

镍基喷焊涂层与钛合金基体界面特征的研究

王宏宇¹, 许晓静¹, 陈康敏¹, 易东平²

(1. 江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江, 212013;

2. 新疆八一钢铁集团有限公司, 新疆 乌鲁木齐, 830022)

摘要: 考察了三种工艺制备的镍基喷焊涂层与钛合金基体结合界面的组织形貌、涂层横切面上合金元素的扩散和显微硬度的变化, 分析了它们的界面特征及影响因素。结果表明: 镍基喷焊涂层与基体钛合金的结合是基于合金元素扩散的冶金结合, 合金元素的扩散对涂层与基体能否形成冶金结合具有决定性的影响, 钛合金表面的活化处理、涂层合金重熔时液态停留时间以及喷焊后进行时效处理是影响合金元素扩散的主要因素。

关键词: 镍基涂层; 钛合金; 火焰喷焊; 界面扩散; 冶金结合

中图分类号: TG 174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0299(2007)04-0564-05

Study on characteristics of interface between Ni-based spray-welding coating and titanium alloys substrate

WANG Hong-yu¹, XU Xiao-jing¹, CHEN Kang-min¹, YI Dong-ping²

(1. Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang, 212013, China; 2. Xinjiang Bayi Iron & Steel Co. Ltd., Xinjiang Wulumuqi, 830022, China)

Abstract: The interface morphology between Ni-based sprayed welding coating and titanium alloy substrate, which were made by three different techniques, was investigated. The elementary diffusion and the micro-hardness change on cross section of coatings were studied, and their interface characteristics and influence factors were analyzed. The results show that the adherent between Ni-based spray welding coating and titanium alloy substrate is a metallurgical bonding based on the composition diffusion. The composition diffusion has definitive influence on the metallurgical bonding. There are some important influence factors to the composition diffusion include the surface activation of titanium alloy, the stopover time of coating under liquid state, and annealing treatment for a given period of time after sprayed welding.

Key words: Ni-based coating; titanium alloy; flame sprayed welding; interface diffusion; metallurgical bonding

钛合金是继钢铁、铝合金之后的第三大工程用材, 但它的耐磨性相对较差, 因此在要求具有抗磨损性能的应用中, 钛合金只有在经过改善摩擦学行为的表面处理后才被使用^[1-6]。尽管钛合金表面耐磨处理技术很多, 但或多或少地存在着一定的局限性, 尤其是没能较好地解决工程适应性问题, 即在保证结合性能前提下的工艺性和经济

性。

火焰喷焊技术以其节能、价廉、高效等优点被广泛应用于多种材料的表面处理中; 同时镍基自熔性合金又是火焰喷焊技术进行耐磨改性的主导用材^[7-10]。如果能够综合利用火焰喷焊技术优良的工程适应性和镍基涂层优良的耐磨性能, 在钛合金表面制备镍基喷焊涂层, 具有极大的理论意义和现实意义。

本文考察了采用一般火焰喷焊工艺、针对钛合金改进后的喷焊工艺及对其进行时效处理所制

收稿日期: 2005-01-13。

基金项目: 江苏大学高级人才基金资助项目(1283000007)

作者简介: 王宏宇(1974-), 男, 讲师, 硕士。

备的三种镍基合金涂层结合界面处的组织形貌、合金元素的扩散以及显微硬度的变化,分析了镍基喷焊涂层与钛合金基体的界面特征及其影响因素,以期获得一种具有良好工程适应性的钛合金表面耐磨处理技术。

1 试验

试验选用的基体材料为 $\alpha + \beta$ 两相钛合金 Ti-6Al-4V, 其化学成分列于表 1。喷焊材料选用上海斯米克焊材有限公司生产的 F102 镍基自熔性合金粉末, 其化学成分如表 2 所示。

表 1 Ti-6Al-4V 合金的化学成分 (%)

Al	V	Fe	Si	C	Ti
5.5 ~ 6.5	3.5 ~ 4.5	<0.30	<0.10	<0.10	Balance

表 2 F102 合金的化学成分 (%)

Cr	B	Si	Fe	C	Ni
16.4	4.1	4.2	1.9	0.84	Balance

本试验采用“两步法”喷焊工艺, 采用在 45 钢、HT200 及 QT40-17 等基体上普遍使用的喷焊工艺^[11] (其特征是表面预处理, 涂层液态停留时间 5~7s) 和针对钛合金基体改进后的喷焊工艺^[12] (其特征是在表面预处理工艺中增加表面活化处理, 适当延长涂层液态停留时间) 制备试样, 分别标记为试样 1、2, 对采用改进工艺制备的涂层进行时效处理后的试样标记为试样 3。喷焊试验采用的基本工艺参数为: 氧气压力 0.4 MPa、氧气流量 310~360 L/h、乙炔压力 0.05~0.07 MPa、乙炔流量 430~560 L/h、送粉量 1.5 kg/h、喷粉距离 100~120 mm、预热温度 230~270 °C。

将喷焊试样沿垂直于涂层表面方向用线切割加工成 10×10×10 mm, 按标准制成金相试样。采用配有 AN10000 型 X 射线能谱仪的 JXA-840A 型扫描电镜进行组织形态观察和化学成分分析。显微硬度在 HXD-1000TMB 型硬度计上测定, 载荷为 2.94 N, 加载时间为 15 s。测量显微硬度时, 以界面 (压痕为基体和涂层各半) 为测量的 0 点, 朝基体方向测定两点, 朝涂层方向测定七点, 组成一组硬度值, 每一数值是在不同部位三次测量的平均值。

2 结果和分析

2.1 涂层/基体界面形貌

图 1 为试样横切面的 SEM 形貌照片。从图中可以看出试样 1 涂层与基体明显分开, 虽存在宽度约为 120 μm 的阴影带 A, 但并未出现熔合现

象, 喷焊层表现出层状特征; 在试样 2 和试样 3 基体和涂层之间均形成了明显的过渡层 B, 其中试样 2 的过渡层宽度约为 200 μm , 而试样 3 的过渡层宽度是试样 2 的两倍左右。此外, 试样 3 涂层组织较试样 2 均匀, 熔合现象更加明显。

由图 2a 试样 1 的界面处 SEM 照片可以看出, 试样 1 涂层和基体之间存在一层断续的钝化膜, 根据钛合金以及火焰喷焊的特点推断, 这层钝化膜主要为钛的氧化物。图中阴影带 A 区组织既不同于基体钛合金, 又和涂层组织不一致, 且在近界面处组织比较细小, 而在远离界面处组织粗大。说明试样 1 在喷焊过程中, 基体和涂层中的元素已经产生了扩散, 故在近界面处组织发生变化, 但由于受到钛合金表面上钝化膜的阻碍, 其扩散程度较弱; 同时根据钛合金的热导性较差的特点可知, 远离界面的基体粗大组织多数属于过热组织, 故该区域只能是基体的热影响区, 而不属于过渡层。

图 2b、c 分别为试样 2 和试样 3 界面处的 SEM 照片。从图中可以看出, 试样 2 和试样 3 涂层和基体之间都出现了明显的熔合现象, 整个过渡层 B 区呈现出非平衡凝固组织特征, 靠近基体一侧首先形成了平面晶微区, 此后沿热流方向结晶形态转变为树枝晶和共晶组织。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^[13]。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, 故首先形成平面晶; 随着结晶的进行, 温度梯度 G 变小而结晶速度 V 逐渐加快, 因此过渡层的结晶形态由平面晶向树枝晶和共晶转变。此外由图 2b、c 还可以看出, 在靠近结合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 α 相组织, 喷焊过程中基体表面温度较高且冷却速度很快, 故发生了淬火型非扩散相变, 得到了类马氏体组织, 基体强度硬度得到提高, 但组织稳定性较差。经时效处理后, 基体相变区有所扩大, 同时针状组织的分布也发生变化, 由原来的和热流方向一致变为与热流方向呈 45° 分布, 从组织特征来看基体与涂层的结合性能有所提高。

综上所述可知, 采用一般火焰喷焊工艺确实很难使镍基涂层与钛合金基体形成良好的结合, 而采用改进后的工艺所制备涂层, 出现了明显的过渡层, 基体和涂层表现为冶金结合; 再经过时效处理, 过渡层和基体相变区组织稳定性提高, 结合

性能明显改善.

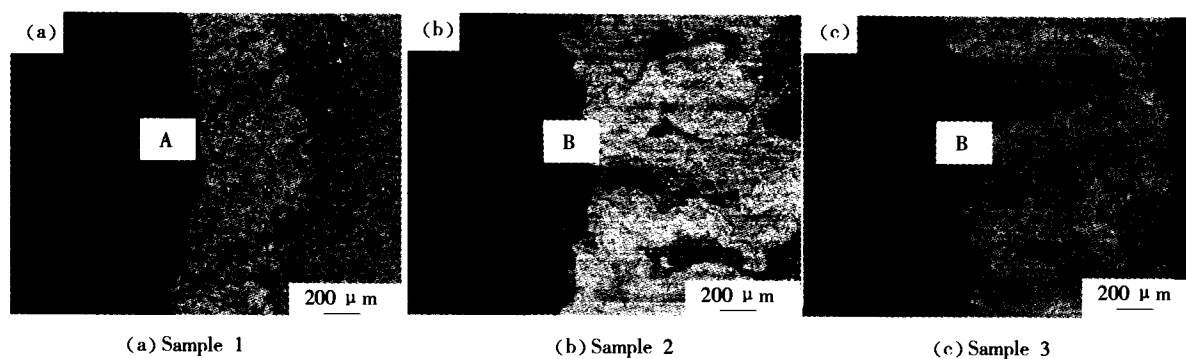


图1 横切面组织 SEM 照片

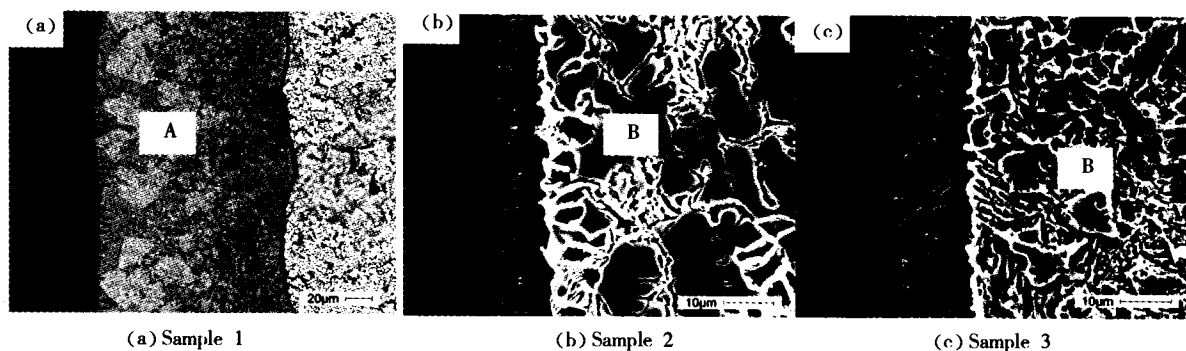


图2 界面处组织 SEM 照片

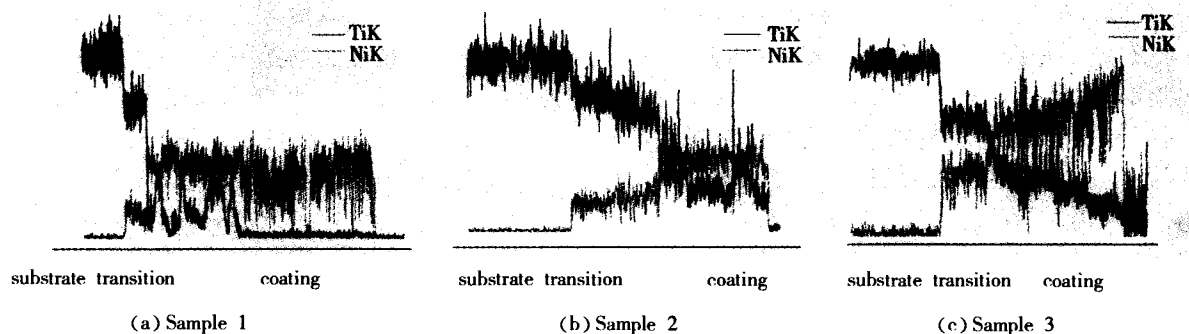


图3 合金元素沿层深分布情况

2.2 合金元素的扩散

图3为基体/涂层中主要元素Ti、Ni在整个横切面上的分布情况.从图3a试样1的线扫描结果可以看出,Ti、Ni两元素的扩散在基体/热影响区和热影响区/喷焊层的交界处均发生突变,在喷焊层下部Ti元素的分布起伏很大,在喷焊表层基本不含Ti元素,这和试样1的横切面组织特征相符,说明试样1中合金元素的扩散非常有限,而且分布不均匀.由图3b试样2的线扫描结果中可知,Ti、Ni两元素在整个横切面上相互扩散,合金元素的分布沿层深连续变化,同时基体中的Ti元素一直扩散到喷焊表层,说明元素的扩散能力较强,为基体与涂层形成良好的冶金结合创造了有利条件.对比时效处理前后试样合金元素的分布

情况(图3b、c),可以看出涂层经过热处理之后,Ti和Ni元素的扩散能力均增强,Ti、Ni两元素在界面区上分布更加均匀,有利于提高其组织和性能.

2.3 横切面的显微硬度

图4是试样横切面显微硬度沿层深方向的变化曲线,其中0点为结合界面处的硬度点.从图中可以看出试样1的显微硬度变化起伏较大,且在0点和3点出现了两个软点,0点和3点分别处于基体/热影响区和热影响区/喷焊层交界处,这和涂层组织及合金元素的分布情况是一致的.试样2的显微硬度变化相对平缓,而时效处理后显微硬度的变化更加平缓,尤其是在结合界面区域.同时,试样3在横切面上的显微硬度均高于试样2

和试样1,尤其是结合界面处硬度有明显提高,由试样1的HV182.2提高到试样2的HV466.7,热处理后达到了HV602.

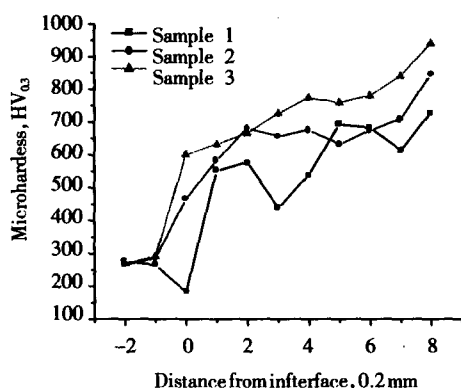


图4 显微硬度沿层深方向的变化

综合上述分析,对采用改进后的喷焊工艺在钛合金表面上制备的镍基涂层进行时效处理后,涂层和基体的结合界面处具有较为理想的冶金结合特征及力学性能,说明涂层和基体具有良好的结合性能.在随后对其进行表面的磨削加工中,在磨削深度大于0.1 mm的情况下,涂层仍保持完好,也说明了这一点.

3 讨论

根据火焰喷焊技术的基本原理可知,火焰喷焊技术是在低熔点涂层合金熔剂的作用下,高熔点的固态基体被液态涂层合金熔解,两种材料产生相互渗透,相互扩散,在交界面上形成新的界面合金层,从而把基体材料和涂层牢固地结合在一起的表面改性技术.可见合金元素的扩散对涂层与基体能否形成冶金结合具有决定性的影响,下面对照试验结果着重分析影响基体钛合金和镍基自熔性合金涂层中合金元素扩散的主要因素.

3.1 钛合金表面活化的影响

众所周知,钛合金表面活性较高,和氧的亲合力很强,且自熔性合金粉末中的B、Si元素无法将其还原,钛合金即使经过表面净化处理后,在喷焊过程中都会形成一层致密的钝化膜,这层钝化膜的存在势必要影响到合金元素的扩散,进而影响到涂层与基体的结合,试样1的组织、合金元素的扩散以及显微硬度都说明了这一点.因此采用火焰喷焊技术,在钛合金表面上制备镍基耐磨涂层,要保证钛合金基体与镍基自熔性合金涂层良好的结合性能必须首先解决钛合金表面的活化问题,使钛合金在进行火焰喷焊时具有清洁表面.

针对钛合金的特点,改进后的喷焊工艺在表面预处理中增加了表面活化工序,有效的解决了

这一问题.钛合金表面经过活化后,表层为大约几百到几千埃的活化层,这层薄膜起到了两方面的作用:(1)防护作用,钛合金基体得到了有效的保护,避免其再次被氧化;(2)结合作用,喷焊过程中薄膜被氧化形成的氧化物,能够被自熔性合金粉末中的B、Si等元素还原,为Ti、Ni等合金元素充分扩散创造了条件.

3.2 重熔工艺的影响

火焰喷焊温度较高且焊层冷却速度较快,合金元素扩散不能充分进行,对于钛合金和镍基涂层这两种成分性能差异较大的材料,要获得良好的结合性能还需解决如何增强合金元素扩散的问题.

喷焊重熔过程中,原子或分子间的相互扩散是其结合的基本机理,这点和钎焊类似.根据钎焊金属在液态钎料中溶解量公式和扩散定律的表达式可知,涂层合金的液态停留时间是增加基材溶解量和合金元素扩散量的主要参数之一^[14].基体与涂层元素的扩散对涂层组织性能,尤其是结合性能影响很大,而这种扩散又取决于基材溶解量和喷焊合金成分扩散量,因此重熔时涂层合金的液态停留时间对于结合性能非常重要.对于45钢作为基体而言,重熔时涂层合金的液态停留时间以5~7秒为好^[11].对于钛合金基体而言,界面处元素扩散的制约因素较多,如钛合金的热导性较差等,因此在重熔过程中当出现镜面反光之后,要合理操作喷枪使涂层在液态停留的时间尽可能长一些^[12].试样2采用的改进工艺适当地延长了重熔时涂层合金的液态停留时间,有效地增强了合金元素的扩散,促使涂层和基体形成了良好的冶金结合,整个横切面显微硬度变化平缓且具有连续性,界面处硬度值明显提高,说明重熔时涂层合金的液态停留时间对涂层与基体的界面形态及结合性能影响较大.

3.3 时效处理的影响

火焰喷焊过程是一个典型的“高温快冷”过程.根据相关相图以及结合图2b基体热影响区的组织特征可知,在喷焊过程中,基体钛合金表面的温度已经达到了相变温度,转变成单相 α 组织,之后由于冷却速度很快,第二相来不及析出,从而发生了淬火型非扩散相变,得到了单相的过饱和 α 的类马氏体组织,组织稳定性较差,残余应力较大,对涂层的结合性能及使用性能将产生不利的影响.同时,涂层存在的残余应力多表现为拉应力,而涂层与基体的结合性能是其结合强度和残余应力的综合结果.

时效处理能够改善组织的稳定性和降低残余应力,其主要作用在于通过加热使合金元素的自由能提高,扩散能力增强,析出沉淀相,从而稳定组织,减少残余应力.根据试样3的组织、合金元素的扩散以及显微硬度的变化情况可知,对喷焊涂层进行时效处理,增强了合金元素的扩散能力,有效地改善了界面处的组织和性能,降低了残余应力进而进一步地提高了涂层和基体的结合性能.

4 结 论

1) 镍基自熔性合金涂层和钛合金基体之间形成了 Ni-Ti 界面合金层及以树枝晶和等轴晶为主的过渡层,基体和涂层表现为明显的冶金结合,整个横切面组织、合金元素的扩散以及显微硬度的变化呈现连续性.说明采用火焰喷焊技术在钛合金表面上制备镍基耐磨涂层是可行的.

2) 火焰喷焊镍基涂层与钛合金基体的结合是基于合金元素相互扩散的冶金结合,合金元素对涂层与基体的结合形态及结合性能有着重要影响,尤其是对能否形成良好的冶金结合具有决定性的作用.

3) 表面的活化处理为钛合金实施喷焊准备了清洁表面,也为合金元素的扩散创造了有利条件;适当延长重熔时涂层合金的液态停留时间能够有效地增加合金元素的扩散量,促使涂层与基体形成冶金结合;而喷焊后的时效处理,进一步增强了合金元素的扩散能力,改善了界面处的组织和性能,降低了残余应力进而提高了涂层和基体的结合性能.

参考文献:

- [1] KATHY W. The Use of Titanium for Medical Application in USA [J]. Materials Science & Engineering,

1996, A213:134-136.

- [2] BUDINSKI K G. Tribological Properties of Titanium Alloys [J]. Wear, 1991, 151: 203-213.
- [3] 李文平. 钛合金的应用现状及发展前景[J]. 轻金属, 2002(5): 53-55.
- [4] 孙荣禄, 郭立新, 董尚利. 钛及钛合金表面耐磨热处理[J]. 宇航材料工艺, 1999, (5): 15-19.
- [5] 刘凤岭, 李金桂, 冯自修. 钛合金表面技术的进展[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(2): 54-57.
- [6] 李晓泉, 于治水, 王光耀. 钛合金非氧化热喷涂金属钼涂层界面冶金特征[J]. 焊接学报, 2003, 24(4): 25-27, 32.
- [7] KULU P, ZIMAKOV S. Wear resistance of thermal sprayed coatings on the base of recycled hard metal [J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 130: 46-51.
- [8] KIM H J, HWANG S Y, LEE C H, et al. Assessment of Wear Performance of Flame Sprayed and Fused Ni-based Coating [J]. Surface & Coating Technology, 2003, 172: 262-269.
- [9] KAHRAMAN N, BEHCET G. Abrasive Behavior of Powder Flame Sprayed Coatings on Steel Substrates. [J]. Materials & Design, 2002, 23: 721-725.
- [10] 高荣发. 热喷涂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- [11] 刘曦. 氧乙炔火焰喷焊工艺参数对喷焊层结合强度影响的分析[J]. 中国机械工程, 1996, 7(3): 96-98.
- [12] 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]. CN200410065213. 9, 2004-11-02.
- [13] 李平, 邓永瑞. 钛合金表面激光熔覆氧化锆陶瓷涂层的显微组织[J]. 稀有金属材料与工程, 1995, 24(4): 19-24.
- [14] 焊接编写组. 焊接方法及设备之四(钎焊和胶结)[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982.

(编辑 张积宾)