

DOI:10.19344/j.cnki.issn1671-5276.2025.06.011

TA2 表面 Ni-P-B 电镀层的激光重熔涂层结构与力学性能

杨海彧, 陈文近, 项嘉义, 王培

(西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

摘要: 为了提高 TA2 合金的耐磨性能, 通过复合电镀和激光熔覆的两步表面改性方法, 在 TA2 表面制备 Ni-P-B 复合涂层。使用电镀作为激光熔覆的预设层代替激光技术常规的粉末喂料或粉末压制, 不仅可以有效减少粉末在激光束照射下的聚集或溅射, 还可以节省材料成本, 提高涂层质量, 有利于环保。微观结构分析表明: 涂层与基体之间具有良好的冶金结合, 涂层中未发现裂纹或孔洞; 涂层主要由 TiNi/Ti₂Ni 金属间化合物和 TiB/TiB₂ 陶瓷相组成, 这些硬质相显著提高了 TA2 合金的硬度和耐磨性; 复合改性涂层的最大硬度为 920 HV, 远超 TA2 基体; 涂层的摩擦因数低于 TA2 基体, 表明涂层的耐磨性得到了有效提高。

关键词: 激光重熔; TA2; Ni-P-B 复合电镀; 硬度; 耐磨性

中图分类号: TG146.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5276(2025)06-0062-05

Structural and Mechanical Properties of Laser Remelting Ni-P-B Composite Coating on TA2 Surface

YANG Haiyu, CHEN Wenjin, XIANG Jiayi, WANG Pei

(Northwest Institute For Non-ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: In an effort to bolster the wear resistance of TA2 alloy, a sophisticated dual-stage surface enhancement technique was used, integrating composite electroplating with laser remelting to deposit a Ni-P-B composite coating atop the TA2 surface. The innovative use of an electroplated layer as a precursor to laser remelting stands in for the traditional methods of powder feeding or compaction, adeptly mitigating the issues of powder aggregation or ejection under the laser's influence. This approach not only economizes on material costs but also elevates the coating's integrity and aligns with eco-friendly standards. The results of the microstructure analysis show that excellent metallurgical bonding is obtained between the coating and substrate, and cracks or pores are not found in the coating. The coating is mainly composed of TiNi/Ti₂Ni intermetallic compounds and TiB/TiB₂ ceramic phases, which can effectively increase the hardness and wear resistance of the TA2 surface. These hard constituents substantially augment the alloy's hardness and wear resistance. The composite coating achieves a remarkable hardness peak of 920 HV, significantly surpassing that of the underlying TA2 substrate. Moreover, the coating exhibits a reduced coefficient of friction compared to the substrate, a testament to its enhanced wear-resistant properties.

Keywords: laser remelting; TA2; Ni-P-B composite electroplating; hardness; wear resistance

0 引言

钛合金因其优异的力学性能、耐腐蚀性、生物相容性以及高温下良好的比强度而在航空、航天、医疗和化工等领域得到了广泛应用^[1-3]。随着工业和科技的迅猛发展, 钛及其合金在更广泛应用中遇到了一些挑战, 主要是因为它们的比刚度较低和耐磨性不足, 这就迫切需要提高钛及其合金的硬度和耐磨性^[4-7]。在这方面, 表面改性技术显示出巨大的潜力。通过应用这种技术, 不仅可以显著提升钛及其合金的表面性能, 还能充分发

挥它们轻质和高强度的优势。简而言之, 表面改性技术是提升钛及其合金应用范围和性能的关键手段^[8-12]。在钛合金的激光熔覆中, Ti 和 Ni 反应形成的金属间化合物具有热力学稳定性。然而, 受金属本身物理性质的限制, 金属改性层的性能难以取得重大突破。目前, 金属和陶瓷的复合材料涂层是表面改性领域的研究热点^[13-15]。它可以有效地将金属的强度和韧性与陶瓷的耐磨性和高温抗性结合起来, 以满足实际生产中材料的强度、韧性、耐磨性和耐腐蚀性的要求。康忠明等^[16]在铝合金表面化学镀 Ni-P-B 三元复合镀

基金项目: 陕西省自然基金面上项目 (2023-JC-YB-318); 西安市未央区科技计划项目 (202304)

第一作者简介: 杨海彧 (1984—), 男, 陕西西安人, 高级工程师, 硕士, 研究方向为稀有金属的表面处理, yanghaiyu@c-nin.com。

层,经除氢处理后硬度为 550~710 HV。王志华等^[17]在液压立柱上化学镀 Ni-P-B 合金,性能等方面优于传统电镀合金和化学镀 Ni-P 合金。Ni-P-B 合金镀层中,硼主要来源于硼氢化钾或者硼烷类化合物。硼氢化物在中性及酸性条件下极易分解,无法稳定存在,且硼烷类价格高昂且还原效率低^[18]。LI 等^[19]在钛及其合金的表面和基体上制备了含有 TiB 和 TiC 颗粒的 TiNi 复合涂层,进一步证明了添加陶瓷颗粒可以有效提高涂层的性能。TiB 和 TiB₂ 是钛合金中使用广泛的陶瓷增强材料,稳定性高、相容性好并且与钛合金的热膨胀系数相似,可以减轻钛合金中的残余应力。

本文提出了一种结合复合电镀和激光重熔的表面改性技术,先在 TA2 表面制备 Ni-P-B 复合镀层,然后通过激光重熔,使得熔池中 Ti 和 Ni 元素的反应获得了 TiNi 涂层,并有一部分 Ti 与 B 反应生成 TiB 陶瓷颗粒,均匀分布于 TiNi 涂层中起到增强作用。分析了该复合涂层的微观结构和形成机制、激光功率对涂层结构的影响以及涂层的硬度和摩擦性能。

1 材料和方法

1.1 材料

本实验中所使用的基材为我院自主生产的 TA2 工业纯钛板,质量分数如表 1 所示。其中硼粉为阿拉丁产商用微米无定形硼粉,直径 0~5 μm,纯度大于 94%。

表 1 工业纯钛 TA2 的质量分数 单位:wt%

Fe	C	N	H	O	Ti
0.070	0.010	0.010	0.001	0.080	其余

1.2 Ni-P-B 复合电镀

在电镀前,将 TA2 板依次用 500—2000# 的碳化硅砂纸研磨,用酸洗溶液(5% HF,20% HNO₃,25% H₂SO₄,50% H₂O)活化,并在乙酸乙酯溶液中用超声波清洗。在电镀过程中,硼粉颗粒通过磁力搅拌分散在溶液中,这可以防止硼粉聚集,还使它们能够与溶液中的电镀金属一起沉积在基材上。预镀层镍镀液组成为:硫酸镍 250 g/L,氯化镍 80 g/L,硼酸 30 g/L,加入适量的络合剂,用氨水调节使电镀溶液的 pH=5。在电流密度为 2 A/dm²和温度为 70 ℃下施镀 20 min。

电镀 Ni-P-B 镀层镀液的组成为:硫酸镍 250 g/L,氯化镍 30 g/L,氨基磺酸镍 40 g/L,亚磷

酸 30 mL/L,磷酸 50 mL/L,硼粉 50 g/L。加入适量的络合剂,用氨水调节使电镀溶液的 pH=5,温度 80 ℃,在电流密度为 5 A/dm²下施镀 8 h。电镀时采用纯镍板为阳极,将经过镀前预处理的试样为阴极,电源选用 JK3000 系列的单路数控直流电源供应器。

电镀层截面如图 1 所示。电镀层的厚度约为 40 μm,Ni-P-B 镀层与基底紧密均匀地结合,无孔洞和裂纹,B 颗粒在镀层中均匀分布。触谱分析(EDS)元素原子比如表 2 所示,B 元素面扫描的原子比超过 50%。

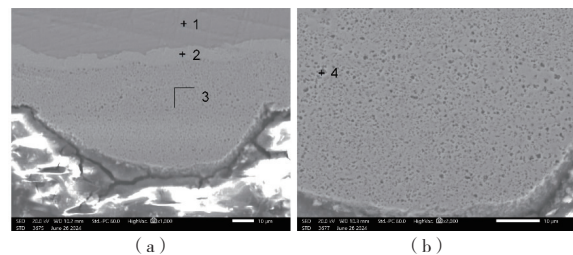


图 1 电镀 Ni-P-B 复合涂层 SEM

表 2 电镀 Ni-P-B 涂层 EDS 元素原子比 单位:%

Label	B	P	Ti	Ni
1	—	—	99.52	0.48
2	—	—	1.58	98.42
3	51.82	13.57	—	34.61
4	99.90	0	0	0

1.3 激光熔覆

电镀 Ni-P-B 镀层激光熔覆采用 JHM-1GY-400D 型激光机。激光工艺参数如表 3 所示,激光熔覆时采用氩气保护。

表 3 电镀 Ni-P-B 涂层激光熔覆工艺参数

样品	功率/W	脉宽/ms	频率/Hz
A	90	50	20
B	100	50	20
C	110	50	20

使用不同的功率制备复合涂层,以探索激光熔覆的最佳工艺参数。随后用 JSM-6460 钨灯丝扫描电镜对激光熔覆层的组织形貌、微区成分进行测试。用 HXD-1000TM 型电子显微硬度计测量熔覆层的显微硬度。采用 D8-Advance 型 X-射线衍射仪(XRD)确定试样表面镀层的相组成。

采用 401MVD 型显微维氏硬度计测定镀层的显微维氏硬度,载荷 490 N,保压时间 15 s,取 5 次测试的平均值作为镀层的显微硬度。用 MS-T3000 摩擦磨损试验机测试熔覆层的摩擦磨损性能,实验参数为:转速 120 r/min,载荷 500 g,回转半径 5 mm,摩擦副是 Si_3N_4 陶瓷滚珠。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 2 为经过激光重熔之后涂层的 XRD 图谱。很明显可以看出,涂层主要由 TiNi 、 Ti_2Ni 、 TiB_2 、 TiB 组成。在这些涂层相中,钛镍金属间化合物是通过镍和钛的反应形成的,如下所示。

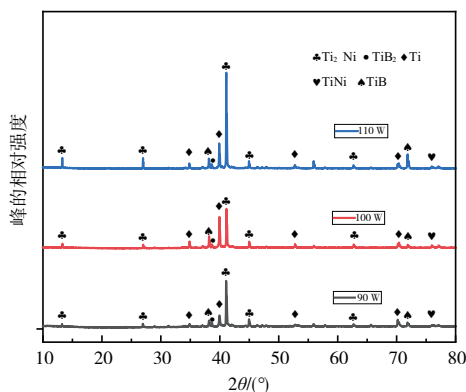


图 2 激光熔覆后涂层的 XRD 图谱

在激光熔覆过程中,上述反应标准吉布斯自由能是负值,由于热效应,化学反应是自发的^[20]。根据钛硼(Ti-B)体系的热力学特性,在高温环境(298~2 500 K)下,硼颗粒会与熔池中的钛元素结合,生成 TiB_2 。随后,新生成的 TiB_2 会与过量的钛元素继续反应,形成 TiB ,这两个反应是有序进行的^[21]。通过控制激光熔覆过程中的参数,例如激光功率、移动速度等,可以调节涂层的微观结构、成分等,从而获得所需的性能,如硬度、耐磨性等。



2.2 SEM 分析

图 3 是激光重熔处理后涂层的截面 SEM 图。图 3(a)通过扫描电子显微镜(SEM)拍摄的图像展示了涂层的整体外观。从图像中可以明显看出,涂层与基底之间实现了紧密的冶金结合。进

一步观察图 3(b)局部区域的放大图像,可以清晰地看到涂层主要由 3 种不同的物质组成:灰白色的基体相、黑色的沉淀相以及一种柱状晶体结构。图 3(c)、图 3(d)分别在不同位置做了能谱分析。

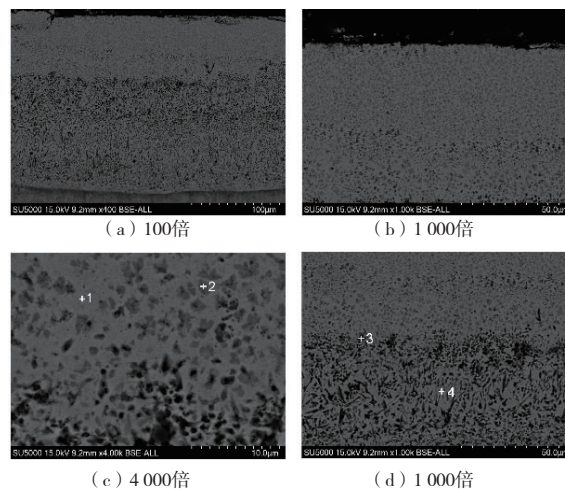


图 3 激光重熔处理后涂层的截面 SEM 图

结合之前的 X 射线衍射(XRD)分析结果和表 4 中的能谱分析数据,可以推断出涂层中的灰白色基体相主要由 TiNi 、 Ti_2Ni 以及一些富镍的钛固溶体构成,而那些黑色的方块状和针状物质,则分别是二硼化钛(TiB_2)和硼化钛(TiB)增强相。这些增强相的存在,显著提升了涂层的综合性能。

表 4 激光重熔处理后涂层不同位置的 EDS 元素原子比
单位: %

Label	Ti	Ni	B
1	51.9	48.1	—
2	67.2	32.8	—
3	32.7	4.1	63.2
4	51.4	4.3	44.3

2.3 硬度

与 TA2 相比, Ti_2Ni 和 TiNi 具有更高的硬度和耐磨性,可以有效保护 TA2 的表面。此外,涂层中原位形成的陶瓷相 TiB 和 TiB_2 可以作为增强第二相来进一步提高涂层的硬度和耐磨性。图 4 显示了不同功率激光改性涂层的硬度分布,不同功率下样品的维氏硬度分别为 776 HV、920 HV、811 HV。根据涂层凝固的热传导过程,在保护气体的对流热传导和钛的低热导率的影响下,熔池中形成了更细的晶粒和更高的硬度。与 TA2 基底相比有了显著提高。除了 TiNi 金属间

化合物的硬化效果外,钛硼化合物与涂层中镍和钛形成的固溶体固溶强化也是硬度增加的主要原因。

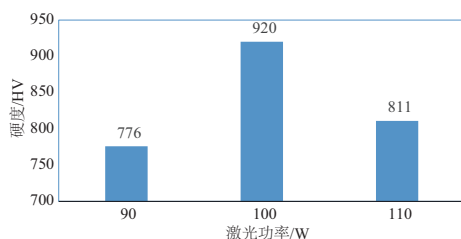


图4 不同功率激光重熔处理的涂层平均维氏硬度图

2.4 耐磨性分析

众所周知,较高的 H/E (硬度与弹性模量)比值表明材料具有更好的耐磨性。由于TiNi金属间化合物的形成、TiB晶须和TiB₂颗粒引起的涂层硬度高,涂层的 H/E 也比TA2基底有所提高^[22]。

图5显示了TA2基底和不同工艺激光熔覆层的摩擦因数随时间的变化。TA2基底和涂层A-C的平均摩擦因数分别为0.646、0.050、0.047和0.200。激光熔覆层的摩擦因数随着激光功率的增加先减少后增加,涂层B的摩擦因数最低。较小的摩擦因数通常意味着更好的磨损减少性能。与硬度类似,涂层中陶瓷颗粒增强的尺寸和分布也会对耐磨性产生一定的影响。TiB晶须和TiB₂颗粒可以有效减少对应物的微切削作用,这对提高涂层的耐磨性非常有利。由于TiB₂颗粒数量众多且TiB颗粒分布不均,可以清楚地观察到涂层A的摩擦因数曲线波动范围最大,磨损最不稳定,涂层B和涂层C由于激光功率的增大,TiB晶须和TiB₂颗粒增加,摩擦因数降低且更平稳,也更耐磨。

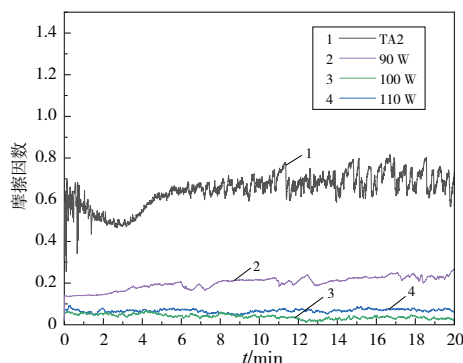


图5 不同功率激光重熔处理的涂层摩擦因数随时间变化图

3 结语

在本项研究中,本文采用了复合电镀和激光熔覆的两步表面改性方法在TA2钛合金表面成功制备了Ni-B-Ti复合涂层。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等手段,对涂层的微观结构和相组成进行了深入分析。同时,利用硬度测试仪和摩擦磨损试验机,对涂层的硬度和耐磨性能进行了测试。基于测试结果,探讨了性能提升的机制,并得出了以下结论。

1)经过激光熔覆处理后,Ni-Ti-B复合涂层与TA2基底之间形成了牢固的冶金结合。涂层中检测到了Ti₂Ni、TiNi以及TiB和TiB₂等相。

2)激光熔覆涂层中大尺寸TiB₂的连续生成以及TiB晶须的形成,不仅使得陶瓷相的尺寸和分布更加均匀,而且显著提升了涂层的平均硬度和耐磨性能。

3)硬度的增加主要归因于Ti-Ni金属间化合物的形成、针状TiB晶须和TiB₂颗粒的硬化作用。在激光功率为100 W时,摩擦因数最小,硬度最大。涂层的最大硬度达到了920 HV,与TA2基底相比有了显著提高。

参考文献:

- [1] NAN H,XIE C M,ZHAO J Q. Development and application of titanium alloy casting technology in China[J]. China Foundry,2005,2(4):239-245.
- [2] 张绪虎,单群,陈永来,等. 钛合金在航天飞行器上的应用和发展[J]. 中国材料进展,2011,30(6):28-32,63.
- [3] 黄旭. 航空用钛合金发展概述[J]. 军民两用技术与产品,2012(7):12-14,8.
- [4] 张维,尚宪和,胡明磊,等. 激光功率对激光熔覆Stellite 6合金涂层微观组织及耐磨性能的影响[J]. 粉末冶金技术,2025,43(2):170-179.
- [5] 王家胜,舒林森,巩江涛,等. 液压支架材料表面激光熔覆Ni60高硬耐磨涂层的性能[J]. 材料热处理学报,2024,45(3):166-174.
- [6] 贾华,于吉鲲,鞠恒,等. 颗粒增强铁基复合材料熔覆层耐磨性研究进展[J]. 中国材料进展,2024,43(10):953-960.
- [7] 韩纪鹏,赵德刚,刘国祥,等. 激光熔覆涂层对高锰钢耐磨性能的影响[J]. 材料研究与应用,2024,18(1):157-165.
- [8] TRTICA M,STASIC J,BATANI D,et al. Laser-assisted surface modification of Ti-implant in air and water environment[J]. Applied Surface Science,2018,428:669-675.
- [9] WANG X Q,ZHANG Y S,HAN W Z. Design of high

- strength and wear-resistance β -Ti alloy via oxygen-charging[J]. Acta Materialia, 2022, 227:117686.
- [10] SHEN X J, SHUKLA P, SHARMA D, et al. On restructuring the microstructure of Ti-6Al-7Nb alloy before surface engineering [J]. Materials Characterization, 2020, 169:110629.
- [11] LI H B, CUI Z D, LI Z Y, et al. Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti [J]. Applied Surface Science, 2014, 298: 164-170.
- [12] LIU F J, LI A D, SHEN Z K, et al. Microstructure and corrosion behavior of Al-Ti-TiC-CNTs/AZ31 magnesium matrix composites prepared using laser cladding and high speed friction stir processing [J]. Optics & Laser Technology, 2022, 152:108078.
- [13] 权秀敏, 陆玉兵, 黄红兵, 等. 激光熔覆 TiB-TiC/Co 基复合涂层宏观形貌研究[J]. 西昌学院学报(自然科学版), 2022, 36(2):55-59.
- [14] 李天澍, 邓德伟, 李振华, 等. 激光功率对 Fe-TiC 复合涂层组织及硬度的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(19):1914002.
- [15] 曹甫洋, 郝展良, 王浩权, 等. 激光功率对铁基合金熔覆层组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2024, 45(3):184-194.
- [16] 康忠明, 彭秋波, 代明江, 等. 铝合金化学镀 Ni-P-B 的研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(2):11-14.
- [17] 王志华, 王涛, 马超. 化学镀 Ni-P-B 合金在液压立柱上的应用[J]. 煤矿机械, 2008, 29(12):162-164.
- [18] 石建华, 王钰蓉, 王文昌, 等. 铜基化学镀 Ni-P-B 合金工艺及镀层性能研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(2):1-5, 16.
- [19] LI H L, YANG Z H, CAI D L, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of selective laser melted bulk-form titanium matrix nanocomposites with minor B₄C additions [J]. Materials & Design, 2020, 185:108245.
- [20] LI Y L, SONG P, WANG W Q, et al. Microstructure and wear resistance of a Ni-WC composite coating on titanium grade 2 obtained by electroplating and electron beam remelting [J]. Materials Characterization, 2020, 170:110674.
- [21] JIANG L P, CUI X F, JIN G, et al. Design and characterization of in situ TiB reinforced TiB/Ti₅₀Zr₂₅Al₁₅Cu₁₀ non-equiatomc medium-entropy alloy composite coating on magnesium alloy by laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2022, 156:108494.
- [22] LI Y L, WU Y Y, WANG W Q, et al. Microstructure and mechanical properties of the Ni-B-Ti composite coating on TA2 prepared by pre-plating and laser remelting[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405:126567.

收稿日期:2025-02-10

(上接第 55 页)

- [3] 李伟, 张涛, 陈静. 电磁式磁滞张力器在高速整经中的应用研究[J]. 现代纺织技术, 2024(2):33-38.
- [4] 韩帅, 狄士春, 杨俊杰. 嵌入式纱线张力控制系统设计[J]. 机械设计与制造, 2015(8):140-142, 146.
- [5] 石钢. 电磁式磁滞纱线张力器的研究与开发[J]. 现代纺织技术, 2009, 17(6):1-3.
- [6] 肖卫兵, 吴宜珍. 变频调速整经机恒张力控制系统[J]. 山东纺织科技, 2001, 42(1):33-35.
- [7] 王藩. 基于无刷直流电机的纱线恒张力控制系统设计[J]. 纺织科技进展, 2022(12):23-26.
- [8] SHI G, LV M, HUANG Y L, et al. Analysis of the electromagnetic characteristics and study on measuring the hysteresis torque experiment for the yarn tensioner[J]. Advanced Materials Research, 2011, 347/348/349/350/351/352/353:22-26.
- [9] [美] 约翰逊. 现代纺织控制技术[M]. 3 版. 李强, 译. 北京:机械工业出版社, 2022:120-125.
- [10] 石钢, 吕明. 磁滞卷绕张力器设计原理[J]. 轻纺工业与技术, 2016, 45(4):1-4, 64.
- [11] 王庆东. 一种电磁式纱线张力器的研究与开发[D]. 南京:南京航空航天大学, 2021.
- [12] ZHANG Y, LI H, WANG L. Intelligent tension control system based on hysteresis loop optimization[C]//2023 International Conference on Advanced Textile Engineering, [S.I.]:IEEE, 2023:112-117.
- [13] 吴昊. 电磁式磁滞张力器多物理场耦合分析与控制[D]. 上海:东华大学, 2023.
- [14] [美] 普利斯曼. 比利斯. 莫瑞. 开关电源设计[M]. 北京:电子工业出版社, 2010.
- [15] 赵凯, 孙萌. 基于 PWM 调制的磁滞张力器动态特性分析[J]. 机电工程与自动化, 2023(6):45-49.
- [16] 周敏. 基于 PWM 调制的磁滞张力系统非线性建模[D]. 杭州:浙江大学, 2024.
- [17] 陈晓峰, 王丽娟, 刘洋. 基于磁滞回线调控的智能张力控制系统设计[J]. 纺织科学与工程, 2023(4):56-62.
- [18] 郑勐, 李言, 尚军, 等. 一种微型精密磁滞张力器的设计开发[J]. 机械科学与技术, 2011, 30(9):1431-1434.
- [19] GB/T 38542-2023 磁滞式纱线张力器性能测试方法[S].

收稿日期:2023-11-22