# 等离子熔覆 Ni 基 Ti (C, N) 复合增强涂层研究

章 正<sup>1,2</sup>,黄传辉<sup>2\*</sup>,张 宁<sup>2</sup>,马西良<sup>2</sup>,谢芸娜<sup>2</sup>

- 1. 盐城工学院 机械工程学院, 江苏 盐城 224051
- 2. 徐州工程学院 机电工程学院, 江苏 徐州 221018

**摘要:** Q235 钢存在耐磨性能及硬度较差等问题。采用等离子熔覆技术在 Q235 钢表面制备了 Ti (C, N) 增强 Ni 基复合涂层,研究了不同含量的 TiC 和 TiN 颗粒对 Ni 基复合涂层微观组织与性能的影响。结果表明: Ni 基增强涂层主要由 FeNi<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>、NiTi 等基体相,以及 Ti (C、N)等硬质相组成。涂层的显微硬度随 TiC 的含量增加而增大,其中当添加 20 wt% TiC 和 10 wt% TiN 时显微硬度最高,可达 847.6HV<sub>1.0</sub>。随着 TiN 含量的升高由氧化磨损向黏着磨损、磨料磨损和氧化磨损转变。其中,当 TiC、TiN 的质量分数为 20%、10%时具有最低的磨损失重率 1.21×10<sup>-3</sup>g/N·h。

关键词: 等离子熔覆; Ti (C, N); 显微硬度; 磨损

# The Study of Plasma Cladding of Ni-Based Ti(C, N) Composite Reinforced Coatings

ZHANG Zheng<sup>1, 2</sup>, HUANG Chuanhui <sup>2\*</sup>, ZHANG Ning <sup>2</sup>, Ma Xiliang<sup>2</sup>, XIE Yunna<sup>2</sup>

# 1. School of Mechanical Engineering, Yancheng Institute Of Technology, Yancheng 224051, Jiangsu Province, China

# 2. School of Mechanical & Electrical Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou 221018, Jiangsu Province, China

**Abstract:** The Q235 steel has issues with poor wear resistance and hardness. To address this, a Ti(C , N)-reinforced Ni-based composite coating was fabricated on the surface of Q235 steel using plasma cladding technology. The influence of different TiC and TiN particle concentrations on the microstructure and properties of the Ni-based composite coating was investigated. The results show that the Ni-based reinforced coating primarily consists of matrix phases such as FeNi<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, and NiTi, as well as hard phases like Ti(C , N). The microhardness of the coating increases with the TiC content, reaching a maximum of 847.6 HV<sub>10</sub> when 20 wt% TiC and 10 wt% TiN are added. As the TiN content increases, the wear mechanism transitions from oxidative wear to adhesive wear, abrasive wear, and oxidative wear. The coating exhibits the lowest wear weight loss rate,  $1.21 \times 10^{-3}$ g/N·h, when the mass fractions of TiC and TiN are 20% and 10%, respectively.

Keywords: Plasma cladding; Ti (C, N); Microhardness; Wear

Q235 钢作为一种常见的低碳结构钢,在多个领域中具有重要用途,具有一定强度、良好的可塑性和优越的焊接性能,使其成为建筑工程、汽车制造、船舶制造、石油化工、机械制造、电力设备等行业中不可或缺的材料<sup>[1]</sup>,但 Q235 钢易受严重的交变载荷的影响,导致严重的磨损问题<sup>[2]</sup>。等离子熔覆技术作为一种环保的再制造工艺,受到了广泛关注<sup>[3]</sup>。该技术的特点包括多种熔覆材料选择、细小且均匀的组织结构、与基体形成冶金结合、成本低廉以及高效率。其工艺过程涵盖了高温质化、混合、扩散、反应和固化等步骤。与激光熔覆相比,等

基金项目: 徐州市高校服务 "343" 产业发展项目 (gx2023020); 徐州市科技计划项目(KC23313、KC23404); 江苏省高等学校 自然科学研究重大项目 (23KJA460013); 江苏省产学研合作项目 (BY20230206); 徐州工程学院大学生创新训练 计划项目(xcx2024076)

**第一作者:**章正(1999—),男,江苏宿迁,研究生,主要从事增材制造和摩擦磨损方向的研究。邮箱:18136650329@163.com 通讯作者:黄传辉(1970—),男,江苏徐州,博士,教授,主要研究方向为工程摩擦学。邮箱: huangch2008@xzit.edu.cn

离子熔覆具有设备成本低、操作简便和无污染等优势吗。

镍基合金因其优异的高温耐性和抗蠕变性等特点,受到了广泛学者的关注 <sup>[7]</sup>。Ti(C,N)是一种性能优良、用途广泛的非氧化物陶瓷材料,兼具TiN和TiC的优点, 它具有熔点高、硬度高、耐磨损等优点<sup>[6]</sup>。尹等人<sup>[8]</sup>探究了不同含量的TiC对Fe基熔覆层的影 响,发现在熔覆层组织晶界位置存在(Fe、Cr)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>析出,熔覆层的硬度由细晶强化和第二相 强化共同作用下得到增强。崔等<sup>[9]</sup>研究不同质量分数 WC-10Co-4Cr 对 Fe 基熔覆层组织和性 能的影响,研究发现随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加,熔覆层的耐磨性能得到显著改善,这 主要由于熔覆层中的Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C、(Cr、Fe)<sub>23</sub>C<sub>6</sub>等强化相的析出,提升了熔覆层的耐磨性。陈等 <sup>[10]</sup>研究了C含量对TiCN涂层的影响,发现涂层的纳米硬度、弹性模量随C含量的增加呈先 增大后减小。马等<sup>[11]</sup>研究了TiC添加方式对亚共晶高铬铸铁熔覆层的影响,发现原位合成的 TiC 分布更为弥散均匀,其摩擦磨损性能显著优于外添加法。龚等<sup>[12]</sup>在TC4 合金表面制备了 CeO<sub>2</sub>/Ni60A 复合涂层,研究表明适量的CeO<sub>2</sub>添加能够改善并细化涂层的微观组织。然而, 随着CeO<sub>2</sub>含量的增加,熔池黏度上升,导致流动性变差,影响熔覆层成型质量。此外,过 量添加TiC和TiN 会引发第二相团聚并增加组织缺陷,从而降低熔覆层的致密性,导致其 耐磨性能下降<sup>[13]</sup>,因此有必要研究TiC、TiN添加量对Ni基复合涂层的硬度和耐磨性影响, 这对于制备具有优异性能的Ni 基熔覆层具有一定的指导作用。

本文采用等离子熔覆技术在 Q235 钢表面制备了 Ni 基复合增强涂层,并探讨了不同含量的 TiC 和 TiN 颗粒对 Ni 基复合涂层微观组织与性能的影响。

## 1 试验

#### 1.1 实验材料

本研究选用 Q235 钢作为等离子熔覆的基材,基材的化学成分(质量分数,%): 0.5Mn,0.29Si,0.18C,余量为Fe。熔覆前对基体表面进行打磨去除表面的氧化物和锈蚀, 然后用酒精进行冲洗烘干备用。熔覆粉末由 Ni60A 自溶性合金粉末(质量分数: 62%Ni,18%Cr,9.6%Fe,5.4%Si,1.0%C,余量为B)、多角 TiC(如图1(a))和 TiN (如图1(b))陶瓷颗粒组成。表1列出了不同样品的原料配比,将合金粉末在行星式球 磨机中以 65r/min 研磨1小时,随后在真空干燥箱中干燥2小时,以维持粉末的流动性。



图1 TiC 和 TiN 粉末形貌

试样编号	n (TiC) : $n$ (TiN)	TiC/%	TiN/%	Ni60A
S1	2:1	20	10	剩余量
S2	1:1	15	15	剩余量
S3	1:2	10	20	剩余量

表1 不同样品的粉末配比

1.2 复合涂层的制备

本文采用等离子熔覆预置粉末的方法,使用 DML-V02B 等离子粉末堆焊机进行熔覆试验,熔覆电流 75A,离子气流量 10L/min,保护气体为 4L/min 的氩气,防止熔覆层氧化。熔覆完成后,使用电火花切割机将试样切割成不同尺寸,并进行打磨抛光以便后续实验。

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance)对熔覆层进行物相分析,采用 Cu 靶作为阳极,加速电压 40 kV、电流 40 mA,扫描速度为 2°/min。使用 20%硝酸加氢氟酸酒精溶液(HF:HNO<sub>3</sub>=1:3)对试样横截面进行腐蚀处理,并通过扫描电子显微镜(SEM, Inspect S50)观察熔覆层的微观组织,并使用能谱仪(EDS)进行成分分布分析。使用 HVS-1000型显微维氏硬度计对熔覆层进行显微硬度测试,测试时施加 1.0 kg 载荷,保载时间为 10 s。从熔覆层顶部垂直向下,每隔 0.2 mm 选择 3 个测试点(相邻测试点之间的水平间距为 0.2 mm),取这 3 个点硬度平均值作为该位置的硬度。摩擦磨损测试则使用销盘式多功能摩擦磨损试验机(SFT-2M型)进行,对磨副为半径 4.5mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷球,测试条件为 10min测试时间、80N 加载载荷、3mm 摩擦半径和 1Hz 采样频率。通过扫描电子显微镜观察磨损区域的磨痕形貌,并利用精密分析天平称量试样前后的质量变化,计算磨损失重率。

## 2 试验结果及分析

## 2.1 相组成分析

图2是不同含量的Ti(C,N)增强Ni基复合涂层的XRD图谱。从图2(a)可以看出,涂层的物相主要由FeNi<sub>3</sub>、NiTi、Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>和Ti(C,N)等组成。NiTi的主衍射峰强度随着TiN含量的增加而增强,这表明涂层中NiTi析出相的体积分数也随之增加。NiTi相形成的原因主要是由于TiN的熔点比TiC的熔点低,因此在熔覆过程中TiN较TiC更容易在熔池中分解,分解产生的Ti和N原子在熔池中扩散,Ti与Ni元素之间的混合焓负值更大<sup>[14]</sup>,如图3所示,这说明Ti原子更倾向于同Ni原子结合析出NiTi。从图中可以看出,各涂层在41.5°左右出现了显著的特征峰,该峰对应的主相为Ti(C,N)。由于TiC和TiN都为FCC(Face-centered cubic structure,FCC)相,符合休莫-罗塞里(Hume-Rothery)条件,因此它们可以连续固溶。在熔覆过程中,部分N原子置换C原子,形成了Ti(C,N)固溶体。Ti(C,N)相形成的主要有两个原因:(1)TiC和TiN具有相似的立方晶体结构,C原子和N原子可以在TiC晶格中互溶,促使固溶体Ti(C,N)的生成。(2)由于Ti原子具有较大的原子半径,C和N原子通过其p轨道与Ti原子的d轨道重叠,实现了与Ti的结合,N原子可以逐渐取代TiC中的部分C原子,形成Ti(C,N)相[15]。



## 图 2 熔覆层的 XRD 图谱

图 2(b)为 XRD 衍射图谱的局部放大。NiTi 相的(111)晶面衍射峰在 TiN 含量增加 时表现出先左移后右移的趋势。在 TiN 质量分数为 10%、15% 和 20% 时,对应的(111)晶 面 衍 射 角 分 别 为 44.23°、 43.80°、 43.84°, 其 对 应 的 晶 格 常 数 分 别 为 3.542Å、3.575Å、3.572Å,晶格常数先增大后减小,这是由于当熔池中 Ti 元素含量较低时, 大原子半径的 Ti 倾向固溶于基相中,导致晶格膨胀和晶格常数增大<sup>[16]</sup>。当熔池中的 Ti 元素 含量增多(TiN=20%)时,Ti 原子达到固溶极限,与 Ni 原子结合析出 NiTi 相,减弱晶格 畸变,Ti 原子引起的晶格膨胀效应小于 NiTi 相析出带来的晶格收缩效应,导致晶格常数减 小。



图3 Ni 基复合增强涂层体系的原子间混合焓、原子半径及鲍林电负性[14]

## 2.2 微观结构分析

图4为S1涂层的组织形貌及结合界面。由图4 (a)可知,涂层成型良好,未发现明显 裂纹或气孔等缺陷。涂层的组织主要由平面晶、柱状晶、等轴晶、胞状枝晶和树枝状晶组成。 晶体的生长形貌主要与两个因素有关:温度梯度(G)和凝固速率(R)。图4(b)为S1 涂层的结合界面图,由图可知,在热影响区上发现平面晶,同时在其上方观察到垂直于固 液界面生长的柱状晶。在等离子熔覆过程中,由于熔覆层的散热速度较慢,导致G值较高, 但在底部界面处,R值几乎为零,因此G/R值趋向极高,晶体沿平面均匀发展形成平面晶。 随着距离界面逐渐增加,R值增大,G值减小,G/R值开始下降,晶体的择优生长方向与 熔池的散热方向相反。当生长端发生过冷现象时,液体/固体界面上的突出部位进入过冷区 域,满足形成柱状晶的条件,从而平面晶逐渐向柱状晶转变。随着离熔池底部距离增加, G/R值进一步减小,平面凝固逐渐转变,柱状晶向等轴晶过渡<sup>[17]</sup>。随着冷却速率的进一步降 低,溶质发生再分配,这种不稳定性导致界面出现周期性的凸起与凹陷,凸起部分快速生 长,随着时间的推移,这些凸起继续延伸,演变为复杂的胞状树枝晶形态。在熔池顶部或 表面区域,由于过冷状态引发界面不稳定,形成枝晶。枝晶尖端的生长速度较快,使晶体 在生长过程中呈现出细长的树枝状形态,形成树枝状晶。因此,涂层的组织结构的变化: 从平面生长的平面晶到柱状晶、等轴晶,最终过渡为胞状树枝晶、树枝状晶。



#### 图 4 S1 涂层的组织形貌及结合界面

图 5 为不同含量 Ti (C, N)的 Ni 基复合增强涂层的显微组织,涂层的上部、中部、下部均由黑色针状、灰色块状、白色基相三部分组成。从图(a1)至(a3)可以看出,随着 TiN含量的增加,黑色针状相逐渐转变为灰色相。这主要是由于熔池中溶解的 N 原子增多,促使更多的 N 原子取代了 Ti C 中的 C 原子,从而形成了 Ti (C, N)相。在凝固过程中,部分 Ti 原子固溶到 FeNi<sub>3</sub>固溶体中,大原子半径的 Ti 原子占据了固溶体中晶格节点位置,导致晶格发生膨胀与畸变,滑移位错阻力变大,起到固溶强化的作用。从图(a1)-(c1)可以 看出,随着距熔覆层表面的距离增加,黑色针状相变得更加细小,长度变短,且熔覆层顶部区域的增强相明显多于底部,这是由于增强相密度较小,在凝固过程中上浮到熔覆层表面并呈弥散分布;此外,基体对熔覆层的稀释作用也是导致熔覆层底部增强相数量较少的原因之一。

如图 6 所示为熔覆层部分区域的 EDS 测试结果。熔覆层中 Fe 元素的含量明显高于理论 值,这主要是由于熔覆过程中热量集中,部分基体材料熔化,从而使基体表面的 Fe 元素上 浮到熔覆层,增加了熔覆层中 Fe 元素的含量。通过对微区 B、D、E 进行能谱分析,黑色针 状物和灰色块状颗粒 Ti、C、N 元素的质量比基本为 5:3:1,结合 XRD 图谱的分析推断其为 Ti (C, N)。通过对白色基相(微区 C, G)进行能谱分析,白色基相中的 Ti、N 元素质量 分数几乎为 0,说明 Fe、Ni 元素富集在颗粒外的基体中。综合以上分析,颗粒相主要含有 Ti、C、N 元素。基体相主要为 Fe、Ni、Cr 等元素。



图 5 Ni 基复合增强涂层的微观组织



图 6 熔覆层元素点分布图

#### 2.3 显微硬度

图 7 为涂层表面硬度曲线及熔覆区域平均硬度。如图 7 (a)所示,涂层中包含熔覆层、 热影响区、基材三部分。当 TiC: TiN=2: 1 时,熔覆层的显微硬度最高,最高可达 898.8HV<sub>10</sub>;当 TiC: TiN=1:1 时;熔覆层的显微硬度有所下降,最高可接近 765.3HV<sub>10</sub>;当 TiC: TiN=1:2 时,由于熔覆层中的增强相颗粒出现了大量团聚现象,导致熔覆层的显微硬 度最低。涂层的硬度沿着层深方向呈现逐渐下降的趋势,这主要由于在熔覆层顶部,弥散 分布大量的增强相颗粒,增强相的体积分数较高,因此在熔覆层顶部的显微硬度最高<sup>[18]</sup>。随 着熔深的增加,增强相的体积分数逐渐减少,导致相应熔覆层区域的硬度持续下降。由此 可见,添加 TiC 和 TiN 硬质颗粒能够提升涂层的显微硬度,其原因主要有以下几点: (1)涂层中引入 TiC 和 TiN 颗粒后,部分 TiC 和 TiN 颗粒在高温下熔解,并在凝固过程中 重新形核,生成新的 TiC 和 TiN 粗。同时,未完全熔化的 TiC 和 TiN 颗粒在凝固阶段充当异 质形核的核心,抑制晶粒长大,从而显著细化涂层的晶粒组织。(2)在熔覆过程中,部分 TiN 颗粒发生分解,分解出的 N 原子部分取代了 TiC 中的 C 原子,形成了 Ti (C, N) 析出 相,实现了第二相强化,根据 E.Orowan 强化机制,Ti (C, N)相可以有效阻碍位错滑移 从而强化合金;(3)部分大原子半径的 Ti 原子占据了基相晶格的位置,导致晶格畸变,从 而实现固溶强化效果,使得熔覆层的显微硬度得到显著提高。



图 7 显微硬度测试结果(a)显微硬度曲线;(b)熔覆层的平均显微硬度

#### 2.4 摩擦磨损性能

图 8 为 Ni 基复合增强涂层的摩擦系数和磨损失重率的变化情况。从图 8 (a)可以发现, 不同 TiC、TiN 含量的涂层均存在明显的磨合阶段,这是因为摩擦磨损初期产生的部分碎屑 颗粒黏附在熔覆层表面,阻碍了对磨陶瓷球与熔覆层的平稳接触,导致摩擦因数增大<sup>[19]</sup>。此 外,各条摩擦系数曲线均显示出明显的锯齿形波动,这是由于在磨损过程中磨屑周期性积 累和消除所致。Q235 钢与 S1、S2、S3 复合涂层在稳定阶段的平均摩擦因数为 0.43、0.23、0.29、0.38,其中S1涂层具有最小的平均摩擦系数,其余摩擦系数大小相近。由 图8(b)可以看出,在相同的试验条件下,S1样品的磨损失重率最小,Q235钢的磨损失 重率最大,而S2、S3样品的磨损失重率介于Q235钢和S1样品二者之间。S1样品的磨损失 重率约为Q235钢的0.072倍。分析表明,S1样品在摩擦磨损过程中,暴露在摩擦面上的硬 质增强相颗粒发挥了主要作用,它们在磨损过程中率先显露于熔覆层表面,与对磨球接触 从而将磨损量降到最低。综上可知,与Q235钢和S2、S3样品相比,S1样品具有更好的耐 磨性。





图 9 为不同含量 TiC、TiN 的 Ni 基复合增强涂层在室温下的磨痕形貌。图 9 (a) 可知, O235 钢基体表面存在大量的犁沟,这主要由于在磨损过程中产生的塑性变形以及磨粒磨损 的作用。犁沟的存在加大了 Q235 钢与对磨球之间的接触面积,从而导致其耐磨性能下降。 由图9(b)可以看出,S1样品的磨痕表面形成了一层致密、连续且平滑的黏着层,有效隔 绝了对磨球与涂层之间的直接接触,从而减少了涂层的磨损和剥离。在黏着层的边缘区域 可见少量不连续的氧化层,其覆盖率明显低于 S2 和 S3 样品。氧化层的产生主要归因于黏着 层边缘是应力集中和温度升高的区域。此外,黏着层边缘的微观凸起与对磨材料发生剧烈 摩擦,导致局部区域温度升高并加速氧化反应的发生。同时,在磨痕表面观察到因犁削作 用产生的犁沟。从图9(c)中可以观察到,S2涂层的磨损区域发现大量不连续的黏着层, 以及少量的磨屑,磨屑的生成主要是由于循环应力的不断作用,导致粘着层引发涂层内部 的疲劳裂纹扩展,进而使部分黏着层从涂层表面脱落形成磨屑,这说明 S2 涂层主要以黏着 磨损和氧化磨损为主。从图9(d)可以看到,S3样品涂层的黏着现象严重,形成的黏着层 发生氧化,磨痕表面存在分层和断裂的氧化膜,并伴有大量材料损失和磨屑。这表明在对 磨球的法向载荷下,涂层表面发生了塑性变形,并且在反复挤压或剥落过程中形成了磨料 随后在对磨运动中继续磨损,产生大量磨屑<sup>[20]</sup>。磨痕中的氧化磨屑堆积在表面,在剪切力作 用下逐渐变成平整的大尺寸氧化层,覆盖在磨痕表面,在一定程度上降低了磨损率。与 O235 钢磨损形貌相比,由于S3 样品表面存在大量的黏着层在磨损过程中起到了润滑作用, 改善了 S3 样品的耐磨性能。S3 涂层的磨损机制为磨粒磨损、黏着磨损以及氧化磨损。



#### 图 9 Ni 基复合增强涂层磨痕形貌

## 3 结论

(1) Ti(C,N)增强Ni基复合涂层主要由FeNi<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>、NiTi等基体相,以及Ti(C、N)等硬质相组成。熔覆层的晶粒形态呈现梯度变化。过渡区的组织结构包括平面晶、 柱状晶和等轴晶;而在熔覆区主要由等轴晶、胞状树枝晶、树枝状晶和弥散分布的富 Ti(C、N)硬质相颗粒组成。

(2) 根据本实验所测试的三种 TiC、TiN 含量,Ni 基复合增强涂层的显微硬度随着 TiC 含量的增加而提高。Ti(C、N)颗粒的析出导致了涂层中细晶强化、固溶强化和弥散强化的 增强,从而提升了熔覆层的显微硬度。涂层显微硬度最高可达 847.6HV<sub>1.0</sub>,是 Q235 钢的 6.1 倍,表明该涂层在高负荷环境下具有优异的抗压性能。

(3) 随着 TiN 含量的增加,Ni 基复合增强涂层的磨损机制为黏着磨损、氧化磨损和磨粒 磨损。适量添加 TiC 和 TiN 颗粒能有效降低涂层的磨损失重率,提高其耐磨性。其中,S1 样 品有最低的磨损失重率 1.21×10<sup>-3</sup>g/N·h,突显出该涂层在工程应用中的潜力,尤其适用于高 磨损环境。

## 参考文献:

- [1] 王永霞,丁国华,梁莉蒙.送粉速率对铁基合金激光熔覆层组织形貌的影响[J].应用激光,2022,42(12):38-44.
- [2] 郝建军,刘天龙,赵建国,等.耕整播农机装备触土部件表面耐磨强化研究进展[J].农业工程学报, 2024,40(11):14-25.
- [3] 徐滨士,夏丹,谭君洋,等.中国智能再制造的现状与发展[J].中国表面工程,2018,31(05):1-13.
- [4] Liu M ,Peng Q Q ,Huang F Y , et al.Process Optimization of Ni60A Coating Preparation by Plasma Spraying-Cladding Technique[J].Journal of Thermal Spray Technology,2024,33(6):1771-1782.
- [5] 吴杰,黄文天,李志超,等.等离子熔覆高耐磨 WC-TiC 复合增强涂层研究[J/OL].热加工工艺,2024,(22):77-82.
- [6] 陈强,张而耕,梁丹丹,等.nc-Ti(C,N)/a-C复合涂层的微观结构和性能[J].材料导报,2023,37(22):95-101.
- [7] 丁紫阳,白玲,晋玉霞,等.WC 添加量对 Ni 基等离子熔覆层组织与性能的影响[J].稀有金属与硬质合 金,2022,50(01):32-36.
- [8] 尹燕,何明明,李辉,等.等离子熔覆 TiC/Fe 基熔覆层显微组织及碳化物演变机理分析[J].表面技术, 2023,52(10):384-393.
- [9] 崔陈,朱协彬,程敬卿,等. 等离子熔覆 Fe 基/WC-10Co-4Cr 涂层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 167-176.
- [10] 陈强,张而耕,梁丹丹,等.nc-Ti(C,N)/a-C复合涂层的微观结构和性能[J].材料导报,2023,37(22):95-101.

- [11] 马笑晗,贺定勇,秦志恒,等.TiC 对亚共晶高铬铸铁堆焊合金组织及磨损性能的影响[J].中国表面工程,2024,37(04):142-150.
- [12] 龚玉玲,崔宸,武美萍.纳米 CeO2 含量对 Ni60A 涂层组织及耐腐蚀性能的影响[J].激光与光电子学进展,2021,58(21):190-200.
- [13] 张磊,魏鑫,霍嘉翔,等.TiC 含量对激光熔覆 AlCoCrFeNi 基高熵合金复合涂层抗磨损和耐腐蚀性能的影响[J].稀有金属与硬质合金,2024,52(05):76-83.
- [14] Takeuchi A, Inoue A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element[J].MATERIALS TRANSACTIONS,2005,46(12):2817-2829.
- [15] Peng Y ,Kong Y ,Zhang W , et al.Effect of diffusion barrier and interfacial strengthening on the interface behavior between high entropy alloy and diamond[J].Journal of Alloys and Compounds,2021,852:157023.
- [16] 刘昊,高强,满家祥,等.激光熔覆 CoCrFeMnNiTix 高熵合金涂层的微观组织及性能研究[J].中国激光,2022,49(08):18-29.
- [17] 刘昊,孙世峰,李晓佳,等.激光熔覆 CoCrFeMnNiMo\_x 高熵合金涂层的微观组织及性能[J].上海交通大学 学报,2022,56(12):1675-1687.
- [18] 冯进宇,肖华强,任丽蓉,等.Ti-Al-(C,N)复合涂层在模拟海水中的耐磨耐蚀性能[J].中国有色金属学报,2023,33(04):1220-1231.
- [19] 张丽珠,李峰.离心泵叶轮表面激光熔覆(Ti,W)C 颗粒增强 Ni 基熔覆层分析[J].应用激光,2023,43(09):9-14.
- [20] 杨超敏,刘秀波,刘一帆,等.激光熔覆 FeCoCrNiCu\_x 高熵合金涂层的显微组织和摩擦性能[J].中国有色 金属学报,2023,33(05):1514-1530.

## 审稿意见及回复

尊敬的审稿专家:

感谢您在百忙之中对我稿件的审阅与宝贵意见。我已认真参考您的意见进行修改与完善,期待能够达成您的要求。

第1 审稿人意见:

(1) 摘要中及结论中"可达 874.6HV<sub>1.0</sub>",但图 7b 中实验数值 847.6HV<sub>1.0</sub>,需要确认一下 准确的数值。

答: "可达 874.6HV1.0"已在原文进行修改为 "847.6HV1.0"。

(2) Q235 钢作为一种常见的低碳结构钢,在多个领域中具有重要用途,其高强度", Q235 的强度不高,可改为有一定强度。

答:已将其修改为"具有一定强度"。

(3)"例如矿山机械中的破碎机部件、农业机械中的犁刀,以及水泥制造设备中的磨机衬板和工程机械的履带板和铲斗等,Q235钢易受严重的交变载荷的影响"文中介绍的这些使用场景使用的都是耐磨钢板及65Mn,一般不使用Q235。

答:已进行修改和删减。

(4) 熔覆粉末由 Ni60A 自溶性合金粉末(质量分数: 76%Ni,18%Cr,9.6%Fe,5.4%Si,1.0%C,余量为B)"所有成分质量相加为110%? Ni60A的Ni含量应该是60%左右才合理。

答: 已将其修改为"熔覆粉末由 Ni60A 自溶性合金粉末 (质量分数: 62%Ni, 18%Cr, 9.6%Fe, 5.4%Si, 1.0%C,余量为B)"。

(5)图 2a 与图 2b 没有标注出来。图 3 没有对应的分析与讨论。

答: 1)图 2a 与图 2b 已在图中标注。

2)图3主要表明Ni与Ti元素之间的混合焓的负值更大,Ni原子与Ti原子更易结合形成NiTi相。在文中已已进行分析"Ti与Ni元素之间的混合焓负值更大,如图3所示, 这说明Ti原子更倾向于同Ni原子结合析出NiTi。"

(6)图4阐述的是哪个编号(S1、S2、S3)的涂层。

答: 图4阐述的为S1涂层,已在原文进行修改。

### 第2 审稿人意见

(1) 在讨论显微硬度的测试结果时,未提及是否进行了多点测试及数据平均,建议增加测试点数并给出误差分析。涂层磨损机理的分析可以结合具体的 SEM 图片标注区域进行更深入的描述。

答:1)已在原文中添加多点测试及数据平均,"使用 HVS-1000 型显微维氏硬度计对 熔覆层进行显微硬度测试,测试时施加 1.0 kg 载荷,保载时间为 10 s。从熔覆层顶部垂直向 下,每隔 0.2 mm 选择 3 个测试点(相邻测试点之间的水平间距为 0.2 mm),取这 3 个点硬 度平均值作为该位置的硬度"。

2)已对涂层的磨痕机理进行深入分析。"S1样品的磨痕表面形成了一层致密、连续且 平滑的黏着层,有效隔绝了对磨球与涂层之间的直接接触,从而减少了涂层的磨损和剥离 在黏着层的边缘区域,可见少量不连续的氧化层,其覆盖率明显低于S2和S3样品。氧化层 的产生主要归因于黏着层边缘是应力集中和温度升高的区域。此外,黏着层边缘的微观凸 起与对磨材料发生剧烈摩擦,导致局部区域温度升高并加速氧化反应的发生。同时,在磨 痕表面观察到因犁削作用产生的犁沟。从图9(c)中可以观察到,S2涂层的磨损区域发现 大量不连续的黏着层,以及少量的磨屑,磨屑的生成主要是由于循环应力的不断作用,导 致黏着层引发涂层内部的疲劳裂纹扩展,进而使部分黏着层从涂层表面脱落形成磨屑,这 说明S2涂层主要以黏着磨损和氧化磨损为主。"

(2)图3的混合焓和晶格参数关系图未提供详细的来源或计算方法,建议补充计算或实验方法的详细说明。图7的显微硬度测试结果缺乏对比基准(如Q235钢基材的硬度值),影响结论的说服力

答: 1) 图 3 的混合焓和晶格参数关系图,来源于《Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element》已在原文进行添加。

2) 已在图7添加Q235钢的维氏硬度值。

(3) 部分文献的研究背景未充分展开,如引用文献[13]提到过量 TiC/TiN 影响涂层寿命, 但文章未进一步解释其具体影响及实验设计如何避免这一问题。建议引用更多近两年的相 关文献,突出研究的前沿性。

答:已对文献的研究背景进行修改,并替换了部分文献。"陈等[10]研究了C含量对 TiCN 涂层的影响,发现涂层的纳米硬度、弹性模量随C含量的增加呈先增大后减小。" "过量添加TiC和TiN会引发第二相团聚并增加组织缺陷,从而降低熔覆层的致密性,导 致其耐磨性能下降[13],因此有必要研究TiC、TiN添加量对Ni基复合涂层的硬度和耐磨性 影响。"

(4) 文章未对实验局限性进行分析,例如是否存在熔覆过程中气孔或微裂纹的潜在影响, 建议增加对实验方法局限性的讨论,为后续研究提供参考。

答:已在文中进行修改。"由图4(a)可知,涂层成型良好,未发现明显裂纹或气孔等 缺陷。"

(5)结论部分可以进一步凝练,增加对实际工程应用价值的展望。 答:已在结论处,添加该涂层适合在高负荷、易磨损环境下应用。