奥氏体不锈钢激光熔覆镍基复合涂层高温磨损行为

何祥明 刘秀波 杨茂盛 石世宏 王明娣 傅戈雁

(苏州大学机电工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 为了提高奥氏体不锈钢的高温耐磨性能,采用中空激光熔覆技术在 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢表面制备出以 $(Cr,Fe)_7C_3$ 为增强相, γ -(Ni,Fe) 固溶体为基体的高温耐磨复合涂层。分别在室温、300 $\mathbb C$ 和 600 $\mathbb C$ 时测试了涂层和不锈钢基体的干滑动磨损性能,并讨论了其磨损机理。结果表明,涂层的耐磨性能明显优于不锈钢基体。室温时,不锈钢的磨损机理为粘着磨损,涂层为磨粒磨损;300 $\mathbb C$ 时,不锈钢的磨损机理为粘着磨损和磨粒磨损,涂层为粘着磨损;600 $\mathbb C$ 时,不锈钢磨损表面出现脆性断裂、塑性变形及严重氧化,涂层表面发生轻微的磨粒磨损和粘着磨损。由于摩擦抛光作用和均匀连续转移膜的形成,涂层在 600 $\mathbb C$ 时的耐磨性能高于 300 $\mathbb C$ 。

关键词 激光技术; 奥氏体不锈钢; 中空激光熔覆; 镍基复合涂层; 高温耐磨

中图分类号 TN249; TG174.44

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201138.0903007

Elevated Temperature Tribological Behaviors of Laser Cladding Nickel-Based Composite Coating on Austenitic Stainless Steel

He Xiangming Liu Xiubo Yang Maosheng Shi Shihong Wang Mingdi Fu Geyan (School of Mechanical and Electric Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract Aiming at improving high-temperature wear resistance of austenitic stainless steel, a wear resistant composite coating reinforced with hard $(Cr,Fe)_7C_3$ carbide and toughened by ductile γ -(Ni,Fe) solid solution matrix is fabricated by a novel central hollow laser cladding technique. Sliding wear tests of the composite coating and substrate are conducted at ambient temperature, 300 °C and 600 °C, respectively, and the corresponding wear mechanisms are discussed. Results indicate that the composite coating exhibits superior wear resistance than substrate either at ambient or high temperatures. At ambient temperature, the wear mechanism of the substrate is dominated by adhesive wear while the coating shows abrasive. At 300 °C, the substrate's wear mechanism is the combination of adhesive and abrasive wear while the coating's is abrasive wear. As temperature attains 600 °C, brittle fracture, plastic deformation and severe oxidation are discovered on the substate's worn surface, while the coating exhibits mild adhesive and abrasive wear. The coating shows better sliding wear resistance at 600 °C than that at 300 °C owing to polishing effect and formation of lubricative continuous transfer films, which implies that it has large potential in higher temperatures.

Key words laser technique; austenitic stainless steel; central hollow laser cladding; nickel-based composite coating; high-temperature wear resistance

OCIS codes 140.3390; 350.3390; 350.3850

1 引 言

奥氏体不锈钢因其良好的力学性能和化学稳定性,在化工、机械、建筑、医疗等领域得到了广泛的应用^[1]。但受硬度低、耐磨性差等性能缺点的制约,其

一般不能用作重要的摩擦运动副零部件。由于磨损基本发生于材料或零部件的表面,采用合适的表面工程手段在材料表面制备硬度高、耐磨性好的涂层无疑具有较高的经济性和可行性^[2~4]。

收稿日期: 2011-04-15; 收到修改稿日期: 2011-05-12

基金项目: 国家自然科学基金(50975187,61078019)、江苏省自然科学基金(BK2009134,BK2010267)、苏州市科技计划项目(SH201022,SYG201036)和摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTKF09B01)资助课题。

作者简介:何祥明(1987-),男,硕士研究生,主要从事激光熔覆方面的研究。E-mail:hxmsuda@qq.com

导师简介: 刘秀波(1968-),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事材料表面工程和摩擦学等方面的研究。

E-mail: liuxiubo@suda. edu. cn

激光熔覆技术对基体和涂层材料无限制,能在低熔点的工件上熔覆一层高熔点的合金,能控制稀释率,可局部熔覆,微观结构细致,热影响区小,并能使涂层材料快速熔化和冷却而与基体材料形成良好的冶金结合,结合强度高^[5~7]。

近年来,国内外有不少研究利用激光熔覆技术在不锈钢基体表面制备耐磨涂层[18 ~ 14],如文献[8 8,9]在 2 Cr13 马氏体不锈钢表面激光熔覆 2 Ni-Cr $_{3}$ C $_{2}$ 耐磨复合涂层,结果显示复合涂层在室温干滑动磨损条件下的磨损率是基体的 1 26;文献[10 , 11]在 AISI316L 奥氏体不锈钢表面激光熔覆 Colmonoy 6 合金耐磨复合涂层的室温耐磨性比基体提高了53 倍。然而关于涂层高温耐磨性能的研究报道却很少。本文以 2 NiCr-Cr $_{3}$ C $_{2}$ 混合合金粉末为原料,利用激光熔覆技术,在 2 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢表面制备出以 2 2(Ni,Fe)固溶体为基体、 2 3Cr $_{3}$ 6% 化物为增强相的复合材料涂层,分别在室温、 3 300 2 C、 2 600 2 C时测试了涂层和不锈钢基体的干滑动磨损性能,并系统讨论了其磨损机理。

2 试验材料和方法

2.1 试验材料

基体材料为热轧态的 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢,试样尺寸为 $10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 45 \text{ mm}$;激光熔覆合金粉末为 $Ni80Cr20-Cr_3C_2$ (70) (质量分数,%),平均粒度小于 $45 \mu m$;高温摩擦磨损试验所用的对磨材料为直径 3 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,其硬度为 16 GPa。

2.2 试验方法

采用 GS-TFL 型 10 kW 高功率横流 CO₂ 激光器及本课题组自行研制的中空激光喷头^[15],通过预置粉末法制备涂层。激光熔覆工艺参数见表 1。

采用 Pert-Pro MPD X 射线衍射仪(XRD)检测涂层的物相组成,用KYKY-EM3200和S-4700型

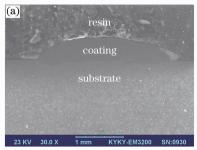


表 1 激光熔覆工艺参数

Table 1 Laser cladding processing parameters

Power /kW	2
Scanning speed /(mm/s)	6
Beam diameter /mm	4
Preplaced thickness /mm	$1 \sim 1.5$
Energy density /(J/mm²)	83

扫描电镜(SEM)分析涂层的显微组织。MH-5型显微硬度计用来测定涂层沿层深方向的显微硬度,载荷200g,加载时间15s。涂层及不锈钢的摩擦磨损试验在HT-1000型球-盘式高温摩擦磨损试验机上进行,试验时,试样固定在盘上随盘做回转运动,Si₃N₄球在试样表面滑动。磨损试验参数见表2(其中温度12℃为实验时的室温)。磨损试验结束后,用乙醇将磨损表面擦拭干净并吹干,在S-4700扫描电镜下观察磨损表面的形貌,并用电镜自带的能谱分析仪(EDS)检测磨损表面的元素成分;利用表面轮廓位移传感器测试磨痕深度及磨损体积。磨损率评定标准为

$$W = V/(LS), (1)$$

式中W为磨损率,V为磨损体积,L为加载力,S为滑动位移。

表 2 磨损试验参数

Table 2 Experimental parameters of wear test

5
12, 300, 600
20
2
16.88
3

3 试验结果与分析

3.1 组织分析

图 1 为激光熔覆复合涂层的横截面和典型区域 SEM 照片。从图 1(a)可以看出涂层未出现孔洞,

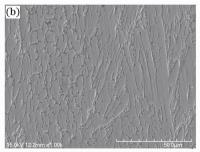


图 1 激光熔覆复合涂层的 SEM 照片。(a) 横截面;(b) 典型区域

Fig. 1 SEM micrographs of the coating. (a) Cross-section; (b) typical region

与基体形成了良好的熔合,且熔合处比较平整,这是因为中空激光的能量分布均匀,不是传统的高斯分布 $^{[16]}$ 。由于激光熔覆过程中极快的熔化速度和凝固速度,晶粒来不及长大,导致晶粒细小均匀。从图 1(b)可以看出涂层的组织细小致密,其主要形貌特征是在柱状晶周围分布着网状深色相。结合 XRD 分析可知,其中柱状晶为 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物增强相,且其在涂层中所占的体积分数约为 70%;涂层的基体组织为网状深色相 $\gamma(Ni,Fe)$ 固溶体。由于涂层中含有较多的硬质相 $(Cr,Fe)_7C_3$ 碳化物,涂层在整个深度范围内具有较高的显微硬度且分布均匀,平均显微硬度为 860~HV,大约是不锈钢基体的 4 倍。

3.2 高温耐磨性分析

图 2 和图 3 分别为复合涂层与不锈钢基体的摩

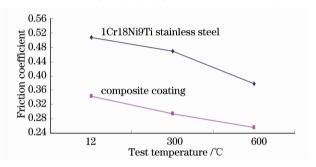


图 2 涂层与不锈钢的摩擦系数随温度的变化 Fig 2 Printing coefficients of the coating and attain

Fig. 2 Friction coefficients of the coating and stainless steel as a function of test temperature

擦系数及磨损率随试验温度变化的曲线。从图中可以看出,干滑动磨损条件下,随着温度的升高,不锈钢的摩擦系数减小,磨损率增大。涂层的摩擦系数随着温度的升高而减小,且在整个测试温度范围内具有 优异的 耐磨 性能,其磨损率都远低于1Cr18Ni9Ti不锈钢基体。由于在复合涂层中分布有大量的硬质(Cr,Fe)₇C₃相,可以有效地降低其与摩擦副之间的粘着倾向,从而导致涂层的摩擦系数较奥氏体不锈钢的摩擦系数低。而随着摩擦磨损加热温度的升高,由于样品表面形成的氧化物薄膜面积增大,将有利于降低样品的摩擦系数,因此涂层和不锈钢的摩擦系数均随着温度的升高而减小。值得注意的是,当温度从300℃上升到600℃时,涂层的磨损率减小,耐磨性能有所提高,意味着涂层在高温时有更大的潜力。

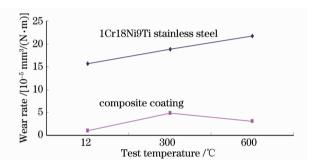


图 3 涂层与不锈钢的磨损率随温度的变化 Fig. 3 Wear rates of the coating and stainless steel as a function of test temperature

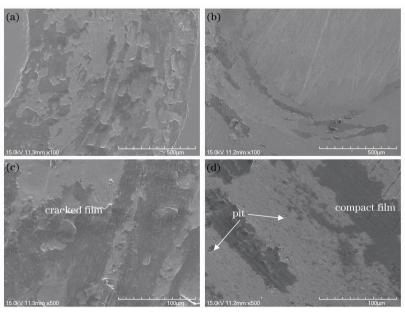


图 4 室温干滑动磨损后的磨损表面 SEM 照片。(a),(c) 不锈钢;(b),(d) 复合涂层

Fig. 4 SEM micrographs showing the morphologies of worn surface after dry sliding test at ambient temperature (a), (c) Stainless steel; (b), (d) composite coating

图 4 为不锈钢及复合涂层在室温干滑动磨损后 的磨损表面 SEM 照片。从图 4(a)和(c)可以看出, 不锈钢表面的磨痕较宽,且出现严重的塑性变形和 剥层。经 EDS 分析,图 4(a)中凌乱分布的黑色部分 O 的质量分数为 34.19%, 灰白色部分几乎不含 O, 由此可知不锈钢在磨损时表面生成了氧化膜。然而 由于氧化膜不连续及界面结合强度低,氧化膜在被 反复剪切过程中易从不锈钢表面脱落,磨损机理主 要是粘着磨损和氧化磨损。从图 4(b)和(d)可以看 出,涂层的磨痕较窄,表面存在少量转移膜目部分转 移膜较结实,此外还存在由于碳化物颗粒脱落而形 成的凹坑,结合 EDS 分析可知,转移膜主要是 Cr 和 Fe 的氧化物。相比不锈钢基体,涂层的磨损表面较 光滑,除了部分氧化膜发生破裂和脱落,未发现明显 的粘着痕迹,磨损机理主要是轻微的磨粒磨损和氧 化膜脱落。其原因是: 1) 涂层中 (Cr, Fe), C3 碳化 物抗磨骨干的作用及 γNi 基固溶体支撑增韧的作 用,使得涂层产生粘着磨损和塑性变形的倾向减小; 2) 涂层的组织细小均匀,赋予涂层以优良的强、韧 性结合,防止涂层在磨损过程中产生开裂和剥落。

图 5 为不锈钢及复合涂层在 300 ℃干滑动磨损 后的磨损表面 SEM 照片。可以看出,随着温度的 升高不锈钢磨损表面出现块状剥落、犁沟及团聚在 一起的磨屑,且磨痕宽;涂层磨损表面磨痕窄,有片 状剥落和磨屑产生,并无明显的犁沟。经 EDS 分析 发现,两者的磨屑都发生了氧化。氧化的磨屑对磨 损的影响有:1) 磨屑嵌在摩擦副之间形成三体磨 损从而加剧磨损;2) 磨屑被压实在摩擦表面形成转 移膜从而减轻磨损[17]。300 ℃时不锈钢的硬度较 低,而磨损表面形成的转移膜只覆盖部分区域,因此 未被转移膜覆盖的磨损表面因为磨屑的二次磨损容 易产生沿滑动方向的犁沟;同时,由于不锈钢变软导 致抵抗剪切能力的减弱,容易产生粘着磨损,因此其 磨损机理主要是混合型磨粒磨损和粘着磨损。涂层 的硬度较高,氧化的磨屑对涂层表面不能形成二次 磨损;相反,这些在磨损初期就已氧化的磨屑逐渐变 得细小并聚集、附着于磨损表面,有效地减少了对偶 之间的接触。另一方面,随着温度的升高涂层的磨 损表面明显出现因粘着而产生的片状脱落。因此, 涂层的磨损机理主要表现为粘着磨损。

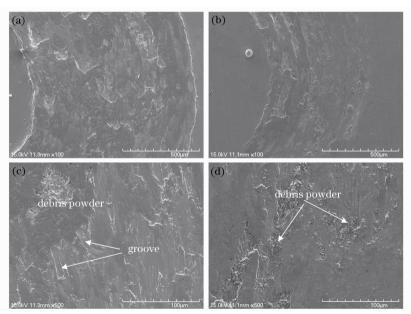


图 5 300 ℃干滑动磨损后的磨损表面 SEM 照片。(a),(c) 不锈钢;(b),(d) 复合涂层 Fig. 5 SEM micrographs showing the morphologies of worn surface after dry sliding test at 300 ℃ (a),(c) Stainless steel; (b),(d) composite coating

图 6 为不锈钢及复合涂层在 600 °C干滑动磨损后的磨损表面 SEM 照片。高温条件下不锈钢的力学性能显著降低,不锈钢磨损表面发生严重的脆性断裂和塑性变形;EDS 分析表明,磨痕氧峰高度增加,磨损表面发生了严重的氧化。因此,不锈钢在600 °C时的磨损机理主要为严重的氧化磨损、脆性

断裂和塑性变形,磨损率大。从图 6(b),(d)可以看出,磨损表面未出现明显的剥落现象,这可能是由于涂层中含有的韧性 γ (Ni,Fe)固溶体有效地阻止或减轻了裂纹的萌生及扩展。EDS 分析发现磨损表面元素及其质量分数(%)分别为 Cr(45.72)、Fe(20.56)、Ni(23.36)、O(10.18) 和 Si(0.18),其中 Fe 是激光

熔覆过程中由于基体对涂层的稀释而产生的; Si 是从对磨件 Si_3N_4 陶瓷球转移而来的, 然而 Si 的含量很低,这是由于 Si_3N_4 硬度非常高,对磨时主要表现为涂层向 Si_3N_4 球的转移。同时结合 SEM 照片可知,高温磨损条件下,涂层的磨损表面生成了连续的 Cr、Fe、Ni 的氧化物转移膜,磨损表面整体光滑平整,只是局部区域发生了轻微的犁削和塑性变形。

对比图 5(b),(d)及图 6(b),(d)不难发现,涂层在 600 ℃时的磨损表面比 300 ℃时光滑且无片状脱落。这一方面是由于涂层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涂层上部,使得涂层的机械强度有所提高,因此在涂层与对偶之间产生了摩擦抛光作用^[18]或通过界面扩散实现硬质相再分布使其轮廓变得光滑,从而增加涂层的结合强度,有效地降低了粘着磨损的产生;另一方面,涂层在高温下产生了更加连续均匀的氧化转移膜,对涂层起到了保护作用,产生了减摩擦抗磨损的效果。因此,涂层在 600 ℃时的耐磨性能高于 300 ℃,其磨损机理主要表现为轻微的磨粒磨损和粘着磨损。

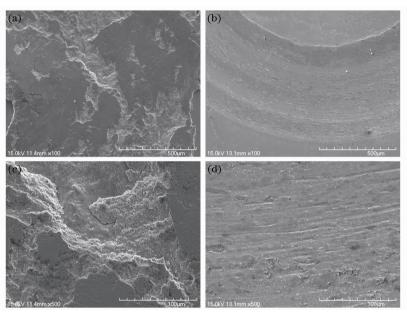


图 6 600 ℃干滑动摩擦后的磨损表面 SEM 照片。(a),(c) 不锈钢;(b),(d) 复合涂层 Fig. 6 SEM micrographs showing the morphologies of worn surface after dry sliding test at 600 ℃ (a),(c) Stainless steel; (b),(d) composite coating

4 结 论

- 1) 利用中空激光熔覆技术制备了与不锈钢基体熔合良好的 Ni 基复合材料涂层,涂层主要由不规则块状 $(Cr,Fe)_7C_3$ 初生相和 $\gamma(Ni,Fe)$ 固溶体组成,其组织细小均匀,平均显微硬度为 860 HV,大约是不锈钢基体的 4 倍。
- 2) 依靠涂层中硬度高的增强相和韧性好的支撑相及磨损过程中氧化转移膜的作用,涂层的室温/高温耐磨性能都明显高于基体。室温时,不锈钢基体的磨损机理主要为粘着磨损,涂层为磨粒磨损;300°C时,不锈钢基体的磨损机理主要为粘着磨损和磨粒磨损,涂层为粘着磨损;600°C时,不锈钢基体磨损表面出现脆性断裂、塑性变形及严重氧化,涂层磨损表面发生轻微的磨粒磨损和粘着磨损。
 - 3) 由于摩擦抛光作用和均匀连续转移膜的形

成,涂层在 600 ℃时的耐磨性能高于 300 ℃。

参 考 文 献

- 1 Zhu Zheng. Mechanical Engineering Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2007. 148~150 朱 征. 机械工程材料 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2007. 148~150
- 2 A. Yakovlev, Ph. Bertrand, I. Smurov. Laser cladding of wear resistant metal matrix composite coating[J]. Thin Solid Films, 2004, 453-454;133~138
- 3 Zhixiang Zeng, Yan Zhou, Bin Zhang et al.. Designed fabrication of hard Cr-Cr₂O₃-Cr₇C₃ nanocomposite coatings for anti-wear application[J]. Acta Materialia, 2009, **57**(18): 5342~5347
- 4 C. Sudha, P. Shankar, R. V. Subba Rao *et al.*. Microchemical and microstructural studies in a PTA weld overlay of Ni-Cr-Si-B alloy on AISI 304L stainlesss steel[J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2008, **202**(10); 2103~2112
- 5 M. Zhang, W. Liu. Laser surface cladding: the state of the art and challenges [J]. Proc. IMechE Part C: J. Mechanical Engineering Science, 2010, 224(5): 1041~1060
- 6 Chen Yongzhe, Wang Cunshan, Li Ting et al.. Composition

- design and properties of laser clad Ni-Zr-Al alloy coating on the magnesium surface [J]. Chinese J. Lasers, 2009, 36(8): 2187 \sim 2191
- 陈永哲,王存山,李 婷等. 镁合金表面激光熔覆 Ni-Zr-Al 合金涂层成分设计与组织性能[J]. 中国激光, 2009, **36**(8): 2187~2191
- 7 Zhang Xianhu, Chao Mingju, Liang Erjun et al.. In-situ synthesis of TiC-ZrC particulate reinforced Ni-based composite coatings by laser cladding[J]. Chinese J. Lasers, 2009, 36(4): 998~1004
 - 张现虎,晁明举,梁二军 等. 激光熔覆原位生成 TiC-ZrC 颗粒增强镍基复合涂层[J]. 中国激光,2009,36(4):998~1004
- 8 Zhang Dawei, Zhang Xinping. Microstructure and dry slide wear performance of laser-clad Ni-Cr₃C₂ composite coating [J]. Agricultural Machinery Institution, 2005, **36**(6): 110~113 张大伟,张新平. 激光熔覆 Ni-Cr₃C₂涂层的微观组织及磨损性能 [J]. 农业机械学报, 2005, **36**(6): 110~113
- 9 Da-Wei Zhang, T. C. Lei, Fu-Jun Li. Laser cladding of stainless steel with Ni-Cr₃C₂ for improved wear performance[J]. Wear, 2001, 251(1): 1372~1376
- 10 H. Zhang, Y. Shi, M. Kutsuna et al.. Laser cladding of colmonoy 6 powder on AISI316L austenitic stainless steel [J]. Nuclear Engineering and Design, 2010, 240(10): 2691~2696
- 11 Shi Yan, Zhang Hong, Xu Chunying. Research on the structure and wear resistance of colmonoy 6 alloy coating cladded on austenitic stainless steel by laser[J]. *Acta Arm Amentar*, 2010, 31(7): 928~932
 - 石 岩,张 宏,徐春鹰。激光熔覆科尔莫落依合金涂层的奥氏体不锈钢表面组织和耐磨性研究[J]. 兵工学报,2010,31(7):928~932
- 12 John C. Betts. The direct laser deposition of AISI316 stainless steel and Cr₃C₂ powder[J]. J. Mater. Process. Technol., 2009, 209(11): 5229~5238
- 13 Tu Yi, Zhang Yongzhong, Xi Mingzhe. Investigation of nickel-

- based alloys coatings on stainless steel by laser cladding [J]. Chinese J. Rare Metals, 2008, 32(5): 599~603
- 涂 义,张永忠,席明哲. 不锈钢表面激光熔覆镍基合金层研究 [J]. 稀有金属, 2008, 32(5): $599\sim603$
- 14 Lü Xudong, Wang Huaming. Microstructure and wear properties of laser clad Mo₂ Ni₃ Si/NiSi silicide composite coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, **32**(10): 848~851 吕旭东,王华明. 激光熔覆 Mo₂ Ni₃ Si/NiSi 金属硅化物耐磨复合材料涂层组织与耐磨性[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, **32**(10): 848~851
- 15 Shi Shihong, Fu Geyan, Li Long et al.. Realization and research of laser cladding with method of internal wire feeding through a hollow laser beam [J]. Chinese J. Lasers, 2010, 37 (1): 266~270
 - 石世宏,傅戈雁,李 龙 等. 中空激光光内同轴送丝熔覆工艺的 实现及其试验研究[J]. 中国激光, 2010, 37(1): $266\sim270$
- 16 Liu Shuang. Research on Co-Free Ni-Based Alloy and Laser Cladding Process Applied in Nuclear Valve Sealing Surface Hardening[D]. Suzhou: Soochow University, 2010. 22~24 刘 双. 核阀密封面无钴镍基合金涂层材料及熔覆工艺研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2010. 22~24
- 17 Rajnesh Tyagi, Dangsheng Xiong, Jianliang Li. Effect of load and sliding speed on friction and wear behavior of silver/h-BN containing Ni-base P/M composites[J]. Wear, 2011, 270(7-8): 423~430
- 18 Yun Youjun, Zhou Jiansong, Chen Jianmin et al.. Microstructure and tribological behavoir of laser cladding NiCr/Cr₃C₂-Ag-BaF₂/CaF₂ self-lubrication wear-resistance metal matrix composite coating[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(3): 64~73
 - 俞友军,周建松,陈建敏 等. 激光熔覆 NiCr/Cr $_3$ C $_2$ -Ag-BaF $_2$ /CaF $_2$ 金属基高温自润滑耐磨覆层的组织结构及摩擦学性能[J].中国表面工程,2010,23(3):64 \sim 73