

NiAl 复合涂层中强化相的形成机理 及其对磨损性能的影响

夏鹏成¹, 占庆威¹, 谢鲲^{1*}, 曹梅青¹,
岳丽杰¹, 孙晓华², 董俊伟²

(1. 山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590;
2. 青岛科瑞斯制冷科技有限公司, 山东 青岛 266510)

摘要: **目的** 提高 NiAl 复合涂层的硬度, 扩大它作为涂层材料在矿山机械和石油化工领域的应用范围。**方法** TiC、TiB₂ 金属陶瓷颗粒具有较高的熔点、硬度、弹性模量及较好的化学稳定性, 是一种优良的高温结构材料。采用等离子熔覆技术在 Q235 低碳钢表面制备 NiAl 金属间化合物涂层和 TiC-TiB₂ 强化 NiAl 复合涂层, 研究涂层的微观组织结构、金属粉末反应热力学、TiC-TiB₂ 强化相的形成机理和涂层的摩擦行为。**结果** 涂层组织紧密、均匀, 涂层与基体具有良好的冶金结合。NiAl 涂层主要由 NiAl、 γ -(Fe, Ni) 固溶体组成。复合涂层由 NiAl、Ni₃Al、 γ -(Fe, Ni)、TiC 和 TiB₂ 增强相组成。TiC 相呈小块状, TiB₂ 相呈短棒状。粉末反应的热力学计算进一步证明了强化相 TiC、TiB₂ 的形成。强化相的形成机理与原子扩散沉淀和晶体结构有关。与 NiAl 涂层相比, 复合涂层的平均硬度从 416HV 提高到 525HV, 摩擦因数和磨损失重(质量损失)从 0.68、0.376 g 分别降至 0.54、0.192 g。NiAl 涂层磨损表面出现较多大且深的犁坑, NiAl 复合涂层磨损表面较为平滑, 只有少量浅犁沟。**结论** TiC 和 TiB₂ 主要通过溶解、扩散和沉淀析出方式形成。NiAl 复合涂层具有高硬度、低摩擦系数和较少的磨损失重, 具有优异的耐磨性能。在基体中弥散分布的小块状 TiC 颗粒和组织稳定性高的强化相有利于提高 NiAl 复合涂层的硬度和磨损性能。NiAl 涂层的磨损机理主要为黏着磨损, 复合涂层的磨损类型以磨粒磨损为主。

关键词: NiAl 复合涂层; 热力学计算; 强化相; 硬度; 磨损性能

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)17-0083-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.17.007

Formation Mechanism of Reinforcements in NiAl Composite Coating and Its Effect on Wear Property

XIA Pengcheng¹, ZHAN Qingwei¹, XIE Kun^{1*}, CAO Meiqing¹,
YUE Lijie¹, SUN Xiaohua², DONG Junwei²

(1. School of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China; 2. Qingdao Keruis Refrigeration Technology Co., Ltd., Shandong Qingdao 266510, China)

收稿日期: 2023-09-18; 修订日期: 2024-03-04

Received: 2023-09-18; Revised: 2024-03-04

基金项目: 山东省自然科学基金 (ZR2020ME015)

Fund: Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020ME015)

引文格式: 夏鹏成, 占庆威, 谢鲲, 等. NiAl 复合涂层中强化相的形成机理及其对磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(17): 83-93.

XIA Pengcheng, ZHAN Qingwei, XIE Kun, et al. Formation Mechanism of Reinforcements in NiAl Composite Coating and Its Effect on Wear Property[J]. Surface Technology, 2024, 53(17): 83-93.

*通信作者 (Corresponding author)

ABSTRACT: NiAl intermetallic compound has been widely used as a high temperature or coating material owing to its high ratio-strength and ratio-stiffness, good thermal conductivity and electric conductivity, excellent thermal stability and corrosion resistance. However, the hardness of NiAl compound is low, which results in inferior wear performance. Its application as a coating material is restricted. NiAl intermetallic coatings and TiC-TiB₂/NiAl composite coatings were fabricated via the plasma cladding technology in the surface of Q235 low carbon steel. Microstructure characteristics, reaction thermodynamics, the formation mechanism of TiC-TiB₂ ceramic reinforcement and tribological behavior of the coatings were discussed.

The Q235 steel low carbon was used as substrate materials with the size of 100 mm×50 mm×5 mm in this experiment. Nickel powder, aluminum powder, titanium powder and boron carbide powder were used as raw materials of coatings. The matrix was Ni and Al with the atomic ratio of 1 : 1. The TiC and TiB₂ phases were fabricated by the reactions of 3Ti+B₄C→TiC+2TiB₂. The mass percent of TiC-TiB₂ reinforcements was 20% in composite coatings. The powders were mixed by ball mill. Then they were blended with the sodium silica as binder and pressed on the surface of Q235 low carbon steel by tablet pressing machine. Coatings were prepared by DGR-5 plasma equipment. The microstructure of the coatings was observed by Axio Lab. A1 optical microscope and high resolution scanning electron microscopy (HRSEM). The composition of samples was analyzed by JXA-8230 electron probe microprobe analysis (EPMA). The phase was identified by D/Max2500PC X-ray diffraction (XRD). Vickers microhardness was tested with a load of 0.98 N and 15 s of dwelling time in an FM-700/SVDM4R Automatic mico hardness tester. A sliding wear experiment of the sample was carried out with an M-2000 wear test machine. The friction coefficient of the coating was tested with a CETR-UMT-3 multifunctional testing machine.

The coating was compact and uniform in addition to negligible porosity and had well metallurgical bonding with the substrate. Ni, Al and Fe elements diffused in the process of coating formation between the coating and the Q235 substrate. The NiAl coating was mainly composed of NiAl and the solid solution γ -(Fe, Ni) phases. The composite coating consisted of NiAl, Ni₃Al, γ -(Fe, Ni), reinforcements of TiC and TiB₂. The TiC phase had the shape of little block and TiB₂ was the shape of short rod. The thermodynamic calculation of reaction further proved the microstructure formation. The formation mechanism of reinforcements was relevant with diffusion-precipitation and crystal structure. The microhardness of the composite coating increased from 416HV to 525HV and the friction coefficient and wear weightlessness decreased from 0.68 and 0.376 g to 0.54 and 0.192 g compared with that of the NiAl coating. There were many large and deep furrows on the worn surface of the NiAl coating, while the worn surface of the NiAl composite coating was relatively smooth with only shallow furrows missing.

The NiAl composite coating has excellent wear property owing to its high hardness and low friction coefficient and wear weightlessness. The dispersed distribution of small TiC particles and the high microstructure stability of TiC-TiB₂ are the main reason for the significant improvement in hardness and wear resistance in the cladding layer. The main wear mechanism of NiAl coatings is adhesive wear. The wear type of composite coatings is abrasive wear.

KEY WORDS: NiAl composite coating; thermodynamic calculation; reinforcements; hardness; wear performance

NiAl金属间化合物具有较高的比强度和比刚度,良好的导热性和导电性,优异的热稳定性和耐腐蚀性,因而被用作高温或涂层材料^[1-4]。Fang等^[1]通过化学气相沉积、Saladi等^[4]通过超音速火焰喷涂制备了NiAl涂层,提高了材料的抗氧化性能。然而,NiAl化合物的硬度较低,磨损性能较差,限制了它作为涂层材料在工业上的应用。许多研究人员制备了NiAl基复合涂层,提高了涂层的硬度和耐磨性^[5-9]。文献[5]通过CrB₂、ZrB₂,Feng等^[6]通过AgNbO₃,Li等^[7]通过Cr₂O₃,苟海龙等^[8]通过V₂O₅/CuO,Guo等^[9]通过Cr₂AlC强化NiAl,提高了涂层的硬度和磨损性能。

TiC、TiB₂、Al₂O₃等金属陶瓷颗粒具有较高的熔点、硬度、弹性模量和化学稳定性,是一种优良的高温结构材料,它们已成功应用于钛和铝基复合材料或

涂层材料的增强相^[10-13]。Anandajothi等^[10]采用粉末冶金法制备了TiB₂-TiC强化Ti6Al4V复合材料,Jeyasimman等^[11]通过机械合金化制备了TiC强化6061铝基复合材料,Bao等^[12]采用自蔓延高温合成了TiC-TiB₂陶瓷涂层,Xia等^[13]采用电弧熔炼制备了TiC-Al₂O₃强化ZL101复合材料,这些材料都具有高的硬度和强度。

通常采用2种方法在复合材料基体中生成增强相,即直接添加和原位合成。直接添加陶瓷相存在相容性差、界面易污染、增强相分布不均匀等问题。通过原位合成技术制备的复合材料增强相与基体具有良好的相容性和界面结合性,减少了裂纹,提高了复合材料的性能,被广泛应用于制造复合材料或涂层^[14]。

基于制备工艺、使用的涂层基体材料和强化相种类的不同, 其形成机理也不同^[15-16]。王振廷等^[17]采用氩弧熔覆工艺在 Q235 表面制备了 TiC-TiB₂ 增强 Fe 基复合涂层, 计算了 TiC-TiB₂ 形成自由能, 观察分析了涂层强化相的形成过程, 发现涂层形成主要以固态扩散为主。Tijo 等^[18]采用钨极氩弧焊工艺在 Ti-6Al-4V 表面制备了 TiC-TiB₂ 涂层, 涂层组织中除了 TiC、TiB₂ 外, 还存在 TiB、TiAl₃ 相, 分析了 TiC、TiB₂、TiB、TiAl₃ 的形成, 并绘制了强化相形成示意图。由此可见, 涂层各相形成机制需要结合制备工艺、基体材料和强化相种类进行综合分析。

目前, 厚涂层的制备技术主要有激光熔覆^[19]、氩弧熔覆^[20]、等离子喷涂^[21]、等离子熔覆^[22-23]等。Fan 等^[16]通过大气等离子喷涂研究了 NiAl 复合涂层的微观结构和性能。Enayati 等^[24]采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 技术制备了纳米晶 NiAl 涂层, 采用等离子体喷涂或 HVOF 热喷涂制备涂层, 发现基体与涂层之间的结合力较弱。Yuan 等^[25]研究了传统激光熔覆和高速激光熔覆 Ni45 合金涂层的微观结构和性能, 该涂层具有良好的耐磨性和耐腐蚀性。由于激光设备的成本较高, 因而限制了其应用。等离子体熔覆技术具有加热速度快、可控性好、成本低, 从而被广泛应用。采用等离子体熔覆技术设计和制备低成本、高强度和高耐磨性能的 NiAl 复合涂层, 成为当前涂层研究者关注的热点。本文通过控制原料之间的合成反应, 在 Q235 低碳钢表面原位合成 TiC-TiB₂ 增强 NiAl 复合涂层, 通过粉末反应热力学计算, 并采用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜, 详细研究基体和强化相的形成机理和复合涂层磨损机理, 该研究将为该涂层在矿山机械和石油化工领域的应用提供重要依据。

1 实验

1.1 材料

使用镍粉、铝粉、钛粉和碳化硼粉作为涂层的原材料, 原材料尺寸和形态如图 1 所示。Ni、Al 和 Ti 粉近似为球形。Al 粉的粒径约为 30~75 μm, 纯度为 99.5%。Ni 粉的粒径约为 75~120 μm, 纯度约为 99.6%。Ti 粉的粒径约为 50~85 μm, 纯度为 99.8%。B₄C 颗粒呈多边形, 粒径约为 100~150 μm, 纯度为 98.9%。实验以 Q235 钢低碳为基材, 尺寸为 100 mm×50 mm×5 mm, 化学成分(用质量分数表示): C 0.12%~0.22%, Mn 0.30%~0.45%, Si 0.3%, 余量为 Fe。

1.2 涂层制备

采用等离子体熔覆技术制备 2 种涂层。C1 为 NiAl 金属间化合物涂层, 在 NiAl 中, Ni 与 Al 的原子比为 1:1。C2 为 TiC-TiB₂/NiAl 复合涂层, 基体为 NiAl, Ni 与 Al 的原子比为 1:1。通过 3Ti+B₄C→TiC+2TiB₂ 反应, 制备 TiC、TiB₂ 强化相。在复合涂层中, TiC-TiB₂ 增强相的质量分数为 20%。将粉末按一定比例称量后, 首先用球磨机混合, 然后以硅酸钠为黏结剂, 用压片机在 5 MPa 的压力下压制在 Q235 低碳钢表面, 作为预制涂层, 预制涂层的厚度约为 1.5 mm。

DGR-5 等离子熔覆设备如图 2 所示, 设备参数: 电压为 30 V, 电流为 80 A, 氩气的流量为 0.15 m³/h, 扫描速度为 480 mm/min。

1.3 组织观察和性能测试

沿着涂层的横截面方向切割金相试样。将试样经预磨、抛光和腐蚀后, 使用 Axio Lab.A1 光学显微镜和高分辨率扫描电子显微镜 (HRSEM) 观察涂层的

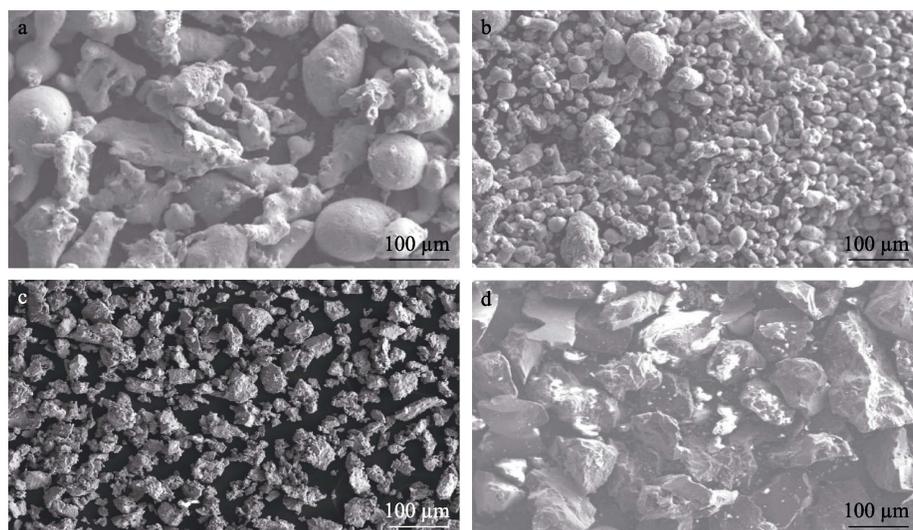


图 1 实验用 Ni 粉 (a)、Al 粉 (b)、Ti 粉 (c)、B₄C 粉 (d) 的形貌
Fig.1 Micrographs of experimental powders of Ni (a), Al (b), Ti(c), B₄C (d)

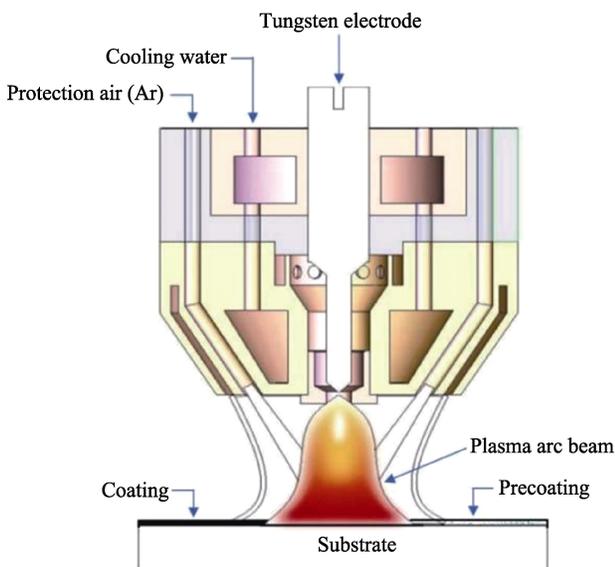


图2 等离子熔覆设备示意图
Fig.2 Schematic diagram of plasma cladding equipment

微观组织。采用 JXA-8230 电子探针 (EPMA) 对涂层进行成分分析。用 D/Max2500PC X 射线衍射仪 (XRD) 对涂层进行物相分析, 扫描速度为 6 (°)/min。采用 FM-700/SVDM4R 全自动显微硬度计测试涂层和基体的显微硬度, 载荷为 0.98 N, 保压时间为 15 s。在摩擦磨损实验前, 先把涂层表面用粗砂纸打磨, 然后用 1000 号砂纸把表面磨光滑。在 M-2000 磨损试验机上进行了滑动磨损试验, 摩擦副为高碳铬轴承钢 GCr15 (硬度为 HRC61~HRC63), 载荷为 200 N, 间隔一定时间测量涂层的磨损失重 (质量损失)。采用 CETR-UMT-3 型多功能试验机测试涂层的摩擦因数, 试验条件: Al₂O₃ 陶瓷球 (硬度 HRC63~HRC65) 为摩擦副, 载荷为 50 N, 运行速度为 8 mm/s。用 Zeta 三维表面轮廓仪分析摩擦磨损试验后试样的表面形貌。

2 结果和讨论

2.1 XRD 分析

涂层的 XRD 谱线如图 3 所示。C1 涂层的最终产物为 NiAl 金属间化合物和 γ -(Fe, Ni) 固溶体。C2 涂层

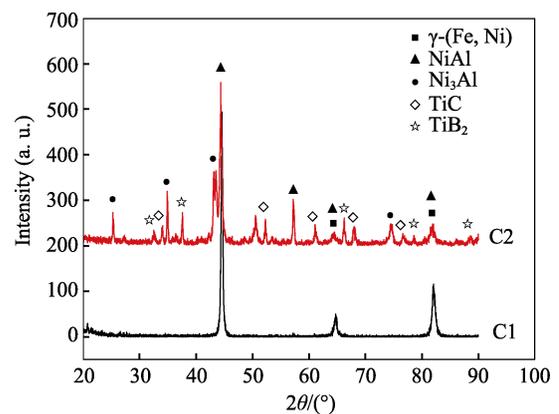


图3 涂层 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of coatings

的主要相为 NiAl、 γ -(Fe, Ni)、Ni₃Al、TiC、TiB₂。在 C1 涂层中未发现 Ni₃Al 相, 表明 Ni 与 Al 粉末混合均匀, 根据 Ni+Al=NiAl 的化学方程式生成 NiAl。C2 涂层含有 Ni、Al、B₄C、Ti 粉末, 粉末混合不均匀, 在预制涂层富 Ni 的区域形成了 Ni₃Al 相。C2 涂层未出现 B₄C 和 Ti 的衍射峰, 表明 Ti 和 B₄C 完全反应, 根据 3Ti+B₄C→TiC+2TiB₂ 的平衡反应产生了 TiB₂、TiC 的平衡相。Q235 钢表面和预制涂层通过等离子熔覆开始熔化。Al、Ni、Fe 等元素通过 Q235 钢基体和涂层之间的界面扩散, Fe 原子从基体向涂层扩散, 形成 γ -(Fe, Ni) 固溶体, Al、Ni 原子也从涂层中扩散到基体。

2.2 涂层微观组织

涂层的纵截面组织如图 4 所示。Q235 基体与涂层之间的界面致密均匀, 界面无孔洞和裂纹, 如图 4a、b 中单箭头所示, 说明涂层与基体之间较好地冶金结合。经等离子熔覆后, 涂层厚度约为 1.0~1.2 mm。值得注意的是, 从基体与涂层之间的界面到涂层的外表面, 组织形态发生了变化。涂层中存在多种形态的组织: 平面晶区、树枝晶区、等轴晶区。枝晶到等轴晶的过渡组织如图 4c 所示, 可见涂层中存在少量二次枝晶, 枝晶结构为胞状枝晶。在凝固过程中, 涂层的组织转变与温度梯度 (即涂层的冷却速度) 和涂层的生长速度有关。

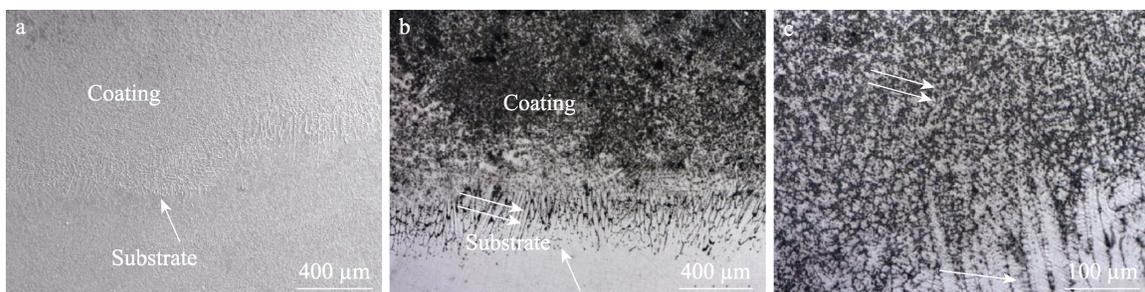


图4 C1 涂层 (a) 和 C2 涂层 (b、c) 纵截面组织
Fig.4 Cross-sectional microstructure of C1 coating (a) and C2 coating (b, c)

预制涂层和部分 Q235 基体通过等离子体电弧加热开始熔化, 形成熔池。在等离子束离开后, 由于基体的急冷作用, 在固液界面处存在高的冷却速率和大的温度梯度 (TG)。TG 超过了合金的临界过冷度, 不存在成分过冷区 (CSZ), 即平面结晶凝固。在图 4a、b 中, 平面晶体区域不明显。基体和涂层的外表面释放热量, 熔池温度不断下降。基体吸收熔池放出的热量, 温度迅速升高, 导致基体的冷却速率降低。在固液界面处温度梯度降低, 当 TG 低于液体实际结晶的液相线时, 出现了窄的 CSZ, 形成了胞状组织, 如图 4b 双箭头所示。随着时间的延长, 熔池温度继续降低, 基体温度进一步升高, 导致熔池冷却速率逐渐降低。CSZ 变大, 存在胞状-枝晶或枝晶组织, 如图 4c 单箭头表示。在凝固的最后阶段, 熔池温度进一步降低。由于已凝固涂层和基体温度较高, 熔池冷却速度进一步降低, 熔池的热量通过涂层的外表面释

放。固液界面的 TG 很低, 在液相中存在一个大的 CSZ。当成分过冷度超过合金非均质形核所需的最小过冷度时, 在整个液体中产生等轴晶组织。

涂层的微观组织和成分分析如图 5 所示, NiAl 涂层微观组织如图 5a 所示, 可见涂层均匀, 存在少量气孔。如图 5a 中的 A、B 所示, 在涂层中存在不规则的块状或条状相。EDS 分析结果表明, 条形相富含 Fe、Ni、Al, Ni 与 Al 的原子比近似等于 1, 块体相富含 Fe、Ni、Al, 实验结果与 XRD 分析结果一致。如图 5b 所示, 在 C2 涂层中存在不同尺寸和形态的相, 许多小且不规则的块状或雪花状相。EDS 分析结果表明 (如图 5b 中 C 所示), 相富含钛和碳, 由此可见小而不规则的块状相为 TiC。涂层中存在一些长棒状相 (如图 5b 中 D 所示), EDS 分析结果表明, 该相富含钛、铁、硼、碳, 长棒状相为 TiB₂。说明长棒状相表面有许多细小的 TiC 沉淀, 如图 5b 中 E 所示。王

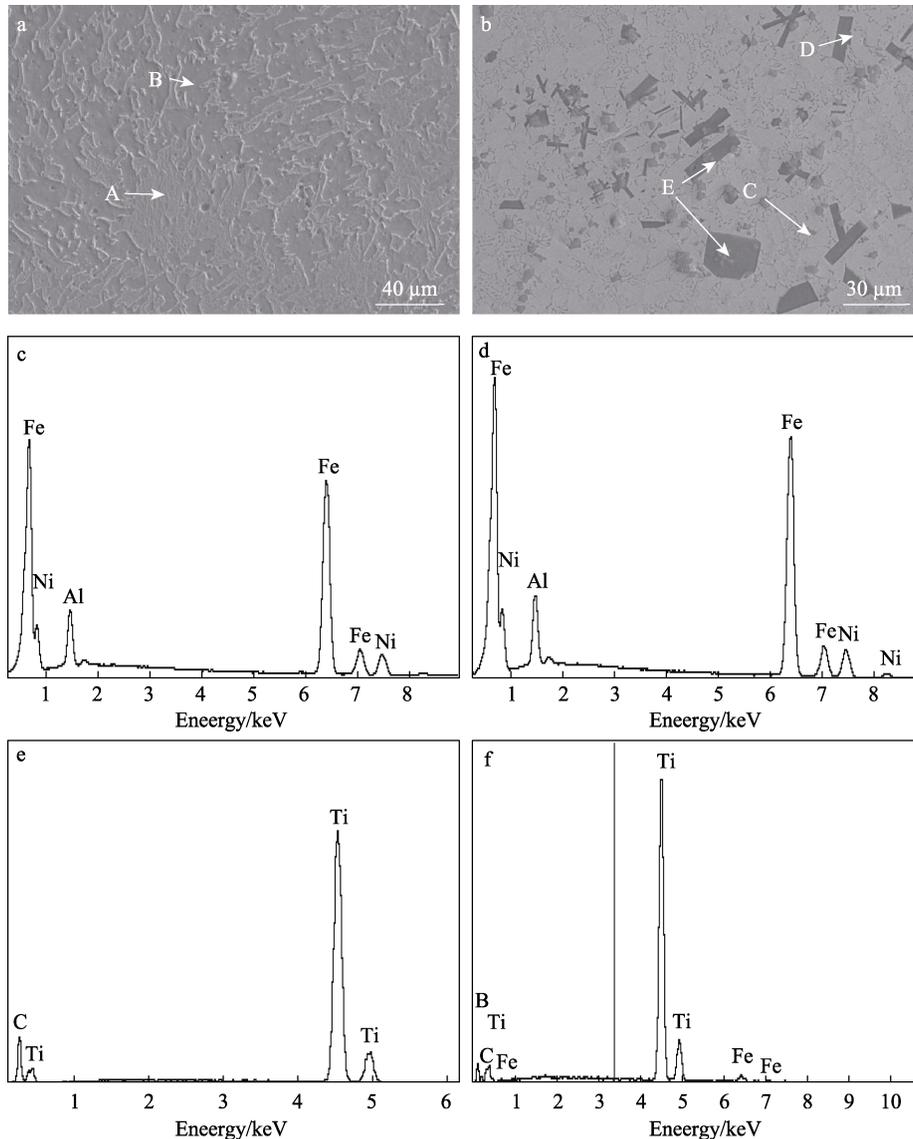


图 5 C1 涂层 (a)、C2 涂层 (b) 的显微组织及 C1 涂层 (c、d)、C2 涂层 (e、f) 的 EPMA 分析
 Fig.5 Microstructure of C1 coating (a) and C2 coating (b) and EPMA analysis of C1 coating (c, d) and C2 coating (e, f)

振廷等^[17]制备了 Fe 基复合涂层, TiC 以颗粒状先析出, TiB₂ 呈六面体或短棒状。Fan 等^[16]通过自蔓延高温合成和热喷涂法制备了 NiAl 复合涂层, 观察到球形颗粒的 TiC 和长条形颗粒的 TiB₂。由此可见, 制备工艺和基体成分都会影响强化相的组织形态。

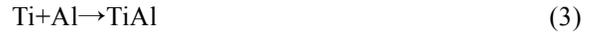
C2 涂层中 Ni、Al、Ti 等元素的分布如图 6 所示。大棒状相、小且不规则的块状相和基体分别主要由 Ti-B、Ti-C、Ni-Al 元素组成。C2 涂层中元素的分布特征与微观组织和 XRD 分析结果一致。

C1 涂层的线扫描结果如图 7 所示。A、B、C 分别对应涂层、界面和基体。涂层中 Ni、Al 元素的含量较高, 基体中 Fe 元素的含量较多。界面中 3 个元素的变化相对稳定, 无较大起伏。在界面处, 3 种元素的线扫描曲线从涂层到基材是连续的, 进一步证明涂层与基体具有良好的冶金结合。结果表明, 3 种元素在涂层形成过程中发生了扩散。

2.3 强化相的形成机制

2.3.1 原始粉末化学反应的热力学计算

为了更好地理解反应过程, 计算了粉末之间可能发生化学反应的自由能。复合涂层中有 Ni、Al、Ti 和 B₄C 粉末, 粉末之间可能发生的化学反应见式 (1) ~ (8)。



吉布斯自由能的变化量 (ΔG) 是判断一个化学反应在恒定温度和压力条件下是否能自发进行的标准。式 (1) ~ (8) 的 ΔG 可以根据式 (9) ~ (11)

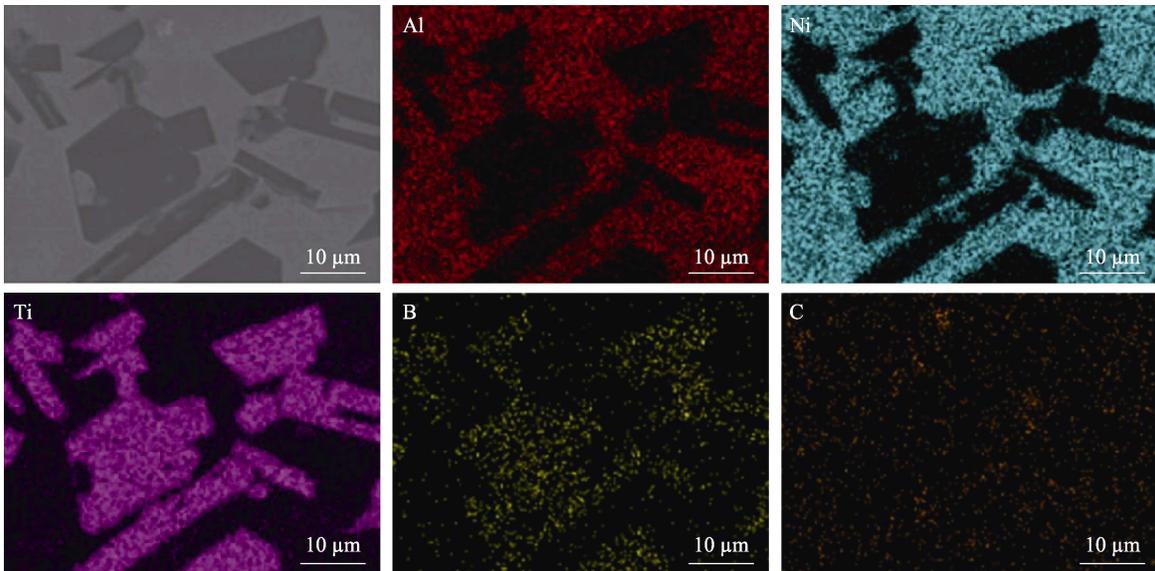


图 6 C2 涂层的面扫描图
Fig.6 Surface scanning map of C2 coating

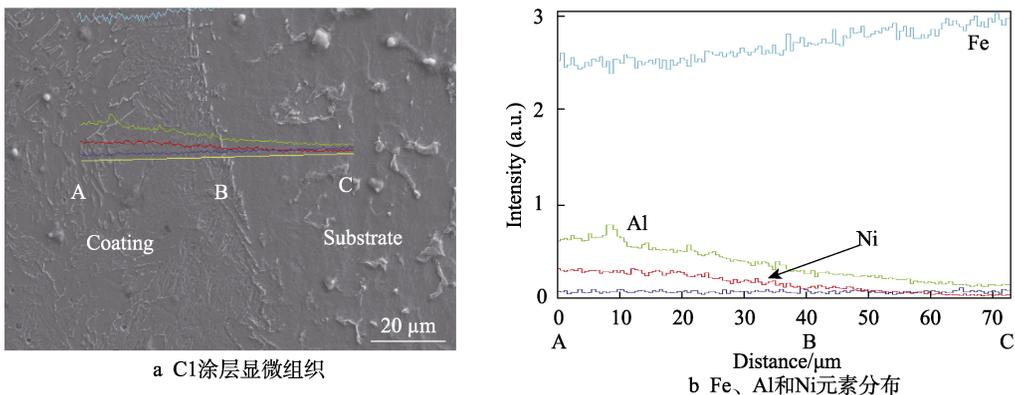


图 7 C1 涂层线扫描
Fig.7 Line scanning of C1 coating: a) microstructure of C1 coating; b) element distribution of Fe, Al and Ni

来计算。

$$\Delta_{\gamma}G = \Delta_{\gamma}H - T\Delta_{\gamma}S \quad (9)$$

$$\Delta_{\gamma}H = \sum_B \nu_B \Delta_f H(B, \beta, T) \quad (10)$$

$$\Delta_{\gamma}S = \sum_B \nu_B \Delta_f S(B, \beta, T) \quad (11)$$

式中: ΔS 、 ΔH 分别为化学反应的熵变和焓变; T 为热力学温度; B 为化学反应中的任意物质; ν_B 表示 B 物质的反应量; β 为物质的相态; Δ_{γ} 表示生成反应; 根据热力学手册^[26]查得不同物质的焓变 ΔH 和熵变 ΔS , 由式 (9) ~ (11) 可计算吉布斯自由能 ΔG 。

式 (1) ~ (8) 的 ΔG 随温度变化的曲线如图 8 所示, 在 298~1 900 K 和 298~3 100 K 温度范围内 ΔG 小于 0, 表明这些化学反应都可自发进行。在式 (7)、(8) 中 ΔG 相差很小, 表明这 2 种反应都可能在合金体系中发生。式 (1) ~ (6) 的 ΔG 大于式 (7)、(8) 中的 ΔG 。式 (3)、(5) 中的 ΔG 最大, 表明该体系中发生化学反应的概率较低。在低温下, 式 (2)、(4)、(6) 中的 ΔG 小于式 (1) 中的 ΔG , 但是在高温下, 式 (1) 和式 (6) 的 ΔG 很小, 说明在高温下式 (1) ~ (6) 之间, 式 (1) 和 (6) 首先进行化学反应。除 ΔG 外, 影响化学反应的因素还有很多, 粉末混合的均匀性、冷却条件和反应产物性质对化学反应都有很大影响。反应体系主要产物的自由能与温度的关系如图 9 所示。TiB₂ 的自由能低于 TiB 的自由能, 说明 TiB₂ 具有更高的稳定性和熔点。式 (7) 能够优先进行化学反应, 强化相主要为 TiC、TiB₂, 与实验结果一致。由于 Ti 元素被式 (7) 的反应消耗, 式 (3) ~ (6) 的反应不能进行。式 (1) 可以在冷却过程中生成 NiAl。

通过热力学计算, 进一步证实粉末在涂层中形成了 NiAl、TiC、TiB₂ 相, XRD 分析结果也证实了这一结果。Ni₃Al 的形成可能由粉末混合不均匀和非平衡凝固所致, 熔池的某些区域满足 Ni₃Al 的形成条件, 从而优先生成了 Ni₃Al。

2.3.2 强化相形成机理

TiC、TiB₂ 主要通过原子溶解、扩散和沉淀析出方式形成。在等离子熔覆过程中, 预制涂层和部分基体发生熔化, 形成了小熔池。熔池温度约为 2 000~2 200 °C, 高于 Ni、Al、Ti 粉末的熔点, 低于 B₄C 粉末的熔点。高温将 Al、Ti、Ni 粉熔化。B₄C 颗粒被液体包围, 如图 10a 所示, Ti 原子与 B₄C 颗粒充分接触。熔池在温度差和密度差的作用下产生剧烈对流。根据 2.3.1 节的热力学分析结果, 由于 Ti 和 C 原子的亲和力很强, 因此 Ti 和 C 很容易形成 TiC。TiC 在 Ti 原子与 B₄C 粒子的界面处形核, 如图 10b 所示。由于 B₄C 颗粒表面存在贫碳区, C 原子逐渐由 B₄C 颗粒中心向表面扩散。Ti 原子也从液体中扩散到 B₄C 粒子表面, TiC 持续增长。B 开始从 B₄C 颗粒表面向液体扩散。TiC 从界面分离, 并进入液体。TiC 的形成释放了大量的热, 使熔体温度升高, 加速了 C 和 B 的扩散速率, 熔池中存在大量的 B, 有利于 Ti 和 B 形成 TiB₂, 如图 10c 所示。此时, TiB₂ 可以优先在 TiC 表面形核, 使形核自由能降低。式 (7) 的化学反应随着温度的降低而反应完全, NiAl 在凝固的最后阶段生成。

在凝固初期, 涂层中的 TiC 较多, TiB₂ 的生长受到限制。TiC 具有面心立方结构, 理想的形状是八面体。实际上, TiC 的形核长大在非平衡凝固条件下进行。影响 TiC 生长的因素有界面能、原子扩散速率、温度梯度等, 这导致 TiC 的形状不规则。TiB₂ 具有六边形密排结构, TiB₂ 很容易沿 C 轴生长, 因此 TiB₂ 具有棒状结构。TiB₂ 的含量高于 TiC 的含量, 这有利于 TiB₂ 长成大尺寸。

在有些情况下, TiB₂ 的形核发生在 TiC 表面。TiC 颗粒在形核后开始长大, TiC 晶核不断地吸收液体和 B₄C 颗粒中的 Ti、C 原子, 并进一步生长。在 TiC 粒子周围富含 B, 它有利于 B 和 Ti 在 TiC 沉淀表面形成 TiB₂。一旦 TiB₂ 在 TiC 沉淀周围成核, TiC 颗粒就

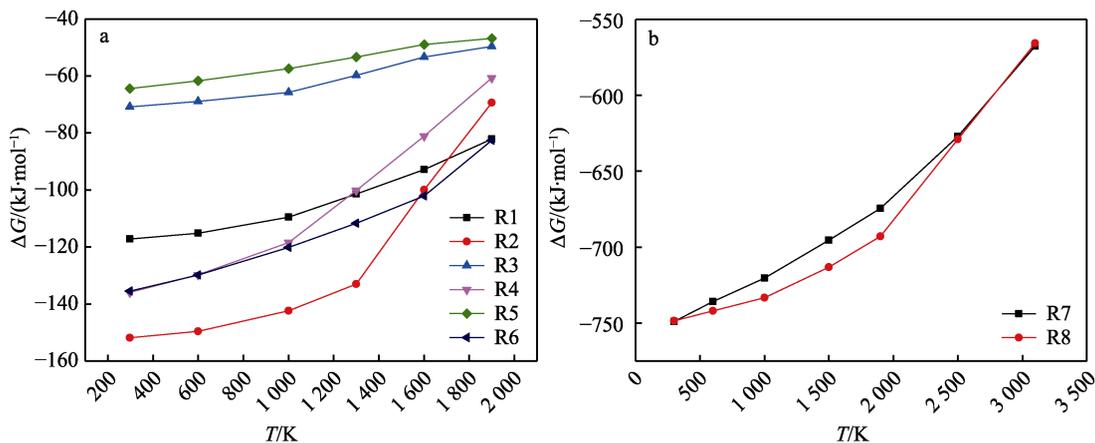


图 8 在式 (1) ~ (6) (a) 和式 (7) ~ (8) (b) 中 ΔG 与温度的关系曲线
 Fig.8 Relation curves of ΔG and temperature in (1)-(6) (a) and (7)-(8) (b) equations

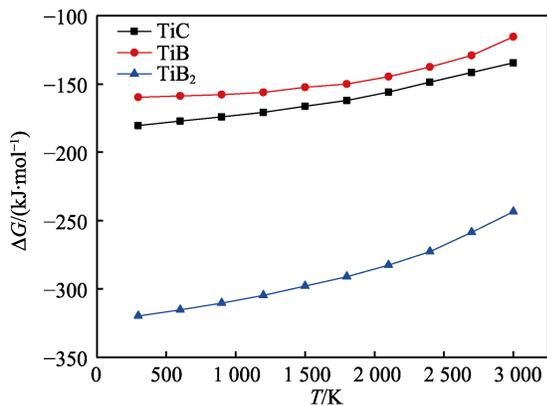


图9 反应产物自由能与温度的变化曲线
Fig.9 Change curves of formation free energy and temperature of reaction products

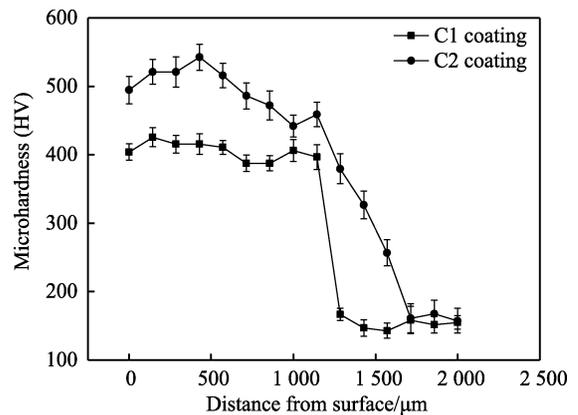


图11 涂层的显微硬度
Fig.11 Microhardness distribution of coatings

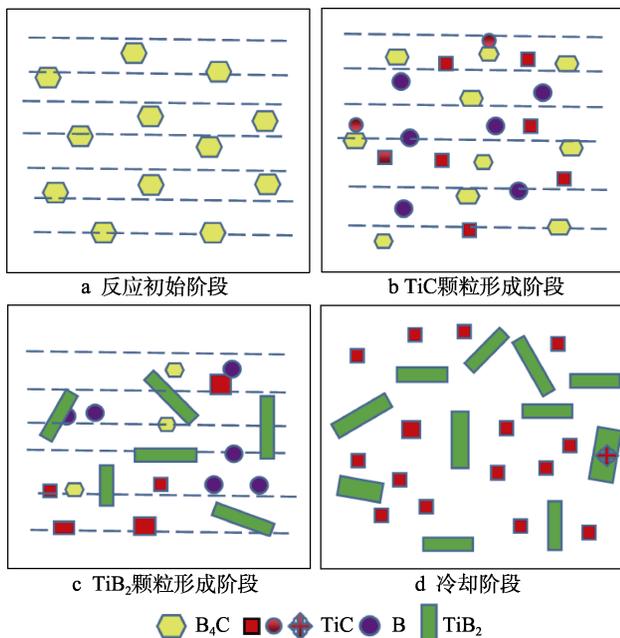


图10 TiC和TiB₂形成动力学模型
Fig.10 Dynamics model of TiC-TiB₂ deformation: a) initial reaction stage; b) formation stage of TiC particles; c) formation stage of TiB₂ particles; d) cooling stage

会被 TiB₂ 包围。由于 Ti、C 原子的扩散必须克服 TiC 周围 TiB₂ 的阻碍，使得 TiC 难以连续生长，从而抑制了 TiC 颗粒的长大，TiB₂ 不断生长形成棒状。C2 涂层的显微组织如图 5b 所示，有 2 种不同形态的相。黑色相呈长棒状，根据前述分析，它为 TiB₂ 颗粒。灰色不规则块状为 TiC 相。Wang 等^[20]原位合成了 TiC-TiB₂ 颗粒增强的 Ni 基复合涂层，结果表明，TiC 颗粒呈黑色花瓣状，TiB₂ 颗粒呈棒状。

2.4 涂层显微硬度

涂层的显微硬度如图 11 所示。可以看出，2 种涂层的硬度随离涂层表面距离的变化趋势基本相同。显微硬度首先随着离涂层表面距离的增加而增加，然后达到最大值，随后硬度开始下降，最后达到基体硬

度。Yu 等^[27]采用真空熔覆工艺制备了 B₄C/Fe 基复合涂层，显微硬度的变化趋势与本文的结论相似。C2 涂层的最高硬度约为 550HV，是基体硬度(约 150HV)的 3 倍多。C1 和 C2 涂层的平均硬度分别为 416HV、525HV。Fan 等^[16]在镁合金表面制备了 NiAl 和 TiC-TiB₂ 强化 NiAl 复合涂层，其硬度分别约为 300HV、400HV，远低于本实验结果，这可能是因制备工艺不同。Fan 等先通过自蔓延高温合成方法将粉末合成为 NiAl、NiAl 复合材料，然后再通过等离子喷涂制备涂层。这种涂层与基体属于机械结合，其结合强度较低，涂层在受力较大时，容易从基体脱落。本实验属于等离子熔覆工艺，涂层与 Q235 基体为冶金结合。

在等离子体加热过程中，涂层的表面温度较高，Ni、Al、Ti 等元素容易烧损。即使在氩气的保护下，在凝固过程中表面与空气接触的概率较大，涂层表面也容易出现夹杂、裂纹、空洞等缺陷，这些因素导致涂层表面显微硬度较低。元素在涂层和基体中的分布如图 7 所示，在等离子体加热期间，与预制涂层接触的部分基体与预制涂层一起熔化，基体中铁元素开始从基体向涂层扩散。由于熔化和凝固在短时间内完成，因此 Fe 原子不能完全扩散。从基体到涂层，铁元素的含量逐渐降低。相反，从界面到涂层，TiC 和 TiB₂ 含量逐渐增加，说明 Fe 对涂层的稀释作用不同，导致涂层的硬度从涂层表面到 Q235 基体逐渐降低。

C2 涂层的显微硬度高于 C1 涂层的显微硬度。如上所述，C2 涂层中存在 NiAl、Ni₃Al、TiC、TiB₂ 相。TiC 和 TiB₂ 具有较高的硬度，在 NiAl 基体中强化相原位合成，基体与强化相之间的界面结合力强，TiC 和 TiB₂ 可以分担更多作用在基体上的载荷，复合涂层比 NiAl 涂层具有更大的应力承受能力和更高的显微硬度。此外，块状 TiC 相在基体中分布均匀，对 NiAl 基体也具有较高的强化作用。大的长条状 TiB₂ 对合金强化效果低于小的块状和弥散分布 TiC 的强化效果。如果大尺寸强化相聚集在一起，则其强化效果更差。Xia 等^[23]的实验结果表明，强化相尺寸很大，

聚集在一起对合金的强化作用越小、硬度越低。大尺寸强化相与基体之间存在较大的应力, 涂层受到压应力后, 在两相界面容易产生裂纹, 从而降低了涂层的磨损性能。

2.5 涂层的磨损性能

在摩擦磨损试验初期, 涂层的摩擦因数波动较大 (如图 12 所示), 在 700 s 后开始进入稳态阶段。C2 涂层的摩擦因数约为 0.55, 低于 C1 涂层的摩擦因数 (约为 0.68)。在涂层制备过程中, 涂层表面会产生裂纹、空洞等缺陷。涂层表面粗糙, 导致涂层与摩擦副的实际接触面积较小, 接触应力高且不稳定, 摩擦因数波动较大。随着磨损时间的增加, 表面粗糙度减小, 接触面积增大。磨损试验逐渐进入稳态阶段, 涂层摩擦因数稳定在一定数值。C1 涂层的硬度较低, 在摩擦副的作用下产生了较大的塑性变形, 导致摩擦因数较大。C2 涂层通过 TiC 和 TiB₂ 的强化, 小尺寸块状 TiC 弥散分布在基体中, 强化相具有较高的硬度。当摩擦副压入涂层时, 由于涂层的硬度较大, 因此压入涂层的深度较小, 压入涂层的截面积较小, 摩擦副在往复运动过程中受到的阻力较小、摩擦因数较小。C1 和 C2 涂层在实验 1 h 后的磨损体积分别为 3.8×10^8 、 $2.2 \times 10^8 \mu\text{m}^3$ 。可见, 随着强化相的加入, 材料的耐磨性能得到提高。

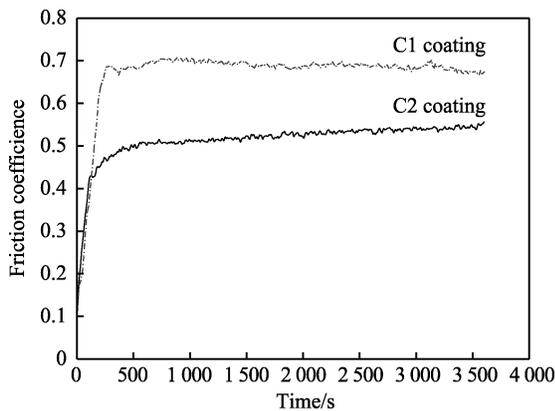


图 12 涂层的摩擦因数
Fig.12 Friction coefficient of coatings

在摩擦磨损试验过程中, 涂层的磨损失重如图 13 所示。结果表明, C2 涂层具有优异的耐磨性, C2 涂层的磨损失重 (0.192 g) 小于 C1 涂层的磨损失重 (0.376 g)。C1 涂层的磨损失重与磨损时间呈线性关系。在 9 h 后, C2 涂层的磨损率逐渐稳定。

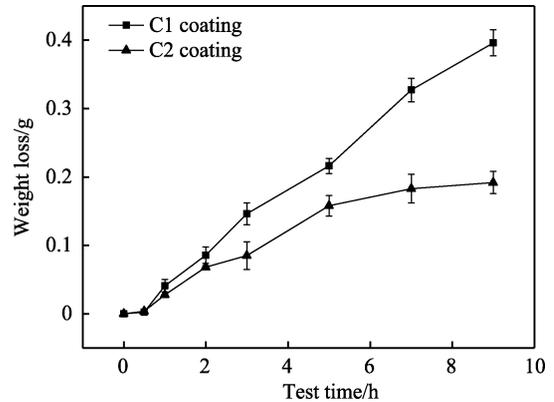


图 13 在不同磨损时间涂层的磨损失重
Fig.13 Wear weight loss of coating with friction time

TiB₂ 和 TiC 的增强相具有较高的硬度和强度, 通过原位合成方法在熔体中析出, 因此强化相与基体之间的界面结合力较大, 小尺寸块状 TiC 相弥散分布, 不易与基体分离。由于增强相尺寸较小, 如果在摩擦磨损中从基体上脱落, 则会在摩擦副的作用下被挤压到基体中, 这对复合涂层具有显著的强化作用。涂层在摩擦磨损过程中存在大量位错, 产生了较大的变形。位错运动必须克服 TiB₂ 和 TiC 颗粒的阻碍, 增强相与基体之间的结合力较大, 导致复合涂层的磨损失重和磨损体积降低。C2 涂层比 C1 涂层具有更好的耐磨性能。

2.6 涂层磨损表面形貌

摩擦磨损试验后涂层的表面形貌如图 14 所示。C1 涂层的整个磨损面在挤压作用下发生了很大的塑性变形, 涂层表面出现许多犁沟 (如图 14a 中箭头所示), 有很多磨屑和磨粒从表面脱落, 说明 C1 涂层与摩擦副发生了强烈的交互作用。在摩擦副挤压过程中, 涂层表面温度逐渐升高, 涂层硬度降低, 高硬度

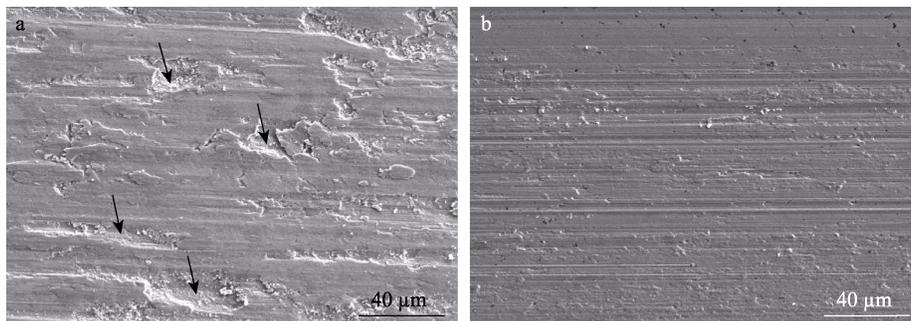


图 14 C1 涂层 (a)、C2 涂层 (b) 的表面磨损形貌
Fig.14 Surface worn morphology of C1 coating (a) and C2 coating (b)

摩擦副容易刺入 C1 涂层中, 形成了大且深的犁沟和凹坑, 许多磨屑从涂层表面脱落。在摩擦磨损试验中, 随着表面温度的升高, Ni、Al、Fe 元素容易被氧化, 在涂层表面形成氧化膜, 氧化膜可以减缓涂层的磨损, 因此 C1 涂层磨损表面存在较多犁沟和凹坑外, 还有一些小的较完整的平面, C1 涂层磨损表面粗糙不平。这一变化表明, C1 涂层的磨损机理主要为黏着磨损, 还存在少量磨粒磨损, 质量损失较大。C2 涂层表面有一些沟槽和少量磨屑, 表面平整光滑, 表明 C2 涂层磨损量较小。C2 涂层有硬度较高的 TiC 和 TiB₂ 强化相, 强化相尺寸较小, 特别是小块状 TiC 颗粒弥散分布, 使得涂层在受到摩擦副压力时对基体起到了保护作用, 涂层变形较小。大部分压力主要由强化相承担, 由于强化相的硬度较高, 因此 C2 涂层的磨损量较小。此外, 在往复运动过程中, 摩擦副与涂层接触面的温度升高, 强化相具有较高的高温稳定性, 能够保持较高硬度, 从而避免摩擦副与 NiAl 基体产生黏合, 形成磨屑。由此可见, C2 涂层的磨损类型主要为磨粒磨损。

3 结论

1) 采用等离子熔覆技术在 Q235 钢表面原位合成了 TiC-TiB₂ 强化 NiAl 复合涂层, 涂层组织均匀致密。涂层与基体界面无气孔和裂纹, 形成了较好的冶金结合面。

2) C1 涂层主要由 NiAl 和 γ -(Fe, Ni) 固溶体组成。C2 涂层由 NiAl、Ni₃Al、 γ -(Fe, Ni)、TiC、TiB₂ 相组成。弥散分布的 TiC 相呈不规则块状, TiB₂ 呈长棒状。

3) TiC-TiB₂ 的形成机制为溶解-扩散-沉淀机制。TiC-TiB₂ 生长组织形态与晶体结构有关。

4) 与 C1 涂层相比, C2 涂层的显微硬度从 416HV 提高到 525HV, 摩擦因数和磨损量从 0.68、0.376 g 分别降至 0.54、0.192 g。C2 涂层的硬度较高、摩擦因数较低、磨损较小, 具有优异的磨损性能。

5) 小块状 TiC 颗粒弥散分布和强化相具有较高组织稳定性是提高 C2 涂层性能的主要原因。

6) C1 涂层的磨损机理为黏着磨损和磨粒磨损, 主要以黏着磨损为主。C2 涂层的主要磨损类型为磨粒磨损。

参考文献:

[1] FANG Y Q, SHU X Y, DONG S H. High Temperature Oxidation Behavior of Nano-Alumina-Modified NiAl Coating[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 934215.

[2] JIA Q Q, LI D Y, LI S M, et al. High-Temperature Oxidation Resistance of NiAl Intermetallic Formed in

Situ by Thermal Spraying[J]. *Coatings*, 2018, 8(8): 292.

- [3] GONG X Y, PENG H, MA Y, et al. Microstructure Evolution of an EB-PVD NiAl Coating and Its Underlying Single Crystal Superalloy Substrate[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 672: 36-44.
- [4] SALADI S, RAMANA P V, TAILOR P B. Evaluation of Microstructural Features of HVOF Sprayed Ni-20Al Coatings[J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(10): 2387-2394.
- [5] POLIARUS O, MORGIEL J, UMANSKYI O, et al. Microstructure and Wear of Thermal Sprayed Composite NiAl-Based Coatings[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2019, 19(4): 1095-1103.
- [6] FENG X C, JIA J H, GAO Q, et al. Regeneration Mechanisms of Silver Niobate in NiAl Composites with Respective Addition of AgNbO₃ and Ag/Nb₂O₅ at Elevated Temperatures Sliding[J]. *Tribology International*, 2021, 153: 106623.
- [7] LI B, JIA J H, GAO Y M, et al. Microstructural and Tribological Characterization of NiAl Matrix Self-Lubricating Composite Coatings by Atmospheric Plasma Spraying[J]. *Tribology International*, 2017, 109: 563-570.
- [8] 苟海龙, 贾均红, 陈体军, 等. 等离子喷涂 NiAl-V₂O₅/CuO 复合涂层的宽温域摩擦学行为[J]. *表面技术*, 2022, 51(4): 112-120.
- GOU H L, JIA J H, CHEN T J, et al. Tribological Behaviors of Plasma Sprayed NiAl-V₂O₅/CuO Composite Coatings at Wide Temperature Range[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(4): 112-120.
- [9] GUO H J, LI B, YAN P X, et al. Microstructure and Tribo-Mechanical Properties of APS-Sprayed NiAl/Cr₂AlC Composite Coatings with Various Additions of Self-Made Cr₂AlC[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 457: 129302.
- [10] ANANDAJOTHI M, RAMANATHAN S, ANANTHI V, et al. Fabrication and Characterization of Ti₆Al₄V/TiB₂-TiC Composites by Powder Metallurgy Method[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(10): 806-811.
- [11] JEYASIMMAN D, SIVASANKARAN S, SIVAPRASAD K, et al. An Investigation of the Synthesis, Consolidation and Mechanical Behaviour of Al₆₀₆₁ Nanocomposites Reinforced by TiC via Mechanical Alloying[J]. *Materials & Design*, 2014, 57: 394-404.
- [12] BAO Y, HUANG L J, AN Q, et al. Insights into Arc-Assisted Self-Propagating High Temperature Synthesis of TiB₂-TiC Ceramic Coating via Wire-Arc Deposition[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(13): 4381-4395.
- [13] XIA P C, WU Y H, YIN T H, et al. Formation Mechanism of TiC-Al₂O₃ Ceramic Reinforcements and the Influence

- on the Property of ZL101 Composites[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(2): 2577-2584.
- [14] GUAN T G, CAO M Q, XIE K, et al. Microstructure and Wear Resistance of ZrC-ZrB₂/Ni Composite Coatings Prepared by Plasma Transferred Arc Cladding[J]. *Materials Research Express*, 2019, 22: 781-789.
- [15] ZOU B L, WANG Y, XU J Y, et al. Mechanism in Reactive Plasma Spraying Synthesis of TiC-TiB₂ Composite Coating[J]. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2013, 1(4): 322-327.
- [16] FAN X Z, HUANG W Z, ZHOU X, et al. Preparation and Characterization of NiAl-TiC-TiB₂ Intermetallic Matrix Composite Coatings by Atmospheric Plasma Spraying of SHS Powders[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 10512-10520.
- [17] 王振廷, 周晓辉, 张显友, 等. 原位自生 TiC-TiB₂ 增强 Fe 基复合涂层的凝固特性及形成机理[J]. *材料热处理学报*, 2009, 30(3): 154-159.
WANG Z T, ZHOU X H, ZHANG X Y, et al. Solidification Characteristic and Formation Mechanism of In-Situ Synthesized TiC-TiB₂ Reinforced Fe-Matrix Composite Coating[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2009, 30(3): 154-159.
- [18] TIJO D, MASANTA M, DAS A K. In-Situ TiC-TiB₂ Coating on Ti-6Al-4V Alloy by Tungsten Inert Gas (TIG) Cladding Method: Part-I. Microstructure Evolution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 541-552.
- [19] CUI G, HAN B, ZHAO J B, et al. Comparative Study on Tribological Properties of the Sulfurizing Layers on Fe, Ni and Co Based Laser Cladding Coatings[J]. *Tribology International*, 2019, 134: 36-49.
- [20] WANG Z T, FENG F. Microstructure and Wear Resistance of *In Situ* Synthesized TiC-TiB₂ Particulate Reinforced Ni-Based Composite Coating by Argon-Arc Cladding[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1004/1005: 763-767.
- [21] KIM K W, HAM G S, CHO G S, et al. Microstructures and Corrosion Properties of Novel Fe_{46.8}-Mo_{30.6}-Cr_{16.6}-C_{4.3}-B_{1.7} Metallic Glass Coatings Manufactured by Vacuum Plasma Spray Process[J]. *Intermetallics*, 2021, 130: 107061.
- [22] XIA P C, LI Y, XIE K, et al. Effect of Plasma Cladding Speed on the Microstructure and Properties of ZrC-ZrB₂/NiAl Coating[J]. *Materials Research*, 2021, 24(4): e20200535.
- [23] XIA P C, YIN T H, XIE K, et al. The Influence of Cladding Current on the Microstructure and Wear Properties of NiAl Composite Coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2023, 32(4): 948-958.
- [24] ENAYATI M H, KARIMZADEH F, TAVOOSI M, et al. Nanocrystalline NiAl Coating Prepared by HVOF Thermal Spraying[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(3): 440-446.
- [25] YUAN W Y, LI R F, CHEN Z H, et al. A Comparative Study on Microstructure and Properties of Traditional Laser Cladding and High-Speed Laser Cladding of Ni45 Alloy Coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 405: 126582.
- [26] YE D L, HU J H. *Handbook of Practical Inorganic Thermodynamic Data*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2002.
- [27] YU H, LUO Z A, WANG Y H, et al. Influence of Ni Content on the Microstructure and Reciprocating Wear of Fe-Based/B₄C Composite Coating by Vacuum Cladding[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 423: 127604.