

原位自生(Ti,W)C 增强 Ni 基耐磨涂层的微观组织和性能

迟 静,王淑峰,李 敏,吴 杰

(山东科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266590)

摘要:采用等离子熔覆技术,通过 Ti、W 和 C 的原位反应,制备了不同 Ti、W 配比的(Ti,W)C/Ni 涂层,对涂层的物相组成、微观组织、显微硬度和摩擦磨损性能进行了检测与分析。结果表明,在等离子高温熔池中,Ti、C 会优先反应生成 TiC,随着 W 扩散进入 TiC 而形成(Ti,W)C。在镍基黏结相的质量分数一定(60%)的情况下,当原料中 Ti、W 原子配比由 $Ti_{0.5}-W_{0.5}$ 增至 $Ti_{0.9}-W_{0.1}$ 时,(Ti,W)C 的生成量增多,颗粒形貌由规则多边形转变为近圆形,其对应涂层($Ti_{0.9}, W_{0.1}$)C-Ni 具有最佳的显微硬度和摩擦磨损性能,磨损体积仅为 Ni 基合金涂层的 18%。原位自生(Ti,W)C 的高硬度、圆润颗粒形貌,以及 γ -(Fe,Ni)枝晶细化,有效提升了涂层抵抗黏着磨损和磨粒磨损的能力。

关键词:涂层;碳化物;微观组织;显微硬度;摩擦磨损

中图分类号:TB331

文献标志码:A

Microstructures and properties of in-situ (Ti,W)C reinforced Ni based wear-resistant coatings

CHI Jing, WANG Shufeng, LI Min, WU Jie

(College of Materials Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

Abstract: The (Ti,W)C/Ni coatings with different Ti and W ratios were prepared through the in-situ reaction of Ti, W and C using plasma cladding technology. The phase composition, microstructure, microhardness, and friction and wear properties of the coatings were studied. The results show that the reaction between Ti and C in the high-temperature molten pool generates TiC preferentially. With the diffusion of W, TiC transforms into (Ti,W)C. When the content of nickel based binder phase is constant (60%), the generation of (Ti,W)C increases and the morphology of (Ti,W)C particles changes from regular polygons to nearly circular shapes as the atomic ratio of Ti and W increases from $Ti_{0.5}-W_{0.5}$ to $Ti_{0.9}-W_{0.1}$ in the raw material. The microhardness and wear resistance of ($Ti_{0.9}, W_{0.1}$)C-Ni coating are the best, with a wear volume only 18% of that of Ni-based alloy coatings. The high hardness and rounded morphology of in-situ (Ti,W)C and the refinement of γ -(Fe, Ni) dendrites has improved the resistance to adhesive and abrasive wear of the coatings.

Key words: coating; carbide; microstructure; microhardness; friction and wear

材料磨损通常始于表面,利用熔覆、喷涂、堆焊等表面处理技术在材料表面制备强化涂层,可显著提高材料的耐磨损性能^[1-3],延长机械零部件寿命的同时,兼具优良的加工成型性能和较低的成本,广泛应用于交通、工业、农业与国防等领域。增强相是影响表面涂层性能的关键组成部分,(Ti,W)C 综合了常用增强材料 WC 和 TiC 的优势,是近年来备受关注的碳化物增强相之一^[4-6],具有硬度高、与金属黏结相润湿性好、界面结合力强、摩擦过程中不易脱落等优异特性。特别是,WC 和 TiC 的密度(分别为 15.55 和 4.25 g/cm³)与

收稿日期:2024-07-22

基金项目:教育部产学合作协同育人项目(BINTECH-PY-20231124-38);山东省自然科学基金项目(ZR2014EMM0009);山东科技大学研究生教育质量提升计划项目(YZLTS2023037)

作者简介:迟 静(1979—),女,山东德州人,副教授,博士,主要从事金属材料表面强化研究。

吴 杰(1979—),男,山东济宁人,副教授,博士,主要从事复合材料的设计与研究,本文通信作者。

E-mail:wujie0537@163.com

Fe、Ni 金属的密度(分别为 7.8 和 8.9 g/cm³)存在较大差异,在涂层中容易出现沉底或上浮的现象;而(Ti, W)C 密度((Ti_{0.5},W_{0.5})C 为 9.1 g/cm³)与 Fe、Ni 的更接近,因此能有效改善增强相的偏聚问题,使涂层性能更加均匀稳定^[5,7]。张丽珠等^[2]在 Ni 基涂层中添加(Ti, W)C 颗粒,对离心泵叶轮进行表面强化,摩擦系数降低了 47.2%。Yan 等^[3]用质量分数 50%的(Ti, W)C 粉末制备了激光熔覆涂层,硬度是基材 Ni-30Cu 的 9 倍。段明忠等^[4]对比研究了 Fe 基涂层和(Ti, W)C/Fe 涂层,结果显示(Ti, W)C 粉的添加使涂层硬度由 670 HV_{0.2} 增大到 900 HV_{0.2},磨损损失重减少 50%。Wu 等^[5]先通过 TiC 和 WC 的烧结反应获得(Ti, W)C 粉,再将其和不锈钢粉混合,利用等离子熔覆技术制备涂层,研究结果显示(Ti, W)C 在涂层中分布均匀,随其添加质量分数的增多(0~30%),涂层的高温摩擦性能依次提高。

目前围绕(Ti, W)C 增强涂层开展的研究大多采用(Ti, W)C 粉为原料^[2-4],而商用(Ti, W)C 粉的合成则需要近 2 000 °C 的高温下反应 10~20 h^[6],制备周期长,能源消耗大。相比而言,原位自生增强相可直接从熔体中形核生成,可以大幅缩减原料粉末的合成流程,同时保持增强相洁净无污染,并与其他相形成良好界面结合^[8-10]。刘东雷等^[7]在 Ti-6Al-4V 合金表面预铺 WC-10Co 粉,利用高能电子束照射,使 WC 溶解在 Ti 基熔池中原位生成了(Ti, W)C 涂层,研究了不同熔覆电流下涂层的组织和性能,指出(Ti, W)C 有望取代 WC 和 TiC 成为更优良的钛合金表面涂层增强材料。Wang 等^[8]对 Ti、W、C 和 Fe 的粉料压坯进行预烧,然后浇注高铬铸铁熔液,获得了不同 Ti、W 比例的原位(Ti, W)C 块体材料,研究结果表明 Ti、W 比例变化会对(Ti, W)C/Fe 块体的耐磨损性能产生明显影响。

已有文献对原位自生(Ti, W)C 涂层开展的研究相对较少,直接通过 Ti、W 和 C 的原位反应快速生成(Ti, W)C 涂层的文献更加鲜有,且相关研究主要集中于涂层的制备工艺、组织和性能分析,对于 Ti、W 配比变化对(Ti, W)C 涂层的影响关注较少。因此,采用 Ti 粉、W 粉和 C 粉为原料,制备原位自生(Ti, W)C/Ni 涂层,通过改变 Ti、W 原子配比,研究了(Ti, W)C 的成分变化、微观形貌演变,及其对涂层显微硬度和摩擦磨损性能的影响。

1 实验材料及方法

实验原料为 Ti 粉、W 粉、C 粉、Ni50 合金粉和 Q235 钢板,试样编号与粉末配比列于表 1。从试样 M1 到 M3, Ni50 含量(质量分数)保持一定(60%), Ti 含量升高, W 含量降低,名义组成分别为(Ti₀, W₁)C-Ni、(Ti_{0.5}, W_{0.5})C-Ni 和(Ti_{0.9}, W_{0.1})C-Ni,其中 Ti、W 下角标的数字表示其原子配比,如 Ti_{0.5}-W_{0.5} 表示 Ti、W 原子比为 50:50。为对比研究原位生成(Ti, W)C 对涂层的影响,制备了未添加 Ti 粉、W 粉和 C 粉的试样 M0,原料粉末全部为 Ni50 合金粉。利用等离子熔覆技术,采用自动送粉的方式,在 Q235 钢板上制备涂层,具体熔覆参数为:电压 40 V,电流 130 A,扫描速度 0.12 m/min,送粉速率 200 r/min,送粉气为 Ar 气,流量为 3.5 L/min。将获得的涂层切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的块体进行分析检测。

利用 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)检测试样的物相组成,采用 Cu 靶 K α 线(λ 为 0.154 nm)为 X 射线源,扫描角度和速度分别为 30°~90°和 6°/min。通过 Nano SEM45 型场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)分析试样的微观组织,并以其配置的 X 射线能量色散谱仪

表 1 试样编号及成分配比(质量分数)

Table 1 Sample numbers and chemical compositions (mass fraction)

试样	%				名义组成
	Ni50	Ti	W	C	
M0	100	—	—	—	—
M1	60	—	37.55	2.45	(Ti ₀ , W ₁)C-Ni
M2	60	8.00	28.16	3.84	(Ti _{0.5} , W _{0.5})C-Ni
M3	60	24.00	9.39	6.61	(Ti _{0.9} , W _{0.1})C-Ni

(energy dispersive spectroscopy, EDS)进行微区成分检测。在 FM-700 型维氏显微硬度计上测量试样的显微硬度,载荷 0.1 kg,保载 10 s。摩擦磨损实验采用干滑动摩擦方式,实验仪器为 UMT-3 型磨损试验机,法向载荷 150 N,摩擦速度 10 mm/s,摩擦时间 1 800 s;用 Zeta-20 型三维形貌仪测量磨损体积,通过 SEM 观察磨损表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相组成

图 1 为等离子熔覆涂层的 XRD 谱图,涂层 M1 的物相组成为 γ -(Fe,Ni) 和 M_6C ($M = W, Fe, Ni$);当增添 Ti 后,涂层 M2 和 M3 中均出现了(Ti,W)C 衍射峰,这意味着在等离子熔覆过程中,原料中的 Ti、W 和 C 通过冶金化学反应原位生成了(Ti,W)C。对涂层 M2 和 M3 中原位生成(Ti,W)C 的体积分数进行研究,由 X 射线衍射原理可知,若材料中含有多种物相,其中某一物相的体积分数可由式(1)得出:

$$V_j = \frac{AK_j}{\mu_1 I_j} \tag{1}$$

式中: V_j 为物相 j 的体积分数, I_j 为物相 j 的衍射强度, A 为衍射参数, μ_1 为试样线吸收系数, K_j 为物相 j 的因子参数。根据式(1),采用 X 射线衍射定量分析的参比强度方法,可得到涂层中(Ti,W)C 的体积分数 $V_{(Ti,W)C}$,

$$V_{(Ti,W)C} = \frac{I_{(Ti,W)C}/K_{(Ti,W)C}^A}{\sum_{i=1}^3 \frac{I_i}{K_i^A}} \tag{2}$$

式中: I_i 为物相 i 的衍射强度; K_i^A 为物相 i 的参比强度值,当 i 为 1、2 和 3 时分别对应物相(Ti,W)C、 M_6C 和 γ -(Fe,Ni)。根据 XRD 谱图(图 1),由式(2)计算得出涂层 M2 和 M3 中原位生成(Ti,W)C 的体积分数分别为 31.87% 和 35.25%。图 1 XRD 谱图分析结果表明,利用等离子熔覆技术,能够制备出以原位自生(Ti,W)C 为主要增强相的金属基复合涂层;在黏结相含量(60%)一定的情况下,随 Ti 含量增加,W 含量下降,涂层中原位生成的(Ti,W)C 增多。

2.2 微观组织

图 2 为涂层 M0 的 SEM 形貌,可以看出,涂层整体致密,无明显气孔、裂纹等缺陷,与基体结合良好。由 XRD 结果(图 1)可知,该涂层由 γ -(Fe,Ni) 构成,其微观形貌如图 2(b)所示。与之对比,图 3 显示在涂层 M1 下部散落着一些白亮颗粒,EDS 结果(表 2 中 P1)表明其成分为 W 元素,应该是原料中加入的 W 粉在制备过程中未完全溶解而保留在涂层中。由于 W 的密度(18.5 g/cm^3)大于 Ni 基熔体的密度(8.9 g/cm^3),因而未熔 W 颗粒沉在涂层下部。图 3(b)显示涂层 M1 的显微结构有两种类型,分别为枝晶组织和层片状组织。

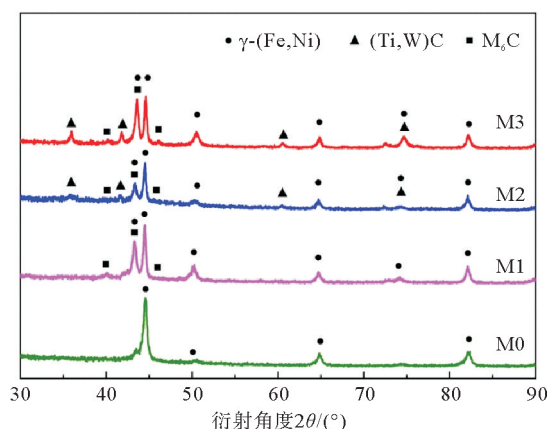
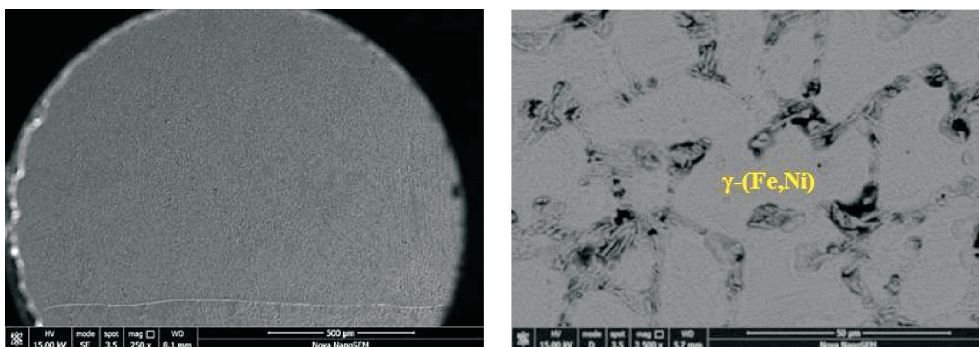


图 1 涂层的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD spectrogram of coatings



(a) 低倍形貌

(b) 高倍形貌

图 2 涂层 M0 的微观组织形貌

Fig. 2 Microstructures of coating M0

枝晶的主要成分为 Fe、Ni(表 2 中 P2),结合 XRD 谱图,确认为 γ -(Fe,Ni),其枝晶形貌较为粗大。层片状组织分布在 γ -(Fe,Ni)枝晶间,是 W、Fe、Ni 等金属元素和 C 元素形成的复合金属碳化物(表 2 中 P3),综合 XRD 谱图和前期研究结果^[9],确认为 M_6C 型碳化物。该碳化物在 Ni 基和 Fe 基涂层中十分常见,层片状是其共晶组织的典型形貌,课题组的前期研究已对等离子熔覆涂层中 M_6C 的形成机理进行了分析^[9],在此不再赘述。根据表 2 对这两种组织的成分进行对比分析,W 主要分布在 M_6C 中,原子分数为 21.75%,而 γ -(Fe,Ni)枝晶中含有的 W 相对较少,原子分数为 2.61%。

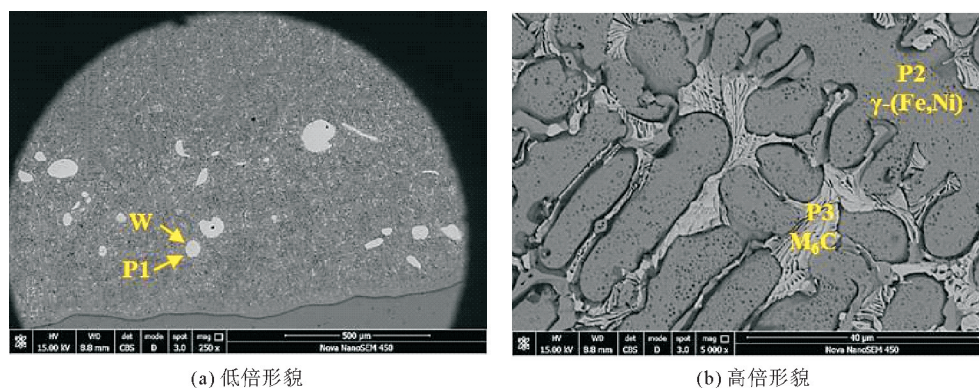


图 3 涂层 M1 的微观组织形貌

Fig. 3 Microstructure morphologies of coating M1

表 2 涂层的能谱分析结果(原子分数)

Table 2 EDS analysis of coatings (atomic fraction)

涂层	组织类型	元素							%
		C	Si	Ti	Cr	Fe	Ni	W	
M1	P1	—	—	—	—	—	—	100	
	P2	26.78	1.61	—	2.01	47.79	19.20	2.61	
	P3	47.73	—	—	3.50	22.63	4.39	21.75	
M2	P4	40.70	1.57	0.75	3.36	22.72	28.03	2.87	
	P5	46.50	—	1.91	8.20	12.81	5.87	24.70	
	P6	64.38	—	28.80	—	0.64	0.85	5.33	
M3	P7	71.59	—	17.72	—	0.58	0.74	9.36	
	P8	69.12	—	26.88	—	0.50	0.58	2.92	
	P9	64.54	—	33.91	—	0.34	0.26	0.95	

图 4 为涂层 M2 的显微组织,与涂层 M1 相似,同样具有 γ -(Fe,Ni)枝晶(表 2 中 P4)和 M_6C 型碳化物(表 2 中 P5)。不同的是,涂层 M2 中未熔 W 颗粒显著减少, γ -(Fe,Ni)尺寸明显细化,枝晶主干短小,并且没有明显的二次枝晶。除此之外,图 4(b)显示涂层 M2 中还分布着许多规则颗粒,综合 EDS 结果(表 2 中 P6 和 P7)和 XRD 图谱,确认为(Ti,W)C,是由原料 Ti、W 和 C 在涂层制备过程中原位生成。Ashok 等^[10]对比研究了原位自生 TiC 和(Ti,W)C 涂层,发现(Ti,W)C 具有与 TiC 相似的形貌特征,这归因于两者同属于 Fm3m 晶体结构。诸多有关的研究结果^[9-11]表明,八面体、四面体、立方体、平截八面体等是 TiC 的典型空间立体形貌,在 SEM 二维平面图像中呈现为规则多边形,与本实验观察到的结果一致。

特别引起注意的是,在背散射电子 SEM 图像(图 4(b))中,(Ti,W)C 颗粒呈现出明显的衬度差异,芯部

(图 4(b)中 P6)亮度低于外部(图 4(b)中 P7)。图 5 为(Ti,W)C 颗粒的 EDS 线扫描成分分析,可以看出颗粒中 Ti、W 的分布存在区域化差异,从颗粒表面到中心,Ti 含量上升,而 W 含量下降。由于 Ti 的原子序数(22)小于 W 的(74),所以在以原子序数为成像衬度的背散射 SEM 图像中,颗粒芯部亮度暗于外部。

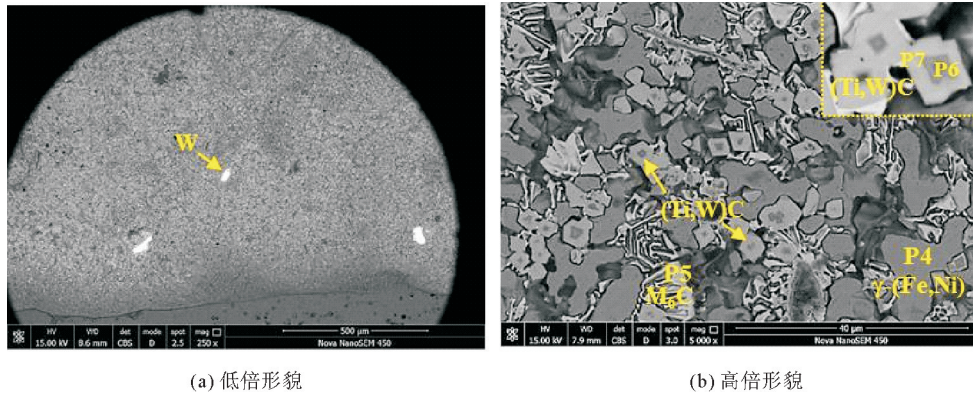


图 4 涂层 M2 的微观组织形貌

Fig. 4 Microstructure morphologies of coating M2

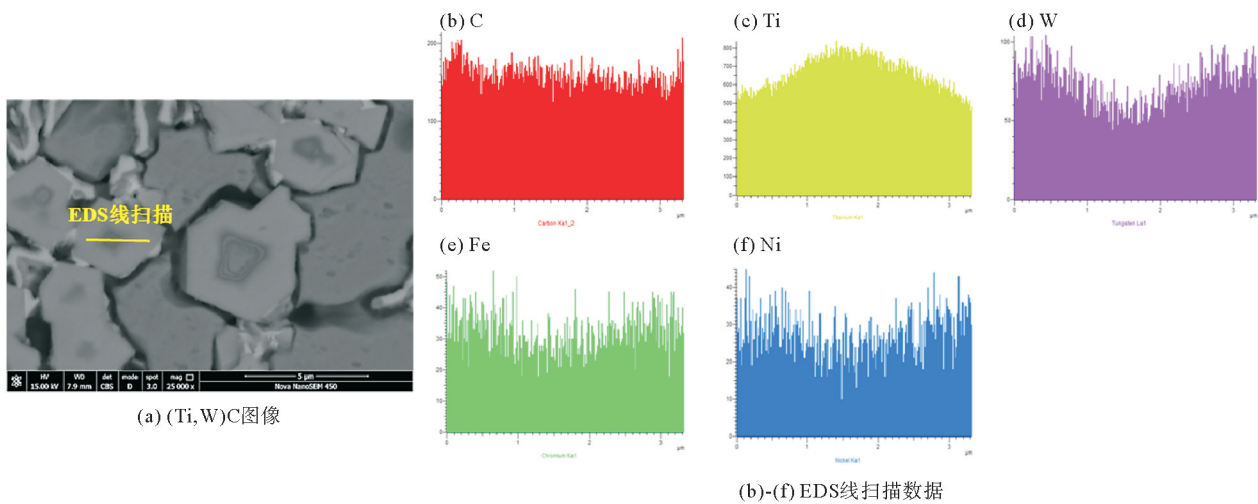


图 5 (Ti,W)C 的 EDS 线扫描分析

Fig. 5 EDS line scan analysis of (Ti,W)C

涂层制备过程中,在等离子束高温作用下,低熔点的 Ni 基粉(约 1 000 ℃)首先熔化形成熔池,熔池内的 Ti 与 C 极易发生化学反应生成 TiC^[9],同时释放大量热量,进而促进了更多高熔点 W 粉(3 420 ℃)的熔解,所以涂层 M2 中未熔 W 颗粒少于涂层 M1。W 在 TiC 中具有很高的溶解度,且随温度的升高而增大^[9,12],当高温熔池中的 W 扩散进入 TiC,即形成了(Ti,W)C。林晨光等^[13]的研究表明,W 在(Ti,W)C 中的扩散速率比在 TiC 中低 1~2 个数量级,所以当 TiC 颗粒表面因 W 的进入而转变为(Ti,W)C 后,会阻碍 W 继续向颗粒内部扩散。同时,由于等离子熔覆的降温速度快,熔池持续时间短,因而 W 的扩散无法充分进行,使得(Ti,W)C 颗粒出现成分差异,外部 W 的原子分数高于芯部。根据表 2 的 EDS 数据计算可得,颗粒外部 Ti、W 原子比为 65 : 35(表示为 Ti_{0.65}-W_{0.35},下同)(表 2 中 P7),在芯部该比例变化为 Ti_{0.84}-W_{0.16}(表 2 中 P6),而该涂层原料的配比为 Ti_{0.5}-W_{0.5}。上述结果说明,等离子熔覆涂层 M2 中原位自生(Ti,W)C 的 W 含量低于其名义组成,未扩散进入 TiC 的 W 则存在于 γ-(Fe,Ni)枝晶和 M₆C(表 2 中 P4 和 P5)中。

图 6 为涂层 M3 的微观组织,没有观察到未熔 W 颗粒(图 6(a)),γ-(Fe,Ni)近似为等轴晶,枝晶特征不明显,涂层中弥散分布着近球形的(Ti,W)C。李新林^[14]在对 TiC 颗粒增强复合材料的研究中发现,温度较

高时呈八面体形貌的 TiC 颗粒减少,更多颗粒呈现为椭圆或近球形。在本实验中,涂层 M3 的 Ti 含量比涂层 M2 增多,生成 TiC 的强放热反应增加,熔池温度因之升高,因而(Ti,W)C 的 SEM 形貌由规则多边形转变为近球形。在等离子熔池凝固过程中,高熔点(Ti,W)C 优先结晶长大,对后析出相 γ -(Fe,Ni) 的生长起到阻碍作用,所以从涂层 M1、M2 到 M3, γ -(Fe,Ni) 的枝晶形貌逐渐弱化,晶粒尺寸明显细化。在高倍背散射 SEM 图像(图 6(b))中,观察到涂层 M3 的(Ti,W)C 颗粒同样具有衬度差异,根据 EDS 结果(表 2)对颗粒成分进行分析,颗粒外部(表 2 中 P8)和芯部(表 2 中 P9)的 Ti、W 原子比分别为 $Ti_{0.90}-W_{0.10}$ 和 $Ti_{0.97}-W_{0.03}$;与该试样原料的名义成分(表 1)相对比,可以发现颗粒外部 W 的原子分数与名义成分相一致。

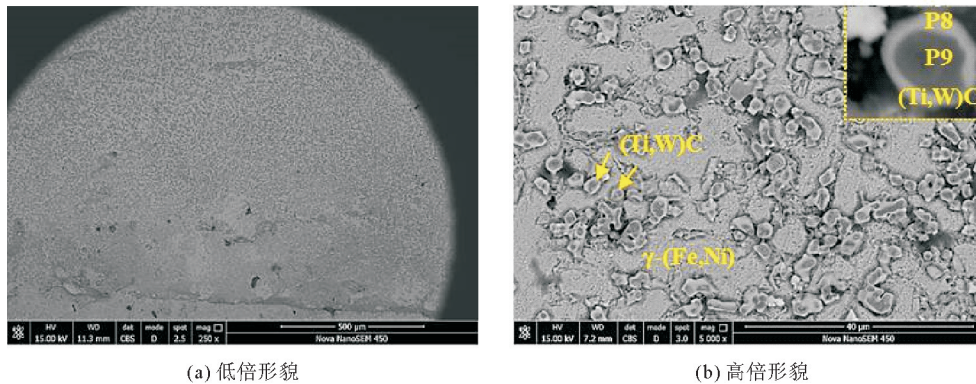


图 6 涂层 M3 的微观组织形貌

Fig. 6 Microstructure morphologies of coating M3

对涂层中(Ti,W)C 的分布情况进行研究。由于原位生成(Ti,W)C 的粒度较小(图 4、图 6),因而导致在低倍 SEM 图像中无法清晰辨别出其颗粒在涂层中的宏观分布。综合分析涂层的物相组成(图 1)及其对应的 EDS 结果(表 2),可以确定 Ti 元素主要存在于(Ti,W)C 颗粒中,而在其他物相中的含量非常细微,所以对 Ti 元素进行检测表征能够反映出(Ti,W)C 颗粒的存在情况。图 7 为宏观涂层 EDS 面扫描的 Ti 元素检测结果,图 7(d)显示其 Ti 元素浓度高于图 7(b),这与涂层 M3 的 Ti 含量大于涂层 M2 的相一致。仔细观察可以发现,涂层 M3 上部的 Ti 元素稍微多于下部(图 7(d)),这与该涂层中(Ti,W)C 的 W 含量降低、颗粒密度减小有关。但就两个涂层的宏观整体而言,Ti 元素分布没有出现明显的区域差异,这说明(Ti,W)C 颗粒在涂层中的分布比较均匀。

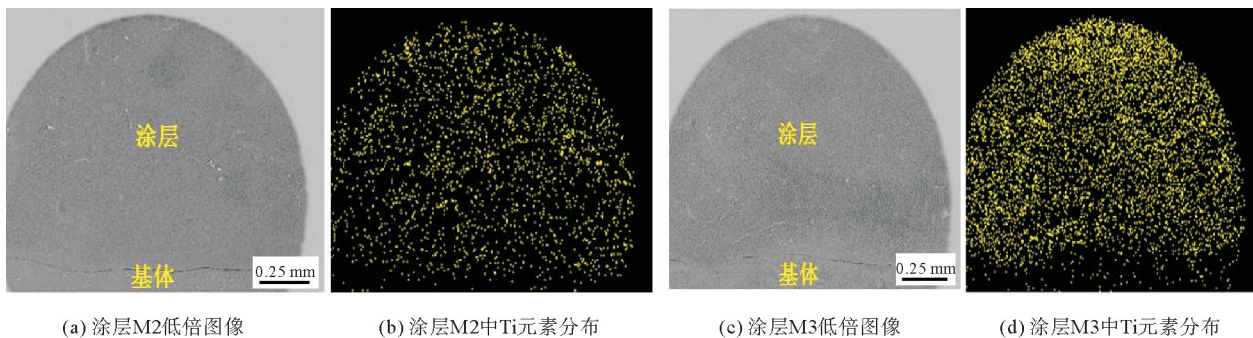


图 7 涂层 EDS 面扫描的 Ti 元素分布

Fig. 7 Ti distribution in EDS surface scanning of coatings

2.3 显微硬度

图 8 的显微硬度结果显示,与镍基涂层 M0 相比,涂层 M1、M2 和 M3 的硬度明显增高,平均硬度分别为 479、805 和 1 001 $HV_{0.1}$,比涂层 M0 的硬度提升了 76.1% 以上。此外,由图 8 可以看出,涂层 M0 和 M1 的硬度分布相对平缓,而涂层 M2 和 M3 中均出现了升高幅度较大的硬度值,如涂层 M3 的 1 172 $HV_{0.1}$,涂层 M2 的 952 $HV_{0.1}$ 。

结合试样的微观组织(图 2~6),对硬度测试结果进行分析讨论。涂层 M1、M2 和 M3 中生成了硬质相 M_6C 和 $(Ti, W)C$,其硬度比镍基涂层 M0 有显著的提升。较高硬度的 $(Ti, W)C$ 与涂层中其他组织,如 M_6C 和 $\gamma-(Fe, Ni)$,存在明显的硬度差异,当硬度仪压于 $(Ti, W)C$ 颗粒时,就会呈现硬度值的大幅升高,因而涂层 M2 和 M3 的硬度高于涂层 M1,但硬度分布存在波动。Huang 等^[12]研究了 W 含量变化对 $(Ti, W)C-Ni_3Al$ 硬度的影响,当 W 的原子分数由 $(Ti_{0.85}, W_{0.15})C$ 、 $(Ti_{0.75}, W_{0.25})C$ 增至 $(Ti_{0.65}, W_{0.35})C$ 时,材料硬度由 1 142 HV_{10} 减小为 1 036 HV_{10} 。Kwon 等^[15]制备了 Ti:W 比分别为 9:1、8:2、7:3 和 6:4 的 $(Ti, W)C-Ni$ 硬质合金,显微硬度测试结果显示,随 W 原子分数的增多,硬质合金硬度依次下降。本实验中,从涂层 M2 到 M3, $(Ti, W)C$ 中 W 原子分数减少,例如其芯部分别为 $Ti_{0.84}-W_{0.16}$ 和 $Ti_{0.97}-W_{0.03}$,根据文献结果^[12,15]可推测 $(Ti, W)C$ 颗粒的硬度值会有所增大;同时,结合 XRD 分析结果,涂层 M3 中 $(Ti, W)C$ 的原位生成量比涂层 M2 的多,因而涂层 M3 的硬度高于涂层 M2。

2.4 摩擦磨损性能

图 9 为摩擦系数曲线,涂层的稳态摩擦系数比较接近,其中涂层 M1 的摩擦系数最大,为 0.70;涂层 M3 的摩擦系数最低,为 0.61。涂层磨损表面的三维形貌如图 10 所示,其对应的磨痕宽度和深度显示如图 11 所示,可以看出从 M0 到 M3,涂层表面的磨损程度呈减轻趋势,反映出涂层耐磨性的提升。

图 12 为磨损体积结果,涂层 M1~M3 的磨损体积均显著低于涂层 M0,磨损量减少在 30% 以上,其中涂层 M3 的磨损体积仅为涂层 M0 的 18%。根据式(3)对涂层的相对耐磨性 ϵ 进行评价:

$$\epsilon = \frac{V_0}{V_N} \quad (3)$$

式中: V_0 为涂层 M0 的磨损体积; V_N 分别为涂层 M1~M3 的磨损体积。结果表明,涂层 M3 的耐磨性能最佳, ϵ 为 5.56,分别是涂层 M1 和 M2 的 3.88 倍和 1.5 倍。综上可知,原位自生 $(Ti, W)C$ 能够有效增强镍基涂层的摩擦磨损性能;在涂层黏结相的质量分数(60%)一定的情况下,随 W 含量下降, Ti 含量增加,涂层的耐磨性能相应提高。

图 13 为涂层的磨损表面形貌。在涂层 M0、M1 的磨损表面存在大面积的连续性剥落层;相比而言,涂层 M2 的磨损破坏有所减轻(图 13(c)),剥落层尺寸缩小,此外还存在一些凹坑和犁沟痕迹;涂层 M3 的磨损程度最轻微,剥落明显减少,并且呈散落分布,同时可观察到凹坑数量较少,犁沟深度变浅。对涂层的磨损机理进行分析,在法向载荷的作用下,磨球压入试样表面,两者之间产生很大的接触应力,使得接触表面形成黏着;在相对滑动过程中,黏着点受切向摩擦力的作用,从试样表面被剪切下来,形成了剥落坑^[16]。在滑动摩擦进程中,上述黏着-剪切过程往复进行,剥落坑面积不断扩大,扩展为剥落层。已形成的表面磨损在后续摩擦过程中,会由于应力集中而成为新的裂纹源,使磨损面积进一步增大。另外,磨球表面的微观硬凸峰会充当滑动摩擦的磨粒,在材料表面进行犁削,留下犁沟痕迹^[16]。

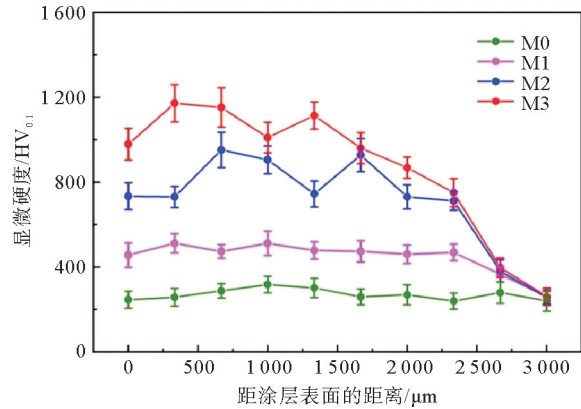


图 8 涂层的显微硬度

Fig. 8 Microhardness of coatings

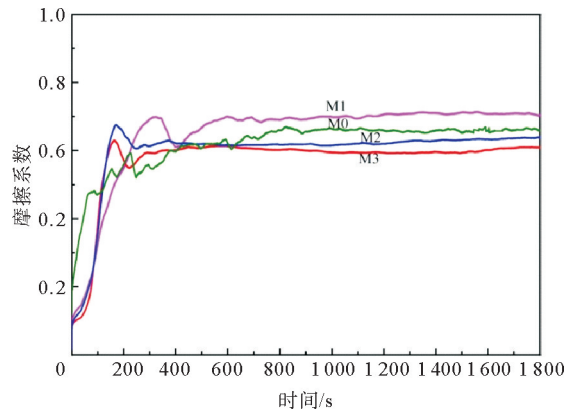


图 9 涂层的摩擦系数(摩擦磨损时间 1 800 s)

Fig. 9 Friction coefficient of coatings (the time of friction and wear is 1 800 s)

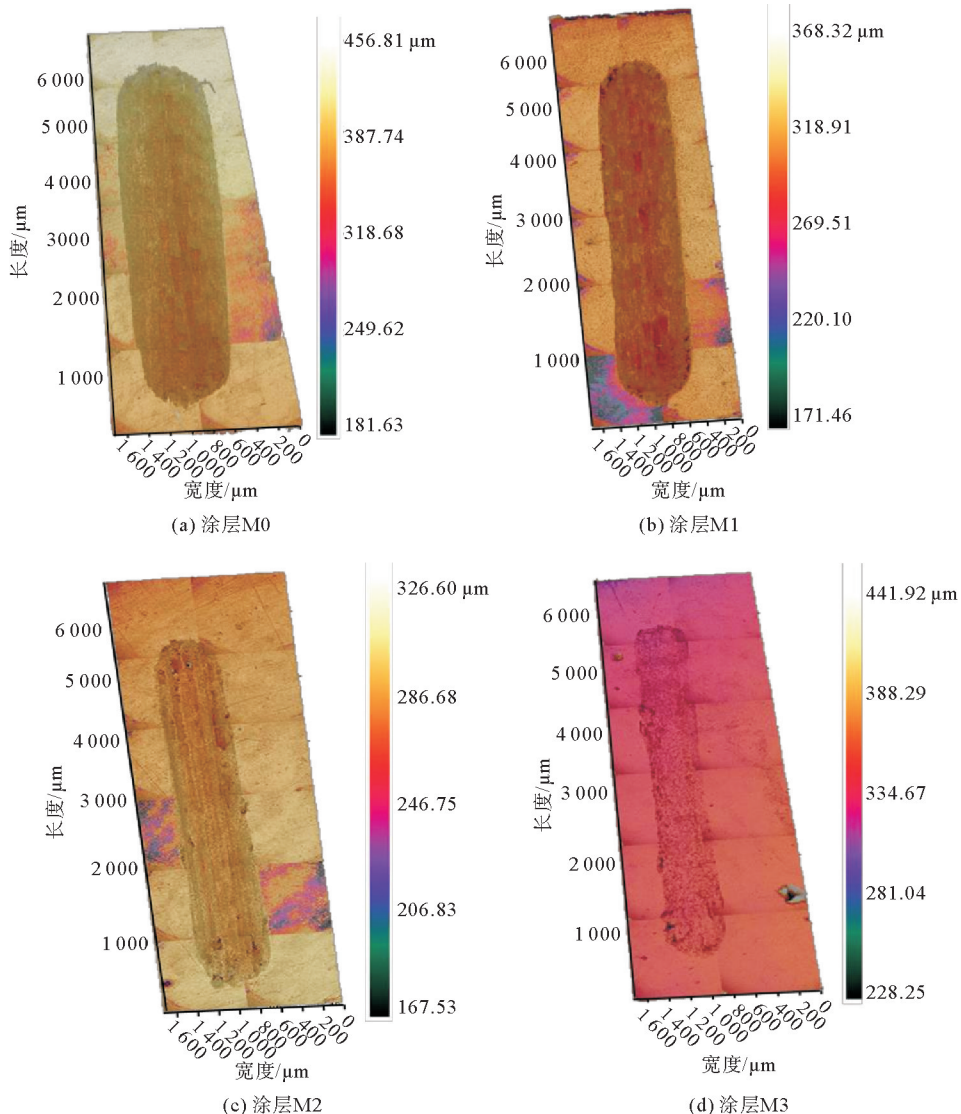


图 10 涂层磨痕的三维形貌(摩擦磨损时间 1 800 s)

Fig. 10 3D wear profiles of coatings (the time of friction and wear is 1 800 s)

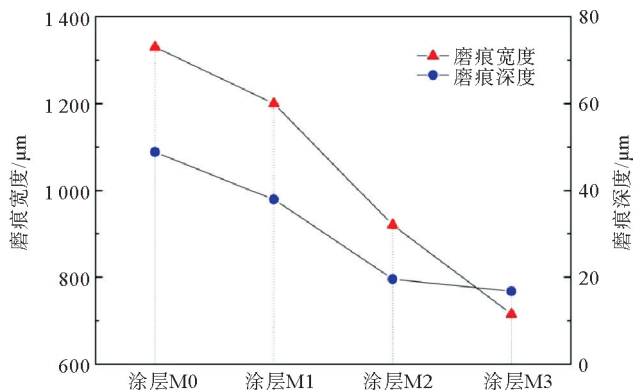


图 11 涂层磨痕的宽度与深度(摩擦磨损时间 1 800 s)

Fig. 11 Width and depth of wear profiles (the time of friction and wear is 1 800 s)

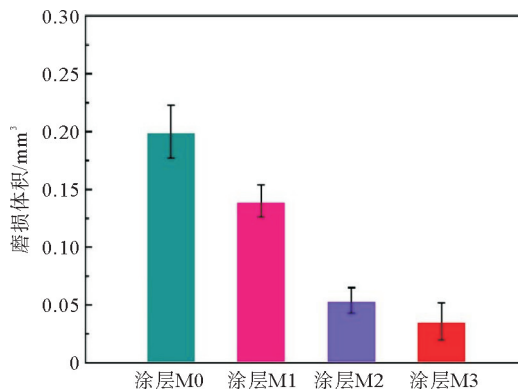


图 12 涂层的磨损体积(摩擦磨损时间 1 800 s)

Fig. 12 Wear volume of coatings (the time of friction and wear is 1 800 s)

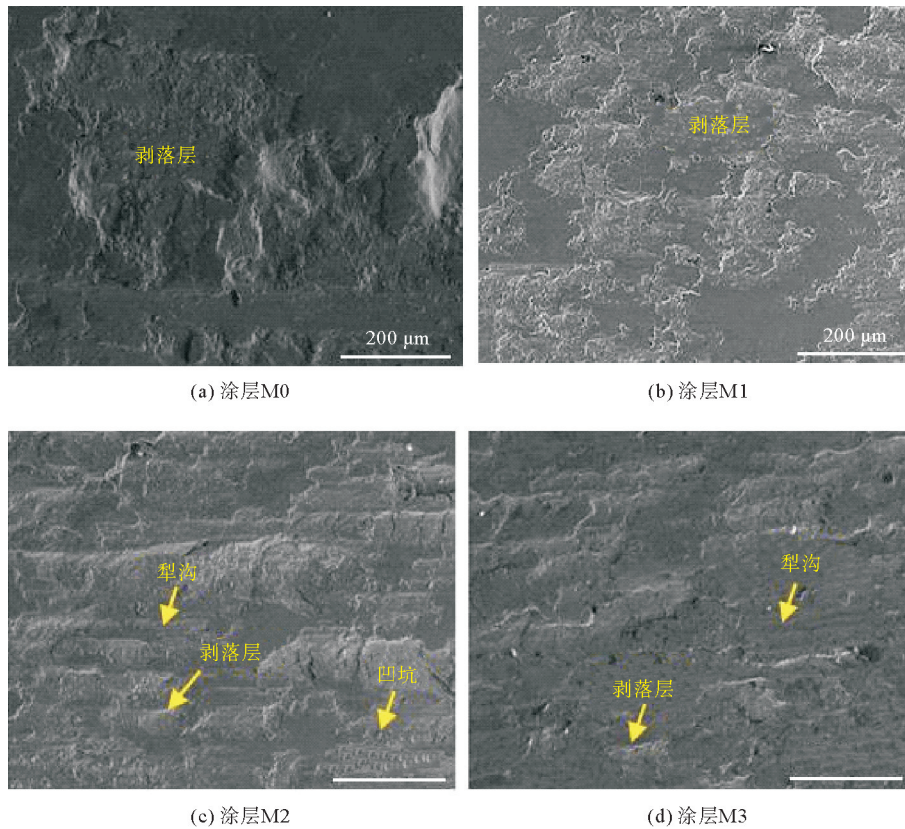


图 13 涂层的磨损表面形貌(摩擦磨损时间 1 800 s)

Fig. 13 Morphologies of worn surfaces of coatings (the time of friction and wear is 1 800 s)

与涂层 M0 和 M1 相比较,涂层 M2 和 M3 中均有原位自生(Ti,W)C,作为第二相硬质颗粒,能有效抑制材料被剪切和裂纹扩展;同时, γ -(Fe,Ni)的晶粒更加细小,能起到细晶强化的作用,因此涂层的磨损程度显著降低;而在未发生黏着磨损的表面区域,因磨粒犁削形成的犁沟痕迹相对明显。涂层 M3 中(Ti,W)C 的体积分数和颗粒硬度都高于涂层 M2,因而对磨粒犁削的抵抗作用更强,使犁沟磨损减弱。且(Ti,W)C 颗粒形貌由棱角分明的多边形转变为圆润近球形,能有效降低颗粒与黏结相结合界面的应力集中,减少裂纹萌生,所以涂层 M3 的耐磨损性能优于涂层 M2。综上,涂层的磨损机制主要是黏着磨损和磨粒磨损,通常情况下,这两种磨损类型的磨损体积与材料硬度有关。Archard 的磨损计算模型给出了一般性规律,即磨损体积与硬度成反比关系^[16]。在涂层 M0、M1、M2、M3 中,随原料 Ti、W 的加入及其比例的增大,涂层硬度依次升高,而磨损体积相应下降,符合 Archard 的磨损规律。

3 结论

1) 采用等离子熔覆技术,通过 W、Ti 和 C 在熔池中的反应,能够制备出原位自生(Ti,W)C 颗粒增强 Ni 基涂层。

2) 在等离子高温熔池中,Ti 与 C 优先反应生成 TiC,W 扩散进入其中,形成(Ti,W)C;受 W 扩散速度、熔池快速凝固的影响,(Ti,W)C 颗粒存在成分差异,其芯部 W 含量低于外部,Ti 含量分布与之相反。随原料 Ti、W 原子配比增大,(Ti,W)C 颗粒形貌由规则多边形转变为圆润近球形。

3) 高硬度(Ti,W)C 颗粒的原位生成有利于镍基涂层硬度和摩擦磨损性能的提高,随原料 W 含量下降,Ti 含量上升,(Ti,W)C 涂层的耐磨损性能呈增强趋势。黏着磨损和磨粒磨损是涂层的主要磨损机制,(Ti,W)C 颗粒的生成量增多、硬度提高、形貌圆润化,以及 γ -(Fe,Ni)晶粒细化,对涂层耐磨损性能的提升起主要作用。

参考文献:

- [1] 梁斌,李敏,薛均贤,等. Nb对等离子熔覆 NbC-WC/镍基复合涂层的组织性能的影响[J]. 山东科技大学学报(自然科学版),2023,42(3):70-75.
LIANG Bin,LI Min,XUE Junxian, et al. Effects of Nb on microstructure properties of NbC-WC composite coatings by plasma cladding[J]. Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science),2023,42(3):70-75.
- [2] 张丽珠,李峰. 离心泵叶轮表面激光熔覆(Ti,W)C颗粒增强 Ni基熔覆层分析[J]. 应用激光,2023,43(9):9-14.
ZHANG Lizhu,LI Feng. Analysis of laser cladding (Ti,W)C particle reinforced Ni base cladding layer on impeller surface of centrifugal pump[J]. Applied Laser,2023,43(9):9-14.
- [3] YAN H,ZHANG P L,YU Z S,et al. Development and characterization of laser surface cladding (Ti,W)C reinforced Ni-30Cu alloy composite coating on copper[J]. Optics & Laser Technology,2012,44:1351-1358.
- [4] 段明忠,戴宇杰,卿志萍. 激光熔覆 Fe/(Ti,W)C 复合材料的研究[J]. 机械,2015,42(8):77-80.
DUAN Mingzhong,DAI Yujie,QING Zhiping. Study of Fe/(Ti,W)C composite coatings by laser cladding[J]. Machinery, 2015,42(8):77-80.
- [5] WU Q L,ZHENG H T,ZHANG Z H,et al. High-temperature wear and cyclic oxidation behavior of (Ti,W)C reinforced stainless steel coating deposited by PTA on a plain carbon steel[J/OL]. Surface & Coatings Technology,2021,425. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2021.127736.
- [6] SEO M,KIM J,KANG S. Effect of carbon content on the microstructure and properties of (Ti_{0.7}W_{0.3})C-Ni cermet[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,2011,29:424-428.
- [7] 刘东雷,陈情,王德,等. Ti-6Al-4V 表面电子束熔覆(Ti,W)C_{1-x} 复合涂层的形成及摩擦性能[J]. 金属学报,2020,56(7): 1025-1035.
LIU Donglei,CHEN Qing,WANG De,et al. Formation and friction properties of electron beam cladding (Ti,W)C_{1-x} composite coatings on Ti-6Al-4V[J]. Acta Metallurgica Sinica,2020,56(7):1025-1035.
- [8] WANG S,LI Y M,WANG J,et al. Effect of in-situ (Ti&W)C multiphase particles on three-body abrasive wear of high chromium cast iron[J/OL]. Materials Chemistry and Physics,2023,295. DOI:10.1016/j.matchemphys.2022.127161.
- [9] 迟静,李敏,王淑峰,等. 原位自生 MC(M=Ti,V,Nb)与 WC 复合增强镍基涂层[J]. 中国表面工程,2023,36(4):129-139.
CHI Jing,LI Min,WANG Shufeng,et al. In-situ MC(M=Ti,V,Nb) and WC composite reinforcement Ni based coatings [J]. China Surface Engineering,2023,36(4):129-139.
- [10] ASHOK K S,KARABI D. In situ synthesis microstructure, and properties of TiC and (Ti,W)C-reinforced Fe-Mn-Al austenitic steel matrix composites[J]. Journal of Materials Engineering and Performance,2012,21:2438-2445.
- [11] 聂金凤. 铝合金中 TiC 生长与演变及硼掺杂改性的研究[D]. 济南:山东大学,2013.
NIE Jinfeng. Study on the growth, evolution and boron-doping modification of TiC in Al alloys[D]. Jinan:Shandong University,2013.
- [12] HUANG B,XIONG W H,ZHANG M,et al. Effect of W content in solid solution on properties and microstructure of (Ti,W)C-Ni₃Al cermets[J]. Journal of Alloys and Compounds,2016,676:142-149.
- [13] 林晨光,邓凤翔,贺从训. 50:50 型(Ti,W)C 固溶体形成过程的研究[J]. 稀有金属,1992,16(6):437-442.
LIN Chenguang,DENG Fengxiang,HE Congxun. A study on the formation process of 50:50 type (Ti,W)C solid solution[J]. Chinese Journal of Rare Metals,1992,16(6):437-442.
- [14] 李新林. TiC 颗粒增强镁基复合材料的制备[D]. 长春:吉林大学,2005.
LI Xinlin. Fabrication of TiC particulate reinforced magnesium matrix composites[D]. Changchun:Jilin University,2005.
- [15] KWON H,SUH C Y,KIM W. Microstructure and mechanical properties of (Ti,W)C-Ni cermet prepared using a nano-sized TiC-WC powder mixture[J]. Journal of Alloys and Compounds,2015,639:21-24.
- [16] WEN S Z,HUANG P. Principles of tribology[M]. Beijing:Tsinghua University Press,2017:282-298.

(责任编辑:吕海亮)