Cu 含量对 Ni 基定向合金涂层组织与摩擦学性能的影响

杨效田1,周 俊1,王新华1,魏亨利1,曾 荣1,杨强斌2,李文生1

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050)(2. 重庆文理学院 化学与环境工程学院 环境材料与修复技术重庆市重点实验室,重庆 402160)

摘 要:采用火焰喷涂+感应重熔+强制冷却复合技术制备了 Cu 添加的 Ni60/Cu 定向结构复合涂层。研究了 Cu 含量对 Ni60/Cu 定向结构涂层微观组织、物相演变、微观硬度及摩擦磨损性能的影响。结果表明:在定向结构涂层形成过程中, Cu 元素持续向晶粒内部扩散,导致涂层随着 Cu 含量增加,硬度持续降低。Cu 含量对涂层显微组织产生重要影响,当 Cu 含量为 15%时,涂层定向结构组织呈垂直于界面生长特征,微观结构细密规整。当 Cu 含量为 15%时,涂层以磨粒 磨损为主,显示出最低的摩擦系数和最小的磨损率,充分发挥了 Cu 元素的减摩效果,但过量的 Cu 元素添加反而使涂

关键词:定向结构涂层;Cu添加;微观结构;摩擦磨损性能
中图法分类号:TG174.44
文献标识码:A
文章编号:1002-185X(2022)04-1420-07

镍基合金粉末因其具有优良的耐热,耐蚀,抗氧化 以及耐磨损等综合性能,被广泛用作于各种金属零部件 的表面涂覆,能有效延长工件的使用寿命^[1]。其中 Ni60 粉末是应用较为广泛的镍基自熔性合金粉末,其涂覆性 能好,与大部分硬质颗粒之间的润湿性良好^[2]。但是随 着现代科技的发展,单一的涂层已经无法满足复杂工 况下的工作要求,因此通过制备多组元复合涂层来提 高其优异的性能备受科研工作关注。近年来,一些软 质金属元素被加入到硬质涂层中,以期提高涂层的韧 性与耐磨减摩性能^[3-7],铜粉因其良好的导热性和延伸 性,以及较好的流动性和润滑效果,往往作为软金属 元素添加到合金中增强涂层的综合性能^[8,9]。Mei 等^[10] 制备了 AlTiVN-Cu 纳米复合涂层,发现 Cu 的加入抑 制了氮化物晶粒的生长,使涂层表现出杰出的韧性。 Wang 等^[11]发现在 CrSiN 涂层中加入适量的 Cu 可以有 效地提高涂层的硬度和摩擦性能。Xu等^[12]研究发现, 在干摩擦和油摩擦环境下,添加 Cu 的 MoN 涂层的摩 擦学性能都优于 MoN 涂层。

通过感应重熔对涂层进行二次处理不仅能消除气孔 和杂质,还能有效提高涂层的耐磨性和耐腐蚀性^[13,14], 并使涂层与基体的结合形成冶金结合,使涂层结合强 度显著提高^[15]。Dong 等人^[16]通过感应重熔对 NiCrBSiNb 涂层进行处理研究,结果表明重熔使涂层 组织致密,抗氧化性和耐磨性显著提高。

本研究在课题组前期通过感应重熔+强制冷却复 合技术成功研制 Ni60 高耐磨涂层基础上^[17,18],通过 Cu 元素添加,制备定向结构 Ni60/Cu 复合涂层,研究 Cu 元素含量对涂层微观结构演变和涂层耐磨减摩性 能的影响。

1 实 验

实验粉末材料用 Ni60 粉末(粒度 48~106 μm)为兰 州理工大学合金粉末有限公司生产,添加的纯 Cu 粉 体为成都华瑞金属材料有限公司生产(纯度 99.9%,粒 度 25~75 μm)。Ni60 粉末的化学成分为: C: 0.5~1.1, Cr: 15~20, Fe: 0~5, B: 2.5~3.5, Si: 3.5~5.5, Ni 余量。图 1 为 Ni60 和 Cu 粉末的 SEM 形貌,可以看出, 2 种粉末 表面光滑,球形度良好。

将 Ni60 与 Cu 粉末分别按照质量分数比为 20:1、 20:2、20:3、20:4(即 Cu 含量分别为 5%、10%、15%、 20%)的比例进行机械搅拌混合,混合时间为 4 h。然 后采用 SPH 型火焰喷涂设备在 100 mm×100 mm×13 mm 的 S45C 钢基体表面制备厚度约为 0.7 mm 的 Ni60/Cu 预制涂层。喷涂前先用丙酮清洗基材表面,

收稿日期: 2021-04-08

基金项目:国家自然科学基金(51365024);甘肃省自然科学基金(20JR5RA471);重庆市教育委员会科学技术研究项目(KJQN20201317) 作者简介:杨效田,男,1971 年生,博士,副研究员,兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室,甘肃 兰州 730050, E-mail: yangxt@lut.edu.cn



图 1 Ni60 自熔性合金粉体和 Cu 粉末形貌 Fig.1 Morphologies of Ni60 self-fluxing alloy (a) and Cu (b) powders

并喷砂打磨。将预制涂层试样线切割成 Φ30 mm×13 mm,然后采用 SPG-30B 型高频感应装置对预制涂层进 行感应重熔处理,采用流速 1.886 mL/(min mm²)的循环 冷却水从基体方向对涂层强制冷却制备定向结构涂层。

利用 QuantaFEG450 场发射扫描电子显微镜(SEM) 观察涂层的微观结构,采用能谱仪(EDS)检测涂层的元素分布。采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪分析定向结构涂层的物相组成,扫描范围为 10 ~100°,扫描速度为 10 °/min,加速电压为 40 kV,管电流为 80 mA。采用 HV-1000 显微硬度计测定涂层的显微硬度,加载载荷为 1.96 N,保载时间为 10 s,每个试样的测试点数为 10 个,从涂层与基体之间的界面处开始测量。采用美国 BRUKER 公司生产的 UMT-Tribolab 摩擦设备,以直径为 6 mm 的 GCr15 钢球作为对磨件,在室温下测试涂层的干摩擦性能,摩擦试验参数设置如下:载荷 50 N,摩擦行程 3 mm,频率 3 Hz,实验时间 20 min。

2 结果与讨论

2.1 Cu含量对定向结构涂层微观组织的影响

图 2 为对不同 Cu 含量的预制涂层采取感应重熔 并强制冷却而得到的定向结构 Ni60/Cu 复合涂层。从 图 2a~2d 可知,不同 Cu 含量的定向结构涂层基体与 涂层界面处全部出现一条较窄的白亮色冶金结合带, 说明所制备的定向结构涂层界面形成了牢固的冶金结 合,而随着 Cu 含量增加,结合带宽度变窄,说明 Cu 元素能够有效抑制界面的长大,且随着 Cu 含量增加, 抑制效果越加明显。从涂层微观结构可以看出,4种 定向结构涂层组织均以柱状树枝晶和胞状晶的方式生 长,但 Cu 元素含量对枝晶生长行为产生明显影响, 图 2a 显示 5% 低含量 Cu 添加的定向结构复合涂层, 形成的定向结构组织沿着热流方向呈轻微的倾角由界 面向表面生长,组织较为粗大,偏向于发散生长特征, 主要表现为柱状树枝晶;图 2b 为 10%Cu 含量的 Ni60/Cu 定向结构复合涂层,可以看出,10%Cu含量的涂层组 织也表现为定向生长特征,但具有较为明显的竞争生 长,合并长大、枝晶淘汰及又合并长大特征,涂层组 织较为杂乱;随着 Cu 含量增加到 15%,涂层组织结 构进一步细化,定向枝晶沿热流方向垂直生长,组织 规整均匀,表现为细小柱状晶以及胞状晶定向排列生 长的微观结构特征,如图 2c 所示;从图 2d 显示的 20%Cu含量的 Ni60/Cu 定向结构复合涂层可以看出, 随着 Cu 含量继续增加,涂层组织进一步细化,但过 量 Cu 元素的添加又使枝晶生长方向发生演变,呈现 为"V"字型生长特征,在"V"字型枝晶生长过程中,发 生枝晶碰撞, 在碰撞区域出现枝晶长大现象, 衍生出较 为明显的垂直于主枝晶的细长胞状晶,合并后的枝晶在 经过竞争淘汰后,继续沿竞争优势明显的枝晶方向生 长,使涂层组织主要表现为以细密化程度不等的细长柱 状树枝晶和细长胞状枝晶组成的定向组织结构。

选取组织结构较为特殊的 15%Cu 含量涂层进行 元素分布分析,结果如图3所示。由元素分析可知, 晶粒区域富集了 Ni、Cu、Si 元素, 而 Cr、C、B、O 元素在晶界富集,如图3中片状晶区域所示,结合元 素分布及下述 XRD 分析可知,晶界处主要是 Cr23C6、 Cr₂B等硬质强化相。这说明,在重熔及强制冷却使定 向结构涂层形成过程中,由于 Cu、Ni 元素良好的冶 金相容性及固溶体形成能力^[19], 使添加的 Cu 元素持 续向晶粒内部扩散,并在扩散过程中形成了 Cu、Ni 固溶体及化合物相(如 XRD 分析所示),并在 Cu 元 素持续扩散过程中,促使 Cr、C、B 等溶质元素向晶 界析出,在晶界处形成以 Cr 元素为主的界面强化物 相,有效强化了晶界。也正是 Cu 元素的扩散促使晶 粒结构的演变及其界面生长形式的演化,从而导致枝 晶生长取向的演化,且随着 Cu 含量的变化,在晶粒 和晶界间建立不同的 Cu 扩散浓度梯度, 从而导致界 面生长行为的演变,结果导致如图 2 所示的不同 Cu 含量下的定向生长的微观结构的演变。



图 2 不同 Cu 含量定向结构涂层的 SEM 像

Fig.2 SEM images of induction remelting coatings with different Cu contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%



图 3 15%Cu 含量定向结构涂层 EDS 面扫描 Fig.3 EDS mappings of directional structure coating with Cu content of 15%

2.2 涂层的物相分析

图 4 为不同 Cu 含量的 Ni60/Cu 定向结构复合涂 层表面 XRD 分析,由分析结果可知,所有涂层中的 主要物相均为 γ-Ni, γ-(Fe, Ni), Ni₃Si, CrB₄, Cr₂₃C₆, Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}, α-Cu, Cu_{0.81}Ni_{0.19}, Cu_{3.8}Ni 相,但衍射峰 峰型发生明显变化,在 Cu 含量低于 15%的涂层中, 主峰位置位于 50°,而 20%Cu 含量的涂层,主峰向小 角度偏移到 42°,根据布拉格方程 2*d*sin*θ=nλ*,衍射角 的变小,说明晶面间距变大,结合图 2 微观组织照片, 晶粒的长大和晶粒的合并是导致晶面间距变大的一个 重要因素。XRD 同时表明,5%过低的 Cu 含量和 20% 过高的 Cu 含量均发生了主峰衍射峰的分化,但 5%Cu 含量涂层 50°主峰更强,而 20%Cu 含量的涂层 42°低 角度峰更强,结合微观结构照片,这和低含量 Cu 涂层 晶面间距的变大是枝晶的长大,而高含量 Cu 涂层

Cu 原子与 Ni 原子的半径相似,这 2 种元素的晶格类 型同属面心立方晶格,在熔融状态下 Cu 原子可以与 Ni 原子无限互溶,而且 Cu 原子极易束缚 Ni 原子^[19],结合 图 3 EDS 元素分布分析及其涂层制备条件,在高温下, 原处于界面处的 Cu 元素持续扩散到晶粒内部与 Ni 原子 结合生成 Cu、Ni 化合物以及 α-Cu 固溶体^[20],并随着 Cu 含量增加,促使 Cu_{0.81}Ni_{0.19}相向 Cu_{3.8}Ni 相转变。在 Cu 元素扩散过程中,促使溶质向晶界的析出,在晶界处优 先形成 Cr₂₃C₆相,部分残余的 Cr 元素与 B 元素形成少量 的 Cr₂B 相^[21],使涂层形成晶粒部位以软质相为主,晶界 部位为硬质强化相的物相结构组成。

2.3 Cu含量对涂层硬度和摩擦磨损性能影响

图 5 为 Cu 含量对微观硬度影响的测试结果,由 图可知,所有涂层硬度变化趋势相同,从界面到表面 均呈平缓上升趋势,但随着 Cu 元素添加量增加,涂 层硬度逐渐降低,5%Cu,10%Cu,15%Cu 和 20%Cu 含 量的定向结构复合涂层的平均硬度依次为:4405,4297, 4256,4197 MPa。这说明,Cu 元素作为一种软质元素, Cu 的添加能有效降低涂层硬度,增强涂层韧性。

图 6 为不同 Cu 含量定向结构涂层的摩擦学曲线, 由图可知, Cu 添加的涂层摩擦系数随时间推移表现平 稳,且 5%Cu,10%Cu,15%Cu,20%Cu 含量的 Ni60/Cu 复合定向结构涂层的摩擦系数分别为 0.319,0.303, 0.298,0.3。随着 Cu 含量增加呈现先减小又增大的现 象,说明在定向结构涂层中,Cu 发挥了很好的减摩作 用,但过量的 Cu 元素添加又抑制了涂层减摩性能的 发挥。结合定向结构涂层微观结构组织特征照片、元 素分布以及物相组成,Cu 元素向晶粒内部扩散,在晶 粒中形成了 Cu、Ni 固溶体和化合物,从而使晶粒具 有良好的的减摩性能,而溶质的析出在晶界形成 Cr₂₃C₆、Cr₂B 等硬质强化相,对晶粒起到裹壳效应, 形成了内韧外硬的组织结构,晶界的高硬度使涂层在 摩擦时能够有效抵抗涂层受到的剪切应力,而含 Cu 元素晶粒的高韧性能起到很好的减摩效果,提高涂层





Fig.4 XRD patterns of directional structure coatings with different Cu contents: (a) 5%, (b) 10%, (c) 15%, and (d) 20%





Fig.5 Microhardness of longitudinal section of directional coatings with different Cu contents

的综合减摩耐磨性能,随着 Cu 含量增加,其减摩效 果更加显著,但过量的 Cu 元素添加导致过多化合物 Cu_{0.81}Ni_{0.19}的生成,以及过量的 Cu 在晶界残存改变了 晶面结构和形态,导致涂层的枝晶生长行为和取向的 改变,影响涂层摩擦机制,导致摩擦系数增大。

图 7 是对各涂层磨损率测试的结果。由图可见, 随着 Cu 含量的升高,涂层的磨损率呈现先下降后上 升的趋势,随着 Cu 含量增加,其磨损率依次为 3.58×10⁻⁶、3.47×10⁻⁶、3.11×10⁻⁶、3.35×10⁻⁶ mm³/(N m), 在 15%Cu 含量时涂层的磨损率降到最小。这和 Cu 含 量对摩擦系数的影响关系趋势一致,说明 Cu 元素添 加增强了涂层减摩性能是定向结构 Ni 基合金涂层耐 磨性提高的重要因素。

图 8 为不同 Cu 含量定向结构涂层的磨损形貌, 其中图 8a~8d 分别为 5%Cu, 10%Cu, 15%Cu, 20%Cu 含量定向结构涂层摩擦表面放大后的磨痕形貌; 图 8a1~8d1 分别为 5%Cu, 10%Cu, 15%Cu, 20%Cu 含量定











Fig.7 Wear rates of directional structure coatings with different Cu contents

向结构涂层磨损后的二维形貌。图 8a2~8d2 分别为收 集的 5%Cu, 10%Cu, 15%Cu, 20%Cu 含量定向结构涂 层磨损后的磨屑在扫描电镜下的微观放大图。

从图 8a~8a2 可以看出,当 Cu 含量为 5%时,涂 层表面表现出较为严重的粘着磨损,塑性流动痕迹明 显,并且出现较宽的犁沟磨痕,说明涂层在摩擦过程 中发生较为严重的粘着现象,导致发生较为严重的磨 屑迁移,被压缩磨屑的迁移在涂层表面形成较为严重 的犁沟划痕,从图 8a1 可知磨痕宽度达到 902 μm,但 磨痕较浅,从收集到的脱落磨屑可以看出,磨屑较为 细小且数量较多。当 Cu 含量为 10%时,涂层表面仍 有粘着现象,但粘着现象明显减弱,也未出现如图 8a 所示的明显塑性流动痕迹及明显的犁沟, 磨痕宽度测 试表明,其宽度为 848 μm,相对于图 8a 宽度显著降 低,但从图 8b1 看出其深度有所增大。收集到的磨屑 数量明显减少,但脱落的磨屑呈现压结成大片状特征 (如图 8b2 所示),这是脱落的磨屑在摩擦过程中随 运动副一起运动,发生材料迁移并持续累积压缩成片, 最终脱落的结果。当 Cu 含量增加至 15%时,涂层表 面光滑,无明显粘着现象和塑性流动痕迹,但涂层表 面出现较多的犁沟痕迹(如图 8c 所示),说明随着 Cu 含量增加,涂层的摩擦机制由粘着磨损转变为犁沟 磨损机制,从图 8c1 可以看出其磨痕宽度和深度均大 幅降低,其宽度仅为494 μm。从收集到的磨屑可见, 磨屑数量大幅减少,形态上表现为细小的片状结构(如 图 8c2 所示),这说明犁沟磨损产生的磨屑并未发生显 著的粘着和材料迁移对涂层造成二次损伤, Cu 元素充 分发挥了其减摩效应。然而随着 Cu 含量继续增加到 20%时,涂层晶界附近出现较为严重的剥落,但晶粒上 主要表现出轻微细小的刮擦型犁沟(如图 8d 所示), 从图 8d1 可见, 磨痕宽度相对图 8c1 增大到 758 µm,



图 8 定向结构涂层的磨损和磨屑形貌及磨痕二维形貌

Fig.8 Wear (a~d) and wear debris (a2~d2) morphologies and two-dimensional morphologies of wear marks (a1~d1) for directional structure coatings with different Cu contents: (a~a2) 5%, (b~b2) 10%, (c~c2) 15%, and (d~d2) 20%

但深度变浅,收集到的磨屑数量较少,但形态呈团絮 状和片状特征。结合图 8d 所示,其主要应该是晶界附 近剥落的磨屑。

综上所述, Cu 的加入能有效提高定向结构复 合涂层的减摩性能,降低涂层的磨损,并且随着 Cu 含量增加,涂层摩擦机制逐渐由粘着磨损向犁 沟磨损转变,但过量 Cu 的加入,使晶界强度弱化, 导致晶界附近磨损加重,从而导致磨损率增大。 15%Cu 的添加,涂层尽管以磨粒磨损为主,但显示 出最低的摩擦系数和磨损率,充分发挥了 Cu 元素 的减摩效应。

3 结 论

1) Cu 添加含量对 Ni60/Cu 定向结构复合涂层枝 晶生长行为具有显著影响,15%Cu 的添加,使涂层形 成垂直于界面生长的小柱状晶以及胞状晶定向组织结 构,但过量 Cu 的添加又使枝晶偏离于垂直方向生长, 使组织结构出现发散生长特征。

2) 在定向结构涂层形成过程中, Cu 元素持续向 晶粒内部扩散,形成了 Cu、Ni 固溶体及其化合物物 相,导致随着 Cu 含量增加,涂层硬度降低,但减摩性 能增强,涂层耐磨性增加,磨损率降低。 3) Cu 元素的添加含量对定向结构 Ni 基涂层摩擦 机制产生重要影响,随着 Cu 含量的增加,涂层由较 为严重的粘着磨损逐渐向磨粒磨损转变,15% Cu 含量 的涂层尽管呈现较为明显的犁沟磨损,但磨痕宽度较 窄,磨损率最低,显示出卓越的耐磨减摩性能。过量 Cu 的添加使界面附近剥落加重,磨损率反而增加,耐 磨性减弱。

参考文献 References

- [1] Li Xinxing(李新星), Wang Hongxia(王红侠), Shi Jianfeng(施 剑峰) et al. Rare Metals and Cemented Carbide(稀有金属与 硬质合金)[J], 2020, 48(4): 24
- [2] Chang J H, Chang C P, Chou J M. et al. Surface and Coatings Technology[J], 2010, 204(20): 3173
- [3] Hern án D Mej á V, Perea D, Gilberto Bejarano G et al. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 381: 125 095
- [4] Zhang J W, Wang Y X, Zhou S G et al. Tribology International[J], 2020, 143: 106 029
- [5] Ding J C, Zhang T F, Wan Z X et al. Scanning[J], 2018, 2018: 1
- [6] Zhao H J, Guo F F, Zhu L Y et al. Ceramics International[J], 2020, 46(6): 8344
- [7] Mei H J, Wang R, Zhong X et al. Coatings[J], 2018, 8(1): 1
- [8] Afifeh Mahla, Hosseinipour Seyed Jamal, Jamaati Roohollah. Materials Science and Engineering A[J], 2019, 768: 138 451
- [9] Li Z T, Wu Y X, Zhuang B S et al. Applied Energy[J], 2017, 206: 1147

- [10] Mei H J, Geng D S, Wang R et al. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 402: 126 490
- [11] Wang Q Z, Ding Y S, Zhou F et al. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 400: 126 232
- [12] Xu X, Su F H, Li Z J. Wear[J], 2019, 434-435: 202 994
- [13] Dong T S, Zheng X D, Li Y L et al. Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2018, 27: 4069
- [14] Zhang Y G, Gao X F, Liang X B et al. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 398: 126 099
- [15] Cui C, Ye F X, Song G R. Surface and Coatings Technology[J], 2012, 206(8-9): 2388
- [16] Dong T S, Liu L, Li G L et al. Surface and Coatings Technology[J], 2019, 364: 347
- [17] Yang X T, Li X Q, Yang Q B et al. Surface and Coatings Technology[J], 2020, 385: 125 359
- [18] Yang Xiaotian(杨效田), Wang Pengchun(王鹏春), Li Xia(李 霞) et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材 料与工程)[J], 2017, 46(3): 693
- [19] Wei Zhoubin(魏周斌), Liu Junzhao(刘俊钊), Jian Le(蹇乐). Special Casting and Nonferrous Alloys(特种铸造及有色合金)[J], 2015, 35(4): 156
- [20] Liu X Z, Shen Q W, Liu X Z et al Journal of Spectrum(光谱 学报)[J], 2015, 35(4): 1094
- [21] He Dinyong(贺定勇), Xu Jing(许静), Ma Ran(马然) et al. Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理 学报)[J], 2008(3): 138

Effect of Cu Content on Microstructure and Tribological Properties of Ni-Based Directional Structure Alloy Coatings

Yang Xiaotian¹, Zhou Jun¹, Wang Xinhua¹, Wei Hengli¹, Zeng Rong¹, Yang Qiangbin², Li Wensheng¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology,

Lanzhou 730050, China)

(2. Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials and Remediation Technology, College of Chemistry and Environmental Engineering, Chongqing University of Arts and Science, Chongqing 402160, China)

Abstract: The Cu-added Ni60/Cu directional structure composite coating was prepared by flame spraying+induction remelting+forced cooling composite technology. The effects of Cu content on the microstructure, phase evolution, microhardness and friction and wear properties of Ni60/Cu oriented structure coating were studied. The results show that the Cu element diffuses continuously into the grain during the formation of the directional structure coating, resulting in a continuous decrease in the hardness of the coating as the Cu content increases. The content of Cu has an important influence on the microstructure of the coating. When the Cu content is 15%, the directional structure of the coating shows a growth characteristic perpendicular to the interface, and the microstructure is fine and regular. The coating is mainly abrasive wear, which shows the lowest friction coefficient and the lowest wear rate, and gives full play to the friction reducing effect caused by Cu element when the Cu content is 15%. However, the excessive addition of Cu makes the wear resistance of the coating worse.

Key words: directional structure coating; Cu addition; microstructure; friction and wear performance

Corresponding author: Yang Xiaotian, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: yangxt@lut.edu.cn