

激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层结构 及高温摩擦学性能 *

胡泽祥¹, 刘杰瑞², 郭 纯³, 周健松³, 张世堂¹

(1. 中国人民解放军 92117 部队, 北京 100072; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410083; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘 要: 利用激光熔覆技术在纯钛表面制备了 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层。用 XRD 和 SEM 分析了涂层的组成和组织结构, 在 SRV-IV 微动摩擦磨损试验机上对涂层不同温度下的摩擦磨损性能进行对比测试, 采用 SEM 和三维表面轮廓仪对磨损后试样、对偶球和磨屑的形貌进行了分析。结果表明: NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层主要组成为 NiTi、HfB₂、TiB₂、Co₃Ti、CrTi₄ 和 Hf₃Ni₇ 相, 复合涂层与基材冶金结合, 涂层晶体结构主要为块状晶。涂层的平均显微硬度约为 850 HV_{0.2}, 是基材硬度的 4.25 倍。在 20 ℃、100 ℃、300 ℃ 和 500 ℃ 摩擦测试温度下涂层的摩擦因数和磨损率随温度的升高而减小, 复合涂层的磨损率在 10⁻⁴~10⁻⁵ mm³/Nm 数量级, 具有较好的高温耐磨性能, 涂层的磨损机制主要为磨粒磨损和黏着磨损。

关键词: 钛; 激光熔覆; 镍基涂层; 高温摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.444; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)02-0069-06

Microstructure and Wear Resistance of Laser Cladding NiCoCrAlY/HfB₂ Coating at Elevated Temperature

HU Ze-xiang¹, LIU Jie-rui², GUO Chun³, ZHOU Jian-song³, ZHANG Shi-tang¹

(1. The PLA 92117 Troops, Beijing 100070; 2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083; 3. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

Abstract: NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating was prepared on pure Ti substrate using laser cladding technology. The composition and microstructure of the fabricated coating was analyzed by XRD and SEM. The tribological properties of NiCoCrAlY/HfB₂ coating were examined by SRV-IV tester at different temperature. The morphologies of the worn surface and debris were analyzed by SEM and three dimensional non-contact surface mapping. The results show that NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating is mainly composed of NiTi, HfB₂, TiB₂, Co₃Ti, CrTi₄ and Hf₃Ni₇ phases, and the composite coating is metallurgically bonded to the substrate. The microhardness of the coating is about 850 HV_{0.2}, which is 4.25 times as much as the pure Ti substrate. Under the temperature of 20 ℃, 100 ℃, 300 ℃ and 500 ℃, NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating represents excellent wear resistance, the wear rate of which is 10⁻⁴~10⁻⁵ mm³/Nm order of magnitude. The friction coefficient and wear rate of the NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating all decreased with increasing temperature. The wear mechanism of composite coating is dominated by abrasive wear and adhesion wear.

Key words: titanium; laser cladding; Ni-based coating; high temperature friction and wear properties

收稿日期: 2012-01-08; **修回日期:** 2012-02-20; **基金项目:** * 国家自然科学基金(51045004); 中科院知识创新工程(YYYJ-0913); 创新群体基金(50421502)

作者简介: 胡泽祥(1971—), 男(汉), 重庆人, 高级工程师, 博士; **研究方向:** 化工应用及表面工程技术

网络出版日期: 2012-03-26 20:36; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120326.2036.003.html>

引文格式: 胡泽祥, 刘杰瑞, 郭纯, 等. 激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层结构及高温摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2):

0 引言

钛及其合金因具有密度小、比强度高、耐腐蚀性强、生物相容性好和无磁等诸多优点,而被广泛应用于航空、航天、航海、石油化工、冶金、医学、建筑、汽车、休闲、体育等领域^[1-7]。但工程应用中由于钛及其合金表面硬度低(200 HV_{0.2})、摩擦因数高且不稳定、磨损率高、抗高温氧化性能差等缺点,限制了其在摩擦工况尤其是高温摩擦工况下的广泛应用^[5,8-9]。但是随着现代工业的发展,越来越多的钛及其合金机械零部件要服役于高温摩擦苛刻工况。高温工况下的机械零部件的摩擦磨损问题,实际上就是材料表面破坏失效问题。因此,表面改性就成为提高钛及其合金摩擦学性能的有效手段。在众多的表面改性技术中激光熔覆技术因具有能量密度高、加工速度快、可对零件进行选区加工、热影响区小、稀释率低、工件热变形小、涂层与基材冶金结合等优点^[10],已被用于制备耐磨涂层、润滑涂层、高温抗氧化涂层、耐腐蚀涂层等各种功能涂层。

近年来,NiCoCrAlY 涂层因具有优异的塑性和高温强度,而被广泛用于制备高温抗氧化和热障涂层。但是有关 NiCoCrAlY 高温耐磨涂层却鲜有报道,对于增强相 NiCoCrAlY 高温耐磨涂层更是少见报道。目前,工程应用中最常采用的增强相为 WC,但是 WC 高于 500 ℃时就会脱碳分解,无法用作高温涂层的增强相。二硼化钐(HfB₂)作为高温陶瓷具有高熔点(>3 000 ℃)、高硬度和高热导率等突出的优点,受到高温材料研究者的关注^[11-16]。二硼化钐(HfB₂)因具有上述特性有作为高温耐磨涂层增强相的巨大潜力。

文中采用激光熔覆技术,以 HfB₂ 高温陶瓷颗粒作为耐磨增强相,在纯钛表面制备了 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层。对制备的复合涂层的组成、组织结构及不同温度下摩擦磨损性能进行试验研究,为激光熔覆技术在钛及其合金表面制备高温耐磨涂层的工程应用提供试验依据。

1 试验部分

1.1 试样制备

以 TA2 为底材,试样尺寸为 Φ 31 mm × 10 mm。激光熔覆处理前先对钛块表面进行喷砂、丙酮超声处理。NiCoCrAlY 合金粉末的成分(质量分数)为 69.13% Ni, 15.99% Cr, 5.43%

Co, 4.50% Al, 0.72% Y, 0.63% C, 粒径为 45~105 μ m。添加 35% HfB₂ 作为增强相,将混合后的粉末预置于处理后的纯钛基材表面,厚度约 1 mm。用 10 kW 的横流 CO₂ 激光加工成套设备进行激光熔覆处理,其工艺参数为:激光功率 1000 W,扫描速度 600 mm/min,光斑尺寸 Φ 3 mm,聚焦距离 103 mm,搭接率 50%,为防止和减小裂纹产生,激光熔覆时试样用电炉预热至 400 ℃。

1.2 分析表征

激光熔覆处理后,沿垂直于激光扫描方向线切割取样,样块尺寸为 5 mm × 3 mm × 3 mm。为便于抛光打磨,用环氧树脂对切取的小试样进行热镶嵌处理;用 MH-5-VM 显微硬度仪测涂层表面到基材的显微硬度,测试条件为加载 200 g,保压时间 5 s。镶嵌试样经砂纸打磨后,用氧化铬抛光液进行抛光,然后用体积比为 2:1:47 的 HF+HNO₃+H₂O^[17] 酸液刻蚀约 60 s。用 JSM-5600LV 型扫描电镜(SEM)观察涂层的显微组织。用 Philips X'Pert-MRD X-ray Diffractometer (XRD) 检测涂层的物相组成。

用 SRV-IV 微动摩擦磨损试验机对制备的 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层进行高温摩擦磨损性能测试,样块尺寸为 Φ 24 mm × 8 mm,摩擦副为 Φ 10 mm 的 Si₃N₄ 球。测试条件为载荷 40 N,振幅 1 mm,时间 15 min,频率 10 Hz,相对湿度 45%,温度分别为 20 ℃、100 ℃、300 ℃和 500 ℃。因纯钛的使用温度一般低于 300 ℃,则文中高温试验选取 500 ℃为最高试验温度。磨损体积和磨痕的三维形貌用三维非接触式表面形貌仪 MicroXAM3D 进行测量。用 SEM 观察摩擦磨损测试后试样和对偶 Si₃N₄ 球磨痕的表面和磨屑形貌。

2 结果与讨论

2.1 涂层组成及显微组织

图 1 是激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的 XRD 谱图,可以看出,涂层的主要组成是 NiTi、HfB₂、TiB₂、Co₃Ti、CrTi₄ 和 Hf₃Ni₇ 相。值得注意的是经过激光熔覆处理后,HfB₂ 颗粒发生了部分分解并与基质相发生了反应,生成了 TiB₂ 和 Hf₃Ni₇ 相,这是因为激光束有较高的能量密度,可以使激光熔池短时间达到很高的温度。

图 2 是激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层截面的 SEM 照片,可以看出复合涂层与基材

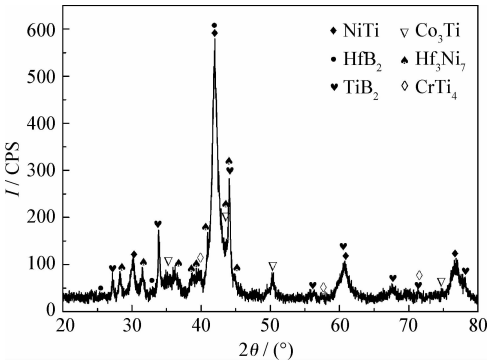
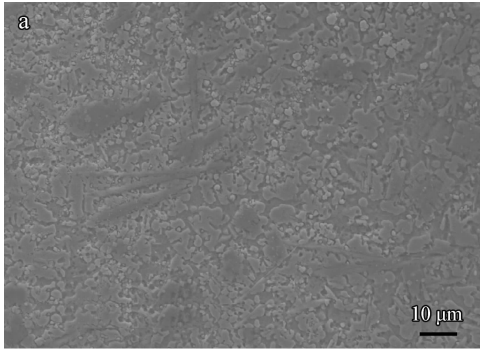


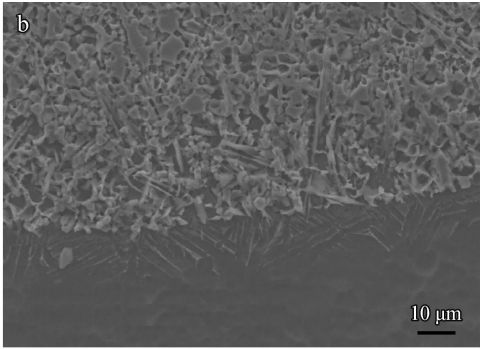
图 1 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of the the NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating

之间呈现明显的冶金结合,涂层厚度约 0.8 mm,涂层的质量较好,没有裂纹,但是有少数气孔出现。在激光熔覆过程中,粉体包裹的气体和材料成分烧蚀分解产生的气体^[5,18]可能来不及逸出熔池从而导致气孔的产生。

图 3(a)、(b)分别是 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合



(a) Near the surface



(b) Near the interface

图 3 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层截面的组织结构
Fig. 3 Microstructure of the NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating

2.2 涂层的截面硬度

图 4 给出了激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的截面显微硬度曲线。NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的平均显微硬度为 850 HV_{0.2},是纯钛基材的 4.25 倍(TA2 的显微硬度 200 HV_{0.2})。在涂层和纯钛基材界面处存在明显的显微硬度突变,显微硬度值从 822 HV_{0.2}陡降到 233 HV_{0.2},接近基材硬度。另外从截面硬度曲线还可以看出复合涂层的显微硬度在接近 0.8 mm 处发生了陡降,说明此处为涂/基界面处,因此涂层的平均厚度约为 0.8 mm,这与 SEM 测出的涂层的厚度值相符。

涂层表层及界面处的显微组织的 SEM 图。从图 3(a)、(b)可以看出,NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的显微组织主要为块状晶结构。从图 3(b)还可以看出在涂/基界面一侧的基材由于受到热影响,发生了相变,生成了针状的马氏体。

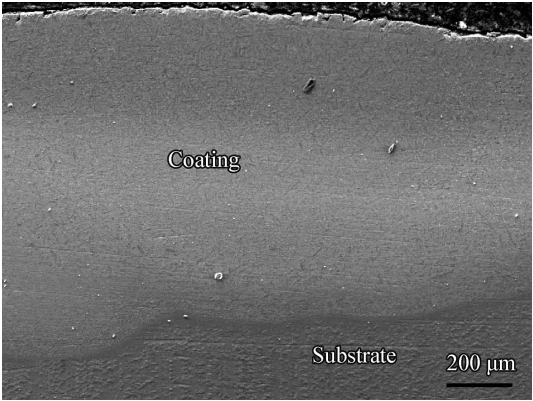


图 2 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层截面形貌
Fig. 2 Cross - section morphology of the NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating

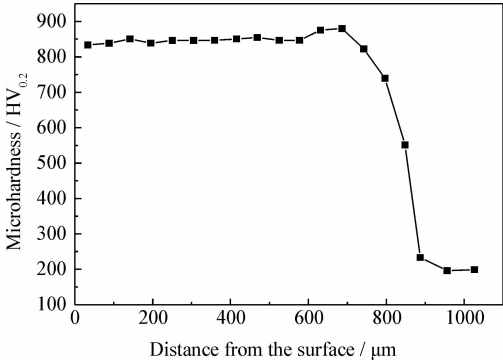


图 4 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的截面硬度
Fig. 4 Microhardness profile of the NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating

2.3 不同温度下的摩擦磨损性能

图 5 和图 6 分别是 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的摩擦因数和磨损率随温度变化的曲线。从图 5 和图 6 可明显看出,温度对 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的摩擦因数和磨损率影响显著。随温度升高,涂层的摩擦因数和磨损率都减小。当温度大于 300 °C 时, NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的磨损率在 $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数量级,说明 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层高温耐磨性能较好。这是因为,一般来说随着温度的升高摩擦副表面更容易生成摩擦层,金属摩擦层含有的氧化物,可以起到减磨作用,因此摩擦因数和磨损率降低。

图 7 和图 8 分别是 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合

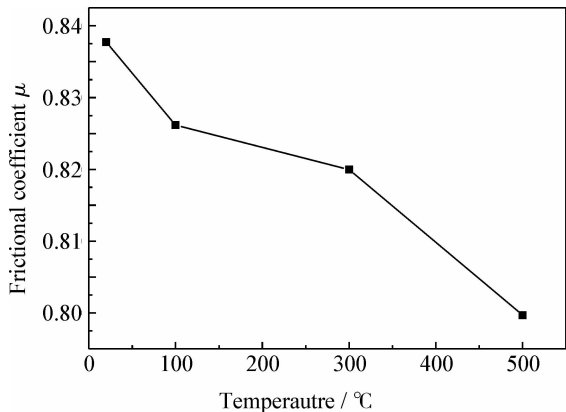


图 5 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层摩擦因数随温度变化关系

Fig. 5 Variation of the friction coefficient of NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating with the temperature

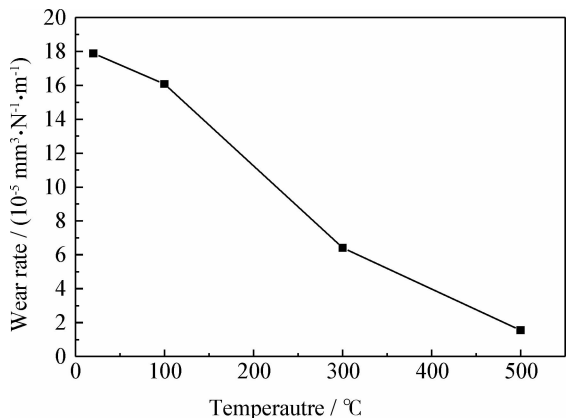


图 6 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的磨损率随温度变化关系

Fig. 6 Variation of the wear rate of NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating with the temperature

涂层在干摩擦测试条件下、40 N 载荷时与 Si₃N₄ 球在不同温度下对磨后磨损表面的 SEM 图和三维形貌图。

从图 7(a)可以看出, NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层在 20 °C 下的磨痕形貌特征为明显的犁沟和因黏着而产生的剥落坑,说明室温下的磨损机理为磨粒磨损和黏着磨损。从图 7(b)可以明显看出, NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层在 500 °C 下的磨痕形貌为相对较浅的犁沟,且黏着磨损特征减弱。相应地在图 8 不同温度下磨痕的三维形貌图可以看到随着温度的升高,复合涂层磨痕的宽度和深度都减小,表明 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的磨损体积和磨损率随温度升高而减小。

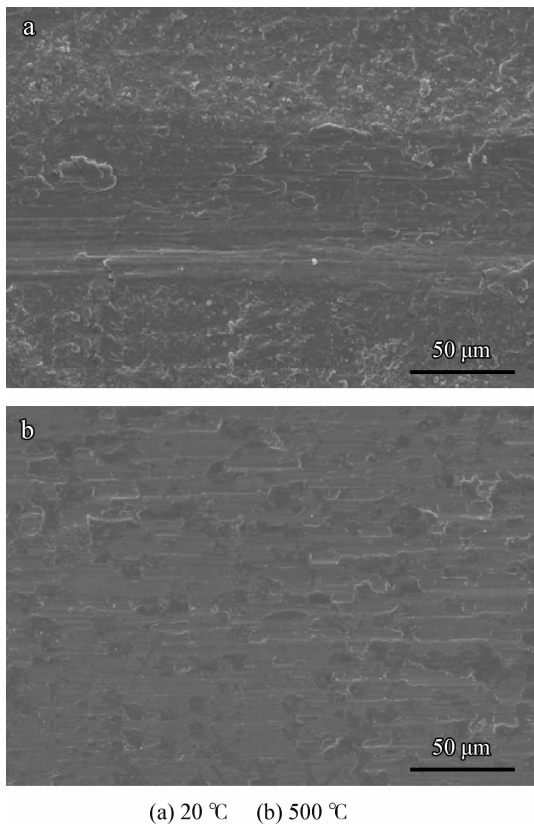


图 7 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层不同温度磨损形貌图
Fig. 7 Typical worn morphologies of NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating at different temperature

由于摩擦磨损是一个系统体系,为了更进一步探讨磨损机理,图 9 给出了对偶 Si₃N₄ 球磨损表面的 SEM 图。可以看出对偶 Si₃N₄ 球表面有犁沟和明显的因黏着产生的凸起,表明了磨粒磨损和黏着磨损的存在。而且随着温度升高对偶球的磨斑直径减小,与上面随温度升高对偶涂层磨损体

积减小的结果相一致。图 10 给出了 20 ℃ 时 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的磨屑形貌,从图可以看出磨屑主要为块状,且尺寸较小,根据 Bhushan^[19] 的摩擦学理论,较小尺寸的磨屑对应于较小

的磨损。文中由于 500 ℃ 时涂层的磨损很小,没有收集到试验所需的磨屑。这也从一定程度上反应了 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层在高温下具有优异的耐磨性能。

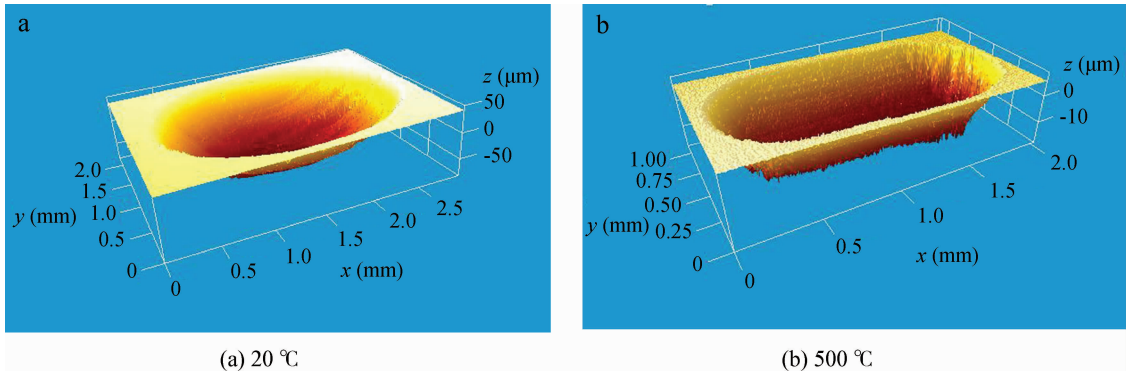


图 8 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层不同温度磨损的三维形貌图
Fig. 8 3D morphologies of of NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating at different temperature

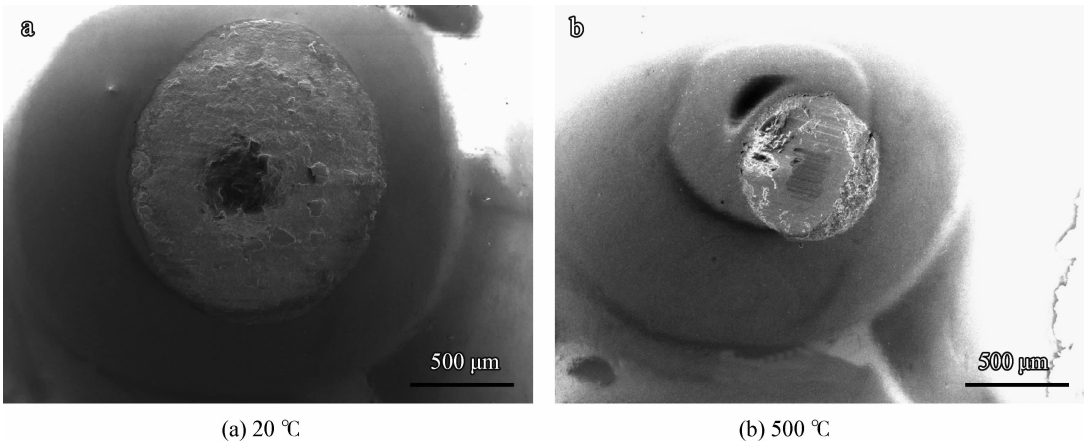


图 9 对偶 Si₃N₄ 球磨损表面 SEM 图

Fig. 9 Typical worn morphologies of Si₃N₄ ball sliding against with NiCoCrAlY/HfB₂ composite coating at different temperature

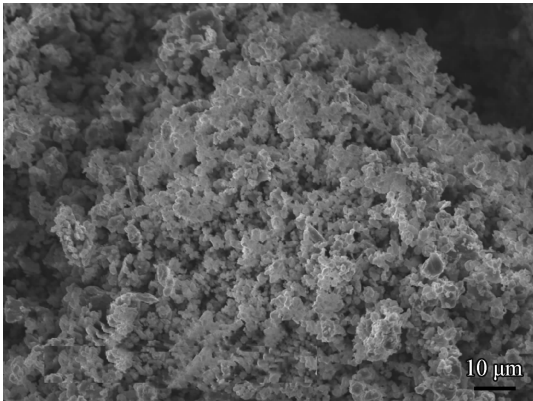


图 10 20℃磨屑 SEM 图

Fig. 10 SEM image of the wear debris at 20℃

3 结 论

- (1)采用激光熔覆技术在纯钛表面制备了 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层,复合涂层的的主要成分为 NiTi、HfB₂、TiB₂、Co₃Ti 和 Hf₃Ni₇ 相。显微组织主要为块状晶。
- (2)激光熔覆 NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的平均硬度为 850 HV_{0.2},是纯钛基材的 4.25 倍。涂层的平均深度约为 0.8 mm。涂层与基材呈冶金结合,涂层质量较好。
- (3)高温摩擦测试结果表明,NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层的摩擦因数和磨损率都随温度的升高而减小。NiCoCrAlY/HfB₂ 复合涂层高温下的磨损率为 10⁻⁵ mm³/Nm 数量级,具有较好

的高温耐磨性能。磨损机理主要是磨粒磨损和黏着磨损。

参考文献

- [1] Carpen E, Shinn M, Schaaf P. Free-electron laser surface processing of titanium in nitrogen atmosphere [J]. Appl Surf Sci, 2005, 247: 307-312.
- [2] 武万良, 王振廷, 孙俭峰. 钛基复合材料激光熔覆层显微组织及其强化机制 [J]. 中国表面工程, 2005, 18: 10-12.
- [3] 孙康. TiC、TiN、TiB₂ 的主要性质和合成方法 [J]. 钎焊, 1995(5): 23-26.
- [4] 屠振密, 朱永明, 李宁, 等. 钛及钛合金表面金属电沉积的预处理问题 [J]. 中国表面工程, 2010, 23(1): 25-29.
- [5] Guo C, Zhou J, Chen J, et al. Improvement of the oxidation and wear resistance of pure Ti by laser cladding at elevated temperature [J]. Surf Coat Technol, 2010, 205: 2142-2151.
- [6] Guo C, Zhou J, Zhao J, et al. Microstructure and friction and wear behavior of laser boronizing composite coatings on titanium substrate [J]. Appl Surf Sci, 2011, 257: 4398-4405.
- [7] 郭纯, 陈建敏, 周健松, 等. Ti-6Al-4V 激光重熔结构及摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(3): 11-16.
- [8] Tsuji N, Tanaka S, Takasugi T. Evaluation of surface-modified Ti-6Al-4V alloy by combination of plasma-carburizing and deep-rolling [J]. Mater Sci Eng A, 2008, 488: 139-145.
- [9] Baker T N, Selamat M S. Surface engineering of Ti-6Al-4V by nitriding and powder alloying using CW CO₂ laser [J]. Mater Sci Technol, 2008, 24: 189-200.
- [10] 刘其斌. 激光加工技术及其应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 3-7.
- [11] Parthasarathy T A, Rapp R A, Opeka M, et al. A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂ [J]. Acta Mater,

2007, 55: 5999-6010.

- [12] Monteverde F. Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: "in situ" synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite [J]. Compos Sci Technol, 2005, 65: 1869-1879.
- [13] Sciti D, Balbo A, Bellosi A. Oxidation behaviour of a pressureless sintered HfB₂-MoSi₂ composite [J]. J Eur Ceram Soc, 2009, 29: 1809-1815.
- [14] Monteverde F, Melandri C, Guicciardi S. Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ + 30vol. % SiC composite consolidated by spark plasma sintering [J]. Mater Chem Phys, 2006, 100: 513-519.
- [15] Sonber JK, Murthy TSRC, Subramanian C, et al. Investigations on synthesis of HfB₂ and development of a new composite with TiSi₂ [J]. Int J Refract Met Hard Mater, 2010, 28: 201-210.
- [16] Chatterjee A, Jayaraman S, Gerbi JE, et al. Tribological behavior of hafnium diboride thin films [J]. Surf Coat Technol, 2006, 201: 4317-4322.
- [17] Tian Y S, Zhang Q Y, Wang D Y, et al. Analysis of the growth morphology of TiB and the microstructure refinement of the coatings fabricated on Ti-6Al-4V by laser boronizing [J]. Crystal Growth Desi, 2008, 8: 700-703.
- [18] Chao M J, Wang W L, Liang E J, et al. Microstructure and wear resistance of TaC reinforced Ni-based coating by laser cladding [J]. Surf Coat Technol, 2008, 202: 1918-1922.
- [19] Bhushan B. Introduction to tribology [M]. New York: John Wiley & Sons, 2002: 210-212.

作者地址: 北京市 7220 信箱 4 分箱

100072

Tel: (010) 6697 5543 (张世堂)

E-mail: zst759402@sina.com

• 本刊讯 •

《中国表面工程》期刊再次入编《中文核心期刊要目总览》

《中文核心期刊要目总览》2011 年版编委会依据文献计量学的原理和方法,经研究人员对相关文献的检索、计算和分析,以及学科专家评审,从我国正在出版的 1 4400 余种中文期刊中评选出 1982 种核心期刊。《中国表面工程》入编《中文核心期刊要目总览》2011 年版(即第六版)之金属学与金属工艺类的核心期刊。这是本刊继入编《中文核心期刊要目总览》2008 年版(即第五版)之后再次被评选为核心期刊,是《中国表面工程》期刊编委、广大读者和作者共同努力的结果,编辑部在此表示衷心的感谢并致以崇高的敬意。

近几年来,《中国表面工程》期刊内容日益丰富、载文量不断增加、影响力稳步上升。2009 年,在 1946 种中国科技期刊中综合排名第 271 位,学科内综合排名第 4 位。2010 年影响因子为 0.519。2012 年起期刊全新改版,设计和排版风格趋向专业与大气。今后编辑部将进一步提高期刊的学术性、指导性和实用性,希望各位专家、作者和读者一如既往地关注和支持期刊。

(《中国表面工程》编辑部 供稿)