成差别较大, 不含 La_2O_3 的试样中含有 Ti 元素的碳化物和硼化物, 而含 La_2O_3 的试样中却没有 Ti 元素的化合物, 但包含了 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}_2\text{C}$, 未溶的 La_2O_3 以及 La_2O_3 和 Cr, Ni, B, O 形成的化合物。

综上所述, 加入的稀土 La_2O_3 其中一部分以未溶颗粒存在, 一部分形成化合物, 对涂层起到了强化和净化的作用, 但含稀土 La_2O_3 的试样喷焊层中不含 Ti 的碳化物和硼化物, 减弱了 Ti 元素对喷焊层的强化作用。此外, La_2O_3 还起到了一定的催化作用, 促使涂层中的合金元素形成复杂化合物 $\text{Cr}_3\text{Ni}_2\text{Si}_2\text{C}$ 。

2.1.2 过渡层的显微组织 图 4 为过渡层的 SEM 形貌照片。从图中可以看出, 两种成分涂层的过渡层均呈现非平衡凝固组织特征。在靠近基体处有一个混熔区, 表现为平面晶, 其右侧组织由平

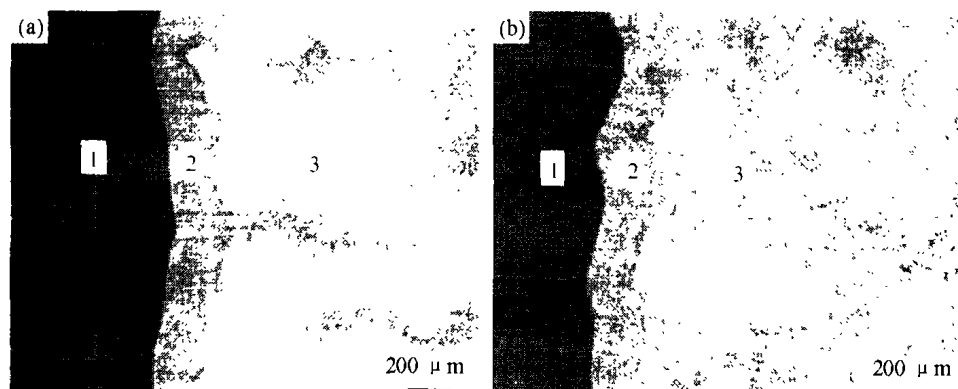


图 1 涂层横切面形貌 (SEM 背散射图)

(a) 未添加 La_2O_3 ; (b) 添加 4.00% La_2O_3

1 - 基体; 2 - 过渡层; 3 - 喷焊层

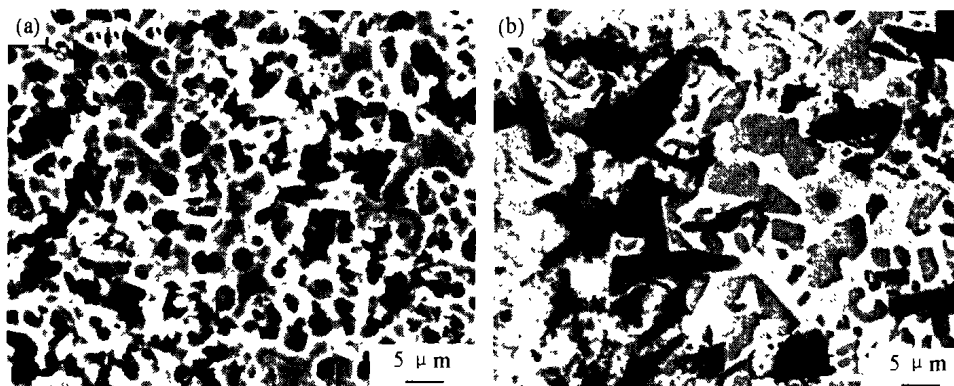


图 2 喷焊层的显微组织

(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$; (b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$

面晶转变为树枝晶；过渡层中部的主要组成相是树枝晶和共晶组织，约占整个过渡层的 3/5；在靠近喷焊层处的过渡层组织表现为等轴晶。过渡层的结晶形态主要受温度梯度 G 和结晶速度 V 两个参数控制。结晶首先在靠近基体一侧开始，此时温度梯度 G 大于结晶速度 V ，故形成平面晶；随着结晶的进行，温度梯度 G 变小而结晶速度 V 逐渐加

快，因此结晶形态由平面晶逐渐向等轴晶转变。

对比加与不加 La_2O_3 试样的过渡层组织，可以看出加入 La_2O_3 之后，改善了过渡层组织均匀性，增强了涂层合金对基体表面的润湿效果，与基体的熔合更加明显。 La_2O_3 能够增加合金的熔化潜热，导致液相温度的降低和固相温度的升高，使凝固范围和时间缩短，有效地改善合金的流动性和组

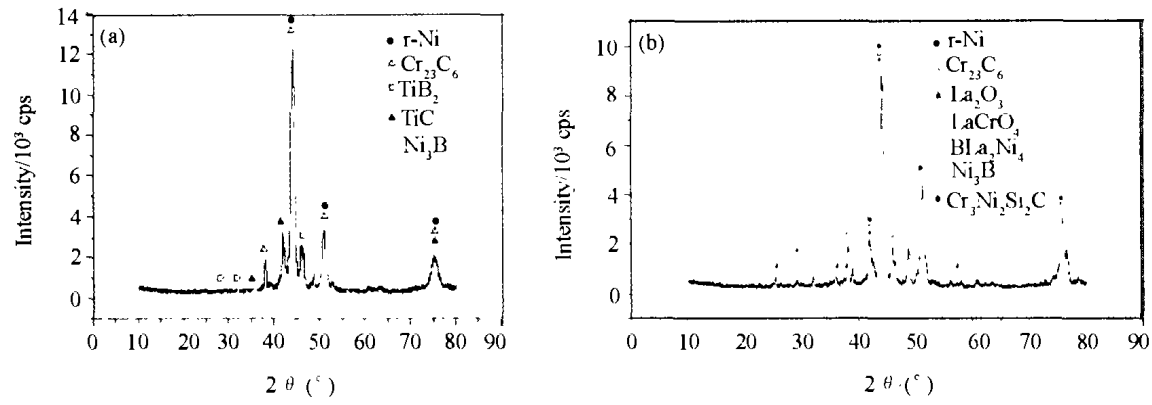


图 3 喷焊层的 X 射线衍射图
(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$ ；(b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$

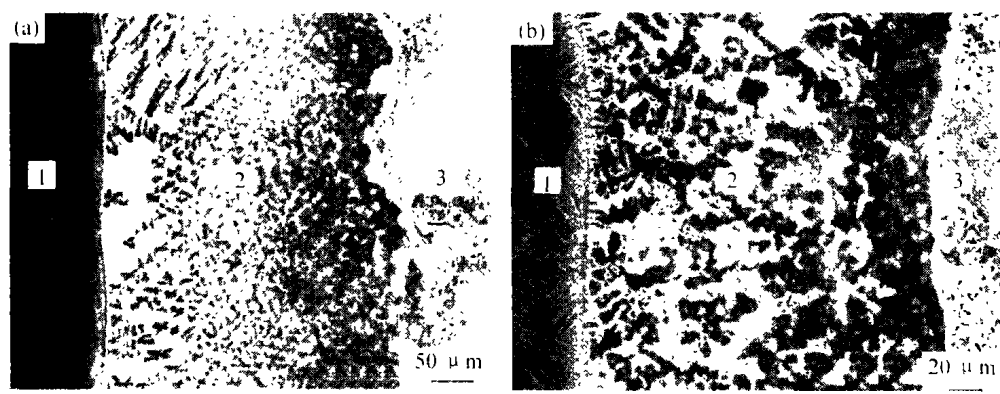


图 4 过渡层组织 SEM 形貌
(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$ ；(b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$
1 - 基体；2 - 过渡层；3 - 喷焊层

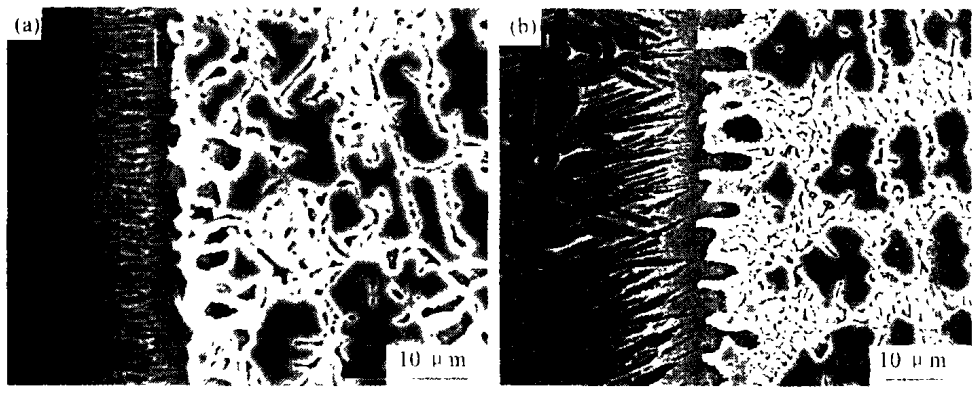


图 5 界面区组织 SEM 形貌
(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$ ；(b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$

织的均匀性^[5]。这一点从上述试验结果中得到证实。

2.1.3 基体热影响区组织 由图 5 可见, 喷焊试样在近界面处的基体形貌表现为针状, 说明在喷焊过程中基体表面的温度已经达到了 Ti-6Al-4V 合金的相变温度, 由片层状的 $\alpha + \beta$ 两相组织转变为单相的 β 组织。随后, 由于冷却速度很快形成了针状的过饱和 α 的固溶体, 发生了非扩散型相变^[11]。对比两种成分涂层的界面处组织形貌发现, 加入 La_2O_3 之后, 基体热影响区的这种相变更加明显, 相变区有所扩大。

2.2 合金元素的扩散

图 6 为喷焊试样基体/涂层中主要元素 Ti, Ni 在整个横切面上的分布情况。从图中可以看出, Ti, Ni 两元素在横切面上相互扩散, 界面附近不仅有 Ti 元素向涂层方向扩散, 同时 Ni 元素也向基体方向扩散, 为基体与涂层形成良好结合创造了条件。

对比图 6(a, b) 发现, 加 La_2O_3 粉末的试样中

Ti 元素在喷焊层中沿层深方向上分布不均匀, 分析认为造成这种情况主要是由于 La_2O_3 粉末分布的不均匀所致。根据文献[9, 10]的研究结果表明, La_2O_3 粉末的加入会使涂层中元素的扩散和运动减弱。对照 Ti 元素的分布情况可以做如下解释: 由于粉末为机械式混合以及粉末的自选择性, 造成了 La_2O_3 粉末在整个喷焊层中分布并不均匀, 相应地在 La_2O_3 粉末较集中的区域 Ti 元素的扩散减弱, 而在含 La_2O_3 粉末较少的区域中 Ti 元素的扩散能力较强, 从而引起了 Ti 元素在喷焊层中沿层深方向上分布的不均匀。与此同时发现, 不含 La_2O_3 粉末的试样中 Ti 元素一直扩散到了喷焊表层, 而含 La_2O_3 粉末的试样喷焊表层中基本不含 Ti 元素。这主要是由于喷焊表层中 La_2O_3 的含量较高, 从而导致 Ti 元素扩散到喷焊表层的量很少。这和喷焊层的物相分析结果是一致的。

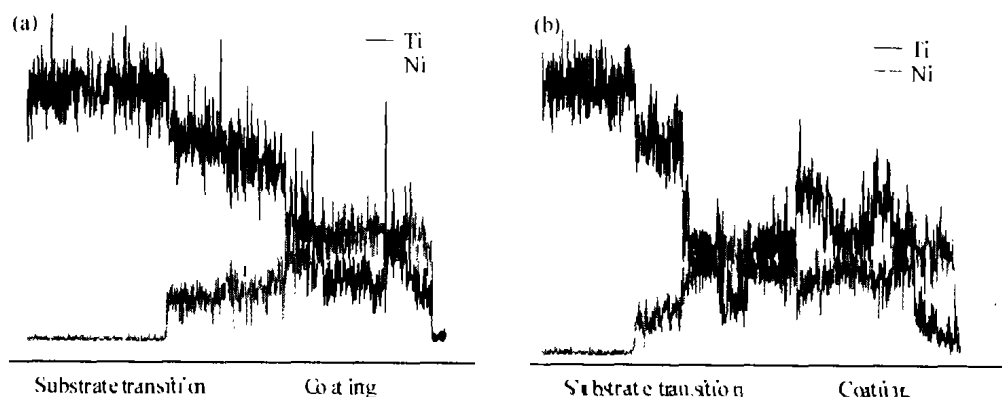


图 6 合金元素沿层深分布情况

(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$; (b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$

2.3 涂层的显微硬度

图 7 是喷焊试样横切面显微硬度沿层深方向的变化曲线。从图中可以看出显微硬度曲线存在 3 个区域, 这和图 1 所示的喷焊试样的横切面形貌相吻合, 即 3~9 点为喷焊层, 1, 2 点是过渡层的硬度, 0 点为界面处的硬度, 而 -1, -2 点为基体硬度。从横切面显微硬度的变化图中, 可以看出显微硬度的变化与组织和成分的变化是一致的。

对比两种成分喷焊涂层的显微硬度可以看出, 在 2 点和 3 点 (即过渡层和喷焊层) 之间存在一个临界点, 在临界点的左边即近基体方向, 未加 La_2O_3 粉末的涂层硬度略高于加 La_2O_3 粉末的涂层,

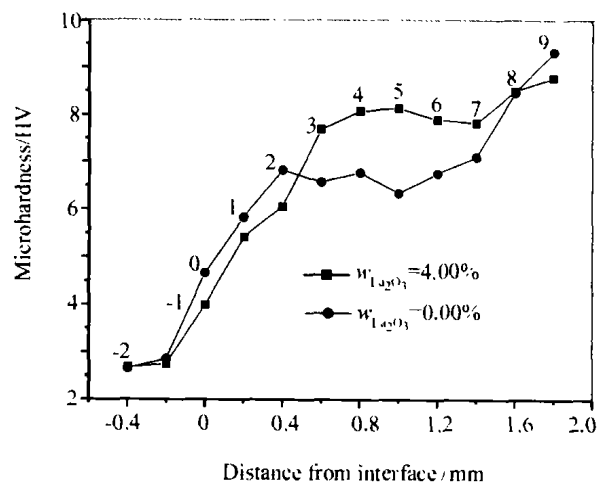


图 7 显微硬度沿层深方向的变化

而在临界点的右边即近涂层方向,未加 La_2O_3 粉末的涂层硬度低于加 La_2O_3 粉末的涂层;此外,在近喷焊表层其硬度又趋于一致,且未加稀土的涂层表层硬度略高于稀土复合涂层。分析认为,在近基体方向,由于 La_2O_3 一定程度上减弱了合金元素的扩散,因此稀土复合涂层硬度低于不含稀土的涂层,而在近涂层方向由于 La_2O_3 粉末的加入,对涂层组织的强化和净化起主要作用,因此稀土复合涂层硬度高于不含稀土的涂层。在喷焊表层由于未加 La_2O_3 粉末涂层中 Ti 元素形成 TiC 和 TiB_2 等硬质相对涂层的强化作用相对较强,故在近喷焊表层硬度又趋于一致,同时稀土复合涂层的喷焊表层硬度为 HV887.9,低于不含稀土的 F102 涂层 (HV933.2),也说明这一点。

2.4 涂层的耐磨性

涂层的磨损试验结果如下:稀土 La_2O_3 复合涂层试样的磨损失重为 2.8 mg,而不含稀土的 F102

涂层试样的磨损失重为 3.5 mg。可见加入 La_2O_3 粉末使喷焊涂层的磨损失重下降,耐磨性得到提高。

图 8(a)和(b)分别为未添加 La_2O_3 和添加 4.00% La_2O_3 喷焊涂层试样的磨损表面形貌。根据图 8 及结合 EDAX(图 9)分析可见,喷焊试样磨损表面的局部区域被氧化物覆盖,且表面上分布有氧化物剥落后形成剥痕,其余区域则较为光滑,说明在磨损过程中,磨屑被氧化并粘附在涂层表面,磨损主要表现为氧化物的疲劳。未加稀土的涂层磨损较为严重,有的地方出现成大块剥落,而加入稀土的涂层磨损较为均匀,氧化物疲劳剥痕较小。

La_2O_3 提高涂层耐磨性,是由于 La_2O_3 的加入使喷焊层组织更加均匀,涂层抵抗微切削和挤压作用增强,同时增厚了磨损表面的氧化膜^[12],提高了抗疲劳性能所致。

3 结 论

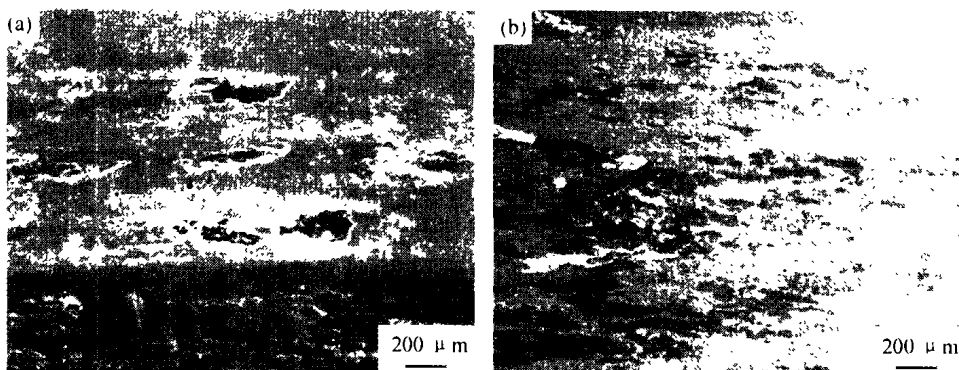


图 8 磨损表面 SEM 形貌

(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$; (b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$

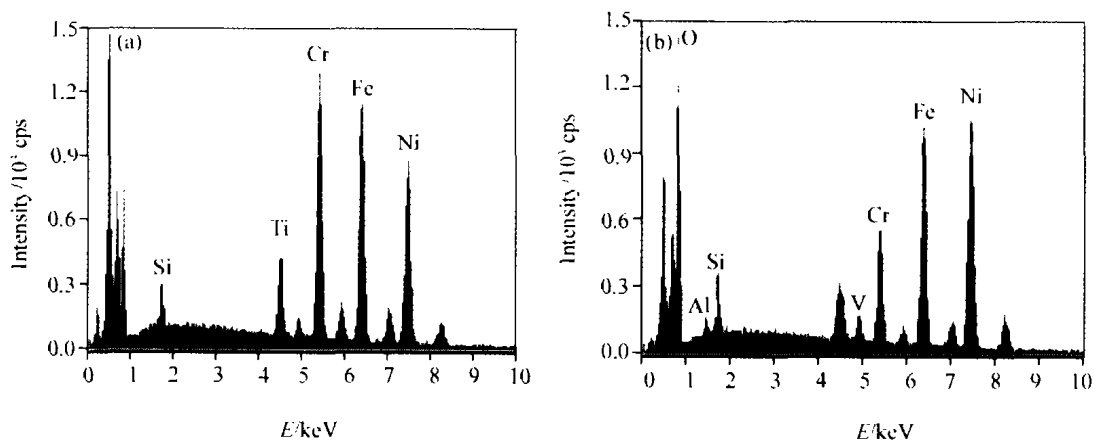


图 9 磨损表面 EDAX 能谱分析图

(a) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 0.00\%$; (b) $w_{\text{La}_2\text{O}_3} = 4.00\%$

1. 在钛合金基体镍基喷焊涂层中加入稀土氧化物 La_2O_3 , 提高了涂层组织的均匀性, 并使涂层中出现了新的硬质相, 对喷焊表层起到了强化作用。

2. 加入 La_2O_3 后, 改善了涂层合金的流动性, 涂层合金对基体表面的润湿效果增强, 与基体的熔合更加明显。

3. 加入 La_2O_3 后, 虽然一定程度上限制了基体 Ti 元素的扩散, 减弱了 Ti 元素对喷焊层的强化作用, 使喷焊表层显微硬度下降, 但磨损失重却较未加 La_2O_3 的喷焊涂层下降了 1/5, 耐磨性得到进一步提高。

参考文献:

- [1] 许晓静, 王宏宇, 陈康敏. 钛合金表面耐磨涂层的火焰喷焊方法 [P]. 200410065213.9, 2004.
- [2] 尚丽娟. 我国应用稀土改性金属表面的现状 [J]. 稀有金属, 1995, 19(2): 132.
- [3] 陈方杰. 稀土对 40Cr 钢离子渗碳层结构的影响 [J]. 稀土,

2000, 21(3): 33.

- [4] 杨庆祥. 稀土氧化物对堆焊金属抗开裂性能的影响 [J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 240.
- [5] 王昆林, 张庆波, 魏兴国, 等. La_2O_3 对 Ni 基合金激光熔覆层组织和耐磨性的影响 [J]. 清华大学学报, 1999, 39(8): 5.
- [6] 许斌, 宋月鹏, 冯承明. 降低渗硼层本质脆性对其磨粒磨损特性的影响 [J]. 中国机械工程, 2001, 12(10): 1194.
- [7] 翟光杰, 刘家俊. 稀土元素对提高镍基喷焊合金层耐磨性的效果 [J]. 中国稀土学报, 1996, 14(2): 155.
- [8] 白彦玲, 贺定勇, 张秀英, 等. 稀土在热喷涂(焊)中的应用 [J]. 世界有色金属, 2003, (2): 25.
- [9] 郭志刚, 林文光, 牟取哈. 稀土元素对喷焊层组织性能的影响 [J]. 内蒙古大学学报, 2001, 25(4): 7.
- [10] 王宝森, 李建国, 薛海涛, 等. 稀土在氧-乙炔火焰喷焊层中的作用机制 [J]. 兵器材料与工程, 2002, 20(4): 300.
- [11] 杜则裕, 刘继元, 张世林, 等. 工程材料简明手册 [M]. 北京: 电子工业出版社, 1996.
- [12] 翟光杰, 刘家俊, 朱宝亮. 稀土元素对镍基喷焊合金层摩擦表面形成氧化膜的影响 [J]. 摩擦学学报, 1996, 16(1): 21.

Effect of La_2O_3 on Microstructure and Properties of Ni-Based Spray-Welding Coating on Titanium Alloys Substrate

Wang Hongyu, Xu Xiaojing*, Chen Kangmin, Zhang Xuefeng, Liu Xi (*Institute of Advanced Forming Technology, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China*)

Abstract: Two kinds of Ni-base coatings with 0% and 4% La_2O_3 addition respectively on titanium alloys substrate made by flames spray-welding technique were prepared, and their microstructure, elemental distribution, micro-hardness and tribological properties under dry sliding against steel were studied. The results show that the fluidity of the coating alloys and the uniformity of the microstructure can be improved by add-

ing La_2O_3 , and the fusion between coating and substrate is formed easily, which increases their bonding. The wearing value of the coating with 4% La_2O_3 is declined by 20% compared with that of the coating without La_2O_3 , although the strengthening of titanium element to spray-welding layer is decreased by adding La_2O_3 , by which the micro-hardness of the surface is reduced.

Key words: La_2O_3 ; flames spray-welding; titanium alloys; microstructure; properties; rare earths