

表面摩擦磨损与润滑

La₂O₃ 改性 Ti/MoS₂ 镍基复合涂层微观组织和摩擦学性能研究

韩雪^a, 刘金娜^a, 崔秀芳^a, 卢熙群^b, 金国^a

(哈尔滨工程大学 a.材料科学与化学工程学院 超轻材料与表面技术教育部重点实验室

b.动力与能源工程学院, 哈尔滨 150001)

摘要: **目的** 为提升 Ni60A+Ti/MoS₂ 复合涂层的力学性能和摩擦学性能。**方法** 利用激光熔覆技术在 HT270 灰铸铁表面制备了 La₂O₃ 改性镍基自润滑复合涂层, 通过硬度测试、摩擦磨损实验、XRD 测试分析和扫描电镜分析, 对比分析了 La₂O₃ 添加量对复合涂层的微观组织、相组成、显微硬度和室温及 200 °C 条件下摩擦学性能的影响。**结果** La₂O₃ 改性后的涂层主要由 CrNiFeC、NiTi、(Fe,Cr)₇C₃、Cr₇C₃、TiC、Ti₂CS、MoS₂ 相和 La₂O₃ 组成。添加 La₂O₃ 后可以明显细化晶粒, 使组织更加均匀致密, 提高了熔覆层显微硬度及耐磨性。当 La₂O₃ 的添加量为 1.0% 时, 涂层的硬度值最高达 776HV_{0.2}。La₂O₃ 改性后, 涂层的摩擦学性能也得到了优化。室温时, 1.0%La₂O₃ 涂层的磨损失重仅为 1.8 mg, 摩擦系数为 0.48, 与未添加 La₂O₃ 的涂层相比, 磨损失重降低了 47.1%, 摩擦系数也明显降低; 200 °C 高温磨损时, 1.0%La₂O₃ 涂层的磨损失重降低了 41.3%, 摩擦系数降低到 0.50。**结论** La₂O₃ 的加入可以有效提高涂层的减摩性和耐磨性等摩擦学性能, 同时还能优化涂层的组织结构和硬度等力学性能。采用激光熔覆技术制备的 La₂O₃ 改性镍基涂层, 力学性能和摩擦学性能得到有效提高。

关键词: 镍基合金; 激光熔覆; La₂O₃; 自润滑涂层; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0167-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.018

Microstructure and Tribological Properties of La₂O₃ Modified Ti/MoS₂ Nickel-based Composite Coatings

HAN Xue^a, LIU Jin-na^a, CUI Xiu-fang^a, LU Xi-qun^b, JIN Guo^a

(a.Key Laboratory of Ultra Light Materials and Surface Technology under the Ministry of Education, School of Materials Science and Chemical Engineering, b.School of Power and Energy Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the mechanical properties and tribological properties of Ni60A+Ti/MoS₂ composite coating. La₂O₃ modified nickel-based self-lubricating composite coating was prepared on the surface of HT270 gray cast iron by

收稿日期: 2019-02-28; 修订日期: 2019-07-14

Received: 2019-02-28; Revised: 2019-07-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51575118)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51575118)

作者简介: 韩雪 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为自润滑减摩耐磨涂层的制备与性能表征。

Biography: HAN Xue (1993—), Female, Master, Research focus: preparation and characterization of wear-resistant self-lubricating coatings.

通讯作者: 崔秀芳 (1978—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为金属材料表面防护和处理技术、陶瓷涂层、增材制造。邮箱: cuixf721@163.com

Corresponding author: CUI Xiu-fang (1978—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: metal material surface protection and treatment technology, ceramic coating, additive manufacturing. E-mail: cuixf721@163.com

laser cladding technology. The effects of La_2O_3 amount on microstructure, phase composition, microhardness and tribological properties at room temperature and 200 °C were analysed by hardness test, friction and wear test, XRD test and SEM. The La_2O_3 modified coating was mainly composed of CrNiFeC , NiTi , $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$, Cr_3C_7 , TiC , Ti_2CS , MoS_2 phases and La_2O_3 . After La_2O_3 was added, the grains were refined and the structure was more uniform and dense. The microhardness and wear resistance of the cladding layer were improved. When the addition amount of La_2O_3 was 1.0%, the hardness of the coating was up to 776HV_{0.2}. The tribological properties of the coating after La_2O_3 modification were also optimized. The 1.0% La_2O_3 coating had grinding loss of only 1.8 mg and friction coefficient of 0.48 at room temperature. Compared with the coating without La_2O_3 , the weight loss was reduced by 47.1%, and the friction coefficient was also significantly reduced. The wear loss of 1.0% La_2O_3 coating was reduced by 41.3% and the friction coefficient was reduced to 0.50 at 200 °C. The addition of La_2O_3 can effectively improve the tribological properties of the coating, such as wear reduction and wear resistance and also optimize the mechanical properties, such as the structure and hardness. La_2O_3 modified Ni-based coatings prepared by laser cladding can effectively improve the mechanical and tribological properties of composite coatings.

KEY WORDS: nickel-based alloy; laser cladding; La_2O_3 ; self-lubricating coating; tribological properties

随着我国船舶工业技术的发展,对船舶机械装备的性能要求日趋严苛^[1],特别是长期服役在极端高强度磨损工况下的船舶柴油机气缸套材料,内受活塞环的往复侧压作用,外受高温高压和热应力的影响,极易产生热变形和各类磨损失效等,导致零件服役寿命降低。灰铸铁作为传统工业柴油机气缸套的主要原材料,虽然铸造性和切削性较好,但低的强度硬度以及塑韧性不能满足严苛工况的要求,限制了其直接作为摩擦副材料的应用。目前,激光熔覆技术以其能量高、冶金结合和材料选择范围广等优势,成为制备自润滑耐磨涂层常用的手段^[2-4]。Cai 等^[5]采用激光熔覆工艺,制备了石墨/TiC/镍基合金自润滑涂层,试验表明,该涂层的摩擦系数仅为 0.247,与 GCr15 钢球对磨 60 min 后,磨损失重仅为 0.9 mg。

金属基自润滑涂层具有良好的耐磨、润滑和抗高温等性能,但加入的成分过多在一定程度上也会降低涂层的致密性、结合强度,加大裂纹和孔洞等缺陷产生的几率,影响摩擦学性能。蒋冰玉等^[6]研究发现,随 BN 加入量的增多, NiCr/BN 涂层的孔隙率增大、缺陷增多,硬度和摩擦学性能都有降低。李方坡等^[7]研究发现,随 MoS_2 质量分数的增加, Ni 基固体润滑涂层的结合强度和摩擦学性能下降。稀土被称为“工业维生素”,因其特殊的电子层结构和化学活性,可以有效改善金属材料的微观组织结构,提高涂层力学性能和摩擦学性能^[8-9]。何星华等^[10]制备了 La_2O_3 改性 F101 镍基合金涂层,研究发现,稀土 La_2O_3 可以有效改善涂层组织致密性,细化晶粒。程西云等^[11]研究发现, La_2O_3 可以有效改善电火花沉积 TiC_4 涂层的组织缺陷,使涂层的耐磨性能提高 3 倍,摩擦因数降低 10%。CHEN 等^[12]研究表明,通过微量稀土氧化物 CeO 改性过后的 W-20%Cu 复合材料的微观缺陷明显减少,力学性能和摩擦学性能显著提升。

通过对文献的分析发现,采用激光熔覆工艺制备的自润滑涂层确实可以大幅度提升涂层的减摩耐磨

性能,但多数自润滑剂的引入都会增加涂层内部各类组织缺陷的产生,因此同时追求自润滑涂层优异的组织结构和摩擦学性能的研究还需进一步深入。基于金属基固体自润滑涂层良好的减摩耐磨性能,本文利用激光熔覆技术在 HT270 灰铸铁表面制备了 La_2O_3 改性的 Ti/ MoS_2 镍基自润滑涂层,目的是通过稀土元素,改善现有自润滑涂层由自润滑添加剂带来的组织缺陷问题,不受限于传统思想,力求从改性熔覆层自身的组织结构性能方面,进一步提升自润滑涂层的力学性能和摩擦学性能,并研究了稀土氧化物 La_2O_3 对涂层的改性影响及减摩耐磨作用机理,为后续新型稀土改性复合涂层研究提供借鉴。

1 实验

1.1 实验材料

基体材料为船舶柴油机气缸套常用的 HT270 灰铸铁板,硬度为 270HV_{0.2},屈服强度 σ_b 为 240 MPa。熔覆粉末材料包括 Ni60A 自熔性合金粉末(纯度 $\geq 99.7\%$,粒度 140~270 μm)、镍包 MoS_2 粉末(Ni 质量分数为 75%、 MoS_2 质量分数为 25%,粒度 150~300 μm)、Ti 粉(粒度 150~300 μm)和稀土 La_2O_3 粉末(纯度 99.5%,粒度 15~45 μm)。

1.2 复合粉末及涂层的制备

复合粉末组成按表 1 的比例称取,用高能球磨机以球料比 10:1 和 350 r/min 充分混合 30 min。将 HT270 板用砂轮打磨去除表皮氧化层,并在酒精中超声清洗 2~3 min。然后将粉末混合均匀,预涂在基体上,层厚约为 1.5 mm,宽度约为 20 mm。最后放入 450 °C 真空炉中干燥预热 2 h,降低应力,以减小出现气孔、裂纹等缺陷的几率。

采用 IPG 公司的 YLS-3000 激光器制备涂层,以 50%搭接率搭接 8 道,喷枪与基板的距离为 2.5 mm,

激光功率 $P=2\text{ kW}$, 扫描速度 $V=4\text{ mm/s}$, 光斑直径 $D=2\text{ mm}$ 。

表 1 复合粉末的组成
Tab.1 Compositions of compound powders

Coatings	Ni60A	Ti	Nickel coated MoS ₂	MoS ₂ (actual content)	La ₂ O ₃
N0	65	15	20	5	0
N1	64.4	15	20	5	0.6
N2	64.2	15	20	5	0.8
N3	64	15	20	5	1.0
N4	63.8	15	20	5	1.2

1.3 涂层分析方法

采用 Philips 公司的 X 射线衍射仪 (XRD) 分析粉末及涂层的物相组成, 采用 Cu 靶的 $K\alpha$ 射线, 加速电压 40 kV, 电流 100 mA, 衍射范围 $20^{\circ}\sim90^{\circ}$, 衍射速度 $4\text{ (}^{\circ}\text{)/min}$ 。采用美国 FEI 公司 QUANTA 200 型扫描电子显微镜表征涂层的微观组织形貌, 并用 X 射线能量分散谱仪 (EDS) 表征涂层材料元素组成。截面显微硬度采用数字显微硬度计 HV-1000A 进行测试, 加载载荷 200 g, 加载时间 15 s。摩擦磨损实验采用 HT-1000 型球盘式高温摩擦磨损试验机进行干摩擦测试, 实验参数如表 2 所示, 依据气缸套的实际工况条件, 选取实验载荷为 1000 g, 并设置了室温和 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两种不同的温度。磨损失重采用精度为 0.0001 g

的 BT224S 型分析天平称量。

表 2 摩擦磨损实验参数
Tab.2 Friction and wear test parameters

Grinding balls	Friction radius/mm	Speed/(r·min ⁻¹)	Load/g	Time/min	Temperature/°C
GCr15	3	560	1000	60	Room temperature and 200

2 结果及分析

2.1 La₂O₃ 改性复合涂层相组成及微观组织形貌

图 1 为 La₂O₃ 粉末和不同 La₂O₃ 添加量涂层的 XRD 图谱。图 1a 明确了 La₂O₃ 相衍射峰的存在位置。不同含量 La₂O₃ 涂层的物相组成基本一致, 均包括 CrNiFeMo、NiTi 固溶体相, (Fe,Cr)₇C₃ 化合物相, Ti₂CS、TiS₂ 润滑相, Cr₃C₇、TiC 硬质强化相和未分解的 La₂O₃ 相。加入 La₂O₃ 后, CrNiFeMo 和 (Fe,Cr)₇C₃ 相的衍射峰强度明显增大, 尤其添加 1.0% La₂O₃ 后 (图 1e), 两相的峰强增大了 1.24 倍。由于激光熔覆熔池瞬时温度可达 2000 K 以上, 远高于 MoS₂ 的分解温度, 熔池中大部分 MoS₂ 分解为 Mo 和 S 元素, 分别与熔池中元素反应合成 CrNiFeMo 固溶体及 TiS₂、Ti₂CS 润滑相, Ti 和 Cr 元素原位合成 TiC、Cr₃C₇ 硬质陶瓷相。La₂O₃ 在熔覆过程中也发生了分解, 并与

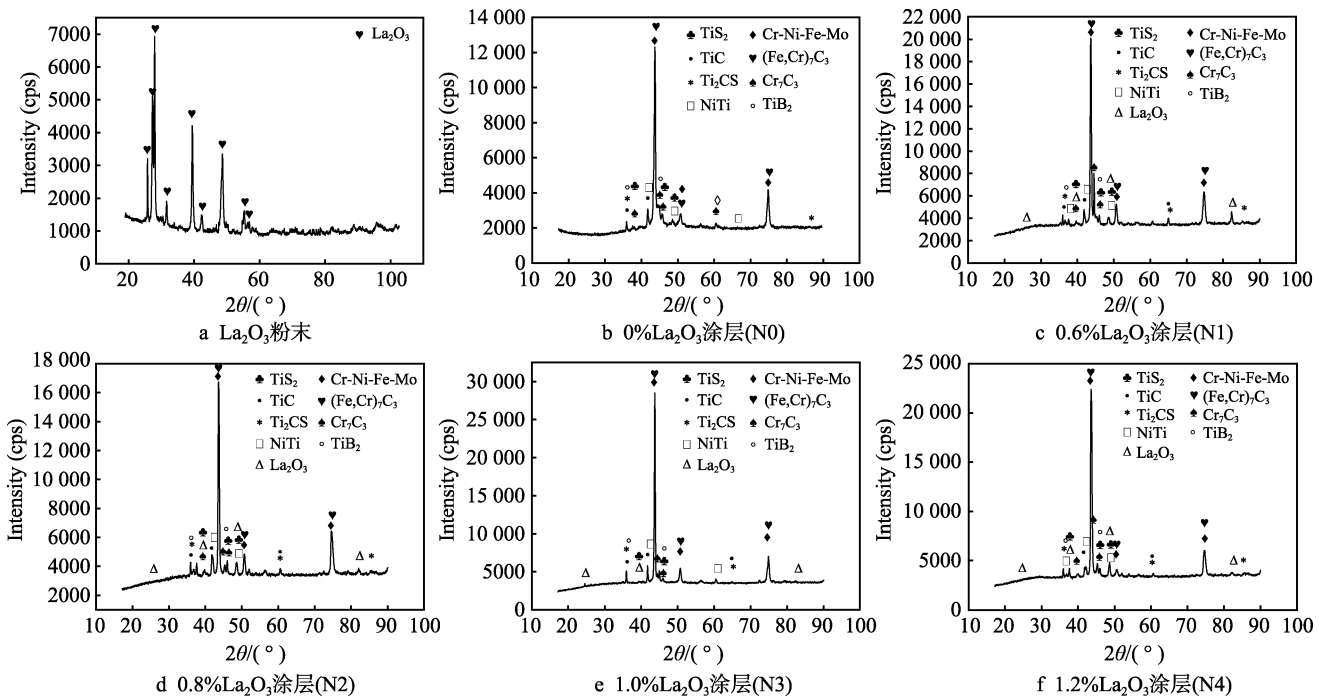


图 1 添加不同含量 La₂O₃ 的涂层 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of coatings with different contents of La₂O₃: a) La₂O₃ powder; b) 0% La₂O₃ coating (N0); c) 0.6% La₂O₃ coating (N1); d) 0.8% La₂O₃ coating (N2); e) 1.0% La₂O₃ coating (N3); f) 1.2% La₂O₃ coating (N4)

熔池中的 C 元素反应,生成具有更高活性的稀土元素 La 和气体 CO^[13-14],如式(1)所示。



稀土 La 元素由于特殊的电子层结构和化学活性,易于向晶界偏聚富集,起到微合金化和净化晶界杂质的作用,提高了晶格有序性排列^[15],增大了能量的吸收率,促进了反应的有效进行^[16],进而提高了

CrNiFeMo 和 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 相的峰强。

图 2 和图 3 分别为利用金相显微镜和扫描电镜得到的 La_2O_3 改性复合涂层的横截面微观组织形貌图。由图可知,涂层组织均匀致密,无明显的孔隙、裂纹、夹杂等缺陷,与基体呈良好的冶金结合。加入 La_2O_3 后,涂层组织明显细化 and 均匀,以等轴晶为主。无稀土添加时,涂层依稀可见成片的树枝晶组织,黑色颗粒

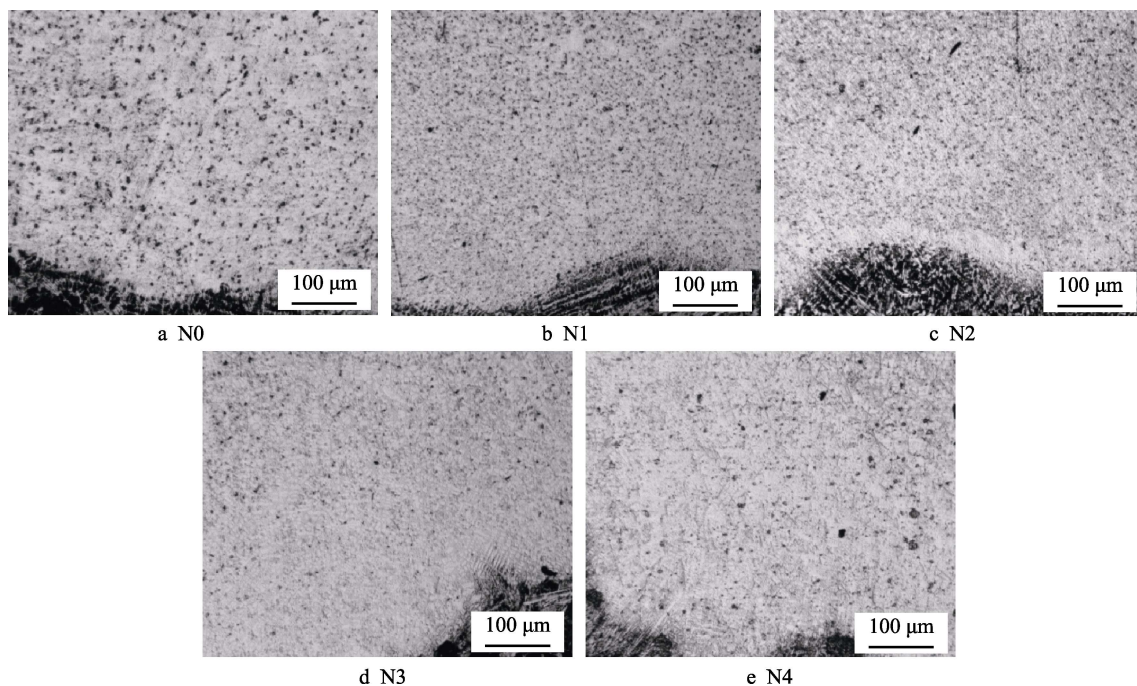


图 2 添加不同含量 La_2O_3 涂层的横截面金相组织形貌图

Fig.2 Cross-sectional microstructure of coatings with different contents of La_2O_3

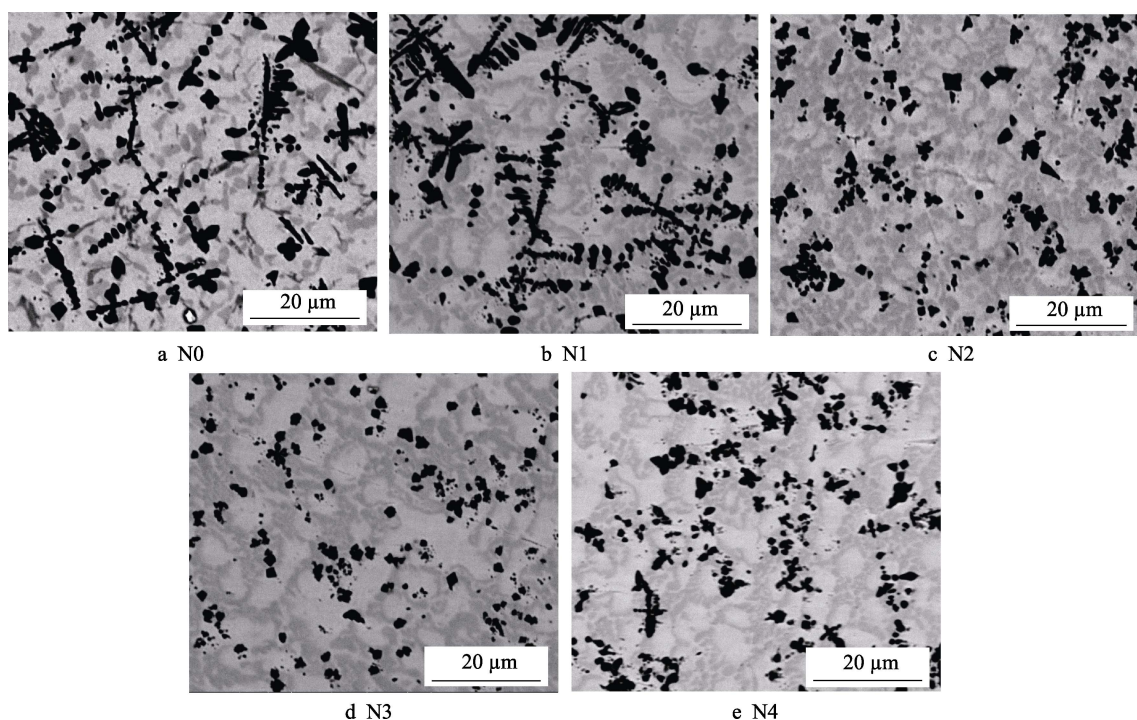


图 3 添加不同含量 La_2O_3 涂层的 SEM 图

Fig.3 SEM image for structures of coatings with different contents of La_2O_3

粒偏聚, 分布不均匀。随着 La_2O_3 添加量增多, 组织逐渐转变为细小弥散、均匀的等轴晶组织。当添加 1.0% La_2O_3 时, 涂层整体状态最优。这是因为稀土元素可以降低界面张力, 改善熔滴间的润湿性, 提高熔池粉末的流动性^[17]。此外, La_2O_3 可以作为非均相形核质点^[18], 促进形核, 故加入 La_2O_3 后, 非均相形核质点增多, 形核率增大, 熔池快速凝固时晶粒来不及长大, 成为了细小弥散分布的等轴晶组织。

由图 3 可知, 添加不同含量 La_2O_3 涂层的组织结构类似, 因而选取了 1.0% La_2O_3 复合涂层进行选区能谱分析, 如图 4 所示。复合涂层中分布着五种组织区: 浅灰色区 A 为 CrNiFeMo 、 NiTi ; 灰色不规则区 B 为 $(\text{Fe}, \text{Cr})_7\text{C}_3$ 化合物; 黑色颗粒状区 C 为原位生成的 Cr_7C_3 、 TiC 硬质相; 黑板条状区 D 为 TiS_2 、 MoS_2 、 Ti_2CS 硫化物等组成; 白亮区 E 为分解的稀土 La 元素。

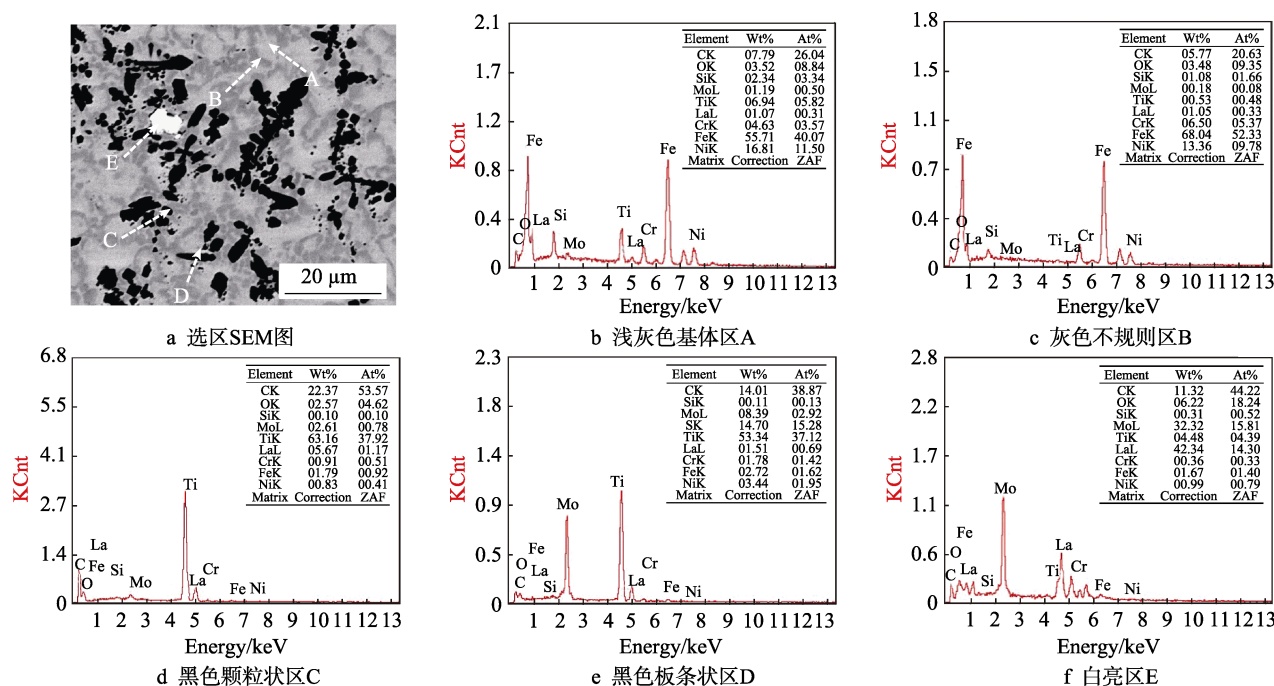


图 4 N3 涂层显微组织选区 SEM 图和能谱数据

Fig.4 SEM image and energy spectrum data of microstructure selection area on N3 coating: a) SEM; b) light grey base area A; c) grey irregular area B; d) black granular area C; e) black lath area D; f) white bright area E

2.2 La_2O_3 改性复合涂层的显微硬度

图 5 为不同 La_2O_3 添加量复合涂层的截面显微硬度分布情况。 La_2O_3 改性后, 涂层硬度均有明显提高。添加 1.0% La_2O_3 的涂层硬度最高 (776 $\text{HV}_{0.2}$), 比未添加 La_2O_3 的涂层 (642 $\text{HV}_{0.2}$) 提升了 21%。随距离熔覆层表面深度的增加, 涂层显微硬度值稍有递增的趋势。这是因为激光熔覆时能量高, 凝固速度快, 易于形成细小的等轴晶组织, 加之稀土 La_2O_3 对其组织的进一步优化, 得到更为细小弥散的陶瓷强化相^[19]。根据颗粒增强理论^[21], 硬质相尺寸越小, 强化效果越明显。细小弥散的陶瓷强化相加强了涂层的细晶强化和弥散强化作用, 同时涂层中还存在固溶强化作用, 提高了涂层的抗塑性变形能力, 使复合涂层显微硬度得到了提升。由显微组织可知, 晶粒生长方向基本与热流方向一致, 越靠近涂层结合部位, 来自基体的 C 含量越多, 生成的硬质相越多, 强化作用越强。 TiC 密度较 TiS_2 和 Ti_2CS 润滑相的密度大, 在熔池中, 硬质相下沉, 润滑相上浮, 因此接近冶金结合区时硬度稍有增大。

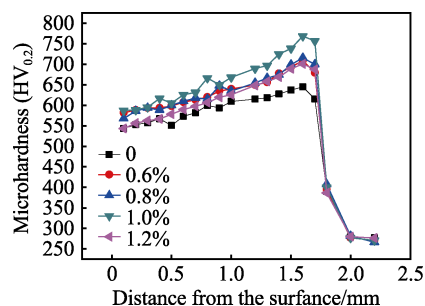


图 5 添加不同 La_2O_3 涂层的截面显微硬度曲线
Fig.5 Microhardness curve of coating with different contents of La_2O_3

2.3 La_2O_3 改性复合涂层摩擦磨损性能

2.3.1 室温摩擦磨损性能

图 6 为不同 La_2O_3 添加量复合涂层的室温摩擦系数及磨损损失重图。摩擦磨损曲线分为跑合磨损和稳定磨损两个阶段。结合表 3 可知, 添加 1.0% La_2O_3 的涂层摩擦系数曲线的跑合磨损阶段较长, 进入稳定磨损阶段后, 摩擦系数逐渐降至最低, 磨损损失最小仅为

1.8 mg, 较未添加 La_2O_3 的涂层降低了 47.1%。磨损初期, 试样与对磨材料表面粗糙度较大, 存在微小的凸起, 实际接触面积较小, 剪切应力很大, 不断致使凸起移位, 所以摩擦系数曲线波动较大 (约持续 7~10 min)。跑合磨损阶段结束后, 对磨材料和试样表面基本被磨平, 粗糙度降低, 应力减小, 所以曲线趋于平缓。由于添加 1.0% La_2O_3 的涂层组织最为细小致密, 硬度最高, 涂层表面微小凸起不易磨平, 所以曲线跑合磨损阶段波动大, 时间长, 一旦进入稳定磨损阶段, 适量的 La 元素会有效净化涂层界面杂质, 减少缺陷, 促进润滑相更高效地在磨损表面平铺为一层固体润滑膜, 既能起到有效的减摩作用, 又能隔绝空气, 降低涂层氧化磨损。一般来讲, 涂层的硬度越高, 抵抗塑性变形能力越强, 磨损失重就越少^[20-22]。添加适量的 La_2O_3 不仅会降低涂层的摩擦系数, 还能显著提升涂层的耐磨性。

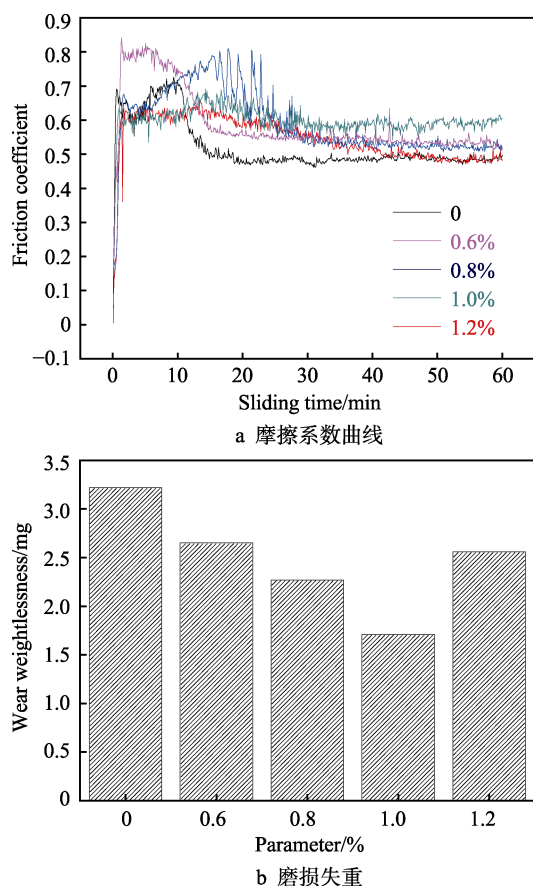


图6 各涂层室温摩擦系数曲线和磨损失重
Fig.6 Friction coefficient curves and wear weight loss of coatings at room temperature:
a) friction coefficient curve; b) wear loss

2.3.2 200 °C 摩擦磨损性能

200 °C 下涂层摩擦系数和磨损失重随 La_2O_3 添加量的变化关系如图7所示。未添加 La_2O_3 涂层的摩擦系数为 0.69, 加入 1.0% La_2O_3 后, 涂层的摩擦系数减小到 0.53, 磨损失重较未添加 La_2O_3 涂层下降了

41.3%。相较于常温磨损, 高温磨损的摩擦系数曲线波动较大, 因为高温环境和摩擦热都会加速涂层表面润滑膜的破损, 润滑膜一直处于生成、磨损、再修复的过程。

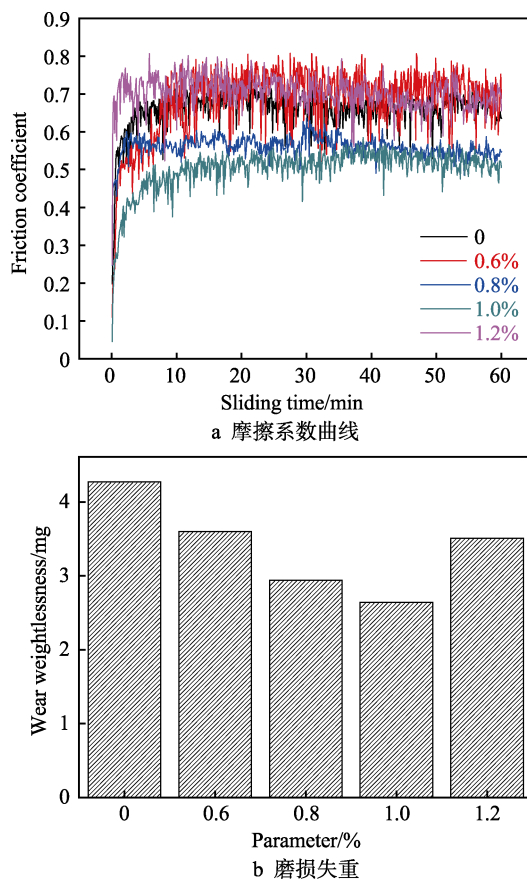


图7 各熔覆层 200 °C 摩擦系数曲线及磨损失重
Fig.7 Friction coefficient curve and wear weight loss of cladding coatings at 200 °C:
a) friction coefficient curve; b) wear loss

2.3.3 室温和 200 °C 摩擦磨损机理

图8为不同 La_2O_3 添加量复合涂层的室温磨损形貌图。结合表3各涂层的磨痕宽度发现, 添加 1.0% La_2O_3 的涂层磨损形貌相对最为光滑平整, 磨痕宽度最小, 犁沟最不明显, 磨损表面几乎没有出现大量的剥落和塑性变形, 粘着磨损的程度减轻, 具有更好的减摩耐磨效果, 涂层的磨损机制主要为粘着磨损和磨粒磨损。由于 La_2O_3 改性后的涂层表面抗塑性变形能力变强, 涂层表面不易剥落, 抗磨削、切削能力变强。但随磨损的进行, 摩擦表面会在短时间内产生大量的摩擦热, 使磨损表面的温度迅速升高, 从而发生粘着效应, 导致粘着点剪切应力增大, 长时间磨损后就会剥落成为磨屑, 在高温摩擦热下融化或脱落硬质相成为磨粒, 导致磨粒磨损。添加适量的 La_2O_3 不仅可以起到微合金化和净化杂质的作用, 还会优化熔覆层的组织状态, 促使自润滑相均匀弥散分布, 加速了自润滑相在磨损表面富集的速度, 有助于涂层内部的自润滑相

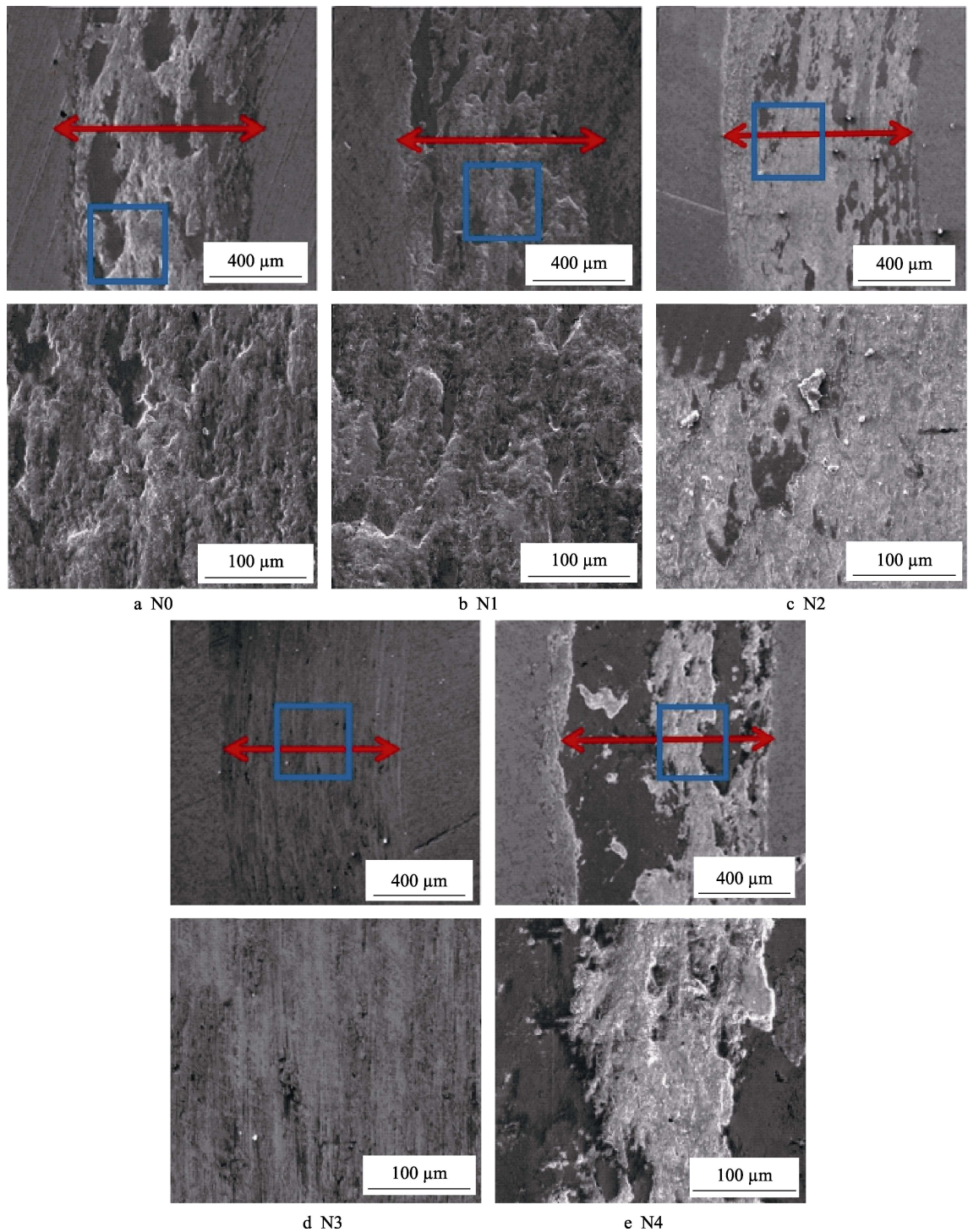


图 8 不同含量 La_2O_3 的激光熔覆涂层室温下的磨损形貌
Fig.8 Worn morphology of laser cladding coating with different contents of La_2O_3 at room temperature

表 3 各涂层室温及 200 ℃摩擦系数和磨损失重
Tab.3 Friction coefficient curves and weight loss of coatings at room temperature and 200 ℃

Coating	Coefficient of friction		Wear weightlessness/mg		Grinding crack width/mm	
	At room temperature	200 ℃	At room temperature	200 ℃	At room temperature	200 ℃
N0	0.52	0.65	3.4	4.6	0.83	0.98
N1	0.55	0.71	2.8	3.8	0.80	—
N2	0.53	0.53	2.5	3.0	0.78	—
N3	0.48	0.50	1.8	2.7	0.74	0.82
N4	0.60	0.69	2.7	3.6	0.89	—

在磨损表面平铺为一层致密的固体自润滑膜,起到有效的减摩和保护作用,有效改善了涂层的摩擦学性能。

图 9 为未添加 La_2O_3 和添加 1.0% La_2O_3 的涂层的室温磨屑形貌。由图可知,未添加 La_2O_3 涂层的磨屑(主要是片状磨屑)更为密集,尺寸更小,添加 1.0% La_2O_3 的涂层(主要是颗粒状磨屑)只有少量的片状磨屑。EDS 显示,两涂层磨屑中均含有大量的氧元素,之外还检测到了 Fe、Cr 成分,而且 Fe 的含量很高。但是添加 1.0% La_2O_3 的涂层中 O 和 Fe 含量明显降低。一方面是由于在磨损应力和振动下,未添加

La_2O_3 涂层表面硬度、断裂韧性和润滑性相对差,组织缺陷相对多,微裂纹很快扩展甚至引起剥落,引起微观断裂磨损,形成的磨屑尺寸较小;另一方面是磨屑在摩擦副之间应力的作用下被挤压碎裂。而添加 1.0% La_2O_3 的涂层无论是力学性能,还是摩擦学性能,都为最好,所以涂层表面只有少量的剥落。氧元素的存在表明,在高温摩擦热气氛中,涂层发生了一定程度的氧化磨损。磨屑中存在 Fe、Cr 成分,说明磨损表面均发生了对磨 GCr15 钢球的粘着转移,即粘着磨损。所以添加适量的 La_2O_3 可以有效降低涂层的氧化磨损、粘着磨损和微观断裂磨损程度。

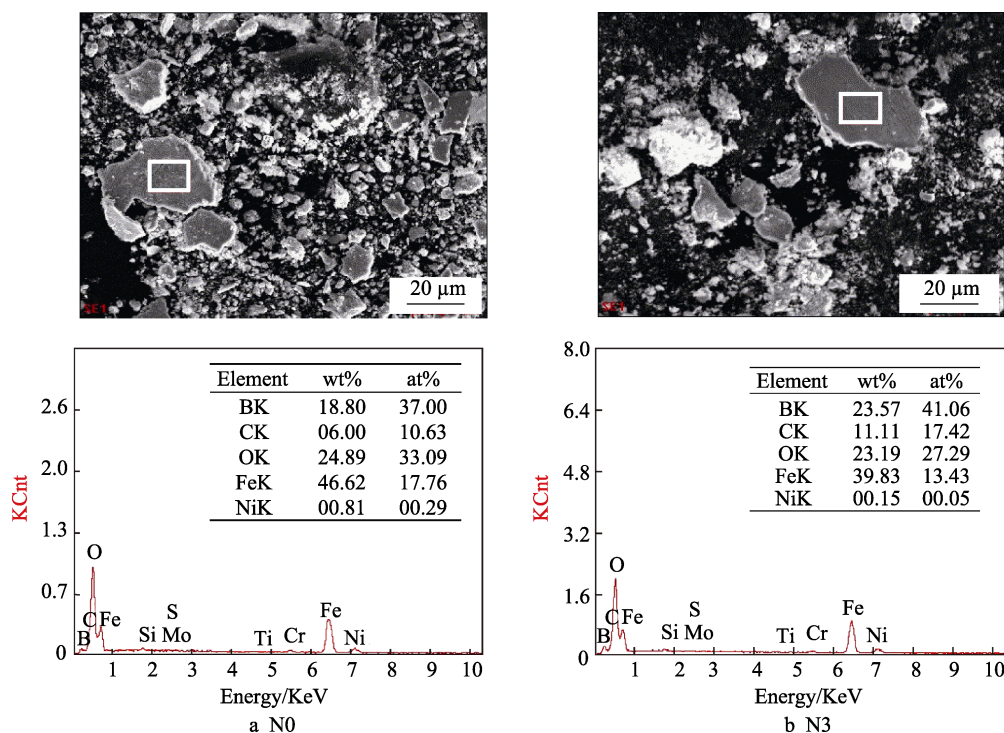
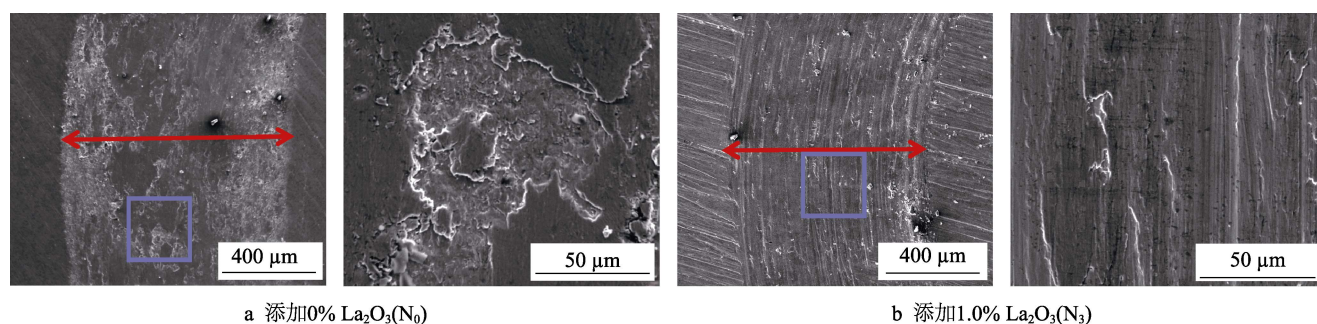


图 9 N0 和 N3 涂层的室温磨屑形貌及 EDS 图

Fig.9 Wear debris morphology and EDS result of N0 coating and N3 coating at room temperature

图 10 为 200 °C 下涂层的磨损形貌。结合表 3 可知,添加 La_2O_3 后(图 10b),涂层的磨痕宽度明显变窄,1.0% La_2O_3 涂层表面亮白色程度和片状剥落磨屑明显减少,磨损表面未见明显的粘着磨损和脆性剥

落,氧化程度最小,磨损表面更为光滑平整,磨损机制逐渐转变为轻微氧化磨损和粘着磨损。所以添加适量的 La_2O_3 可以有效提升涂层的抗塑性变形及高温抗氧化能力,有助于扩展润滑相的作用温域。



a 添加 0% La_2O_3 (N0)

b 添加 1.0% La_2O_3 (N3)

图 10 不同 La_2O_3 添加量的激光熔覆涂层在 200 °C 下的磨损形貌

Fig.10 Wear morphology of laser cladding coating with different contents of La_2O_3 at 200 °C: a) with 0% La_2O_3 (N0); b) with 1.0% La_2O_3 (N3)

3 结论

1) La_2O_3 的加入能提高 CrNiFeMo 和 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 相的峰强, 并促进形核结晶过程, 细化晶粒。

2) La_2O_3 改性 Ti/MoS_2 镍基合金复合涂层主要由 CrNiFeMo 、 NiTi 、 $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ 、 Ti_2CS 、 TiS_2 、 NiS_2 、 Cr_7C_3 、 TiC 和极少量的 La_2O_3 相组成。

3) La_2O_3 提高了组织致密性、均匀性, 细化了硬质相晶粒, 增加了固溶强化、细晶强化和弥散强化效果。且涂层显微硬度由表及里平缓递增, 强化了冶金结合, 降低了开裂的可能性。

4) La_2O_3 可以有效降低复合涂层的摩擦系数和磨损失重, 显著提升涂层的耐磨性。当加入量为 1.0% 时, 涂层室温摩擦系数仅为 0.48, 磨损失重降低了 47.1%; 200 °C 高温下, 涂层的摩擦系数为 0.53, 磨损失重降低了 41.3%。

参考文献:

- [1] LIU Yi, ZHANG Xuan-ju, WANG Hui-ping, et al. Microstructure and mechanical properties of Ni-based composite coatings reinforced by in situ synthesized TiB_2+TiC by laser cladding[J]. International journal of minerals metallurgy and materials, 2013, 20(1): 57-64.
- [2] 周仲荣. 周仲荣教授谈摩擦学前沿问题[J]. 中国表面工程, 2004(5): 48-49.
ZHOU Zhong-rong. A talk about the frontier topics of tribology by professor Zhou Zhong-rong[J]. China surface engineering, 2004(5): 48-49.
- [3] LU Xiao-long, LIU Xiu-bo, YU Peng-cheng, et al. Synthesis and characterization of Ni60-h-BN high temperature self-lubricating anti-wear composite coatings on Ti6Al4V alloy by laser cladding[J]. Optics and laser technology, 2016, 78(5): 87-94.
- [4] 江吉彬, 陈国富, 许明三. 激光熔覆技术研究现状及趋势[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2015, 29(1): 27-36.
JIANG Ji-bin, CHEN Guo-fu, XU Ming-san, et al. Research on status and trend of laser cladding[J]. Journal of Chongqing University of Technology (natural science), 2015, 29(1): 27-36.
- [5] CAI Bin, TAN Ye-fa, TU Yi-qiang, et al. Tribological properties of Ni-base alloy composite coating modified by both graphite and TiC particles[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2011, 21(11): 2426-2432.
- [6] 蒋冰玉, 刘世民, 王日初, 等. BN 含量对 $\text{BN}/\text{Ni}(\text{Cr})$ 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 Bin-yu, LIU Shi-min, WANG Ri-chu, et al. Effect of BN on mechanical and tribological properties of $\text{BN}/\text{Ni}(\text{Cr})$ self-lubricating composites[J]. Powder metal-lurgy materials science and engineering, 2009, 14(1): 57-62.
- [7] 李方坡, 王引真, 潘蛟亮, 等. MoS_2 含量对 Ni 基固体润滑涂层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007(4): 135-138.
LI Fang-po, WANG Yin-zhen, PAN Jiao-liang, et al. Influence of MoS_2 content on properties of self-lubricating nickel-base coatings[J]. Journal of materials heat treatment, 2007(4): 135-138.
- [8] SHARMA S P, DWIVEDI D K, JAIN P K. Effect of La_2O_3 addition on the microstructure hardness and abrasive wear behavior of flame sprayed Ni based coatings[J]. Wear, 2008, 267(5-8): 853-859.
- [9] ZHANG Zhen-yu, WANG Zhi-ping, LIANG Bu-nv. Microstructure and fused Ni-based coatings with the addition of La_2O_3 [J]. Tribology letter, 2010, 37(2): 141-148.
- [10] 何星华, 许晓静, 戈晓岚, 等. TC4 钛合金表面激光熔覆含 La_2O_3 的 F101 镍基涂层[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(4): 1074-1079.
HE Xing-hua, XU Xiao-jing, GE Xiao-lan, et al. F101 Ni-based coating containing La_2O_3 by laser cladding on TC4 titanium alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2017, 46(4): 1074-1079.
- [11] 程西云, 石磊. La_2O_3 对电火花沉积 TiC_4 涂层微观结构及抗磨性能的影响[J]. 机械工程学报, 2007(5): 182-186.
CHENG Xi-yun, SHI Lei. Influence of La_2O_3 on tribological properties and microstructure of TiC_4 ceramic layer by electrodepositing[J]. Journal of mechanical engineering, 2007(5): 182-186.
- [12] CHEN H P, CHENG J G, AHANG M L. Effect of rare earth oxide addition on the microstructure and properties of ultrafine grain W-20Cu composites[J]. Rare metal materials and engineering, 2019, 47(9): 2626-2630.
- [13] 梁英教, 车荫昌. 实用无机物热力学手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993.
LIANG Ying-jiao, CHE Yin-chang. Practical thermodynamics of inorganic materials[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993.
- [14] YANG Qing-xiang, ZHAN Yan-hui, LI Yan-li, et al. Thermodynamics of modifying effect of rare earth oxide on inclusions in hardfacing metal of medium-high carbon steel[J]. Journal of rare metals, 2002, 20(4): 291-294.
- [15] 邓迟, 王勇, 张亚平, 等. 稀土对激光熔覆生物陶瓷涂层强度的影响[J]. 材料热处理学报, 2005(5): 28-31.
DENG Chi, WANG Yong, ZHANG Ya-ping, et al. Effect of rare earth on the strength of laser cladding bioceramic coatings[J]. Transactions of materials and heat treatment, 2005(5): 28-31.
- [16] YAKOVLEA A, BERTRAND P H, SMUROV I. Laser cladding of wear resistant metal matrix composite coatings [J]. Thin solid films, 2004, 453-454: 133-138.
- [17] CAI Y, LUO Z, FENG M, et al. The effect of $\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite ceramic reinforcement on tribological behavior of laser cladding Ni60 alloy coatings[J]. Surface & coatings technology, 2016, 291: 222-229.
- [18] 李建忠, 黎向锋, 左敦稳, 等. 纳米 La_2O_3 含量对

- NiCrCoAlY 熔覆涂层组织及硬度的影响[J]. 功能材料, 2014, 45(17): 17104-17108.
- LI Jian-zhong, LI Xiang-feng, ZUO Dun-wen, et al. Influence of different contents of nano-La₂O₃ particles on microstructure and hardness of NiCoCrAlY[J]. Functional materials, 2014, 45(17): 17104-17108.
- [19] LIU X B, MENG X J, LIU H Q. Development and characterization of laser clad high temperature self-lubrication wear resistance composite coatings on Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials & design, 2014, 55(6): 404-409.
- [20] 张志强. 金属基复合材料制备技术及发展[J]. 机械工程师, 2006(2): 32-35.
- ZHANG Zhi-qiang. Preparation technology and development of metal matrix composites[N]. Mechanical engineers, 2006(2): 32-35.
- [21] 陈林, 杨冠军, 李成新, 等. 热喷涂陶瓷涂层的耐磨应用及涂层结构调控方法[J]. 现代技术陶瓷, 2016, 37(1): 3-21.
- CHEN Lin, YANG Guan-jun, LI Cheng-xin, et al. Thermally sprayed ceramic coatings for wear-resistant application and coating structure tailoring towards advanced wear-resistant coatings[J]. Modern technical ceramics, 2016, 37(1): 3-21.
- [22] MENG F, YANG C, HAN H. Study on tribological performances of MoS₂ coatings at high temperature[J]. ARCHIVE proceedings of the institution of mechanical engineers, part C: Journal of engineering tribology, 2017, 196: 208-210.
- (上接第 166 页)
- [17] 肖志瑜, 叶旋, 陆宇衡, 等. 喷丸表面强化处理 Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C 材料的弯曲疲劳性能及断口分析[J]. 机械工程学报, 2013, 49(20): 152-157.
- XIAO Zhi-yu, YE Xuan, LU Yu-heng, et al. Effect of shot peening on bending fatigue strength and fractograph of Fe-2Cu-2Ni-1Mo-1C[J]. Journal of mechanical engineering, 2013, 49(20): 152-157.
- [18] UNAL O, VAROL R. Surface severe plastic deformation of AISI304 via conventional shot peening, severe shot peening and re-peening[J]. Applied surface science, 2015, 351: 289-295.
- [19] KAZUYUKI O. Fatigue life enhancement of aluminum alloy for aircraft by fine particle shot peening (FPSP)[J]. Journal of materials processing technology, 2011, 211(8): 1395-1399.
- [20] 张超, 花银群, 帅文文, 等. 激光冲击对 WC-Co 硬质合金微观结构和残余应力的影响[J]. 表面技术, 2018, 47(4): 231-234.
- ZHANG Chao, HUA Yin-qun, SHUAI Wen-wen, et al. Effect of laser shot peening on microstructure and residual stress of WC-Co cemented carbide[J]. Surface technology, 2018, 47(4): 231-234.
- [21] 李媛, 何卫锋, 聂祥樊, 等. 激光冲击 TC17 钛合金疲劳裂纹扩展试验[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 40-47.
- LI Yuan, HE Wei-feng, NIE Xiang-fan, et al. Fatigue crack growth behavior of TC17 titanium alloy with laser shock peening[J]. China surface engineering, 2017, 30(3): 40-47.
- [22] 马晋芳, 胡兰青, 许并社. 高能喷丸过程中的物质转移现象[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(4): 744-746.
- MA Jin-fang, HU Lan-qing, XU Bing-she. Substance transfer phenomenon in the process of high-energy shot peening[J]. Rare metal materials and engineering, 2007, 36(4): 744-746.
- [23] HU G X, QIAN M G. Metallography[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980.
- [24] 黄舒, 周建忠, 蒋素琴, 等. AZ31B 镁合金激光喷丸后的形变强化及疲劳断口分析[J]. 中国激光, 2011, 38(8): 1-6.
- HUANG Shu, ZHOU Jian-zhong, JIANG Su-qin, et al. Study on strain hardening and fatigue fracture of AZ31B magnesium alloy after laser shot peening[J]. Chinese journal of lasers, 2011, 38(8): 1-6.
- [25] SANO Y, OBATA M, KUBO T, et al. Retardation of crack initiation and growth in austenitic stainless steels by laser peening without protective coating[J]. Materials science and engineering, 2016, 417(1-2): 334-340.
- [26] AKHTAR N, WU S J. Laser welding effects on mechanical and fatigue properties of an Al-Cu-Mg-Ag alloy[J]. International journal microstructure and materials properties, 2015, 10(5-6): 350-365.
- [27] CASTANEDA E, GONZALEZ C R, CHAVEZ A C, et al. Laser shock processing with different conditions of treatment on duplex stainless steel[J]. Journal of materials engineering and performance, 2015, 24(6): 2521-2525.
- [28] DENISA Z, MARIO G, OTAKAR B, et al. Fatigue resistance of low alloy steel after shot peening[J]. Materials today: Proceedings, 2016, 3: 1220-1225.
- [29] MORIKAGE Y, IGI S, OI K, et al. Residual stress intensity factor based fatigue crack[J]. Procedia engineering, 2015, 130: 1057-1065.
- [30] MYLONAS G I, LABEAS G. Numerical modelling of shot peening process and corresponding products: Residual stress, surface roughness and cold work prediction[J]. Surface & coatings technology, 2011, 205: 4480-4494.