

304 不锈钢表面激光制备 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基 自润滑复合涂层的高温摩擦学性能

欧阳春生¹, 刘秀波^{1,2}, 罗迎社³, 梁珏¹, 孟元¹, 王跃明⁴

(1.中南林业科技大学 材料表面科学与技术湖南省重点实验室, 长沙 410004;

2.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;

3.湖南交通工程学院, 湖南 衡阳 421000;

4.湖南科技大学, 湖南 湘潭 411201)

摘要: **目的** 提高 304 不锈钢减摩耐磨性能。**方法** 使用 LDM-8060 型半导体激光加工系统, 制备出三种不同配比的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基自润滑耐磨复合涂层。使用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电镜 (SEM) 及其自带的能谱仪 (EDS) 对 304 不锈钢与 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基涂层进行表征, 并系统地分析其在室温和 600 °C 下的摩擦学性能和磨损机理。**结果** 复合涂层主要由 $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ 固溶体, 硬质相 Fe_2C 、 Cr_7C_3 和 TiC , 润滑相 Ti_3SiC_2 组成。其平均显微硬度分别为 451.14、419.33、359.92HV_{0.5}, 明显高于 304 不锈钢基体的平均显微硬度 (238.91HV_{0.5})。室温下, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层摩擦系数的平均值分别为 0.41, 0.46 和 0.48, 磨损率分别为 6.37×10^{-5} 、 16.52×10^{-5} 、 $4.16 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 均低于 304 不锈钢 (0.56 、 $46.35 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。在 600 °C 下, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层的平均摩擦系数分别为 0.38, 0.43 和 0.41, 磨损率分别为 12.51×10^{-5} 、 7.58×10^{-5} 、 $7.79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 也均低于 304 不锈钢 (0.66 、 $24.25 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。**结论** 在室温和 600 °C 下, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层能有效地提高 304 不锈钢的显微硬度, 进而提升其摩擦学性能。其中添加 10% Ti_3SiC_2 的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在 600 °C 下表现出最好的耐磨性, 而添加 5% Ti_3SiC_2 的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温和 600 °C 下表现出最好的减摩性能。

关键词: 304 不锈钢; 激光熔覆; Ti_3SiC_2 ; 自润滑; 耐磨复合涂层; 高温摩擦性能

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)08-0161-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.018

收稿日期: 2020-05-15; 修订日期: 2020-07-23

Received: 2020-05-15; **Revised:** 2020-07-23

基金项目: 国家自然科学基金 (U1737112); 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验开放基金 (LSL-1802); 长沙市科技计划项目 (kq1901134)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (U1737112), the Open Fund of State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences (LSL-1802), Changsha Municipal Science & Technology Bureau Project (kq1901134)

作者简介: 欧阳春生 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为新型材料的力学性能。

Biography: OUYANG Chun-sheng (1996—), Male, Master, Research focus: mechanical properties of new materials.

通讯作者: 刘秀波 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程与摩擦学、激光加工。邮箱: liuxiubosz@163.com

Corresponding author: LIU Xiu-bo (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering and tribology, laser processing. E-mail: liuxiubosz@163.com

通讯作者: 罗迎社 (1954—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为流变力学与材料工程。邮箱: lys0258@vip.sina.com

Corresponding author: LUO Ying-she (1954—), Male, Doctor, Professor, Research focus: rheology and materials engineering. E-mail: lys0258@vip.sina.com

引文格式: 欧阳春生, 刘秀波, 罗迎社, 等. 304 不锈钢激光制备 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基自润滑复合涂层高温摩擦学性能[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 161-171.

OUYANG Chun-sheng, LIU Xiu-bo, LUO Ying-she, et al. High-temperature tribological properties of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based self-lubricating composite coatings prepared on 304 stainless steel by laser cladding[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 161-171.

High-temperature Tribological Properties of Ti_3SiC_2 -Ni Based Self-lubricating Composite Coatings Prepared on 304 Stainless Steel by Laser Cladding

OUYANG Chun-sheng¹, LIU Xiu-bo^{1,2}, LUO Ying-she³, LIANG Jue¹, MENG Yuan¹, WANG Yue-ming⁴

(1.Hunan Province Key Laboratory of Materials Surface/Interface Science & Technology, Central South University of Forestry & Technology, Changsha 410004, China; 2.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 3.Hunan Institute of Traffic Engineering, Hengyang 421000, China; 4.Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the wear resistance and friction reduction performance of the 304 stainless steel. The Ti_3SiC_2 -Ni based self-lubricating wear-resistant composite coatings with three different ratios were prepared by LDM-8060 semiconductor laser processing system. XRD, SEM and built-in EDS were adopted to characterize 304 stainless steel and Ti_3SiC_2 -Ni based coatings, and their tribological properties and wear mechanisms at room temperature and 600 °C were analyzed systematically. The composite coatings were mainly composed of $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ solid solution, hard phase Fe_2C , Cr_7C_3 and TiC as well as lubricating phase Ti_3SiC_2 . The average microhardness of the coatings was 451.14, 419.33 and 359.92HV_{0.5} respectively, significantly higher than those of 304 stainless steel (238.91HV_{0.5}). At room temperature (RT), the average coefficient of friction (ACOF) of Ti_3SiC_2 -Ni based composite coatings was 0.41, 0.46 and 0.48, respectively, wear rate was 6.37×10^{-5} , 16.52×10^{-5} and $4.16 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively, which were lower than those of 304 stainless steel (0.56, $46.35 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$). At 600 °C, the ACOF of the Ti_3SiC_2 -Ni based composite coatings was 0.38, 0.43 and 0.41, respectively, wear rate was 12.51×10^{-5} , 7.58×10^{-5} and $7.79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, respectively, which were also lower than those of 304 stainless steel (0.66, $24.25 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$). At room temperature and 600 °C, Ti_3SiC_2 -Ni based composite coatings can effectively improve the micro-hardness of 304 stainless steel, and then improve the tribological properties. The Ti_3SiC_2 -Ni based composite coating with 10% Ti_3SiC_2 shows the best wear resistance at 600 °C, while the Ti_3SiC_2 -Ni based composite coating with 5% Ti_3SiC_2 shows the best friction reduction performance at RT and 600 °C.

KEY WORDS: 304 stainless steel; laser cladding; Ti_3SiC_2 ; self-lubricating; wear-resistant composite coating; high temperature friction properties

304 不锈钢由于良好的耐磨及耐蚀性能,在食品、化工等领域被广泛应用^[1-3]。虽然 304 不锈钢的低温强度优异,但在高温下,不锈钢氧化严重且硬度退化,极大地限制了其在运动部件上的应用。现大部分国内外研究工作者对 304 不锈钢的表面改性主要是制备出耐磨复合涂层,以提升其表面硬度,进而改善耐磨性能^[4-6]。如尹泉等^[7]激光原位合成了 $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ 增强相的铁基熔覆层。结果表明,涂层主要由 $\alpha\text{-Fe}$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\text{Ti}(\text{C}_{0.3}\text{N}_{0.7})$ 、 Fe-N 等物相组成,并与基体呈良好的冶金结合,涂层组织为典型的树枝晶状,平均硬度值为 450HV_{0.2},约是基体硬度 (240HV_{0.2}) 的 2 倍。虽然耐磨涂层提高了基材表面的硬度,改善了其耐磨损性能,但并没有提升基材表面的润滑效果。由于耐磨复合涂层缺乏自润滑能力,导致对偶件的磨损加剧,进而限制了 304 不锈钢作为重要的摩擦运动副零件的应用。仅有小部分研究工作者通过制备耐磨自润滑复合涂层改善 304 不锈钢摩擦学性能。刘秀波等^[8]在 0Cr18Ni9 不锈钢 (304 不锈钢) 表面预置 $\text{NiCr/Cr}_3\text{C}_2\text{-WS}_2$ 粉末,激光制备了自润滑耐磨复合涂

层。结果表明,由于润滑相和增强相的协同作用,在增加涂层耐磨性的同时,也增加了涂层的润滑效果。此外,由于 WS_2 和 CrS 的自润滑作用,在 300 °C 时,涂层的摩擦系数较小。YAN 等^[9]采用激光熔覆的方法,利用 Ti-Si-C 粉末体系和 NiCrBSi 粉末原位合成了 Ti_3SiC_2 (MAX) 相和硅化物增强 Ni 基复合自润滑涂层。结果表明,室温下复合涂层 (50%Ni25/50%Ti-Si-C) 的平均摩擦系数为 0.33,其磨损率为 $13.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。LI 等^[10]为了提高 35CrMo 钢的耐磨性,采用激光熔覆技术在 35CrMo 钢表面制备了不同 Ti_3SiC_2 含量的 MMCs 涂层。结果表明,在熔覆过程中, Ti_3SiC_2 部分溶解形成 TiC,涂层主要由 $\gamma\text{-Co}$ 、 Ti_3SiC_2 、 Cr_7C_3 和 TiC 组成。添加 10% Ti_3SiC_2 的涂层具有最好的耐磨性。ABU-WARDA 等^[11]采用高速氧燃料 (HVOF) 技术在 AISI 304 不锈钢基体表面沉积了一层 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30 (Ni20Al)}$ 涂层。结果表明,未涂覆的样品腐蚀严重,且与其磨损率 ($6.9 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 相比,涂覆 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30}$ 涂层试样的磨损率降低到 $8.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。上述研究表明,制备出具有硬

质相和润滑相的涂层,能够同时提升 304 不锈钢的耐磨损性能和润滑效果,进而有效降低对偶件的磨损,增加运动部件的使用寿命。相比于耐磨复合涂层,耐磨自润滑复合涂层能进一步拓宽 304 不锈钢在工业领域的应用。

Ni60 合金粉末具有高韧性和良好的润湿性等优异特性,被广泛用作耐磨复合材料的增韧相^[12]。 Ti_3SiC_2 是三元层状材料族中典型的代表,六方晶结构使其具有良好的导热、导电及热稳定性性能。 Ti_3SiC_2 的结构可以描述为两个边缘共享的 Ti_6C 八面体层,通过一个二维封闭的填充 Si 层连接在一起,这赋予了 Ti_3SiC_2 材料层状结构和自润滑特性^[13-14]。相比于常用的二元固体润滑剂, Ti_3SiC_2 在高温中更有应用价值,特别是在高能密度的激光束照射下,部分 Ti_3SiC_2 会发生分解,并与熔池中其他物质发生反应,生成高硬度的硬质相和起增韧作用的固溶体。

目前,很少有人以三元层状化合物 Ti_3SiC_2 为固体润滑剂,通过激光熔覆技术制备耐磨自润滑复合涂层,并对其高温摩擦学性能进行系统、深入地分析。结合本课题组之前的研究^[15-16],本工作采用不同粉

末配比(5%、10%、15%)的 Ni60- Ti_3SiC_2 为原料,在 304 不锈钢表面制备并研究 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在不同温度(室温、600 ℃)下的耐磨损性能及其机理。

1 实验

实验选用 8 mm 厚的 304 不锈钢板材作为基体材料,以 40 mm×20 mm 面为激光熔覆面,Ni60 粉末和 304 不锈钢的化学成分见表 1。

采用 Ni60 合金粉末和层状陶瓷 Ti_3SiC_2 颗粒作为激光熔覆材料,各粉末的微观形貌见图 1。为了探索不同含量的 Ti_3SiC_2 对涂层耐磨自润滑性能的影响,采用 Ti_3SiC_2 含量为 5%、10%、15%的 Ni60- Ti_3SiC_2 混合粉末进行激光熔覆,并将相应制备出来的复合涂层分别命名为 N1 涂层、N2 涂层、N3 涂层。为了使粉末混合均匀,且具备良好的流动性,将混合粉末放入无磨球的球磨罐(304 不锈钢)中,然后在 DECO-PBM-V-0.4L 型行星立式球磨机(德科设备有限公司,长沙)中以 540 r/min 的转速搅拌 2 h,使粉末混合均匀。

表 1 Ni60 粉末和 304 不锈钢的化学成分
Tab.1 Chemical components of Ni60 powder and 304 stainless steel

Materials	Element content/wt. %								
	Si	P	B	Fe	Cr	C	S	Ni	Mn
Ni60	4.47	—	3.29	5.97	15.97	0.87	—	Bal.	—
304 stainless steel	0.56	0.029	—	Bal.	17.92	0.051	0.009	8.77	0.79

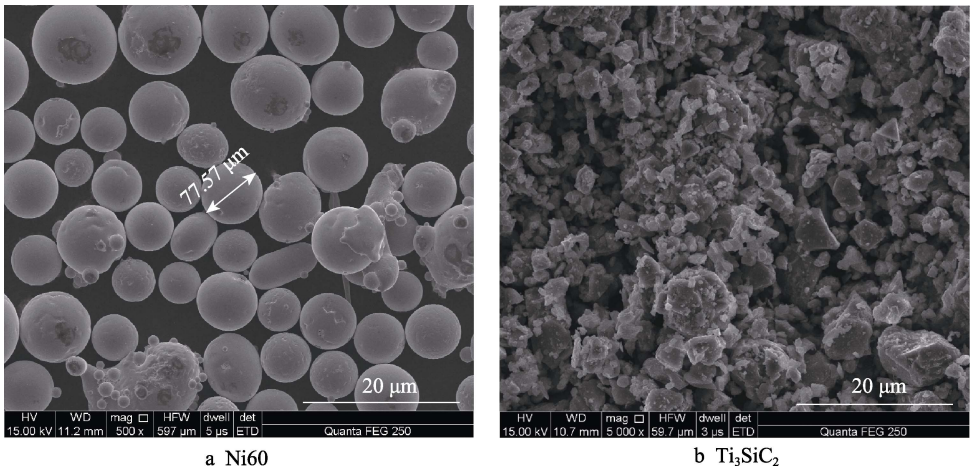


图 1 激光熔覆粉末的微观形貌
Fig.1 Morphologies of laser cladding powder

采用同步送粉法,在 LDM-8060 型半导体激光加工系统中进行熔覆实验。激光器的光斑尺寸半径为 1 mm,波长为 514 nm。熔覆实验参数为:激光功率 1.6 kW,送粉速率 0.265 g/s,扫描速度 13.33 mm/s,搭接率 50%。熔覆后,用电火花线切割机在熔覆层的中间垂直于扫描方向处切割出厚度为 3 mm 的涂层试样,然后用 YR-2 金相试样镶嵌机和酚醛树脂进行镶

样,其厚度约为 8 mm。涂层经过 SiC 砂纸打磨、研磨喷剂抛光后,进行金相腐蚀处理。使用 X 射线衍射仪(XRD)在 20°~80°角度范围内,扫描并分析涂层物相,利用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对涂层组织形貌和元素进行分析。涂层在载荷为 4.9 N 的显微硬度计上加载 15 s,测量其硬度。在摩擦磨损机上,采用施加载荷为 5 N 的 Si_3N_4 陶瓷球作为摩擦

副,对试样进行摩擦学性能表征。根据相关规范^[17-18],磨损实验参数如表 2 所示。试样磨损轮廓的横截面通过探针式材料表面磨痕测量仪获得,再输入实验参数获得磨损体积。磨损率 W ($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$) 计算公式如式(1)所示。为了进一步探讨材料摩擦磨损机理,采用 SEM 及其附带的 EDS 对试样的磨损表面、磨屑形貌和元素含量进行表征分析。

$$W = \frac{V}{LS} \quad (1)$$

式中: V 为磨损体积 (mm^3); L 为荷载 (N); S 为滑动位移 (m)。

表 2 磨损实验参数

Tab.2 Parameters of wear experiments

Load /N	Temperature /°C	Wear time/s	Rotation diameter/mm	Linear velocity/($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
5	20, 600	1800	2	0.281

2 结果分析与机理讨论

2.1 物相与组织

涂层的宏观形貌如图 2 所示。由图可知,涂层的宽度约为 12 mm,宏观形貌质量较好,表面可明显看出激光的扫描痕迹,无宏观缺陷。

Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层的 XRD 图谱如图 3 所示。可知涂层的主要物相均为固溶体 $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$, 硬质相 TiC 、 Cr_7C_3 、 Fe_2C , 润滑相 Ti_3SiC_2 。对比三组涂层,可知 N1 涂层固溶体 $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ 的衍射峰峰值最大,N3 涂层的润滑相 Ti_3SiC_2 的衍射峰峰值最大。

由于 N1、N2、N3 涂层的微观组织类似,故仅选择 N1 涂层进行表征研究。图 4 为 N1 复合涂层的 SEM 照片。从图 4a 可知,涂层的厚度约为 2 mm,无明显

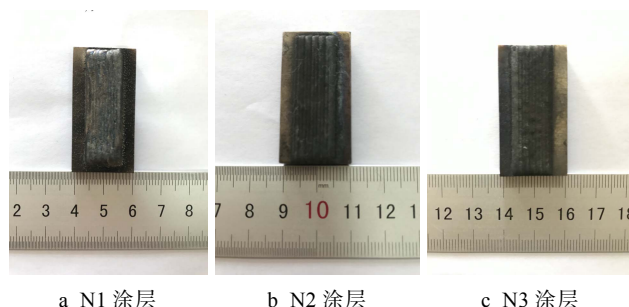


图 2 N1、N2、N3 涂层宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphologies of (a) N1 coating, (b) N2 coating and (c) N3 coating

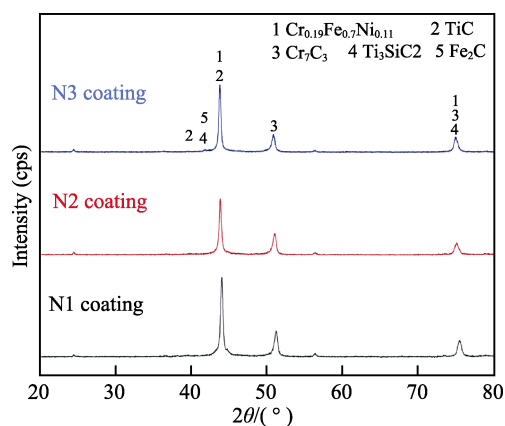
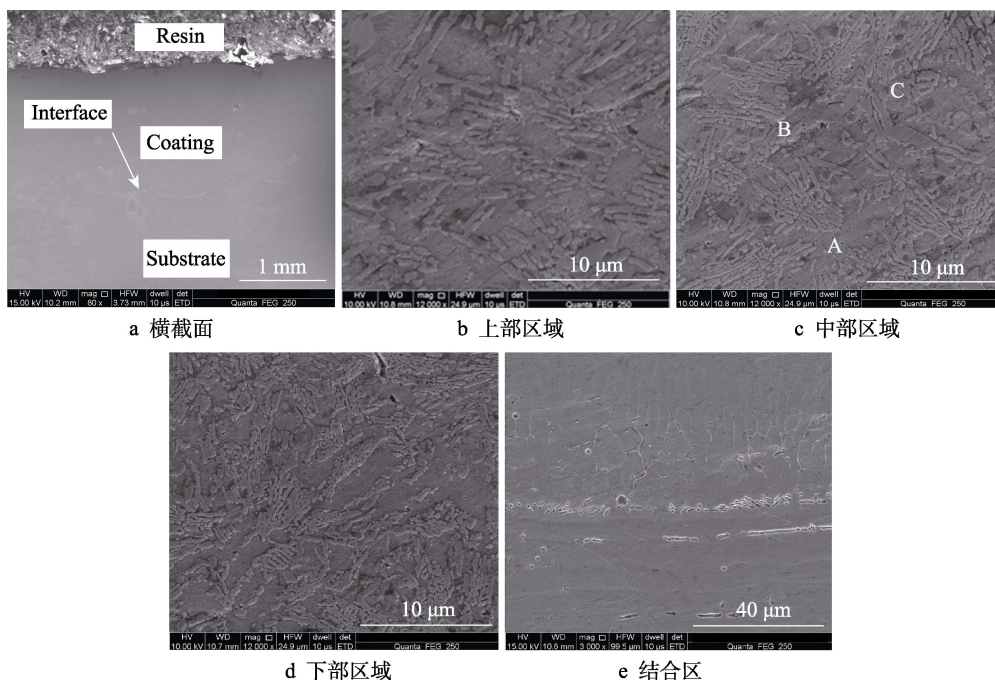
图 3 Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层的 XRD 衍射图谱Fig.3 XRD pattern of the Ti_3SiC_2 -Ni based composite coatings

图 4 N1 复合涂层的 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of N1 composite coating: a) cross section; b) upper region; c) middle region; d) lower region; e) bonding region

的裂纹,但有少量的气孔。这是由于激光扫描速度较快,熔池流动不足且迅速凝固,导致气孔形成^[19-20]。

图 4b—e 为 N1 涂层不同区域的典型组织形貌。从图中可以看出,涂层中存在较多析出相,这是由于熔池体积小,合金粉末从熔化到凝固时间很短,导致部分区域出现较大偏析。图 4c 为 N1 涂层中部区域组织的 SEM 照片,从图中可以看出,复合涂层区域组织主要由连续的基体 A、树枝状组织 B、胞状组织 C 组成。表 3 为图 4c 中典型组织的 EDS 结果,由表 3 可知,区域 A 主要由 Cr、Ni 和 Fe 元素组成,区域 B 主要由 Fe、Cr 和 C 元素组成,区域 C 主要由 Si、Ti 和 C 元素组成。结合 XRD 可以推测:连续基体 A 主要是 $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ 固溶体,起增韧的作用;树枝晶组织 B 主要为高硬度陶瓷颗粒 Fe_2C 和 Cr_7C_3 ; 胞状组织 C 主要为高硬度陶瓷颗粒 TiC 及少量的润滑相 Ti_3SiC_2 。从图 4b、e 中可观察到, N1 涂层上部区域和下部区域组织形貌类似,但其上部区域组织比中部区域更加分散,组织粒径更大; N1 涂层下部区域的晶粒生长方向各异,且组织更加细小。此外,图 4a 及图 4e 都表明涂层和基体具有良好的冶金结合^[21]。

表 3 图 4c 中典型组织的 EDS 结果
Tab.3 EDS results of typical microstructures in Fig.4c

Regions	Element content/at. %					
	Ni	Fe	Ti	Si	C	Cr
A	31	45.56	1.27	5.35	1.34	15.48
B	3.01	9.47	0.98	0.95	28.26	57.32
C	1.23	0.11	58.79	3.28	31.16	5.42

2.2 硬度

图 5 为 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层横截面沿涂层深度方向的显微硬度分布。 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层的显微硬度 ($359.92\sim 451\text{HV}_{0.5}$) 均明显高于基体 ($238.91\text{HV}_{0.5}$)。主要有三方面原因: 1) 硬质陶瓷颗

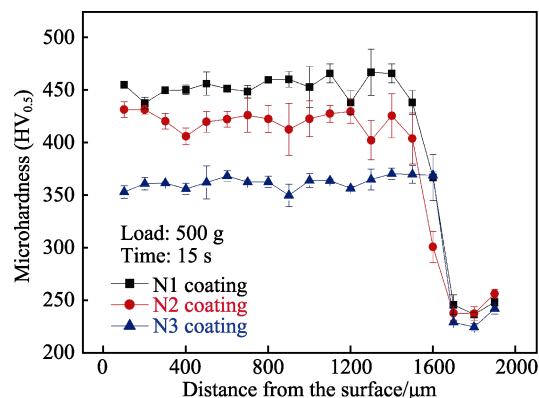


图 5 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层的显微硬度曲线
Fig.5 Microhardness curve of the $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coatings

粒 Fe_2C 、 Cr_7C_3 和 TiC 的生成起强化作用; 2) 高能激光束扫描速度快, 且瞬时功率较大, 表层区域快速熔化并快速凝固, 使得表层晶粒得到细化, 表面硬度提高; 3) 熔池的快速凝固产生更有效的固溶强化^[22]。深度为 $0\sim 1500\ \mu\text{m}$ 时, 硬度变化起伏不定但相对平稳, 这是由物相分布不均匀造成。深度 $1500\sim 1700\ \mu\text{m}$ 为明显的过渡区域, 硬度开始大幅度下降。当深度大于 $1700\ \mu\text{m}$ 时, 硬度降低至 $250\text{HV}_{0.5}$ 。结合复合涂层的 XRD 衍射图谱可知, 随着 Ti_3SiC_2 添加量的增加, 涂层中的硬质相 Fe_2C 、 Cr_7C_3 、 TiC 也随之增加, 导致涂层整体韧性下降。

2.3 不同温度下试样的摩擦系数和磨损率

图 6a 为 304 不锈钢和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下的摩擦系数曲线图。相比基体 (摩擦系数 0.56), $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层具有良好的减摩效果, 平均摩擦系数都有所降低, 分别为 0.41 (N1)、0.46 (N2)、0.48 (N3)。304 不锈钢基体的摩擦系数是先下降, 再趋于稳定。这是由于在摩擦开始时, 对磨球需要克服较高变形与粘着阻力, 导致摩擦系数较高。

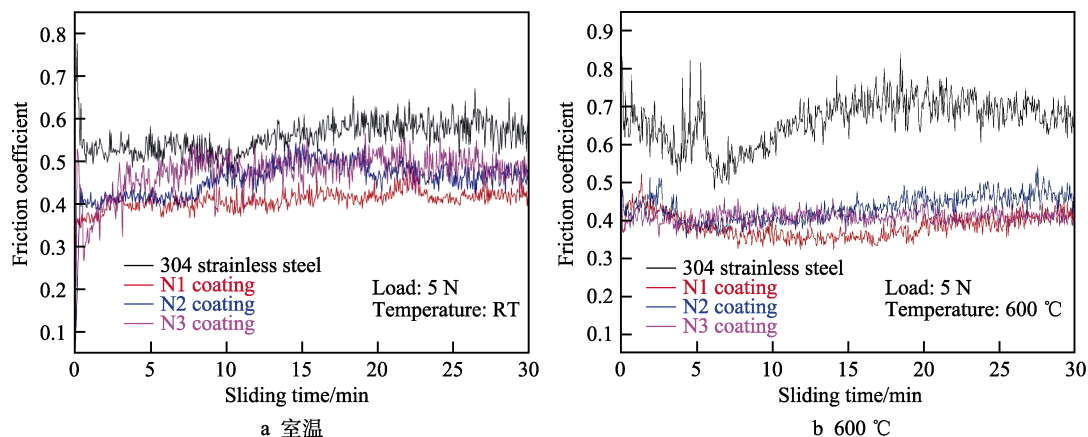


图 6 304 不锈钢和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温和 $600\ ^\circ\text{C}$ 下的摩擦系数

Fig.6 Friction coefficients of 304 stainless steel and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coatings at room temperature (a) and $600\ ^\circ\text{C}$ (b)

图 6b 为 304 不锈钢和 Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层在 600 °C 下的摩擦系数曲线。相比于 600 °C 下基体 (摩擦系数 0.66) 及室温下的 Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层, 在 600 °C 下, Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层的摩擦系数曲线波动幅度变小, 且其平均摩擦系数都有所降低, 分别为 0.38 (N1)、0.43 (N2)、0.41 (N3), 表明 Ti_3SiC_2 在高温下表现出更好的润滑效果。

图 7 为 304 不锈钢和 Ti_3SiC_2 -Ni 复合涂层在室温和 600 °C 下的磨损率。由图 7 可知, N1、N2 和 N3

涂层在室温下的磨损率分别为 6.37×10^{-5} 、 16.52×10^{-5} 、 $4.16 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 304 不锈钢基体磨损率为 $46.35 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在 600 °C 条件下, 304 不锈钢及 N1、N2、N3 涂层的磨损率分别为 24.25×10^{-5} 、 12.51×10^{-5} 、 7.58×10^{-5} 、 $7.79 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。可见, N3 涂层在室温及高温下均具有最好的耐磨性能。

图 8 为 304 不锈钢和 N3 涂层在室温和 600 °C 下的磨痕宏观形貌图, 图 9 为 304 不锈钢和 Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层在室温和 600 °C 下的磨损轮廓。可以看

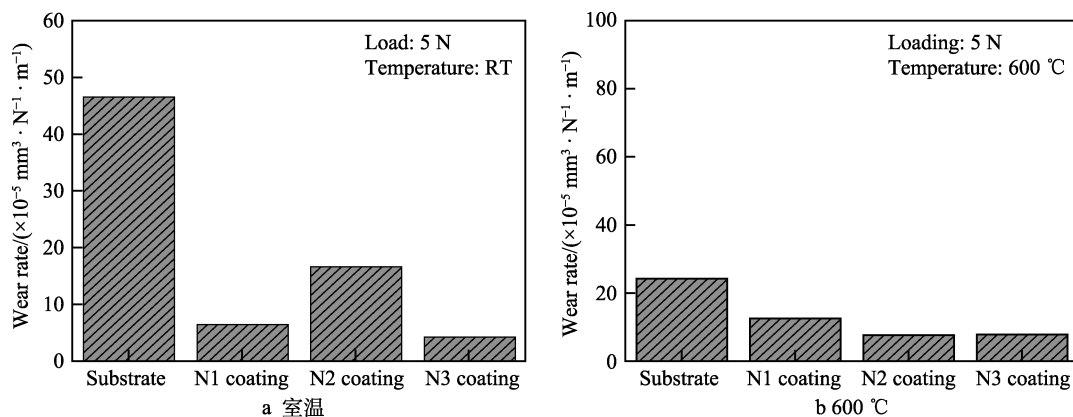


图 7 304 不锈钢和 Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层在室温和 600 °C 下的磨损率

Fig.7 Wear rates of 304 stainless steel and Ti_3SiC_2 -Ni based composite coatings at room temperature (a) and 600 °C (b)

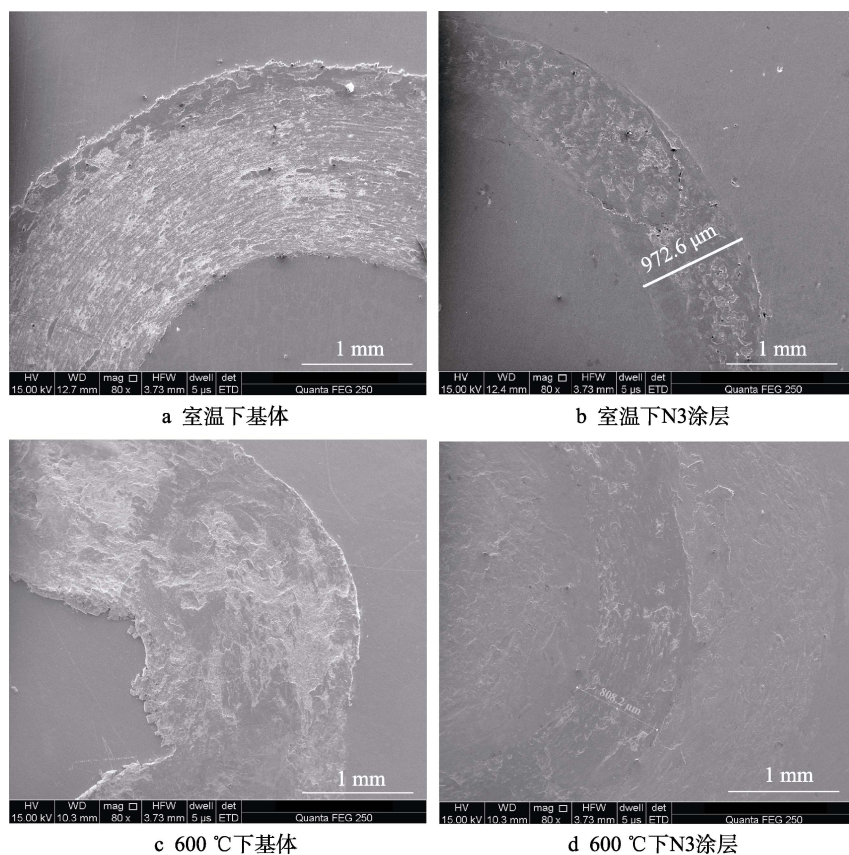


图 8 304 不锈钢和 Ti_3SiC_2 -Ni 基复合涂层在室温和 600 °C 下的磨损宏观形貌

Fig.8 Wear rates of 304 stainless steel and Ti_3SiC_2 -Ni based composite coatings at room temperature and 600 °C: a) substrate at room temperature; b) N3 coating at room temperature; c) substrate at 600 °C; d) N3 coating at 600 °C

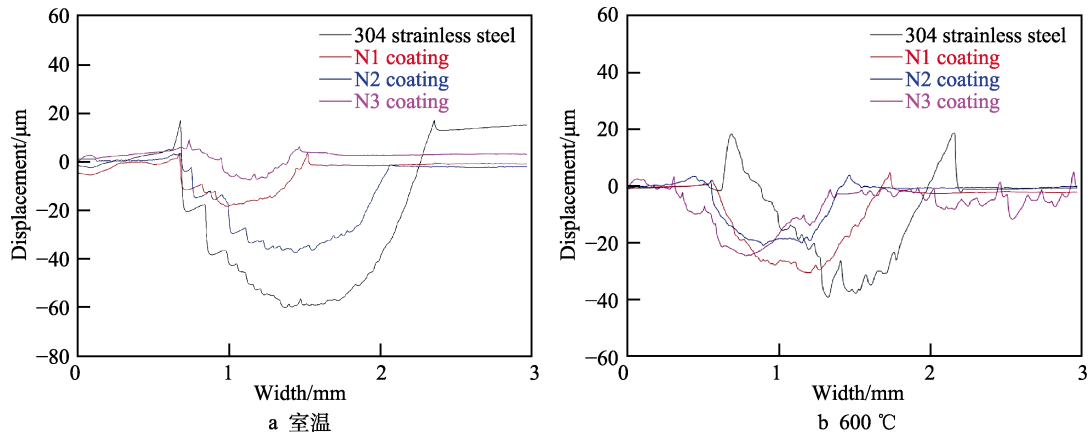


图 9 304 不锈钢和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温和 600 °C 下的磨损轮廓

Fig.9 Worn profile of 304 stainless steel and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coatings at room temperature (a) and 600 °C (b)

出, 室温下, 304 不锈钢的磨痕宽度和深度最大, 磨损表面支离破碎, 表明其耐磨性能差。在 600 °C 下, 基体磨损表面凹凸不平, 而 N3 涂层表面比基体更加光滑。

2.4 磨损机理

图 10 为 304 不锈钢基体和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下的磨损形貌和磨屑形貌。从图 10a 可以看出, 304 不锈钢磨损表面在室温下出现犁沟、严重的塑性变形和较多破碎的颗粒。这是由于基体磨损表面附着大量细微颗粒, 导致在对磨过程中产生较大的接触应力, 表现出较大的摩擦系数。图 10e 为 304 不锈钢基体在室温下的磨屑形貌, 主要分为大块状和颗粒状。大块磨屑在表面发生粘着撕裂或剥落, 经过反复挤压变成颗粒状磨屑, 并发生轻微团聚。这些大块磨屑在磨损过程中留在 304 不锈钢和 Si_3N_4 对磨球之间, 对较软的 304 不锈钢产生三体磨粒磨损。在双重作用下, 304 不锈钢表面出现较为严重的塑性变形。室温下, 磨粒磨损和塑性变形为基体的主要磨损机理。

图 10b—d 为 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下的磨损形貌图, 相比于 304 不锈钢基体, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层的磨损情况较轻微。由图 10b 可见, N1 涂层磨损表面有明显的粘附坑和破碎颗粒, 结合图 3 可知, 这是由于 N1 涂层中的硬质陶瓷颗粒含量相对较少, 难以获得良好的耐磨效果^[21-23]。而 N2 涂层内部残余热应力较大, 在摩擦过程中, 涂层表面受到竖向载荷时, 产生应力集中, 导致片状剥落, 对磨球和块状磨屑在磨损过程中导致犁沟现象出现。由图 10d 可见, N3 涂层表面出现了明显的疲劳断裂和塑性变形, 由于 N3 涂层中的硬质陶瓷颗粒含量较大, 具有良好的耐磨粒磨损性能, 避免了涂层出现大面积剥落, 有效地降低了其磨损率。

图 10f—h 为 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下的磨屑形貌, 由图可知, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层的磨屑

主要为片状以及少量颗粒状。这是因为激光熔覆快速凝固的特点, 使涂层内部产生较大的残余热应力, 在较高的接触应力下, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层表面出现片状剥落。由表 4 中的 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下的磨屑 EDS 分析可知, N1 涂层的磨屑中主要为 Ni、Fe 和 Cr 元素, 表明涂层起增韧作用的固溶体 $\text{Cr}_{0.19}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.11}$ 被大量挤出。磨屑中还存在着少量的氧元素, 说明磨损过程中发生了氧化反应。这是因为摩擦接触点的瞬时温度很高, 使得涂层表面的一些元素发生氧化^[23]。由于氧化物的含量非常少, 不足以形成致密的氧化膜, 在与对磨球的摩擦过程中很容易发生剥落, 几乎没有保护作用。其中 N2 涂层磨屑中的 C 元素含量高达 15.37%, 说明从 N2 涂层表面脱落了大量的硬质相碳化物, 摩擦过程中, 这些高硬度磨屑作为三体磨料使表面产生较高接触应力, 加剧了涂层脆裂与剥落^[24]。同时, 磨损表面由于大量硬质相的脱落, 对 Si_3N_4 对磨球及硬质相的抵抗作用减弱, 材料损失严重, 因此磨损率较大。室温下, N1 涂层的磨损机理为磨粒磨损和粘着磨损, N2 涂层的磨损机理为磨粒磨损和犁沟, N3 涂层的磨损机理为磨粒磨损和疲劳断裂。

图 11 为 304 不锈钢和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在 600 °C 下的磨损形貌。由图 11a 可见, 基体磨损表面出现了明显的氧化膜及脆性断裂和塑性变形的痕迹。由图 11e 可见, 基体磨屑形状为细小块状和粉末状, 且磨屑发生团聚现象。磨屑的粒径差距较大, 这是因为在磨损过程中, 部分块状磨屑在旋转的离心作用下脱离了磨损表面, 从而避免了被反复挤压和磨损而形成颗粒状磨屑。表 5 为 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在 600 °C 下的磨屑 EDS 分析。由表 5 可知, 不锈钢基体磨屑中的 Ni、Fe、Cr 和 O 含量分别为 2.66%、32.57%、12.34% 和 52.43%, 表明磨屑的主要成分为氧化物。304 不锈钢基体在 600 °C 下的磨损机理主要为氧化磨损和塑性变形。

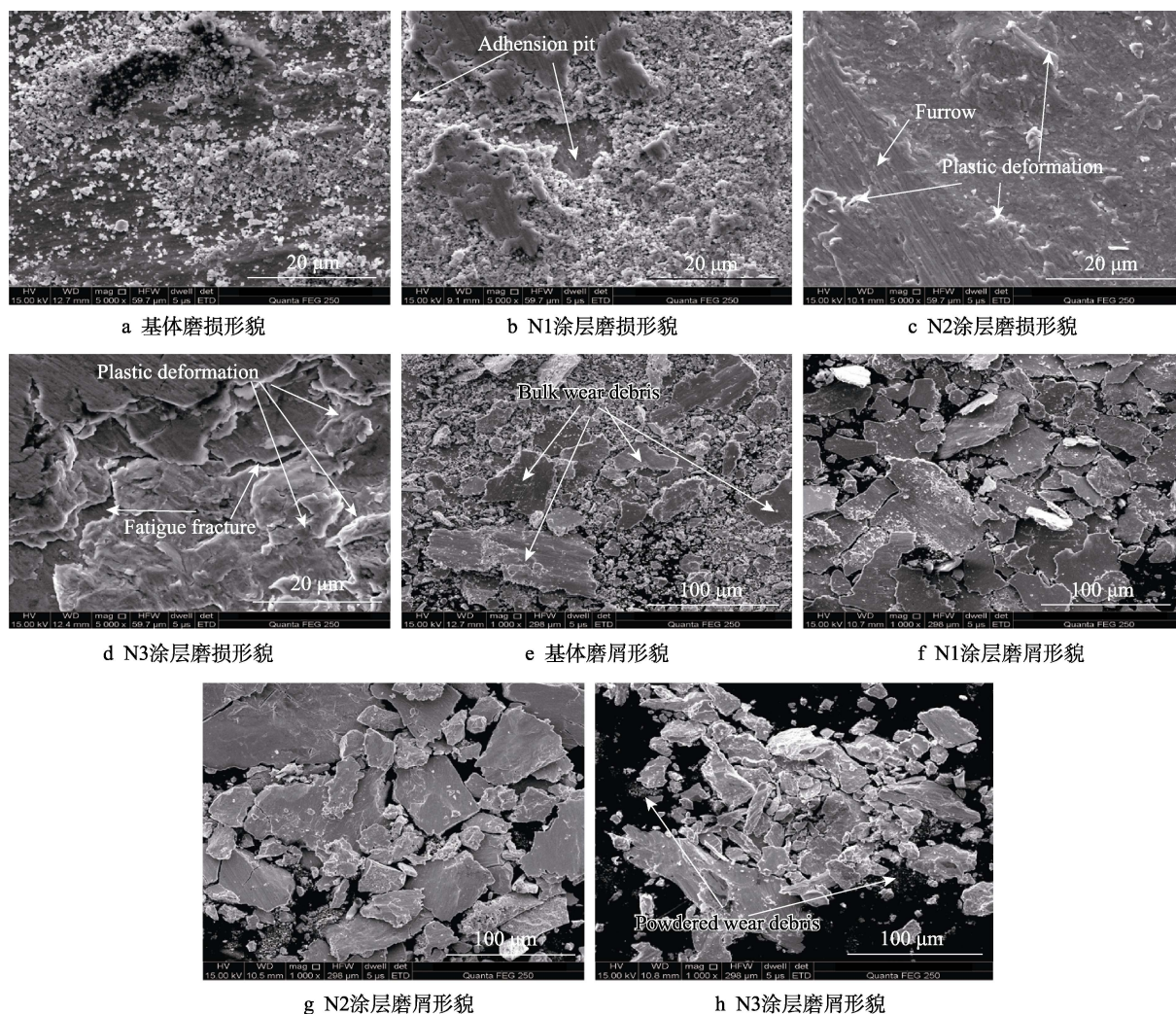


图 10 304 不锈钢和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下的磨损、磨屑形貌

Fig.10 Wear and wear debris morphology of 304 stainless steel and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coating at room temperature: a) wear morphology of substrate; b) wear morphology of N1 coating; c) wear morphology of N2 coating; d) wear morphology of N3 coating; e) wear debris morphology of substrate; f) wear debris morphology of N1 coating; g) wear debris morphology of N2 coating; h) wear debris morphology of N3 coating

由图 11b—d 可见,相比于室温下的磨损形貌, $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基涂层的划痕和犁沟现象减少。由图 11b 可见, N1 涂层局部有轻微的片状脱落及撕裂,这是典型的粘着磨损特征。表 6 为图 11 中不同区域的 EDS 分析。由表 6 可知, N1 涂层磨损表面区域 A 中 O 元素、C 元素含量分别为 43.11%、0.98%,与 N1 涂层磨屑中的元素含量接近。而区域 B 中 O 元素、C 元素含量分别为 2.22%、58.65%,与区域 A 中元素含量差距极大,表明 N1 涂层中 B 区域出现氧化膜脱落。由图 11c 可见, N2 涂层磨损表面出现了明显的氧化膜分层现象。结合表 6 可知,区域 C 中 O 元素、C 元素含量分别为 40.55%、3.61%,低于 N2 涂层磨屑中的含量,这表明 N2 涂层磨损表面的氧化物和高硬度碳化物对涂层起到了很好的保护作用,减缓了 Si_3N_4 陶瓷球表面微凸体对涂层的侵入,使涂层表现出良好的耐磨性能。由图 11d 可见, N3 涂层磨损表面有明显的塑性变形及划痕特征。结合表 6 可知,区

域 D 中 C 元素为 19.68%,略高于 N3 涂层磨屑中的 C 元素含量。这表明 N3 涂层表面较高含量的高硬度碳化物很好地保护了涂层,但是由于脆性剥落,造成三体磨料磨损,一定程度降低了 N3 涂层的磨损性能。

图 11f—h 为 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在 600 °C 下的磨屑形貌,可见复合涂层磨屑主要为块状和颗粒状,部分颗粒状磨屑还出现轻微的团聚。相比于在室温下,复合涂层磨屑中的 Ni、Fe 和 Cr 元素含量有所减少, O 元素含量大大增加,说明在 600 °C 下,磨屑中的氧化物更多,涂层表面的氧化膜起到了更好的保护作用,缓解了对磨球对涂层表面软质连续基体的磨损剥落,因此摩擦系数和磨损率均有所降低^[25]。N3 涂层磨屑中的 C 元素含量为 18.91%,明显高于 N1 和 N2 涂层磨屑中的 C 元素含量。在 600 °C 下, N1 涂层的磨损机理为氧化磨损和粘着磨损, N2 涂层的磨损机理为氧化磨损及氧化膜分层, N3 涂层的磨损机理为氧化磨损和磨粒磨损。

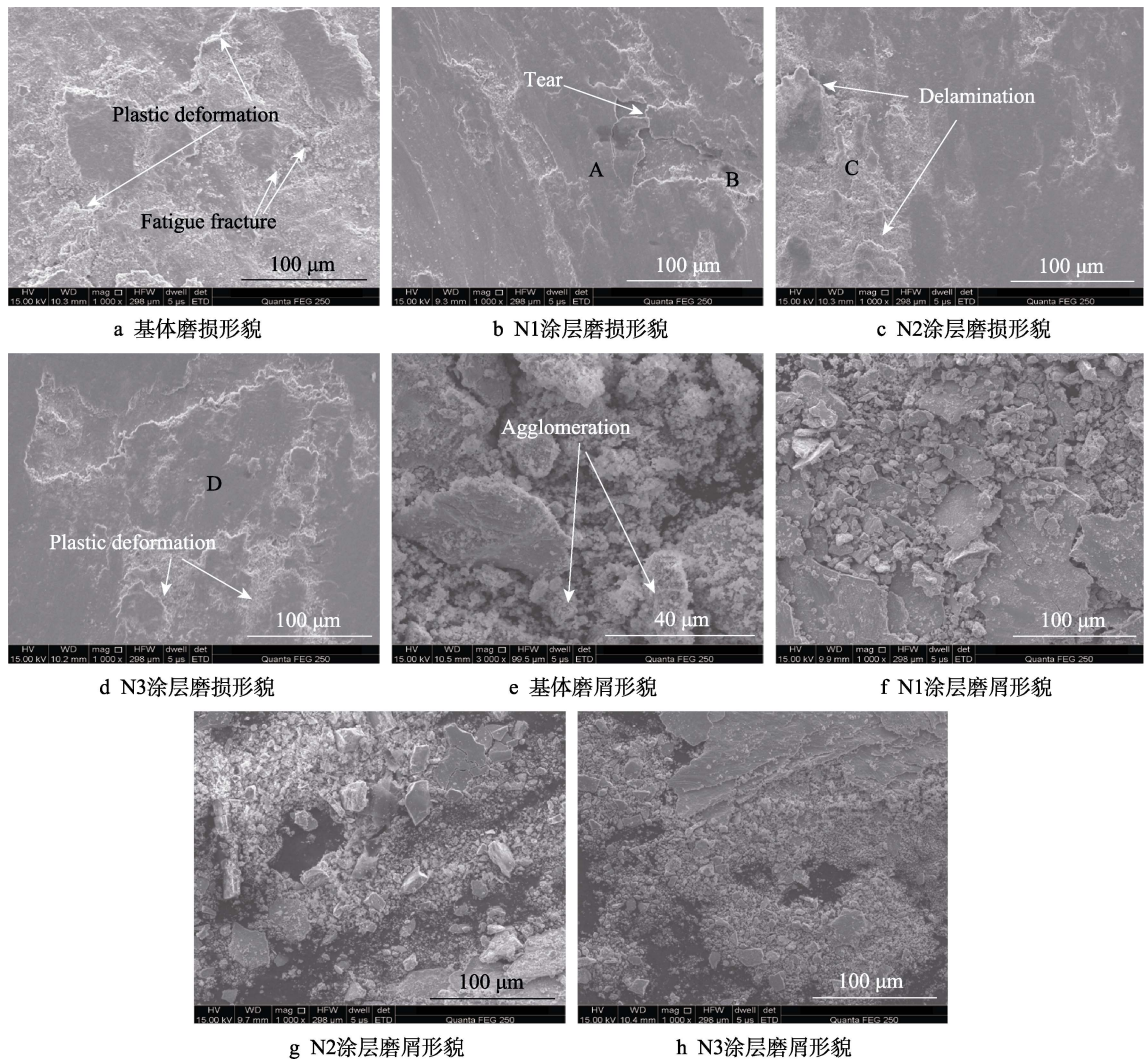


图 11 304 不锈钢和 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在 600 °C 下的磨损、磨屑形貌

Fig.11 Wear and wear debris morphology of 304 stainless steel and $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coating at 600 °C: a) wear morphology of substrate; b) wear morphology of N1 coating; c) wear morphology of N2 coating; d) wear morphology of N3 coating; e) wear debris morphology of substrate; f) wear debris morphology of N1 coating; g) Wear debris morphology of N2 coating; h) wear debris morphology of N3 coating

表 4 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在室温下磨屑的 EDS 分析结果

Tab.4 EDS analysis of wear debris of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coatings at room temperature

Specimens	Element content/at.%						
	Ti	Fe	Cr	C	Si	Ni	O
N1 Coating	1.24	41.33	14.90	3.08	3.48	32.16	3.81
N2 Coating	1.78	37.23	14.27	15.37	4.03	23.26	4.06
N3 Coating	0.82	13.74	23.61	3.95	0.38	52.63	4.87

表 5 $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ 基复合涂层在 600 °C 下的磨屑 EDS 分析结果

Tab.5 EDS analysis of wear debris of $\text{Ti}_3\text{SiC}_2\text{-Ni}$ based composite coatings at 600 °C

Specimens	Element content/at.%						
	Ti	Fe	Cr	C	Si	Ni	O
304 Stainless steel	—	32.67	12.44	—	—	2.36	52.53
N1 Coating	2.17	24.34	12.55	1.43	1.01	11.41	47.09
N2 Coating	6.06	22.98	3.32	5.85	1.23	4.75	55.81
N3 Coating	0.90	18.20	6.95	18.91	1.29	8.38	45.37

表 6 图 11 中不同区域的 EDS 分析结果
Tab.6 EDS analysis of different regions in Fig.11

Regions	Element content/at. %						
	Ti	Fe	Cr	C	Si	Ni	O
A	1.68	19.02	10.63	0.96	2.42	22.18	43.11
B	1.27	17.38	14.89	58.65	0.20	5.39	2.22
C	2.10	24.34	11.46	3.61	2.63	15.31	40.55
D	1.41	17.85	6.85	19.68	1.51	9.98	42.72

3 结论

1) 以 Ni60、Ti₃SiC₂ 粉末为原料, 设计出了 Ni60-5%Ti₃SiC₂ (N1)、Ni60-10%Ti₃SiC₂ (N2) 和 Ni60-15%Ti₃SiC₂ (N3) 三种粉末配比, 成功在 304 不锈钢表面制备出无明显宏观缺陷的 Ti₃SiC₂-Ni 基自润滑耐磨涂层。涂层主要含有连续的基体相 Cr_{0.19}Fe_{0.7}Ni_{0.11} 固溶体、硬质相 TiC、Fe₂C、Cr₇C₃ 及润滑相 Ti₃SiC₂。

2) N1、N2、N3 涂层平均显微硬度分别为 451.1、419.33、359.92HV_{0.5}, 都明显高于 304 不锈钢基体的平均显微硬度 (238.91HV_{0.5})。在润滑相和硬质相的协同作用下, 复合涂层在所有实验条件下 (室温、600 °C) 的摩擦系数和磨损率都低于基体。在 600 °C 下, N2 涂层具有最好的耐磨损性能 (7.58×10⁻⁵ mm³/(N·m)), N1 涂层具有最低的摩擦系数 (0.38)。

3) 室温下, 磨粒磨损和塑性变形为基体的主要磨损机理, N1 涂层的磨损机理为磨粒磨损和粘着磨损, N2 涂层的磨损机理为磨粒磨损和犁沟, N3 涂层的磨损机理为磨粒磨损和疲劳断裂。600 °C 下, 基体的磨损机理为氧化磨损和塑性变形, N1 涂层的磨损机理为氧化磨损和粘着磨损, N2 涂层的磨损机理为氧化磨损及氧化膜分层, N3 涂层的磨损机理为氧化磨损和磨粒磨损。

参考文献:

- [1] SUN G F, ZHANG Y K, ZHANG M K, et al. Microstructure and corrosion characteristics of 304 stainless steel laser-alloyed with Cr-CrB₂[J]. Applied surface science, 2014, 295: 94-107.
- [2] YANG Jing-jing, WANG Yun, LI Fang-zhi, et al. Weldability, microstructure and mechanical properties of laser-welded selective laser melted 304 stainless steel joints[J]. Journal of materials science & technology, 2019, 35: 1817-1824.
- [3] XU J, WU X Q, HAN E H. Acoustic emission response of sensitized 304 stainless steel during intergranular corrosion and stress corrosion cracking[J]. Corrosion science, 2013, 73: 262-273.
- [4] 陈小明, 王海金, 周夏凉, 等. 激光表面改性技术及其研究进展[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 341-344.
CHEN Xiao-ming, WANG Hai-jin, ZHOU Xia-liang, et al. Laser surface modification technology and research progress[J]. Materials reports, 2018, 32(S1): 341-344.
- [5] 卢云龙, 张培磊, 马凯, 等. 激光合金化 Ni-W-Si 涂层的组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2016, 45(2): 375-380.
LU Yun-long, ZHANG Pei-lei, MA Kai, et al. Microstructure and properties of laser alloying Ni-W-Si composite coating[J]. Rare metal materials and engineering, 2016, 45(2): 375-380.
- [6] 刘通, 孙桂芳, 张永康. 45# 钢表面激光合金化 NiCr-Al₂O₃ 涂层的组织及耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 64-69.
LIU Tong, SUN Gui-fang, ZHANG Yong-kang. Microstructure and wear resistance of NiCr-Al₂O₃ coating alloyed with 45# steel laser[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 64-69.
- [7] 尹泉, 彭如恕, 朱红梅. 304 不锈钢表面激光原位制备 Ti(C,N) 增强铁基涂层的组织和性能[J]. 热加工工艺, 2016, 45(8): 165-168.
YIN Quan, PENG Ru-shu, ZHU Hong-mei. Microstructure and properties of fe-based layer with in-situ Ti(C,N) strengthening particles on 304 stainless steel by laser cladding[J]. Hot working technology, 2016, 45(8): 165-168.
- [8] 刘秀波, 刘海青, 孟祥军, 等. 激光熔覆 NiCr/Cr₂C₃-WS₂ 自润滑耐磨涂层的高温摩擦学行为[J]. 材料工程, 2013(11): 26-31.
LIU Xiu-bo, LIU Hai-qing, MENG Xiang-jun, et al. High temperature tribological behaviors of laser cladding NiCr/Cr₂C₃-WS₂ self-lubrication wear-resistant coating[J]. Journal of materials engineering, 2013(11): 26-31.
- [9] YAN Hua, LIU Kai-wen, ZHANG Pei-lei, et al. Fabrication and tribological behaviors of Ti₃SiC₂/Ti₅Si₃/TiC/Ni-based composite coatings by laser cladding for self-lubricating applications[J]. Optics and laser technology,

- 2020, 126: 106077.
- [10] LI X, ZHANG C H, ZHANG S, et al. Manufacturing of Ti_3SiC_2 lubricated Co-based alloy coatings using laser cladding technology[J]. Optics and laser technology, 2019, 114: 209-215.
- [11] ABU-WARDA N, LÓPEZ A J, LÓPEZ M D, et al. High temperature corrosion and wear behavior of HVOF-sprayed coating of Al_2O_3 -NiAl on AISI 304 stainless steel [J]. Surface and coatings technology, 2019, 359: 35-46.
- [12] 陆小龙, 刘秀波, 余鹏程, 等. 后热处理对 304 不锈钢激光熔覆 Ni60/h-BN 自润滑耐磨复合涂层组织和摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2016, 36(1): 48-54.
LU Xiao-long, LIU Xiu-bo, YU Peng-cheng, et al. Effects of post heat-treatment on microstructure and tribological properties of Ni60/h-BN self-lubricating anti-wear composite coating on 304 stainless steel by laser cladding[J]. Tribology, 2016, 36(1): 48-54.
- [13] ZHOU Y C, SUN Z M. Electronic structure and bonding properties in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 [J]. Journal of physics-condensed matter, 2000, 12(28): L457-L462.
- [14] HAI W X, REN S F, MENG J H. Tribo-oxidation of self-mated Ti_3SiC_2 at elevated temperatures and low speed[J]. Tribology letters, 2012, 48: 425-432.
- [15] 刘秀波, 乔世杰, 翟永杰, 等. TA2 合金激光熔覆自润滑复合涂层组织与摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(1): 75-82.
LIU Xiu-bo, QIAO Shi-jie, ZHAI Yong-jie, et al. Microstructure and tribological properties of laser cladding self-lubricating anti-wear composite coatings on TA2 alloy[J]. Tribology, 2017, 37(1): 75-82.
- [16] 刘秀波, 王勉, 乔世杰, 等. TA2 合金激光熔覆钛基自润滑耐磨复合涂层的高温摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(3): 283-290.
LIU Xiu-bo, WANG Mian, QIAO Shi-jie, et al. High temperature tribological properties of laser cladding Titanium matrix self-lubricating wear resistant composite coating on TA2 alloy[J]. Tribology, 2018, 38(3): 283-290.
- [17] ASTM G65-16e1, Standard test method for measuring abrasion using the dry sand/rubber wheel apparatus[S].
- [18] ASTM G99-17, Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus[S].
- [19] ZHAI Y J, LIU X B, QIAO S J, et al. Characteristics of laser clad α -Ti/TiC+(Ti, W) C_{1-x} /Ti₂SC+TiS composite coatings on TA2 titanium alloy[J]. Optics and laser technology, 2017, 89: 97-107.
- [20] AGARWAL A, DAHOTRE N B. Pulsed electrode surfacing of steel with TiC coating: Microstructure and wear properties[J]. Journal of materials engineering and performance, 1999, 8(4): 479-486.
- [21] LIU W J, JONAS J J, BOUCHARD D, et al. Gibbs energies of formation of TiS and $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ in austenite[J]. ISIJ international, 1990, 30(11): 985-990.
- [22] 翟永杰, 刘秀波, 乔世杰, 等. 热处理对 TA2 合金表面激光熔覆 Ti_2SC /TiS 涂层组织和力学性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 207-214.
ZHAI Yong-jie, LIU Xiu-bo, QIAO Shi-jie, et al. Influence of heat treatment on microstructure and mechanical properties of laser cladding Ti_2SC /TiS coating on TA2 alloy[J]. Surface technology, 2017, 46(6): 207-214.
- [23] 张晓琴, 于富成, 柴利强, 等. C/N 共掺 MoS_2 复合薄膜的微结构及其摩擦特性研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(4): 537-543.
ZHANG Xiao-qin, YU Fu-cheng, CAI Li-qiang, et al. Microstructure and tribological properties of C/N co-doping MoS_2 composite film[J]. Tribology, 2017, 37(4): 537-543.
- [24] 王勇刚, 刘和剑, 回丽, 等. 激光熔覆原位自生碳化物增强自润滑耐磨复合涂层的高温摩擦学性能[J]. 材料工程, 2019, 47(5): 72-78.
WANG Yong-gang, LIU He-jian, HUI Li, et al. High temperature tribological properties of laser cladding in-situ carbide reinforced self-lubricating wear resistant composite coating[J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(5): 72-78.
- [25] 周仲炎, 庄宿国, 杨霞辉, 等. Ti6Al4V 合金激光原位合成自润滑复合涂层高温摩擦学性能[J]. 材料工程, 2019, 47(3): 101-108.
ZHOU Zhong-yan, ZHUANG Su-guo, YANG Xia-hui, et al. High temperature tribological properties of laser in-situ synthesized self-lubricating composite coating on Ti6Al4V [J]. Journal of materials engineering, 2019, 47(3): 101-108.