

钎涂工艺对TC4表面金刚石复合涂层组织与耐磨性能影响

孙华为¹, 刘攀¹, 张雷², 秦建^{1,3}, 朱宏涛¹, 井培尧¹

(1. 中国机械总院集团郑州机械研究所有限公司 新型钎焊材料与技术国家重点实验室, 河南 郑州 450001)

(2. 中国机械总院集团宁波智能机床研究院有限公司, 浙江 宁波 315709)

(3. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要:为改善钛合金材料的表面耐磨性能,选用Ti-6Al-4V(TC4)为基体材料,在Al-12Si钎料中加入质量分数分别为20%与10%的金刚石颗粒和CuTi合金粉,通过氩气保护感应钎焊的方法实现了TC4表面金刚石复合耐磨损钎涂层的制备。研究了CuTi合金的粒度、钎涂温度和等温反应时间对复合涂层微观组织与耐磨性能的影响。结果表明,复合涂层主要由 α -Al、 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 、 $CuAl_2$ 与金刚石颗粒组成,减小CuTi合金粉的粒度、提高钎涂温度均能够促进其与钎料合金的充分反应。随着温度的升高与保温时间的延长,在 α -Al与 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 晶界处存在的 $CuAl_2$ 相逐渐呈弥散分布,提高了钎涂层合金的硬度;但过长时间的保温,会使 $CuAl_2$ 相开始长大,并相互搭接形成粗大网状结构,导致钎涂层合金脆性显著增加,耐磨性能下降。

关键词:钎涂; 金刚石; 钛合金; 复合涂层

中图法分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2025)02-0481-09

钛合金作为工业领域中的重要工程材料,应用发展极其迅速,钛合金具有密度低、比强度高、耐蚀性能优越、工作温度宽泛等优点^[1]。但是,钛合金硬度较低,典型的Ti-6Al-4V(TC4)钛合金硬度通常在33~35 HRC,常规的热处理手段也难以提升其表面硬度^[2]。钛合金较低的表面硬度与耐磨性能限制了其应用范围,例如,涡轮发动机的Ti-6Al-4V压气机叶片/圆盘界面极易发生微动磨损,产生的氧化物碎片导致燕尾结合部位划伤,最终导致部件失效^[3]。因此,为了改善钛合金的表面耐磨性,需要对钛合金表面进行耐磨损性处理^[4-5]。

钎涂作为一种特殊的钎焊方法,是将低熔点的钎焊材料和高熔点的硬质颗粒与基体同时加热,实现钎料对高熔点硬质颗粒和基体的润湿,进而在基体表面形成耐磨损钎涂层^[6];钎涂可以将非金属硬质颗粒/金属实现冶金结合,具有热输入低、钎涂层与基体结合强度高、涂层厚度可控等诸多优势,在提升部件表面耐磨性方面具有重要的技术应用前景^[7-9]。

金刚石作为自然界中已知最硬的材料,具有高耐磨性、高硬度、高弹性和低摩擦系数等多种特异优势,已广泛应用于金刚石砂轮、刀具、石油与煤炭行业钻采钻头等产品中^[10]。由于金刚石在大气环境下加热到750 °C以上

极易发生碳化,钎涂金刚石最常用的方法是真空钎涂或者气保护钎焊^[11-13]。由于金刚石是强共价键结合,电子配位非常稳定,钎焊金刚石的钎料中一般含有Ti、Cr等过渡元素,以便和金刚石产生化学冶金反应^[14-15];常见的用于钎焊金刚石的银基钎料包括:AgCuTi、AgCuInTi、AgTi等,铜基钎料以CuSnTi为主,典型的镍基钎料有NiCrP、NiCrSiB等^[16-18],基本都为活性钎料,成本相对较高。

针对上述问题,本实验通过在AlSi钎料中加入一定比例的金刚石粉末与CuTi合金粉,通过气保护钎焊的方法在Ti-6Al-4V表面制备了金刚石复合钎涂层,改善了钛合金的表面耐磨性,并研究钎涂温度与等温反应时间对复合涂层微观组织与耐磨性能的影响,分析钎涂过程中Cu与Ti的扩散行为以及复合涂层的磨损失效形式,可在一定程度上扩大钛合金材料的应用范围。

1 实验

研究中使用的人造金刚石的粒度为250~280 μm 。钎涂基体为TC4钛合金,为典型的 $\alpha+\beta$ 钛合金,成分如表1所示。所采用的钎料合金为Al-12Si钎料+CuTi合金,其中Al-12Si熔化温度为577 °C,通过熔化后形成的液相

收稿日期:2024-07-15

基金项目:中原科技创新领军人才项目(234200510015)

作者简介:孙华为,男,1986年生,硕士,高级工程师,中国机械总院集团郑州机械研究所有限公司,河南 郑州 450001,电话:0371-67836800,
E-mail:sunhw@zrime.com.cn

表1 Ti-6Al-4V 钛合金的化学成分

Table 1 Chemical composition of Ti-6Al-4V titanium alloy (w/%)

Al	V	Zr	Cu	Ni	Ti
6.0	4.0	-	-	-	Bal.

铝与母材钛界面的相互反应实现钎料对 TC4 的润湿; CuTi 合金粉($\leq 75 \mu\text{m}$)中元素 Cu 与 Ti 的质量分数各为 50%。

在 Al-12Si 钎料中添加质量分数为 20% 金刚石颗粒, 以及质量分数为 10% CuTi 合金粉。采用球磨的方式制备复合钎涂材料, 在研磨罐里放入 $\Phi 6 \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ 的氧化铝陶瓷球球磨 90 min, 球/料质量比为 8:1。试样尺寸为 $20 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$, 在混合合金粉中加入少量丙二醇制成膏状物, 均匀预置在 TC4 钛合金试样表面, 厚度为 2 mm; 随后在真空烘箱烘干, 烘干条件为 180°C , 保温 2 h。将带有预置钎料的 TC4 试样置入石英玻璃管内, 并向石英管内通入氩气。采用双平 SP35 高频感应装置(额定功率 35 kW, 频率 4.5 kHz)加热, 配有 PID 温度控制器(温度控制精度 $\pm 1^\circ\text{C}$)和高精度 CIT-2S 红外热探头, 红外测温探头通过石英玻璃管上开的测温孔测量加热温度。首先在 450°C 下进行低温预热, 保温 150 s, 以确保丙二醇完全蒸发, 随后加热至钎涂温度并保温一段时间, 然后停止加热直至冷却室温, 具体的钎涂工艺设计如表 2 所示。

将完成钎涂试验的样品沿横截面线切割, 并使用 2000#SiC 砂纸抛光和 Kroll 试剂蚀刻。金刚石复合钎涂层的微观结构和元素分布采用 ZEISS EVO-10 扫描电子显微镜(配有牛津 Ultim 40 型能谱仪)分析。选用 MML-1G 摩擦磨损试验机进行磨料磨损试验, 试验时橡胶轮速

表2 钎涂工艺参数
Table 2 Parameters of brazing process

Test group	CuTi particle size/ μm	Temperature/ $^\circ\text{C}$	Time
1	250~280	650	90 s
2	250~280	750	90 s
3	250~280	830	90 s
4	75	650	90 s
5	75	750	90 s
6	75	830	90 s
7	75	750	8 min
8	75	750	20 min
9	75	750	40 min
10	75	750	1 h
11	75	750	2 h

度为 $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 施加载荷为 15 N, 磨料采用白刚玉 Al_2O_3 , 进给速度为 $4.6 \sim 5.0 \text{ g/s}$ 。每 2 min 称量样品的质量损失, 用感量为 0.1 mg 的 AUY220 电子分析天平称量, 每个实验重复 3 次, 取实验结果的平均值。微区硬度检测采用 HV-1000A 显微硬度计, 在 50 g (0.49 N)的载荷和 15 s 的加载时间下进行。

2 结果与分析

2.1 钎涂温度的影响

在 AlSi 钎料中添加 10% CuTi 合金粉, 钎焊温度为 750°C , 保温时间 90 s 时钎涂层典型的界面结构如图 1 所示。可以看到钎涂层组织致密, 没有出现孔洞、裂纹等缺陷。从钎涂层整体上看, 可以分为 3 个区域: 区域 I, 金刚石富集区, 该部位位于钎涂层上端, 金刚石较为均匀分布在该区域。区域 II, 钎涂层合金基体, 该区域主要为 AlSi 与 CuTi 反应生成的灰色条状和深灰色相交错分布的反应层, 根据表 3 中 EDS 分析结果可知, 可能存在的物相主要为 α -Al、 TiAl_3 、 CuAl_2 、共晶硅和少量的 CuTi; 其中, 如图 1b 和 1c 所示, $\theta(\text{CuAl}_2)$ 主要分布在 α -Al 晶界处。区域 III 中, 钎涂层合金与 Ti-6Al-4V 基体界面反应层, 主要由 TiAl_3 构成, 该金属间化合物自界面向钎涂层内部定向生长。由于 TiAl_3 晶格中 Si 原子能够替代 Al 原子, 该物相在本文中统一标记为 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 。

不同钎涂温度下的钎涂组织如图 2 所示, 在含 $250 \sim 280 \mu\text{m}$ CuTi 合金的复合钎涂层中: 当钎焊温度为 650°C 时, 图 2a 中的 CuTi 合金颗粒及其周边物相产生衬度差异, 表明 CuTi 颗粒与周围的液态 AlSi 钎料发生了反应并生成新的物相, 结合 EDS 分析, 分布在 CuTi 颗粒周围的浅灰色物相为 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$; 弥散分布的白色颗粒物经 EDS 能谱分析可知, 铜和铝的原子分数分别为 32.4% 和 67.6%, 可以推测反应生成了 CuAl_2 相; 钎涂合金组织以 α -Al 为主, 少量 CuAl_2 相分布在 α -Al 晶界附近。当钎焊温度为 750°C 时, 如图 2b 所示, CuTi 颗粒周围的浅灰色物相分布范围明显增加, 表明随着温度增加, CuTi 与液态 AlSi 钎料扩散反应程度加剧, CuAl_2 相的分布范围也更加广泛。当钎焊温度为 830°C 时, CuTi 颗粒消失, α -Al 与 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 在钎涂组织中交错分布, CuAl_2 相分布于两者晶界处。

从图 2c~2g 中可以看出, 在含 $75 \mu\text{m}$ 的 CuTi 合金复合钎涂层中, 晶粒组织得到明显细化。当钎焊温度 650°C 时, CuTi 颗粒没有完全溶解; 与含有较粗 CuTi 颗粒钎涂层组织不同的是, 同样钎焊温度条件下, $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 没有集中分布在 CuTi 颗粒周边, 而是在距离 CuTi 颗粒一定位置出现, 表明已经有部分 CuTi 颗粒完全溶解, 其所携带的 Ti 原子与 AlSi 钎料发生了反应。当钎焊温度为 750°C 时, CuTi 颗粒几乎完全被溶解, CuAl_2 相

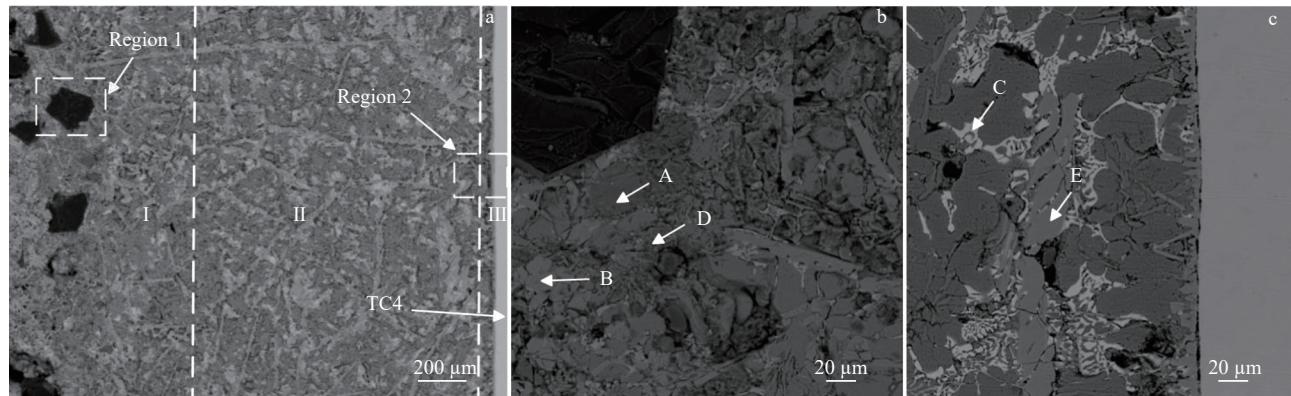


图1 金刚石/AlSi钎涂层典型界面结构

Fig.1 Typical interface structure of diamond/AlSi braze coating: (a) overall microstructure of brazing coating, (b) enlarged image of region 1, and (c) enlarged image of region 2

表3 图1标记区域中的可能生成相

Table 3 Possible phases in the marked area of Fig.1 (at%)

Spot	Al	Si	Ti	Cu	Possible phase
A	99.2	-	-	0.8	α -Al
B	64.3	10	25.7	-	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$
C	68	-	-	32	$CuAl_2$
D	62.2	37.8	-	-	Eutectic silicon
E	66	11	22	-	$Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$

更为广泛地分布在 α -Al与 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 晶界处。在当钎焊温度为830 °C时, $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的形态转变为胞状晶,分布在其晶界处的 $CuAl_2$ 相厚度增加。

通过XRD对钎涂层物相进行分析,结果如图3所示。除了以金刚石形式出现的C和Ti、Al等,还依次出现了 $CuAl_2$ 、 Al_3Ti 、 Ti_9Al_{23} 、 Cu_2Ti 、 $Ti(Cu,Al)_2$ 等金属间化合物。其中,钎涂层基体中的铜铝化合物以 $CuAl_2$ 为主。Qi等人^[19]用第一性原理对铜铝金属间化合物的形成能进行了计算,其结果为 $CuAl_2$ 的形成能最低,最容易形核,解释了在较低的钎焊温度条件下,钎涂层基体中的铜铝化合物以 $CuAl_2$ 为主的原因。

如图3所示,当钎焊温度为650 °C时出现了 Al_3Ti 衍射峰,表明AlSi钎料中的Al原子与Ti发生了反应。当钎焊温度升至750 °C时, Ti_9Al_{23} 的衍射峰开始出现;有研究结果表明^[20],元素Si的含量对于界面组织反应有较大影响,在温度由650 °C升温至750 °C的过程中,由于Si原子的扩散 Al_3Ti 转变为 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$, $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的生长导致界面处Ti、Si原子含量的下降与Al原子含量的增加,促进了 Ti_9Al_{23} 化合物的生成。当钎焊温度升至830 °C时,

由于Al原子的扩散溶解在Cu原子中, $Ti(Cu,Al)_2$ 的衍射峰开始出现,该化合物是由 Cu_2Ti 晶界附近的残余液态合金形成^[21]。综上所述,钎涂层中的金属间化合物种类受钎焊温度的影响较大。

2.2 等温反应时间影响

选用75 μm的CuTi合金粉末,并添加至AlSi合金粉混合后作为钎料,在750 °C感应加热条件下保持90 s、8 min、20 min、40 min、1 h和2 h,随后自然冷却至室温。钎涂层显微组织如图4所示,等温反应时长达到8 min时,钎涂层基体中的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 晶粒发生了明显的长大。同时,CuTi颗粒溶解更加充分,Cu原子向液相AlSi钎料中扩散,在扩散过程中 α -Al固溶体中的溶质组元Cu达到了固溶极限,析出后在界面处形成 $CuAl_2$ 相, $CuAl_2$ 相弥散分布在 α -Al组织晶界,可能使 α -Al的点阵发生畸变,阻碍位错滑移,发挥“沉淀硬化”效应,提高涂层合金基体的硬度与强度。随着扩散反应时间的增加,等温反应时长达到20 min时, α -Al与 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 均发生明显的球化,分布在晶界处的 $CuAl_2$ 相开始长大。当扩散反应时间达到2 h时, $CuAl_2$ 相厚度增加并相互搭接形成粗大网状组织,其硬脆特性与网状组织相结合,可能会导致钎涂层合金脆性显著增加,抗冲击性能严重下降。

由钎涂层的XRD(图5)分析结果可知,在750 °C经历一定时间的扩散反应以后,钎涂层合金中稳定构成的物相为 $CuAl_2$ 、 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 、 Cu_2Ti 、 α -Al和 $Ti(Cu,Al)_2$ 。其中,在750 °C反应时间保持90 s的条件下,AlSi钎料中的Al与Ti发生反应并率先形成 Al_3Ti ,并由于原子Si的扩散转变为 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 。随着反应时间的增加到8 min, $Ti(Cu,Al)_2$ 的衍射峰明显,结合EDS能谱分析,发现金属间化合物 $Ti(Cu,Al)_2$ 主要在CuTi颗粒附近出现;这是由于随着保温时间的增加,液态AlSi钎料中Al原子与 Cu_2Ti 中的Cu原子发生非平衡扩散。Yang等人^[21]指出,随着温度提高与保温时间增加, $Ti(Cu,Al)_2$ 的含量增加。

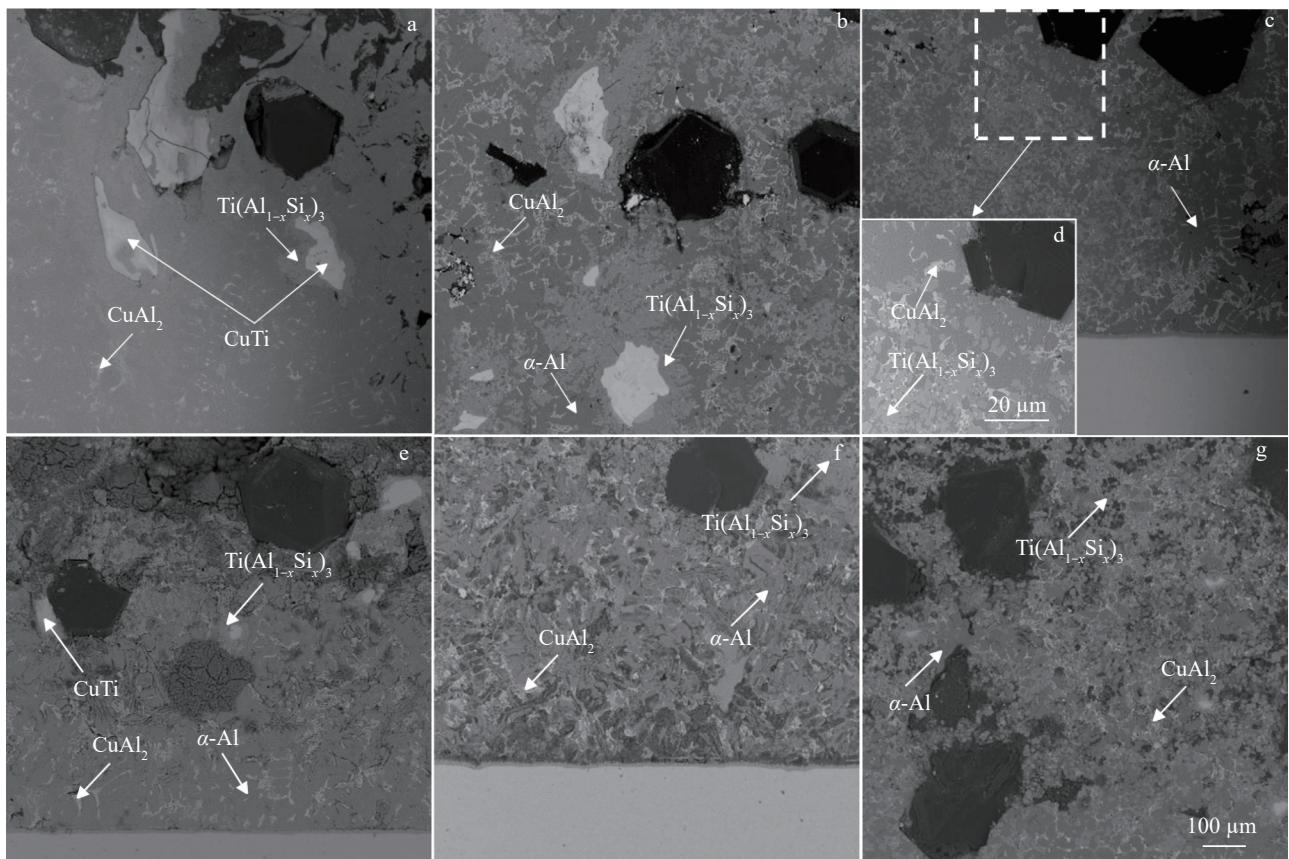


图2 不同钎焊温度下的钎涂层显微组织

Fig.2 Microstructures of brazed coatings at different brazing temperatures, containing 250–280 μm (a–b) and 75 μm CuTi particles (e–g): (a, e) 650 $^{\circ}\text{C}$, (b, f) 750 $^{\circ}\text{C}$, and (c, d, g) 830 $^{\circ}\text{C}$

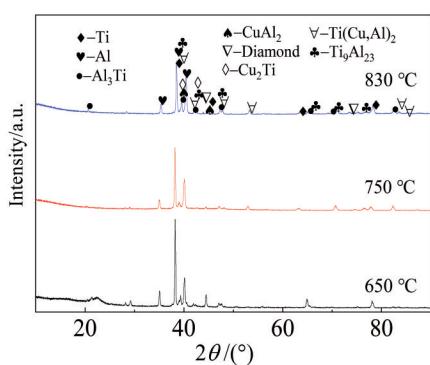


图3 不同温度下钎涂层中物相的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of phases in brazed coatings at different temperatures

2.3 钎涂工艺对钎涂层耐磨性能的影响

2.3.1 钎焊温度对钎涂层耐磨性能的影响

选用 CuTi 合金含量 10% 的 AlSi 复合钎料, 分别在 650、750 和 830 $^{\circ}\text{C}$ 温度下钎涂, 并在该温度下保持反应时间 90 s。图 6 为钎涂温度对钎涂层耐磨性能的影响。由图 6 所示, 不同加热温度条件下制备的钎涂层, 在相同三

体磨粒磨损条件下呈现出不同耐磨性能, 即随着加热温度的提高, 金刚石复合钎涂层的耐磨性能提升。在 650 $^{\circ}\text{C}$ 制备的钎涂层耐磨性能最差, 甚至不如 Ti-6Al-4V 基体的耐磨性能, 随着磨损时间的增加, 650 $^{\circ}\text{C}$ 制备的钎涂层磨损失重直线的斜率与 Ti-6Al-4V 基体的基本一致, 这是因为不耐磨的钎涂层被 Al_2O_3 刚玉磨料基本磨损完毕, 并显露出钎涂层下面的 Ti-6Al-4V 基体。在 750 和 830 $^{\circ}\text{C}$ 制备的钎涂层耐磨性能均显著优于 Ti-6Al-4V 基体, 其中, 830 $^{\circ}\text{C}$ 制备的钎涂层耐磨性能优于 750 $^{\circ}\text{C}$ 制备的钎涂层; 在磨损的初始阶段(20 min 以内), 两者在单位时间的磨损失重相差不大, 这是由于钎料对金刚石的润湿与铺展“包裹”, 在初始阶段主要是将冗余的钎料磨掉; 随着进入稳态磨损阶段, 830 $^{\circ}\text{C}$ 制备的钎涂层优越的耐磨性能显现出来。

温度对于钎涂层耐磨性能的影响, 主要在温度对元素 Ti 活性的影响, 进而影响活性元素 Ti 与金刚石的反应。当钎涂温度较高时, 有利于提高钎料的流动性, CuTi 合金中融入 AlSi 钎料中的元素 Ti 增加, 以助于反应的进行; 另一方面, 温度提高能够加快反应进

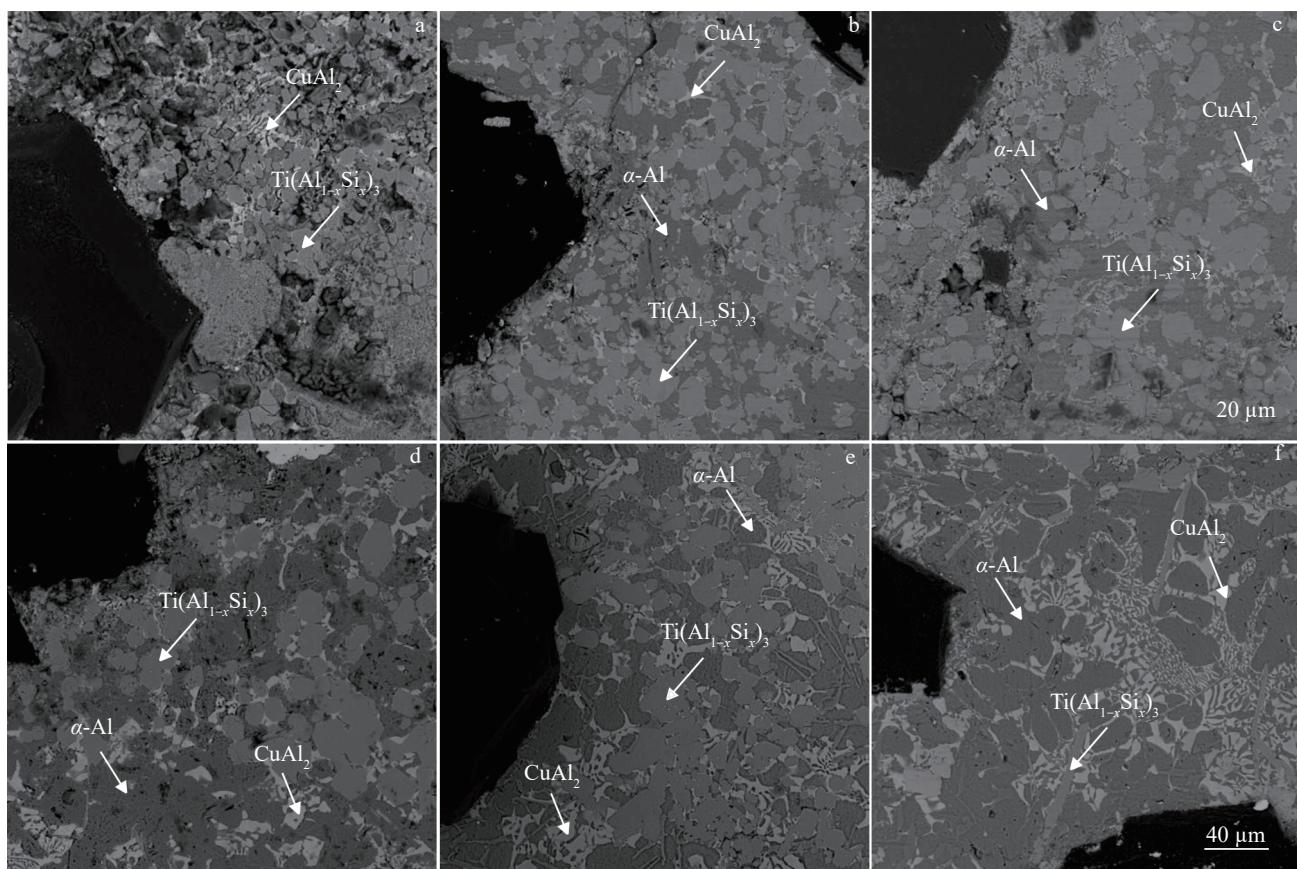


图4 750 °C不同扩散时间下的钎涂层显微组织

Fig.4 Microstructures of brazed coating at 750 °C for different diffusion time : (a) 90 s, (b) 8 min, (c) 20 min, (d) 40 min, (e) 1 h, and (f) 2 h

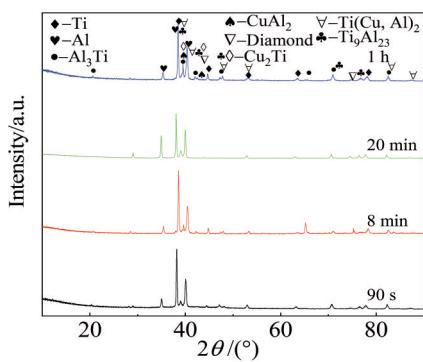


图5 不同扩散时间下钎涂层中物相XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of phases in brazed coatings after different diffusion time

度,根据阿累尼乌斯公式: $D=D_0\exp(-Q/RT)$,随着温度的升高,反应速率系数也随之增大。在本试验中,当钎涂温度较低时(650 °C),尽管AlSi钎料发生熔化,但是CuTi合金中溶解进入AlSi钎料中的元素Ti含量不足,同时在650 °C元素Ti与金刚石的活性反应不足够充分,导致金刚石与钎涂层基体结合不牢固。当钎涂

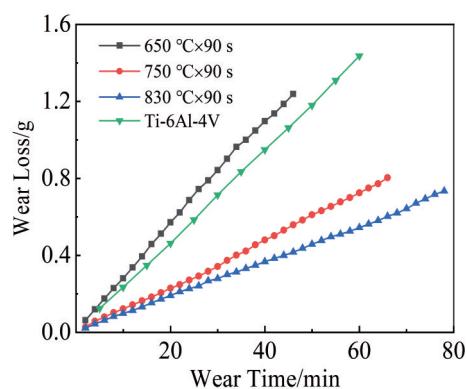


图6 钎涂温度对钎涂层耐磨性能的影响

Fig.6 Effect of brazing temperature on wear resistance of brazed coating

温度升高到830 °C时,除了活性钎焊反应进程加速和钎料活性提升因素之外,在该温度下 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 的形态转变为胞状晶,进一步增加了晶粒数量;使得在 α -Al与 $\text{Ti}(\text{Al}_{1-x}\text{Si}_x)_3$ 晶界处存在的 CuAl_2 相更为广泛分布, CuAl_2 作为弥散硬质相改善了钎涂层合金的耐磨性能,在相同条件下磨损40 min后,金刚石/(AlSi+CuTi)磨损量比Ti-6Al-4V降低了约58%。

2.3.2 等温反应时间对钎涂层耐磨性能的影响

如图 7 所示,在 750 °C 加热温度条件下,钎涂层组织的反应时间分别为 90 s、8 min、20 min 和 40 min,钎涂层的耐磨性能均优于 Ti-6Al-4V 基体;其中,当反应时长为 8 min 时,钎涂层的耐磨性能最突出,在相同试验条件下三体磨粒磨损 40 min 后,金刚石/(AlSi+CuTi)磨损量比 Ti-6Al-4V 降低了约 58%。

随着等温反应时间的增加,钎涂层的耐磨性能先提高再降低,即:当等温反应时间 90 s 时,α-Al 固溶体中的溶质组元 Cu 由于超过了固溶极限,在 α-Al 界面处析出并形成 CuAl₂ 相,在这个扩散反应阶段,所生成的 CuAl₂ 局部富集,对基体组织硬度的提升效果有限。随着保温时间增加到 8 min,α-Al 与 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃ 的形态发生球化转变,CuAl₂ 不断从界面析出,在钎涂层中数量与分布的范围显著增加,CuAl₂ 相在 α-Al 与 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃ 的界面弥散分布,发挥“沉淀硬化”效应,提高了钎涂层合金的耐磨性能。当钎涂层反应时长增加到 20 min,脆性 CuAl₂ 相尺寸变得粗大,且更为广泛分布在晶界附近;在受到白刚玉磨料不断刮擦作用下,含有粗大脆性 CuAl₂ 相的合金基体承受交变应力并开裂、破碎,金刚石颗粒失去基体的把持力而脱落,不断失去金刚石保护的钎涂层耐磨性能开始下降。当钎涂层反应时长为 40 min 时,α-Al 与 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃ 组织在保温阶段持续长大,粗大的脆性 CuAl₂ 相进一步劣化了钎涂层合金基体韧性,随着白刚玉磨料对基体合金连续滑动和刮擦等作用,基体合金破裂与金刚石不断脱落,钎涂层的耐磨性能下降更为明显。

3 讨论

3.1 钎涂层中 Cu、Ti 元素的扩散行为

图 8 为钎焊温度 750 °C、保温时间 180 s 时,CuTi 合金颗粒经过一段时间溶解、扩散的状态。为方便分析,可以将 CuTi 合金颗粒分为 3 个区域:白亮区域 I 为 CuTi 合金颗粒“核芯”,结合表 4 中的 EDS 检测结果,可知 Cu、Ti、

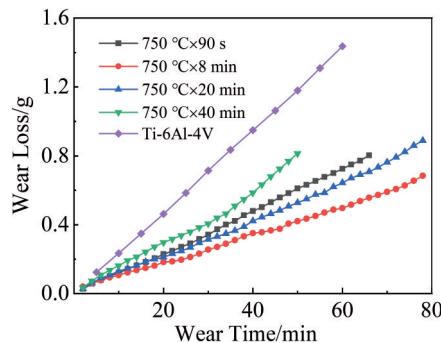


图 7 等温反应时间对钎涂层耐磨性能的影响

Fig.7 Effect of isothermal reaction time on the wear resistance of brazed coating

Al 的原子分数分别为 60.4%、29% 和 10.6%,随着 Ti 元素的不断流失,元素 Cu 的含量进一步提高,该部分组织可能以 Cu-Ti 固溶体 α 和 Ti(Cu, Al)₂ 混合组成。深灰色的区域 II 以 Ti 含量较高的 Cu-Ti 固溶体 β 为主,Ti、Al、Cu 的原子分数分别为 62.5%、34.1% 和 3.4%,在该区域 Ti、Al 元素的含量均较高,表明向外扩散的 Ti 原子与向内扩散的 Al 原子在该区域发生了明显反应。经 EDS 分析,浅灰色的区域 III 的主要元素 Al、Ti、Cu、Si 的原子分数分别 53.7%、25.4%、14.9% 和 6%,由于该区域 Al 元素含量较高,CuAl₂ 相生成可能性较大,此外可能存在物相还包括 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃、Cu₂Ti。

综上所述,CuTi 合金颗粒在加热过程中,与周围的液态 AlSi 合金发生了相互扩散。其中,在 Cu-Ti 合金体系内,Ti 的扩散激活能远大于 Cu,因此在加热过程中 Cu 原子向 Ti 晶体内扩散,而 Ti 原子向 Cu 晶体扩散很少。而 Ti 原子和 Al 原子反应所需的吉布斯自由能很低,因此 CuTi 合金中的 Ti 原子持续与液态 AlSi 钎料中的 Al 原子反应生成 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃。在金属间化合物 Ti(Al_{1-x}Si_x)₃ 不断形成的过程中,在浓度梯度的驱使下 CuTi 合金中的 Cu

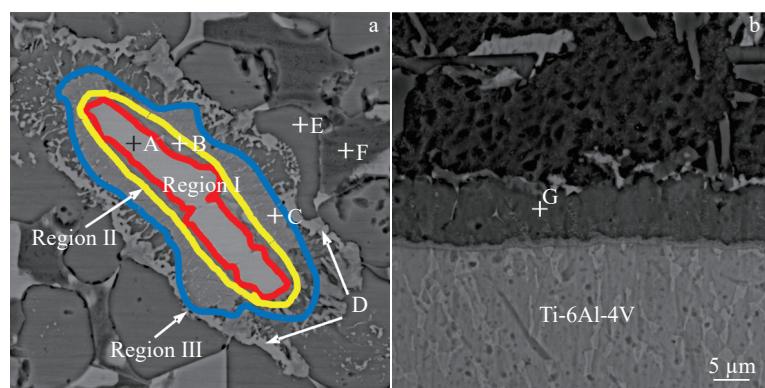


图 8 CuTi 合金颗粒溶解、扩散后组织及 AlSi 钎料/Ti-6Al-4V 基体界面

Fig.8 (a) CuTi alloy particles after dissolution and diffusion and (b) interface of AlSi solder/Ti-6Al-4V substrate

表4 图8标记区域中的可能生成相
Table 4 Possible phases in the marked area of Fig 8 (at%)

Spot	Al	Si	Ti	Cu	Possible phase
A	10.6	-	29	60.4	CuTi solid solution, little Ti(Cu, Al) ₂
B	34.1	-	62.5	3.4	Cu-Ti solid solution β
C	53.7	6	25.4	14.9	Ti(Al _{1-x} Si _x) ₃ , Cu ₂ Ti and CuAl ₂
D	66.5	-	-	33.5	CuAl ₂
E	65.6	11.3	23.1	-	Ti(Al _{1-x} Si _x) ₃
F	98.3	-	-	1.8	α -Al
G	65.1	12.5	22.4	-	Ti(Al _{1-x} Si _x) ₃

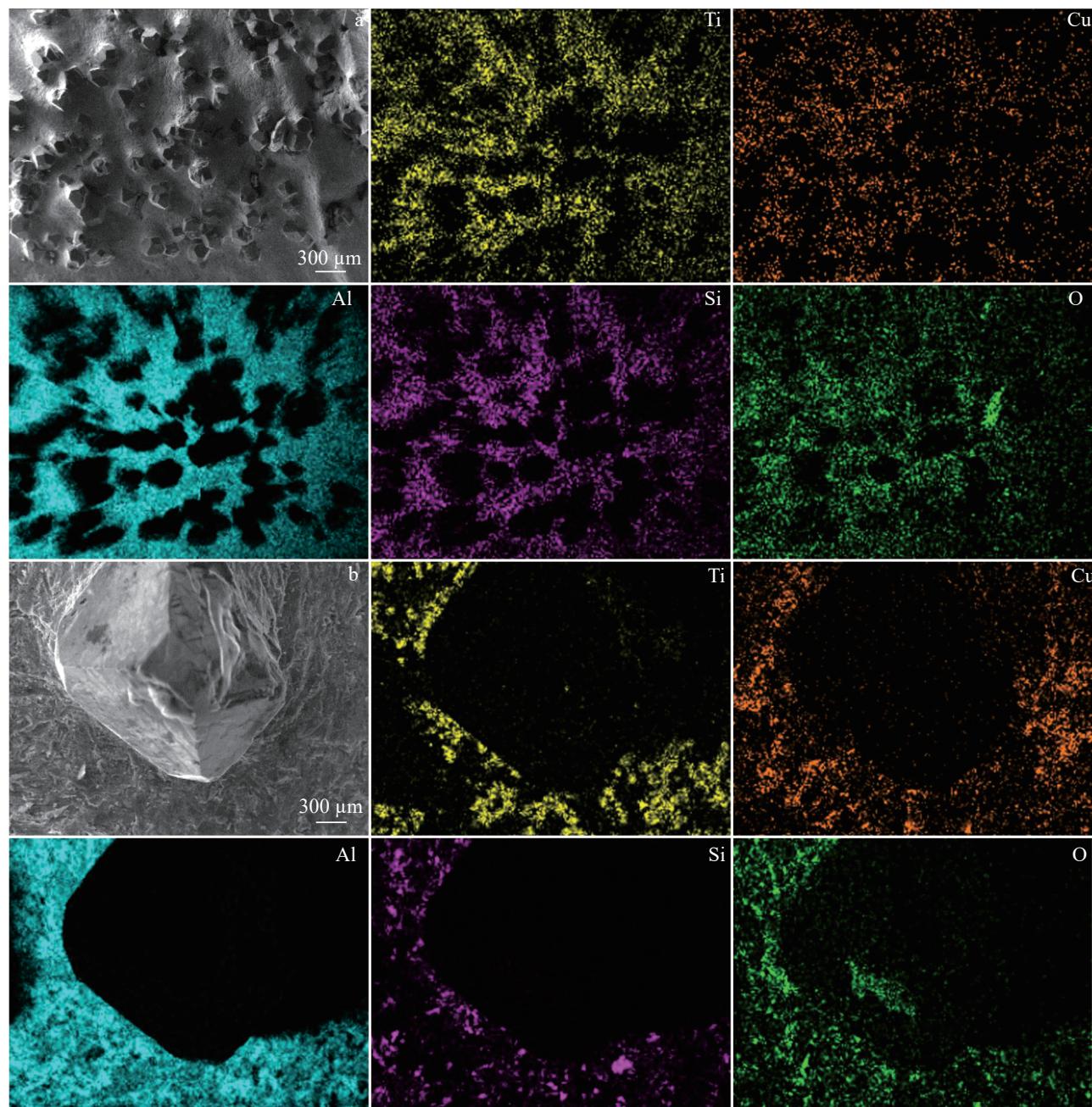


图9 金刚石复合钎涂层磨损形貌及元素面分布

Fig.9 Wear morphologies and element mappings of diamond composite brazed coating: (a) brazing coating and (b) diamond particles

原子也向液态 AlSi 钎料发生扩散，在 α -Al 和 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的晶界处形成 CuAl₂。除了 CuTi 合金颗粒周围及其附近，在 AlSi 复合钎料与 Ti-6Al-4V 的界面处也存在 Ti 原子持续与液态 AlSi 钎料的扩散反应，如图 8b 所示，由于 CuTi 合金在液态 AlSi 钎料存在的原因，从 CuTi 合金扩散出的 Ti 原子抑制了 Ti-6Al-4V 基体中 Ti 原子与液态 AlSi 钎料的反应，在界面处形成的 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 呈胞状晶形态。

3.2 钎涂层的磨损失效分析

图 9 为金刚石复合钎涂层磨损形貌与元素分布，可以看到钎涂层合金基体表面布满犁沟，表明磨粒磨损是磨损的主要机制。金刚石在磨损过程中对钎涂层发挥保护作用，其失效形式主要包括磨损、破碎、脱落等^[22-23]。白刚玉磨粒与金刚石的相互作用可以表述为：当磨粒的屈服强度低于钎料合金对金刚石的把持力时，磨粒与金刚石相互研磨，在交变应力的作用下破裂；当磨粒的屈服强度高于钎料合金对金刚石的把持力时，磨粒通过法向力将金刚石从基体中“拔出”。从图 9a 中相应的元素图谱可以看出，除了合金中存在的 Al、Si、Cu、Ti 元素外，磨损后的钎涂层表面还存在 O 元素；进一步分析单颗金刚石附近的元素图谱 9b，发现金刚石颗粒表面附着 O 元素，由于金刚石在磨损条件下不会发生氧化，因此可以判定钎涂层表面的 O 元素来源于白刚玉 Al_2O_3 。在三体磨损过程中，凸出在钎涂层表面的金刚石将白刚玉颗粒阻滞在钎涂层表面，由于白刚玉 Al_2O_3 的硬度（23 520 MPa）远高于基体合金的硬度，在橡胶轮的压力下白刚玉镶嵌进入涂层表面。

4 结 论

1) 温度升高加速 CuTi 合金颗粒在液态 AlSi 钎料中的溶解与扩散。当钎涂温度升高至 750 °C 及以上时，钎涂层中会陆续反应生成 Ti_9Al_{23} 、 $Ti(Cu, Al)_2$ 等新的金属间化合物。随着温度提高到 830 °C，元素 Ti 与金刚石的活性反应增加，提高了钎料与金刚石颗粒的结合强度； $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 的形态转变为胞状晶，进一步增加了晶粒数量，使得在 α -Al 与 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 晶界处存在的 CuAl₂ 相弥散分布，提高了钎涂层合金的硬度。

2) 750 °C 钎涂温度下，随着等温反应时间的增加，金刚石复合钎涂层的耐磨性能先增大后降低。在反应初期，CuTi 合金颗粒在液态 AlSi 钎料中溶解、扩散与反应的过程中，CuAl₂ 相从 α -Al 固溶体中析出并分布在晶界，发挥“沉淀硬化”效应。当反应时间增加到 20 min 时，分布在 α -Al 与 $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ 晶界处的 CuAl₂ 相开始长大，并相互搭接形成粗大网状结构，导致钎涂层合金脆性显著增加，耐磨性能下降。

3) 除了合金中存在的 Al、Si、Cu、Ti 元素外，磨损后的钎涂层表面存在的元素 O 来源于白刚玉 Al_2O_3 。在磨

损过程中，白刚玉 Al_2O_3 磨料的硬度（23 520 MPa）远高于基体合金的硬度，在橡胶轮的压力下被镶嵌进入涂层表面。

参 考 文 献 References

- [1] Xie Ruizhen, Lin Naiming, Zhou Peng et al. *Applied Surface Science*[J], 2018, 436: 467
- [2] Bruni S, Martinesi M, Stio M et al. *Acta Biomaterialia*[J], 2005, 1(2): 223
- [3] Hager Jr C H, Sanders J H, Sharma S. *Wear*[J], 2006, 260(4-5): 493
- [4] Breuninger P, Krull F, Buhl S et al. *Particuology*[J], 2019, 44: 90
- [5] Gao Ce, Dai Lei, Meng Wei et al. *Applied Surface Science*[J], 2017, 392: 912
- [6] Si Hao(司 浩), Qin Jian(秦 建), Zhong Sujuan(钟素娟) et al. *Materials Reports(材料导报)*[J], 2021, 19(1): 110380
- [7] Long Weimin, Liu Dashuang, Dong Xian et al. *Surface Engineering*[J], 2020, 36(12), 1315
- [8] Si Hao(司 浩), Qin Jian(秦 建), Zhong Sujuan(钟素娟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2023, 52(3): 1027
- [9] Liu Dashuang(刘大双), Long Weimin(龙伟民), Wu Mingfang(吴铭方) et al. *Coatings*[J], 2019, 9(6), 364
- [10] Long Weimin(龙伟民), Liu Dashuang(刘大双), Wang Bo(王博) et al. *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2021, 42(12): 67
- [11] Xu Haitao, Li Yafei, Lu Chuanyang et al. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2023, 581: 154439
- [12] Wang Pengbo, Zhang Lei, Cheng Zhan et al. *Diamond & Related Materials*[J], 2023, 132: 109645
- [13] Lu Jinbin(卢金斌), Zhang Wangxi(张旺玺), Zhang Lei(张雷) et al. *Journal of Mechanical Engineering(机械工程学报)*[J], 2014, 50: 80
- [14] Qin Jian(秦 建), Long Weimin(龙伟民), Wei Shizhong(魏世忠) et al. *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2024, 45(10): 50
- [15] Long Weimin(龙伟民), Qin Jian(秦 建), Lu Quanbin(路全彬) et al. *Materials Reports(材料导报)*[J], 2022, 36(7): 21090163
- [16] Qin Jian(秦 建), Long Weimin(龙伟民), Lu Quanbin(路全彬) et al. *Materials Reports(材料导报)*[J], 2020, 34(Z2): 457
- [17] Lu Jinbin(卢金斌), Xu Jiuhua(徐九华). *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38: 642
- [18] Long Weimin(龙伟民), Liu Dashuang(刘大双), Wu Aiping(吴爱萍) et al. *Journal of Mechanical Engineering(机械工程学报)*[J], 2023, 59(12): 225
- [19] Qi Zhen, Zhao Changchun, Wang Xiaoguang et al. *The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(16): 6694
- [20] Chen Shuhai, Li Liqun, Chen Yanbin et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2011, 509(3): 891
- [21] Yang Minxuan, Lin Tiesong, He Peng. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2012, 512: 282

- [22] Long Weimin, Lu Quanbin, Zhong Sujuan *et al.* *Welding in the World*[J], 2022, 66: 1043
- [23] Qin Jian, You Mingzhu, Si Hao *et al.* *Welding in the World*[J], 2023 67: 2621

Influence of Brazing Process on the Microstructure and Wear Resistance of Diamond Composite Coating on TC4

Sun Huawei¹, Liu Pan¹, Zhang Lei², Qin Jian^{1,3}, Zhu Hongtao¹, Jing Peiyao¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, China Academy of Machinery Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

(2. Ningbo Intelligent Machine Tool Research Institute Co., Ltd. of China National Machinery Institute Group, Ningbo 315709, China)

(3. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In order to improve the surface wear resistance of titanium alloys, TC4 (Ti-6Al-4V) was selected as the matrix material, and diamond particles (20%, mass fraction) and CuTi alloy powder (10%, mass fractions) were added to Al-12Si filler metal. The diamond composite wear-resistant brazing coating on TC4 surface was prepared by induction brazing under argon protection. The effects of particle size of CuTi alloy, brazing temperature, and isothermal reaction time on the microstructure and wear resistance of composite coatings were studied. The results indicate that the composite coating is mainly composed of α -Al, $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$, $CuAl_2$, and diamond particles. Reducing the particle size of CuTi alloy powder and increasing the brazing temperature can promote its full reaction with the brazing alloy. With the increase in temperature and insulation time, the $CuAl_2$ phase at the grain boundary between α -Al and $Ti(Al_{1-x}Si_x)_3$ gradually disperses, improving the hardness of the brazing alloy coating. However, excessive insulation can cause the $CuAl_2$ phase to start growing and to overlap with each other to form a coarse network structure, resulting in a significant increase in brittleness and a decrease in wear resistance of the brazed coating alloy.

Key words: brazing coating; diamond; titanium alloy; composite coating

Corresponding author: Zhang Lei, Senior Engineer, Ningbo Intelligent Machine Tool Research Institute Co., Ltd. of China National Machinery Institute Group, Ningbo 315709, P. R. China, Email: zhanglei86529029@sina.com.cn