

镍基金属陶瓷涂层在人工海水中的摩擦学性能

赵剑波^{1,2}, 王勇¹, 韩彬¹, 李美艳¹, 张世一¹, 崔岗¹

(1. 中国石油大学(华东)机电学院, 山东 青岛 266580;

2. 青岛港湾职业技术学院 机械系, 山东 青岛 266404)

摘要: **目的** 探讨镍基金属陶瓷涂层在海水中的耐腐蚀磨损性能。**方法** 采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 1.1 mm 厚的镍基金属陶瓷涂层。采用电化学测试系统, 对比分析了涂层的耐蚀性。采用往复摩擦磨损试验机, 测量了涂层在干摩擦及海水环境下的摩擦系数。采用扫描电镜等手段分析了涂层和磨痕的表面形貌。**结果** 镍基金属陶瓷涂层的表面硬度约为基体的 3 倍, 且硬度较均匀。在结合区开始, 硬度剧烈下降, 直至降为基体硬度。在 3.5%NaCl 溶液中, 镍基金属陶瓷涂层的腐蚀倾向低于 316L 不锈钢及 316L 堆焊层, 而腐蚀速率介于两者之间。干摩擦条件下, 镍基金属陶瓷涂层明显降低了基体的摩擦系数(从 0.58 降低至 0.49)和磨损量(降低了 50%)。与干摩擦实验相比, 人工海水明显降低了镍基金属陶瓷涂层的摩擦系数(从 0.49 降低至 0.37)和磨损量(降低了 40%)。**结论** 由于具有良好的耐蚀性和较高的硬度, 镍基金属陶瓷涂层在人工海水中表现出了良好的耐磨耐蚀性能。磨损过程中, 人工海水的冷却、润滑作用和其中盐类的隔离作用, 有效改善了摩擦界面的接触状态, 提高了镍基金属陶瓷涂层的耐磨性。

关键词: 腐蚀磨损; 镍基金属陶瓷; 激光熔覆; 磨损机理; 隔离; 润滑

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)02-0064-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.02.011

Tribological Properties of Ni-based Cermet Coatings in Artificial Seawater

ZHAO Jian-bo^{1,2}, WANG Yong¹, HAN Bin¹, LI Mei-yan¹, ZHANG Shi-yi¹, CUI Gang¹

(1. School of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Department of Mechanics, Qingdao Harbour Vocational & Technical College, Qingdao 266404, China)

ABSTRACT: The work aims to study corrosion wear resistance of Ni-based cermet in seawater. 1.1 mm thick Ni-based cermet coatings were prepared by adopting laser cladding technology on 45[#] steel. Corrosion resistance of the coatings was contrastively analyzed with an electrochemical test system. Friction coefficient of the coatings was measured under conditions of dry friction and seawater environment with a reciprocating friction-abrasion testing machine. Surface morphology of the coatings and grinding cracks was analyzed with SEM, etc. Surface hardness of the Ni-based cermet coatings was uniform and nearly 3 times of the substrate. The hardness decreased dramatically from bond zone until it reduced to hardness of the substrate. In 3.5%NaCl solution, corrosion tendency of Ni-based cermet coatings was lower than that of 316L stainless steel and 316L surfacing layer,

收稿日期: 2017-08-20; 修订日期: 2017-11-15

Received: 2017-08-20; Revised: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51771228); 山东省自然科学基金(ZR201702200455); 中央高校基本科研业务费专项资金(16CX06018A); 山东省高等学校科技计划项目(J15LA61)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51771228), Shandong Provincial Natural Science Foundation(ZR201702200455), the Central University Basic Research Special Fund(16CX06018A), Scientific Research of Colleges and Universities in Shandong Province(J15LA61)

作者简介: 赵剑波(1977—), 男, 博士, 主要研究方向为材料表面改性技术。

Biography: ZHAO Jian-bo(1977—), Male, Doctor, Research focus: material surface modification techniques.

通讯作者: 韩彬(1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程及新材料焊接。

Corresponding author: HAN Bin(1973—), Male, Ph. D, Professor, Research focus: surface engineering and new material welding.

while corrosion rate of the Ni-based cermet coatings was between that of the two. The Ni-based cermet coatings significantly reduced friction coefficient (from 0.58 to 0.49) and wear loss (decreased by 50%) of the substrate under the condition of dry friction. Compared with dry friction experiment, the artificial seawater clearly reduced friction coefficient (from 0.49 to 0.37) and wear loss (decreased by 40%) of the Ni-based cermet coatings. The Ni-based cermet coatings exhibit good corrosion wear resistance in artificial seawater due to excellent corrosion resistance and high hardness. During wear process, contact status of friction interface is effectively improved, and wear resistance of the Ni-based cermet coatings is enhanced under cooling and lubrication effect of artificial seawater, and isolation effect of salts in artificial seawater.

KEY WORDS: corrosion wear; Ni-based cermet; laser cladding; wear mechanism; isolation; lubrication

随着海洋资源开发力度的不断增加,海洋装备的腐蚀、磨损问题受到越来越多关注^[1]。海水泵柱塞等摩擦副零件受到磨损和海水腐蚀的交互作用,容易过早失效^[2]。镍基金属陶瓷兼有金属材料 and 陶瓷材料的优点,具有较高的硬度、耐磨性和化学稳定性,并保持了一定的韧性和强度^[3-5],具有广阔的应用前景。

海水的腐蚀、磨损过程较为复杂。海水中的 Cl⁻会造成材料的腐蚀并加剧其磨损^[6]。同时,海水具有一定的黏度,可提供一定的润滑性能^[7]。陈华辉等^[8]研究发现,WC 增强的镍基金属陶瓷涂层在水润滑条件下磨损时,水膜的支撑和冷却作用可以有效减少材料磨损。材料的磨损表面在海水中可能产生具有减摩效果的腐蚀产物,也可在一定程度上改善工件的摩擦磨损条件。SUN 等^[9,10]的研究表明,镍基金属陶瓷中的 Ni、Si、B 等元素在水润滑条件下的摩擦过程中可能发生化学反应生成润滑膜。尽管如此,对于镍基金属陶瓷在海水中的磨损机理以及减摩机制,仍缺乏深入研究。激光熔覆技术可实现熔覆材料与基体的冶金结合,在制备耐磨、耐蚀及耐高温等金属陶瓷材料方面具有独特优势^[11-12]。

本文采用激光熔覆技术,制备了 1.1 mm 厚的镍基金属陶瓷涂层,通过对比涂层在干摩擦、蒸馏水和海水润滑条件下的摩擦系数、磨损量及磨痕形貌、尺寸,分析了镍基金属陶瓷涂层在海水条件下的摩擦学行为,探讨了镍基金属陶瓷涂层作为摩擦副材料在海水中的适应性。

1 实验

基体材料采用 45 钢,尺寸为 $\phi 40\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 。镍基金属陶瓷粉末采用自制的 SD-Ni55 合金粉末,成分见表 1。激光熔覆设备采用 DL-HL-T5000 型 CO₂ 激光加工系统,熔覆参数为:功率 3 kW,矩形光斑 10 mm × 1 mm,扫描速度 150 mm/min。熔覆过程中无气体

保护。熔覆后的材料经过精磨、线切割后,分别进行物相、显微组织、硬度、耐蚀性和摩擦学性能的检测。

表 1 SD-Ni55 合金粉末的化学成分
Tab.1 Chemical constituents of SD-Ni55 alloy powder wt%

C	Cr	Mn	Si	B	Ni	Fe	WC	Cr ₃ C ₂
0.5	13.4	0.1	2.3	1.7	41.5	22.5	13	5

采用 RigakuD/Max 2500PC X 射线衍射仪(XRD)对熔覆层进行物相分析及磨痕形貌观察,采用 MH-3 显微硬度计测量截面显微硬度的分布。采用 M398 电化学测试系统进行电化学测试,对比分析涂层在 3.5%NaCl 溶液中的耐蚀性。采用 CETR-UMT-3MO 型纳米摩擦磨损试验机,测量涂层在不同环境下的摩擦系数。摩擦过程中,自动采集摩擦系数。磨损后的试样通过称量计算磨损量,测量 3 次,测试结果取其平均值。

根据 ASTM D 1141—2013《Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water》配制摩擦实验中的人工海水,具体成分见表 2。

2 结果与讨论

2.1 镍基金属陶瓷的形貌和结构

图 1 为镍基金属陶瓷涂层的截面 SEM 形貌图。由图 1a 可见,镍基金属陶瓷涂层厚约 1.1 mm,与基体形成了良好的冶金结合,且涂层致密,未发现裂纹、气孔等缺陷。从图 1b 的背散射图像中可以看到,涂层中分布有大量树枝晶,在枝晶与基体晶界处有数量众多的白色颗粒析出。观察树枝晶,可以发现其呈断续状,如图 1c 所示。图 1d 显示涂层中的白色颗粒呈现聚集形态,对其进行 EDS 分析,结果为 W 和 C,分析其为 WC 等碳化物或其他反应产物。

表 2 实验海水的化学成分
Tab.2 Chemical constituents of experimental seawater

Compound	NaCl	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	SrCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₂ BO ₃
Concentration/(g·L ⁻¹)	24.5	4.09	5.2	1.16	0.03	0.70	0.20	0.10	0.03

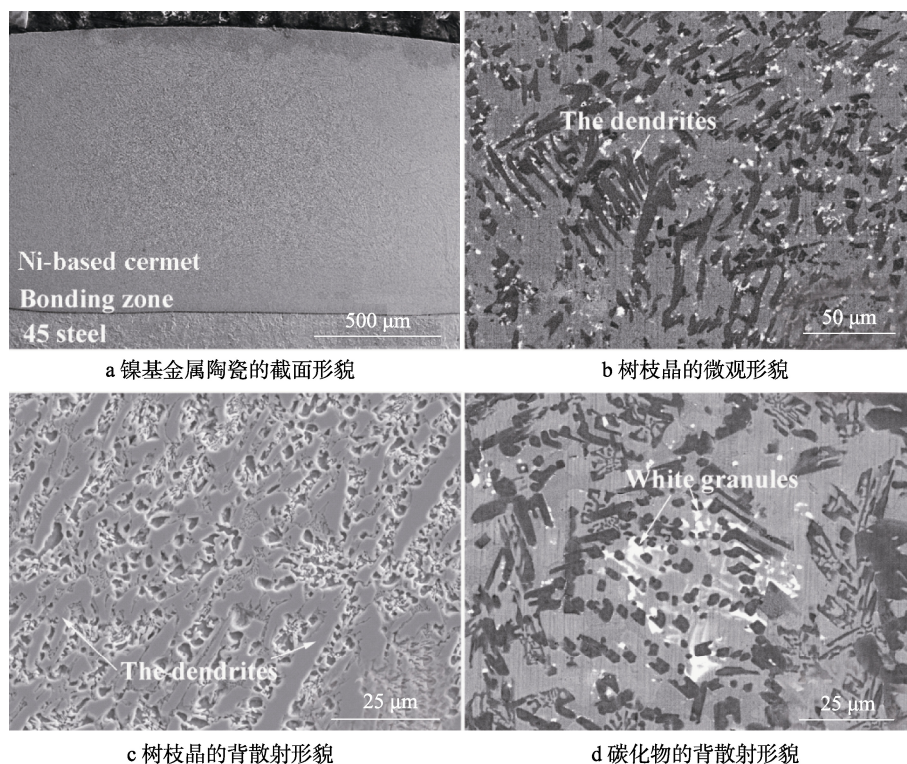


图1 镍基金属陶瓷截面和表面的 SEM 形貌

Fig.1 The cross-section image of Ni-based cermet (a), microstructure (b) and backscatter morphologies(d) of the dendrites, and backscatter morphology of carbides (d)

根据图2所示的XRD图谱可知,镍基金属陶瓷涂层主要由 γ -(Fe,Ni)、Cr-Ni-Fe-C、 $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ 组成。同时,涂层中还检测到了部分未分解的WC以及新形成的 W_2C 、 Cr_7C_3 和 Cr_{23}C_6 碳化物,说明 Cr_3C_2 发生了分解和重新化合。另外,涂层中还检测到了 Ni_3Si 组织。

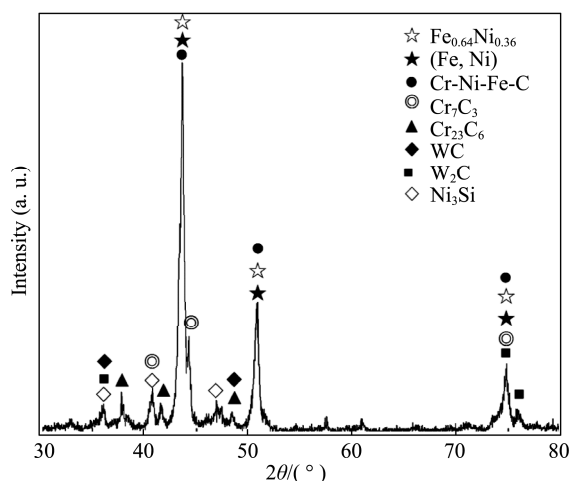


图2 镍基金属陶瓷的 XRD 谱图

Fig.2 XRD pattern of Ni-based cermet coatings

2.2 镍基金属陶瓷的耐蚀性

对镍基金属陶瓷涂层进行电化学腐蚀试验,并与316L不锈钢和316L堆焊层进行对比,获得了Tafel极化曲线,结果如图3所示。由图可知,镍基金属陶瓷涂层与316L堆焊层的极化曲线中没有出现钝化

区,而316L不锈钢则出现了明显钝化。这表明镍基金属陶瓷涂层的耐蚀性能低于316L不锈钢。

对曲线进行Tafel拟合,得到的相应腐蚀数据如表3所示。从表中可以看出,镍基金属陶瓷涂层的自腐蚀电位为-287mV,高于316L不锈钢和316L堆焊层。从腐蚀电流密度上看,316L不锈钢<镍基金属陶瓷涂层<316L堆焊层。这表明镍基金属陶瓷涂层的腐蚀倾向低于316L不锈钢和316L堆焊层,而腐蚀速率则介于两者之间,表现出了良好的耐蚀性能^[13]。

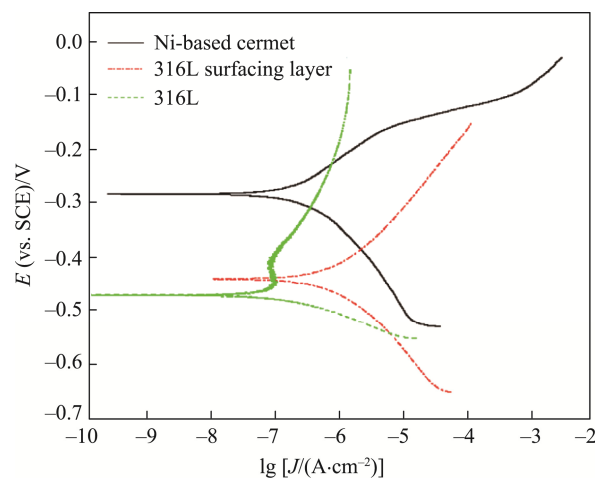


图3 镍基金属陶瓷涂层与316L、316L堆焊层的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves of Ni-based cermet coatings, 316L and 316L surfacing layer

表 3 镍基金属陶瓷与 316L 的腐蚀数据
Tab.3 Corrosion data of Ni-based cermet coatings and 316L

Sample	Free corrosion potential/mV	Corrosion current density/($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
Ni-based cermet	-287	2.85
316L surfacing layer	-473	7.64
316L	-443	1.55

2.3 镍基金属陶瓷的耐磨性能

对镍基金属陶瓷涂层的硬度进行测定, 结果如图 4 所示。由图可知, 涂层的表面平均硬度为 54.2HRC, 且涂层的表面硬度存在一定波动。这主要是由于涂层中含有大量硬质碳化物, 这些硬质相对镍基金属陶瓷涂层起到了强化作用, 但涂层的硬度分布在一定程度上受硬质相分布的影响。而图 4b 显示, 硬度沿整个截面呈现梯度分布。其中, 涂层硬度较均匀, 约为基体硬度的 3 倍。从熔合区开始, 硬度剧烈下降, 直至降为基体硬度。

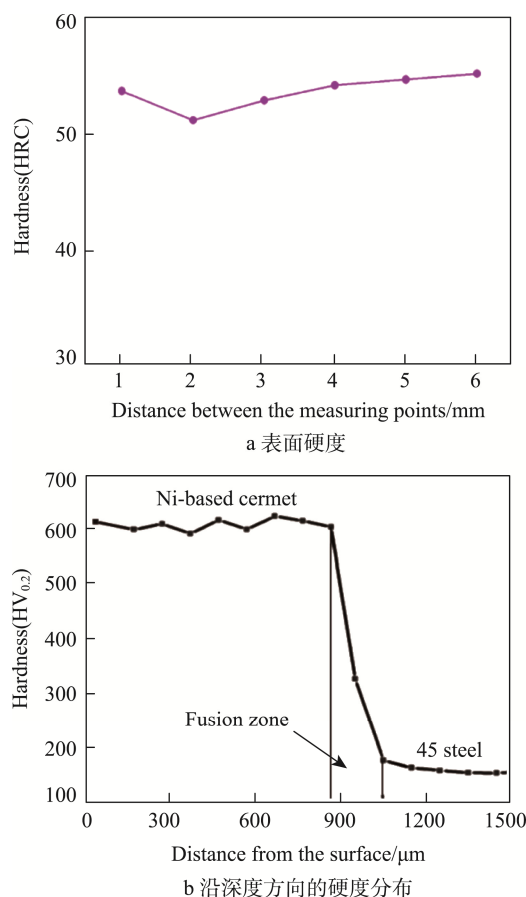


图 4 镍基金属陶瓷涂层的硬度

Fig.4 Surface hardness of Ni-based cermet coating (a) and hardness distribution along depth direction (b)

在载荷为 80 N、滑动速度为 15 mm/s 下, 测量了镍基金属陶瓷涂层在干摩擦、蒸馏水和人工海水条件下的滑动摩擦系数, 并与基体 45 钢在干摩擦条件下的摩擦系数进行对比, 结果如图 5 所示。从图中可

看出, 在干摩擦条件下, 基体 45 钢的平均摩擦系数最高, 为 0.58, 且存在较大的波动。在相同条件下, 镍基金属陶瓷涂层的磨损初期时间更长, 随后磨损系数快速上升, 且在磨损过程中也产生了一定波动, 平均摩擦系数为 0.49。这表明 WC 颗粒以及 W_2C 、 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 等碳化物硬质相具有良好的抗磨性, 提高了镍基金属陶瓷涂层的耐磨性能^[14]。蒸馏水对镍基金属陶瓷涂层的磨损也有改善作用, 虽然摩擦系数在开始阶段较高, 但在磨损中期开始平缓下降, 最终稳定在了 0.44 左右。而镍基金属陶瓷涂层在海水中的平均摩擦系数为 0.37, 整体更加平稳, 仅在小范围内存在波动, 波动范围约为 0.03 左右。由上可知, 蒸馏水和海水都对金属陶瓷涂层的摩擦磨损起到了一定润滑作用。其中, 海水的润滑作用更加明显, 这是因为海水的黏度略大于蒸馏水。值得注意的是, 在磨损后期, 涂层在海水中的摩擦系数出现了一个瞬时的突然下落, 随后逐渐平稳, 但摩擦系数呈现了更低的发展趋势。这种现象在实验中出现了多次。

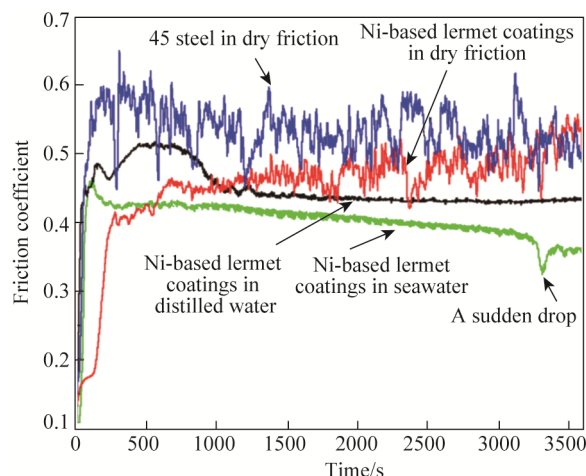


图 5 镍基金属陶瓷涂层在不同工况下的摩擦系数
Fig.5 Friction coefficient of Ni-based cermet coatings in dry friction, distilled water and seawater

图 6 为磨损后试样的磨痕形貌图。由图可见, 45 钢产生了严重的粘着磨损、磨粒磨损以及塑性变形。在其磨痕表面上, 密集的犁沟造成了条状材料脱落, 在摩擦和挤压的作用下, 形成了在犁沟内的大量磨屑。相比之下, 镍基金属陶瓷涂层磨痕表面的犁沟浅而平滑, 但是部分涂层也发生了剥落。这表明在摩擦力和摩擦热的作用下, 硬度较高的镍基金属陶瓷涂层发生了疲劳脱落。且从图 6d 中可以看出, 产生的镍基金属陶瓷磨屑堆积在磨痕两端。因此, 镍基金属陶瓷涂层主要产生了疲劳剥落和犁沟磨损^[15]。

在水环境下, 镍基金属陶瓷涂层多发生均匀磨损, 剥落现象明显减少。镍基金属陶瓷涂层在蒸馏水中的磨损状况得到了改善, 犁沟变小、变窄。这是由于水可以带走部分摩擦热, 并冲走大量磨屑, 使摩擦

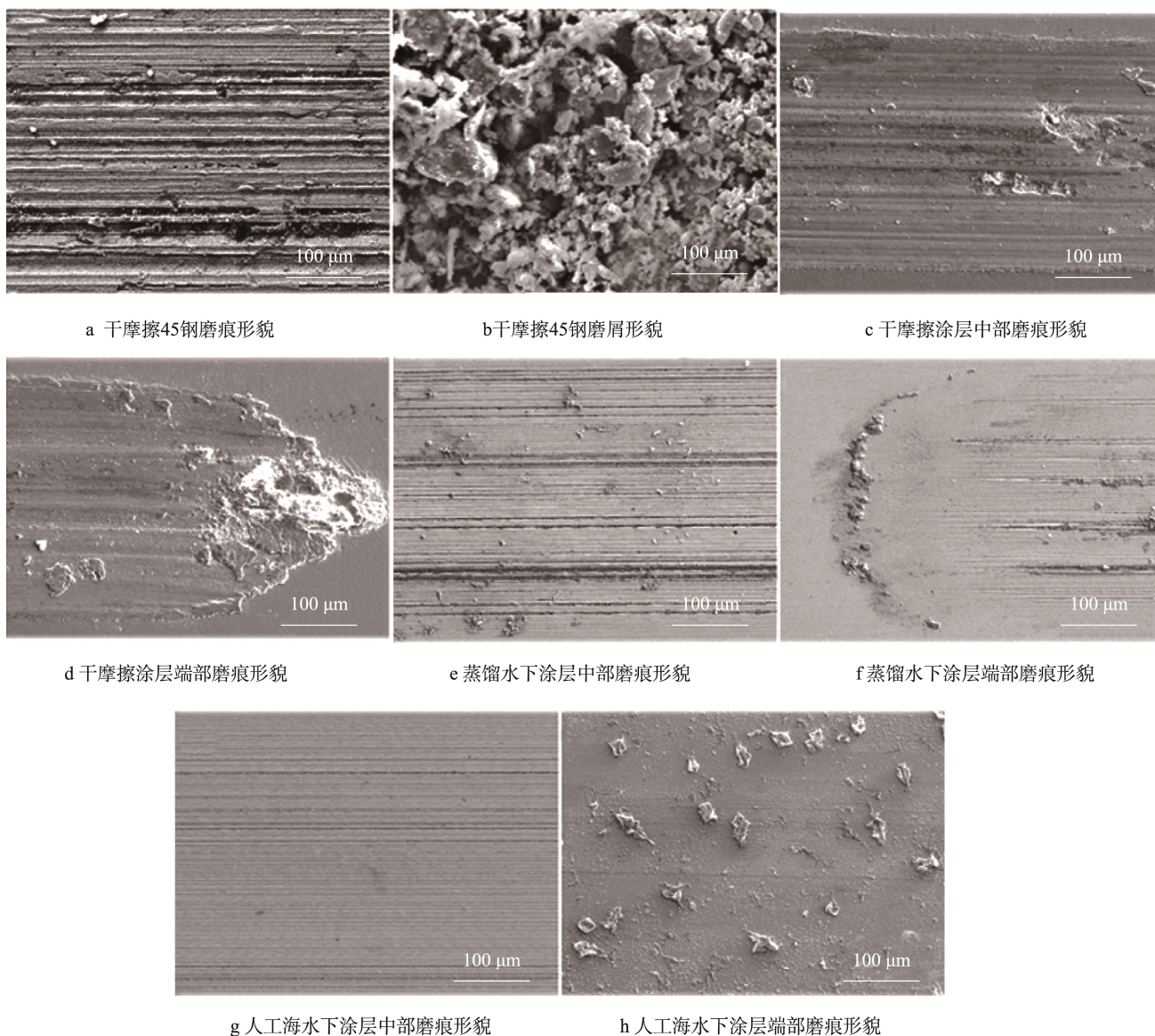


图 6 45 钢及镍基金属陶瓷在不同工况下的磨痕形貌

Fig.6 Grinding crack morphology of 45 steel and Ni-based cermet under different friction condition: a) dry friction condition, 45 steel, wear morphology, b) dry friction condition, 45 steel, debris morphology, c) dry friction condition, Ni-based cermet, middle wear morphology, d) dry friction condition, Ni-based cermet, end wear morphology, e) distilled water, Ni-based cermet, middle wear morphology, f) distilled water, Ni-based cermet, end wear morphology, g) artificial seawater, Ni-based cermet, middle wear morphology, h) artificial seawater, Ni-based cermet, end wear morphology

系数趋于稳定。但是,涂层磨痕的犁沟深度仍然较大,磨痕两端仍有磨屑堆积。在海水条件下,涂层表面的犁沟更浅、更窄。这可能是由于海水的黏度高于蒸馏水,起到了部分润滑作用。但涂层的磨痕两端表面沉积了较多多边形颗粒。

在更高倍数下观察磨痕两端的多边形颗粒,并对这些颗粒进行 EDS 分析,结果如图 7 所示。由图可知,磨痕两侧较大的正方形颗粒、磨痕中的雪花状颗粒和小颗粒都为 NaCl 晶体。由于人工海水中含有较多的 NaCl 和其他盐类,所以这些颗粒都来自人工海水。实验中,海水是由滴管滴入,海水中的盐类有可能在摩擦热下发生析出,附着在摩擦界面上,从而有效隔离了镍基金属陶瓷涂层和对磨球,改善了摩擦界

面的接触状态,起到了润滑作用^[16]。这些盐类颗粒在摩擦界面上受到挤压后呈破碎形态,由于变形抗力较大,而且分布不均匀,造成了涂层在海水中的摩擦系数发生了较小范围的频繁波动。由上可知,图 5 中摩擦系数出现突然下降的原因可能是盐类在瞬间出现结晶,有效隔离了摩擦副。

从图 8 的磨损量对比中可以发现,镍基金属陶瓷涂层表现出了良好的耐磨性能。在干摩擦条件下,涂层的磨损量仅为基体的 50%。而水环境也降低了涂层的磨损,其中,涂层在人工海水中的磨损量最低,仅为干摩擦条件下的 60%。这表明镍基金属陶瓷涂层在人工海水中具有较好的耐磨、耐蚀性能,在海水摩擦副选材中具有一定的应用前景。

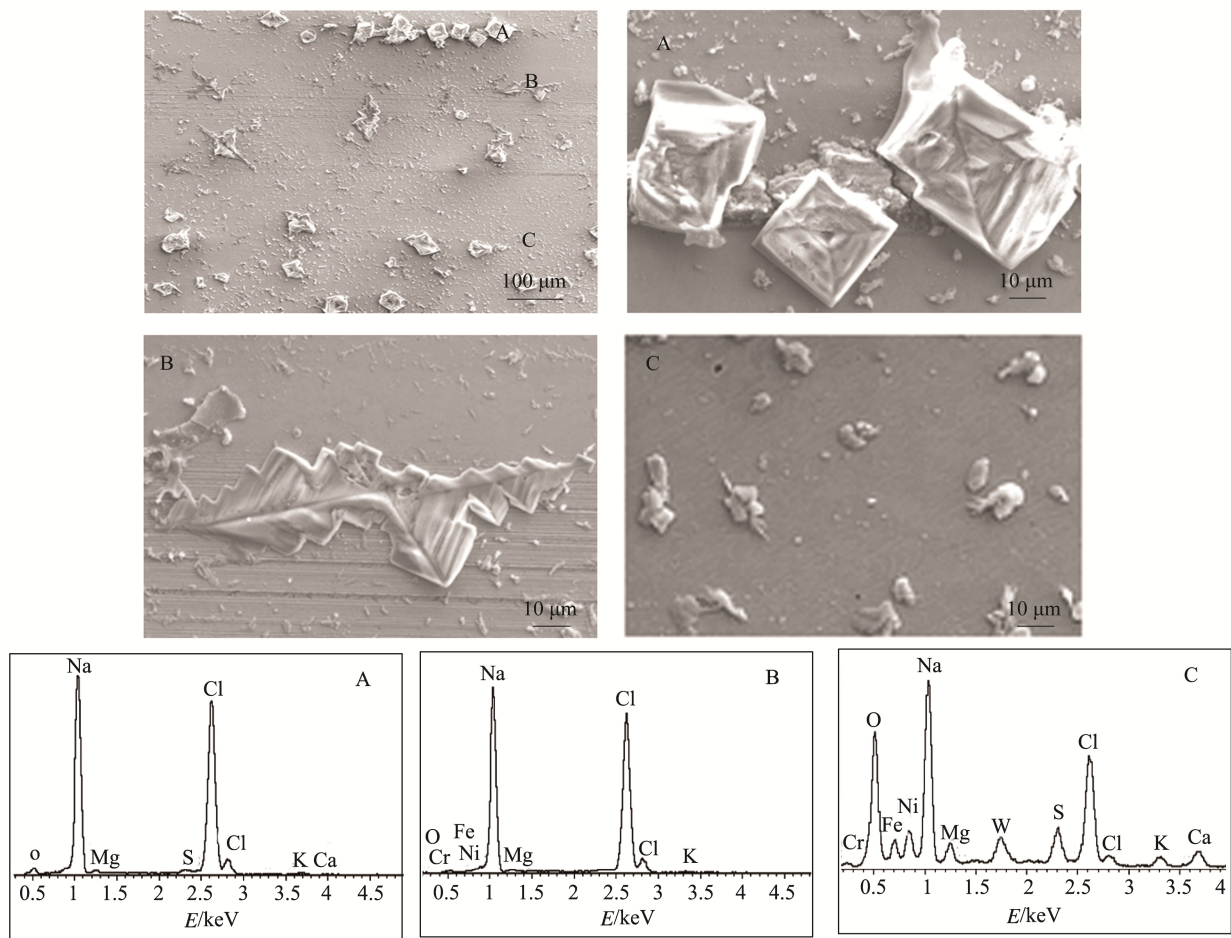


图 7 磨痕中盐类颗粒的形貌及 EDS 分析
Fig.7 Morphology and EDS analysis of salts particles in grinding cracks

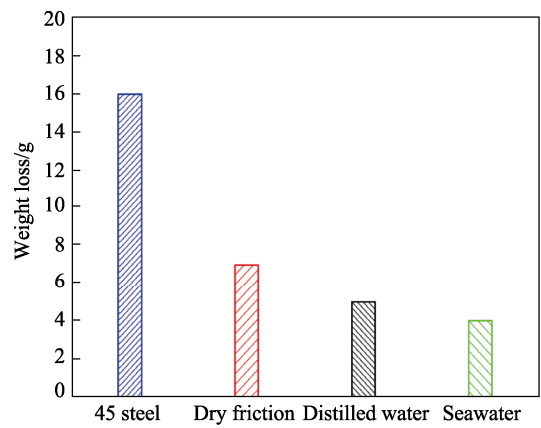


图 8 镍基金属陶瓷在不同条件下的磨损量
Fig.8 Weight loss of Ni-based cermet under different conditions

3 结论

- 1) 在 45 钢基体上制备了 1.1 mm 厚的镍基金属陶瓷涂层, 涂层由 γ -(Fe,Ni)、Cr-Ni-Fe-C、Fe_{0.64}Ni_{0.36} 及 WC、W₂C、Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 碳化物和 Ni₃Si 组织共同组成。
- 2) 镍基金属陶瓷涂层的平均硬度为 54.2HRC,

约为基体的 3 倍。硬度从熔合区开始剧烈下降。涂层的腐蚀倾向低于 316L 不锈钢及 316L 堆焊层, 腐蚀速率介于两者之间。

3) 镍基金属陶瓷涂层降低了基体的摩擦系数和磨损量 (摩擦系数从 0.58 降低至 0.49, 磨损量降低了 50%)。人工海水表现出了优于蒸馏水的润滑作用, 使涂层的摩擦系数从 0.49 降低至 0.37, 磨损量降低了 40%。

4) 由于较高的硬度和较好的耐蚀性, 镍基金属陶瓷涂层在海水的冷却、润滑以及析出盐类的协同作用下, 表现出了良好的耐磨性能。

参考文献:

[1] 赵丹, 徐旭仲, 徐博. Ni-Zn-P 合金镀层在人工模拟海水中腐蚀行为的研究[J]. 表面技术, 2016, 45(4): 169-174.
ZHAO Dan, XU Xu-zhong, XU Bo. Corrosion Behavior of Ni-Zn-P Alloy Coating in Artificial Seawater[J]. Surface Technology, 2016, 45(4): 169-174.

[2] CUI G J, BI Q L, YANG J. The Tribological Properties of

- Bronze-SiC-Graphite Composites under Sea Water Condition[J]. Tribology International, 2013, 160: 25-35.
- [3] PAUL C P, MISHRA S K, TIWARI P, et al. Solid-particle Erosion Behavior of WC/Ni Composite Clad Layers with Different Contents of WC Particles[J]. Optics & Laser Technology, 2013, 50: 155-162.
- [4] YE Y, WANG Y, MA X, et al. Tribocorrosion Behaviors of Multilayer PVD DLC Coated 304L Stainless Steel in Seawater[J]. Diamond & Related Materials, 2017, 79: 70-78.
- [5] WANG C, GAO Y, ZENG Z, et al. Effect of Rare-earth on Friction and Wear Properties of Laser Cladding Ni-based Coatings on 6063Al[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 727: 278-285.
- [6] CUI G J, BI Q L, ZHU S Y, et al. Tribological Properties of Bronze-graphite Composites under Sea Water Condition[J]. Tribology International, 2012, 53(9): 76-86.
- [7] ZHOU F, MA Q, WANG Q, et al. Electrochemical and Tribological Properties of CrBCN Coatings with Various B Concentrations in Artificial Seawater[J]. Tribology International, 2017, 116: 19-25.
- [8] 陈华辉, 闫卓, 徐彩云, 等. 激光熔覆 WC/Ni60B 复合涂层在水润滑滑动摩擦环境下的磨损特性[J]. 北京科技大学学报, 2014(4): 482-488.
- CHEN Hua-hui, YAN Zhuo, XU Cai-yun, et al. Wear Behavior of Laser Cladding WC/Ni60B Composite Coatings under Water Lubrication Sliding Condition[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2014(4): 482-488.
- [9] SUN S Q, YE Y W, WANG Y X, et al. Structure and Tribological Performances of CrAlSiN Coatings with Different Si Percentages in Seawater[J]. Tribology International, 2017, 1155: 591-599.
- [10] STACKM M, MATHEWM T, HODGE C. Micro-abrasion-corrosion Interactions of Ni-Cr/WC Based Coatings: Approaches to Construction of Tribo-corrosion Maps for the Abrasion-corrosion Synergism[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8249-8259.
- [11] ZHANG Z, FARAHMAND P, KOVACEVIC R. Laser Cladding of 420 Stainless Steel with Molybdenum on Mild Steel A36 by a High Power Direct Diode Laser[J]. Materials & Design, 2016, 109: 686-699.
- [12] CHAO Q, CRUZ V, THOMAS S, et al. On the Enhanced Corrosion Resistance of a Selective Laser Melted Austenitic Stainless Steel[J]. Scripta Materialia, 2017, 141: 94-98.
- [13] HAN B, LI M Y, WANG Y. Microstructure and Wear Resistance of Laser Clad Fe-Cr₃C₂ Composite Coating on 35CrMo Steel[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2013, 22(12): 3749-3754.
- [14] WANG Z, GAO D. Comparative Investigation on the Tribological Behavior of Reinforced Plastic Composite under Natural Seawater Lubrication[J]. Materials & Design, 2013, 51: 983-988.
- [15] YE Y, WANG C, LIU W, et al. The Influence of Different Metallic Counterparts on the Tribological Performance of Ni-CrC/GLC in Seawater[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 325: 689-696.
- [16] ZHAO J B, HAN B, CUI G, et al. Preparation of Ni55 + FeS Composite Coatings and Their Antifriction Performances in Artificial Seawater[J]. Materials & Design, 2017, 131: 375-383.