

激光熔覆 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 金属基高温自润滑 耐磨覆层的组织结构及摩擦学性能*

俞友军^{1,2}, 周健松¹, 陈建敏¹, 周惠娣¹, 郭纯^{1,2}

(1.中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2.中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 利用激光熔覆技术在不锈钢表面制备了 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 金属基高温自润滑耐磨覆层, 用 X 射线衍射仪分析了复合粉末及其激光熔覆耐磨覆层的物相组成, 用扫描电子显微镜分析了耐磨覆层横截面的显微组织结构特征。在干滑动磨损试验条件下测试了覆层的耐磨性能, 并用扫描电子显微镜观察和分析了覆层的摩擦磨损机理。试验结果表明, 激光熔覆 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 金属基高温自润滑耐磨覆层, 从室温到 500 °C 试验温度范围内表现出了良好的减摩抗磨效果, 并且随着温度的升高覆层材料表现出了不同的摩擦磨损机理, 从室温到 200 °C 温度范围主要表现为粘着磨损和磨粒磨损共同作用, 温度超过 200 °C 后主要表现为塑性变形和轻微的粘着磨损。

关键词: 激光熔覆; 金属基复合覆层; 自润滑; 摩擦磨损

中图分类号: TG146; TG115.5⁺8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2010)03-0064-06

Microstructure and Tribological Behavior of Laser Cladding NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ Self-lubrication Wear-resistant Metal Matrix Composite Coating

YU You-jun^{1,2}, ZHOU Jian-song¹, CHEN Jian-min¹, ZHOU Hui-di¹, GUO Chun^{1,2}

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The self-lubrication wear-resistant NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ metal matrix composite coating was fabricated on 1Cr18Ni9Ti stainless steel substrate by means of laser cladding. The phase compositions and cross-sectional microstructures of the coating were analyzed by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The friction and wear behavior of the composite coating sliding against Si₃N₄ ceramic ball from ambient to 500 °C was evaluated using a ball-on-disc friction and wear tester, and the worn surface morphologies of the composite coating were observed using a scanning electron microscopy. It was found that the laser cladding NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ metal matrix composite coating on the stainless steel substrate had good friction-reducing and antiwear abilities at elevated temperatures up to 500 °C. The laser cladding composite coating was dominated by mixed adhesion and abrasive wear as it slid against the Si₃N₄ ceramic ball below 200 °C. With further increase in the test temperature up to 500 °C, it was characterized by mild adhesive wear and plastic deformation.

Key words: laser cladding; metal matrix composite coating; self-lubrication; friction; wear

0 引言

在高温、热腐蚀等苛刻工况条件下服役的运动摩擦副零部件, 常常要承受高温条件下剧烈的摩擦磨损作用, 这就要求它们不仅具有低的摩擦因数,

而且具有良好的抗高温氧化性能和耐磨损性能^[1,2]。然而, 用单一材料制备的零部件难以同时具备上述的优良性能, 采用先进的表面防护技术在综合力学性能优良的高温耐磨零部件表面制备一层高温自润滑耐磨覆层, 是解决上述问题既经济又切实可行的最有效的措施之一^[3]。国内外研究学者针对高温摩擦副运动部件在高温等苛刻工况条件下的摩擦磨损问题开展了许多研究工作, 部分研究成果获得

收稿日期: 2010-04-13

基金项目: *国家自然科学基金委创新研究群体科学基金(NNSFC, No. 50421502); “西部之光”基金项目

作者简介: 俞友军(1973—), 男(汉), 甘肃兰州人, 博士生。

了成功的应用,其中美国航空航天局成功研发出一系列从低温-185℃到最高温度可达900℃宽温域范围内使用的等离子喷涂及粉末冶金专用高温自润滑金属基耐磨复合覆层及整体材料^[1,2],在解决燃气轮机、航空航天机械等领域的高温润滑问题方面发挥了重要作用^[4,5]。然而,采用等离子喷涂技术制备的覆层含有较高的孔隙率,覆层与基底以及覆层内部之间的结合以机械结合为主,覆层的承载能力有限、拉伸强度较低,这在一定程度上限制了等离子喷涂高温自润滑覆层的应用^[6-8]。因此,研究和开发全致密的高温自润滑耐磨覆层具有重要的现实意义和良好的应用前景。近年来,随着激光技术的不断完善和发展,其中利用激光熔覆技术制备的覆层具有明显的优势^[9,10],例如覆层致密、结构良好,覆层与基底结合强度高等特点,所以利用激光熔覆技术结合固体润滑技术制备自润滑覆层的研究已成为现阶段高温摩擦学研究的热点问题之一^[8,10]。另外,在高温工况下服役的高温自润滑耐磨覆层,其室温摩擦学性能对高温摩擦副运动部件的实际运动状况会产生重要的影响,这是由于高温自润滑覆层在机械部件启动和制动过程中必然要承受室温状况下的摩擦磨损作用,因此,研究高温自润滑耐磨覆层在室温条件下的摩擦学性能同样具有重要的现实意义。由此可见,利用激光熔覆技术制备从室温到高温宽温域范围内具有连续自润滑特性的高温自润滑耐磨覆层,研究覆层在干摩擦条件下的摩擦磨损机理,不仅可以拓展高温自润滑覆层的制备技术,而且也可以为扩大高温覆层的应用范围提供科学依据。本文利用激光熔覆技术结合固体润滑剂复配技术,分别以Ag、BaF₂/CaF₂共晶为低温润滑相和高温润滑相,NiCr为粘结相,NiCr包覆Cr₃C₂为增强相,在普通不锈钢(1Cr18Ni9Ti)表面制备出了金属基高温自润滑耐磨复合覆层,系统地研究了复合覆层的物相组成、显微组织特征以及从室温到500℃高温大气氛围下干滑动磨损试验条件下的摩擦磨损性能,探讨了覆层在不同温域范围内的摩擦磨损机理。

1 试验

选取不锈钢1Cr18Ni9Ti为激光熔覆基底材料,样品尺寸为 $\Phi 45\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ 。首先依次选用320、600和1000号砂纸打磨基底材料使其表面粗糙度为

$R_a \approx 0.2\text{ }\mu\text{m}$,然后对样品表面进行喷砂粗化及活化处理,最后用丙酮溶液超声清洗干净。为了改善覆层材料的组织相容性^[11],同时细化自润滑相,以提高覆层的摩擦学性能^[12-14],在激光熔覆前对覆层材料进行了高能球磨处理,表1列出了各成分的质量配比关系。

表1 覆层材料的成分配比

Table 1 The composition of coating materials

成分	NiCr	Cr ₃ C ₂	Ag	BaF ₂ /CaF ₂ *
质量分数/%	40	30	15	15

* BaF₂/CaF₂ 共晶经过 1050℃×20 min 真空烧结处理。

为了消除粉末中的残余应力,在激光熔覆前首先对球磨后的复合粉末进行400℃×3 h真空退火处理,然后将复合粉末预置到不锈钢表面,厚度约1.2 mm,最后利用沈阳大陆成套设备有限责任公司生产的DL-HL-10000横流连续波CO₂激光器对样品进行激光熔覆处理。激光熔覆前,在电炉上对样品进行了约10 min的预热处理,然后在Ar气保护下,采用激光输出功率600 W,光斑直径2.0 mm,搭接率40%,光束扫描速度300 mm/min的激光熔覆工艺参数制备了复合覆层。激光熔覆后,将样品置于电炉加热的碳钢板上缓慢冷却,以减小和消除覆层在激光熔覆过程中产生的残余应力。

用Philips X' Pert-MRD X射线衍射仪(XRD, 40 kV, 40 mA)分析了复合粉末及覆层样品的物相组成,用JSM-5600LV扫描电子显微镜(SEM)观察了复合粉末形貌及覆层的横截面显微组织结构形貌。将覆层材料加工为25 mm×8 mm的试样,在商用CSEM THT 07-135高温摩擦磨损试验机上,采用球/盘接触方式测定了覆层的摩擦因数,摩擦对偶为直径6 mm的Si₃N₄陶瓷球,其硬度为16 GPa,表面粗糙度 R_a 为0.02 μm ,法向载荷5 N,相对滑动速率0.113 m/s,运行时间30 min。利用MicroXAM (ADE Corporation, Massachusetts, USA)三维表面轮廓仪测量了覆层的磨损体积并根据公式 $W=V/(LS)$ 计算了覆层的磨损率,其中V为覆层的磨损体积(mm³),L为法向载荷(N),S为总滑动距离(m)。覆层材料的摩擦磨损试验重复测量3次,摩擦因数和磨损率数据为3次测量数据的平均值。

2 试验结果与分析

图1为混合粉末经过25 h球磨后在真空炉中400 °C×3 h退火后的SEM形貌照片及相应的EDS分析结果。从图1(a)可以看出,混合粉末颗粒在高速球磨球的撞击下,经过不断的断裂、冷焊等过程其形状很不规则^[16]。EDS (图1(b))分析结果显示混合粉末球磨后转变成为复合粉末,这表明高能球磨处理实现了混合粉末的机械活化和机械合金化过程^[16,17],进而有利于改善覆层的组织结构和性能^[11-14]。

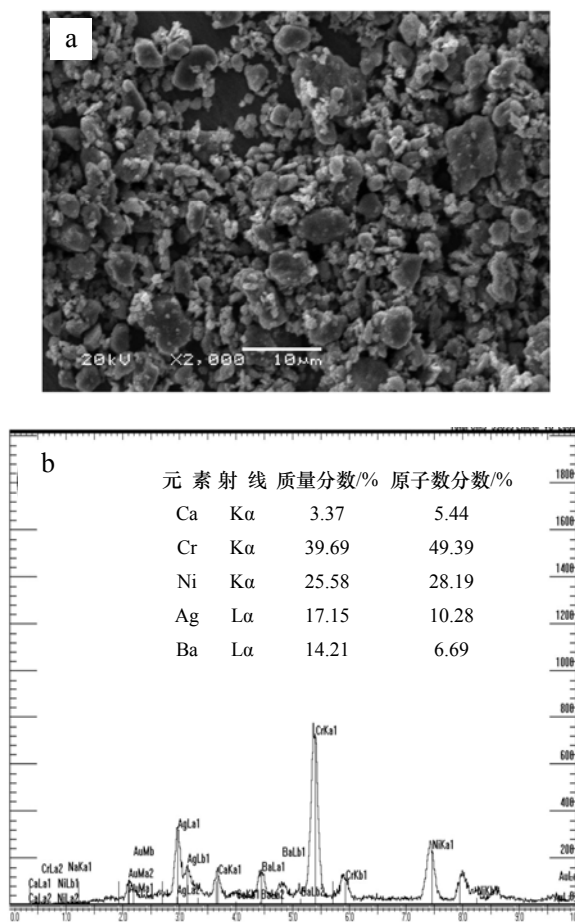


图1 高能球磨25 h后复合粉末粒子的SEM照片及EDS结果
Fig.1 SEM image (a) and EDS element analysis (b) of composite powders annealed at 400 °C for 3 h after 25 h milling

图2为复合粉末及激光熔覆NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层的XRD衍射谱图。从图2(a)可以看出,复合粉末各成分所对应的衍射峰都不同程度的出现了宽化现象,这表明经过高能球磨处理后复合粉末的粒径得到了细化,不同成分之间的物理相容性得到了改善,从而有利于提高激光熔覆覆层的组织结构及摩擦磨损性能^[11-14]。从图2(b)可以看出,

复合粉末经激光熔覆处理后各成分在覆层中沉淀析出,其衍射峰位与复合粉末中各成分的衍射峰位之间存在着良好的对应关系,覆层中没有新的物相衍射峰出现。然而,由于激光熔覆过程中热分解、蒸发及上浮等作用的影响,BaF₂/CaF₂共晶及Ag的衍射峰强度发生了明显的弱化,但峰位仍清晰可辨。

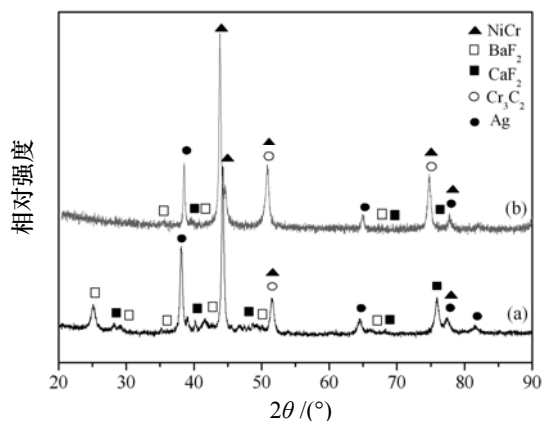


图2 复合粉末 (a)及激光熔覆NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层 (b)的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of the mixed powders (a) and NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ coating (b)

图3为激光熔覆NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层横截面经过王水腐蚀以后的SEM形貌照片。从图3(a)可以看出,覆层结构致密,内部无裂纹和孔洞等缺陷,覆层与基底呈冶金结合。图3(b)~(d)分别对应于覆层横截面的上部、下部以及上部组织形貌的二次电子电镜照片和背散射照片。从图3(c)可以看出,覆层下部组织表现为典型的树枝晶状结构,这是因为距离基底越近,激光熔池内的温度梯度越大,从而为晶粒提供了一个垂直于基底方向定向生长的驱动力,所以在熔覆过程中晶粒的结晶速度越慢、生长越快,晶粒越粗大,形成树枝状组织结构;随着离基底界面的距离增加,激光熔池内的过冷度增加,温度梯度迅速减小,更有利于形成各向同性的驱动力,晶体形核率提高,在大面积范围内同时形核,由图3(b)可以看出,在覆层上部形成细小的等轴晶或胞状晶组织结构。从图3(d)可以看出,覆层上部的组织结构主要由三相组成,其中白色条状分布的为润滑相Ag、灰色网状分布的为粘结相NiCr、弥散分布的黑色球状体为增强相Cr₃C₂。由于激光熔覆过程中的热分解、飞溅等原因,润滑相BaF₂/CaF₂在覆层中的含量相对较少,其组织结构在SEM照片中不易观察,通过EDS成分分析结果可以推断出,

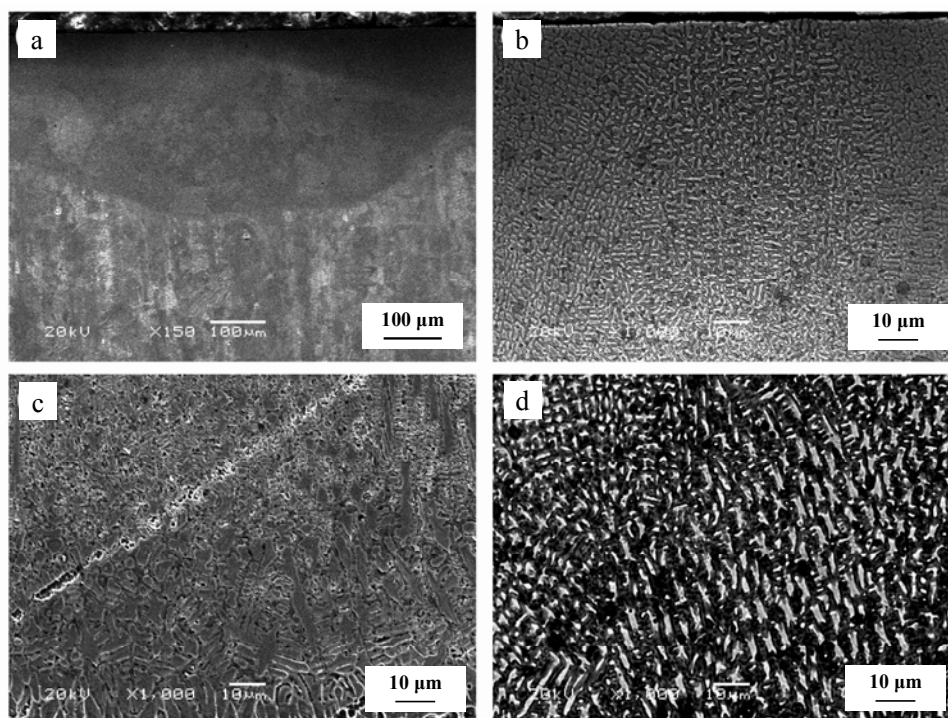


图3 激光熔覆 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 覆层的截面 SEM 照片: (a) 覆层横截面全貌 (b) 覆层上部分形貌 (c) 覆层下部分形貌 (d) 覆层上部分背散射形貌

Fig. 3 Cross-section SEM micrographs of laser cladding NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ coating: (a) overview cross-section of the coating (b) the top of the coating (c) the bottom of the coating (d) backscattered SEM image of the top of the coating

BaF₂/CaF₂共晶主要依附Ag相弥散分布于覆层中。

图4为NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层在5 N载荷下与Si₃N₄陶瓷球对摩时的摩擦因数随试验温度变化的曲线图(相对滑动速率为0.113 m/s)。从图4可以看出,随着温度的升高,覆层的摩擦因数先迅速减小,至200 °C时达到一个较低的数值;温度升至300~400 °C时有一个缓慢增大的趋势;当温度超过400 °C时,摩擦因数再次减小。覆层的摩擦因数随着温度的变化呈现出一定的波动趋势。这是由于在室温条件下BaF₂/CaF₂共晶脆性较强,不能很好地发挥其润滑功能,而且Ag与Si₃N₄陶瓷球之间的润湿性较差,所以在覆层与Si₃N₄陶瓷球之间不能形成较好的连续润滑膜,部分磨屑作为第三体参与摩擦磨损,从而导致覆层在室温条件下有一个相对较大摩擦因数;但是,随着温度不断上升,Ag受热变软与Si₃N₄陶瓷球之间的润湿性得到改善,从而形成较好的润滑膜,有效地减小了磨粒磨损,覆层的摩擦因数明显减小;当温度升至300~400 °C时,一方面,由于覆层材料的机械强度有所下降使得覆层与对偶之间的粘着作用增加,另一方面,BaF₂/CaF₂共晶发生脆性/塑性转变,进一步加剧了摩擦过程中的粘着

作用,从而导致覆层的摩擦因数出现缓慢增大的趋势;当温度超过400 °C后,BaF₂/CaF₂逐步发挥出其高温自润滑的功能,并且协调Ag的润滑效果在覆层与对偶之间形成连续润滑膜,对覆层表面起到了有效的保护作用,从而明显地减小了覆层的摩擦因数。

图5为NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层在5 N载荷

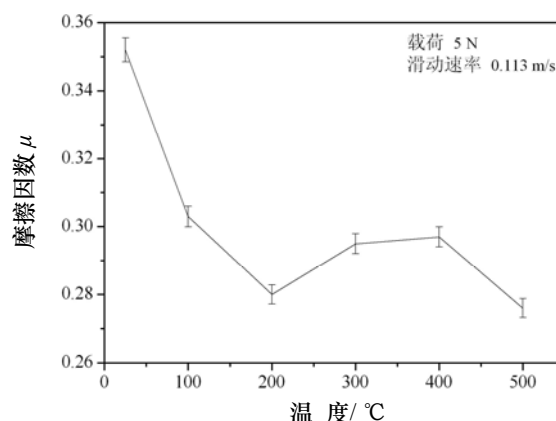


图4 NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ 覆层的摩擦因数随温度变化曲线

Fig. 4 Friction coefficient of the NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ coating as a function of test temperatures

下与 Si_3N_4 陶瓷球对摩时覆层的磨损体积随试验温度变化的曲线图(相对滑动速率为 0.113 m/s)。从图5可以看出,温度对覆层的磨损性能有显著地影响。试验温度从室温升高至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,覆层的磨损体积明显减小,至 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到一个极低值;当温度升至 $300\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 时,覆层的磨损体积略有增大;温度超过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 后,覆层的磨损体积再次呈现减小趋势。对比覆层的摩擦因数随温度变化的关系曲线和磨损率随温度变化的关系曲线可以看出,从

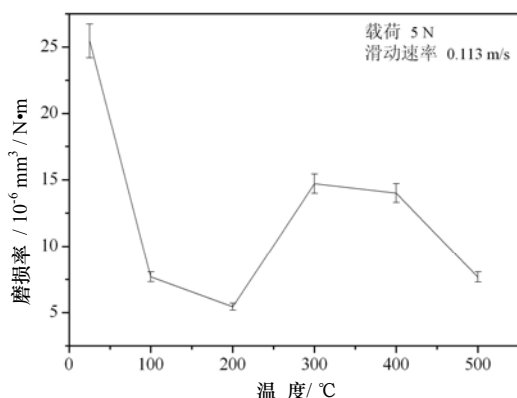


图5 NiCr/ Cr_3C_2 -Ag-BaF₂/CaF₂覆层的磨损率随温度变化曲线

Fig.5 Variation in the wear rate of the NiCr/ Cr_3C_2 -Ag-BaF₂/CaF₂ coating as a function of test temperatures

室温到 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, NiCr/ Cr_3C_2 -Ag-BaF₂/CaF₂覆层的摩擦因数和磨损率表现出了相似的变化趋势,这表明高温覆层的摩擦与磨损之间存在一致性。在其它高温润滑材料中也观察到了这种现象^[10]。

图6为NiCr/ Cr_3C_2 -Ag-BaF₂/CaF₂覆层在 5 N 载荷下与 Si_3N_4 陶瓷球对摩30 min后的SEM磨损照片。从图6(a)可以看出,在室温条件下,覆层的磨损表面呈现出明显的塑性变形、片状剥落及刮擦痕迹,局部区域分布白色球状颗粒,结合XRD及EDS分析结果可以推断出白色球状颗粒物质为弥散分布于覆层中的增强相 Cr_3C_2 。由于在室温条件下Ag与 Si_3N_4 陶瓷球之间的润湿性较差,很难形成连续润滑膜,在反复磨损过程中覆层局部区域的较软金属相先被磨损,裸露出硬质增强颗粒相。这表明在室温条件下覆层材料的磨损机理为混合型磨粒磨损和粘着磨损。随着温度升至 $200\text{ }^\circ\text{C}$, Ag受热变软,在覆层和对偶之间形成了较好的润滑膜,有效地减少了磨粒磨损的产生,图6(b)的SEM照片显示覆层的磨损表面变得较为平滑,局部区域出现了微断裂和少量磨屑,磨损机理以粘着磨损为主。图6(c)为覆层 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下的磨损表面形貌,从中可看出,磨损表面均匀分布有白色球状颗粒,同时可以观察到明显的粘着现象,这是因为随着温度的进一步升高,覆

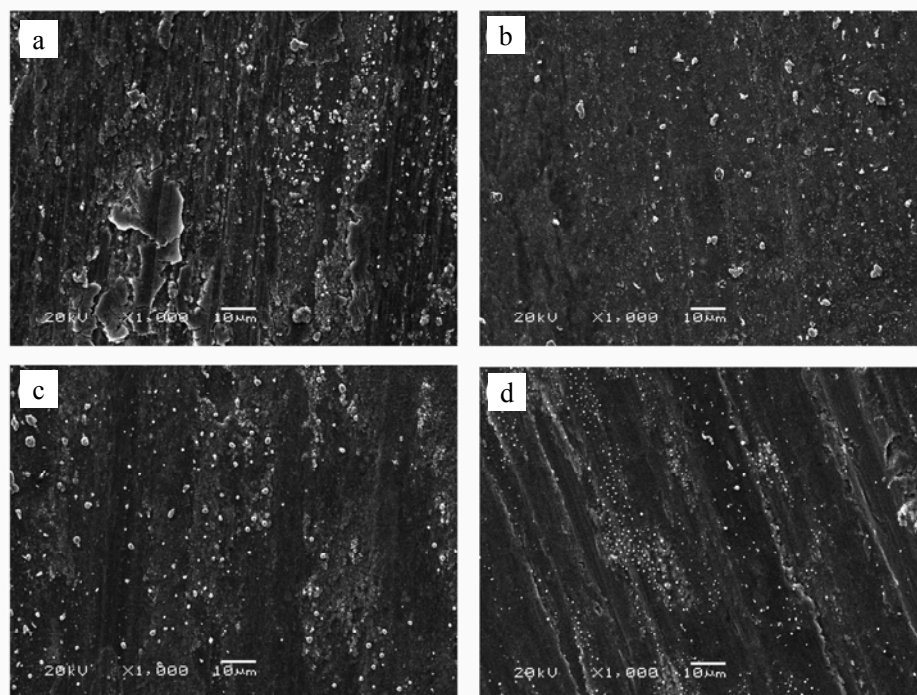


图6 NiCr/ Cr_3C_2 -Ag-BaF₂/CaF₂覆层在不同温度下的磨损表面 SEM 照片

Fig.6 Typical worn morphologies of the NiCr/ Cr_3C_2 -Ag-BaF₂/CaF₂ coating tested at different temperatures
(a) $25\text{ }^\circ\text{C}$ (b) $200\text{ }^\circ\text{C}$ (c) $400\text{ }^\circ\text{C}$ (d) $500\text{ }^\circ\text{C}$

层材料软化而使其延展性增强,在与对偶不断摩擦过程中硬质颗粒被迫挤压到覆层表面,覆层局部区域出现粘着聚集现象。图6(d)为覆层500℃温度下的磨损表面形貌,从中可以看出,覆层磨损表面均匀、光滑,摩擦磨损明显减弱,覆层材料的高温抗磨能力明显增强,这是覆层材料力学性能与高温自润滑相Ag和BaF₂/CaF₂自润滑功能协调作用的结果。一方面,覆层材料在高温下软化延展性增强,使得摩擦副接触点之间的作用增强,同时,界面扩散作用加剧硬质增强颗粒均匀弥散分布于覆层上部,使得覆层的机械强度有所增加,因此在覆层与对偶之间产生了摩擦抛光作用,有效地降低了粘着磨损的产生;另一方面,在超过400℃的高温条件下,BaF₂/CaF₂有效发挥其高温自润滑功能,协调Ag的润滑效果在覆层与对偶之间形成连续润滑膜,对覆层表面起到了保护作用,产生了理想的抗磨减摩效果。

结合前文对激光熔覆NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂复合覆层的摩擦因数、磨损率以及摩擦磨损机理随试验温度变化关系的分析可以得出,试验温度对复合覆层的摩擦磨损性能有重要的影响,从室温到300℃温度段内,低温润滑相Ag有效地发挥润滑作用,起到了抗磨减摩的作用;当温度超过300℃后,高温润滑相BaF₂/CaF₂共晶发生脆性/塑性转变,尤其温度超过400℃后,高温润滑相BaF₂/CaF₂共晶逐渐发挥其润滑作用并且协调Ag的润滑效果有效地减小了覆层的摩擦因数和磨损率,表现出了良好的抗磨减摩作用。

3 结 论

(1) NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层主要有NiCr粘结相、Ag和BaF₂/CaF₂润滑相以及弥散分布的Cr₃C₂增强相组成,覆层组织结构均匀、致密。

(2) NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层的摩擦磨损性能与试验温度有密切关系,从室温到500℃温度范围内覆层表现出了良好的抗磨减摩作用。

(3) NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂覆层与Si₃N₄陶瓷球对摩过程中,在不同的温度段表现出不同的磨损机理。覆层在室温条件下表现为混合型粘着磨损和磨粒磨损;温度低于200℃时以轻微的粘着磨损为主;在300~400℃温度段表现为粘着磨损和塑性变形;温度超过400℃后产生摩擦抛光现象,覆层的抗磨减摩性能得到进一步提高。

参考文献:

- [1] Dellacorte C. The effect of counterface on the tribological performance of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650℃ [J]. Surf. Coat. Technol. 1996, 86-87(2): 486-492.
- [2] Sliney H E. Method of making carbide/fluoride/silver composites [P]. US Patent: 5034187, 1991.
- [3] Wang H M, Yu Y L, Li S Q. Microstructure and tribological properties of laser clad CaF₂/Al₂O₃ self-lubrication wear-resistant ceramic matrix composite coatings [J]. Scripta Mater. 2002, 47(1): 57-61.
- [4] Dellacorte C, Lukaszewicz V, Valco M J, et al. Performance and durability of high temperature foil air bearings for oil-free turbomachinery [J]. Trib. Trans. 2000, 43(4): 774-780.
- [5] Heshmat H, Hryniewicz P, Walton II J F, et al. Low-friction wear-resistant coatings for high-temperature foil bearings [J]. Trib. Inter. 2005, 38 (11-12): 1059-1075.
- [6] Wang W C. Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steamturbine components [J]. Surf. Coat. Technol. 2004, 177-178:12-17.
- [7] Dellacorte C, Edmonds B J, Benoy P A. Thermal processing effects on the adhesive strength of PS304 high temperature solid lubricant coatings [J]. Trib. Trans. 2002, 45(4): 499-505.
- [8] Jeng M C, Soong Y L. Wear behaviour of solid lubricants Ag and BaF₂-CaF₂ obtained by laser surface cladding [J]. Surf. Coat. Technol. 1993, 57 (2-3): 145-150.
- [9] Yu Y J, Zhou J S, Chen J M, et al. Preparation, microstructure and tribological properties of Ni₃Al intermetallic compound coating by laser cladding [J]. Intermetallics, 2010, 18(5):871-876.
- [10] Zhang S T, Zhou J S, Guo B G, et al. Friction and wear behavior of laser cladding Ni/hBN self-lubricating composite coating [J]. Mater. Sci. Eng. A 2008, 491(1-2): 47-54.
- [11] 陈惠芬, 胡静霞, 何宜柱, 等. 激光熔覆混合粉末覆层的组织相容性研究 [J]. 表面技术, 2005, 34(2): 20-21.
- [12] Kuk E, Kim G, Lee C. Effects of solid lubricant content and size on the tribology of NiCr-Cr₂O₃-Ag composites [J]. J. Ceram. Process. Res. 2005, 6(2): 95-100.
- [13] 丁春华, 王亚平, 周敬恩. 粉末冶金制备 NiCr 基高

(下转第 73 页)