

表面摩擦磨损与润滑

AlN 对铁基合金等离子喷焊层组织和
摩擦磨损性能的影响张文旭^{a,b}, 徐露露^{a,b}, 汪锡恒^{a,b}, 李明喜^{b,c}(安徽工业大学 a.现代表面工程研究中心 b.材料科学与工程学院
c.先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室, 安徽 马鞍山 243000)

摘要:目的 加入 AlN 提高铁基合金的摩擦磨损性能。方法 采用 PTA-400E3-HB 等离子喷焊设备在 Q235 钢表面制备添加 AlN 的铁基合金喷焊层。通过光学显微镜、扫描电镜 (SEM) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 研究喷焊层的组织和相结构。利用显微硬度计、摩擦磨损试验机 and 台阶仪对喷焊层的硬度和摩擦磨损性能进行测试。结果 添加 AlN 的喷焊层主要物相为 α -Fe、 γ -Fe 和 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 。未添加 AlN 的喷焊层由等轴晶组成, 添加 AlN 的喷焊层呈现柱状树枝晶, 且随 AlN 量增加, 树枝晶组织愈加粗大。添加 1%AlN 喷焊层的平均显微硬度最高, 为 $(890.1 \pm 46.8) \text{HV}_{0.3}$, 比铁基喷焊层的显微硬度高 $131.6 \text{HV}_{0.3}$; 当 AlN 含量增加, 未转变奥氏体量增加, 导致喷焊层的硬度降低。加入 AlN 的喷焊层的摩擦系数均降低, 摩擦系数稳定在 0.40~0.57 之间。当 AlN 添加量为 3% 时, 喷焊层的磨损形貌最光滑, 磨损率为 $1.15 \times 10^{-14} \text{m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。添加 AlN 后, 喷焊层的磨损机理从之前的粘着磨损变为磨粒磨损。结论 添加 AlN 能提高铁基喷焊层的摩擦磨损性能。

关键词: 等离子喷焊; 铁基喷焊层; AlN; 磨损机理; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)10-0182-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.10.020

Effect of AlN on Microstructure and Wear Resistance of Fe-based Alloy
Coatings Produced by Plasma Transferred Arc WeldingZHANG Wen-xu^{a,b}, XU Lu-lu^{a,b}, WANG Xi-heng^{a,b}, LI Ming-xi^{b,c}(a. Research Center of Modern Surface and Interface Engineering, b. School of Material Science and Engineering,
c. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials,
Ministry of Education, Anhui University of Technology, Maanshan 243000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the wear resistance of Fe-based alloy by adding AlN. Fe-based alloy coatings with AlN addition were produced by PTA-400E3-HB plasma transferred arc welding device on Q235 steel. The microstructure and phase composition were analyzed using optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD). The microhardness and wear resistance of the coatings were examined with microhardness tester and wear resistance

收稿日期: 2019-11-11; 修订日期: 2020-08-26

Received: 2019-11-11; Revised: 2020-08-26

作者简介: 张文旭 (1995—), 男, 硕士, 主要研究方向为等离子喷焊、表面改性。

Biography: ZHANG Wen-xu (1995—), Male, Master, Research focus: plasma transferred arc welding, surface modification.

通讯作者: 李明喜 (1966—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程技术。邮箱: limingxi@ahut.edu.cn

Corresponding author: LI Ming-xi (1966—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering technology. E-mail: limingxi@ahut.edu.cn引文格式: 张文旭, 徐露露, 汪锡恒, 等. AlN 对铁基合金等离子喷焊层组织和摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(10): 182-187.
ZHANG Wen-xu, XU Lu-lu, WANG Xi-heng, et al. Effect of AlN on microstructure and wear resistance of Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc welding[J]. Surface technology, 2020, 49(10): 182-187.

tester. The results showed that the phases of α -Fe, γ -Fe and $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ existed in the coatings. Equiaxed microstructure was observed without AlN addition. The columnar dendrites appeared by adding AlN powder and which was coarser with the increase amount of AlN addition. The highest microhardness of $(890.1\pm46.8)\text{HV}_{0.3}$ was the coating with 1% AlN, which was $131.6\text{HV}_{0.3}$ higher than that of Fe-based coating. The microhardness of the coatings decreased with the increase of AlN content because of the increase of untransformed austenite. The friction coefficients of the coatings all reduced after adding AlN and the friction coefficient was between 0.40 and 0.57. The smoothest worn surface was obtained when the AlN content was 3%, and the wear rate was $1.15\times10^{-14}\text{ m}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. The wear mechanism changed from adhesive wear to abrasive wear after AlN addition. The results show that the friction and wear properties of the Fe-based coatings can be improved by adding AlN.

KEY WORDS: plasma transferred arc welding; Fe-based coating; AlN; wear mechanism; frictional wear

等离子喷焊是表面改性技术中一种重要且发展迅速的方法，优点是能量密度高，电弧稳定性好，能获得低稀释率的致密涂层^[1-2]。此外，由于冷却速度快，喷焊层具有良好的微观结构，且与基体之间的冶金结合好^[3-4]。与镍基、钴基等合金相比，铁基合金原料来源广，成本更加低廉，同时具有耐磨性及耐腐蚀性好、相容性优异等优点^[5-8]，是常用的涂层材料。

氮化铝（AlN）是一种具有六方纤锌矿结构的共价晶体，呈白色或灰白色，具有熔点高、硬度大、热膨胀系数小等特点，是优质的增强材料^[9-10]。Tang 等^[11]以 Al 粉和 Fe 基合金粉为原料，采用等离子熔覆技术制备 AlN-Fe₃Al 增强 Fe 基熔覆层，使熔覆层的最高硬度由 340HV_{0.5} 增加至 1350HV_{0.5}，熔覆层的耐磨性提高了 4.6 倍。生成的 Fe₃Al 在熔覆层表面形成钝化膜，提高了耐腐蚀性。马玲玲^[12]以 Ti、Ni、AlN 粉末混合物为原料，采用激光熔覆技术在钛合金表面制备出金属间化合物 Ti₂Ni、TiNi 和 Ti₃Al，熔覆层表层的硬度提高到基体的 3 倍，摩擦系数降低，耐磨性能提高。杜建华等^[13]通过粉末冶金的方法制备出纳米 AlN 增强铜基摩擦材料，由于纳米 AlN 颗粒弥散分布在铜基体中，增强了基体的强度，使复合材料的耐磨性与基体相比有了显著提高。目前国内的研究主要以原位生成或直接添加 AlN 作为增强相，提升涂层表面硬度，以达到提高耐磨性的目的，但是将 AlN 作为减摩材料的研究报道非常少。

本文选用 Fe90 粉末作为基体材料，采用等离子喷焊技术制备 AlN/Fe 复合材料，探究 AlN 作为减摩材料，对该复合材料组织和摩擦磨损性能的影响。

1 试验材料及过程

试验选用的基体材料为 145 mm×95 mm×10 mm 的 Q235 钢。试验前，将 Q235 钢在 120 ℃下预热 1 h。喷焊材料为粒度 60~160 μm 的铁基合金粉末和 100 μm 的 AlN 粉末，铁基合金粉末化学成分如表 1 所示。本次试验粉末的具体配比为：Fe90+1%AlN、Fe90+3%AlN、Fe90+5%AlN。将配比好的粉末放入不锈钢球磨罐中混合均匀，取出后放入热处理炉中，在 120 ℃

下保温 3 h，去除湿气，减少预置过程中气孔的产生。将混合粉末滴加适量火棉胶和丙酮润湿后，均匀涂覆在试样块表面，放入热处理炉中，在 120 ℃下保温 1 h，使粉末凝固。

喷焊采用的设备为 PTA-400E3-HB 型等离子弧喷焊机，焊接工艺参数如表 2 所示。等离子喷焊后的涂层连续致密，没有宏观气孔和裂纹。

表 1 铁基合金粉末的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Fe-based alloy powder wt%

Simples	C	Cr	Si	B	Fe
Fe90-2	0.41	13.8	1.58	1.75	Bal.

表 2 等离子喷焊工艺参数
Tab.2 Parameters of plasma spray welding

Voltage /V	Current /A	Scanning velocity /(mm·min ⁻¹)	Plasma arc length /mm	Plasma gas flow /(m ³ ·h ⁻¹)	Protective gas flow /(m ³ ·h ⁻¹)
10	150	70	22	0.3	0.8

金相试样选择喷焊层的截面作为检验面，用硝酸酒精腐蚀处理，观察金相。利用 ZEISS Axiover.A1 正置金相显微镜、Phenom XL 台式扫描电镜和 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪对试样的显微组织和物相组成进行分析。采用 HV-1000 型数字式显微硬度仪对试样的显微硬度进行测试，试验载荷 300 g，时间 10 s。在室温下，用 HT1000 球盘摩擦磨损试验机测试喷焊层的耐磨性能，对磨材料为 φ6 mm 的 Al₂O₃ 磨球，转速 364 r/min，试验力 20 N，时间 1 h。用 KLA-Tencor AlphaStep P-7 型台阶仪扫描磨痕 3D 形貌，试验参数设置为：扫描速度 50 μm/s、扫描步数 10 步、范围 2000 μm×500 μm。每个试样选取 2 个位置测量截面损失面积 A，计算出对应的磨损体积。磨损体积公式为：

$$W_v=A\times\pi\times d \tag{1}$$

磨损率计算公式为：

$$k=\frac{W_v}{L\times S} \tag{2}$$

式中，k 为磨损率，W_v 为磨损体积，L 为加载载荷，S 为滑移距离。

2 结果及分析

2.1 XRD 结果

图1是添加不同含量 AlN 的铁基合金的 XRD 图谱。铁基合金喷焊层的主要物相有 α -Fe、 γ -Fe、 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 。铁基粉末在高速等离子束的作用下快速

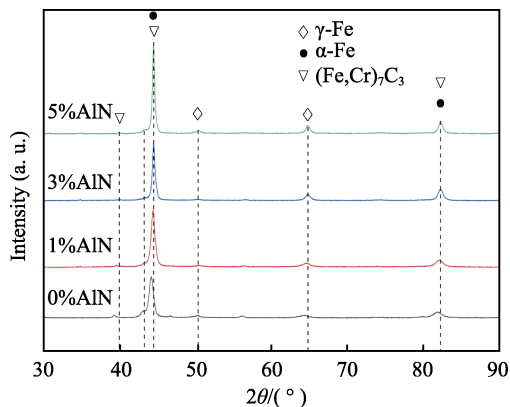


图1 喷焊层的 XRD 图
Fig.1 X-ray diffraction patterns of the coatings

熔化,当等离子束离开该区域时,喷焊层发生快速冷却。在凝固过程中,液态金属转变为初生相 γ -Fe 及共晶组织,随着温度降低, γ -Fe 开始向 α -Fe 发生转变。由于冷却速度快,一部分 γ 相来不及转变而保留下来。铁基合金粉末中的 Cr 是强碳化物形成元素,且含量较高,在喷焊层中形成了 M_7C_3 型碳化物。从衍射结果来看,添加 AlN 后,没有新相形成。这是由于 AlN 和 Fe 热膨胀系数的差异较大,因热应力导致晶格畸变,部分衍射峰出现偏移。

2.2 喷焊层组织特征

图2为试样熔合线附近的金相组织。从图2a可知,铁基合金喷焊层熔合区以上组织以等轴晶形式存在。由于 Fe90 合金粉末中 Cr、Si 和 B 含量高,且均为缩小奥氏体相区的元素,由液相析出的初生 γ 相在固态相变时,转变为 α 相,显微组织表现为等轴晶。加入 AlN 颗粒后的涂层底部出现了定向生长的柱状晶,柱状晶上方为等轴晶,见图2b。随着加入 AlN 颗粒的增多,喷焊层呈现更为粗大的柱状树枝晶,见图2c、d。AlN 起到稳定奥氏体的作用,液相析出的初生奥氏体没有发生固态相变而被保留下来。

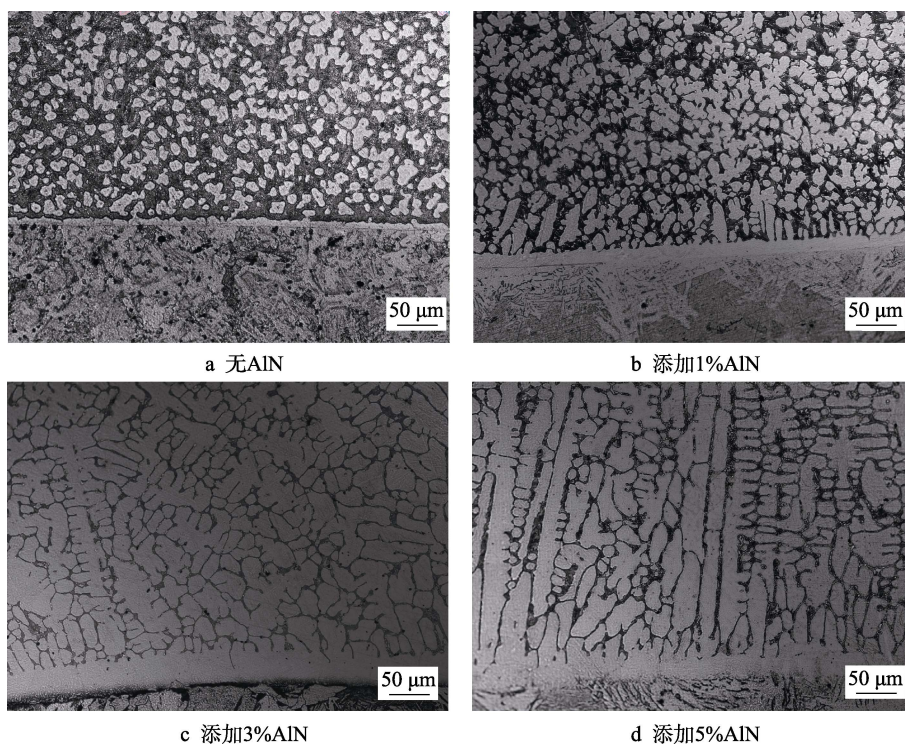


图2 喷焊层的显微组织
Fig.2 Optical microstructure of the coatings: a) without AlN; b) add 1% AlN; c) add 3% AlN; d) add 5% AlN

图3为熔合区附近 SEM 组织。铁基合金喷焊层的共晶形貌主要为平行短棒和小块状形状,如图3a所示。Al 是非碳化物形成元素,溶于奥氏体而不溶于渗碳体,这阻碍了碳化物的形核和长大,使共晶组织减少^[14],如图3b—d所示。因此,AlN 能够起

到提高奥氏体稳定性的作用。

2.3 显微硬度

图4为合金喷焊层截面显微硬度分布的测试结果。喷焊层厚度约为 2 mm,随着与喷焊层表面距离

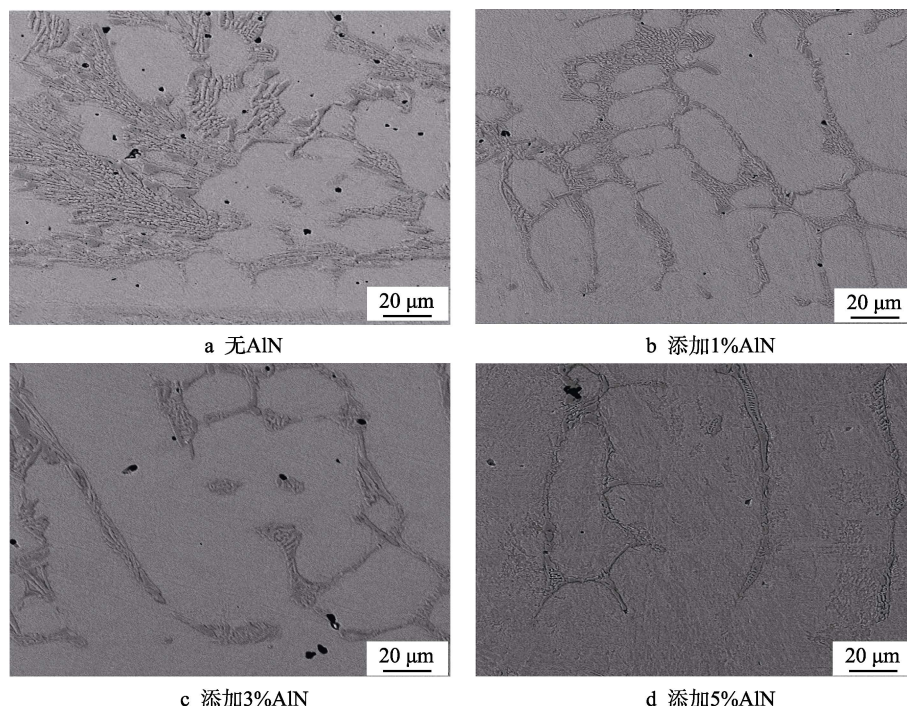


图 3 喷焊层的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the coatings: a) without AlN; b) add 1% AlN; c) add 3% AlN; d) add 5% AlN

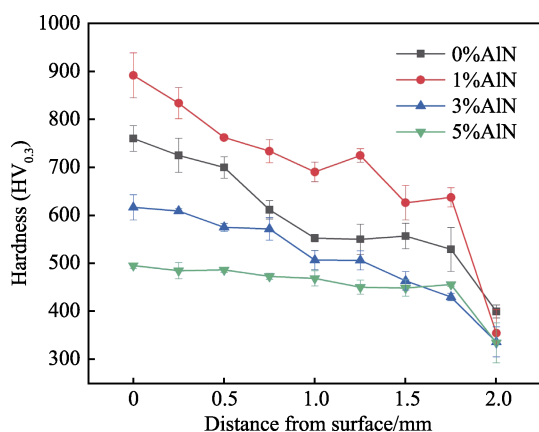


图 4 喷焊层的显微硬度

Fig.4 Microhardness of the coatings

的不断增加, 喷焊层的显微硬度呈下降趋势。铁基合金喷焊层和添加 1%、3%、5% AlN 的喷焊层表面的平均显微硬度分别为 (758.5 ± 26.8) 、 (890.1 ± 46.8) 、 (615.2 ± 26.3) 、 $(493.6 \pm 6.0) \text{HV}_{0.3}$ 。添加 1% AlN 的喷焊层显微硬度最高, 与铁基合金喷焊层相比, 其硬度提高了 $131.5 \text{HV}_{0.3}$ 。由于 AlN 颗粒在基体中均匀分布, 能够阻碍位错运动, 从而使材料的硬度提高。但 AlN 含量过多会使焊层中未转变奥氏体的数量增加, 导致喷焊层的硬度降低。

2.4 摩擦磨损

图 5 为喷焊层摩擦系数随着磨损时间变化的曲线。铁基合金喷焊层和添加 1%、3% 和 5% AlN 喷焊层的平均摩擦系数分别为 0.72、0.51、0.47 和 0.39。由于材料的减摩性能决定了喷焊层摩擦系数的大小。

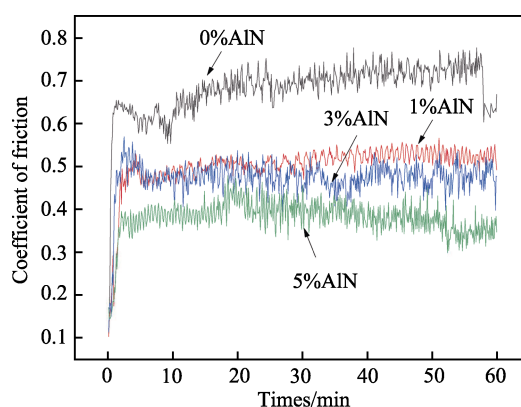


图 5 喷焊层摩擦系数随磨损时间的变化

Fig.5 Friction coefficient of the coatings as a function of wear time

因此在摩擦过程中, AlN 颗粒分布于摩擦表面, 有利于阻碍喷焊层表面与摩擦副的直接接触, 从而改善喷焊层的减摩性能, 降低其摩擦系数, 使磨损率降低。

图 6 给出了喷焊层磨损率和表面硬度的关系, 铁基合金喷焊层和添加 1%、3%、5% AlN 喷焊层的体积磨损率分别为 33.3×10^{-14} 、 7.23×10^{-14} 、 1.15×10^{-14} 、 $1.88 \times 10^{-14} \text{ m}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 可以发现 AlN 能降低喷焊层的磨损率。从图中可以看出, 随硬度变化, 磨损率呈先下降再上升的趋势。因此磨损率不仅与其 AlN 含量有关, 还和硬度有关。随着 AlN 含量的不断增加, 喷焊层的致密化程度降低^[15], 并且未转变奥氏体数量增多, 导致硬度下降, 难以形成抗磨骨架, 磨损率提高。此外, AlN 含量过多, 喷焊层中孔隙增多, 摩擦过程中容易脱落, 从而使得磨损率上升^[16]。综合所述, 本试验条件下, 加入 3% AlN 的喷焊层耐磨性能最好。

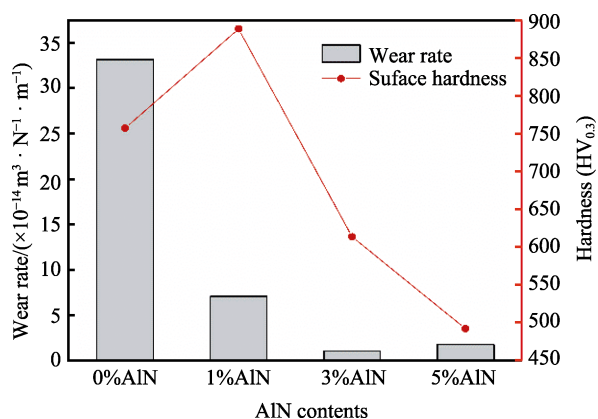


图6 磨损量与表面硬度的关系

Fig.6 Relationship between the wear rate and the surface hardness

图7为试样磨损表面的SEM形貌。在摩擦磨损过程中,铁基合金喷焊层表面与摩擦副发生粘着,在

磨损面上出现凹凸峰,磨损程度严重,磨损机理是粘着磨损,如图7a所示。添加AlN的试样表面呈现犁沟,且有少量的黑色粘着和轻微剥落。AlN颗粒在摩擦磨损过程中减少了喷焊层与摩擦副的直接接触,抑制了粘着磨损,摩擦过程中,脱落的AlN颗粒导致磨损表面出现犁沟,磨损机理主要为磨粒磨损^[17],如图7b—d所示。从磨损情况来看,含3%AlN试样表面磨损程度最轻,与磨损量的结果相对应。一方面,由于奥氏体是面心立方结构,磨损过程中产生高的加工硬化率^[18];另一方面,奥氏体为亚稳态,在应变诱导下,会发生马氏体转变,这也会提高耐磨性^[19]。图中点状剥落区域(图中A、B、C三点)的EDS微区分析见表3。结果表明,脱落处为AlN颗粒,脱落的AlN颗粒在滑动磨损过程中成为磨损面的润滑剂,起减磨的作用。

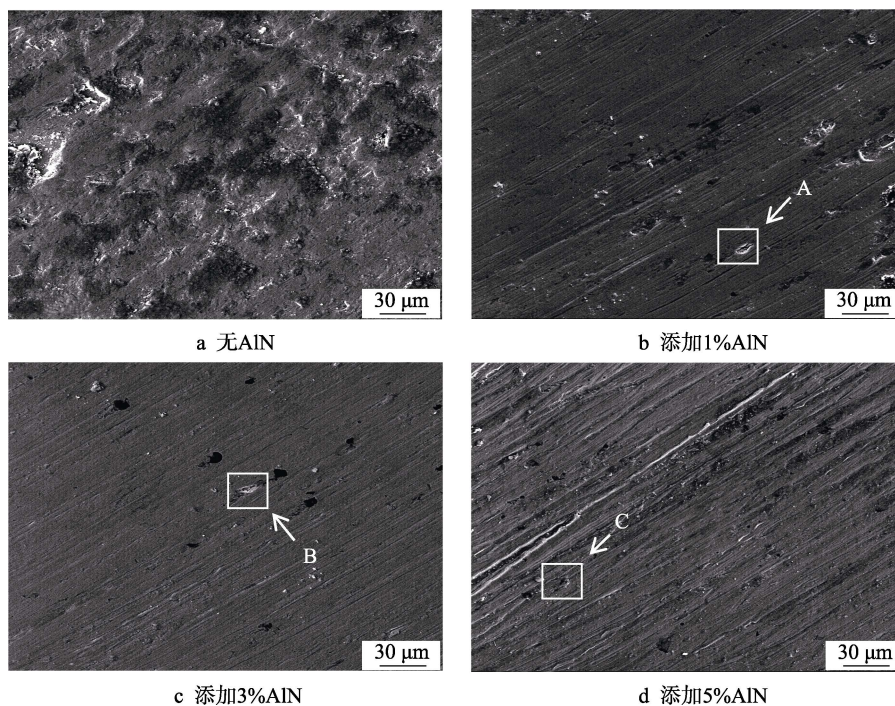


图7 喷焊层磨损 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of the worn coatings: a) without AlN; b) add 1% AlN; c) add 3% AlN; d) add 5% AlN

表3 EDS 能谱分析
Tab.3 EDS analysis

Avea in fig.7	Fe	O	N	Cr	Al	Si	C
A	57.2	34.5	3.4	3.2	1.2	0.4	—
B	14.9	19.7	10.4	1.8	52.0	—	1.2
C	26.4	10.0	10.6	3.4	48.1	—	1.4

3 结论

采用等离子喷焊制备出 AlN/Fe 喷焊层,对比研

究了不同 AlN 加入量的喷焊层物相、微观形貌特征、力学性能和耐磨性能,主要结论如下:

1) 喷焊层主要物相为 α -Fe、 γ -Fe 和 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, 添加 AlN 后,涂层物相没有发生变化。

2) 铁基合金喷焊层的显微组织为等轴晶,加入 AlN 后,出现柱状晶组织,且随加入量增加,呈现粗大的柱状树枝晶,共晶组织减少。

3) 添加 1%AlN 的喷焊层显微硬度比铁基合金喷焊层高 131.6HV_{0.3},随 AlN 加入量增大,喷焊层的硬度降低。

4) 随着 AlN 含量增加,喷焊层的摩擦系数降低,磨损率先下降后升高。铁基合金喷焊层的磨损机理为

粘着磨损, 添加 AlN 试样的磨损机理主要为磨粒磨损。添加 3%AlN 的试样耐磨性能最好。

参考文献:

- [1] 赵洪运, 田泽, 贺文雄, 等. Q235 钢表面等离子喷焊钴基自熔性高温合金工艺分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(2): 47-50.
ZHAO Hong-yun, TIAN Ze, HE Wen-xiong, et al. Process analysis of plasma spray welding of Co-based self fluxing alloy on Q235 steel surface[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(2): 47-50.
- [2] 徐红勇. 等离子喷焊硬质增强耐磨层组织与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
XU Hong-yong. Microstructures and properties of hard phase reinforced wear-resistant layers prepared by plasma spray welding[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [3] HUANG S, SUN D, WANG W. Microstructures and properties of Ni-based composite coatings prepared by plasma spray welding with mixed powders[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2015, 58: 36-43.
- [4] 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.
- [5] 董良. 灰口铸铁表面等离子喷焊铁基合金层组织与性能研究[D]. 成都: 西华大学, 2012.
DONG Liang. The microstructure and property of plasma spray welding Fe-based alloy layers on gray cast iron[D]. Chengdu: Xihua University, 2012.
- [6] 苗国策. 等离子喷焊 Ni 基 WC 增强耐磨涂层的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
MIAO Guo-ce. Study on plasma spray welding of Ni-based WC enhanced wear-resistance coating[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [7] RENNO V, FJODOR S, ARKADI Z, et al. Abrasive impact wear and surface fatigue wear behaviour of Fe-Cr-C PTA overlays[J]. Wear, 2013, 301(1-2): 102-108.
- [8] LI Chong-chong, DONG Li-hong, WANG Hai-dou, et al. Metal magnetic memory technique used to predict the fatigue crack propagation behavior of 0.45%C steel[J]. Journal of magnetism and magnetic materials, 2016, 405: 150-157.
- [9] TANG Ming-qi, WANG Jian-feng, FENG Zai-qiang, et al. Corrosion resistance of AlN and Fe₃Al reinforced Fe-based plasma cladding layer in 3.5wt% NaCl solution[J]. Ceramics international, 2019, 45(14): 16918-16926.
- [10] GEDAM V, PANSARI A, SINHA A K, et al. The effect of macroscopic polarization on intrinsic and extrinsic thermal conductivities of AlN[J]. Journal of physics and chemistry of solids, 2015, 78: 59-64.
- [11] 马玲玲, 李涵, 孙琳, 等. 钛合金表面激光熔覆 Ti/Ni-AlN 复合涂层的组织与摩擦磨损性能[J]. 热加工工艺, 2018, 47(4): 180-184.
MA Ling-ling, LI Han, SUN Lin, et al. Microstructure and friction and wear properties of laser cladding Ti/Ni-AlN composite coating on titanium alloy surface[J]. Hot working technology, 2018, 47(4): 180-184.
- [12] CHEN Jie, BAO Chong-gao, LIU Zhi-wei, et al. Thermal properties of Mg-Al/AlN composites fabricated by powder metallurgy[J]. Acta metallurgica minica (english letters), 2018, 31(6): 641-649.
- [13] 杜建华, 刘彦伟, 李园园. 纳米颗粒增强铜基摩擦材料的摩擦学性能[J]. 光学精密工程, 2013, 21(10): 2581-2586.
DU Jian-hua, LIU Yan-wei, LI Yuan-yuan. Friction properties of Cu-based friction materials reinforced by nanometer materials[J]. Optics and precision engineering, 2013, 21(10): 2581-2586.
- [14] 赵莉萍. 金属材料学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2012.
ZHAO Li-ping. Metallic materials[M]. Beijing: Peking University Press, 2012.
- [15] 谷曼, 吴玉程, 焦明华, 等. 高强高导纳米复合材料 Cu/AlN 的组织与力学性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(7): 1562-1565.
GU Man, WU Yu-cheng, JIAO Ming-hua, et al. Structure and mechanical properties of Cu/AlN nano-composites with high strength and high conductivity[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(7): 1562-1565.
- [16] 蒋冰玉, 刘世民, 王日初, 等. BN 含量对 BN/Ni(Cr)自润滑材料力学及磨损性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2009, 14(1): 57-62.
JIANG Bing-yu, LIU Shi-min, WANG Ri-chu, et al. Effect of BN on mechanical and tribological properties of BN/Ni(Cr) self-lubricating composites[J]. Materials science and engineering of powder metallurgy, 2009, 14(1): 57-62.
- [17] 徐金鹏, 张修庆, 徐金富, 等. AlN 含量对 AlN/Zr-Cu 复合材料性能的影响[J]. 机械工程材料, 2017, 41(3): 39-42.
XU Jin-peng, ZHANG Xiu-qing, XU Jin-fu, et al. Effect of AlN content on properties of AlN/Zr-Cu composite[J]. Materials for mechanical engineering, 2017, 41(3): 39-42.
- [18] 孙卫鹏, 熊师兵, 张伟, 等. 轨道车辆用 301 不锈钢塑性变形研究[J]. 热加工工艺, 2016, 45(16): 62-64.
SUN Wei-peng, XIONG Shi-bing, ZHANG Wei, et al. Research on plastic deformation of 301 stainless steel for rail vehicles[J]. Hot working technology, 2016, 45(16): 62-64.
- [19] 王文. 孪生诱发塑性钢的组织、性能调控方法与机制[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
WANG Wen. Methods and mechanisms for improving the microstructures and properties of twinning induced plasticity steels[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.