

激光熔覆 NiCrBSi 涂层的高温摩擦行为

余廷*, 陈杰, 饶锡新, 张子翔

南昌大学机电工程学院, 江西 南昌 330031

摘要 通过激光熔覆技术制备得到 NiCrBSi 涂层, 分析了涂层的显微组织和物相, 研究了不同温度下涂层的耐磨性能, 讨论了 700 °C 和 750 °C 高温摩擦环境下显微组织演变和摩擦磨损机制, 确定了涂层适用的工作温度区间。结果表明, 涂层主要包括 γ -Ni、 Cr_3C_7 、CrB 和 Ni-B-Si 共晶组织; 700 °C 时增强相 Cr_3C_7 和 CrB 保持稳定, 共晶组织轻微分解, 涂层的耐磨性较常温略有减弱, 磨损机制为磨粒磨损和黏着磨损; 750 °C 时 CrB 未分解, 但 Cr_3C_7 和共晶组织明显分解, 这导致涂层磨损和软化严重, 在边缘形成飞边, 涂层因严重塑性变形而失效。

关键词 材料; 激光加工; 激光熔覆; NiCrBSi 合金; 镍基合金; 高温摩擦; 工作温度

中图分类号 TG142

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.101601

High Temperature Wear Behaviors of Laser Cladded NiCrBSi Coatings

Yu Ting*, Chen Jie, Rao Xixin, Zhang Zixiang

School of Mechanical & Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang, Jiangxi 330031, China

Abstract The NiCrBSi coatings are produced by the laser cladding technique. The microstructures and phases of these coatings are analyzed. The wear tests are carried out at different temperatures. The evolution of microstructures and the wear mechanism at high temperatures of 700 °C and 750 °C are discussed. The applicable working temperature range of coatings is determined. The results show that the coatings are mainly composed of γ -Ni, Cr_3C_7 , CrB, and Ni-B-Si eutectics. At the temperature of 700 °C, the reinforced phases of Cr_3C_7 and CrB are kept stable, and the eutectics are slightly decomposed. The wear resistance is a little lower than that at room temperature, and the wear mechanism is adhesion wear and abrasion wear. In contrast, at the temperature of 750 °C, Cr_3C_7 and the eutectics are obviously decomposed, but CrB is kept stable. As a result, the coating is severely worn and softened. Moreover, the fins are formed at its periphery. The coating is subjected to failure due to severe plastic deformation.

Key words materials; laser processing; laser cladding; NiCrBSi alloy; Ni-based alloy; high temperature wear; working temperature

OCIS codes 160.3900; 350.3390; 350.3850

1 引言

NiCrBSi 镍基合金具有高硬度、良好的耐腐蚀性能和优异的常温 (RT)、高温耐磨性能, 且价格适中, 常用于提高模具、核电站阀门、热交换机、压辊等零部件的耐磨性能^[1-2]。NiCrBSi 镍基合金涂层的耐磨性能一直是一个研究热点, 许多学者详细地研究了 NiCrBSi 镍基合金的常温耐磨性能^[3-5]和高温耐磨性能^[6-10]。Zhang 等^[10]研究了 500 °C 时镍基涂

层的摩擦磨损机制; Guo 等^[6]比较了 500 °C 时 NiCrBSi 与 NiCrBSi/WC-Ni 合金的耐磨性; Kesavan 等^[9]讨论了 550 °C 下不同摩擦磨损条件对涂层摩擦磨损机理的影响; He 等^[7]将摩擦磨损实验温度提高到了 600 °C; Gurumoorthy 等^[2]研究了涂层在 650 °C 下的高温稳定性; da Silva 等^[8]分析了涂层稀释率对高温耐磨性的影响。这些研究显示在高温摩擦时材料的塑性提高, 脆性下降, 摩擦时产生的氧化磨屑又起到润滑作用, 因此磨损量比常温

收稿日期: 2018-11-21; 修回日期: 2018-12-01; 录用日期: 2018-12-07

基金项目: 国家自然科学基金(51565035, 51275303)、江西省自然科学基金(20151BAB206045)

* E-mail: yuyeting@sina.com

时更小。300 °C 磨损机制主要是磨粒磨损和黏着磨损^[7,9],未形成大块致密的氧化膜。随着温度升高到 600 °C,磨损机制转为塑性变形和严重的氧化磨损^[7,9],此时能形成连续的氧化膜,以降低磨损量。

涂层高温耐磨性与材料的显微组织关系密切,尤其增强相的高温稳定性对涂层的耐磨性至关重要。然而,现有研究侧重于分析不同温度下镍基涂层摩擦磨损机理,而未讨论不同温度载荷下显微组织如何演变并影响涂层高温耐磨性能。衡量涂层高温耐磨性的一个重要指标是最高工作温度,已有文献鲜有关于 NiCrBSi 镍基涂层高温摩擦适用工作温度的讨论。

制备镍基涂层的方法主要有火焰喷涂^[3]、超音速喷涂^[11]、等离子弧堆焊^[8]、激光熔覆^[12]等。其中,激光熔覆技术是一种相对较新的技术,它利用高能

激光将金属粉末堆积在零件表面,以改善零件的性能,其优点是涂层稀释率低,涂层与基体结合牢固,易于实现精确的自动化控制。激光熔覆属于快热快冷过程,涂层材料经历非平衡凝固,显微组织处于非平衡状态,其高温稳定性有其自身的特点。本文将利用激光熔覆技术制备 NiCrBSi 镍基合金涂层,研究不同温度对涂层显微组织和高温耐磨性的影响,初步确定涂层高温摩擦适用的工作温度。

2 实验

镍基合金粉末选用 Ni60 镍基自熔合金粉末,颗粒大小为 42.5~115 μm。基体材料选用 304 不锈钢,尺寸为 Φ60 mm×10 mm,熔覆前,基体表面用砂轮磨平并用丙酮清洗。Ni60 和基体的化学成分见表 1。

表 1 基体和 Ni60 合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical compositions of substrate and Ni60 alloy (mass fraction, %)

Material	C	Si	B	Mn	Fe	Cr	Ni
Ni60	0.80	4.00	3.50	—	15.00	15.50	Bal.
Substrate	0.08	1.00	—	2.00	Bal.	20.00	11.00

采用 4 kW 光纤激光器。采用预置法制备两层涂层,每层涂层约为 1 mm。优选熔覆工艺参数如下:功率为 900 W,扫描速度为 180 mm·min⁻¹,多道熔覆的搭接率为 30%,光斑约为 4 mm,基体预热 450 °C。熔覆过程中采用氩气保护涂层。

使用硝基盐酸(HCL 与 HNO₃ 体积比为 3:1)腐蚀试样。使用场发射扫描电镜观察涂层显微组织,能谱仪(EDS)分析物相化学成分。通过 X 射线衍射仪(XRD)分析物相,采用维氏显微硬度计测量涂层横截面积的显微硬度。

为了了解高温对涂层显微组织的影响,将试样分别在 700 °C 和 750 °C 下加热 1 h,然后在空气中冷却。

采用盘-销式高温摩擦磨损机研究干摩擦环境下涂层的高温摩擦磨损行为。摩擦试样切成直径为

4 mm 的圆柱。对磨圆盘由可以耐 800 °C 高温的 304 不锈钢制成。实验前,将涂层和圆盘表面磨平并用乙醇溶液清洗干净。实验时,将试样分别加热至 600,700,750 °C,保温 10 min,在维持温度不变的前提下将涂层压在静止圆盘上转动 1 h,转动速度为 63 r·min⁻¹,转动半径为 10 mm,载荷为 90 N。摩擦磨损实验后用纯净的乙醇超声清洗摩擦试样。用精度为 0.1 mg 的天平测量磨损质量,磨损质量取 3 次磨损实验的平均值。

3 实验结果与分析

3.1 宏观及显微组织

激光熔覆制备得到的 Ni60 涂层的涂层组织致密,无裂纹,如图 1 所示。

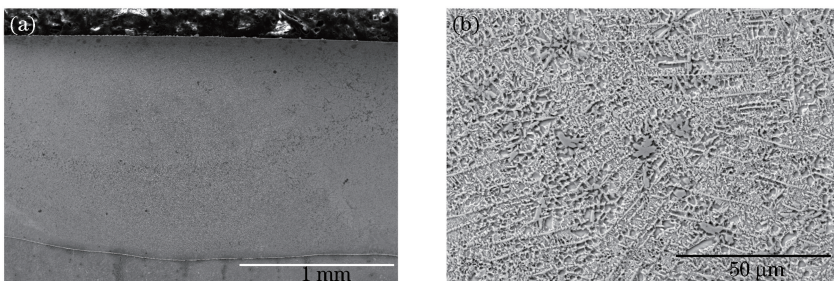


图 1 激光熔覆 Ni60 涂层形貌。(a)宏观;(b)微观

Fig. 1 Morphology of laser cladded Ni60 coating. (a) Macroscopic; (b) microscopic

高碳 NiCrBSiC 涂层中包含高硬度的初生碳化物、硼化物,以及 Ni-B-Si 共晶组织,这使得涂层具有高硬度和良好的耐磨性能。与以前的研究成果类似^[8,13-14],激光熔覆制备得到的涂层中包括 γ -Ni、枝晶状的 Cr_7C_3 碳化物、花朵状的 CrB 硼化物以及分布在初生相之间的 Ni-B-Si 共晶组织,诸如 Ni_3B 、 Ni_2B 和 Ni_3Si 等物相,如图 2 所示。

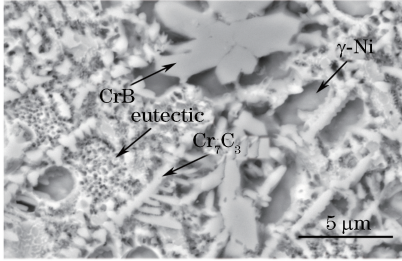


图 2 Ni60 涂层显微组织

Fig. 2 Microstructure of Ni60 coating

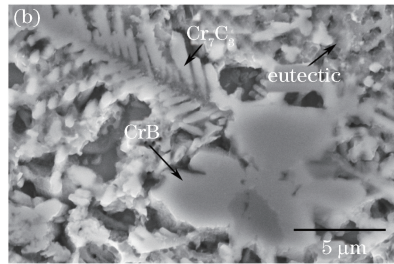
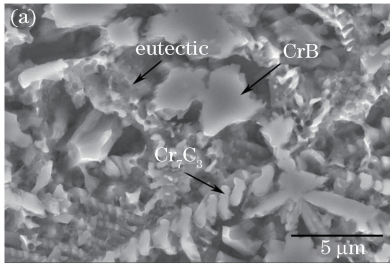


图 3 热处理后 Ni60 涂层的显微组织。(a) 700 °C;(b) 750 °C

Fig. 3 Microstructures of Ni60 coating after heat treatment. (a) 700 °C; (b) 750 °C

CrB 是涂层的另一增强相,如表 3 所示,不同温度下,CrB 中各元素的比例基本没有变化,意味着 CrB 在高温下未发生分解。

上述分析表明,Ni60 涂层的显微组织在 700 °C 保持稳定,而当温度载荷再提高 50 °C 时,显微组织不再稳定,发生分解。

表 2 热处理前后 Cr_7C_3 的 EDS 分析结果(原子数分数,%)

Table 2 EDS analysis results of Cr_7C_3 before and after heat treatment (atomic fraction, %)

Temperature	Ni	Fe	Cr	Si	C
Room temperature	21.47	9.80	28.61	5.44	34.68
700 °C	21.86	11.45	31.89	2.86	31.94
750 °C	24.78	12.13	35.36	5.70	22.02

表 3 热处理前后 CrB 的 EDS 分析结果(原子数分数,%)

Table 3 EDS analysis results of CrB before and after heat treatment (atomic fraction, %)

Temperature	Ni	Fe	Cr	Si	B	C
Room temperature	2.24	3.96	26.26	0.29	63.21	4.04
700 °C	1.98	3.20	24.28	0.27	61.92	8.36
750 °C	3.65	4.50	25.62	0.39	61.82	4.02

各种增强相中, Cr_7C_3 碳化物所占比例最大,是涂层的主要增强相。经历 1 h,700 °C 热处理后, Cr_7C_3 枝晶仍然轮廓清晰,形态完整,只是轮廓有轻微的钝化,枝晶未发生明显的溶解现象,Ni-B-Si 共晶组织亦只是有轻微的溶解,如图 3(a)所示。而经过 1 h,750 °C 热处理后, Cr_7C_3 碳化物枝晶轮廓钝化明显,表明碳化物存在较严重的溶解,如图 3(b)所示。共晶组织形态变化显著,面积缩小,分解严重。

为进一步量化热载荷下 Cr_7C_3 碳化物的分解程度,采用半定量的 EDS 分析探测碳化物中碳元素含量的变化情况。表 2 表明,与 RT 涂层相比,700 °C 下 Cr_7C_3 碳化物中碳元素的原子百分比从 34.68% 降到 31.94%,降幅并不明显,碳化物未大幅失碳,而经过 750 °C 高温后, Cr_7C_3 碳化物碳含量大幅降至 22.02%,碳化物严重分解。

X 射线衍射分析表明常温下 Ni60 涂层的物相主要为 γ -Ni 固溶体、 Cr_7C_3 、CrB、 Ni_3Si 和 Ni_xB 等,如图 4 所示。700 °C 和 750 °C 热处理后,从 X 射线衍射分析图样中难以检测到 Ni_3Si ,说明 Ni_3Si 发生了分解,这与图 3 所示的共晶组织发生分解的形貌相吻合。

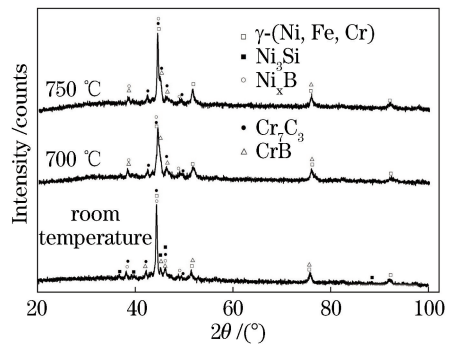


图 4 热处理前后 XRD 分析结果

Fig. 4 XRD analysis results before and after heat treatment

3.2 硬度测试

图 5 是热处理前后涂层硬度的变化情况。常

温, 700 °C 和 750 °C 下涂层的平均硬度分别为 795.92, 745.6 和 697.24, 硬度呈逐步下降趋势。Ni60 的高硬度是因为其包含高比例的初生碳化物和硅化物共晶组织等硬质相, 基体相处于过饱和状态, 基体相中存在大量的位错。700 °C 时, 初生 M_7C_3 和共晶组织略有分解, 位错密度下降, 整体硬

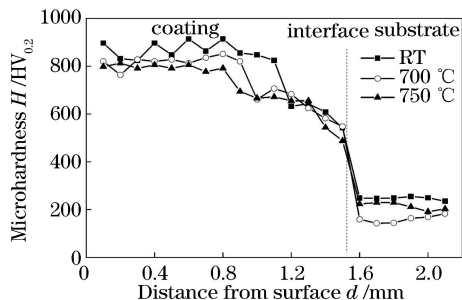


图 5 热处理前后的显微硬度

Fig. 5 Microhardness before and after heat treatment

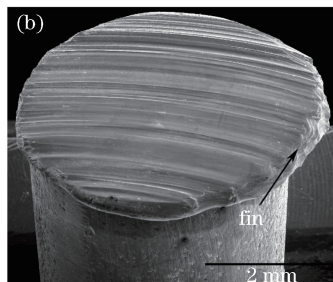
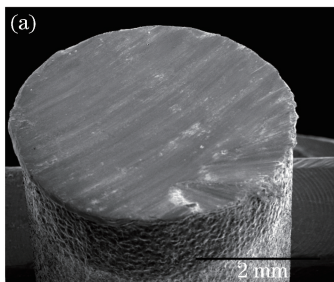


图 6 高温摩擦后的试样。(a) 700 °C; (b) 750 °C

Fig. 6 Specimens after high temperature wear. (a) 700 °C; (b) 750 °C

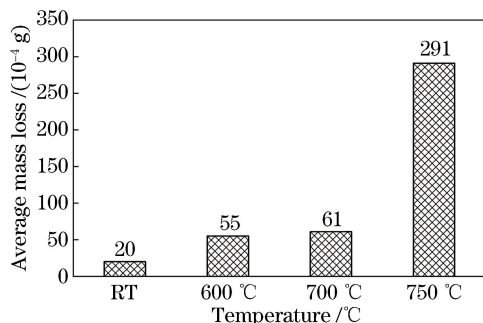


图 7 Ni60 涂层磨损随温度的变化

Fig. 7 Mass loss of Ni60 coating versus temperature

一般而言, 材料的高温耐磨性取决于物相的热稳定性、基体/硬质相界面结合强度以及摩擦时产生的氧化物。700 °C 时, 涂层物相基本保持稳定, 基体/硬质相界面结合良好, 材料仍具有高硬度。摩擦产生的磨粒难以大量地去除涂层材料, 而只能在表面留下细小的划痕, 形成轻微的磨粒磨损。如图 8 (a) 所示, 另一方面, EDS 分析表明这些磨粒发生了氧化 ($Ni-7.78Cr-7.52Fe-2.44Si-58.63O$, 数字为原子

度轻微下降, 当温度提高到 750 °C 时, M_7C_3 和共晶组织进一步分解, 导致整体硬度大幅下降。

3.3 高温耐磨性

图 6 是 700 °C 和 750 °C 下高温摩擦实验得到的试样。700 °C 下涂层表面平整, 并未发生严重塑性变形, 如图 6(a) 所示, 仍保持良好的耐磨性。而温度上升到 750 °C 后, 如图 6(b) 所示, 750 °C 磨损表面更为粗糙, 存在很深的犁沟, 塑性变形严重, 涂层耐磨性剧烈下降, 涂层软化并在涂层边缘形成飞边, 可以认定涂层失效, 无法用于提高基体的耐磨性。

如图 7 所示, 随着温度的升高, 涂层的磨损量也在不断升高, 600 °C 和 700 °C 下的磨损量变化不大。当温度从 700 °C 上升到 750 °C 时, 磨损量急剧增大了 4.8 倍。如果考虑涂层塑性流动且在边缘形成难以去除的飞边, 实际的磨损量将更大, 此时, 已无法合理评价涂层的磨损量。

数分数, %), 但是无法形成对表面起保护作用的连续氧化膜, 故只能抛光涂层表面。在摩擦过程中, 氧化磨粒逐渐聚集, 如图 8(a) 所示, 将摩擦表面隔开, 减少了接触面积, 起到了降低磨损的作用。反复的疲劳摩擦过程中, 材料的亚表层产生裂纹, 随着裂纹的扩展, 材料从涂层上脱离, 留下凹坑, 呈现黏着磨损特征。

750 °C 时, 基体相变得更软, 作为主要硬质相的 Cr_7C_3 发生分解, 涂层严重软化, 塑性增加。涂层在法向和切向载荷作用下发生塑性流动变形, 难以形成高应力的黏结点, 在亚表面也难以产生裂纹, 涂层不具备产生黏着磨损的条件。摩擦产生的磨粒氧化物并没有附着在涂层表面或形成连续的氧化层, 而是聚集在更软的对磨件上。碳化物的分解导致其硬度下降, 无法抵御附着在对磨件上磨粒的犁削, 从而在涂层表面形成深的犁沟, 如图 8(b) 所示。一些未附着在表面的细小磨粒夹在对磨表面中间, 构成三体摩擦, 切削涂层表面, 产生磨粒磨损, 如图 8(b) 所示。

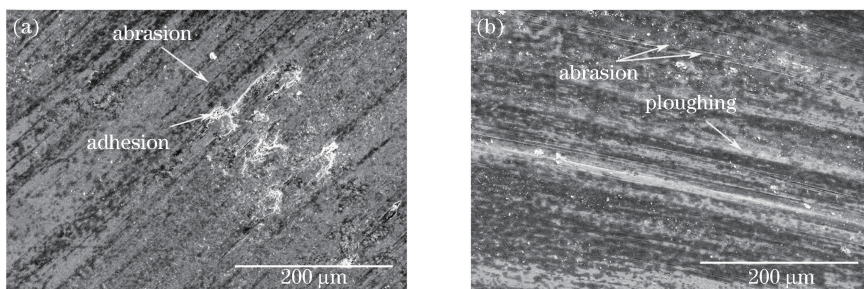


图 8 高温摩擦后的涂层表面形貌。(a) 700 °C ;(b) 750 °C

Fig. 8 Surface morphologies of coating after high temperature wear. (a) 700 °C ; (b) 750 °C

材料中硬质相在摩擦过程中起到支撑和抗切削作用。Ni60 涂层的高硬度和良好的耐磨性得益于涂层中含有大量的硬质相,诸如粗大 Cr_7C_3 碳化物、CrB 硼化物以及 Ni-Si-B 共晶组织,其中作为主要增强相的 Cr_7C_3 碳化物对涂层的耐磨性影响最大。同样地,Ni60 涂层的高温耐磨性也取决于这些硬质相的高温稳定性能,尤其是 Cr_7C_3 碳化物的高温稳定性。硬质相所能承受的极限温度也就决定了涂层最高的工作温度。Gurumoorthy 等^[2]发现涂层在 650 °C 下仍能保持热稳定性。本研究中,600 °C 和 700 °C 时,磨损量平稳,说明该阶段涂层机械性能并未发生大的变化。扫描电镜和能谱分析表明,700 °C 时, Cr_7C_3 碳化物未发生明显的分解,碳化物枝晶保持完整的初始形貌,对涂层仍能起到强化作用,但 Ni_3Si 共晶组织发生较为明显的分解,这削弱了涂层在 700 °C 的整体高温耐磨性,磨损率从常温下的 $1.23 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$ 提高到 $3.76 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$,但仍属于轻微磨损范围。然而,当温度仅提高 50 °C 至 750 °C 时,涂层中的 Cr_7C_3 碳化物粗化,失碳严重,硬度下降,再也无法承受高接触应力,阻止了磨粒的切削运动,同时,大量共晶组织溶解进一步加剧涂层软化,导致摩擦过程中涂层因发生严重的塑性变形而失效。可见,高碳镍基合金 Ni60 涂层最高温度应在 700 °C 左右,不能高于 750 °C。

4 结 论

讨论了 700 °C 和 750 °C 高温摩擦环境下涂层的显微组织演变和摩擦磨损机制,发现激光熔覆 Ni60 涂层在 700 °C 时显微组织稳定,700 °C 高温摩擦下涂层只发生轻微磨损;而 750 °C 时,涂层碳化物枝晶开始分解,共晶组织分解明显,750 °C 高温摩擦下涂层发生严重的塑性变形而失效,表明涂层不适合 750 °C 高温摩擦工作环境。由此,可以确定激光熔

覆 Ni60 涂层的最高工作温度在 700 °C 左右,小于 750 °C。

参 考 文 献

- [1] Fernandes F, Polcar T, Loureiro A, *et al.* Effect of the substrate dilution on the room and high temperature tribological behaviour of Ni-based coatings deposited by PTA on grey cast iron [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 281: 11-19.
- [2] Gurumoorthy K, Kamaraj M, Rao K P, *et al.* Microstructural aspects of plasma transferred arc surfaced Ni-based hardfacing alloy [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 456 (1/2): 11-19.
- [3] Navas C, Colaço R, de Damborenea J, *et al.* Abrasive wear behaviour of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2006, 200(24): 6854-6862.
- [4] Rodriguez J, Martin A, Fernandez R, *et al.* An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings[J]. *Wear*, 2003, 255 (7/8/9/10/11/12): 950-955.
- [5] Hemmati I, Ocelik V, de Hosson J T M. Dilution effects in laser cladding of Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloys[J]. *Materials Letters*, 2012, 84: 69-72.
- [6] Guo C, Zhou J S, Chen J M, *et al.* High temperature wear resistance of laser cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni composite coatings [J]. *Wear*, 2011, 270(7/8): 492-498.
- [7] He X M, Liu X B, Wang M D, *et al.* Elevated temperature dry sliding wear behavior of nickel-based composite coating on austenitic stainless steel deposited by a novel central hollow laser cladding[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 258(1): 535-541.
- [8] da Silva L J, D' Oliveira A S C M. NiCrSiBC coatings: effect of dilution on microstructure and high temperature tribological behavior [J]. *Wear*, 2016,

- 350/351: 130-140.
- [9] Kesavan D, Kamaraj M. The microstructure and high temperature wear performance of a nickel base hardfaced coating [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 204(24): 4034-4043.
- [10] Zhang J, Hu Y, Tan X J, *et al.* Microstructure and high temperature tribological behavior of laser cladding Ni60A alloys coatings on 45 steel substrate [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2015, 25(5): 1525-1532.
- [11] Carrasquero E J, Lesage J, Puchi-Cabrera E S, *et al.* Fretting wear of HVOF Ni-Cr based alloy deposited on SAE 1045 steel [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202(18): 4544-4551.
- [12] Fernandez E, Cadenas M, Gonzalez R, *et al.* Wear behaviour of laser clad NiCrBSi coating [J]. *Wear*, 2005, 259(7/8/9/10/11/12): 870-875.
- [13] Hemmati I, Ocelik V, Csach K, *et al.* Microstructure and phase formation in a rapidly solidified laser-deposited Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloy [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2014, 45(2): 878-892.
- [14] Hemmati I, Rao J C, Ocelik V, *et al.* Electron microscopy characterization of Ni-Cr-B-Si-C laser deposited coatings [J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2013, 19(1): 120-131.