

激光与光电子学进展

原位生成 TiC 对 TiC-Ni25 复合涂层常温/高温耐磨性的影响

江国业^{1*}, 彭晨²¹中国民航大学航空工程学院, 天津 300300;²中国民航大学交通科学与工程学院, 天津 300300

摘要 为了提高球墨铸铁的耐磨损性能,采用原位生成和直接添加 TiC 的方法激光熔覆制备 TiC-Ni25 金属复合涂层,研究不同 Ti 添加量对 TiC-Ni25 复合涂层微观组织、显微硬度以及 25, 200, 400 °C 温度下的摩擦磨损性能的影响。结果表明:具有较强导热性和促石墨化的 Ti 元素减少了复合涂层与基体结合区莱氏体的生成;Ti 作为强碳化物形成元素也促进了 TiC 的原位生成, TiC 在涂层中起到细晶强化、晶间强化和弥散强化的综合作用,提高了涂层的耐磨性能,同时起到控制复合涂层气孔、裂纹缺陷的作用。添加 Ti 后原位生成 TiC, TiC 对涂层硬度的增强作用与富集 Ti 对涂层的增韧作用呈现互斥效应。5%Ti-10%TiC-Ni 复合涂层的显微硬度较 2%Ti-10%TiC-Ni 和 8%Ti-10%TiC-Ni 复合涂层更高,而且该涂层在各环境温度下所表现出的摩擦磨损性能也更好,主要是因为形成了致密氧化膜,强化了对磨损区域的保护。200 °C 时各复合涂层的摩擦因数、磨损体积和磨损率均增大,这是由于粗糙氧化膜的形成降低了耐磨性能。复合涂层在 25 °C 温度下的主要磨损机制为磨粒磨损和轻微黏着磨损,在 200 °C 和 400 °C 时主要是氧化磨损、疲劳磨损和黏着磨损。

关键词 激光熔覆; 复合涂层; TiC; 摩擦磨损

中图分类号 TG174.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231012

Effect of *in situ* TiC Generation on the Ambient/High Temperature Wear Resistance of TiC-Ni25 Composite CoatingsJiang Guoye^{1*}, Peng chen²¹School of Aeronautical Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China;²School of Transportation Science and Engineering, Civil Aviation University of China, Tianjin 300300, China

Abstract To improve the wear resistance of ductile iron, TiC-Ni25 metal composite coatings are prepared by laser fusion coating using *in situ* generation and direct TiC addition. The effects of different Ti additions on the microstructure, microhardness and friction and wear properties of TiC-Ni25 composite coatings at 25 °C, 200 °C and 400 °C are respectively investigated. The results show that Ti, which has strong thermal conductivity and promotes graphitization, reduces the generation of lysite in the bonding area between the composite coating and the matrix. And Ti, which is a strong carbide forming element, also promotes the *in situ* generation of TiC, which plays a role for combination of fine grain strengthening, intergranular strengthening and diffusion strengthening in the coating. The addition of Ti improves the wear resistance of the coating, controls the porosity and cracks defects of the composite coating. Due to the competition between the hardness enhancement of TiC generated *in situ* and the toughening effect of enriched Ti, the microhardness of the 5%Ti-10%TiC-Ni composite coating is higher than that of 2%Ti-10%TiC-Ni and 8%Ti-10%TiC-Ni coatings. The friction and wear properties of the 5%Ti-10%TiC-Ni composite coating are excellent at above temperatures because of the formation of dense oxide film, which strengthens the protection of the wear area. The increases in friction coefficient, wear volume and wear rate of the composite coatings at 200 °C are due to the formation of rough oxide film, which reduces the wear resistance. The main wear mechanisms of the composite coatings are abrasive wear and slight adhesive wear at 25 °C, and oxidation wear, fatigue wear and adhesive wear at 200 °C and 400 °C.

Key words laser cladding; composite coating; TiC; friction and wear

收稿日期: 2023-04-03; 修回日期: 2023-05-08; 录用日期: 2023-05-13; 网络首发日期: 2023-05-23

基金项目: 国家自然科学基金民航联合基金重点项目(U2033211)

通信作者: *gyjiang@cauc.edu.cn

1 引言

球墨铸铁因具有良好的铸造特性、导热性、耐冲击性和减震性,在汽车、船舶等工业领域被广泛用于发动机缸盖、曲轴、机床床身、凸轮等的制造。发动机中各零部件的工作温度可达 $180\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1-2],随着对发动机要求的提高,高温高压等恶劣工作环境使零部件磨损更加严重,降低了发动机运行的安全性和稳定性。通常采用喷砂、化学镀、电镀、激光淬火和激光熔覆等^[3-5]表面处理技术改善球墨铸件表面的耐磨性能,延长其使用寿命。其中激光熔覆技术因具有能量密度高、稀释率低、熔覆组织精细和经济有效等优点,被用作修复受损球墨铸铁件^[6-7]。

目前,研究者在铸件表面制备耐磨涂层的常用方法是在金属基粉末中添加金属氧化物、氮化物、硼化物和碳化物等颗粒增强相形成金属基复合涂层。其中碳化钛(TiC)陶瓷颗粒因力学性能优异和价格低廉,被研究者们用作严苛环境下服役工件表面硬度和耐磨性的增强剂。Dong等^[8]采用TiC/Ti-Ni-Si合金粉末激光熔覆TiC增强Ti-Ni-Si金属间化合物复合涂层,得到的TiC增强涂层的耐磨性比基体提高了170倍,比未加TiC涂层时提高了4倍。Zhao等^[9]激光熔覆制备了TiC/TiN/B₄C-Ni基复合涂层,该涂层的硬度和耐磨性良好,但力学性能波动较大。

直接添加陶瓷颗粒法得到的涂层硬度和耐磨性提升效果显著,但存在涂层界面结合不良、陶瓷颗粒聚合现象严重以及裂纹^[10]和气孔^[11]增加等局限性。于是很多研究者利用激光熔覆原位生成的方法制备陶瓷颗粒增强复合涂层。Yang等^[12]用Ni基粉、石墨和Ti粉混

合物原位合成TiC-Ni基复合涂层,涂层均匀连续,无气孔和裂纹。Zhang等^[13]利用直接激光熔覆TiC粉末制备复合涂层,同时利用Ti粉和石墨原位生成TiC颗粒来增强涂层。对两种涂层进行比较后发现,原位生成法获得的涂层的显微硬度提升效果不如直接添加法显著,但缺陷明显减少。

因此,为有效抑制复合涂层缺陷的同时提升复合涂层的硬度和耐磨性能,本文在球墨铸铁表面分别使用直接添加和原位生成TiC的方法激光熔覆制备TiC-Ni25复合涂层,研究Ti含量对TiC-Ni25复合涂层缺陷、微观结构、显微硬度以及常温/高温下耐磨性的影响。

2 材料与方法

采用球墨铸铁QT400(150 mm×200 mm×15 mm)为基体材料。粉末材料由球形Ti粉(53~106 μm)、球形Ni25合金粉末(53~106 μm)和类球形TiC粉(53~150 μm)组成,表1显示了Ni25合金粉末的化学成分。使用FA2004电子天平(精度为0.1 mg)按一定质量配比制成4种混合粉末,具体配比如表2所示。利用机械混合均匀,再将复合粉末置于温度为 $120\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥90 min。用贝亚敏激光清洗机(80 W)对基体材料表面进行除锈除污处理,然后使用RFL-C3000S型激光器在氩气保护环境下进行同轴送粉激光熔覆,制备涂层,激光熔覆加工示意图如图1所示,具体激光工艺参数设置如表3所示。

用线切割机将熔覆层切割成尺寸为15 mm×20 mm×15 mm的试件,对试件磨抛处理后用王水侵

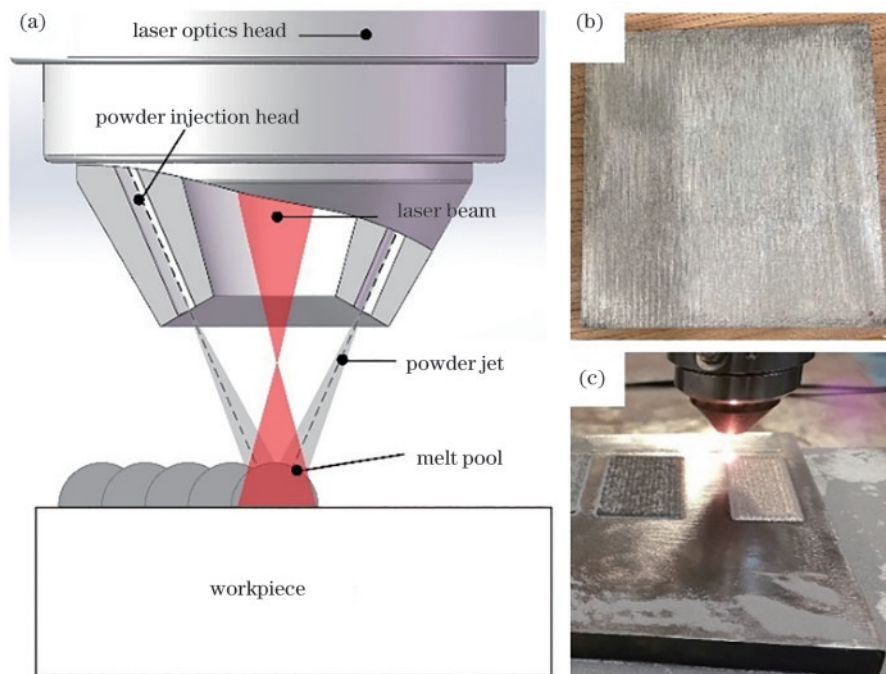


图1 激光熔覆实验。(a)激光熔覆加工示意图;(b)基材试样;(c)基材熔覆

Fig. 1 Laser cladding test. (a) Schematic diagram of laser cladding process; (b) substrate specimen; (c) laser cladding on the substrate

表 1 Ni25 合金化学成分(质量分数 w)

Table 1 Chemical composition of Ni25 (mass fraction w) unit: %

Element	Ni	Cr	Fe	C	B	Si
Content	Bal.	6.320	5.910	0.025	1.520	3.220

表 2 Ti-TiC-Ni 熔覆粉末的成分(质量分数 w)

Table 2 Chemical composition of Ti-TiC-Ni cladding powders (mass fraction w) unit: %

Sample	Ti	TiC	Ni
L0	0	10	Bal.
L1	2	10	Bal.
L2	5	10	Bal.
L3	8	10	Bal.

蚀 50 s, 吹干。利用扫描电子显微镜[SEM, S-3400N, HITACHI, 日本, 配有 EDS(energy dispersive spectroscopy)

分析系统]观察微观组织;利用 X 射线衍射仪(XRD, Ultima IV, Rigaku, 日本, Cu- $k\alpha$ 辐射)分析相组成;利用 HVS-1000Z 型显微维氏硬度仪测量截面显微硬度, 加载载荷为 1.96 N, 保荷时间为 15 s, 硬度测试点之间的间隔为 100 μm 。

利用 M-2000 型销盘式磨损试验机分别在 25, 200, 400 $^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下进行摩擦磨损试验, 如图 2 所示。具体参数设置如下: 下主轴的转速为 300 r/min; 载荷为 30 N; 试验时间为 60 min; 摩擦半径为 1.5 mm。选择直径为 5 mm 的 SiC 球作为摩擦副, 试件先磨抛处理, 再用无水乙醇对磨盘和试样除油去污, 以避免对试验结果产生影响。摩擦磨损试验前后使用电子天平称量, 计算磨损失重, 测量三次取均值。磨损试验后, 利用 SEM 表征磨损表面形貌, 使用表面形貌测量仪(DC-700 型)对涂层的磨损轨迹进行表征。

表 3 激光熔覆工艺参数

Table 3 Laser cladding parameters

Laser power / kW	Scanning speed / ($\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$)	Spot diameter / mm	Defocus / mm	Powder feed rate / ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	Protective gas flow / ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	Overlap rate / %
1800	600	3.5	21	11.8	15	60

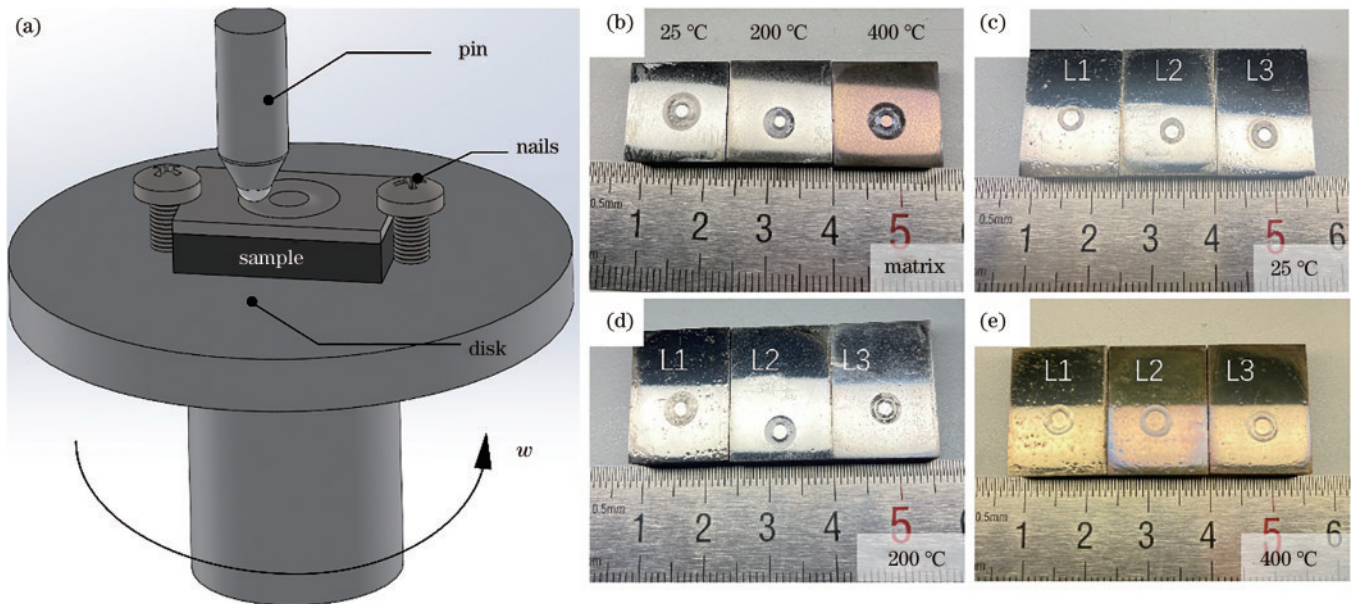


图 2 摩擦磨损试验。(a)销盘式摩擦磨损试验示意图;(b)~(e)摩擦磨损试样

Fig. 2 Frictional wear test. (a) Schematic diagram of pin-disk frictional wear test; (b)~(e) frictional wear specimens

3 结果与讨论

3.1 显微结构与相组成

图 3 为不同 Ti 添加量的 TiC-Ni 复合涂层的裂纹探伤情况;图 4 为 2%Ti-10%TiC-Ni(质量分数)涂层的 EDS 分析图;图 5 为激光熔覆不同 Ti 含量的 TiC-Ni 复合涂层的横截面 SEM 图;图 6 为不同 Ti 含量 TiC-Ni 复合涂层的结合区 SEM 图。从图 3 可以观察到, 随着 TiC-Ni 复合涂层中 Ti 含量的增加, 涂层表面的气

孔和裂纹数量逐渐减少。结合图 4~6 分析得出了激光熔覆过程中产生裂纹气孔缺陷的原因: 1) 球墨铸铁中石墨含量高, 在激光熔覆过程中容易形成 CO 和 CO₂ 气体, 导致熔覆层中形成气孔; 2) 由于球墨铸铁的高石墨含量, 激光熔覆过程中在基体和石墨的交界区域容易形成高硬度和脆性的莱氏体, 增加了熔覆区域的裂纹敏感性; 3) 具有较大热物理参数的金属基材料和硬质相在复合涂层中受到热应力、组织应力和约束应力的综合作用, 也会导致裂纹的产生。在复合涂层

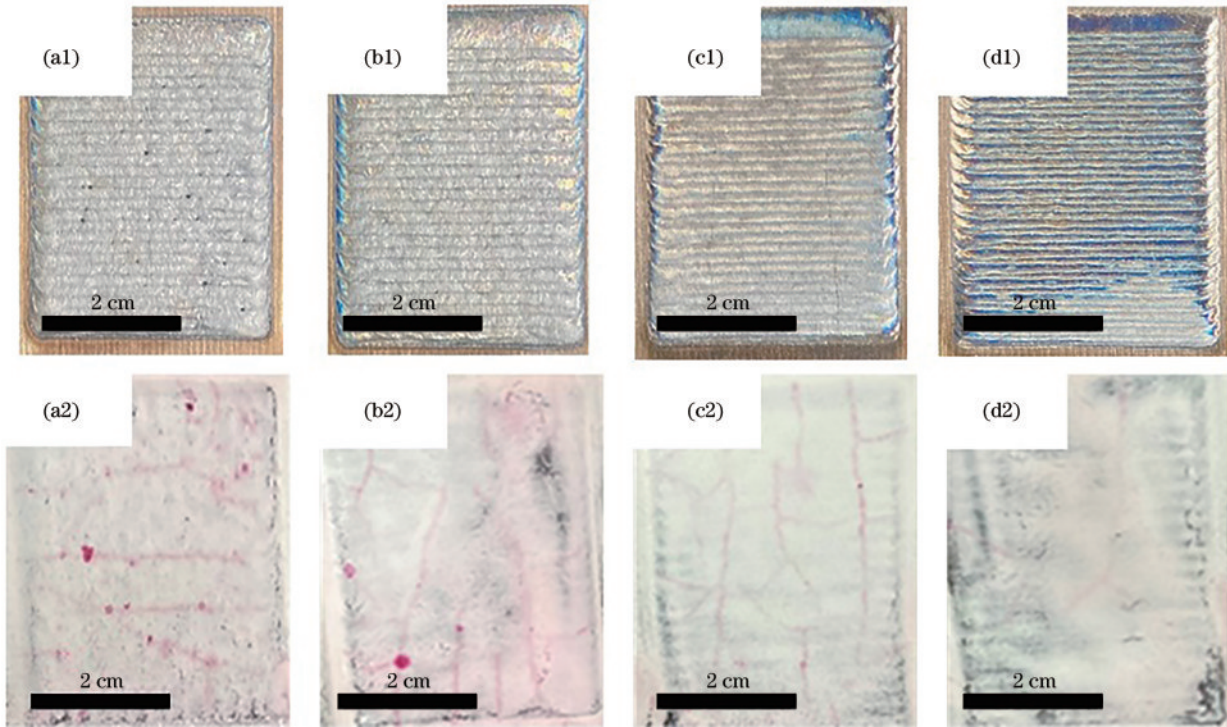


图 3 不同 Ti 添加量的 TiC-Ni 复合涂层的裂纹探伤。(a1)~(a2)0% Ti-10% TiC-Ni 涂层; (b1)~(b2)2% Ti-10% TiC-Ni 涂层; (c1)~(c2)5% Ti-10% TiC-Ni 涂层; (d1)~(d2)8% Ti-10% TiC-Ni 涂层

Fig. 3 Crack detection of TiC-Ni composite coatings with different Ti additions. (a1)-(a2) 0% Ti-10% TiC-Ni coating; (b1)-(b2) 2% Ti-10% TiC-Ni coating; (c1)-(c2) 5% Ti-10% TiC-Ni coating; (d1)-(d2) 8% Ti-10% TiC-Ni coating

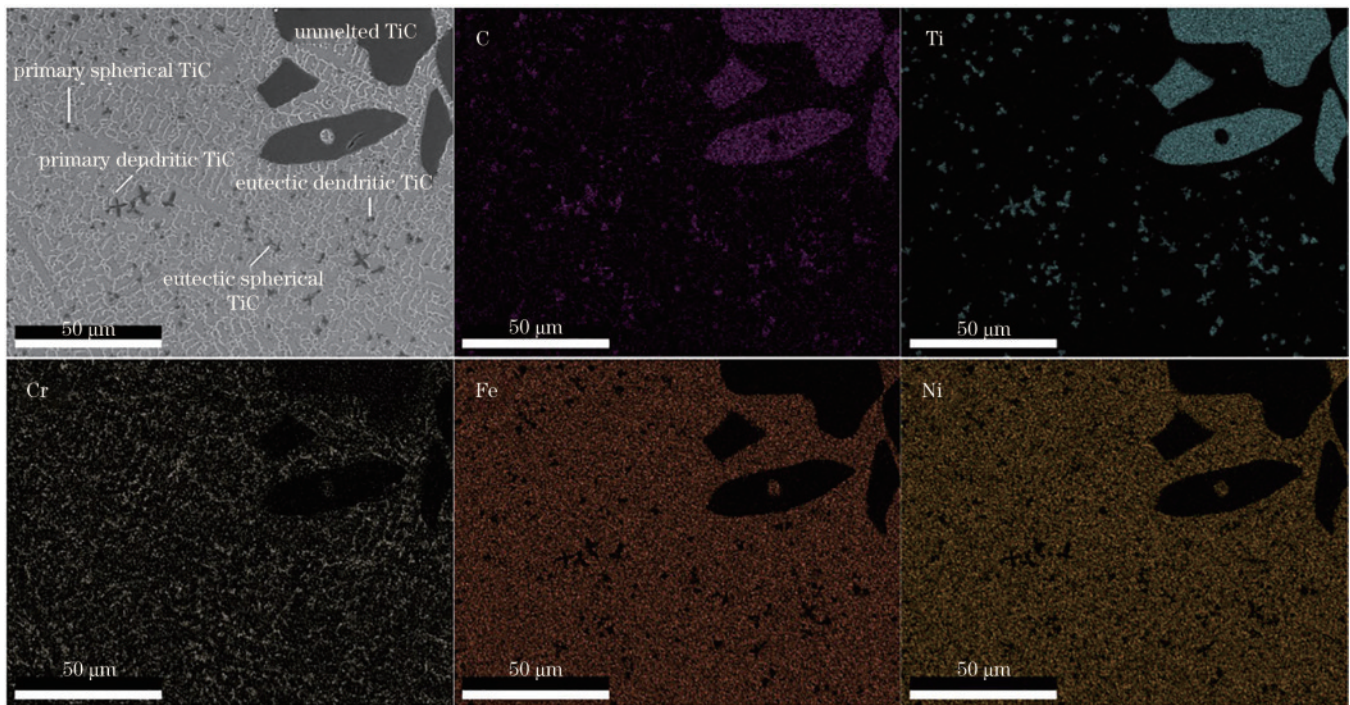


图 4 2% Ti-10% TiC-Ni 涂层的 EDS 分析图

Fig. 4 EDS analysis of 2% Ti-10% TiC-Ni coating

中增加 Ti 的添加量, Ti 元素可以和 Ni25 中的 C 元素以及石墨溶解的 C 元素形成 TiC, 从而降低石墨在高温下生成气体进而形成气孔的概率。Ti 是促使石墨化元素, 可以减少基体和熔覆层交界区域莱氏体的生

成, 从而降低裂纹敏感性; 又因为 Ti 具有较好韧性可以改善复合涂层的冷韧塑性, 其热膨胀系数 ($8.6 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 处于 Ni25 基体相 ($9.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 与 TiC 增强相 ($7.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) 之间, 还可以起到一定的缓解热

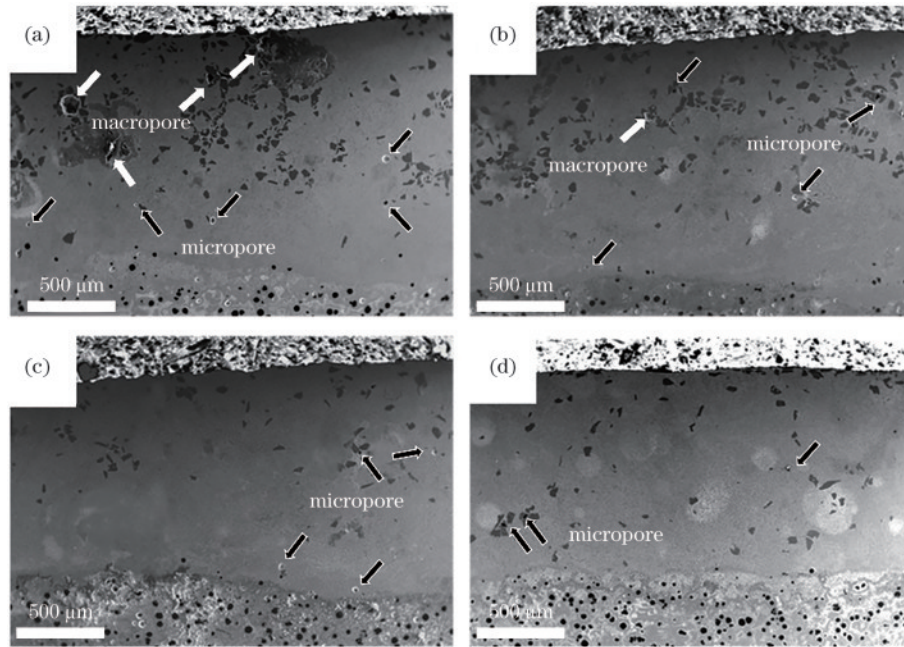


图 5 不同 Ti 含量 TiC-Ni 复合涂层的横截面 SEM 图。(a)0%Ti-10%TiC-Ni; (b)2%Ti-10%TiC-Ni; (c)5%Ti-10%TiC-Ni; (d)8%Ti-10%TiC-Ni

Fig. 5 Cross-sectional SEM images of TiC-Ni composite coatings with different Ti contents. (a) 0%Ti-10%TiC-Ni; (b) 2%Ti-10%TiC-Ni; (c) 5%Ti-10%TiC-Ni; (d) 8%Ti-10%TiC-Ni

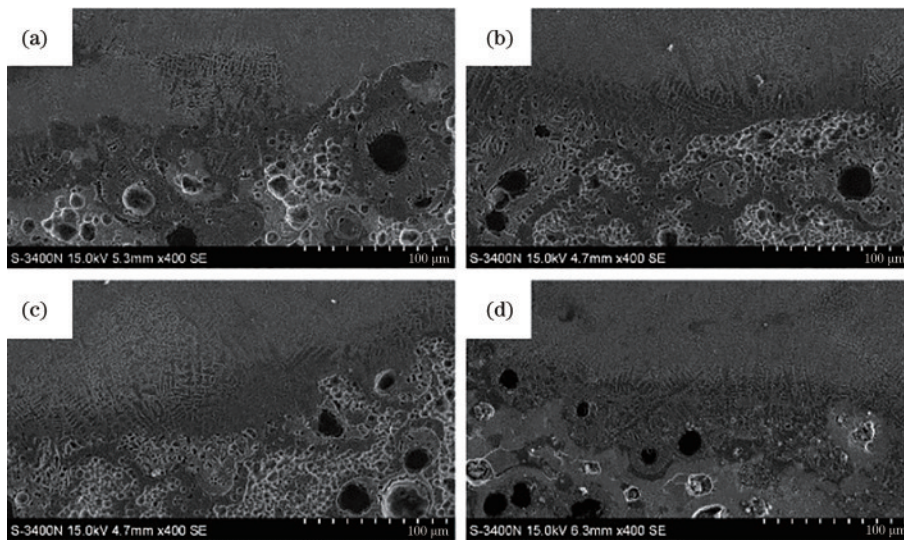


图 6 不同 Ti 含量 TiC-Ni 复合涂层结合区的 SEM 图。(a)0%Ti-10%TiC-Ni; (b)2%Ti-10%TiC-Ni; (c)5%Ti-10%TiC-Ni; (d)8%Ti-10%TiC-Ni

Fig. 6 SEM images of bonding area of TiC-Ni composite coatings with different Ti contents. (a) 0%Ti-10%TiC-Ni; (b) 2%Ti-10%TiC-Ni; (c) 5%Ti-10%TiC-Ni; (d) 8%Ti-10%TiC-Ni

失配差异的作用。因此,在复合涂层中添加 Ti 在一定程度上可以起到控制气孔、裂纹数量,降低复合涂层裂纹敏感性的作用。

由图 5 可知, TiC-Ni 复合涂层与球墨铸铁基体的冶金结合良好,且涂层中无明显的裂纹缺陷,仅观察到少量气孔和较多的黑色相。结合图 4 所示的 EDS 分析图可知,黑色相为 TiC。测得单层复合涂层 0%Ti-10%TiC-Ni、2%Ti-10%TiC-Ni、5%Ti-10%TiC-Ni 和 8%Ti-10%TiC-Ni 的平均厚度分别为 1.365×10^3 ,

1.358×10^3 , 1.205×10^3 , 1.154×10^3 μm , 复合涂层的平均厚度与复合涂层中所添加的 Ti 含量成反比。在涂层中存在两种尺度的 TiC 相:一种是大粒度未熔 TiC 颗粒,主要分布在复合涂层的中上部。这是因为 TiC 的熔点 (3140°C) 和 Ni 的熔点 (1453°C) 差距较大,粉末不完全熔化,且 TiC 的密度 (4.93 g/cm^3) 小于 Ni 的密度 (8.902 g/cm^3),在熔池中前进的固液界面发生相互作用并上浮,导致未熔 TiC 增强相颗粒在涂层中很难均匀分布。另一种是小粒度、分布较弥散的 TiC

相。从图 5 中可以发现,随着 Ti 含量增加,未熔 TiC 的数量在减少,分布也更加弥散。这是因为涂层中 Ti 含量的增加促进了大粒度块状 TiC 相的熔化,重新析出的 TiC 颗粒能够更加均匀地分布在金属基体中和晶界处,细化了金属基晶粒,起到细晶强化作用^[14-15]。所有 TiC-Ni 复合涂层中都存在一定的气孔缺陷,较大的气孔(白色箭头标识)主要出现在涂层的中上部和未熔 TiC 聚集处,且随着 Ti 的增加呈现明显下降趋势;较小的气孔(黑色箭头标识)为小圆形,主要分布在中下层。另一方面,因为涂层越厚熔覆层中的气体就越难逸出,所以随着 Ti 添加量的增加,复合涂层中的气孔数量逐渐减少。复合涂层组织中的裂纹、气孔等缺陷或组织不均匀性在一定程度上会影响复合涂层性能的稳定性,从而影响复合涂层的综合性能。从图 5 还可以看出:当 Ti 添加量为 0 时,复合涂层与基体的交界面呈现不规则波浪形;随着 Ti 添加量的增加,复合涂层与基体的交界面也逐渐趋于平整。这说明具有很好导热性能的 Ti[导热系数为 16 W/(m·K)]增加了熔池的流动性,降低了复合涂层和基体交界区域形貌的非均匀性。复合涂层中气孔、裂纹等缺陷随着 Ti 含量增加而减少的原因还有加入的强碳化物形成元素 Ti 与原有的 TiC 颗粒分解扩散的 C 元素、熔化基体提供的 C 元素反应原位生成更加细小且分布更加均匀的 TiC,有效地抑制了脆性相的生成,降低了裂纹敏感性^[16],减少了涂层中的 C 元素氧化产生的气体^[17],降低了涂层中的气孔缺陷。

从图 6 中可以看出,界面组织区域中的白口呈现团形断续状,且随着复合涂层中 Ti 含量的增加,界面组织区域中团状白口的直径也在逐渐减小。球墨铸铁的高石墨含量使得激光熔覆过程中在基体和石墨的交界区域容易形成高硬度和脆性的马氏体和莱氏体,增加熔覆区域的裂纹敏感性。因为 Ti 是促使石墨化元素,可以起到控制界面半熔化区 C 元素扩散以及降低基体和熔覆层交界区域莱氏体生成的作用,从而可以降低复合涂层的裂纹敏感性。

图 7 为不同 Ti 含量 TiC-Ni 复合涂层的 XRD 图谱。可以看出, TiC-Ni 复合涂层的物相组成主要为 γ -Ni、[Ni, Fe] 固溶体、TiC 强化相、CrB 强化相和 Cr 的碳化物 (Cr_3C_2 、 Cr_{23}C_6)。值得注意的是,在 5%Ti-10%TiC-Ni 涂层的衍射图谱中, 2θ 为 $37.5^\circ\sim 42.5^\circ$ 区间内检测出较强的 CrB 衍射峰。这可能是因为在富含 Ni、Fe、Ti、Cr、B、C 元素的熔池中, TiC 具有较低的吉布斯自由能 ($-180.3304\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),一般会优先生成,而 TiC 的生成降低了游离的 Ti 和 C 元素的含量,相当于提高了熔池中 B 元素的相对含量,所以在熔池中 CrB 化合物的生成率也较高^[18]。

图 8 为不同 Ti 含量复合涂层中上层局部微观组织图。可以看出,小粒度 TiC 析出相的大小和形态会受 Ti 含量影响。随着 Ti 的增加,涂层中的 TiC 先呈四边

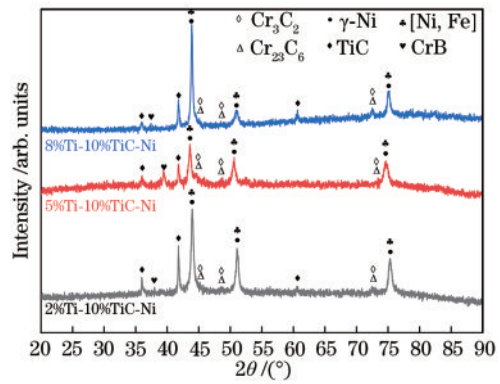


图 7 不同 Ti 含量复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of composite coatings with different Ti contents

形初生形态的颗粒状分布在枝晶末端,然后呈现为在初生形态顶点处向外长出枝晶臂的十字状,最后呈现为树枝状颗粒。而且随着 Ti 的增加,复合涂层中原位生成的 TiC 数量和大小都呈上升趋势,这是因为生成 TiC 的混合焓很低, Ti 元素的加入与熔池中的 C 元素极易生成 TiC,生成的 TiC 钉扎在晶界上,限制晶粒生长,起到细晶强化作用,而细化的晶粒和分散的碳化物有利于耐磨性的提高^[19]。其中值得注意的是,在 8%Ti-10%TiC-Ni 涂层中出现了基体组织中枝晶不连续的现象,加入的 Ti 是靠消耗熔池中的 C 原位形成 TiC 的,但熔池中 C 元素的含量是有限的,当加入的 Ti 含量超过复合涂层游离 C 离子的临界值时,便与晶界处的富铬碳化物发生反应,造成了晶界处的不连续,也会导致涂层硬度的降低。

3.2 显微硬度

图 9 为不同 Ti 含量的 TiC-Ni 复合涂层表面的显微硬度分布图。测得 0%Ti-10%TiC-Ni、2%Ti-10%TiC-Ni、5%Ti-10%TiC-Ni 和 8%Ti-10%TiC-Ni 涂层表面的平均硬度分别为 $560.60\pm 33.85\text{ HV}0.5$ 、 $471.05\pm 28.87\text{ HV}0.5$ 、 $539.71\pm 30.31\text{ HV}0.5$ 和 $418.55\pm 13.61\text{ HV}0.5$,所有涂层的显微硬度均明显高于基体硬度 ($246.73\text{ HV}0.5$)。Ti 的加入使复合涂层表面的显微硬度呈下降趋势的原因是 Ti 元素具有增强金属基复合材料韧性的作用^[20],而韧性往往与硬度呈相反趋势。从复合涂层的显微硬度分布图(图 9)中可以看出,0%Ti-10%TiC-Ni 复合涂层上部的显微硬度明显高于涂层下部,结合微观组织分析可知密度较小的 TiC 在复合涂层上部分布更多,且 TiC 在组织中起到一定的钉扎作用,细化晶粒,使复合涂层显微硬度上升。随着 Ti 的添加,复合涂层内部的显微硬度分布趋于均匀,主要是具有较好导热性能的 Ti 的加入可以提高熔池流动性,增加大粒度 TiC 硬质相在熔池中下沉和分解的概率。而在热影响区显微硬度分布曲线突增,主要是因为球墨铸铁在激光熔覆过程中形成了莱氏体区。Ti 的添加使得原位生成的 TiC 的硬度增强

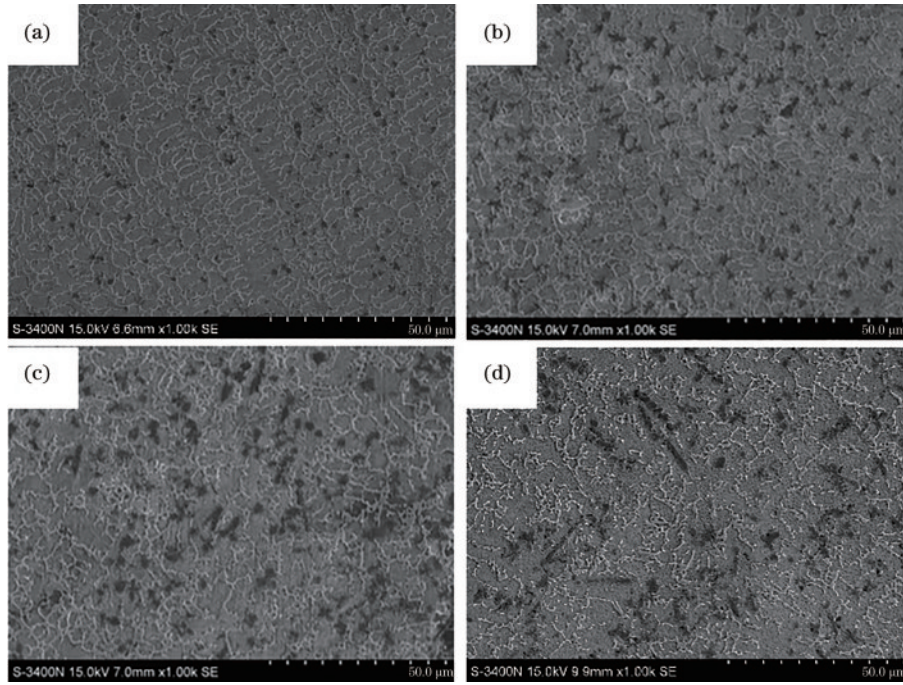


图 8 不同 Ti 含量涂层的微观组织图。(a)0% Ti-10% TiC-Ni; (b)2% Ti-10% TiC-Ni; (c)5% Ti-10% TiC-Ni; (d)8% Ti-10% TiC-Ni
Fig. 8 Microstructure of coatings with different Ti contents. (a) 0% Ti-10% TiC-Ni; (b) 2% Ti-10% TiC-Ni; (c) 5% Ti-10% TiC-Ni; (d) 8% Ti-10% TiC-Ni

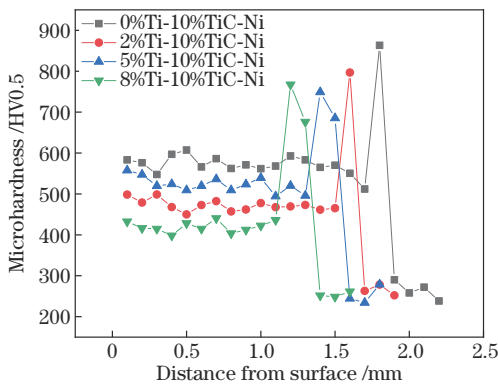


图 9 不同 Ti 含量的 TiC-Ni 复合涂层显微硬度分布图
Fig. 9 Microhardness distribution of TiC-Ni composite coatings with different Ti contents

作用和富集 Ti 的增韧作用之间呈现互斥效应。5% Ti-10% TiC-Ni 复合涂层表现出比 2% Ti-10% TiC-Ni 和 8% Ti-10% TiC-Ni 高的平均硬度, 主要原因归纳如下: 1) 适量 Ti 的加入, 可以促进较低硬度的碳化物 (如 Cr_3C_2 相) 转变为更高硬度的 TiC 相, 并弥散分布在枝晶间, 更好地起到弥散强化作用; 2) 由物相组成可看出 Ti 的加入促进了 CrB 的生成, 与复合涂层中原有的 TiC 一同起到协同强化的作用; 3) Ti 的加入增大了涂层中的晶界密度, 有效提高了涂层位错移动阻力^[21], 增强了复合涂层的变形抗力, 从而提高了显微硬度。

3.3 摩擦磨损

3.3.1 摩擦磨损性能

图 10、图 11、图 12 分别为基体和三个不同 Ti 添加

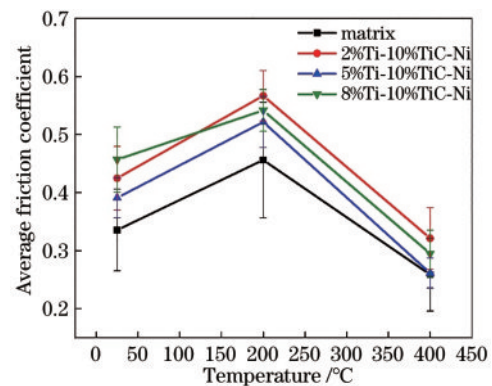


图 10 基体和不同 Ti 添加量的复合涂层在不同环境温度下的平均摩擦因数

Fig. 10 Average coefficient of friction of the substrate and composite coatings with different Ti contents at different ambient temperatures

量的复合涂层在不同工作温度下的平均摩擦因数、磨损轮廓曲线和磨损率。从图 10 可以较为明显地看出, 基体在不同工作温度下的摩擦因数均较低 (0.259~0.456)。这是因为在摩擦磨损过程中球墨铸铁基体中的石墨具有自润滑的效果, 从而降低了其摩擦因数^[22]。但结合图 11 和图 12 可知, 在不同工作温度下, 基体的磨痕最深也最宽, 磨损率也是最高的, 特别是在 400 °C 时, 三种复合涂层的磨损率仅为基体的 18.2%~25.5%。这说明复合涂层对基体耐磨性的提高效果显著。

从图 10 可以看出, 三种复合涂层的摩擦因数在同一试验温度下的差别不太大, 且在 200 °C 时摩擦因数

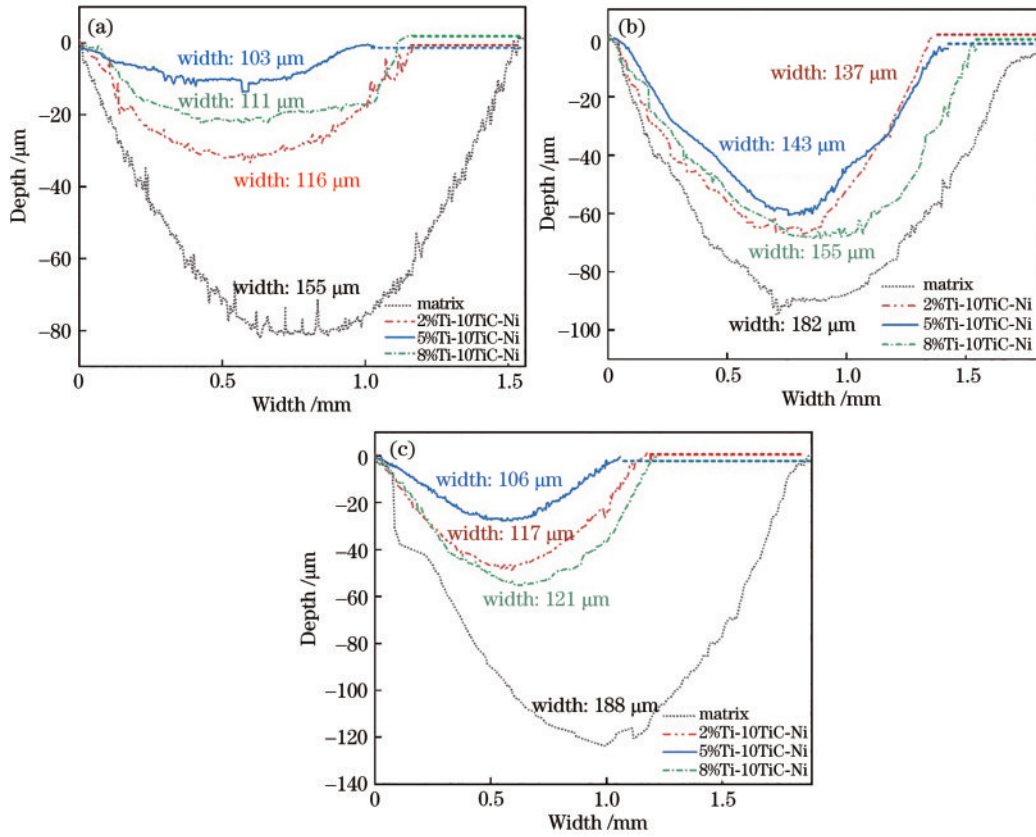


图 11 基体和不同 Ti 添加量的复合涂层在不同温度下的磨损轮廓图。(a) 25 °C; (b) 200 °C; (c) 400 °C

Fig. 11 Wear profile of the substrate and coatings with different Ti contents at different ambient temperatures. (a) 25 °C; (b) 200 °C; (c) 400 °C

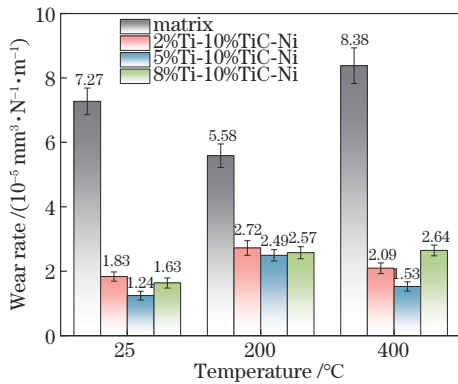


图 12 基体和不同 Ti 添加量的复合涂层在不同环境温度下的磨损率

Fig. 12 Wear rate of the substrate and composite coatings with different Ti contents at different ambient temperatures

均上升至较大值。这是因为 Ni、Fe 氧化物发生了一定程度的软化,增加了其延展性和黏附性,也增加了磨损表面的粗糙度。摩擦因数在 200~400 °C 呈下降趋势是因为超过 200 °C 后 Ni 的氧化速率变快且涂层中的 Ti 元素开始形成氧化物并随着温度升高进一步氧化,容易促进具备自润滑性能的 Ni 和 Ti 的氧化膜釉质形成,降低了磨损表面的粗糙度,使得磨损轨道的摩擦阻力较小^[23]。5%Ti-10%TiC-Ni 复合涂层在 200 °C 和 400 °C 下的摩擦因数低于 2%Ti-10%TiC-Ni 和 8%Ti-

10%TiC-Ni 复合涂层,是由于该涂层的显微硬度更高,减小了摩擦副与材料表面的接触面积,在载荷作用下更不易发生塑性变形^[23]。结合图 11 和图 12 可以看出,5%Ti-10%TiC-Ni 涂层在三个试验温度下的磨痕深度、宽度和磨损率都是最小的。这表明 5%Ti-10%TiC-Ni 涂层的耐磨性能是优于另外两个复合涂层的。合适 Ti 含量的复合涂层可以起到提高耐磨性的作用,是因为具有高硬度的强化相[TiC 和 Cr(B,C)]起到了“骨架”的作用,在磨损试验中把更多的接触应力传递给自己,防止了 γ -(Ni,Fe) 基体的微切割,有效减少了接触面积,从而提高了涂层的耐磨性。

3.3.2 磨损机理

图 13 为基体分别在 25, 200, 400 °C 工作温度下的磨损表面 SEM 图。基体在 25 °C 时的磨损表面出现了大量与滑动方向平行的较深的犁形凹槽划痕,这是由于基体的硬度较低(约 360 HV0.2),摩擦副在载荷作用下破坏基体表面形成严重的塑性变形。基体中的石墨也在较硬陶瓷球的破坏下破碎严重,破碎碳层的层状结构和柔软性在磨损过程中可以起到固体润滑剂的作用,但同时也增加了涂层中的裂纹和孔隙,不利于涂层耐久性的提升。基体在 200 °C 时的磨损表面有大量白色磨屑、分层、疲劳裂纹和剥落坑,其磨损机制以磨粒磨损、黏着磨损和氧化磨损为主。而在 400 °C 时涂层磨损表面分布了大面积白色类膜结构,

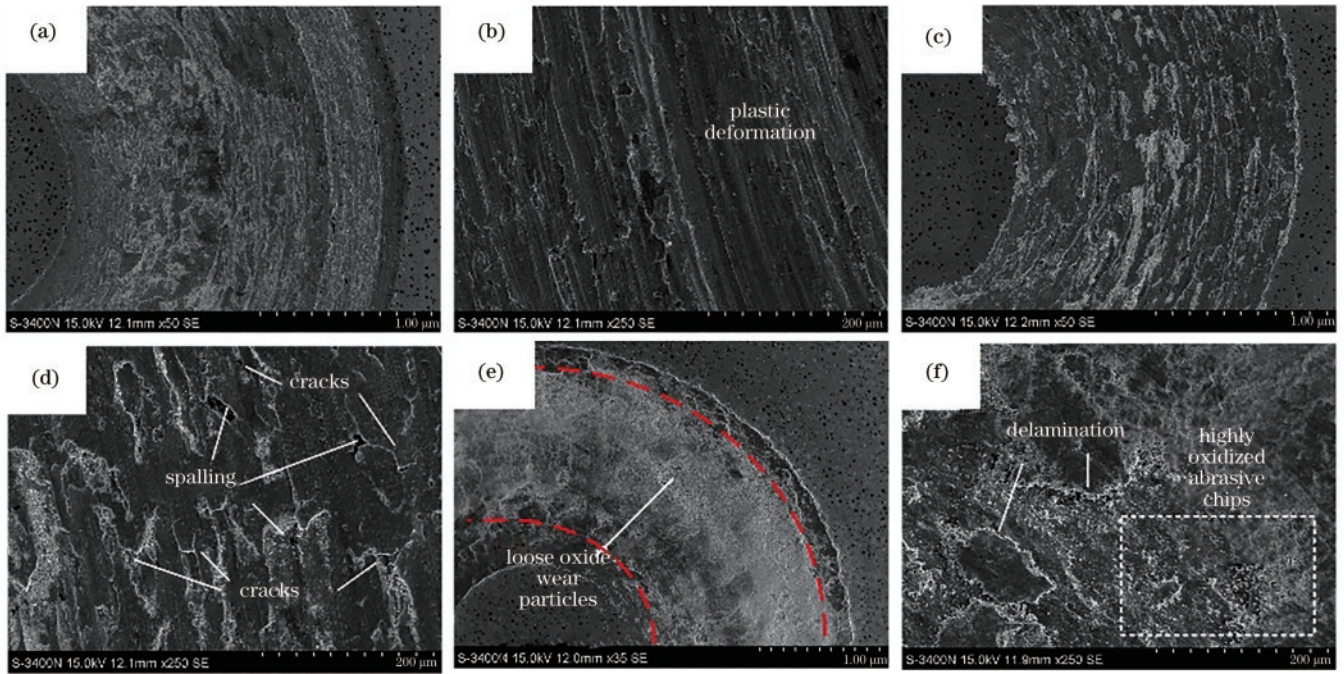


图 13 基体在不同温度下的磨损形貌。(a)~(b)25 °C;(c)~(d)200 °C;(e)~(f)400 °C

Fig. 13 Wear morphologies of the substrate at different ambient temperatures. (a)~(b) 25 °C; (c)~(d) 200 °C; (e)~(f) 400 °C

在摩擦磨损过程中出现了分层、疲劳裂纹等现象。这说明氧化膜结合性较弱,结构较松散,易被碎片化破坏,使基体表现为更严重的氧化磨损,高温耐磨性能显著下降。

图 14 为在 25 °C 环境温度下不同 Ti 添加量涂层的磨损形貌。可以观察到,2%Ti-10%TiC-Ni、5%Ti-10%TiC-Ni、8%Ti-10%TiC-Ni 三种不同 Ti 含量涂层

的磨损轨道表面存在较多的翘曲和剥落坑,层状剥落为其主要破坏形式,剥落坑大且浅,为疲劳磨损中的鳞剥。分析原因后认为,在滑动过程中,基体与强化相之间的界面容易产生应力集中,导致微裂纹出现,较软的 γ -Ni 因与强化相结合不紧密而在剪切力和法向力的综合作用下剥落,导致磨损表面出现剥落坑。由此判断它们的磨损机制主要为疲劳磨损。

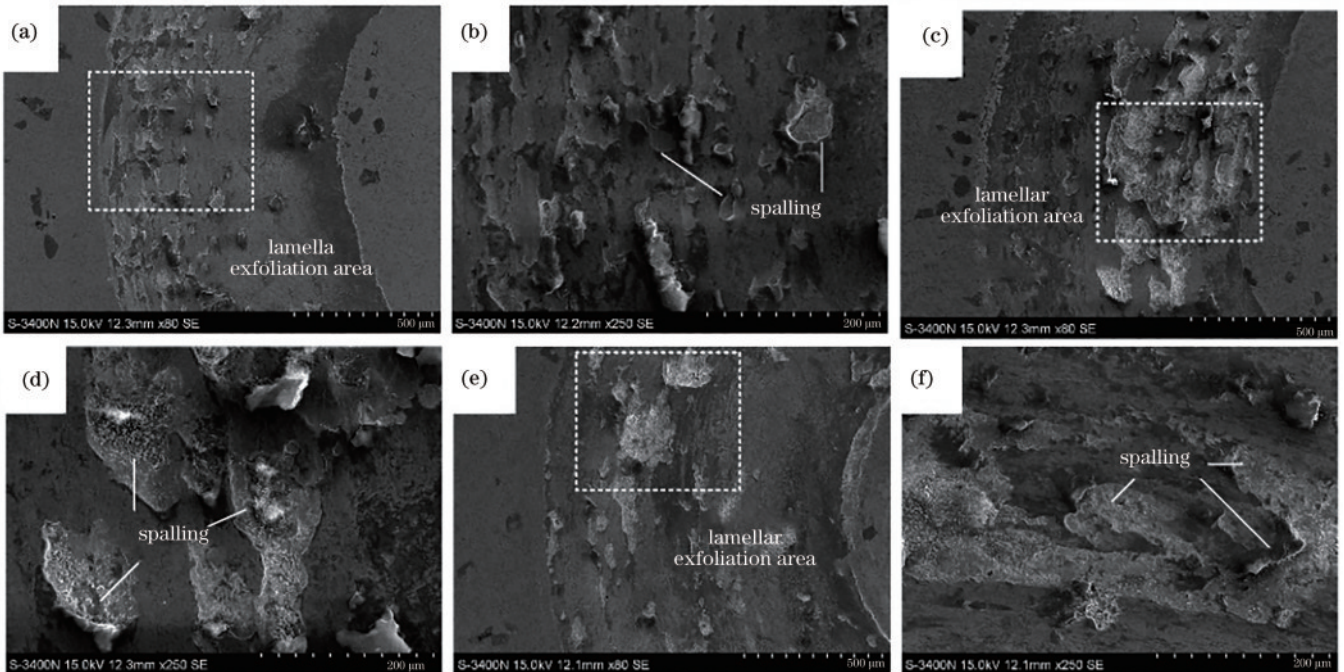


图 14 25 °C 温度下各涂层的磨损形貌。(a)~(b)2%Ti-10%TiC-Ni;(c)~(d)5%Ti-10%TiC-Ni;(e)~(f)8%Ti-10%TiC-Ni

Fig. 14 Wear morphologies of different coatings at 25 °C. (a)~(b) 2% Ti-10% TiC-Ni; (c)~(d) 5% Ti-10% TiC-Ni; (e)~(f) 8% Ti-10% TiC-Ni

三种不同 Ti 添加量涂层在 200 °C 时的磨损表面形貌如图 15 所示。在 2%Ti-10%TiC-Ni 涂层中可以观察到较明显的与滑动方向平行的犁沟。结合能谱发现:凹槽高处白色区域与 O 元素分布重合,说明氧化层被破坏,之后在周期性损伤破坏和生长中形成白色异质黏着物 and 分层。Fe 元素分布区存在一些分层,使得磨损凹槽不连贯,这是硬质相在摩擦磨损过程中对摩擦产生的抵抗效果。因此 2%Ti-10%TiC-Ni 涂层的磨损机制主要为黏着磨损、氧化磨损和疲劳磨损。结合 O 元素的能谱面扫图,在 5%Ti-10%TiC-Ni

涂层中可以观察到平滑、较连续的黑色层状物(氧化膜釉质)在摩擦力的作用下产生微裂纹,之后由于持续摩擦造成了氧化膜的破坏和脆性剥落。5%Ti-10%TiC-Ni 涂层的磨损机制为氧化磨损和接触疲劳磨损。在 8%Ti-10%TiC-Ni 涂层中可以观察到与滑动方向平行的较浅犁沟,磨痕内侧和外侧都存在较大面积的白色异质黏着物,这是由于摩擦磨损过程中剪切下来的磨屑又被摩擦副冷焊在涂层表面造成的。8%Ti-10%TiC-Ni 涂层的主要磨损机制为黏着磨损、氧化磨损和接触疲劳磨损。

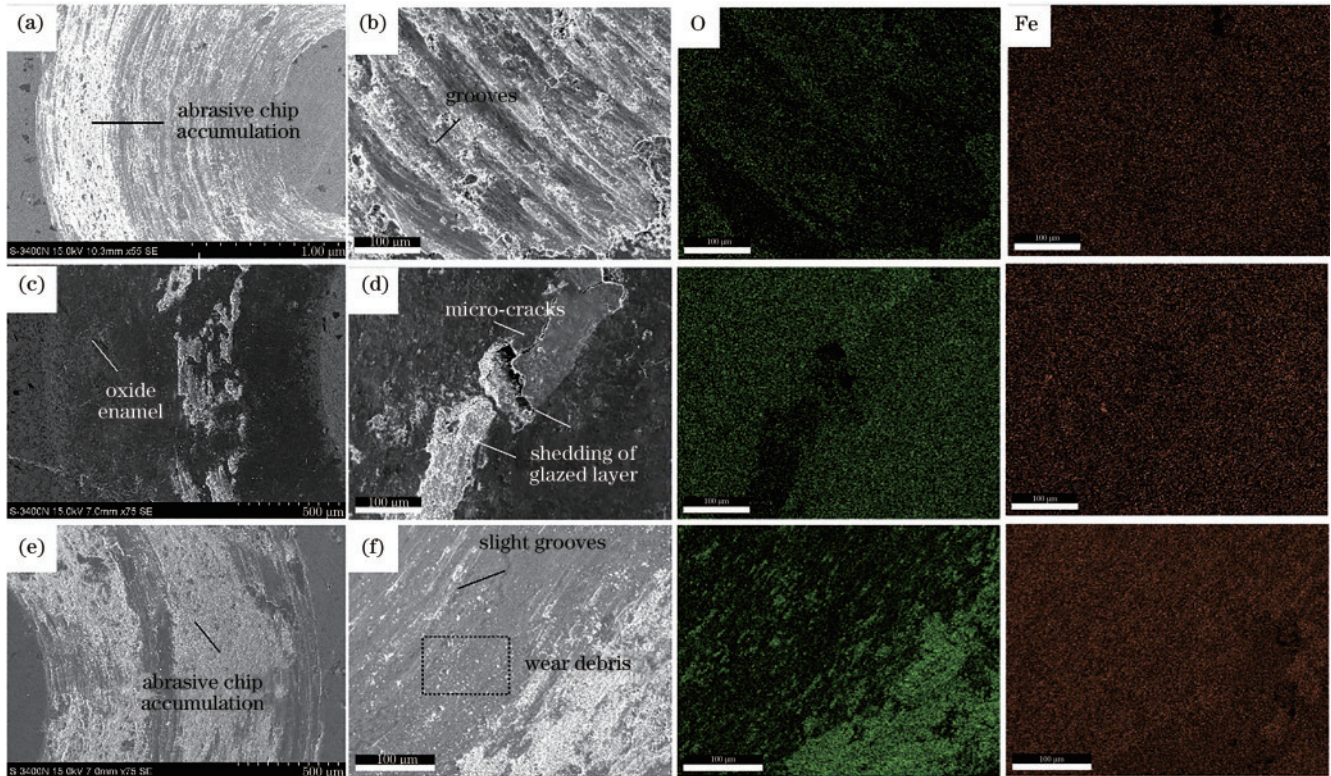


图 15 200 °C 温度下涂层的磨损形貌及 O、Fe 元素能谱图。(a)~(b) 2%Ti-10%TiC-Ni; (c)~(d) 5%Ti-10%TiC-Ni; (e)~(f) 8%Ti-10%TiC-Ni

Fig. 15 Wear morphologies and O, Fe elemental spectra of coatings at 200 °C. (a)~(b) 2%Ti-10%TiC-Ni; (c)~(d) 5%Ti-10%TiC-Ni; (e)~(f) 8%Ti-10%TiC-Ni

三种不同 Ti 添加量复合涂层在 400 °C 时的磨损表面形貌如图 16 所示,图 17 为 5%Ti-10%TiC-Ni 涂层的磨损形貌以及 O、Ti、Fe 元素的能谱图。从图 16 中观察到,2%Ti-10%TiC-Ni 涂层中存在大量与滑动方向平行的不规则条形沟槽和中度分层。这是因为在高温环境下,涂层的致密性和均匀性降低,涂层中较软的基体和氧化物在施加的法向摩擦载荷作用下发生剪切变形损伤。氧化磨损、疲劳磨损和严重的黏着磨损是其主要磨损机制。5%Ti-10%TiC-Ni 涂层的磨损表面有轻微的划痕,划痕因鱼鳞状突出而断断续续。结合图 17 中 Ti 能谱图发现,在涂层中分布较弥散的 TiC 提高了涂层部分区域的抗变形能力,同时也能起到降低

磨损接触区域脆性的作用^[24],减小了磨损轨迹的连贯性,也降低了涂层开裂和剥落的倾向,增强了涂层的韧性,使得磨损轨道质量在往复摩擦过程中不至于进一步恶化。由于涂层硬度相对较高,也减少了磨痕中的犁纹和磨屑黏附,提高了其耐磨性。综上分析,其磨损机制是疲劳磨损和氧化磨损。8%Ti-10%TiC-Ni 涂层的磨损表面存在较浅的沟槽,局部区域存在较粗糙的氧化物黏着区。这是因为涂层硬度变小和较高的温度加剧了摩擦磨损过程中的微切割效应,反复滑动过程中形成的磨损颗粒在表面积累压实,形成了可对磨损面实现良好磨损保护的氧化膜。其磨损机制主要是较严重的氧化磨损、疲劳磨损和黏着磨损。

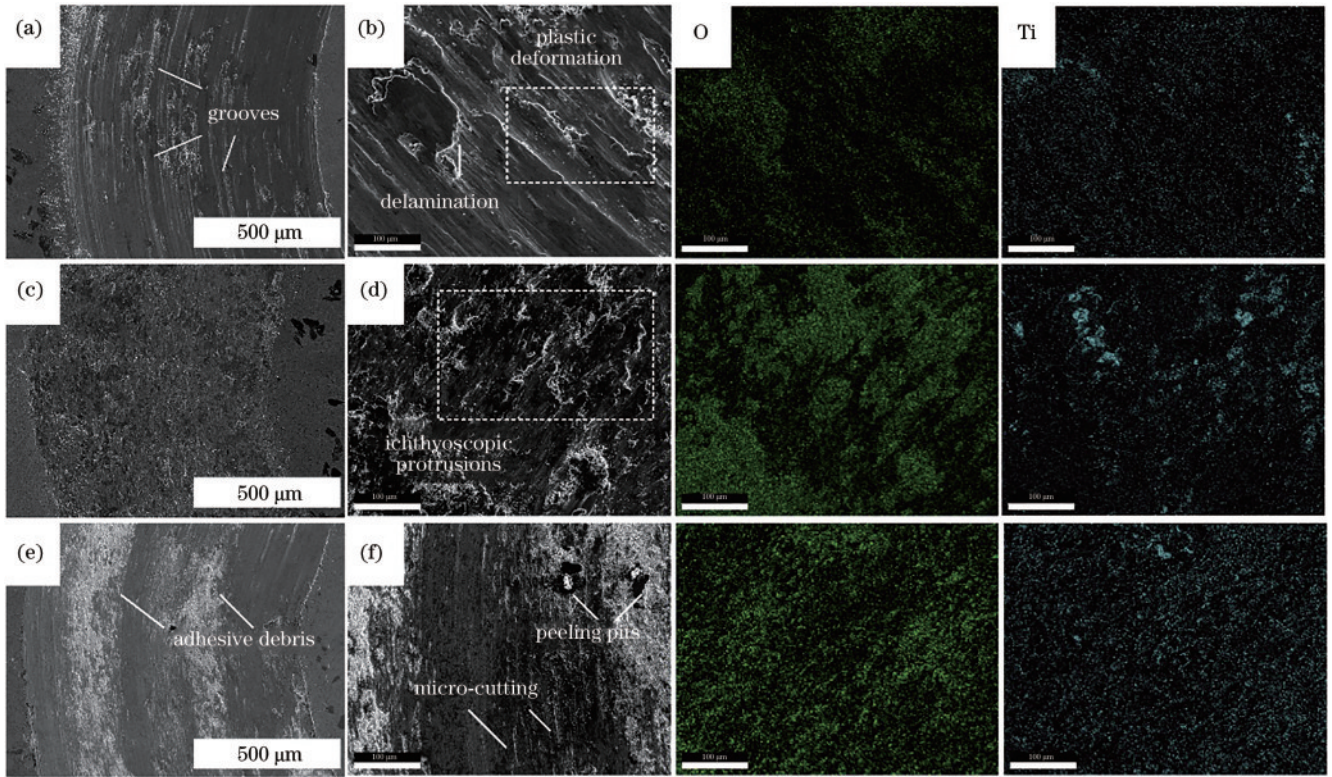


图 16 400 °C 温度下涂层的磨损形貌及 O、Ti 元素能谱图。(a)~(b) 2%Ti-10%TiC-Ni; (c)~(d) 5%Ti-10%TiC-Ni; (e)~(f) 8%Ti-10%TiC-Ni

Fig. 16 Wear morphologies and O, Ti elemental spectra of coatings at 400 °C. (a)~(b) 2%Ti-10%TiC-Ni; (c)~(d) 5%Ti-10%TiC-Ni; (e)~(f) 8%Ti-10%TiC-Ni

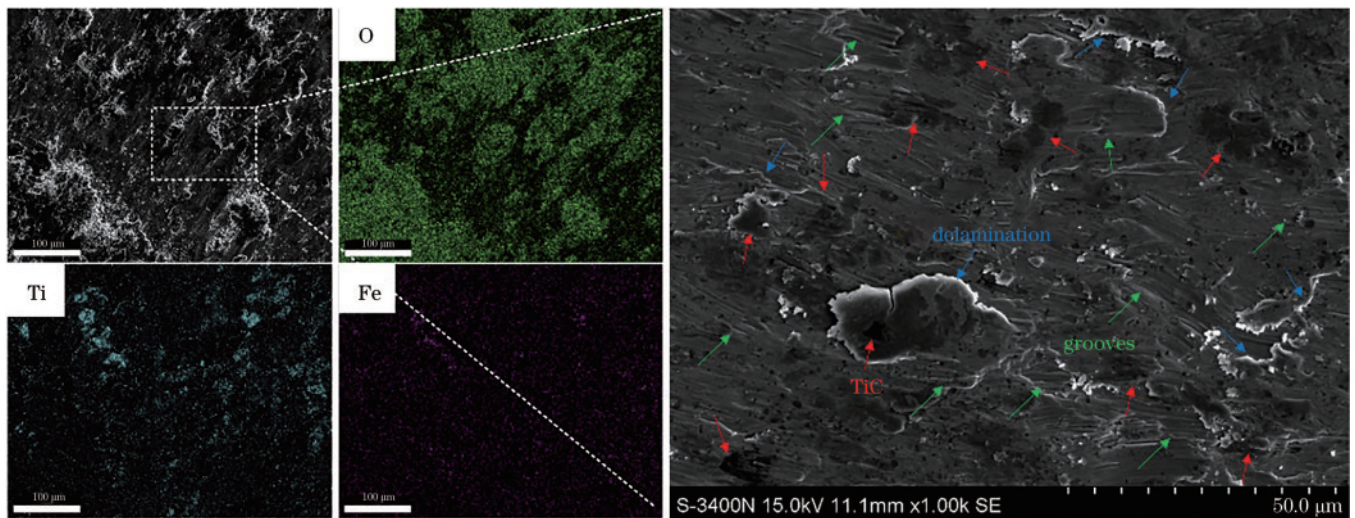


图 17 400 °C 温度下 5%Ti-10%TiC-Ni 涂层的磨损形貌以及 O、Ti、Fe 元素能谱图

Fig. 17 Wear morphologies and O, Ti, Fe elemental spectra of 5%Ti-10%TiC-Ni coating at 400 °C

4 结 论

研究了不同 Ti 添加量对激光熔覆 TiC-Ni 复合涂层缺陷控制、显微硬度、微观组织、相组成和不同环境温度下摩擦磨损性能的影响,得出如下结论:

1) Ti 元素不仅能促进石墨化,降低复合涂层与基体结合区莱氏体的生成,还是强碳化物形成元素,促进

熔池中 C 含量的消耗,原位生成 TiC;Ti 的强导热性也增加了熔池流动性,改善硬质相的分布,从而在一定程度上起到了控制裂纹、气孔缺陷的作用。

2) 由于复合涂层中 Ti 含量的增加使得原位生成 TiC 的硬度增强作用与富集 Ti 的增韧作用之间呈现互斥效应,5%Ti-10%TiC-Ni 复合涂层的显微硬度较 2%Ti-10%TiC-Ni 和 8%Ti-10%TiC-Ni 复合涂层更

高。随 Ti 含量的增加,涂层中的 TiC 数量增加且形态发生变化,强导热性 Ti 元素增强了熔池的流动性,改善了 TiC 在涂层中的分布和涂层组织的均匀性。

3) 在 25, 200, 400 °C 环境温度下, 5% Ti-10% TiC-Ni 复合涂层都表现出最好的耐磨性能, 磨损率分别为 1.24×10^{-5} , 2.49×10^{-5} , 1.53×10^{-5} mm³/(N·m), 为基体的 17.06%、44.62%、18.26%, 摩擦因数相对最小且最稳定。5% Ti-10% TiC-Ni 复合涂层的显微硬度较高, 具备更好的耐磨性能, 同时 5% Ti-10% TiC-Ni 复合涂层在摩擦磨损中形成了更致密的氧化膜, 强化对磨损轨道的保护, 因此其高温耐磨性均优于 2% Ti-10% TiC-Ni 和 8% Ti-10% TiC-Ni 复合涂层。各复合涂层在不同工作温度下表现出不同的磨损机制: 5% Ti-10% TiC-Ni 复合涂层在 25 °C 下的磨损机制为黏着磨损和疲劳磨损, 在 200 °C 下的磨损机制为接触疲劳磨损和氧化磨损, 温度升高到 400 °C 时氧化磨损加重。不同工作温度下复合涂层的摩擦行为说明工作温度对涂层的耐磨性有一定的影响。

参 考 文 献

- [1] 张卫正, 曹元福, 原彦鹏, 等. 基于 CFD 的活塞振荡冷却的流动与传热仿真研究[J]. 内燃机学报, 2010, 28(1): 74-78.
Zhang W Z, Cao Y F, Yuan Y P, et al. Simulation study of flow and heat transfer in oscillating cooling pistons based on CFD[J]. Transactions of CSICE, 2010, 28(1): 74-78.
- [2] 田永祥, 张锡朝, 张济勇, 等. 发动机活塞温度场三维有限元分析[J]. 内燃机工程, 2004, 25(1): 62-65.
Tian Y X, Zhang X C, Zhang J Y, et al. Three-dimensional FEA for the thermal field of pistons[J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2004, 25(1): 62-65.
- [3] 郝建军, 李会平, 马跃进, 等. 喷砂预处理在铸铁零件修复中的应用研究[J]. 农业机械学报, 2003, 34(4): 120-122, 126.
Hao J J, Li H P, Ma Y J, et al. Experimental investigation on repairing iron cast parts with grit-blasting pretreatment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2003, 34(4): 120-122, 126.
- [4] 陈贵清, 陈小刚. 冷硬铸铁活塞杆电镀硬铬工艺生产研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(12): 141-143.
Chen G Q, Chen X G. Production study on hard chromium plating technology for chilled cast iron piston rod[J]. Hot Working Technology, 2013, 42(12): 141-143.
- [5] 孔德军, 华同曙, 丁建宁, 等. 激光淬火处理对灰铸铁残余应力与耐磨性能的影响[J]. 润滑与密封, 2009, 34(4): 51-54.
Kong D J, Hua T S, Ding J N, et al. Effects of laser quenching on residual stresses and wear resistance of grey cast iron[J]. Lubrication Engineering, 2009, 34(4): 51-54.
- [6] 张光钧, 吴培桂, 许佳宁, 等. 激光熔覆的应用基础研究进展[J]. 金属热处理, 2011, 36(1): 5-13.
Zhang G J, Wu P G, Xu J N, et al. Development of basic research for application of laser cladding technology[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(1): 5-13.
- [7] Keller J, Fridrici V, Kapsa P, et al. Influence of chemical composition and microstructure of gray cast iron on wear of heavy duty diesel engines cylinder liners[J]. Wear, 2007, 263(S12): 1158-1164.
- [8] Dong Y J, Wang H M. Microstructure and dry sliding wear resistance of laser clad TiC reinforced Ti-Ni-Si intermetallic composite coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(5): 731-735.
- [9] Zhao Y, Yu T B, Guan C, et al. Microstructure and friction coefficient of ceramic (TiC, TiN and B₄C) reinforced Ni-based coating by laser cladding[J]. Ceramics International, 2019, 45(16): 20824-20836.
- [10] 程才, 师文庆, 吴腾, 等. TiC 含量对激光熔覆 Fe 基涂层形貌与力学性能研究[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(19): 1914004.
Cheng C, Shi W Q, Wu T, et al. Study of TiC content on the morphology and mechanical properties of laser-fused Fe-based coatings[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(19): 1914004.
- [11] Oukach S, Pateyron B, Pawłowski L. Physical and chemical phenomena occurring between solid ceramics and liquid metals and alloys at laser and plasma composite coatings formation: a review[J]. Surface Science Reports, 2019, 74(3): 213-241.
- [12] Yang S, Zhong M L, Liu W J. TiC particulate composite coating produced *in situ* by laser cladding[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 343(1/2): 57-62.
- [13] Zhang Z H, Wang X, Zhang Q Q, et al. Fabrication of Fe-based composite coatings reinforced by TiC particles and its microstructure and wear resistance of 40Cr gear steel by low energy pulsed laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 119: 105622.
- [14] Gorsse S, le Petitcorps Y, Matar S, et al. Investigation of the Young's modulus of TiB needles *in situ* produced in titanium matrix composite[J]. Materials Science and Engineering: A, 2003, 340(1/2): 80-87.
- [15] Tamirisakandala S, Miracle D B, Srinivasan R, et al. Titanium alloyed with boron[J]. Advanced Materials and Processes, 2006, 164(12): 41.
- [16] Adomako N K, Noh S, Oh C S, et al. Laser deposition additive manufacturing of 17-4PH stainless steel on Ti-6Al-4V using V interlayer[J]. Materials Research Letters, 2019, 7(7): 259-266.
- [17] Park C W, Adomako N K, Lee M G, et al. Interfacial structure and pore formation mechanism during laser cladding of pure vanadium on Ti-6Al-4V alloy[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2021, 101: 105671.
- [18] 杜宝帅, 胥国祥, 张忠文, 等. 钛合金表面等离子弧熔覆原位自生镍基耐磨涂层的制备及微观结构表征[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 214-219.
Du B S, Xu G X, Zhang Z W, et al. Preparation and microstructure characterization of *in situ* self-generated

- nickel-based wear resistant coating on titanium-based alloy surface by plasma arc cladding[J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 214-219.
- [19] 葛通, 陈兰, 谷朋飞, 等. 超高速激光熔覆 TiC/Inconel 625 复合涂层的组织和性能提升研究[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(5): 0514002.
- Ge T, Chen L, Gu P F, et al. Microstructure and properties improvement of TiC/Inconel 625 composite coatings using extreme high-speed laser cladding[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(5): 0514002.
- [20] 王维夫, 王茂才, 孙凤久. 激光熔覆钛基复合涂层中原位自生 TiC 的形态特征与生长机制[J]. 金属热处理, 2009, 34(2): 65-69.
- Wang W F, Wang M C, Sun F J. Morphological characteristics and growth mechanism of *in situ* TiC in titanium-base composite coating formed by laser cladding [J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(2): 65-69.
- [21] 隋金文, 高文雪, 谭晓翠, 等. 钒铁含量对(Ti, V)C 增强铁基激光熔覆层的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(18): 108-112.
- Sui J W, Gao W X, Tan X C, et al. Research on the influence of ferrovanadium content to (Ti, V)C reinforced Fe-based laser cladding layer[J]. Materials Review, 2016, 30(18): 108-112.
- [22] Li Y J, Dong S Y, Yan S X, et al. Microstructure evolution during laser cladding Fe-Cr alloy coatings on ductile cast iron[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 108: 255-264.
- [23] Liang J, Liu Y, Yang S, et al. Microstructure and wear resistance of laser cladding Ti-Al-Ni-Si composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2022, 445: 128727.
- [24] 范秋霞, 申书旺, 张倩倩, 等. 激光功率对 H13-TiC 熔覆层温度场及应力场的影响规律[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(21): 2114001.
- Fan Q X, Shen S W, Zhang Q Q, et al. Effect of laser power on temperature and stress fields of H13-TiC cladding layer[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(21): 2114001.