

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171117001

磨损条件对等离子熔覆 TiB₂-TiC/Ni 复合涂层磨损性能的影响

张新杰, 崔洪芝, 毕文彪, 张国松, 王明亮, 王佳峰

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 利用等离子熔覆技术以 Q235 低碳钢为基体制备了 TiB₂-TiC 强化 Ni 基复合材料涂层, 涂层中的主要物相为 TiB₂、TiC 和 γ -Ni, 硬度达 1 050 HV_{0.5}, 涂层与基体呈冶金结合状态。分别采用 Al₂O₃ 陶瓷球和不锈钢球为对磨副, 在 30、60 和 120 N 磨损载荷下进行往复干滑动摩擦磨损试验。结果表明: Al₂O₃ 陶瓷球为对磨副时, 低载荷下 (30 N) 表现为微切削磨损形式; 60 N 载荷时, 出现压实层的结构, 降低了摩擦因数, 磨损机理转变为粘着磨损的形式; 当载荷增加到 120 N 时, 磨损机理为氧化磨损和剥层磨损。而采用不锈钢磨球时, 涂层硬度大于对磨不锈钢球硬度, 磨球发生剪切破坏, 部分转移到涂层表面, 相对于 Al₂O₃ 陶瓷磨副时具有更大的粘着效应, 且随着载荷的增大转移量增加, 粘着磨损加剧, 所以摩擦因数呈现出随着载荷加大一直上升的趋势。

关键词: 等离子熔覆; 复合涂层; TiB₂-TiC; 微观组织; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.4; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)02-0148-11

Effects of Wear Conditions on Tribological Properties of TiB₂-TiC/Ni Composite Coating by Plasma Cladding

ZHANG Xin-jie, CUI Hong-zhi, BI Wen-biao, ZHANG Guo-song, WANG Ming-liang, WANG Jia-feng

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, Shandong)

Abstract: TiB₂-TiC reinforced Ni-based composite coating was prepared on Q235 low carbon steel substrate by plasma cladding. The main phases of the coating were TiB₂, TiC, and γ -Ni and the hardness was about 1 050 HV_{0.5}. A metallurgical bond was obtained between the coating and the substrate. Reciprocating dry sliding friction and wear tests were performed at loads of 30 N, 60 N, and 120 N with Al₂O₃ ceramic balls and stainless-steel balls as counter grinding pairs, respectively. Results show that the wear mode is micro-cutting when the Al₂O₃ ceramic balls are the counter grinding pairs. The structure of the compaction layer appears at a load of 60 N in which reduces the friction coefficient, and the wear mechanism is transformed into adhesive wear. With increasing load to 120 N, the wear mechanisms are oxidation wear and peeling wear. When the stainless-steel grinding balls are used, shear damage occurs in the grinding balls, and the stainless-steel material is partially transferred to the surface of the coating due to the higher hardness of coating than that of the counter grinding stainless-steel balls. The stainless-steel balls exhibited a greater adhesive effect than the Al₂O₃ ceramic grinding pairs. Additionally, the amount of transfer increases and the adhesive wear is aggravated. As a result, the friction coefficient shows a rise tendency as the load increases, when stainless-steel balls are used as the counter grinding pairs.

Keywords: plasma cladding; composite coating; TiB₂-TiC; microstructure; tribological properties

收稿日期: 2017-11-17; 修回日期: 2018-03-20

网络出版日期: 2018-03-26 10:05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180326.1004.004.html>

通讯作者: 崔洪芝 (1965—), 女 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 等离子表面熔覆; **E-mail:** cuihongzhi1965@163.com

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划)(2015AA034404); 国家自然科学基金 (51772176); 泰山学者攀登计划 (tsdp20161006)

Fund: Supported by National High Technology Research and Development Program of China (863 Program)(2015AA034404), National Natural Science Foundation of China (51772176) and Taishan Scholarship of Climbing Plan (tsdp20161006)

引文格式: 张新杰, 崔洪芝, 毕文彪, 等. 磨损条件对等离子熔覆 TiB₂-TiC/Ni 复合涂层磨损性能的影响[J]. 中国表面工程, 2018, 31(2): 148-158.
ZHANG X J, CUI H Z, BI W B, et al. Effects of wear conditions on tribological properties of TiB₂-TiC/Ni composite coating by plasma cladding[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(2): 148-158.

0 引言

原位合成陶瓷颗粒强化金属基复合材料涂层集合了陶瓷材料高硬度、高弹性模量和金属材料具有良好塑性、延展性的优点,因而具有优良的耐磨性能^[1-2]。在诸多的强化材料(Al₂O₃, WC, TiB₂, TiC 等)中, TiB₂ 和 TiC 陶瓷颗粒因具有高熔点(TiB₂: 3 325 ℃^[3], TiC: 3 250 ℃^[4])、高硬度(TiB₂: 29.4 GPa, TiC: 28 GPa)、良好的化学稳定性、与金属材料具有良好的润湿性等优点而成为理想的强化相^[5-6], 将两相复合使用具有相互细化的作用^[7], 因此 TiB₂-TiC 强化金属基复合材料及涂层已经成为研究热点^[8-10]。Wang 等^[11]以 Al、TiO₂、B₄C 和 FeCrBSi 为原料, 在 AISI 1045 表面制备了 TiB₂-TiC 强化 Fe 基涂层, 结果表明高硬度的强化相本身具有较低的摩擦因数, 另外减少了实际接触面积, 与基体材料相比摩擦因数有下降的趋势, 陶瓷强化相提高了涂层硬度, 使得材料不容易发生塑性变形和表面犁耕作用, 因而提高了涂层的耐磨性能; Zhang 等^[12]利用激光熔覆技术制备了 TiC-TiB₂ 颗粒强化 Fe 基涂层, 分别研究组织和陶瓷颗粒对耐磨性的贡献, 结果表明 5CrNiMo 钢的主要磨损类型为犁耕和粘着磨损, 由于 TiB₂ 和 TiC 抵抗了犁耕作用, 并对基体起到了强化作用, 涂层的主要磨损形式转变为微切削形式的磨粒磨损。目前在涂层制备方面主要的技术主要有等离子喷涂^[13]、激光熔覆^[14-15]和等离子熔覆^[16-17]等, 其中等离子熔覆技术由于适用范围广、设备可靠性好、成本低廉、能与基体形成结构良好的冶金结合而在矿山机械等领域有着广泛的应用^[17-19]。

在不同的磨损条件(对摩副、磨损载荷等)下, 涂层的摩擦学行为也会产生变化, 对于涂层在使用过程中的安全性和可靠性有很大的影响^[20-21]。Kataria 等^[22]采用磁控溅射的工艺制备了 Ti 涂层, 分别采用钢球、Al₂O₃ 和 Si₃N₄ 为对摩副, 研究了涂层的摩擦学性能, 所采用的载荷分别为 1、3 和 9 N, 往复磨损速度为 0.1、0.5 和 2 cm/s, 结果表明随着速度的上升, 因为降低了摩擦界面剪切强度, 摩擦因数有上升的趋势, 而随着试验载荷的增加摩擦因数有上升的趋势。Deng 等^[20]分别采用 ZrO₂、Si₃N₄、Al₂O₃ 和不锈钢材料为对摩球研究了等离子喷涂 Al₂O₃ 涂层的摩擦学性能, 结果表

明磨球的力学性能的差异和磨损化学的作用显著影响磨损机理, 涂层与陶瓷材料磨损主要表现为脆性断裂和磨粒磨损, 而与不锈钢材料的磨损主要表现为粘着磨损, 同时还伴有磨粒磨损。

通过以上的研究可以看出磨损条件(对摩副类型、磨损载荷和磨损速度等)对材料的磨损性能和磨损机理有很大的影响, 在磨损过程中往往伴随着材料的转移和化学反应的发生。了解在不同工况下涂层的磨损过程和磨损机理, 对于探讨涂层在不同领域下的工程应用非常有意义^[22]。众多学者已经开展了对 TiB₂-TiC 强化涂层的组织及磨损性能研究^[8, 23-24], 但是在不同磨损条件下涂层的摩擦学性能和强化相的作用研究方面, 缺乏系统的相关报道。文中等离子熔覆的工艺, 以 Ti、B₄C 和 Ni 粉末为原料在 Q235 低碳钢板表面制备了 TiB₂-TiC 强化 Ni 基复合材料涂层。分析了涂层的物相和组织结构, 测定了涂层硬度, 以 Al₂O₃ 陶瓷球(模拟砂石对摩环境)和不锈钢球(模拟金属对摩环境)为对摩副进行了往复干滑动摩擦磨损试验, 分析了不同对摩副和摩擦载荷(30、60 和 120 N)对于制备涂层摩擦磨损性能的影响。通过文中的研究可以为等离子熔覆涂层的工程应用提供理论和试验基础。

1 试验

1.1 样品制备

基板材料为 Q235 低碳钢(C≤0.17%, Mn≤0.14%, Si≤0.35%, S≤0.035%, P≤0.035%, 余量 Fe, 均为质量分数), 尺寸规格为 100 mm×50 mm×10 mm, 打磨去除表面氧化皮和油污, 熔覆之前用无水乙醇清洗表面。涂层粉末原料包括纯 Ti 粉(48~75 μm, 雾化工艺, 纯度(质量分数)≥99.7%)、B₄C 粉(28~65 μm, 纯度(质量分数)≥94%)、Ni 粉(35~60 μm, 纯度(质量分数)≥99%), 形态如图 1 所示。3 种粉末按照表 1 的比例进行称量配比, 在 40 ℃ 下烘干后放入三维混料机, 混合 10 h 后备用。

涂层制备工艺采用同步送粉等离子熔覆技术(转移弧), 图 2 为熔覆过程示意图。在高电压的激发下, 喷枪中心的钨极与喷枪端部之间会产生非转移电弧, 通过数控使非转移弧与基板表面接触, 电路转换实现在基板与喷枪之间产生转移

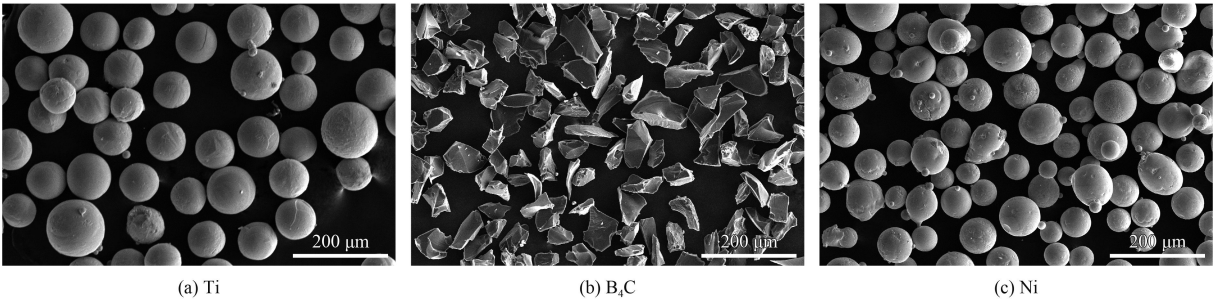


图 1 等离子熔覆试验原料粉末形貌
Fig.1 Morphologies of raw powder for plasma cladding

表 1 原始粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of raw powder (w/%)				
Element	Ti	B ₄ C	Ni	Molar ratio of Ti : B ₄ C
Content	28.89	11.11	60	3 : 1

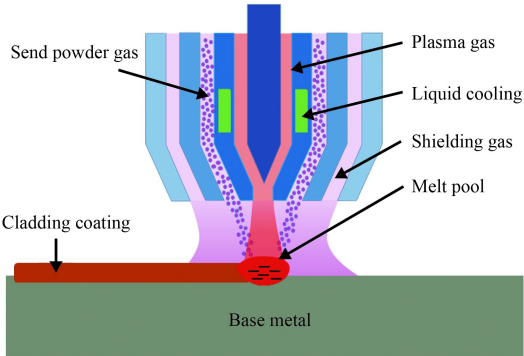


图 2 等离子熔覆过程示意图
Fig.2 Schematic diagram of plasma cladding process

弧, 转移弧作为等离子熔覆的高温热源, 使基板表面产生熔池, 高速水流作为冷却液保护机器的正常运转, 粉末通过送粉系统到达等离子焰流处, 在重力作用下到达熔池后完全融化, 通过热流搅拌与基板材料混合, 凝固后形成具有特殊组织和性能, 具有一定稀释率的等离子熔覆涂层。主要参数: 电流 80 A, 电压 30 V, 熔覆速度 228 mm/min, 送粉气流量 2 L/min, 小离子气 (供给非转移弧) 流量 1.5 L/min, 保护气 (内侧供给转移弧, 外侧起保护气作用) 流量 3 L/min, 喷嘴距离工件的距离 10 mm, 单道熔覆宽度 w 为 4 mm, 扫描移动距离 λ 为 2.6 mm, 根据搭接率计算公式 $\eta=(w-\lambda)/w\times100\%$, 等离子熔覆搭接率为 35%。

1.2 组织结构表征及摩擦学性能测试

样品加工成 12 mm×12 mm×10 mm 块状, 涂层表面采用金刚石磨片预处理, 然后采用 61 μm

(240 目)、13 μm (1 000 目)、6.5 μm (2 000 目) 砂纸进行打磨, 最后进行抛光处理。采用转靶 Rigaku D/MAX2500PC 型 X 衍射仪 (XRD) 分析涂层的物相组成 (Cu 靶, $\lambda=1.5406$ nm, 扫描速度为 4°/min); 利用 FEI Nonosem450 型高分辨扫描电镜分析涂层显微组织并检测能谱成分; 利用 HVS-1000 型显微维氏硬度计检测试样的显微硬度, 载荷 4.9 N, 保压时间 10 s。

采用 GETR-UMT-3M0 型多功能磨损试验机进行的室温往复干滑动摩擦磨损试验, 对摩副分别为 Al₂O₃ 陶瓷球 (硬度 ≥ 1 300 HV) 和 304 不锈钢球 (硬度 ≤ 200 HV), 尺寸均为 9.525 mm, 载荷分别为 30、60 和 120 N, 磨损时间为 1 h; 采用三维形貌仪测算涂层磨损体积、构建磨痕截面轮廓图并测量粗糙度; 利用 FE-SEM 观察磨损表面形貌, 进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 涂层物相

图 3 为原始粉末和等离子熔覆涂层表面 XRD 图谱。结果中可以看出, 涂层的主要物相有 TiB₂、TiC、 γ -Ni, 另外还存在少量 TiB₁₂。原始粉末采用真空烘干, 混料转速 40 r/min, 转速较低, 混料原料粉末未出现明显氧化现象。等离子熔覆涂层不存在 B₄C 和 Ti 峰, 说明原始粉末中的 B₄C 和 Ti 充分反应, 通过反应 $3\text{Ti}+\text{B}_4\text{C}\rightarrow2\text{TiB}_2+\text{TiC}$ 原位生成了 TiB₂ 和 TiC 陶瓷相^[6]。其中 γ -Ni 是以 Ni 为基础形成的固溶体, 主要固溶元素为基材熔化扩散进入到涂层中的 Fe 和其它固溶元素如 C、B 等, 与 Ni 形成置换固溶体和间隙固溶体, 使得 Ni 晶格出现晶格畸变, 所以相较于 Ni 衍射峰 γ -Ni 出现了衍射峰整体左移的趋势。

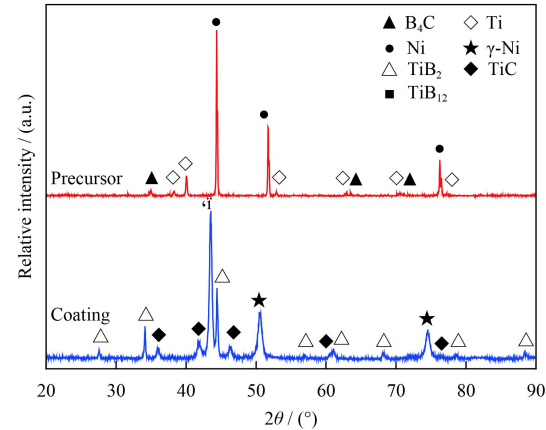


图 3 原始粉末和等离子熔覆涂层表面的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of raw powder and plasma cladding coating

2.2 涂层的组织结构

图 4 为等离子熔覆涂层截面宏观形貌, 其涂层厚度大约为 1 800 μm, 涂层中没有明显裂纹和气孔等缺陷, 与基体结合区组织致密。图中虚线处组织较为细小, 分析原因为该区域位于单道涂层搭接区, 在熔覆过程中该区域处于等离子束边缘, 热输入量较小, 且熔池冷却过程中首先冷却凝固, 形核强化相粒子来不及长大。

图 5 为等离子熔覆涂层结合区 SEM 背散射图像和沿红色箭头位置沿标注方向的能谱线分析结果, 从扫描图中可以看出涂层与基体界面结合良好, 没有裂纹等缺陷。在结合区存在较为粗大柱状晶的分布, 主要是因为热流扩散对结晶的影响造成的^[5]。在结合区沿深度方向涂层的 Fe 元素和 Ni 元素分别呈现出逐渐递减和递增的变化, 这说明在等离子熔覆过程中基体材料部分熔化, 其成分扩散到涂层材料中, 这种结果一方面证明了冶

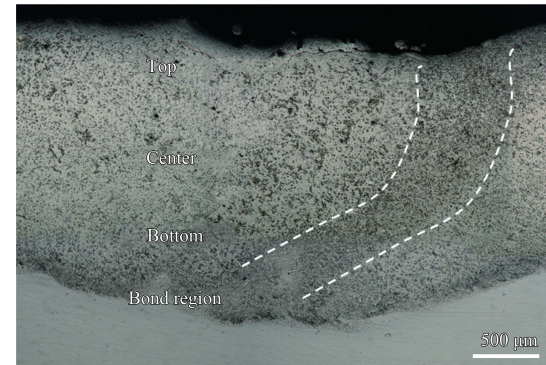
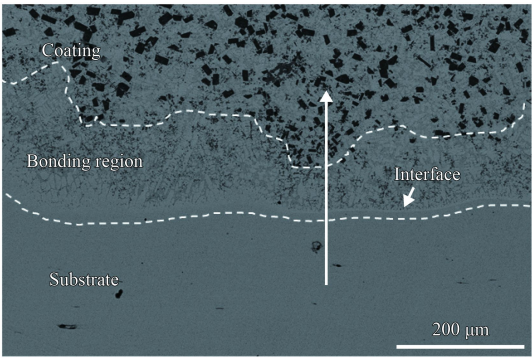
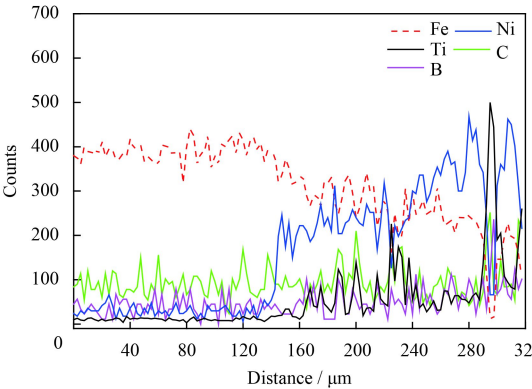


图 4 等离子熔覆涂层截面宏观形貌

Fig.4 Cross-section macroscopic morphology of plasma cladding coating



(a) Cross-section plane



(b) EDS line analysis of corresponding (a)

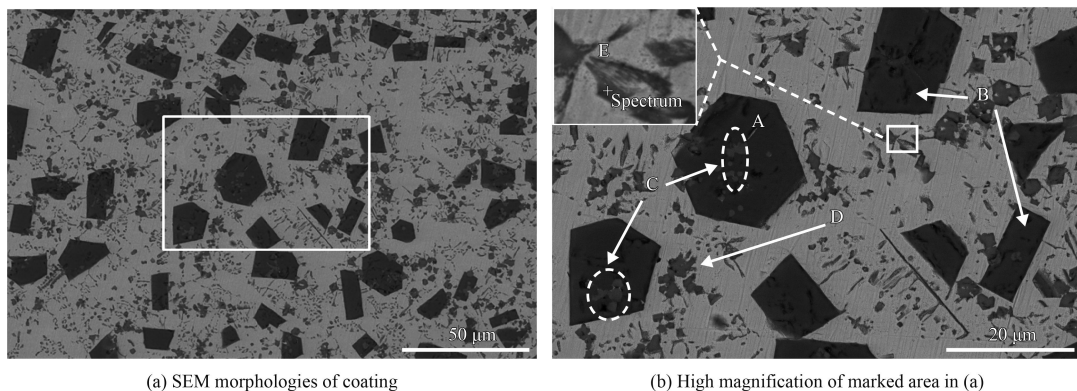
图 5 等离子熔覆涂层结合处 SEM 背散射图像与对应能谱分析

Fig.5 SEM backscattered image and corresponding EDS line analysis of bonding region in plasma cladding coating

金方式的结合, 能够保证涂层与基体的结合强度, 另一方面涂层成分的梯度变化会引起强度、塑性、硬度和线胀系数等梯度型的变化, 使得涂层不容易因为内应力积聚而发生裂纹萌生^[25]。

图 6 是涂层表面典型的组织形貌图和局部放大图, 从图 6(a) 可以看出组织分布比较均匀, 各种颗粒相呈弥散型分布。对 6(a) 局部区域进行高倍数的 SEM 形貌观察, 结果如图 6(b) 所示, 从图 6(b) 中可以看出, 其中存在黑色六边形块 (图中 A, 存在数量较少, 尺寸为 10~12 μm)、黑色矩形长条 (图中 B, 长度为 5~20 μm)、存在于黑色块状物相中的灰色多边形颗粒 (图中 C, 尺寸为 1~3 μm)、独立存在于基体中的灰色多边形颗粒 (图中 D, 尺寸为 2~4 μm) 形貌, 位于基体晶界处存在条状不规则颗粒, 对其放大进行观察, 结果图 6(b) 左上角框图所示。

图 7 是对图 6(b) 区域进行能谱面扫分析和针对 E 点的成分分析结果。可以看出在黑色六边形块体 A 和黑色矩形长条 B 均只含有 B、Ti 两种元

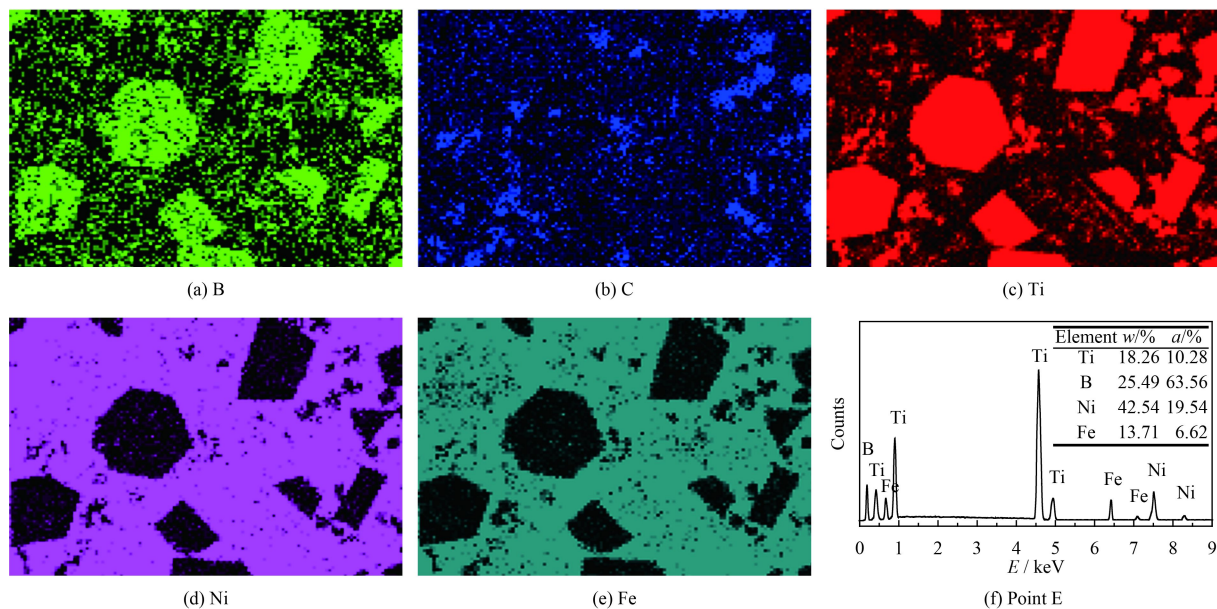


(a) SEM morphologies of coating

(b) High magnification of marked area in (a)

图 6 等离子熔覆涂层表面 SEM 背散射图像和局部放大图

Fig.6 SEM backscattered image and enlarged part of plasma cladding coating surface



(a) B

(b) C

(c) Ti

(d) Ni

(e) Fe

(f) Point E

图 7 图 6(b) 区域 EDS 面扫描和 E 点 EDS 分析结果

Fig.7 EDS map scanning and point analysis of E in Fig.6(b)

素,细小的不规则块状 C 和 D 主要含有 Ti、C 元素。结合 XRD,可以判断:黑色六边形和黑色矩形长条状物相为 TiB_2 ,尺寸较为细小的不规则块状物相为 TiC ,基体组织是 $\gamma\text{-Ni}$ 。通过 E 点成分可以看出,位于 $\gamma\text{-Ni}$ 晶界处的条状不规则颗粒相含有大量的 B 分布,根据 Du 等^[7]的报道,在进行熔覆试验过程中 Ti 容易与 O 发生反应而烧损,可以推测 Ti 的烧损使得反应比例发生变化,生成了 TiB_{12} 贫 Ti 相。采用 Image J 软件测算了涂层中主要物相体积含量,其中 TiB_2 为 24.2%, TiC 为 9.8%, $\gamma\text{-Ni}$ 为 63.7%,其余部分为 TiB_{12} 。

图 8 为 TiB_2 和 TiC 晶格结构示意图。 TiB_2 晶格结构为 AlB_2 型六方晶系 $\text{P6}/\text{mmm}$ 空间群^[26],

Ti 原子和 B 原子呈层状交替排布,各方向生长速度 (Growth rates, GR) 如下^[8]: $\text{GR0001} < \text{GR1010} < \text{GR1011} < \text{GR1210} < \text{GR1211}$, $\{0001\}$ 晶面为密排面, $\{1010\}$ 为次稳定面,因为这种晶格结构的特点,所以 TiB_2 会成长成为六边形盘形,与试验所得到的 TiB_2 形态一致。 TiC 为 NaCl 型晶体结构, Ti 原子构成面心立方结构 (fcc),而 C 原子占据其八面体间隙形成另外的 fcc 结构, $\{111\}$ 晶面为 TiC 密排面,能量最低,所以 TiC 形成以 $\{111\}$ 为暴露面的八面体结构^[27],另外由于快速降温非平衡转变影响 $\langle 111 \rangle$ 和 $\langle 001 \rangle$ 晶向生长速度,所以部分 TiC 也生长成为截八面体的形态,在组织图中 TiC 形貌是不同角度观察的结果。根据

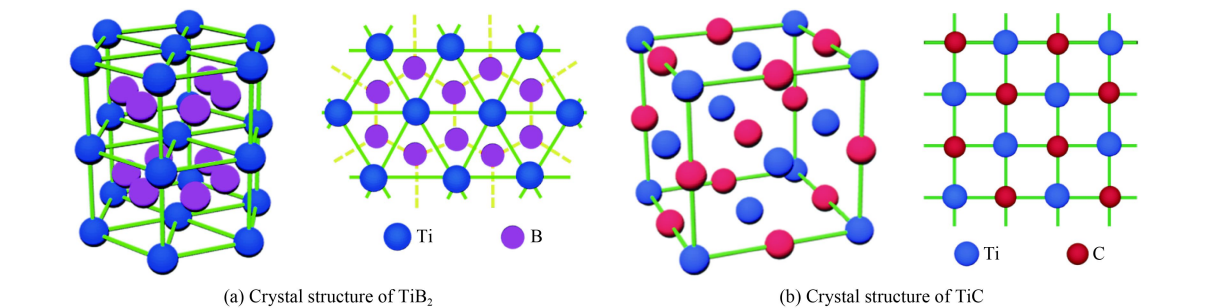


图 8 TiB₂ 和 TiC 晶格结构示意图

Fig.8 Schematic diagrams for crystal structure of TiB₂ and TiC

Zou 等人研究成果^[28]碳化物与硼化物具有共晶生长的特点, 碳化物会先于硼化物优先生成, 根据 Song 等计算结果^[29]可以看出, 在 TiB₂ 和 TiC 之间有稳定的界面匹配关系, 而 Vallauri 等^[26]也报道了 TiB₂ 和 TiC 在热力学上具有较好的兼容性, 综上结合 TiC 熔点 (3 250 ℃) 较 TiB₂(3 225 ℃) 稍高, 凝固过程首先形核的 TiC 可以作为 TiB₂ 非均匀形核过程形核剂, 所以形成了 TiB₂ 中存在 TiC 的结构。

2.3 涂层硬度

图 9 为沿涂层截面深度方向硬度分布。涂层的硬度分布分为 3 个区域: 高硬度区、硬度下降区和基体硬度区。涂层硬度相比于 Q235 基体存在明显的增大, 最高达 1 050 HV_{0.5} 以上, 一方面陶瓷相的存在提高了涂层整体的硬度^[30], 另一方面高强度的强化相作为骨架可以限制涂层的塑性变形^[31], 在这些作用下涂层硬度明显提高。根据经典 Archard 定律^[32], 材料的耐磨性与硬度存在正比例关系, 因此推测高硬度涂层具有较好的耐磨性。在距涂层表面 950 μm 到 1 500 μm 范围内存在

明显的硬度过渡区域, 根据涂层与基体界面的成分分析结果 (图 5(b)) 可知, 等离子熔覆的高能量使得基体材料一部分融化与涂层材料混合, 基体材料的扩散对于陶瓷强化相有稀释的作用, 使得结合区材料的成分呈梯度变化, 因此涂层硬度也会呈现出逐渐变小的趋势。

2.4 摩擦因数和磨损体积

图 10 为不同磨损条件下摩擦因数统计图。在摩擦磨损试验中, 不锈钢相对于陶瓷表现出更大摩擦因数, 对摩副为 Al₂O₃ 时, 涂层的摩擦因数呈现出先下降再上升的趋势, 而对摩副为钢球时, 涂层的摩擦因数一直上升, 其中涂层的摩擦因数在陶瓷球对磨 60 N 磨损载荷的条件达到最低, 为 0.583 2; 而在钢球 120 N 磨损条件下达到最高, 为 0.712。

图 11 为在分别采用 Al₂O₃ 和不锈钢球对磨副在 3 种不同载荷 (30, 60 和 120 N) 下涂层和 Q235 磨损体积对比图。从结果可以看出, 在 3 种不同载荷情况下, 与 Q235 材料相比涂层均保持了较低

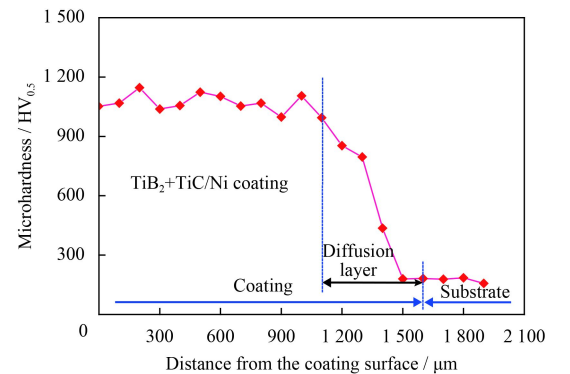


图 9 等离子熔覆涂层显微硬度

Fig.9 Microhardness of plasma cladding coating

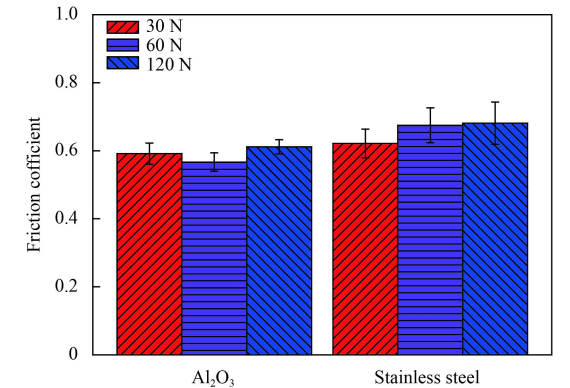
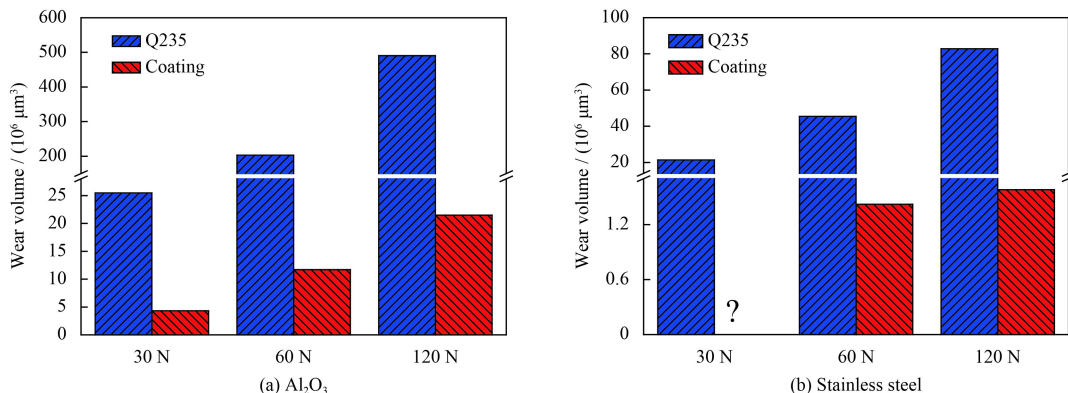


图 10 不同磨损条件下涂层的摩擦因数

Fig.10 Friction coefficient of coating under different wear condition

图 11 Al₂O₃ 和钢球对摩擦副磨损情况下涂层和 Q235 钢的磨损体积Fig.11 Wear volumes of coating and Q235 steel against Al₂O₃ and stainless steel counterparts

的磨损体积。在以 Al₂O₃ 为对摩擦副时, 在 30 N 载荷下 Q235 的磨损量为涂层磨损量的 6 倍左右, 而在 60 N 载荷情况下 Q235 的磨损量为涂层磨损量的约 17 倍, 在 120 N 载荷下 Q235 磨损量达到涂层的 22 倍左右; 以钢球为对摩擦副时, 在 30 N 载荷下涂层摩擦损失量太少而无法测出, 而在 60 N 载荷情况下 Q235 损失量约为涂层的 32 倍, 在 120 N 载荷下 Q235 损失量为涂层的 52 倍左右。通过两种不同对摩擦副材料的损失体积数据对比, 涂层在高载荷下相对于 Q235 材料体积损失更小, 说明涂层在高载下表现出了更好的耐磨性能, 涂层的磨损过程可能与 Q235 材料具有较大差异。通过对比不同磨损条件下磨损量和摩擦因数的变化, 可以看出对摩擦副和载荷对于涂层的摩擦学性能有很大的影响, 需要结合磨痕磨屑等其它摩擦学信息综合分析产生这些变化的原因。

2.5 磨损过程及机理分析

图 12 为 Al₂O₃ 对摩情况下涂层的磨痕、磨屑的 SEM 二次电子图像和磨痕截面的轮廓, 并测量了截面轮廓的表面粗糙度, 表 2 是在两种对摩擦副磨损情况下对应磨痕的能谱点分析结果。当对摩擦副为 Al₂O₃ 时, 在 30 N 磨损载荷下磨痕表面平滑, 没有明显磨损痕迹 (图 12(a)), 对其中 A 区域进行高放大倍数的 SEM 二次电子图像观察, 可以看到陶瓷颗粒没有破损和拔出的情况, 在陶瓷相之间有浅的犁沟分布, 磨屑为细小的颗粒状 (图 12(b)), 磨损主要表现为磨球对较软的 γ -Ni 基体的微切削作用, 随着磨损的进行陶瓷相会形成微凸起的结构, 承受磨球的往复循环载荷, 因而能够保护基体材料受到更严重的磨损^[33]。在磨损过程中 γ -Ni

对陶瓷颗粒具有良好的粘结性, 使陶瓷相不容易被磨球挤出, 另外陶瓷颗粒将应力传递到 γ -Ni 基体上, 基体具有较好的韧性, 避免涂层出现应力集中发生破坏。通过磨痕截面轮廓和粗糙度的测量可以看出粗糙度值较小, 磨痕整体轮廓平滑, 与磨粒磨损的机制相对应, 磨痕深度浅, 磨损体积较小。

磨损的载荷增加到 60 N, 在较高载荷作用下, 涂层磨痕表面会发生比较严重的粘着和磨粒磨损, 在陶瓷颗粒周围分布有大量较软的 γ -Ni 基体材料, 在 60 N 载荷作用下对磨表面温度较高, γ -Ni 容易发生塑性变形, 进而发生粘着作用。涂层基体和部分磨球材料转移加速, 快速形成较多的磨屑, 磨球往复运动会带动磨屑的移动, 较大尺寸的 TiB₂ 会阻碍磨屑的移动, 因此会在陶瓷相周围形成较多的聚集, 在对磨球的循环挤压下形成了比较连续的压实层结构 (图 12(d)), 对磨痕表面的能谱成分分析 (表 2 中 Spectrum1 结果) 可以看出, 表面压实层的构成主要为基体材料的转移和氧化, 另外还有部分磨球材料的成分, 磨屑为片状和颗粒状的混合态 (图 12(e)), 呈现出典型的黏着磨损特征, 通过粗糙度的测量结果可以看出表面粗糙度有所上升。Chi 等^[34]在讨论 (TiB₂+h-BN)/2024Al 复合材料的磨损行为中也研究了这种压实层作用的机理, 发现这种结构可以有效抵抗磨损过程中的磨粒和粘着作用。对比图 10 摩擦磨损试验的摩擦因数结果也可以看出, 60 N 载荷摩擦因数较 30 N 有降低的趋势, 压实层结构可以抵抗 Al₂O₃ 磨球对于涂层表面粘着和磨粒作用, 因此降低了摩擦因数。

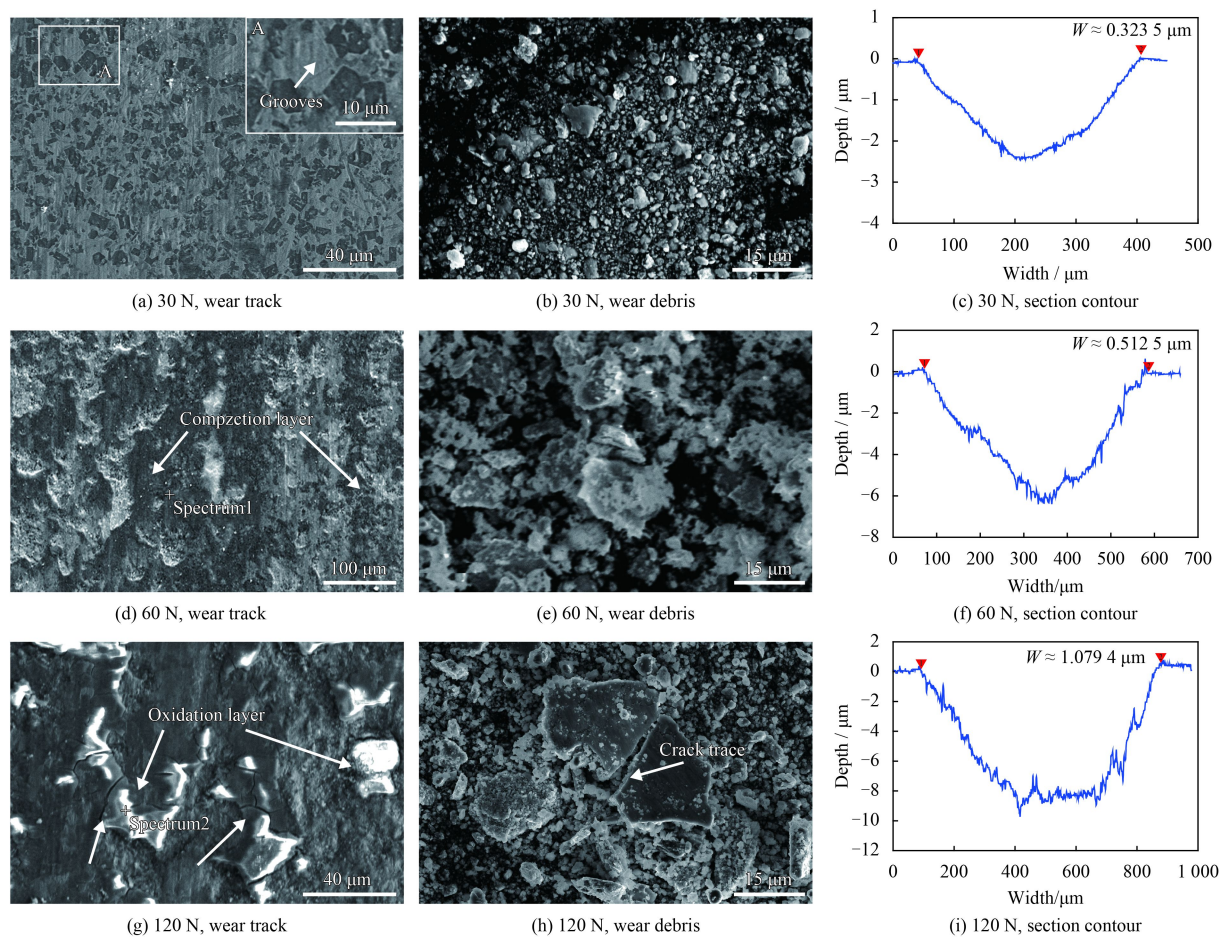


图 12 Al₂O₃ 对磨副情况下涂层磨痕、磨屑形貌及磨痕截面轮廓

Fig.12 Wear surfaces, debris appearances and section profiles against Al₂O₃ counterpart

表 2 磨痕对应能谱点分析结果									
Table 2 EDS analysis results corresponding to wear track									
Element	Ni	O	Al	Fe	Ti	C	B	Si	Cr
Spectrum1(w/%)	52.43	10.81	0.45	5.73	13.42	3.55		5.49	8.12
Spectrum1(a/%)	34.11	25.82	0.65	3.93	10.73	11.30		7.49	5.96
Spectrum2(w/%)	11.76	51.28	3.80	3.68	14.60	2.87	7.74	1.06	3.21
Spectrum2(a/%)	4.03	64.47	2.83	1.33	6.13	4.81	14.41	0.76	1.24
Spectrum3(w/%)	1.95	42.92		40.05	3.20	2.51		0.19	9.17
Spectrum3(a/%)	0.85	68.93		18.43	1.72	5.37		0.17	4.53
Spectrum4(w/%)	1.79	45.99		13.72	30.96	4.17		0.16	3.21
Spectrum4(a/%)	0.71	68.19		5.81	15.41	8.27		0.14	1.47

120 N 载荷的磨痕表面出现明显的皱起形貌(图 12(g)), 对图 12(g) 中皱起边缘做了能谱元素含量分析, 结果如表 2 中 Spectrum2 所示, 发现大量氧元素分布, 磨球材料转移加剧, 在扫描图中也可以看出这种皱起结构呈亮白色 (导电性较差), 磨屑主要为大块的片状结构, 在磨屑的边缘可以看到裂纹扩展撕裂的痕迹(图 12(h)). 载荷的

增大使得磨痕中压实层的厚度上升, 在高载循环接触应力的作用下, 压实层出现氧化, 增大了压实层的脆性, 在涂层表层出现塑性变形, 次表层的应力集中处出现裂纹源萌生, 首先沿滑动方向平行于表面扩展, 随后分叉延伸到表面, 出现剥层形貌^[35], 磨损机理主要为疲劳磨损和氧化磨损。严重的氧化疲劳引起表面的大块整体剥落,

材料的粗糙度的上升 (图 12(i)) 使得材料的摩擦因数也有所上升。磨痕、磨屑的形貌、截面轮廓和粗糙度结果与图 10 和图 11 的摩擦因数和磨损体积有很好的对应关系。

图 13 为不锈钢对磨情况下涂层的磨痕、磨屑的 SEM 二次电子图像和磨痕截面的轮廓。在涂层的磨痕表面存在大量的粘着区域, 结合能谱结果 (如表 2 中 Spectrum3 所示) 可知, 磨损过程中不锈钢磨球发生大量的物质转移^[22], 并产生氧化现象, 涂层表面粘附大量的铁的氧化物, 随着载荷的增大, 这种钢磨球材料转移的作用加剧, 尤其是在 60 N 和 120 N 载荷下磨痕表面转移材料形成连续的转移材料层, 涂层表面形成的转移材料层, 使得磨损过程转变为钢铁材料之间的相对滑动, 因此随着磨损载荷的加大摩擦因数有上升的趋势^[20] (如图 10)。磨痕的形貌以片层状为主, 30 N 磨损载荷下层片状磨屑尺寸较小, 60 N 和 120 N

载荷下的层片状磨屑尺寸明显增大。发生这一现象的主要原因是涂层硬度明显高于不锈钢材料, 在粘着现象发生以后, 由于不锈钢材料的剪切强度低于粘结点的强度, 随着磨损滑动的进行, 在较软的不锈钢材料表层内发生破坏, 转移材料粘附于涂层表面, 该磨损过程属于粘着磨损中的一般粘着磨损形式。随着磨损载荷的加大, 破坏点增多, 因此材料的转移量增加, 在涂层表面形成连续的材料转移层。对图 13(g) 区域进行了能谱的点分析, 结果如表 2 中 Spectrum4 所示, 从结果可以看出, 在载荷达到 120 N 时, 涂层粘着转移层的区域氧化更加明显。转移层结构的形成在一定程度上可以阻挡对磨副对于涂层表面的磨损破坏, 所以与 Al_2O_3 对磨副相比, 损失体积明显降低。通过粗糙度的对比可以看出, 随着磨损载荷的加大, 粗糙度没有显著的变化, 说明在以不锈钢球为对磨副时摩擦因数上升的主要原因是粘着

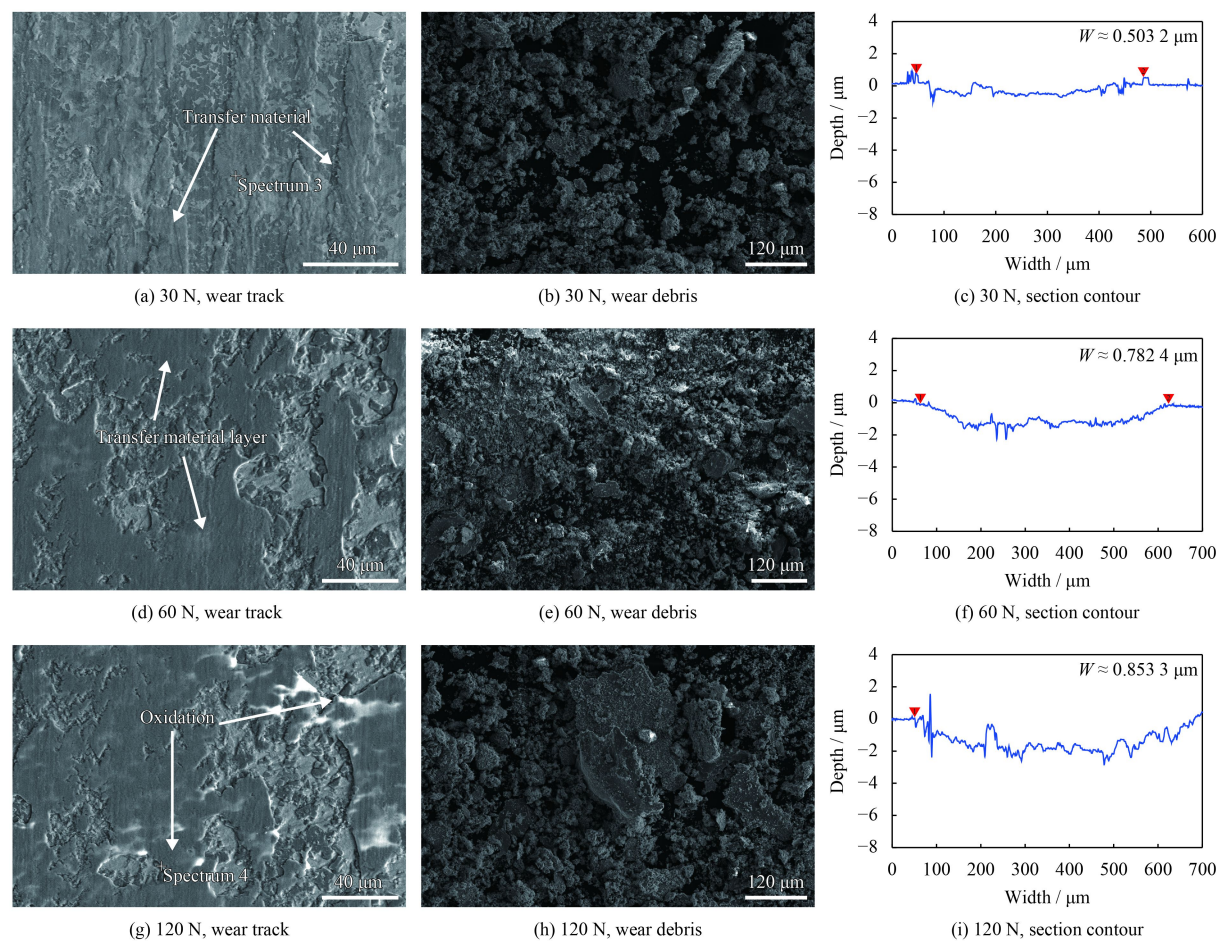


图 13 不锈钢球对磨副情况下涂层磨痕、磨屑形貌及磨痕截面轮廓

Fig.13 Wear surfaces, debris appearances and section profiles against stainless steel counterpart

作用的增加。结合材料的磨痕、磨屑形貌可以判断,主要的磨损类型为粘着磨损,同时伴有轻微的磨粒磨损。通过对比不锈钢球对摩副情况下不同磨损载荷下损失体积的结果(如图 11(b)),在 30 N 载荷下涂层没有明显的体积损失,在 60 N 和 120 N 载荷下涂层的体积损失也非常微小,并且随载荷的增加只有微弱的增加,这主要是因为表面转移层的保护之下,涂层表面没有发生明显的磨损破坏,磨损载荷的增加使得涂层表面发生整体的塑性变形,这可能是损失体积增大的主要原因。

3 结 论

(1) 采用等离子熔覆的工艺制备了 TiB₂-TiC 复合强化 Ni 基复合材料涂层,涂层与基体呈冶金结合状态,强化相分布均匀,涂层硬度高达 1 050 HV_{0.5}。

(2) 采用 Al₂O₃ 陶瓷球对摩副,30 N 磨损载荷下,磨损机理以微切削磨损为主;载荷提高到 60 N 时,磨损机理转变为粘着磨损为主;当载荷提高到 120 N 时,磨损机理转变为氧化磨损和疲劳剥层磨损。采用不锈钢球对摩副时,在 3 种磨损载荷下,磨球材料均发生转移,涂层磨损机理均为粘着磨损,且随着载荷的增加磨损加剧。

(3) 通过对比分析模拟砂石及钢材对摩副与涂层的磨损机理,看出对磨材料及磨损载荷对涂层的磨损行为及机理均有较大影响。研究不同对磨材料及载荷下的涂层磨损机理,可以针对不同应用领域或者不同工况条件,选取恰当的等离子熔覆工艺来制备性能精确匹配涂层,提高抗磨能力,使等离子熔覆涂层技术应用更加广泛及精确。

参考文献

- [1] OBADELE B A, OLUBAMBI P A, JOHNSON O T. Effects of TiC addition on properties of laser particle deposited WC-Co-Cr and WC-Ni coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3634-3642.
- [2] LI Q, LEI Y, FU H. Growth mechanism, distribution characteristics and reinforcing behavior of (Ti, Nb)C particle in laser clad Fe-based composite coating[J]. Applied Surface Science, 2014, 316(1): 610-616.
- [3] FU Z Z, KOC R. Sintering and mechanical properties of TiB₂-TiC-Ni using submicron borides and carbides[J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 676: 278-288.
- [4] WANG L M, LIU H L, HUANG C Z, et al. Microstructure and mechanical properties of TiC-TiB₂ composite cermet tool materials at ambient and elevated temperature[J]. Ceramics International, 2016, 42(2): 2717-2723.
- [5] ANANDKUMAR R, ALMEIDA A, VILAR R. Wear behavior of Al-12Si/TiB₂ coatings produced by laser cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 205(13/14): 3824-3832.
- [6] YANG J, PAN L, GU W, et al. Microstructure and mechanical properties of in situ synthesized (TiB₂+TiC)/Ti₃SiC₂ composites[J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 649-655.
- [7] DU B S, PAITAL S R, DAHOTRE N B. Phase constituents and microstructure of laser synthesized TiB₂-TiC reinforced composite coating on steel[J]. Scripta Materialia, 2008, 59(10): 1147-1150.
- [8] DU B S, PAITAL S R, DAHOTRE N B. Synthesis of TiB₂-TiC/Fe nano-composite coating by laser surface engineering[J]. Optics & Laser Technology, 2013, 45(1): 647-653.
- [9] 王盈, 邹兵林, 曹学强. Al-Ti-B₄C 体系熔体内燃烧合成 TiC-TiB₂ 颗粒局部增强钢基复合材料[J]. 金属学报, 2014, 50(3): 367-372.
- WANG Y, ZOU B L, CAO X Q. Combustion synthesis of TiC-TiB₂ particulates locally reinforced steel matrix composites from an Al-Ti-B₄C system during casting[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(3): 367-372 (in Chinese).
- [10] MASANTA M, SHARIFF S M, ROY CHOUDHURY A. Evaluation of modulus of elasticity, nano-hardness and fracture toughness of TiB₂-TiC-Al₂O₃ composite coating developed by SHS and laser cladding[J]. Materials Science and Engineering: A, 2011, 528(16/17): 5327-5335.
- [11] WANG X H, ZHANG M, DU B S, et al. Microstructure and wear properties of laser clad TiB₂+TiC/Fe composite coating[J]. Surface Review and Letters, 2012, 19(5): 1250052-1250052-10.
- [12] ZHANG M, QU K L, LUO S X, et al. Effect of Cr on the microstructure and properties of TiC-TiB₂ particles reinforced Fe-based composite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 316.
- [13] WARD D, GUPTA A, SARAF S, et al. Functional NiAl-graphene oxide composite as a model coating for aerospace component repair[J]. Carbon, 2016, 105: 529-543.
- [14] LI J, LUO X, LI G J. Effect of Y₂O₃ on the sliding wear resistance of TiB/TiC-reinforced composite coatings fabricated by laser cladding[J]. Wear, 2014, 310(1/2): 72-82.
- [15] 陈希章, 胡科, 袁其兵. 激光熔敷原位合成 WC 增强铁基复合涂层的组织和性能[J]. 中国表面工程, 2016, 29(4): 118-124.
- CHEN X Z, HU K, YUAN Q B. Microstructure and per-

- formance of WC reinforced Fe-based composite coating synthesized in-situ produced by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2016, 29(4): 118-124 (in Chinese).
- [16] QUNSHUANG M, YAJIANG L, JUAN W, et al. Microstructure evolution and growth control of ceramic particles in wide-band laser clad Ni60/WC composite coatings[J]. Materials & Design, 2016, 92: 897-905.
- [17] WANG X B, WANG X, SHI Z Q. The composite Fe-Ti-B-C coatings by PTA powder surfacing process[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 192(2/3): 257-262.
- [18] MA W, FEI Q, PAN W, et al. Investigation of laminar plasma remelting/cladding processing[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(10): 3541-3546.
- [19] XIE G Z, SONG X, ZHANG D, et al. Microstructure and corrosion properties of thick WC composite coating formed by plasma cladding[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(21): 6354-6358.
- [20] WEN D, LI S, HOU G, et al. Comparative study on wear behavior of plasma sprayed Al_2O_3 coatings sliding against different counterparts[J]. Ceramics International, 2017, 43(9): 6976-6986.
- [21] SHIBATA K, YAMAGUCHI T, HOKKIRIGAWA K. Tribological behavior of RH ceramics made from rice husk sliding against stainless steel, alumina, silicon carbide, and silicon nitride[J]. Tribology International, 2014, 73(5): 187-194.
- [22] KATARIA S, KUMAR N, DASH S, et al. Tribological and deformation behaviour of titanium coating under different sliding contact conditions[J]. Wear, 2010, 269(11-12): 797-803.
- [23] ZOU B G, TAO S, HUANG W, et al. Synthesis and characterization of in situ TiC-TiB₂ composite coatings by reactive plasma spraying on a magnesium alloy[J]. Applied Surface Science, 2013, 264(1): 879-885.
- [24] 周芳, 朱涛, 何良华. 激光熔覆原位合成 TiC-TiB₂ 复合涂层[J]. 中国表面工程, 2013, 26(6): 29-34.
- ZHOU F, ZHU T, HE L H. In-situ synthesized TiC-TiB₂ composite coating prepared by laser cladding[J]. China Surface Engineering, 2013, 26(6): 29-34 (in Chinese).
- [25] WEN B, WU G, YU J. A flat polymeric gradient material: preparation, structure and property[J]. Polymer, 2004, 45(10): 3359-3365.
- [26] VALLAURI D, ADRIAN I C A, CHRYSANTHOU A. TiC-TiB composites: A review of phase relationships, processing and properties[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(8): 1697-1713.
- [27] DU B S, WANG X, ZOU Z D. Microstructure and tribological behavior of laser in situ synthesized TiC-reinforced Fe-based composite coatings[J]. Tribology Letters, 2011, 43(3): 295-301.
- [28] ZOU B L, SHEN P, GAO Z M, et al. Combustion synthesis of TiC_x-TiB₂ composites with hypoeutectic, eutectic and hypereutectic microstructures[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28(11): 2275-2279.
- [29] SONG X J, HAN Y, WANG X, et al. First-principles study of adhesion strength and stability of the TiB₂/TiC interface in composite materials[J]. Ceramics International, 2017, 127: 244-250.
- [30] MASANTA M, GANESH P, KAUL R, et al. Development of a hard nano-structured multi-component ceramic coating by laser cladding[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 508(1-2): 134-140.
- [31] XU J, LIU W, ZHONG M. Microstructure and dry sliding wear behavior of MoS₂/TiC/Ni composite coatings prepared by laser cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14-15): 4227-4732.
- [32] TANG J M. Mechanical and tribological properties of the TiC-TiB₂ composite coating deposited on 40Cr-steel by electro spark deposition[J]. Applied Surface Science, 2016, 365: 202-208.
- [33] LI J, YU Z, WANG H. Wear behaviors of an (TiB+TiC)/Ti composite coating fabricated on Ti6Al4V by laser cladding[J]. Thin Solid Films, 2011, 519(15): 4804-4808.
- [34] CHI H, JIANG L, CHEN G, et al. Dry sliding friction and wear behavior of (TiB₂+h-BN)/2024Al composites[J]. Materials & Design, 2015, 87: 960-968.
- [35] MASANTA M, SHARIFF S M, CHOUDHURY A R. Tribological behavior of TiB₂-TiC-Al₂O₃ composite coating synthesized by combined SHS and laser technology[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204(16/17): 2527-2538.

(责任编辑: 陈茜)