

# Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合涂层的制备及其耐磨耐蚀性能研究

裴旭<sup>1,2</sup>, 易剑<sup>2</sup>, 王骐<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 台州学院机械工程学院, 浙江台州 318000)

**摘要:** 采用电火花沉积和激光熔覆技术在 45 号钢基体表面沉积制备 Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层。通过研究涂层的显微硬度分布、耐磨和防腐性能发现: 在 900 W 功率下, 电火花沉积的 Ni 基过渡层质量较好, 过渡层厚度达到了 110 μm 左右, 且与基体冶金结合具有较高的结合力。利用激光熔覆技术在 Ni 基过渡层上熔覆纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉体 (3Y-TZP), 纳米 ZrO<sub>2</sub> 涂层平均厚度约为 20 μm。Ni-ZrO<sub>2</sub> 纳米复合涂层的表面平均硬度为 934.19HV0.1, 最高硬度可达 1145HV0.1, 相对于基体, 硬度提高了 3.8 倍。摩擦磨损和腐蚀试验发现复合涂层的耐磨性能和耐蚀性能较基体都有明显的提升。

**关键词:** 纳米氧化锆; 45 号钢; 电火花沉积; 激光熔覆; 复合涂层; 耐磨耐蚀

**中图分类号:** TB304 **文献标志码:** A

## 0 引言

随着模具行业的发展, 对模具的使用寿命和精度的要求越来越高。磨损和腐蚀是导致模具使用过程中失效的主要因素。表面强化技术可以在金属材料表面形成耐磨、防腐、耐高温和具有某些其他特殊性能的保护层, 以此来扩展金属工件的应用范围和使用寿命<sup>[1]</sup>。同时该技术也可以用于对损坏区的局部修复。故采用表面强化技术, 在模具表面沉积防腐、耐磨的陶瓷涂层开始受到人们的关注。然而, 常用的耐磨、防腐陶瓷涂层由于热膨胀系数与金属基体相差过大, 导致涂层热应力大, 容易开裂。ZrO<sub>2</sub> 由于热膨胀系数高, 且具有硬度高、耐磨性能好和热稳定性较强等优良性能, 已经得到了广泛应用<sup>[2-3]</sup>。为了进一步减小 ZrO<sub>2</sub> 涂层与金属基体间热膨胀系数的差异, 降低涂层与基体间热应力, 常常在 ZrO<sub>2</sub> 涂层与金属基体间增加一个金属过渡层。相对于合金涂层, 金属-ZrO<sub>2</sub> 复合陶瓷涂层因其物理化学性能优良、机械强度高、硬度高和热膨胀系数小等特点, 已被广泛应用于刀具和模具等制造业中<sup>[4]</sup>。

电火花沉积(ESD)是一种利用高密度能量的电

能对金属表面进行沉积处理的工艺技术。在氩气氛围保护下, 金属工件(阴极)和电极材料(阳极)的接触部位产生高温, 使电极材料与被沉积的工件之间产生火花放电, 形成沉积层<sup>[5-6]</sup>。电火花沉积涂层和金属工件表面属于冶金结合, 改善了工件表面的物理化学性能及力学性能, 材料心部的性能不受影响。使用电火花沉积技术可以有效地提高工件表面的抗高温氧化性、耐磨性以及耐腐蚀性等<sup>[7-8]</sup>。近年来, 激光熔覆技术得到了大量的研究与发展, 它通过激光束快速加热基体表面的熔覆材料, 使其在极短的时间内熔化并迅速冷却凝固, 进而在基体表面得到熔覆涂层。本文通过电火花沉积技术在基体上沉积了一层 Ni 基合金过渡层, 然后利用激光熔覆技术在其上涂覆了一层 ZrO<sub>2</sub> 涂层, 并对该复合涂层的耐磨耐蚀性能进行研究。

## 1 实验材料及方法

基体材料为 45 号钢, 尺寸为 40 mm×25 mm×10 mm, 成分见表 1。电极材料为镍基合金, 直径为 3.2 mm, 成分见表 2。实验前用 400# 砂纸打磨基体, 然后用超声波和酒精清洗去除表面油污。

收稿日期: 2014-09-04

作者简介: 裴旭(1990-), 男, 河南洛阳人, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料方面的研究。

通信作者: 易剑, E-mail: yj7979@tzc.edu.cn

表 1 45 号钢化学成分

成分	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Fe
质量分数/%	0.42~0.50	0.50~0.8	0.17~0.37	≤0.2	≤0.30	≤0.25	其余

表 2 Ni 基电极化学成分

成分	C	Mn	Si	S	Fe	Ni
质量分数/%	2.00	1.00	2.50	0.03	8.00	其余

在氩气保护氛围下,使用已经处理好的电极材料在基体表面电火花沉积一层 Ni 基合金过渡层,氩气流量设定为 5 L/min。沉积参数采用前期优化出的数据:电压 60 V,功率 900 W,生产率约 0.5 cm<sup>2</sup>/min,沉积面积 3 cm<sup>2</sup>。

激光熔覆设备采用 JHM-1GY-300D 激光焊接机,把自制的粒径为 32~50 nm 的纳米 ZrO<sub>2</sub> 粉末均匀撒在 Ni 基涂层表面进行熔覆,熔覆参数:脉宽 6.0 ms、电流 68 A、功率 200 W、频率 6 Hz、扫描速度 0.8 mm/s。

采用 Axio CSM 700 共聚焦显微镜观察测量涂层厚度,随机选取 10 个区域,取平均值。采用 S4800 型扫描电镜(SEM)及能谱仪(EDS)观察涂层截面的组织形貌和成分。将涂层表面用 600# 砂纸轻轻打磨,用 HMV-G 型显微硬度仪测量涂层的截面硬度及表面硬度,加载时间 15 s,试验加载力为 980.7 mN,随机选取 10 个区域测量,取其平均值。

采用 MMW-1 型屏显式万能摩擦磨损试验机对涂层进行耐磨性能测试,摩擦副选用小球盘摩擦副,试验加载力为 10 N,加载时间 30 min,转速 400 r/min,采用的磨球为 YG8 硬质合金球。用精度为 0.1 mg 的 GH-202 型电子分析天平测量质量损失,并用绝对损失量和相对耐磨性来表征该涂层的耐磨性能。用 CHI 电化学工作站及 Zahner 电化学工作站测试涂层耐腐蚀性能,腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液。采用三电极体系连接电极,铂电极为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极。测试涂层的塔菲尔曲线(Tafel 曲线)及交流阻抗谱图(Nyquist 图)。测试 Tafel 曲线的动电位扫描速率为 0.01 V/s, Nyquist 图的参数为扰动信号 5 mV,频率区间 0.1~100 Hz。

## 2 实验结果及分析

### 2.1 复合涂层表面形貌及能谱分析

图 1 是 SEM 显微观察到的复合涂层表面形貌。图 1 显示有致密的晶粒分布在涂层表面。

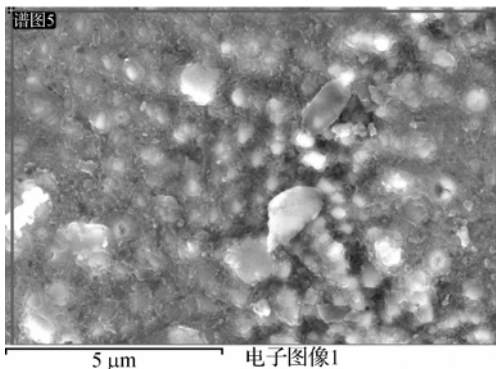


图 1 复合涂层表面显微选区(SEM)

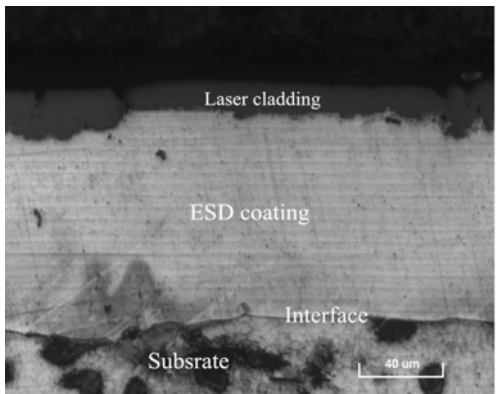
EDS 分析结果见表 3。表 3 表明涂层表面主要含有 Zr、Fe、C、O 元素。由于 ZrO<sub>2</sub> 与 45 号钢的润湿性较差,采用电火花沉积 Ni 基合金涂层作为过渡涂层后,易于在 Ni 基合金涂层表面得到连续致密的 ZrO<sub>2</sub> 涂层。

表 3 沉积层表面各元素含量

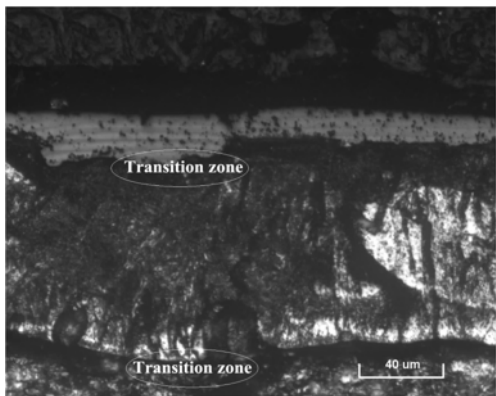
元素	C	O	Mn	Fe	Ni	Zr
物质的量分数/%	9.81	55.92	1.01	18.25	2.72	12.29

### 2.2 复合涂层显微组织分析

复合涂层的显微金相组织如图 2 所示。



(a) 涂层截面形貌



(b) 腐蚀后涂层截面形貌

图 2 复合涂层的显微金相组织

图2(a)显示,复合涂层的厚度约为115  $\mu\text{m}$ ,激光熔覆区的厚度约为20  $\mu\text{m}$ ,由图可以看出整个截面主要分为三个区:基体、电火花沉积区和激光熔覆区。用硝酸酒精腐蚀液作腐蚀处理后的截面如图2(b)所示,可以看到电火花沉积区与基体之间以及电火花沉积区与激光熔覆区之间都存在明显的过渡区。这两个过渡区组织致密连续,说明这两种工艺制备的涂层与基体以及ESD涂层与Ni基涂层间都呈现出良好的冶金结合。从图2(b)可以看出,涂层没有明显的裂纹,表明Ni基涂层作为过渡涂层较好地缓和了激光熔覆时由于急热急冷作用导致的涂层内部拉应力,同时,Ni基涂层较厚,保证了复合涂层的整体厚度。

## 2.3 复合涂层的硬度及耐磨性能

### 2.3.1 不同样品涂层表面硬度

Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层,Ni基合金涂层,45号钢基体的表面硬度测量结果如图3所示。

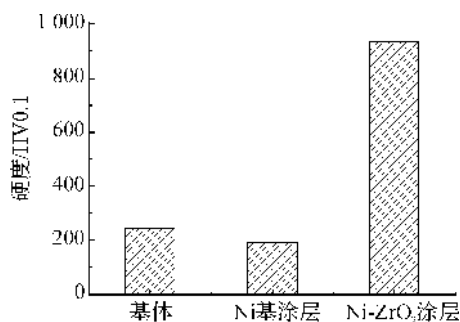


图3 不同样品涂层表面显微硬度

由图3可知,Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层明显比基体和Ni基涂层的硬度高,Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层的平均硬度为934.19HV0.1,最高可达1145HV0.1;45号钢表面硬度为247.1HV0.1;Ni基涂层的表面硬度最低,平均硬度仅为192.5HV0.1,最高硬度为216HV0.1。电火花沉积Ni基涂层的硬度最低,通过激光熔覆ZrO<sub>2</sub> 粉体后使得ZrO<sub>2</sub> 均匀致密分布在Ni基涂层表面,细化了涂层上部晶粒,增强了涂层的硬度。Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层的表面硬度约为Ni基涂层的4.8倍,为基体的3.8倍。

### 2.3.2 不同样品涂层截面硬度

图4为复合涂层的截面显微硬度。由图4可知,复合涂层的截面硬度从基体到电火花沉积层先减小后增大,从电火花沉积层到激光熔覆层时硬度明显增大,表明激光熔覆得到的ZrO<sub>2</sub> 涂层显著增加了涂层的硬度。对于电火花沉积层和激光熔覆层的硬度对比,相当于是对电火花沉积层的热影响区进行淬火处理,该区域组织更为细小致密,使得硬度有很大提高。

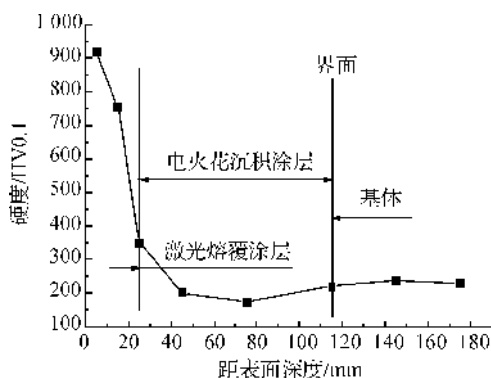


图4 复合涂层截面硬度分布

### 2.3.3 涂层的耐磨性能

实验中采用相对耐磨性来对比涂层的耐磨性能。45号钢基体、Ni基合金涂层、Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层的摩擦磨损试验结果如表4所示。

表4 摩擦磨损试验结果

样品	45号 钢基体	Ni基合 金涂层	Ni-ZrO <sub>2</sub> 复合涂层
平均质量 损失/mg	3.6	5.4	2.2

$$Q = \Delta m_{\text{基体}} / \Delta m_{\text{涂层}} = 3.6 / 2.2 = 1.64,$$

其中:Q为相对质量损失量, $\Delta m_{\text{基体}}$ 为基体的磨损损失量, $\Delta m_{\text{涂层}}$ 为涂层的磨损损失量。结果表明,复合涂层耐磨性相对于基体提高了1.64倍。这是由于激光熔覆使得涂层表面晶粒细化,ZrO<sub>2</sub> 在涂层表面分布致密均匀,提高了涂层的耐磨性和硬度。

### 2.4 复合涂层的耐蚀性能

图5所示为45号钢基体、Ni基涂层、Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层在3.5%NaCl溶液中性腐蚀环境中的Tafel曲线。由图5可知,45号钢基体、Ni基涂层和Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层的自腐蚀电位分别为-817、-550、-613 mV。在3.5%NaCl溶液中性腐蚀环境中,Ni基涂层和Ni-ZrO<sub>2</sub> 复合涂层的自腐蚀电位比基体要高,说明这两种涂层更耐腐蚀。

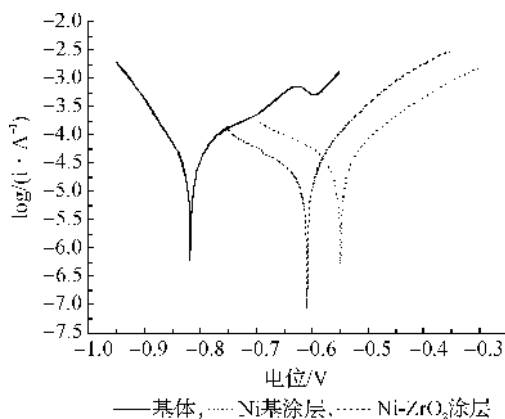


图5 不同试样在3.5%NaCl溶液中的Tafel曲线

图6所示为基体和涂层在3.5%NaCl溶液中性腐蚀环境中的电化学阻抗Nyquist图谱。结果表明, Ni-ZrO<sub>2</sub>复合涂层及Ni基涂层的容抗半径显著高于基体, 在电化学反应过程中电子转移阻力最大, 耐腐蚀性能更好。

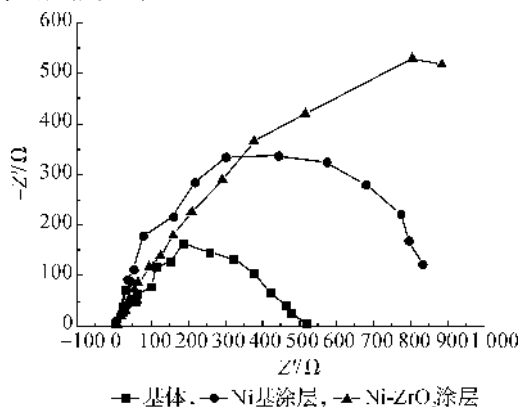


图6 不同试样在3.5%NaCl溶液中的Nyquist曲线

### 3 结 论

a) 电火花沉积和激光熔覆工艺联用, 采用优化的工艺参数可以制备得到厚度约为100~120 μm的Ni-ZrO<sub>2</sub>复合涂层, 其中激光熔覆区的厚度约为20 μm;

b) 涂层与基体45号钢以及涂层与涂层之间呈良好的冶金结合, Ni-ZrO<sub>2</sub>复合涂层表面主要为Fe、Zr的碳化物和氧化物, 该硬质相均匀分散在涂层整体表面。Ni-ZrO<sub>2</sub>复合涂层的表面硬度相对于基体提高了3.8倍, 平均硬度可达934.19HV0.1, 最高可达1145HV0.1;

c) Ni-ZrO<sub>2</sub>复合涂层的耐磨性能较基体提高了

1.6倍。在3.5%NaCl溶液中性腐蚀环境中, 因为Ni-ZrO<sub>2</sub>复合涂层表面存在大量致密均匀分布的ZrO<sub>2</sub>, 从而使其耐腐蚀性能相对于基体得到了很大提高。

### 参考文献:

- [1] Nikolenko S V, Pyachin S A, Burkov A A. Formation of electrospray coatings of the VK8 hard alloy with the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive [J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2011, 52(1): 56-61.
- [2] Ouyang J H, Nowotny S, Richter A, et al. Laser cladding of yttria partially stabilized ZrO<sub>2</sub> (YPSZ) ceramic coatings on aluminum alloys [J]. Ceramics International, 2001, 27(1): 15-24.
- [3] Ouyang J H, Sasaki S. Microstructure and tribological characteristics of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings deposited by laser-assisted plasma hybrid spraying [J]. Tribology International, 2002, 35(4): 255-264.
- [4] 王英姿, 陶文宏, 吴波. 评价氧化铝陶瓷性能与显微结构的关系 [J]. 实验技术与管理, 2002, 19(4): 51-53.
- [5] Wang Jiansheng, Meng Huimin, Yu Hongying, et al. Characterization and wear behavior of WC-0.8 Co coating on cast steel rolls by electro-spark deposition [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2009, 16(6): 707-713.
- [6] Norbert R, Konrad B. Performance properties of electro-spark deposited carbide-ceramic coatings modified by laser beam [J]. Physics Procedia, 2010, 5(A): 417-423.
- [7] 高玉新, 赵成, 易剑. 电火花沉积Ni-Cr合金涂层的组织及性能 [J]. 材料工程, 2012(3): 74-78.
- [8] 王建升. 电火花沉积工艺及沉积层性能的研究 [J]. 表面技术, 2005, 34(1): 27-30.

## Preparation of Ni-ZrO<sub>2</sub> Nano-composite Coating and Study on Its Performance of Wear and Corrosion Resistance

PEI Xu<sup>1,2</sup>, YI Jian<sup>2</sup>, WANG Tao<sup>1</sup>

- (1. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2. College of Mechanical Engineering, Taizhou University, Taizhou 318000, China)

**Abstract:** In this study, Ni-ZrO<sub>2</sub> nano-composite coating was prepared on the surface of 45 steel substrate by electro-spark deposition (ESD) and laser cladding technique. The hardness, the wear and corrosion resistance of the coating were investigated. The results show that the quality of Ni transitional coating prepared by ESD at 900 W is good, and the thickness of the transitional coating is about 110 μm. The Ni transitional coating metallurgically bonded with the substrate had good binding force. Nano-ZrO<sub>2</sub> powders (3Y-TZP) were melted by laser cladding on the Ni transitional coating, and the average thickness of the ZrO<sub>2</sub> composite coating was 20 μm. The average hardness of Ni-ZrO<sub>2</sub> nano-composite coating was 934.19HV0.1, and the maximum hardness was 1145 HV0.1. The hardness of the composite coating was 3.8 times of that of the substrate. The experiments show that the performance of wear and corrosion resistance of the composite coating was improved significantly.

**Key words:** nano-zirconia; 45 steel; electro-spark deposition; laser cladding; composite coating; wear and corrosion resistance

(责任编辑: 张祖尧)