

铜板表面激光熔覆 Ni-Mo-Si 涂层的组织和 微观力学性能

李明川, 张培磊, 庄乔乔, 闫华, 于治水

上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620

摘要 利用激光熔覆技术,在铜基体表面制备了三种 Ni-Mo-Si 复合材料涂层,对三种涂层的相组成与组织进行了研究,利用压痕法研究了涂层硬度与韧性。研究表明,三种涂层的相组成分别为 $\text{MoSi}_2 + \text{Ni}_2\text{Si} + \gamma\text{-Ni}$ (涂层 1, Ni-20Mo-40Si)、 $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Ni}_2\text{Si} + \gamma\text{-Ni}$ (涂层 2, Ni-30Mo-30Si)和 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si} + \text{Mo}_{\text{ss}} + \gamma\text{-Ni}$ (涂层 3, Ni-40Mo-20Si)。涂层 1 的平均硬度为 1100 HV,平均摩擦系数为 0.44;涂层 2 的平均硬度为 1200 HV,断裂韧性较差,平均摩擦系数为 0.50;涂层 3 的平均硬度为 860 HV,断裂韧性较好,平均摩擦系数为 0.55。涂层 1~3 的磨痕深度依次为 6.30, 5.26, 7.00 μm 。

关键词 激光技术; 激光熔覆; MoSi_2 ; Mo_5Si_3 ; $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$; 耐磨性

中图分类号 TG115

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.1202004

Microstructure and Micromechanical Features of Ni-Mo-Si Coatings on Copper Plate Surfaces by Laser Cladding

Li Mingchuan, Zhang Peilei, Zhuang Qiaoqiao, Yan Hua, Yu Zhishui

School of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China

Abstract By using the laser cladding technique, three kinds of Ni-Mo-Si coatings are prepared on copper substrate surfaces. The phase compositions and microstructures of these coatings are researched, and the hardness and toughness of these coatings are studied with the indentation method. The study results show that the phase compositions of three kinds of coatings are $\text{MoSi}_2 + \text{Ni}_2\text{Si} + \gamma\text{-Ni}$ (coating 1, Ni-20Mo-40Si), $\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Ni}_2\text{Si} + \gamma\text{-Ni}$ (coating 2, Ni-30Mo-30Si), and $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si} + \text{Mo}_{\text{ss}} + \gamma\text{-Ni}$ (coating 3, Ni-40Mo-20Si), respectively. The average hardness of coating 1 is 1100 HV and its average friction coefficient is 0.44. The average hardness of coating 2 is 1200 HV and its average friction coefficient is 0.50, but its toughness of fracture is poor. The average hardness of coating 3 is 860 HV, its average friction coefficient is 0.55, and its toughness of fracture is good. The wear track depths for coatings 1-3 are 6.30, 5.26 and 7.00 μm , respectively.

Key words laser technique; laser cladding; MoSi_2 ; Mo_5Si_3 ; $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$; wear resistance

OCIS codes 140.3390; 160.3900; 160.6990

1 引言

铜作为一种导电性和导热性较好的有色金属,具有低熔点、易于加工、低制造成本、耐腐蚀等优点,被广泛应用于航天航空电气领域,并作为铁轨电接触点的零件材料^[1-2]。但铜的质地较软、硬度低,大大影响了其使用寿命。为了提高铜基体的硬度且不改变基体性能,可以在铜基材上制备一层高硬度耐磨复合材料,即

收稿日期: 2017-06-20; 收到修改稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家自然科学基金(51375294, 51605276, 51405288)、上海汽车工业科技发展基金(1064)、上海市“科技创新行动计划”基础研究领域项目(17JC1400600, 17JC1400601)

作者简介: 李明川(1992—),男,硕士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: 15317538065@163.com

导师简介: 张培磊(1981—),男,博士,副教授,主要从事高能束表面改性方面的研究。

E-mail: peilei@sues.edu.cn(通信联系人)

Ni-Mo-Si 三元合金涂层。Mo 的硅化物是共价键化合物,具有很强的原子间结合力,因而硬度很高。其中 Mo_5Si_3 、 MoSi_2 熔点分别高达 2180 °C 和 2020 °C,密度分别为 8.26 g/cm³ 和 6.24 g/cm³,但 Mo 的硅化物存在室温脆硬性,其耐摩擦磨损性能不佳^[3-6]。Mo 与 Cu 互不相溶且无中间相生成,热学性能相差较大,这严重影响了涂层与基体材料的冶金结合性能。Ni 的熔点为 1455 °C,与 Cu 可无限互溶,热膨胀率较为接近,且 Ni 基固溶体的韧性较好^[7-9]。Ni 元素不仅可以有效地改善涂层与基体的结合性能,还大大提高了涂层的耐磨性能和涂层制备的可行性。另外,Ni 与 Si 也会形成硅化物,有利于提高涂层的耐磨性能。因此以 Ni 为基、以 Mo 的硅化物(Mo_5Si_3 、 MoSi_2)为硬质相的复合材料,可提高铜基体的耐磨性能^[10-11]。在铜基体上制备 Ni-Mo-Si 三元合金涂层的传统方法是通过粉末冶金(PM)、真空电弧重熔(VAR)等工艺方法,但成本较高,无法控制稀释率,涂层性能及涂层与基体的结合性能存在极大的不确定性^[12-14]。

在 Ni-Mo-Si 体系涂层中,学者们大多研究的是以 MoSi_2 和 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 为强化相的涂层。吕旭东等^[15]通过激光熔覆技术,在 Ni 板表面制备了 Ni-Mo-Si 涂层,得到了以 MoSi_2 为枝晶、以 $\text{MoSi}_2/\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 共晶为枝晶间相的涂层,其硬度达到 1000 HV。吕旭东等^[16]在 AISI321 上通过激光熔覆技术,制备了以 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}/\text{NiSi}$ 为组织的涂层,该涂层具有很好的耐磨性。而 Cu 板表面的熔覆多以 Ni 基合金粉末为主。刘晓鹏等^[17]通过激光熔覆技术,成功地在纯铜表面制备了具有良好冶金结合性能的 Ni 基涂层,且 Cr_3Si 的存在使涂层的硬度达到 1000 HV。庄乔乔等^[18]利用激光熔覆技术,在铜板表面制备了以 Ti 的硅化物为强化相的 Ni 基涂层,该涂层与基体实现了良好的冶金结合且无气孔裂纹等缺陷。

激光熔覆技术作为一种新兴表面改性技术,即在基体表面添加熔覆材料,通过激光束使其与基体表层一起熔化凝固,在基体表面形成一种与基体具有冶金结合的涂层^[19]。激光熔覆不仅改善了材料的表面性能,还保留了基体材料的性能,得到了广泛的应用。激光熔覆技术具有稀释率较小、涂层与基体冶金结合较牢、操作简单及对贵重金属的消耗较少、成本低等优点^[20]。

本文通过激光熔覆技术,在铜基体表面制备了 Ni-Mo-Si 三元合金涂层,并研究了其组织和微观力学性能。

2 试验方法

试验所选用的基体材料为 T2 纯铜,表面经过打磨并用稀硝酸轻微腐蚀以提高基体材料对激光的吸收率。熔覆粉末选用粒度为 75 μm、纯度(原子数分数)大于 99% 的工业纯 Ni、Mo、Si 粉末。通过德国 Fritsch 公司生产的 Fritsch pulverisette 4 型行星式球磨机球磨 30 min,使其充分混合。Ni-Mo-Si 三种元素的原子数分数见表 1。通过自制的黏结剂(体积分数为 5% 的乙酸纤维素溶于二丙酮醇)将熔覆粉末搅拌均匀并涂敷于铜基体表面,厚度约为 1.5 mm。待预制好粉末的试样自然风干后,将其放置于温度为 150 °C 的烘箱中,烘干时间为 1 h。该熔覆试验在自制保护罩内完成,通以流量为 20 L/min 的氩气作为保护气。使用美国 IPG Photonics 公司生产的 IPG YLS-5000 型光纤激光器、德国 KUKA 公司生产的 KR60HA 型六轴机器人以及德国 HIGHYAG Laser Technologie 公司生产的型号为 BIMO 的焊接头进行熔覆试验。设置工艺参数如下:激光功率为 3500 W,扫描速度为 600 mm/min,光斑直径为 3.5 mm。

表 1 Ni-Mo-Si 混合粉末成分(原子数分数,%)

Table 1 Compositions of Ni-Mo-Si powder (atomic fraction, %)

Coating	Ni	Mo	Si
Coating 1	40	20	40
Coating 2	40	30	30
Coating 3	40	40	20

使用荷兰帕纳科公司生产的 X'PERT PRO 型多晶 X 射线衍射仪对熔覆层的物相进行鉴定,发射 Cu 靶材 $\text{K}\alpha$ 射线(波长 $\lambda = 0.154060$ nm),扫描速度为 4 (°)/min,步长为 0.02°。对熔覆层的横截面进行打磨和抛光,并用体积比为 $V(\text{HF}):V(\text{HNO}_3):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:5$ 的腐蚀液制备金相。通过日本基恩士公司生产的 VHX-600K 型超景深显微镜和日本日立公司生产的 S-3400N 扫描电子显微镜(SEM)对熔覆层横截面显微组织进行观察。使用 SEM 自带的能谱仪对熔覆层组织进行能谱分析。采用上海泰明光学仪器有限公司生产的 HXD-1000 型维氏显微硬度计沿着横截面的垂直方向测定熔覆层硬度,载荷为 100 g,保荷时间为 15 s。

在涂层的典型组织区域按照变载荷 25, 100, 200, 500, 1000 g 分别获取压痕。对于四角出现裂纹的压痕, 根据压痕法计算出熔覆层的断裂韧性值, 评价涂层韧性。将搭接区切成 10 mm×10 mm×8 mm 的四方体, 再将搭接区表面磨平整, 放置于德国布鲁克公司生产的摩擦方式为球-盘式旋转摩擦的 CETR-UMT 多功能摩擦磨损试验机上进行室温干滑动摩擦实验, 采用载荷为 10 kg, 摩擦旋转半径为 2 mm, 摩擦时间为 60 min, 总滑程为 77 m。最后再通过 SEM 观察磨痕形貌。

3 实验结果和讨论

3.1 Ni-Mo-Si 涂层的物相分析

图 1 所示为 Ni-Mo-Si 涂层 X 射线衍射(XRD)结果。由图 1 可知, 涂层 1~3 中组成物相依次为 Ni₂Si、MoSi₂、Cu_{ss} 和 γ-Ni, Mo₅Si₃、Ni₂Si、MoSi₂、γ-Ni 和 CuSi₃, Mo₂Ni₃Si、γ-Ni 和 Mo_{ss}。Mo 含量的增加提高了粉末对激光的吸收率, 激光作用在铜基体上的能量减少, 从而导致涂层 1~3 的稀释率依次降低。另外, Cu 与 Ni 具有相同的晶体结构, 可无限互溶, 导致涂层 3 中 Cu_{ss} 或 CuSi₃ 含量很少。因此, 涂层 3 的衍射图案中并未检测到铜基固溶体 Cu_{ss} 或者 CuSi₃。在涂层 2 中, 少量的 Cu 与相对过量的 Si 发生反应生成 CuSi₃。从图 1 可知, 涂层 1~3 中 MoSi₂ 含量依次减少直至消失, 这是 Si 含量减小所致。三种涂层名义成分点所在的相区无 γ-Ni, 但在 XRD 分析结果中, 这三个涂层都含有 γ-Ni。可能原因如下: 基体 Cu 的进入(Cu 与 Ni 无限固溶, 可将 Cu 折合进 Ni 中)导致熔池中元素所处的相图位置更加靠近 γ-Ni 生成相区; 激光熔覆本身就是一个快速凝固的过程, 且试验采用的是铜基体, 这导致涂层更加偏离平衡凝固态。

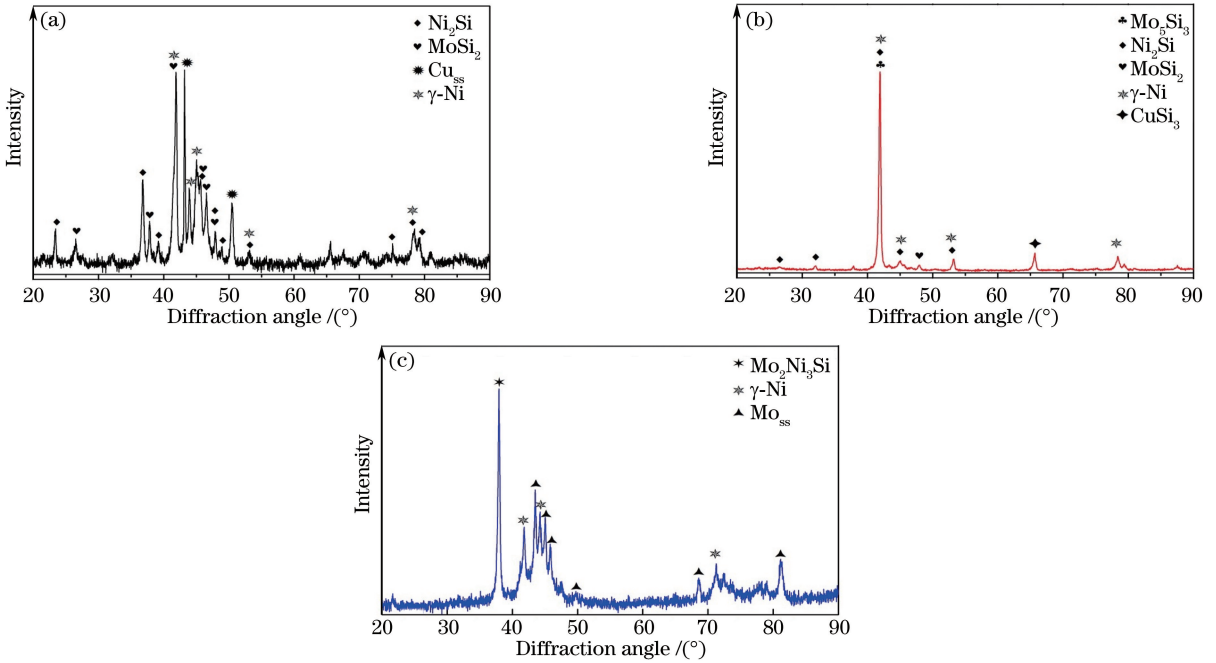


图 1 Ni-Mo-Si 涂层的 XRD 分析结果。(a)涂层 1;(b)涂层 2;(c)涂层 3

Fig. 1 XRD analysis results of Ni-Mo-Si coatings. (a) Coating 1; (b) coating 2; (c) coating 3

3.2 Ni-Mo-Si 涂层的吉布斯自由能计算

对 Ni-Mo-Si 涂层中检测到的主要相(Mo₅Si₃、MoSi₂、Mo₂Ni₃Si、Ni₂Si)和未检测到的相(Mo₃Si)进行吉布斯自由能(ΔG)计算, 进一步确定生成相的稳定性。原子间的混合焓见表 2, 根据表 2 所列参数及 Ni、Mo、Si、Cu 的原子半径^[22] 和文献^[23]中生成相吉布斯自由能的计算方法, 得到可能生成相的吉布斯自由能, 见表 3, 其中 ΔH_{mix} 为混合焓, ΔS_{mix} 为混合熵, T 为温度。

表 2 原子间的混合焓^[21]

Table 2 Mixing enthalpy between atoms^[21]

Atomic pair	Ni-Mo	Ni-Si	Mo-Si	Ni-Cu	Cu-Si
Mixing enthalpy	-7	-40	-35	4	-19

表 3 可能生成相的 ΔH_{mix} , ΔS_{mix} 和 ΔG 计算结果

Table 3 Calculated results of ΔH_{mix} , ΔS_{mix} and ΔG of potential phases

Phase	$\Delta H_{\text{mix}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{mix}}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$
MoSi ₂	-31110	-5.69T	-31110-5.69T
Mo ₃ Si	-26250	-5.02T	-26250-5.02T
Mo ₅ Si ₃	-32810	-5.87T	-32810-5.87T
Ni ₂ Si	-35560	-5.62T	-35560-5.62T
Mo ₂ Ni ₃ Si	-25770	-8.60T	-25770-8.60T

通过表 3 得到各相的吉布斯自由能关于温度的曲线,如图 2 所示。由图 2 可知,5 种相的吉布斯自由能在室温下(298 K)均小于零,且吉布斯自由能与温度成反比。这说明图 2 中 5 种相的生成反应均可能发生,且随着温度的升高,发生生成反应的可能性增大。另外,Mo₃Si、MoSi₂和 Mo₅Si₃的凝固点依次为 2298, 2293, 2456 K, 3 种相的凝固点都较高且接近,高温区域生成 Mo₃Si 相的吉布斯自由能远大于其他相的,即 Mo₃Si 相生成的可能性远小于其他相的。故在涂层 1~3 中均未检测到 Mo₃Si 相。

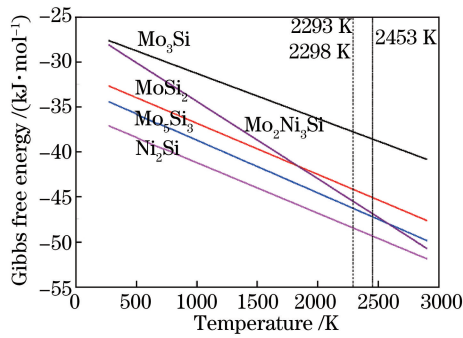


图 2 吉布斯自由能-温度曲线

Fig. 2 Gibbs free energy versus temperature

3.3 Ni-Mo-Si 涂层的组织分析

图 3 所示为涂层 1 的金相组织。可以看出,涂层 1 组织较为致密,无明显气孔和裂纹,涂层与基体实现了良好的冶金结合。在该熔池凝固过程中,温度梯度(G)随凝固的进行而逐渐减小,熔池的凝固速度(R)随着凝固的进行而逐渐增大,即 G/R 随着凝固的进行而逐渐减小,因此熔覆层从上到下的组织形态依次为等轴晶或细小的枝晶、热流方向的树枝晶和平面晶。

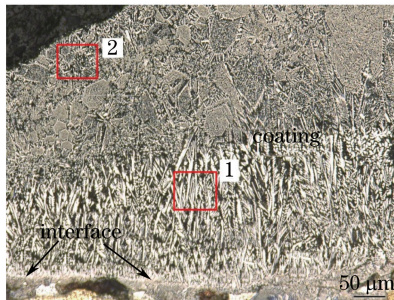


图 3 涂层 1 的金相组织

Fig. 3 Metallographic structure of coating 1

图 4(a)、(b)分别为图 3 中区域 1 和区域 2 的 SEM 图像。图 4 中 A、B、C 三点的能谱检测结果见表 4。通过 XRD 与能谱结合分析得出,图 4(a)中 A 点和图 4(b)中 C 点的组织都是 γ -Ni 与 MoSi₂ 的共晶组织。图 4(a)中 B 点组成物相为 Ni₂Si 相和少量的铜基固溶体(Cu_{ss})。因此,涂层 1 的枝晶为 γ -Ni/MoSi₂ 的共晶组织,枝晶间相为 Ni₂Si+Cu_{ss}。这是由于涂层 1 中 Si 含量较高,生成 γ -Ni/MoSi₂ 共晶组织时,剩余的 Ni 和 Si 富集于枝晶间生成了 Ni₂Si。另外,在熔覆过程中,熔池自身的上下流动性将稀释进入熔池底部的 Cu 带到整个熔池中,因此在涂层的枝晶间发现有固溶了大量 Si 的 Cu 基固溶体。

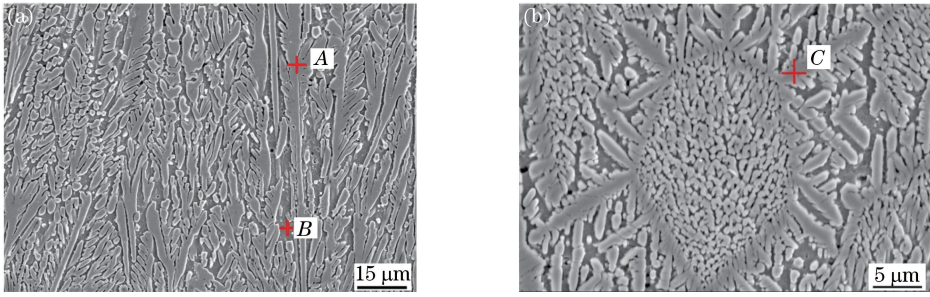


图 4 涂层 1 的 SEM 图像。(a)图 3 中区域 1 放大;(b)图 3 中区域 2 放大

Fig. 4 SEM images of coating 1. (a) Magnification of region 1 in Fig. 3; (b) magnification of region 2 in Fig. 3

图 5 所示为涂层 2 的微观组织, D 点能谱结果见表 4。从图 5 可以看出, 枝晶的分布较为致密且均匀。通过 XRD 和能谱综合分析得出, 枝晶为 Mo_5Si_3 与 $\gamma\text{-Ni}$ 的共晶组织, 枝晶间相为 Ni_2Si 和 CuSi_3 。涂层 2 的名义成分点所在的相区主要为 Mo_5Si_3 和 Ni_2Si 等相, 且 Mo 的含量较高, 有利于 Mo_5Si_3 的形成。激光熔覆熔池温度梯度一般为 $10^5 \sim 10^6 \text{ K/m}^{[24]}$, 这使得熔池能够快速凝固, 因此在 Mo_5Si_3 析出的同时伴随着 $\gamma\text{-Ni}$ 而不是 Ni_2Si 的生成。另外, 涂层中会生成少量的纳米级相, 因此在 XRD 图谱中发现涂层 2 中含有 MoSi_2 (图 1), 但在图 5 中并未明显发现。

图 6 所示为涂层 3 的显微组织形貌, E 点的能谱分析结果见表 4。综合能谱分析和 XRD 图谱可知, 涂层中树枝晶为 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si} + \text{Mo}_{\text{ss}}$ 相, 在树枝晶上分布的白点 (如图 6 右上角放大区域) 为 Mo_{ss} , 枝晶间相则为固溶了大量 Si 的 $\gamma\text{-Ni}$ 。涂层 3 的成分点在 Ni-Mo-Si 三元相图中靠近 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 生成区, 故在涂层 3 中生成了 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 相。另外, 相对过量的 Mo 熔点较高 (2896 K), 在凝固过程中 Mo 会优先析出凝固, 而剩余的 Ni、Mo、Si 聚集于 Mo 的周围, 以初生 Mo 的表面为非均匀形核界面, 并通过小平面的生长方式, 形成了 $\text{Mo}_{\text{ss}} + \text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 的枝晶。剩余的 Ni 与 Si 形成了枝晶间的 $\gamma\text{-Ni}$ 相。

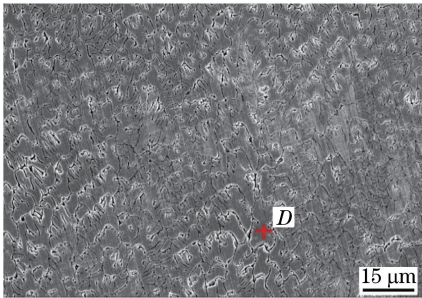


图 5 涂层 2 的微观组织

Fig. 5 Microstructure of coating 2

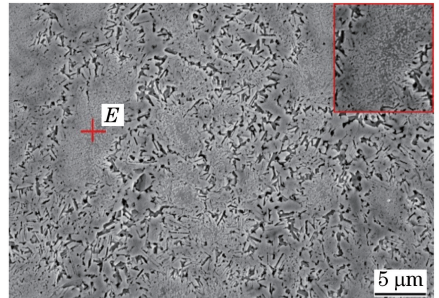


图 6 涂层 3 的微观组织

Fig. 6 Microstructure of coating 3

表 4 涂层中测试点的能谱分析结果(原子数分数, %)

Table 4 Energy spectral analysis results of test points in coatings (atomic fraction, %)

Point	Ni	Mo	Si	Cu
A	31.86	31.26	34.40	1.83
B	42.49	1.65	38.26	17.60
C	33.46	27.65	35.00	3.88
D	35.99	33.20	27.95	2.86
E	41.60	42.90	12.38	3.13

3.4 Ni-Mo-Si 三种涂层的显微硬度与断裂韧性

利用维氏显微硬度计测量三种涂层的显微硬度, 得到涂层 1~3 的平均显微硬度依次为 1200, 1100, 860 HV。这是因为涂层 1 与涂层 2 的组成物相较于相似, 分别为 $\gamma\text{-Ni}/\text{MoSi}_2 + \text{Ni}_2\text{Si}$ 与 $\gamma\text{-Ni}/\text{Mo}_5\text{Si}_3 + \text{Ni}_2\text{Si}$, 所以涂层 1、2 硬度较为接近; 涂层 3 的物相组成为 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si} + \text{Mo}_{\text{ss}} + \gamma\text{-Ni}$, 其中 $\text{Mo}_2\text{Ni}_3\text{Si}$ 是一种典型的 Laves 相, 硬度和韧性都较好, 但其硬度比 Mo_5Si_3 和 MoSi_2 的低^[25], 且 Mo_{ss} 和 $\gamma\text{-Ni}$

都是韧性较好、硬度较低的相,故涂层 3 的硬度远低于涂层 1、2。

图 7 所示为涂层 1~3 在不同载荷下的压痕形貌。可以看出,涂层 1 在载荷为 200 g 时,边角出现了扩展裂纹;涂层 2 在很小的载荷下就产生了不规则的扩展裂纹;涂层 3 中未发现明显的扩展裂纹,但在裂痕周围发现了明显的塑性变形区。这说明涂层 3 的韧性较高,涂层 1、2 的韧性较低。涂层 2 与涂层 1 中的扩展裂纹不同,这是因为涂层 2 与涂层 1 的组织形貌不同。涂层 1 和涂层 2 的枝晶韧性和硬度都较高(γ -Ni/MoSi₂, γ -Ni/Mo₅Si₃),但晶间脆性较大(Ni₂Si)^[26],因此裂纹易在枝晶间扩展。涂层 2 中枝晶为片状,枝晶间较狭长,在施加载荷时裂纹很容易沿着枝晶间产生并扩展,因此涂层 2 中的裂纹扩展方向不规则,从 1000 g 载荷下的压痕中可明显看到整块枝晶的翘起。涂层 1 中枝晶较为狭长,裂纹易于穿过枝晶,故裂纹扩展是定向的。

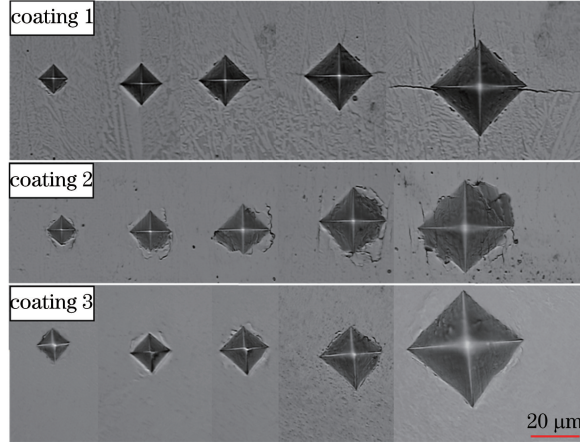


图 7 涂层 1、2、3 在不同载荷下的压痕形貌(从左至右载荷依次为 25,100,200,500,1000 g)

Fig. 7 Indentation images of coatings 1, 2 and 3 under different loads (loads, from left to right, are 25, 100, 200, 500, and 1000 g, respectively)

涂层 1 的断裂韧性值 K_{IC} ^[27] 为

$$K_{IC} = 0.079 \frac{P}{a^{1.5}} \lg \left(\frac{4.5a}{c} \right), \quad (5)$$

式中 P 为施加的载荷(单位为 N), a 为压痕对角线半长(单位为 μm), c 为裂纹顶端到压痕的长度与压痕对角线半长之和(单位为 μm)。通过测量涂层 1 裂纹顶端到压痕的长度平均值,计算得到涂层 1 的 K_{IC} 约为 $2.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

3.5 Ni-Mo-Si 涂层的耐摩擦磨损性能

图 8 所示为涂层 1~3 及 Cu 基体的摩擦系数曲线,可以看出,铜基体的摩擦系数是三种涂层摩擦系数的 2.5~2.8 倍,涂层 1~3 的摩擦系数依次约为 0.44、0.50、0.55。在前 2200 s,涂层 1 的摩擦系数最低,且摩擦系数随着摩擦试验的进行而逐渐增大,这是由于磨屑进入磨痕并参加了摩擦磨损。涂层 1 在摩擦进行 2200 s 之后,摩擦曲线出现巨幅波动,这是因为被摩擦的是靠近基体的长条状树枝晶,枝晶间距大(枝晶间组织为 Ni₂Si),容易产生扩展裂纹并崩裂;而在 2200 s 之前摩擦区域为致密的等轴晶区,有效阻碍了裂纹的产生与扩展。涂层 2 的枝晶(γ -Ni/Mo₅Si₃)分布均匀且致密,因此摩擦曲线平滑,且在摩擦力和压力的共同作用下不易产生裂纹。从图 8 可知,涂层 3 的摩擦系数最大,这是因为涂层 3 的物相为 γ -Ni、Mo_{ss} 和 Mo₂Ni₃Si,涂层硬度较低。在摩擦过程中,磨痕表面很容易和对磨球发生冷焊现象,因此涂层 3 表现出了明显的黏着磨损现象。涂层 1、2 的主要强化相都是硅化物,摩擦系数主要取决于涂层的硬度,而涂层的硬度由硅化物的种类和数量决定,因此涂层 1 与涂层 2 的摩擦系数存在差异。涂层 1、2 的摩擦系数低于涂层 3 的,部分原因是磨损机制的不同,涂层 1、2 的磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损的混合。

图 9 所示为三种涂层的平均磨痕深度,可以看出,随着涂层硬度的提高,涂层的磨痕深度逐渐减小,涂层 1~3 的磨痕深度依次为 6.30,5.26,7.00 μm ,涂层 2 的耐磨性能最好。

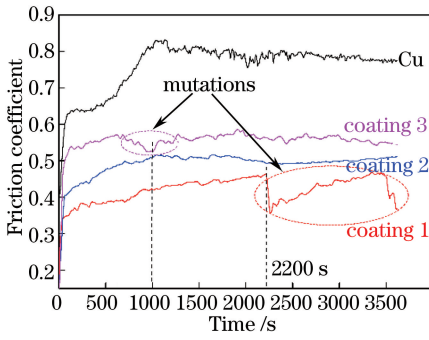


图 8 涂层 1、2、3 和 Cu 的摩擦系数

Fig. 8 Friction coefficients of coatings 1, 2, 3 and Cu

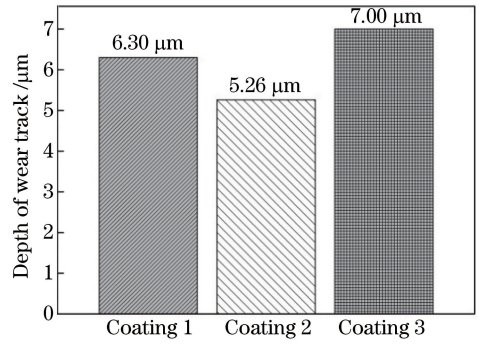


图 9 涂层 1、2、3 的磨痕深度

Fig. 9 Wear track depths of coatings 1, 2, 3

4 结 论

利用激光熔覆技术,在铜基体表面制备了 Ni-Mo-Si 三元合金涂层,并研究了涂层的相组成,对比了各涂层的硬度与韧性,得到如下结论。

- 1) 涂层 1(40Ni-20Mo-40Si)的组成物相主要为 γ -Ni/MoSi₂ 和 Ni₂Si,涂层 2(40Ni-30Mo-30Si)的主要物相为 γ -Ni/Mo₅Si₃ 和 Ni₂Si,涂层 3 的物相为 γ -Ni 和 Mo₅Si₃/Mo₂Ni₃Si。
- 2) Ni-Mo-Si 涂层的硬度相对于 Cu 基体的有了较大的提高,涂层 1~3 的硬度依次为 1100,1200,860 HV,相对于铜基体对的硬度(55 HV)分别提高了 20 倍、22 倍、15 倍。
- 3) 涂层 1 和涂层 2 的断裂韧性较差,涂层 3 的断裂韧性较好。
- 4) 涂层 2 的耐磨损性能最好,涂层 1 容易产生裂纹甚至发生崩裂,涂层 3 的摩擦系数较高。涂层 1~3 的摩擦系数依次为 0.44,0.50,0.55,磨痕深度依次为 6.30,5.26,7.00 μm 。

参 考 文 献

- [1] Langlois C, Guerin S, Sennour M, *et al.* Thermo-mechanical behaviour of nanostructured copper[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 434: 279-282.
- [2] Shen Y S, Lattari P, Gardner J, *et al.* Metals handbook: Electrical contact materials[M]. Ohio: ASM International, 1990, 2: 840-868.
- [3] Petrovic J J, Vasudevan A K. Key developments in high temperature structural silicides[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1/2): 1-5.
- [4] Vasudevan A K. A comparative overview of molybdenum silicide composites[J]. Materials Science and Engineering A, 1992, 155(1/2): 1-17.
- [5] Schneibel J H, Liu C T, Easton D S, *et al.* Microstructure and mechanical properties of Mo-Mo₃Si-Mo₅SiB₂ silicides [J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1/2): 78-83.
- [6] Chu F, Thoma D J, McClellan K J, *et al.* Mo₅Si₃ single crystals: physical properties and mechanical behavior[J]. Materials Science and Engineering A, 1999, 261(1): 44-52.
- [7] Duan G, Wang H M. High-temperature wear resistance of a laser-clad γ /Cr₃Si metal silicide composite coating[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(1): 107-111.
- [8] Ming Q, Lim L C, Chen Z D. Laser cladding of nickel-based hard facing alloys[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 106(2/3): 174-182.
- [9] Wang H, Xia W M, Jin Y S. A study on abrasive resistance of Ni-based coatings with a WC hard phase[J]. Wear, 1996, 195(1/2): 47-52.
- [10] Yang Jiaoxi, Wang Zhicheng, Wang Xin, *et al.* Microstructure and properties of laser cladding MoSi₂ composite coating [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(12): 1203004.
杨胶溪, 王志成, 王欣, 等. 激光熔覆 MoSi₂ 复合涂层组织演变与性能研究[J]. 中国激光, 2013, 40(12): 1203004.
- [11] Zhang P L, Liu X P, Lu Y L, *et al.* Microstructure and wear behavior of Cu-Mo-Si coatings by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2014, 311: 709-714.

- [12] Wang H M, Wang C M, Cai L X. Wear and corrosion resistance of laser clad Ni₂Si/NiSi composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 168(2/3): 202-208.
- [13] Cai L X, Wang H M, Wang C M. Corrosion resistance of laser clad Cr-alloyed Ni₂Si/NiSi intermetallic coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182(2/3): 294-299.
- [14] Wang H M, Cao F, Cai L X, *et al.* Microstructure and tribological properties of laser clad Ti₂Ni₃Si/NiTi intermetallic coatings[J]. Acta Materialia, 2003, 51(20): 6319-6327.
- [15] Lü Xudong, Wang Huaming. Microstructure of laser clad MoSi₂ metal silicide composite coating[J]. Applied Laser, 2002, 22(3): 272-274.
吕旭东, 王华明. 激光熔覆 MoSi₂金属硅化物复合材料涂层显微组织[J]. 应用激光, 2002, 22(3): 272-274.
- [16] Lü Xudong, Wang Huaming. Microstructure and wear properties of laser clad Mo₂Ni₃Si/NiSi metal silicide composite coatings[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(10): 848-851.
吕旭东, 王华明. 激光熔覆 Mo₂Ni₃Si/NiSi金属硅化物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.
- [17] Liu Xiaopeng, Zhang Peilei, Lu Yunlong, *et al.* Study on tribological properties of Ni-based silicide coatings on copper by laser cladding[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(9): 0906005.
刘晓鹏, 张培磊, 卢云龙, 等. 纯铜表面激光熔覆 Ni基硅化物涂层的摩擦学性能研究[J]. 中国激光, 2015, 42(9): 0906005.
- [18] Zhuang Qiaoqiao, Zhang Peilei, Li Mingchuan, *et al.* Microstructure and wear resistance of Ni-Ti-Si coatings on copper alloy by laser clad[J]. Chinese J Lasers, 2017, 44(11): 1102002.
庄乔乔, 张培磊, 李明川, 等. 铜合金表面激光熔覆 Ni-Ti-Si涂层组织及耐磨性研究[J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1102002.
- [19] Przybylowicz J, Kusinski J. Laser cladding and erosive wear of Co-Mo-Cr-Si coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 13-18.
- [20] Yao Jianhua. Laser surface modification technology and application [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012.
姚建华. 激光表面改性技术及其应用 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2012.
- [21] Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element [J]. Materials Transactions, 2005, 46(12): 2817-2829.
- [22] Slater J C. Atomic radii incrystals [J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, 41(10): 3199-3204.
- [23] Yue T M, Xie H, Lin X, *et al.* Solidification behaviour in laser cladding of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy on magnesium substrates [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 587: 588-593.
- [24] Gaumann M, Bezencon C, Canalis P, *et al.* Single-crystal laser deposition of superalloys: processing-microstructure maps [J]. Acta Materialia, 2001, 49: 1051-1062.
- [25] Xu Yawei, Wang Huaming. Microstructure and room-temperature dry sliding wear behavior of Mo₂Ni₃Si/ γ dual-phase alloy [J]. Acta Metallurgica, 2006, 42(7): 722-726.
徐亚伟, 王华明. Mo₂Ni₃Si/ γ 双相合金的显微组织及室温干滑动磨损行为研究 [J]. 金属学报, 2006, 42(7): 722-726.
- [26] Cai L X, Wang C M, Wang H M. Laser cladding for wear-resistant Cr-alloyed Ni₂Si-NiSi intermetallic composite coatings [J]. Materials Letters, 2003, 57(19): 2914-2918.
- [27] Masanta M, Shariff S M, Choudhury A R. 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.