文章编号：1004-0609(2008)02-0215-06

激光熔覆 Ni45 -CaF_2-WS_2 自润滑涂层组织与性能

章小峰，王爱华，张祥林，乔晓勇，黄早文

(华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室，武汉 430074)

摘 要：利用 CO_2 激光器，在 45 号钢表面熔覆 Ni45-CaF_2 -WS_2 粉末制备自润滑复合涂层，研究熔覆涂层微观组织和摩擦磨损性能及其影响规律。结果表明，熔覆过程中，WS_2 发生部分分解，形成新的润滑相 Cr_xS_y 和 $CaWO_4$，CaF_2 的存在对熔池的流动性有极大的改善；涂层的室温及 400 ℃摩擦性能测试也表明，复合自润滑涂层的摩擦因数显著降低，且 Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2(质量分数，%)涂层的摩擦磨损性能较佳。

关键词：Ni45-CaF_2-WS_2；激光熔覆；自润滑涂层；显微组织；摩擦性能
中图分类号：TF 125.9; TG 174.44 **文献标识码**：A

Microstructure and tribological properties of laser cladding Ni45-CaF_2-WS_2 self-lubrication coating

ZHANG Xiao-feng, WANG Ai-hua, ZHANG Xiang-lin, QIAO Xiao-yong, HUANG Zao-wen

(State Key Laboratory of Material Processing and Die and Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Self-lubrication coatings were prepared by CO_2 laser cladding of Ni45-CaF_2-WS_2 compound powders on a medium carbon steel. Microstructure and tribological properties of the laser clad coatings were investigated and analyzed. The results show that, partial WS_2 powder decomposes to generate some new lubricants, such as Cr_xS_y and $CaWO_4$. During laser cladding process, the fluidity of laser-generated-pool has been improved by adding CaF_2, the friction coefficients of coating reduce remarkably in the tribological properties test at room temperature and 400 ℃, and the laser cladding Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 (mass fraction, %) coating presents lower friction coefficient and better wear resistance.

Key words: Ni45-CaF_2-WS_2; laser cladding; self-lubricating coating; microstructure; tribological properties

WS_2、CaF_2 在不同温度下具有稳定的摩擦性能，是理想的复合涂层润滑材料[1−2]。激光熔覆技术能在材料表面快速熔凝合成非平衡新材料，制备出减摩耐磨合金层，在现代化工业中不断显示强大的经济效益，引起学术界、工业界的极大重视[3−4]。JENG 等[5]曾运用激光技术在 AISI1020 低碳钢上制备以 Ag 及 BaF_2-CaF_2 共晶粉末为润滑粉末，Cr_3C_2-(Ni-Al)为耐磨粘结材料的减摩耐磨熔覆涂层，在 300~550 ℃时，成分为 15%Ag-15%(BaF_2-CaF_2)(质量分数，%)的涂层获得了最好的摩擦磨损性能[5]。至于对其它各种固体润滑材料，诸如过渡金属硫化物、CaF_2、石墨等，以及 Al_2O_3、Si_3N_4、WC 等耐磨材料作为复合材料体系的激光熔覆涂层的研究也越来越广泛[6−9]。铝合金温成形工艺中，常用的液体润滑剂容易被干燥、固化、堆积在模具型腔内，影响模具工作表面精度和生产效率等问题[10−11]，若在模具表面制备一层固体自润滑涂层，有望解决铝合金覆盖件和模具间的润滑。本文作者通过激光熔覆 Ni45-CaF_2-WS_2 复合粉末，对涂层组织和摩

基金项目：国家自然科学基金资助项目(50575081)；材料成形及模具技术国家重点实验室资助项目(05-16)
收稿日期：2007-08-30；**修订日期**：2007-11-19
通讯作者：张祥林，教授，博士；电话：027-87540049; E-mail: hust_zxl@mail.hust.edu.cn

擦性能进行研究，为固体自润滑涂层在温成形模具表面应用提供实验探索。

1 实验

1.1 实验条件和材料

激光器为 TJ−HL−T5000 型 5 kW 横流 CO_2 激光器(波长 λ=10.6 μm)。基材选用 45 号钢，调质后硬度为 HRC42~45，表面粗糙度为 0.8 μm。熔覆材料为 Ni45 自熔性合金粉、WS_2、CaF_2 分析纯。Ni45 自熔性合金粉由于具有抗高温氧化性、耐蚀性和激光熔覆工艺性好等优点，加入的 WS_2、CaF_2 分别在 450 ℃以下和 600 ℃以上具有良好的润滑性能，具体化学成分和相关参数见表 1。利用 BUCHLER Micrometer−Ⅱ型显微硬度计和 MMS−1G 型销盘高温摩擦磨损实验机分别测定涂层的显微硬度和在不同载荷和速率下的摩擦因数、磨损量。

表 1 材料的化学成分和相关参数

Table 1 Chemical component and parameters of materials

Material	Mass fraction/%	Melting point/℃	Density/ ($g.cm^{-3}$)	Particle size/μm
Ni45	1%−15%Cr 0−3.0%B 2.0%−3.5%Si 0.3%−0.6%C Fe≤12%, Ni:Bal	980−1 050	8.4	38−106
WS_2	Purity≥99.9%	1 250	7.4−7.5	0.8
CaF_2	Purity≥99.9%	1 318	3.18	38−106

1.2 制备工艺及性能测试

将 Ni45 与 WS_2、CaF_2 按一定的质量配比混合均匀，再利用有机粘结剂水溶液将复合粉末预置在基材表面，粉末预置厚度约为 1.0 mm。激光工艺参数为：平均功率 2.5 kW，扫描光斑直径 6.0 mm，扫描速度 6 和 10 mm/s。

高温摩擦磨损实验采用 GCr15 材质的对磨盘，试样的工作表面上为不同成分的激光熔覆涂层。在一定温度下，预磨 30 s，再调整载荷和速度，由计算机自动采集相关摩擦力矩数据，并转化为摩擦因数—时间曲线，图 1 所示为 MMS−1G 型销盘高温摩擦磨损实验机示意图。具体实验条件如下：实验温度为室温、400 ℃；载荷为 10、20 和 40 N；摩擦盘线速度为 1、5 和 10 m/s；涂层摩擦磨损性能用试样质量损失 Δm 和 μ 来表征，即：

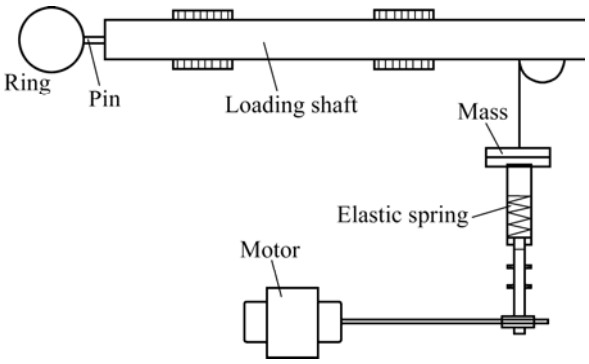

图 1 MMS-1G 型销盘高温摩擦磨损实验机示意图

Fig.1 Schematic map of MMS-1G pin-on-ring high temperature tribotester

$$\Delta m = m_0 - m\ , \qquad \mu = \frac{M}{P_v \cdot R}$$

式中 m_0 为试样初始质量，m 为磨损后质量，M 为摩擦力矩，P_v 为载荷，R 为摩擦盘半径。

2 结果与分析

2.1 复合涂层显微组织与性能

图 2 所示为各组分的激光熔覆组织宏观表面形貌，Ni45(质量分数，%)的涂层表面呈金属光泽，涂层致密(见图 2(a))，而图 2(b)~2(f)分别为成分(质量分数，%)为 Ni45-0CaF_2-15WS_2、Ni45-5CaF_2-10WS_2、Ni45- 7.5CaF_2-7.5WS_2 、Ni45-10CaF_2-5WS_2 、Ni45-15CaF_2- 0WS_2 在相同工艺条件下的涂层表面宏观形貌。可以发现，当 CaF_2 总含量低于 7.5%，随着 CaF_2 含量的增加，熔覆层表面越来越光滑；而当 CaF_2 总含量超过 7.5%时，涂层表面浮渣逐渐增多，单道涂层不连续。熔覆同组分粉末时，激光扫描速度从 6 mm/s 提高到 10 mm/s，单道熔覆层的宽度下降。并且在成分为 Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 时都达到较宽的单道熔覆涂层，分别为 6.99 和 6.69 mm。

激光熔覆涂层断面组织由表及里依次为熔覆区、过渡区、热影响区、基材，不同成分和熔覆工艺对最终涂层组织形态有极大的影响。图 3 所示为成分为 Ni45-5CaF_2-10WS_2 的涂层断面组织，其形态比较均匀，据其 EDX 显示，涂层表面(熔覆区)的 Cr 元素含量相对中间(过渡区)、界面(热影响区)的要高，说明该区有 Cr 的化合物富聚。随着 CaF_2 含量的增加，熔覆区的疏松组织很明显，过渡区和热影响区组织致密，见图 4，EDX 显示该区富聚大量钨、钙、氧元素。XRD

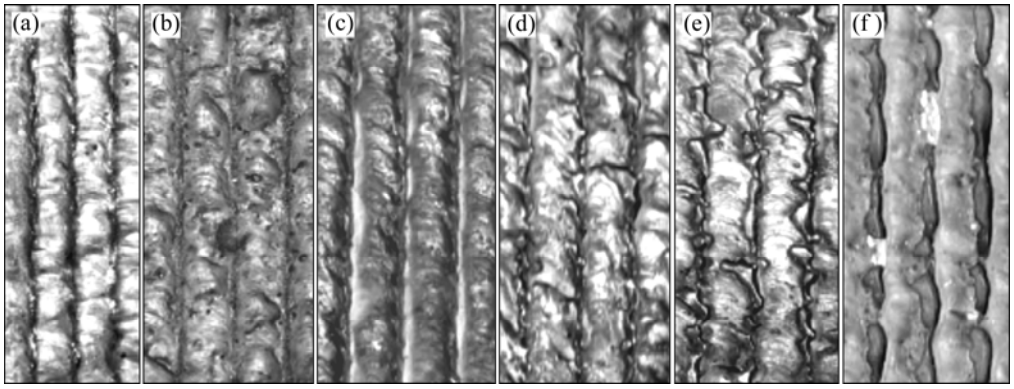

图 2　Ni45-CaF_2-WS_2 体系熔覆涂层表面宏观形貌

Fig.2　Macrographs of laser cladding Ni45-CaF_2-WS_2 composite coatings: (a) 100:0:0; (b) 85:0:15; (c) 85:5:10; (d) 85:7.5:7.5; (e) 85:10:5; (f) 85:15:0

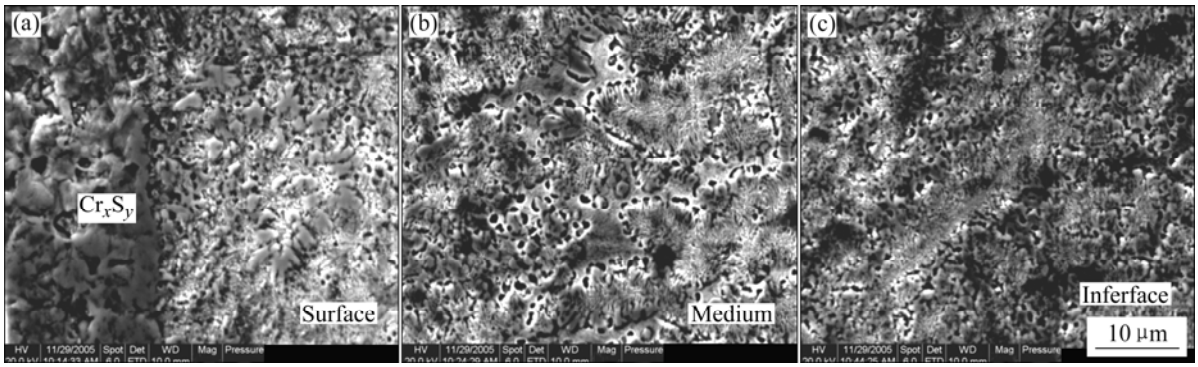

图 3　Ni45-5CaF_2-10WS_2 熔覆组织断面的 SEM 形貌

Fig.3　SEM morphologies of cross-sections of laser cladding Ni45-5CaF_2-10WS_2 coating

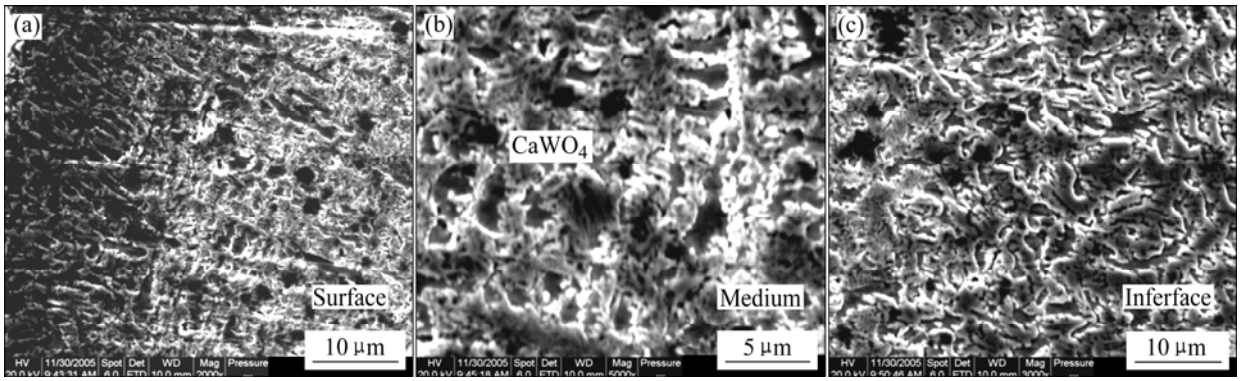

图 4　Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 熔覆组织断面的 SEM 形貌

Fig.4　SEM morphologies of cross-sections of laser cladding Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 coating

分析结果表明，Ni45-CaF_2-WS_2 体系粉末经过激光熔覆后有 Cr_xS_y 及 $CaWO_4$ 生成，见图 5。由此可以推断图 3 表层的絮状物可能为 Cr_xS_y，黑色小颗粒为 WS_2 所在，并且 WS_2 在涂层中分布比较均匀；图 4 过渡区下可能是新的物相 $CaWO_4$。

从图 6 可知，Ni45-CaF_2-WS_2 体系粉末各组分熔覆组织断面的显微硬度测试结果表明，涂层硬度由表及里几乎呈递减趋势，涂层表面硬度最高，基体由于稀释度较大，硬度最低，这与粉末本身及生成物理化特性、分布状态有关，也与激光熔覆熔池的形成和快速冷凝过程有关。当扫描速度为 6 mm/s 时，100%Ni45 粉末形成的涂层整体硬度最低，涂层表面由于冷凝过

快，过冷度较大，硬度较高。加入 CaF_2、WS_2 后，由于 CaF_2 质硬且脆[12]，涂层硬度普遍较 100%Ni45 的要高。

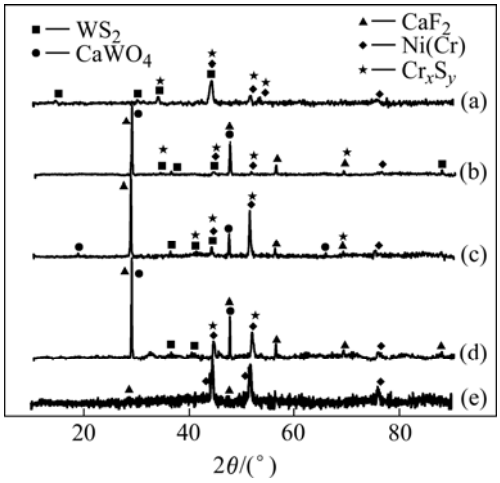

图 5 Ni45-CaF_2-WS_2 体系的激光熔覆组织的 XRD 谱

Fig.5 XRD patterns of laser cladding Ni45-CaF_2-WS_2 composite coatings: (a) 85:0:15; (b) 85:5:10; (c) 85:7.5:7.5; (d) 85:10:5; (e) 85:15:0

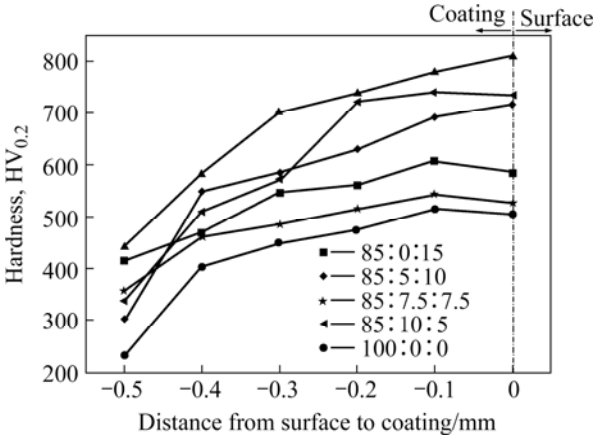

图 6 Ni45(100%)及 Ni45(85%)体系激光熔覆层显微硬度

Fig.6 Microhardness of laser cladding composite coatings

图 7 显示了激光熔覆各成分涂层在载荷为 10 N，摩擦副线速度为 1 m/s 时的摩擦曲线。成分 Ni45-5CaF_2-10WS_2、Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2、Ni45-10CaF_2-5WS_2 涂层的摩擦因数分别在 0.4~0.44、0.28~0.36、0.46~0.56 之间波动，而对 Ni45-10CaF_2-5WS_2 涂层的室温及 400 ℃摩擦测试表明，400 ℃时摩擦因数略高，温度对该涂层摩擦因数的影响较小，见图 8。磨损测试结果表明成分为 Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 的涂层在相同摩擦距离条件下，涂层损失量最少，见图 9。

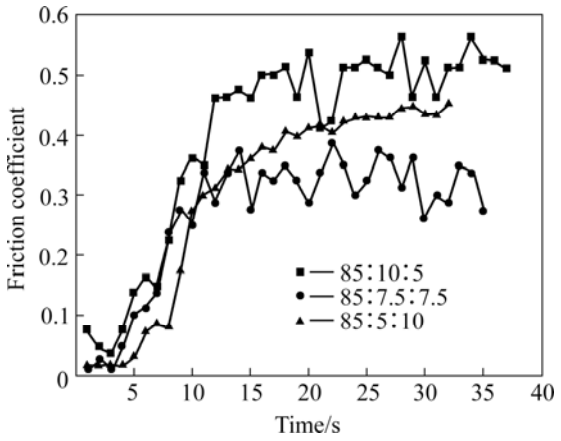

图 7 Ni45(85%)激光熔覆层室温摩擦因数

Fig.7 Friction coefficients of laser cladding Ni45(85%) composite coatings at room temperature

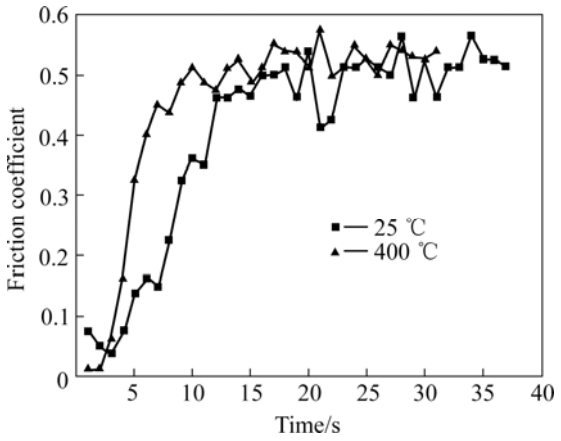

图 8 Ni45-10CaF_2-5WS_2 涂层在不同温度的摩擦因数

Fig.8 Friction coefficients of laser cladding Ni45-10CaF_2-5WS_2 composite coating at different temperatures

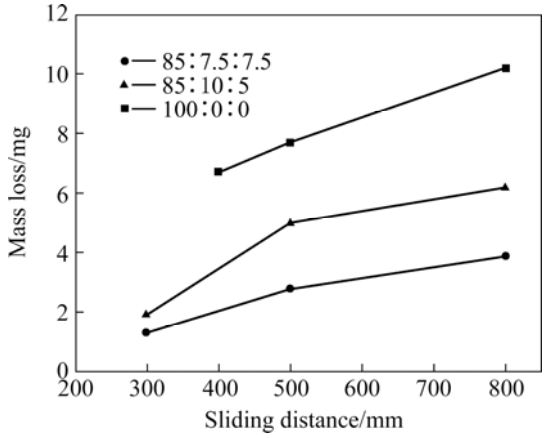

图 9 熔覆涂层室温的干摩擦磨损性能

Fig.9 Wear properties of laser cladding coatings at room temperature

2.2　结果分析与讨论

当 CaF_2 总含量低于 7.5%的 Ni45-CaF_2-WS_2 体系粉末激光熔覆时，CaF_2 因密度小，在快速熔凝过程中，有很大一部分漂浮到涂层表面，增强了熔池的流动性，改善了激光熔体对基材的润湿铺展性能，形成较宽的单道涂层；而当 CaF_2 总含量超过 7.5%时，熔池特性发生了改变，大量的 CaF_2 粉末阻碍了 Ni45 粉末的熔化，冷凝的金属没完全铺展开，形成窄的单道涂层。另外，随着 WS_2 含量增加，部分 WS_2 在高温分解、氧化成 WO_3 了，少量没被氧化成 WO_3 的 WS_2 冷却后保留在涂层中，而 WO_3 进一步与离子化的 CaF_2 化合反应生成 Gibbs 自由能更低的 $CaWO_4$，因其密度大而富聚在涂层的过渡区以下，减少了 CaF_2 上浮到熔池表面，改善了熔池的流动性。但当 WS_2 含量增大到 15%时，熔池中没有 CaF_2，涂层与基体的润湿性变差。

$WS_2 \rightarrow W+S$

$W+O_2 \rightarrow WO_3$

$WO_3+CaF_2 \rightarrow CaWO_4$

Ni45 自熔性合金粉中 Cr 元素一定程度上促进了 WS_2 的分解，因为按照 Ni、Cr、W、Fe 等与 S 形成化合物的 Gibbs 自由能可知，WS_2、Cr_xS_y、FeS、NiS 等的 Gibbs 自由能依次增加，见图 10。尽管形成 WS_2 所需要的能量最少，但 WS_2 在 5l0 ℃开始分解，导致 S 出现，因涂层中 W 含量远小于 Cr 含量，大量 S 与 Cr 发生反应生成低密度的 Cr_xS_y 富聚在涂层表面；另外，部分 Cr 也会向 Ni/WS_2 界面扩散而反应产生 Cr_xS_y，并浮起在涂层的表面和中间富聚。至于涂层中没 FeS、NiS 的原因，一是形成 FeS、NiS 的自由能较 Cr_xS_y 高，二是涂层粉末中 Fe 含量较少的缘故。

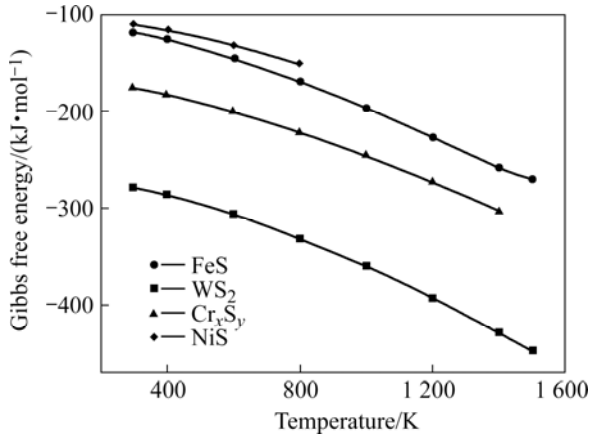

图 10　Fe、W、Cr 和 Ni 各自硫化物的 Gibbs 自由能曲线

Fig.10　Curves of Gibbs free energy of sulfides of Fe, W, Cr and Ni

至于涂层的摩擦性能，因 WS_2 是层状结构，质软，低温润滑性能好，而 CaF_2 在 500 ℃时，才由脆性向塑性转变，润滑性能逐渐增强[13]，故低温时增加 CaF_2 的含量，对改善涂层摩擦性能并无多大帮助，但过多的 WS_2 使熔池的流动性能变差，WS_2 分解量变多。当成分为 Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 时，涂层中生成 $CaWO_4$ 相及 Cr_xS_y 相较其它组分的要多(可由图 5 的峰值得知)，而 $CaWO_4$ 及 Cr_xS_y 均有较好的摩擦性能[14]，导致涂层的润滑性能、耐磨性能较好。

3　结论

1) 激光熔覆 Ni45-CaF_2-WS_2 体系粉末，制备了组织均匀、摩擦性能良好的自润滑涂层。

2) 在相同的激光熔覆条件下，Ni45-CaF_2-WS_2 体系粉末均获得了含有 $CaWO_4$ 相及 Cr_xS_y 相的涂层，且成分为 Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 的涂层具有较小的磨损量，摩擦因数为 0.28~0.36，而 Ni45-10CaF_2-5WS_2 涂层 400 ℃较室温时摩擦因数略高，温度对该涂层摩擦因数的影响较小。

3) CaF_2 含量低于 7.5%时，熔池的流动性有很好的改善，涂层润湿性较好，涂层表面光滑，且在成分为 Ni45-7.5CaF_2-7.5WS_2 时形成较宽的单道熔覆涂层，而当 CaF_2 含量高于 7.5%时，熔池特性发生了改变，单道熔覆涂层宽度随 CaF_2 含量增加而变窄。

REFERENCES

[1] COHEN S R, RAPOPORT L, PONOMAREV E A, COHEN H, TSIRLINA T, TENNE R, LEVY-CLEMENT C. The tribological behavior of type Ⅱ textured MX_2 (M=Mo, W; X=S, Se) films[J]. Thin Solid Films, 1998, 324: 190−197.

[2] DONNET C, ERDEMIR A. Solid lubricant coatings: recent developments and future trends[J]. Tribology Letters, 2004, 17(3): 389−397.

[3] 关振中. 激光加工工艺手册[M]. 北京: 中国计量出版社, 1998: 236−337.
GUAN Zhen-zhong. Handbook of laser process technology[M]. Beijing: China Metrology Press, 1998: 236−337.

[4] HIDOUCI A, PELLETIER J M, DUCOIN F, DEZERT D, EL GUERJOUNA R. Microstructural and mechanical characteristics of laser coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 123: 17−23.

[5] JENG M C, SOONG Y L. Wear behaviour of solid lubricants Ag and BaF_2-CaF_2 obtained by laser surface cladding[J]. Surface & Coatings Technology, 1993, 57: 145−150.

[6] LI Q, SONG G M, ZHANG Y Z, LEI T C, CHEN W Z. Microstructure and dry sliding wear behavior of laser clad Ni-based alloy coating with the addition of SiC[J]. Wear, 2003, 254: 222−229.

[7] 王黎钦, 应丽霞, 张三川, 齐毓霖. 氮化硅/石墨激光合金化涂层的组织结构与性能研究[J]. 中国激光, 2003, 30(9): 855−858.
WANG Li-qin, YING Li-xia, ZHANG San-chuan, QI Yu-lin. Microstructure and performance of laser alloying Si_3N_4/graphite composite coating[J]. Chinese Journal of Lasers, 2003, 30(9): 855−858.

[8] WANG H M, YU Y L, LI S Q. Microstructure and tribological properties of laser clad CaF_2/Al_2O_3 self-lubrication wear-resistant ceramic matrix composite coatings[J]. Scripta Materialia, 2002, 47: 57−61.

[9] TOBAR M J, ALVAREZ C, AMADO J M, RODRIGUEZ G, YANEZ A. Morphology and characterization of laser clad composite NiCrBSi-WC coatings on stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6313−6317.

[10] ROESCHER A, ALOIS TINNEMANS H A. A new coating for deep drawing with preservation-lubricant- primer properties[J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43: 111−122.

[11] IWAMA T, MORIMOTO Y. Die life and lubrication in warm forging[J]. Journal of Materials Processing Technology, 1997, 71: 43−48.

[12] WANG Li-bo, WANG Bo, WANG Xiao-bo, LIU Wei-min. Tribological investigation of CaF_2 nanocrystals as grease additives[J]. Tribology International, 2007, 40: 1179−1185.

[13] 韩杰胜, 王静波, 张树伟, 孟军虎, 吕晋军. Fe-Mo-CaF_2 高温自润滑材料的摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(4): 306−310.
HAN Jie-sheng, WANG Jing-bo, ZHANG Shu-wei, MENG Jun-hu, LÜ Jin-jun. Study on the tribological properties of Fe-Mo-CaF_2 high temperature self-lubricating material[J]. Tribology, 2003, 23(4): 306−310.

[14] 孟军虎, 吕晋军, 王静波, 杨生荣. 两种镍基合金的高温摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2002, 22(3): 184−188.
MENG Jun-hu, LÜ Jin-jun, WANG Jing-bo, YANG Sheng-rong. Study on friction and wear properties of several Ni-based alloys in sliding against Co-WC at elevated temperature[J]. Tribology, 2002, 22(3): 184−188.

(编辑 陈爱华)