文章编号：1003－1251(2024)06－0041－07

超高速激光熔覆 Ni 基 Ti_2AlC 陶瓷涂层性能

韩 珩[1]，郭炜娇[1]，于兴福[2]

(1. 沈阳化工大学 机械与动力工程学院，沈阳 110142；2. 沈阳工业大学 机械工程学院，沈阳 110870)

摘 要：矿用液压支架立柱在井下苛刻工况下长期服役时易发生磨损、腐蚀、变形等问题，进而导致性能退化，严重时引发安全事故。为延长液压支架立柱的使用寿命，利用超高速激光熔覆技术在27SiMn钢表面上制备Ni基Ti_2AlC陶瓷涂层，对其微观组织结构、物相、微观硬度等进行表征，并研究其摩擦磨损性能。实验结果表明：制备的涂层与基材冶金结合强度大，涂层致密；涂层的中上部主要由黑色细胞枝晶、灰白色细胞晶体以及浅灰色连续基质组成；涂层的物相以硬质相TiC、Al_2O_3，润滑相Ti_2AlC、微量Ti_3AlC_2，金属间化合物Ni_3Ti、Ni_3Al及γ-Ni固溶体为主；涂层的平均显微硬度为549.5$HV_{0.2}$，约为基体的3倍，涂层的摩擦磨损性能相比基体显著提高。

关 键 词：液压支架立柱；激光熔覆；Ni-Ti_2AlC陶瓷涂层；摩擦磨损

中图分类号：TH117.1 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1003－1251.2024.06.007

Properties of Ni-based Ti_2AlC Ceramic Coatings by Ultra-high-speed Laser Cladding

HAN Heng[1], GUO Weijiao[1], YU Xingfu[2]

(1. School of Mechanical and Power Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
2. School of Mechanical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

Abstract: Mining hydraulic support columns are prone to wear, corrosion, deformation and other problems during long-term service in harsh underground conditions, which can lead to performance degradation and, in severe cases, safety accidents. To extend the service life of hydraulic support columns, a Ni-based Ti_2AlC ceramic coating is prepared on the surface of 27SiMn steel using ultra high speed laser cladding technology. The microstructure, phase, and microhardness of the coating are characterized, and its friction and wear properties are studied. The experimental results show that the coating prepared has a strong metallurgical bonding strength with the substrate, and the coating is dense. The upper part of the coating is mainly composed of black cell dendrites, gray white cell crystals, and light gray continuous matrix. The phases of the coating are hard TiC and Al_2O_3, lubricating Ti_2AlC, trace Ti_3AlC_2, intermetallic compounds Ni_3Ti, Ni_3Al, and γ-Ni solid solution is the main component. The average microhardness of the coating is 549.5$HV_{0.2}$, the average microhardness of the coating is about three times that of the substrate, and the friction and wear performance significantly improves compared to the substrate.

Key words: hydraulic support column; laser melting coating; Ni-Ti_2AlC ceramic coating; friction and wear

收稿日期：2024－04－15

基金项目：国家自然科学基金项目(52375456)；辽宁省教育厅高等学校基本科研项目(面上项目)(JYTMS20231519)

作者简介：韩珩(1979—)，男，副教授，博士。

当前,我国社会经济发展依然无法脱离煤炭支持,一旦煤炭不能稳定供应,将严重影响人们的生产生活,切实保证煤炭开采效率至关重要[1]。液压支架立柱作为煤矿开采的核心部件,其使用情况直接决定着煤炭开采效率,而其在井下工作时,长期遭受往复运动所带来的摩擦磨损[2-4],服役性能受到影响。为延长液压支架立柱的使用寿命,要尽可能降低其工作中由于摩擦所带来的损伤,目前采用的主要方法是对基体自身的材料、组织和结构进行改进或者对其表面进行强化、改性、涂覆及多种技术复合处理等[5]。

超高速激光熔覆是当前增材制造与绿色制造领域的先进技术,日益受到研究者的关注[6-7]。常规激光熔覆能量主要作用于基体表面,将粉末和基体同时加热,形成熔池,会产生很大的热影响区,造成稀释率过高;超高速激光熔覆则使用同步送粉方法,将粉末束流注入激光束中,汇聚位置提升至基体表面上方,90% 的激光能量用于熔化粉末,其余激光能量作用于基体,粉末经激光辐照熔化后再进入基体微熔化的熔池中,经过快速加热和凝固形成稀释率极低的涂层。作为一项新兴表面处理技术,超高速激光熔覆具有熔覆效率高、粉末利用率高、涂层与基体间冶金结合强度大、涂层稀释率低、基体热影响区小、表面粗糙度小、易于制备薄涂层,且整个过程绿色无污染等优点[8]。将超高速激光熔覆技术用于制备液压支架立柱表面涂层,可望提高其表面性能,增强其耐磨、耐腐蚀和耐变形能力[9-11]。

Ni 基 Ti_2AlC 陶瓷涂层具有优异的机械性能、耐高温和耐腐蚀性能[12],能够有效延长液压支架立柱的使用寿命,提高其服役性能。超高速激光熔覆技术在制备 Ni 基 Ti_2AlC 陶瓷涂层方面已经取得了一些进展,但进一步提高涂层的综合性能、降低制备成本等仍是需要解决的问题[13-14]。

本文以液压支架立柱常用材料 27SiMn 钢为基体,采用超高速激光熔覆技术在其表面制备 Ni 基 Ti_2AlC 陶瓷涂层。通过 X 射线衍射仪、扫描电镜/能谱仪、硬度仪等对涂层进行表征,测试其摩擦学性能,探究其磨损机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

喷涂基体材料选用 27SiMn 钢,其主要成分如表 1 所示。熔覆材料选用 Ni 基 Ti_2AlC 陶瓷粉末,为提高熔覆粉末的流动性,将其进行机械球磨、雾化干燥,烧结成团聚球化的类球形 Ni-Ti_2AlC 粉末。

表 1 27SiMn 钢化学成分

Table 1 Chemical compositions of 27SiMn steel %

元素	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
质量分数	0.24 ~ 0.32	1.1 ~ 1.4	1.1 ~ 1.4	≤0.035	≤0.035	≤0.309	≤0.3	≤0.3	余量

1.2 复合涂层的制备

采用同步送粉法进行超高速激光熔覆 Ni-Ti_2AlC 复合涂层的制备。熔覆前用丙酮对基体进行超声波清洗,将基体表面的油脂、铁锈除去,再将粉末放在烘箱中 120 ℃干燥处理 2 h。实验采用天津辉锐激光科技有限公司自主研发的 MobiMRO-2 型超高速激光熔覆设备,送粉器为东莞市华威激光设备有限公司生产的 TD-3 型双筒载气送粉器,利用工件的高速旋转获得超高激光熔覆线速度。超高速激光熔覆的效果和激光功率、熔覆速度、送粉速率、搭接率、光斑直径等因素有关,本研究通过前期正交实验筛选出实验范围内的最优工艺参数,即激光功率 2 700 W、熔覆速度 220 mm/s、送粉速率 2 r/min、搭接率 80%、光斑直径 2.3 mm、工作距离 21 mm、保护气流量 12 L/min、送粉气流量 10 L/min,送粉气体与保护气体均采用氩气(纯度大于 99.9%)。

1.3 试样性能测试

激光熔覆后,将样品切割成 100 mm × 25 mm × 5 mm 的长方体。利用 Hitachi Regulus SU8230 型和 Tescan Mira4 型场发射扫描电镜(SEM)对粉末和涂层的显微形貌进行观察;利用迈格 IMM5000 型倒置金相显微镜对涂层的截面形貌进行观察;采用德国布鲁克公司 BrukerD8X 型 X 射线衍射仪(XRD)对涂层和粉末进行物相组成测试;采用 IXRF Model550 型和牛津仪器 Xplore30 型能谱仪(EDS)对涂层进行元素成分分析;采用 DigiVicke 1000A 型单点全自动维氏硬度仪对涂层的微观硬度进行测定。

摩擦实验设备采用天津职业技术师范大学的 UMT-5 型摩擦磨损试验机,在室温(23 ℃ ±2 ℃)下,摩擦方式为往复干滑动摩擦,载荷为 10 N,摩

擦时间为 30 min,滑动频率为 4 Hz,摩擦实验样品规格为 20 mm × 10 mm × 5 mm,对磨副选用直径为 6 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球,其密度为 3.1 g/cm^3、弹性模量为 46.6 GPa、泊松比为 0.3。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

Ni-Ti_2AlC 粉末和复合涂层的 XRD 衍射图谱如图 1 所示。

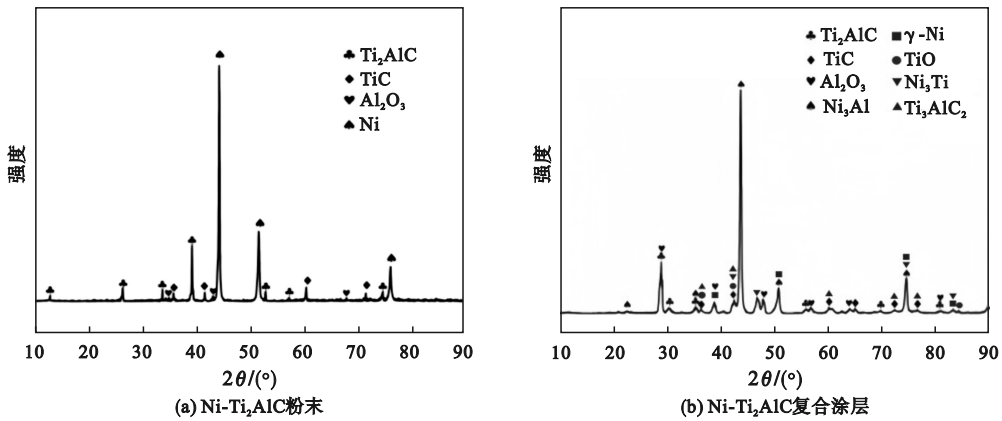


图 1　Ni-Ti_2AlC 粉末和复合涂层的 XRD 图谱

Fig. 1　XRD patterns of Ni-Ti_2AlC powder and the composite coating

由图 1 可见:粉末中的主要物相有金属相 Ni、陶瓷相 Ti_2AlC 和少量的 TiC、Al_2O_3,其中 TiC、Al_2O_3 是由于 Ti_2AlC 粉末在团聚烧结以及包覆过程中受高温作用分解出的少量硬质相;复合涂层所含物相以硬质相 TiC、Al_2O_3,润滑相 Ti_2AlC、微量 Ti_3AlC_2, 金属间化合物 Ni_3Ti、Ni_3Al 以及 γ-Ni 固溶体为主,Ti_2AlC 受热分解的主要产物为硬质相 TiC、Al_2O_3,但在分解过程中会与 Ti_3AlC_2 相互转化,因而产生少量的 Ti_3AlC_2[15-17]。

2.2　复合涂层微观结构

图 2 为超高速激光熔覆 Ni-Ti_2AlC 复合涂层纵截面及不同位置横截面的SEM图。由图2(a)

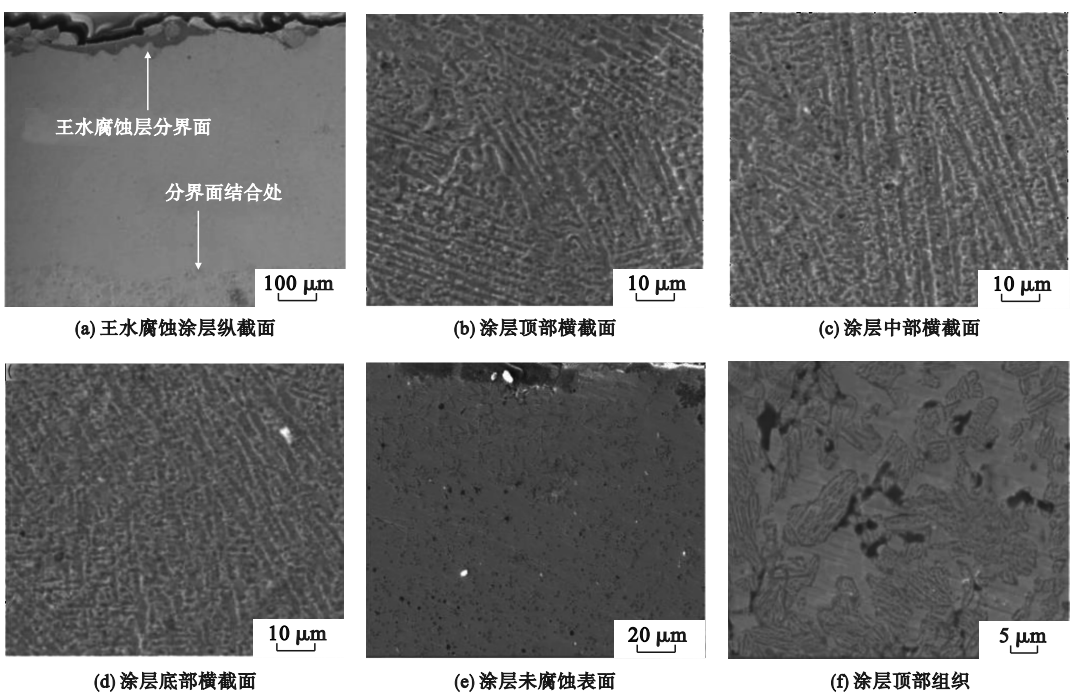


图 2　Ni-Ti_2AlC 复合涂层纵截面及不同位置横截面的 SEM 图

Fig. 2　SEM images of longitudinal sections and cross-section at different position of Ni-Ti_2AlC composite coating

可以看出,涂层与基体结合效果较好,结合处没有出现裂痕,涂层面平滑,没有出现明显的洞隙、缺陷,这与超高速激光熔覆的能量密度较高及其快速冷却和凝固的特点有关。也因上述特点,涂层中晶粒的生长方向垂直向上,与熔池凝固的方向保持一致。图 2(b)中晶粒形态为晶胞组织,图 2(c)中晶粒形态则为柱状晶组织,图 2(d)中晶粒形态为细小的胞状晶体,从涂层顶部到底部晶粒的形态不断发生转变。涂层中不同位置的组织形貌变化主要受温度梯度(G)和凝固速率(R)影响,温度梯度和凝固速率的比值(G/R)决定了涂层组织。由图 2(f)可以看出,区域中有黑色细胞枝晶、灰白色细胞晶体和浅灰色连续基质,其中柱状晶和枝状晶主要由于 G/R 逐渐减小而产生。此外,涂层顶部聚集的 TiC、Al_2O_3 和少量 Ti_2AlC 可提高表面的硬度和耐磨性能[18]。复合涂层的显微形貌和涂层的组织结构特点表明,超高速激光熔覆不仅可以实现基体材料与金属涂层之间良好的冶金结合,还可使复合涂层硬度得到提高,获得优异的耐磨性能。

图 3 为复合涂层中部位置的 EDS 面扫图。通过扫描所选区域,发现暗黑色组织主要由 Ti、Al、O 和 C 元素组成,其中 Ti 与 C 的比例约为 1∶1,Al 与 O 的比例约为 2∶3,结合 XRD 衍射图谱分析,该物质为 Ti_2AlC 分解生成的 TiC、Al_2O_3,以及未分解的少量 Ti_2AlC。连续基质中含有大量 Ni 元素,可以推测连续基质是由 Ti_xNi_y 金属间化合物以及多种合金元素溶于 Ni 基涂层中形成的 γ-Ni 固溶体。

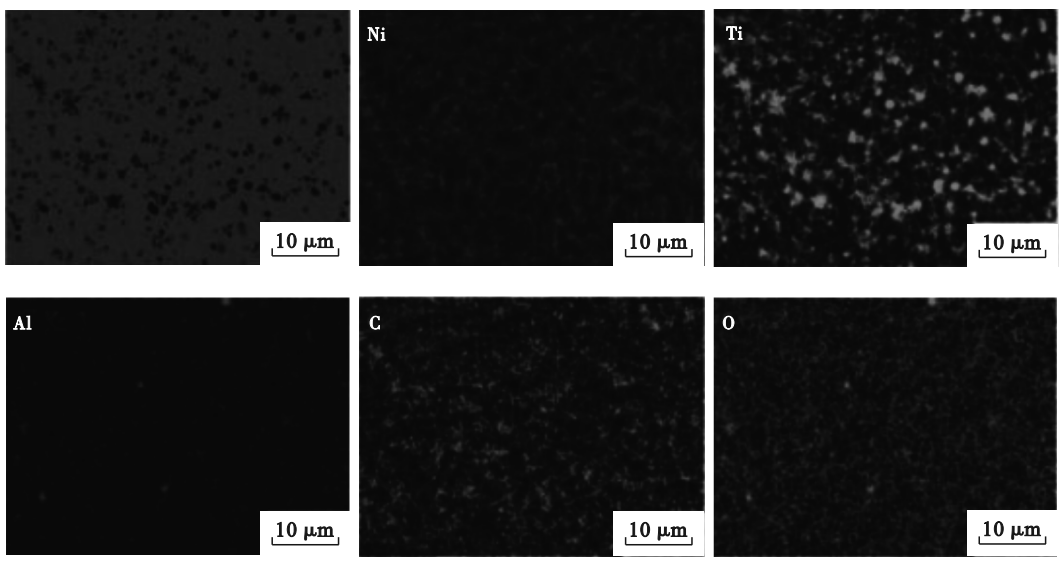


图 3 复合涂层中部位置 EDS 面扫图

Fig. 3 EDS surface scanning images of the middle position of the composite coating

对涂层中部位置的典型组织进行 EDS 点扫分析,结果如图 4 所示。根据图中元素分布情况和 XRD 物相分析结果可知,涂层中 A 区域黑色晶胞组织为 Al_2O_3,B 区域浅色枝晶组织为 TiC,C 区域连续基质为 Ti_xNi_y 金属间化合物、γ-Ni 固溶体。

2.3 复合涂层显微硬度

图 5 为 Ni-Ti_2AlC 复合涂层到基体的纵截面显微硬度分布曲线图。图中 NiCrTi 涂层为过渡层,可增强涂层与基体的结合强度,抑制裂纹的产生,减少缺陷形成,本文重点研究 Ni-Ti_2AlC 复合涂层。由图 5 可知,Ni-Ti_2AlC 复合涂层的平均显微硬度约为549.5$HV_{0.2}$,而基体的硬度约为

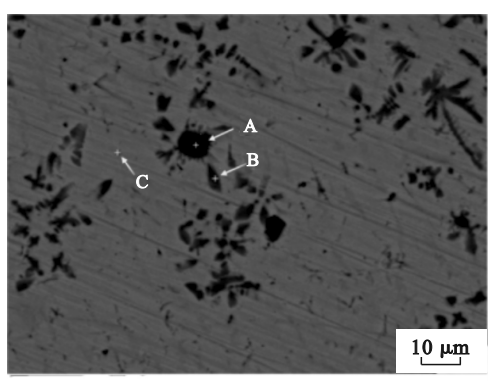


图 4 复合涂层典型组织 EDS 点扫图

Fig. 4 EDS dot scanning images of typical tissue of the composite coating

182.3$HV_{0.2}$,与基体相比,复合涂层的硬度显著增加。在超高速激光熔覆过程中,复合涂层中产生的硬质相均匀分布在其中,为提高其硬度提供了有利条件;超高速激光熔覆具有快速熔化和凝固的特点,抑制了涂层晶粒的生长;快速冷却使大量的 Ni、Fe、Cr 原子不能完全析出,最终溶解形成固溶强化。因此,复合涂层的硬度得到了明显提升。

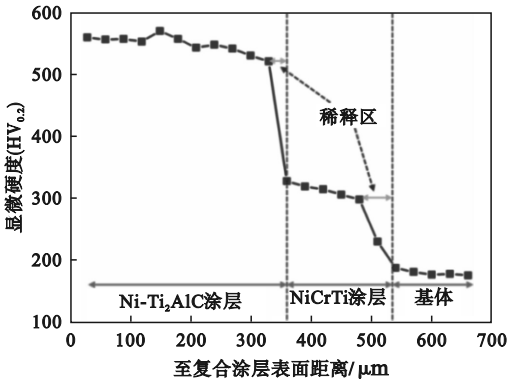


图 5　复合涂层到基体的纵截面显微硬度分布

Fig. 5　Microhardness distribution of longitudinal section from composite coating to substrate

2.4　复合涂层摩擦磨损分析

2.4.1　摩擦学性能分析

图 6 为 10 N 载荷下 Ni-Ti_2AlC 复合涂层和基体的摩擦系数随时间变化的曲线图。由图 6 可知,在 10 N 载荷下复合涂层的摩擦系数为 0.82,基体的摩擦系数比涂层略高,为 0.91。在摩擦实验的整个过程中,复合涂层和基体的摩擦系数均经历了一定的波动,最终趋于一个稳定的数值。在 100 ~ 200 s 时间段内 Ni-Ti_2AlC 复合涂层的摩擦系数高于基体摩擦系数。这是由于:在摩擦初期,涂层表面可能存在一些微观不平整,使摩擦力增大,摩擦系数升高;涂层与基体界面处可能存在

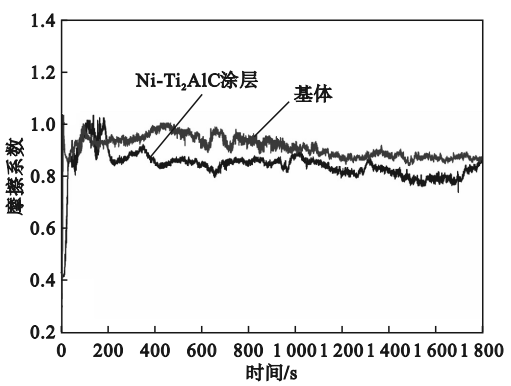


图 6　10 N 载荷下的摩擦系数

Fig. 6　Friction coefficient under 10 N load

一些残余应力或微观缺陷,导致涂层与基体之间的结合强度下降,在摩擦初期缺陷处有涂层脱落,增加了摩擦阻力;摩擦初期涂层表面迅速氧化,形成一层氧化膜,这层氧化膜与对磨材料的摩擦系数可能高于涂层本身的摩擦系数。摩擦时间超过 200 s 后,凸起或微观缺陷部分被磨去,摩擦趋于平稳,由于涂层的硬质相含量较高,在摩擦过程中对样品表面起到了支撑作用,从而使复合涂层的摩擦系数降低,低于基体的摩擦系数。

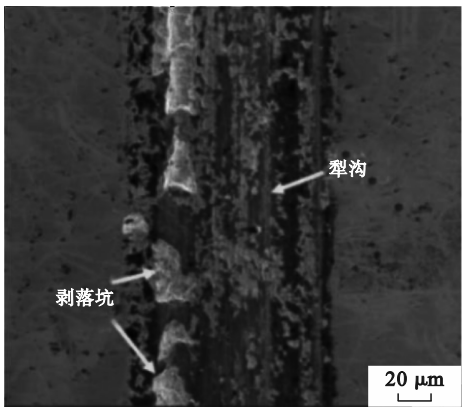
2.4.2　磨损形貌

复合涂层和基体在 10 N 载荷下的磨损形貌如图 7 所示,EDS 分析结果如图 8 所示。从磨损形貌来看,随着载荷升高,涂层表面受到的法向力和剪切应力增大,在磨损过程中对磨球的微凸体会对涂层表面产生更大的应力碰撞,加深磨痕,形成更严重的犁削和沟槽。

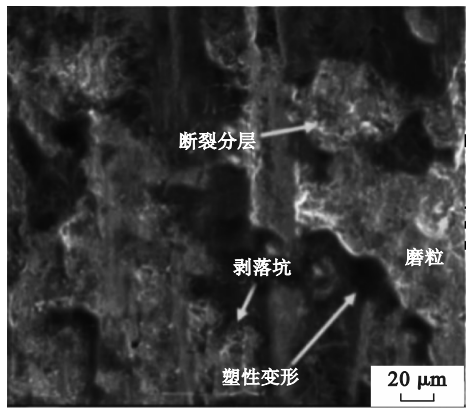
由图 7(a)和图 7(b)可以看出,复合涂层磨痕出现大量的剥落坑和断裂分层。这是由于:涂层表面的 Ni 基部分在摩擦过程中逐渐被剪切,剩余硬质相与涂层结合强度降低,进一步磨损会造成断裂和剥落;磨粒、对磨球和涂层表面形成磨粒磨损,加重涂层表面的磨损和疲劳。由图 8(a)中 EDS 分析结果可知,涂层的 Ni、Ti、Al、C 元素分布仍相对均匀,O 元素则分散在磨痕区域内。这是由于涂层的硬质相和对磨副之间摩擦会产生摩擦热,使涂层表面发生氧化反应,进而发生氧化磨损。

由图 7(c)和图 7(d)中基体磨痕形貌可以看出,其磨损机理主要为粘着磨损和氧化磨损。在摩擦过程中基体表面会受到很大的法向力和剪切应力,由于基体表面硬度较低,会发生粘着现象,导致基体剥落,产生大量的碎屑;在摩擦过程中碎屑被反复挤压,又重新回到基体表面,形成了图 7(d)所示的形貌。由图 8(b)中 EDS 分析结果可知,基体磨损表面存在 O 元素,说明在摩擦过程中表面发生了氧化反应,形成氧化膜,此氧化膜可保护基体,避免其进一步被氧化。随着摩擦继续进行,旧的氧化膜会被破坏,生成新的氧化膜,如此周而复始。

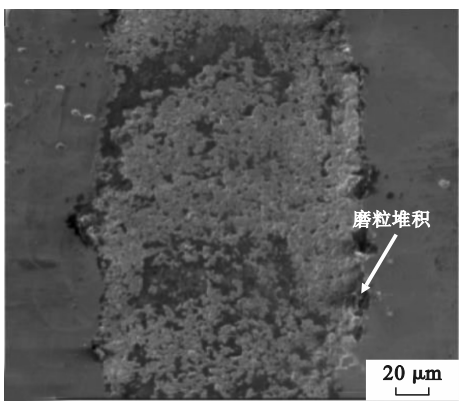
综上所述,复合涂层的磨损机理主要有磨粒磨损、疲劳磨损和氧化磨损三种类型。基体的磨损机理主要以粘着磨损和氧化磨损为主。



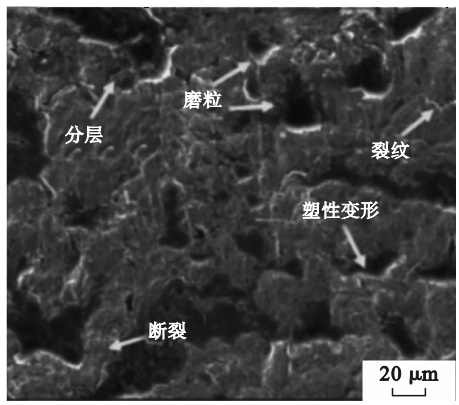
(a) 复合涂层磨痕形貌（低倍）



(b) 复合涂层磨痕形貌（高倍）



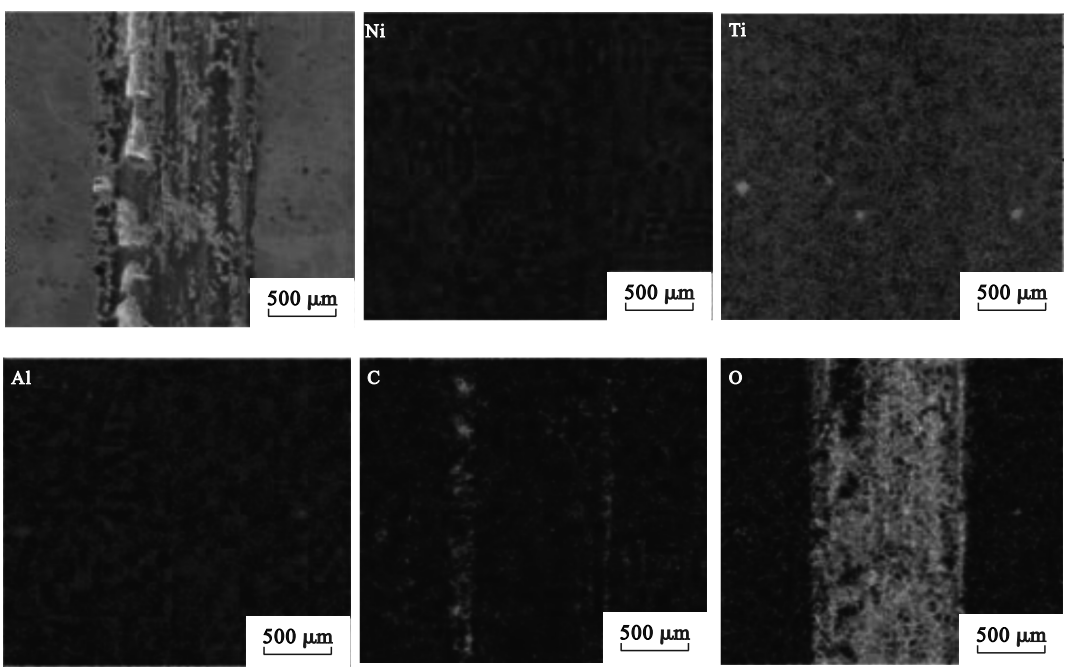
(c) 基体磨痕形貌（低倍）



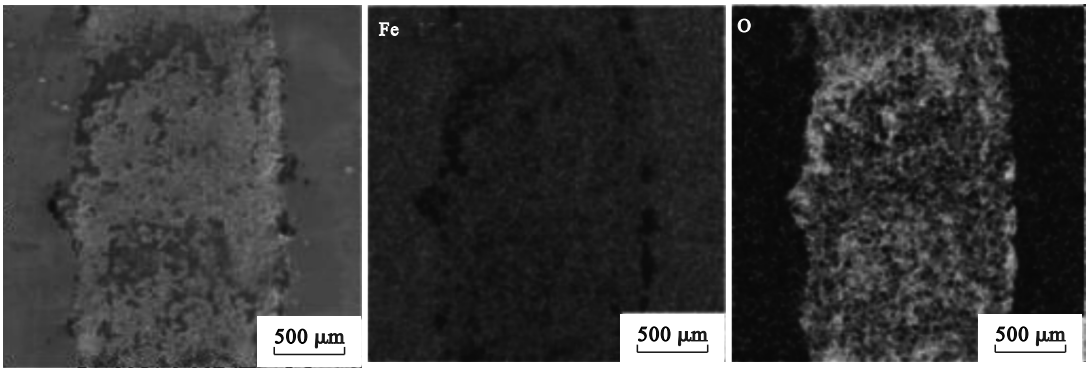
(d) 基体磨痕形貌（高倍）

图 7 10 N 载荷下复合涂层和基体的磨痕形貌

Fig. 7 Morphology of wear marks of the composite coating and substrate under 10 N load



(a) 复合涂层



(b) 基体

图 8　10 N 载荷下复合涂层和基体 EDS 分析

Fig. 8　EDS analysis of the composite coating and substrate under 10 N load

3　结论

1)采用超高速激光熔覆技术在 27SiMn 钢表面制备了 Ni 基 Ti_2AlC 陶瓷复合涂层。超高速激光熔覆涂层与基体结合效果较好,复合涂层的结构致密,且没有出现裂纹、孔隙等缺陷。

2)Ni-Ti_2AlC 复合粉末及涂层的 XRD 衍射图谱表明,涂层中所含物相主要为硬质相 TiC、Al_2O_3,润滑相 Ti_2AlC,金属间化合物 Ti_xNi_y(如 Ni_3Ti、Ni_3Al)以及 γ-Ni 固溶体。

3)超高速激光熔覆技术可实现高温快速熔化,使复合涂层的硬度显著提高。基体 27SiMn 钢的平均硬度为 182.3$HV_{0.2}$,复合涂层的平均硬度为 549.5$HV_{0.2}$,较基体提高了约 3 倍。

4)10 N 载荷下,基体 27SiMn 钢的摩擦系数为 0.91,复合涂层 Ni-Ti_2AlC 的摩擦系数为 0.82,相比基体明显降低,同时复合涂层的磨损形貌也有明显改善,说明复合涂层的耐磨性能得到提高,能够对基体起到保护作用。

参考文献(References):

[1] 白清才. 浅谈新时代煤炭绿色开采技术[J]. 资源节约与环保,2023(4):125 – 128.
BAI Q C. Discussion on green coal mining technology in the new era[J]. Resources Economization & Environmental Protection,2023(4):125 – 128. (in Chinese)

[2] 刘志威,魏祥,汪力,等. 超高速激光熔覆 Fe-Cr-B 基耐磨涂层工艺优化及性能研究[J]. 矿冶工程,2023,43(5):169 – 173.
LIU Z W,WEI X,WANG L,et al. Process optimization and property investigation for ultra-high-speed laser cladded of Fe-Cr-B based wear-resistant coating[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2023,43(5):169 – 173. (in Chinese)

[3] 陈书楠. 超高速激光熔覆 Fe 基合金涂层耐磨耐蚀性研究[D]. 天津:天津职业技术师范大学,2022.

[4] 刘晟,白海明. 激光熔覆技术在煤矿液压支架制造中的应用[J]. 电焊机,2023,53(7):90 – 101.
LIU S,BAI H M. Application of laser cladding technology in coal mining hydraulic support manufacturing[J]. Electric Welding Machine,2023,53(7):90 – 101. (in Chinese)

[5] 田萌. 激光熔覆技术在液压支架立柱再制造中的应用探讨[J]. 机械管理开发,2022,37(2):317 – 318,321.
TIAN M. Application of laser cladding technology in the remanufacturing of hydraulic support columns[J]. Mechanical Management and Development,2022,37(2):317 – 318,321. (in Chinese)

[6] 冯凯,郭彦兵,冯育磊,等. 激光熔覆高强韧铁基涂层精细组织调控与性能研究[J]. 金属学报,2022,58(4):513 – 528.
FENG K,GUO Y B,FENG Y L,et al. Microstructure controlling and properties of laser cladded high strength and high toughness Fe-based coatings[J]. Acta Metallurgica Sinica,2022,58(4):513 – 528. (in Chinese)

[7] 胡泽宇,李洋,刘进,等. 超高速激光熔覆涂层成形及关键性能研究进展[J]. 激光与光电子学进展,2023,60(1):41 – 50.
HU Z Y,LI Y,LIU J,et al. Research progress of ultra-high-speed laser cladding coating forming and key properties[J]. Laser & Optoelectronics Progress,2023,60(1):41 – 50. (in Chinese)

[8] 郭永明,叶福兴,祁航. 超高速激光熔覆技术研究现状及发展趋势[J]. 中国表面工程,2022,35(6):39 – 50.
GUO Y M,YE F X,QI H. Research status and development of ultra-high speed laser cladding[J]. China Surface Engineering,2022,35(6):39 – 50. (in Chinese)

[9] 王廷宣,章健,刘敬,等. 激光熔覆层裂纹控制的研究进展[J]. 机械工程材料,2023,47(8):1 – 7,58.
WANG T X,ZHANG J,LIU J,et al. Research progress on crack control of laser cladding layer[J]. Materials for Mechanical Engineering,2023,47(8):1 – 7,58. (in Chinese)

[10] 齐泓钧,坚永鑫,陈子晗,等. 超高速激光熔覆技术及其耐磨蚀涂层材料研究进展[J/OL]. 热加工工艺,2024(16):1 – 8[2024 – 04 – 11]. https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001 – 3814.20222730.
QI H J,JIAN Y X,CHEN Z H,et al. Research progress of extreme high-speed laser cladding technique and wear/corrosion-resistant coating materials[J/OL]. Hot Working Technology,2024(16):1 – 8[2024 – 04 – 11]. https://doi.org/10.14158/j.cnki.1001 – 3814.20222730. (in Chinese)

(下转第 54 页)