

激光熔覆 NiCr 涂层的结构及摩擦学性能^{*}

张兴虎¹, 郭 纯^{2,3}, 周健松², 张世堂¹

(1. 中国人民解放军 92117 部队, 北京 100072; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; 3. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所, 河南 洛阳 471039)

摘 要: 利用激光熔覆技术在纯钛表面制备了 NiCr 涂层。用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电镜(SEM)分析了涂层的组成和组织结构。在 UMT-2MT 摩擦磨损试验机上对 NiCr 涂层在不同载荷和不同滑动速度下的摩擦磨损性能进行了测试。结果表明: NiCr 涂层的主要组成物相为 NiTi、Ni₃Ti、Ni₄Ti₃、Cr₂Ni₃ 和 Cr₂Ti, 涂层与基材冶金结合, 涂层晶体结构主要为树枝状晶, 涂层的平均显微硬度约为 780 HV_{0.2}, 涂层的摩擦因数随载荷和滑动速度的增加而减小, 磨损率随载荷的增加而增加, 随滑动速度的增加而减小。涂层的磨损率在 10⁻⁶ mm³/Nm 数量级, 具有优异的耐磨性能。

关键词: 钛; 激光熔覆; 耐磨; 摩擦; 磨损

中图分类号: TG174.4; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)03-0057-06

Microstructure and Tribological Properties of Laser Cladding NiCr Coating

ZHANG Xing-hu¹, GUO Chun^{2,3}, ZHOU Jian-song², ZHANG Shi-tang¹

(1. The PLA 92117 Troops, Beijing 100072; 2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 3. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471039, Henan)

Abstract: NiCr coating was produced on pure Ti substrate by laser cladding technology. The composition and microstructure of the fabricated coating were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The tribological properties of the NiCr coating were examined by UMT-2MT tester at different normal load and sliding speed. The results show that the NiCr coating mainly contains NiTi, Ni₃Ti, Ni₄Ti₃, Cr₂Ni₃ and Cr₂Ti phases. The prepared NiCr coating is metallurgically bonded to the titanium substrate, and the NiCr coating contains dendritic microstructure. In addition, the average microhardness of the NiCr coating is 780 HV_{0.2}. The friction efficient of the NiCr coating decreases with increasing normal load and sliding speed. The wear rate of the NiCr coating increases with increasing normal load while decreases as the sliding speed increases. Under all wear condition, the wear rate of the NiCr coating is in the 10⁻⁶ mm³/Nm order of magnitude with excellent wear resistance.

Key words: titanium (Ti); laser cladding; wear resistance; friction; wear

0 引 言

钛及其合金因具有比强度高、密度小、耐腐蚀性强、生物相容性好、无磁等诸多优点,而被广泛应用于石油化工、航空、航天、航海、冶金、汽车、建筑、医学、休闲、体育等领域^[1-7]。但由于钛

及其合金具有硬度低、摩擦因数高且不稳定、耐磨性差等缺点,限制了其在摩擦工况下的应用^[5, 8-9]。摩擦工况下的机械零部件的失效问题,实际上是材料表面破坏失效问题。表面处理是提高钛及其合金摩擦学性能的有效手段。在众

收稿日期: 2012-01-08; **修回日期:** 2012-04-24; **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: 张兴虎(1963—),男(汉),江苏人,高级工程师,本科; **研究方向:** 化工应用及表面工程技术

网络出版日期: 2012-05-23 09:21; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120523.0921.002.html>

引文格式: 张兴虎,郭纯,周健松,等. 激光熔覆 NiCr 涂层的结构及摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(3): 57-62.

多的表面处理技术中激光熔覆技术因具有能量密度高、涂层与基材冶金结合加工速度快、稀释率低、可实现选区精密加工、热影响区小、工件热变形小等优点^[10]而被用于制备各种功能涂层。

因此,为了提高钛及其合金耐磨性能,采用激光熔覆技术在纯钛表面制备了 NiCr 涂层,并对 NiCr 涂层的组成、组织结构和摩擦学性能进行了系统的研究。

1 试验部分

1.1 试样制备

以 TA2 为底材,试样尺寸 $\Phi 31 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 。激光熔覆处理前先对试样表面进行喷砂和丙酮清洗处理。NiCr 合金粉末的成分(质量分数)为 80% Ni 和 20% Cr,粒径为 $45 \sim 105 \mu\text{m}$ 。将合金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 CO_2 激光加工成套设备进行激光熔覆处理,工艺参数为:激光功率 2 000 W,扫描速度 600 mm/min,光斑尺寸 $\Phi 3 \text{ mm}$,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 500°C 。

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 $5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。按金相制样标准进行研磨和抛光,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。用体积比为 2:1:47 的 $\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ^[11] 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 UMT-2MT 摩擦磨损试验机对制备的 NiCr 涂层进行摩擦磨损性能测试。对偶为 $\Phi 6 \text{ mm}$ 的 GCr15 钢球。测试条件为:滑动速度为 0.1 m/s 时,载荷分别为 5.0、7.5、10.0、12.5、15.0 N,振幅 5 mm,时间 30 min,相对湿度 45%;载荷为 10 N 时,滑动速度分别取 0.025、0.050、0.100、0.150、0.200 m/s,滑动距离固定为 180 m,振幅 5 mm,相对湿度 45%。试样磨损体积和对偶磨斑的三维形貌用 Microxam 3D Non-contract Surface Mapping Profiler 表面形貌仪进行测量。用 SEM 观察摩擦磨损测试后试样的磨痕表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 涂层的组成及显微组织

图 1 是激光熔覆 NiCr 涂层的 XRD 谱图,可以看出, NiCr 涂层的主要组成是 NiTi、 Ni_3Ti 、 Ni_4Ti_3 、 Cr_2Ni_3 和 Cr_2Ti 相。经过激光熔覆处理后 Ni、Cr 发生完全反应生成了多种金属间化合物。

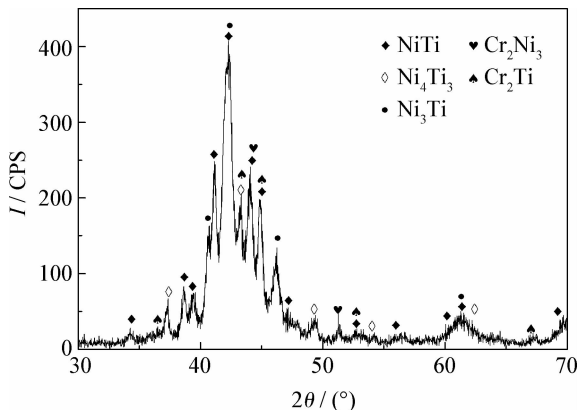


图 1 NiCr 涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the NiCr coating

图 2 是激光熔覆 NiCr 涂层截面的 SEM 照片,可看出涂层与基材之间呈现明显的冶金结合,涂层厚度约 0.9 mm,涂层质量较好,没有裂纹和气孔。

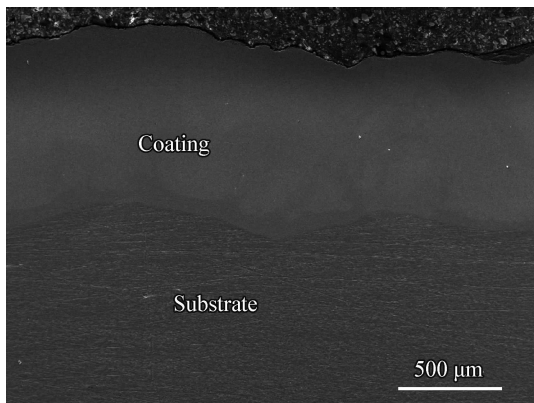


图 2 NiCr 涂层截面形貌

Fig. 2 Cross-section morphology of the NiCr coating

图 3 是 NiCr 涂层显微组织的 SEM 图。从图可以看出 NiCr 涂层的显微组织主要为树枝状晶结构,且晶粒尺寸细小。由于激光熔覆过程中激光束形成的熔池很小且受到基体的急冷作用,熔池的冷却速度极快,有报道冷却速度可以达到

$10^{-6}^{\circ}\text{C/s}$,如此高的冷却速度会限制原子的扩散,阻碍晶粒的长大,因此得到细小晶粒^[7]。

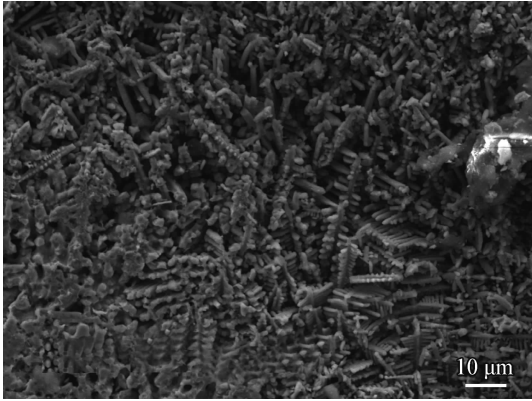


图 3 NiCr 涂层的显微组织
Fig. 3 Microstructure of the NiCr coating

2.2 涂层的截面硬度

图 4 给出了激光熔覆 NiCr 涂层的截面显微硬度曲线。涂层的平均硬度约为 780 $\text{HV}_{0.2}$,是基材纯钛硬度的 4 倍(TA2 的显微硬度约为 200 $\text{HV}_{0.2}$)。涂层和纯钛基材界面处出现明显的显微硬度突变,显微硬度值从 737 $\text{HV}_{0.2}$ 陡然降到 200 $\text{HV}_{0.2}$,接近基材硬度。另外从截面硬度曲线图还可看出复合涂层的平均厚度约为 0.9 mm,这与 SEM 测出的涂层的厚度值相符。

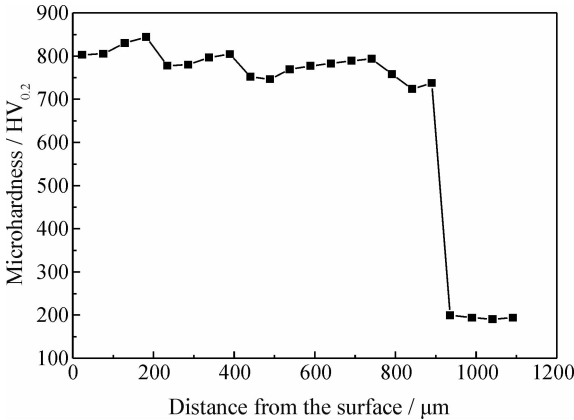


图 4 NiCr 涂层的截面硬度
Fig. 4 Cross-section microhardness of the NiCr coating

2.3 不同载荷和滑动速度下的摩擦磨损性能

图 5 是 NiCr 涂层的摩擦因数和磨损率随载荷变化的曲线。可以看到 NiCr 涂层的摩擦因数随载荷的增加而减小。在摩擦过程中,载荷增加,微凸起发生变形,接触面积增加,当涂层具有

较高的硬度和较高的承载能力时,就会出现载荷增加的比例大于剪切力和接触面积增加比例的乘积的情形,导致摩擦因数随载荷的增加而减小^[12-14]。涂层的磨损率随载荷的增加而增加,这与 Archard 磨损定理相一致^[15]。

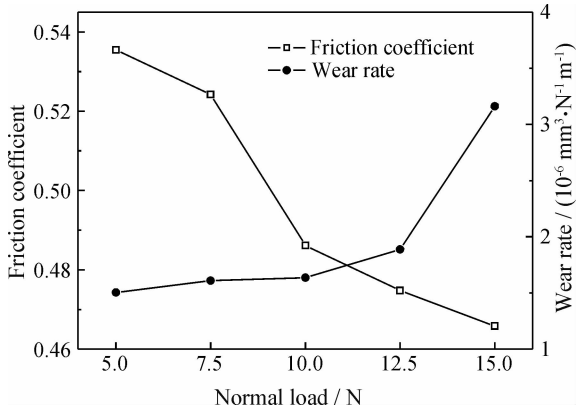


图 5 NiCr 涂层摩擦因数和磨损率随载荷变化关系曲线
Fig. 5 Variation of friction coefficient and wear rate of the NiCr coating with normal load

图 6 为 NiCr 涂层在不同滑动速度下的摩擦因数和磨损率曲线。从两条变化曲线可以看出,涂层的摩擦因数和磨损率都随滑动速度的增加而显著降低。值得注意的是,NiCr 涂层在不同载荷和不同滑动速度下的磨损率都在 $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数量级,说明涂层具有优异的耐磨性能。

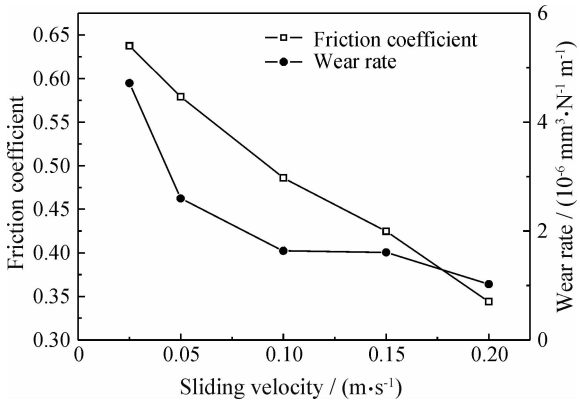


图 6 NiCr 涂层的摩擦因数和磨损率随滑动速度的变化
Fig. 6 Variation of the friction coefficient and wear rate of the NiCr coating with sliding speed

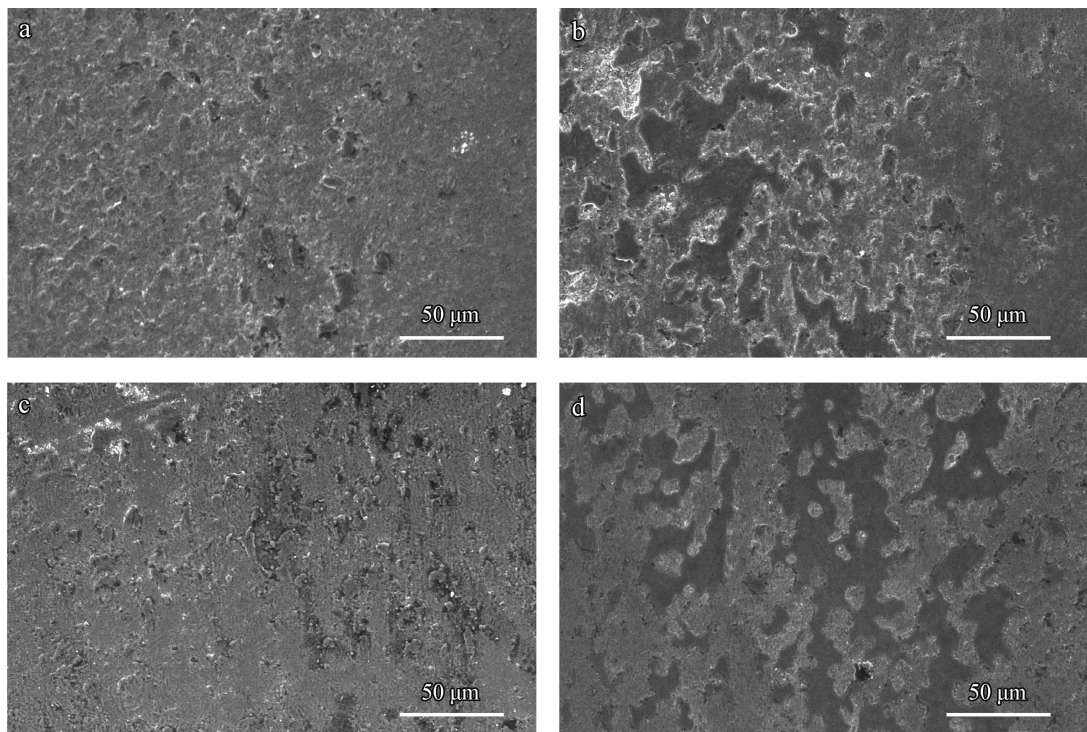
图 7 是 NiCr 涂层在不同载荷和不同滑动速度下磨损后的磨痕形貌图。从图 7 可以看出,NiCr 涂层在不同载荷、不同滑动速度下磨痕形貌均为较浅的犁沟和摩擦过程中因粘着-摩擦热

产生的摩擦层(颜色较深的凸起),说明涂层在不同载荷和不同滑动速度下的磨损机理为磨粒磨损和粘着磨损。但是对比图 7(a)(b)和图 7(c)(d)可以发现,NiCr 涂层磨痕表面的摩擦层面积随载荷和滑动速度的增加而增加。从磨痕形貌图可以解释图 5 和图 6 得出的结论。原因为在于摩擦条件下,摩擦副接触面会产生很大的塑性应力和剪切力,导致摩擦副接触处出现很高的摩擦温度。在塑性应力和高的摩擦温度下很容易产生磨屑的转移从而形成摩擦层。而在滑动速度一定的情况下,载荷增加剪切力增加,产生的摩擦热增加,摩擦温度升高,更容易生成摩擦层^[16]。摩擦层的形成会减小摩擦副之间的接触面积,从而会降低摩擦因数。另外这些摩擦层多数为氧化物,具有一定的润滑作用,这也是摩擦因数随载荷增加而减小的一个因素^[17]。

而在载荷一定的条件下,滑动速度增加,剪

切和犁沟程度增加,导致摩擦表面温度急剧增加^[13, 19],材料的强度降低,因此摩擦因数迅速减小^[19]。同时高的摩擦温度会在摩擦副表面形成摩擦层,摩擦层会减小接触面积,而且摩擦层多数为氧化物,有减摩作用^[16-17, 20]。以上原因最终导致涂层的摩擦因数和磨损率随滑动速度增加而迅速减小。

由于摩擦磨损是一个系统体系,因此为了更进一步理解磨损机理,图 8 给出了对偶 GCr15 钢球磨损表面的三维形貌图。可以看出不同载荷和不同速度下磨损后的对偶 GCr15 钢球表面主要特征为犁沟,进一步证实摩擦过程中磨粒磨损的存在。而且对偶的磨斑直径随载荷的增加而增加,随滑动速度的增加而减小。从一定程度上反应了摩擦副磨损随载荷的增加而增加随滑动速度的增加而减小,与图 5 和图 6 给出的结果相一致。



(a) 5 N, 0.1 m/s (b) 15 N, 0.1 m/s (c) 10 N, 0.025 m/s (d) 10 N, 0.2 m/s

图 7 NiCr 涂层在不同载荷和不同滑动速度下的磨损形貌

Fig. 7 Worn morphologies of NiCr coating under different normal load and sliding speed

3 结 论

(1)采用激光熔覆技术在纯钛表面制备了 NiCr 涂层,涂层的主要成分为 NiTi、Ni₃Ti、

Ni₄Ti₃、Cr₂Ni₃ 和 Cr₂Ti 相。涂层的显微组织主要为细小的树枝状晶。

(2)激光熔覆 NiCr 涂层的硬度为 780 HV_{0.2}, 是纯钛基材的 4 倍。涂层的平均厚度约为 0.9 mm。

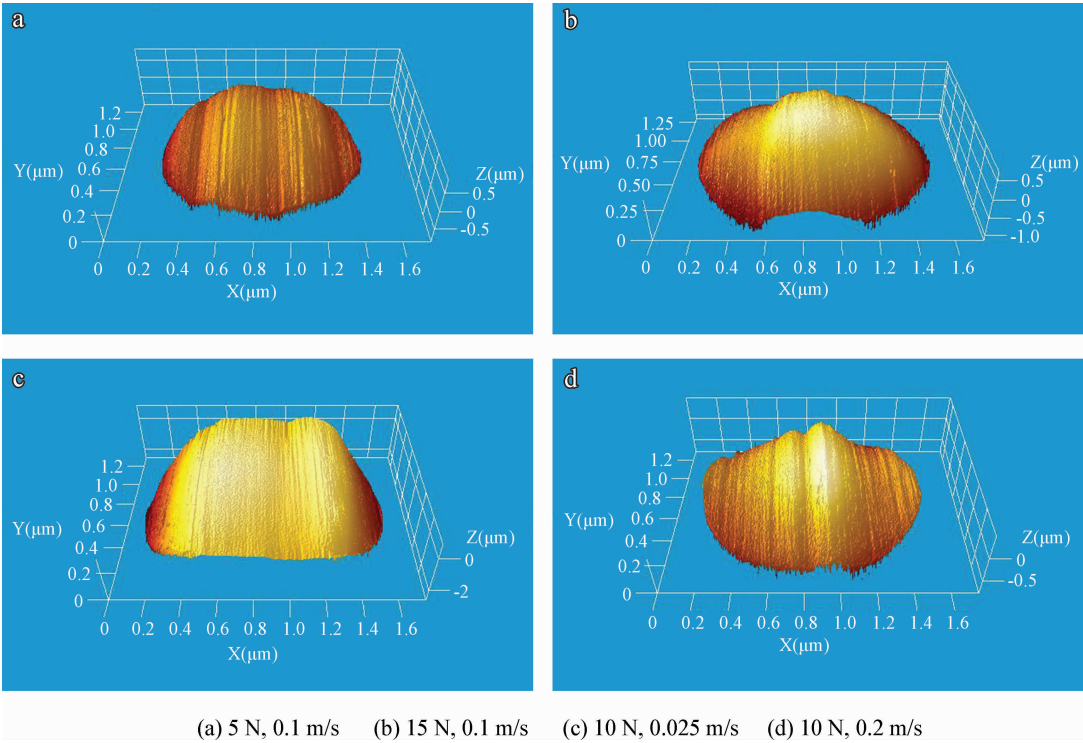


图 8 不同载荷和不同滑动速度下对偶 GCr15 钢球磨损表面形貌图

Fig. 8 Worn morphologies of GCr15 steel ball sliding against NiCr coating under different normal load and sliding speed

涂层与基材呈冶金结合,涂层质量较好无气孔和裂纹。

(3)摩擦测试结果表明,NiCr 涂层的摩擦因数随载荷和滑动速度的增加而减小。磨损率随载荷的增加而增加,随滑动速度的增加而减小。NiCr 涂层不同载荷和不同滑动速度下的磨损率均在 $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 数量级,具有优异的耐磨性能。涂层的磨损机理主要是磨粒磨损。

参考文献

[1] Carpen E, Shinn M, Schaaf P. Free-electron laser surface processing of titanium in nitrogen atmosphere [J]. Applied Surface Science, 2005, 247(1/2/3/4): 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(4): 10-12.

[3] 孙康. TiC、TiN、TiB₂ 的主要性质和合成方法 [J]. 钎钛, 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]. Surface and Coatings Technology, 2010, 205(7): 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]. Applied Surface Science, 2011, 257(9): 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]. Materials Science and Engineering: A, 2008(1/2), 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]. Material Science and Technology, 2008, 24(2): 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] 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 Design, 2008, 8(2): 700-703.

[12] Guo C, Chen J, Zhou J, et al. Microstructure and tribological properties of TiAg intermetallic compound coating [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 10692-10698.

[13] La P Q, Ma J Q, Zhu Y T, et al. Dry-sliding tribological properties of ultrafine-grained Ti prepared by severe plas-

tic deformation [J]. Acta Materialia, 2005, 53(9): 5167-5173.

[14] Blau P J. Metals handbook, 10th edition. [M]. USA : The Materials Information Society, 1990: 414-418.

[15] Archard J F. Contact and rubbing of flat surfaces [J]. Journal of Applied Physics, 1953, 24(8): 981-988.

[16] AsadiKouhanjani S, ZareBidaki A, Akbari A. The effect of sliding speed and amount of loading on friction and wear behavior of Cu-0.65 wt. %Cr alloy [J]. Journal of Alloys Compounds, 2009, 486(1/2): 319-324.

[17] Guo C, Zhou J, Zhao J, et al. Microstructure and tribological properties of TiCu2Al intermetallic compound coating [J]. Applied Surface Science, 2011, 257(13): 5885-5892.

[18] Shafiei M, Alpas A T. Effect of sliding speed on friction and wear behaviour of nanocrystalline nickel tested in an argon atmosphere [J]. Wear, 2008, 265(3/4): 429-438.

[19] Chu C L, Wu S K. A study on the dry uni-directional sliding behaviour of titanium aluminides [J]. Scripta Metallurgica Materialia, 1995, 33(1): 139-143.

[20] Guo B G, Zhou J S, Zhang S T, et al. Tribological properties of titanium aluminides coatings produced on pure Ti by laser surface alloying [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(17): 4121-4129.

作者地址: 北京市 7220 信箱 4 分箱
Tel: (010) 6697 5543
E-mail: zst759402@sina.com

100072

• 本刊讯 •

本刊关于参考文献著录的要求

本刊参考文献符合国标 GB/T7714—2005,并参考 CAJ—CDB/T1—1998 技术规范,采用顺序编码著录,依照其在文中出现的先后顺序用阿拉伯数字标出,并将序号至于方括号内,排列于文后。参考文献应尽量引用国内外正式公开发表的引文且各项信息齐全,作者的英文名采用姓前名后格式,姓用全称且首字母大写,名用缩写且保留大写的首字母,作者在 3 名以上只列前 3 名,后加“等”;题名后应标注文献标识类型;期刊名称(包括英文期刊)采用全称;著录期刊的年、卷、期信息应齐全。具体格式如下:

- ① 期刊:[序号] 作者. 文名 [J]. 刊名, 出版年, 卷(期): 起止页码.

② 论文集:[序号] 作者. 题名 [C]. 编者. 文集名, 出版地: 出版者, 出版年, 起止页码.

③ 学位论文:[序号] 作者. 题名 [D]. 保存地: 学位授予单位, 年份.

④ 专著:[序号] 著者名. 书名 [M]. 版本. 出版地: 出版者, 出版年.

⑤ 报告:[序号] 作者名. 报告题名 [R]. 出版地: 出版者, 出版年.

⑥ 标准:[序号] 标准代号. 标准顺序号—发布年. 标准名称 [S].

⑦ 专利:[序号] 专利所有者. 专利题名 [P]. 专利国名: 专利号. 年一月一日(批准日期).

⑧ 报纸:[序号] 作者. 题名 [N]. 报纸名, 年一月一日(版次).

⑨ 电子文献:[序号] 作者名. 题名 [J/OL]([EB/OL]或[DB/OL]). 电子文献出处或可获得的地址, 发表或更新日期.