



原位自生 TiC-M₇C₃ 粒柱混杂结构及其干滑动摩擦学特性

袁有录¹, 张屹², 李铸国³

- (1. 三峡大学 机械与动力学院 水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室, 宜昌 443002;
2. 常州大学 机械工程学院, 常州 213164;
3. 上海交通大学 材料科学与工程学院 上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240)

摘要: 以 Fe-Ni-Cr-Ti-C 粉末为原料, 采用等离子束原位冶金技术在低碳钢表面合成颗粒柱体混杂增强 TiC-M₇C₃/Fe 复合涂层。利用光学显微镜、扫描电镜、电子能谱、X 射线衍射仪、同步热分析仪及热力学计算, 分析 TiC 与 M₇C₃ 混杂生长特征, 考察干滑动摩擦条件下粒柱混杂结构的摩擦学特性。结果表明: 原位合成时初生相 TiC 可作为次生相 M₇C₃ 的形核基底促进 M₇C₃ 形核; TiC-M₇C₃ 粒柱混杂与单一 M₇C₃ 增强相比耐磨性提高了 31.5%; 其干滑动摩擦温升与滑动距离之间符合指数渐近稳定关系 $y=a-b \times c^x$; 混杂增强时, M₇C₃ 磨损面裂纹率和脆性剥落坑增加, 涂层的干滑动磨损机理主要为磨粒磨损和氧化磨损。

关键词: 原位冶金; TiC-M₇C₃; 混杂结构; 干滑动; 摩擦学

文章编号: 1004-0609(2017)-10-2062-10

中图分类号: TG115; TH117.3

文献标志码: A

磨损是机械设备失效的主要原因。常用耐磨材料主要为高铬铸铁, 其增强相为复合碳化物 M₇C₃。全世界铬资源有限, 我国又是贫铬国家, 近 10 年因铬资源大量消耗, 其价格也增长了 4~5 倍, 从而制约了高铬耐磨材料的应用。

原位自生 TiC-M₇C₃ 多元混杂增强涂层近来备受关注。首先, 原位自生的碳化物具有内部缺陷少、分布均匀、表面无污染、与金属基体润湿性好、结合强度高优点; 其次, 多元碳化物可以克服单一碳化物使用上的局限性, 多元增强体之间可以“取长补短”, 对基体的增强产生“协同作用”^[1-2]; 最后, 表面涂层技术可节省贵重材料的使用、改善材料表面性能、提高材料表面耐磨性、拓宽材料应用领域。苏允海等^[3-4]以钛铁(Ti-Fe)、铬铁(Cr-Fe)、还原铁粉(Fe)及石墨(C)为原料, 配置了 Fe-Cr-C 和 Fe-Cr-Ti-C 系合金粉末, 采用等离子堆焊设备在 20 g 钢板表面制备了 TiC-M₇C₃/Fe 涂层, 研究了涂层的组织及其协同抗磨性能, 得出 Fe-Cr-Ti-C 系合金比相同 Cr 含量的 Fe-Cr-C 系合金硬度更高, 抗磨损性能更好的结论。但有关原位自生 TiC 与 M₇C₃ 混杂生长特征及其干滑动摩擦磨损机理方面的研究仍然较少。

因此, 本文作者分别以 Fe-30Ni、Cr 粉、Ti 粉及石墨为原料, 配制 Fe-Ni-Cr-Ti-C 混合粉末; 采用等离子束原位冶金工艺, 在 Q235 基板上通过原位反应制备 TiC-M₇C₃ 混杂增强 Fe 基复合涂层; 分析 TiC 颗粒与 M₇C₃ 柱体在涂层中的混杂生长特征, 并考察 TiC-M₇C₃ 粒柱混杂结构的干滑动摩擦学特性。

1 实验

制备涂层的基板为普通结构钢 Q235A, 尺寸 100 mm×50 mm×5 mm, 对表面进行喷砂处理以去除板材轧制过程中所形成的斑迹、结疤、氧化皮等。制备 TiC-M₇C₃/Fe 复合涂层的原料为 Fe-30Ni、Cr 粉、Ti 粉及石墨(成分见表 1)。为了与原位自生的 TiC 混杂 M₇C₃ 增强 Fe 基涂层进行对比分析, 同时制备了不加 Ti 粉的 M₇C₃/Fe 涂层。制备 TiC-M₇C₃/Fe 涂层时粉末的混合比例(质量分数)为 24% Cr、1% Ti、4.89% C、其余为 Fe-30Ni。为了与 TiC-M₇C₃ 混杂增强铁基涂层的性能进行对比分析, 本文作者同时又制备了不含 TiC 的单一柱状碳化物 M₇C₃ 增强铁基涂层 M₇C₃/Fe,

基金项目: 水电机械设备设计与维护湖北省重点实验室(三峡大学)(2016KJX05); 三峡大学博士科研基金(20161212)

收稿日期: 2016-07-21; 修订日期: 2017-01-20

通信作者: 袁有录, 副教授, 博士; 电话: 0717-6397560; E-mail: yyulu@ctgu.edu.cn

表 1 粉末化学成分

Table 1 Chemical compositions of deposited powders

| Powder | Mass fraction/% | | | | | | | |
|--------|-----------------|-------|----|-------|-------|------|-------|-------|
| | C | Cr | Ni | Si | Ti | S | P | Fe |
| Fe-Ni | 0.02 | 0.05 | 30 | — | — | 0.03 | 0.06 | Bal. |
| Cr | 0.006 | ≥99.5 | — | 0.006 | — | 0.01 | 0.002 | 0.006 |
| Ti | 0.015 | — | — | 0.012 | ≥99.5 | — | — | 0.03 |
| C | ≥99.85 | — | — | — | — | — | — | — |

制备该涂层的粉末混合比例为 24% Cr、4.87% C、其余为 Fe-30Ni。

本研究采用等离子弧原位合成法用来制备涂层。制备前, 先把各粉末进行干燥处理(120 °C, 1 h), 然后依混合比例称取粉末并混合。待粉末混合均匀后装入粘结在基板上的保温套(刚玉)并压实。工艺中使用保温套的目的: 一是防止较轻混合粉末在等离子弧加热过程中被气体及等离子弧产生的离子流、斑点压力等驱散; 二是降低涂层的冷却速度, 延长熔池中元素原位反应时间, 使碳化物晶体得到生长。等离子弧原位冶金时, 先用非弧对保温套中表层粉末进行预熔化(因非弧的等离子流力较低, 可避免粉末溅出), 然后再切换至转弧加热, 因其温度较高(10000~15000 °C), 会迅速熔化粉末并与基体达到冶金结合。

涂层制备后用线切割切下试样, 经制样抛光后, 用腐蚀剂(V(HCL):V(C₂H₅OH)=1:1)对试样进行腐蚀。用 MDJ200 型光学金相显微镜观察金相组织。用 JSM-6510LA 型扫描电镜分析磨损面及磨损磨粒的微观结构。用 Inca X-Max 能谱仪分析组织与磨粒元素组成及含量。用 DX-2700X 型 X 射线衍射仪分析涂层物相组成。用 HV1000 型显微硬度计测量显微硬度, 载荷质量为 300 g, 加载时间 10 s。

干滑动摩擦磨损试验在 M-2000 型试验机上进行。摩擦条件为: 载荷 200 N, 滑动速度 0.836 m/s, 滑动距离 500 m。涂层为上试样, 尺寸 30 mm×7 mm×5 mm, 表面粗糙度 $R_a \leq 0.6 \mu\text{m}$ 。下试样(偶件)为 T10 钢轮, 内外径分别为 $d 40 \text{ mm}$ 和 $d 16 \text{ mm}$, 厚度为 10 mm, 经调质处理后洛氏硬度为(60±1) HRC, 表面粗糙度 $R_a \leq 0.8 \mu\text{m}$ 。摩擦因数由试验机自动采集, 采集频率为 100 次/s。摩擦温升由试验机自带的红外测温仪自动测量并记录(测温范围 0~500 °C)。

材料的耐磨性能一般用磨损率来表征, 且对于不同的研究对象需用不同的磨损率, 如对于固定距离的磨损, 需采用单位距离磨损率; 对于连续摩擦, 需采用单位时间内的磨损率; 对于密度不同材料间的磨损

常采用体积磨损率。由于原位自生碳化物 TiC 与 M₇C₃ 以及 Fe 基体之间的密度相差较大。因此, 本研究采用体积磨损率表征涂层的耐磨性, 计算式为^[5]:

$$K_s = \frac{\Delta m}{\rho L F_n} \quad (\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})) \quad (1)$$

式中: Δm 是摩擦过程中的质量损失, 磨损前后的质量用 MettlerAG204 型电子分析天平称量(精度 0.1 mg), 结果取 3 次测量平均值; ρ 是涂层的密度, gm/cm^3 , 先由浸水法测量体积 V , 再由 MettlerAG204 称取质量 m , 最后由 $\rho = m/V$ 计算密度; F_n 是外加载荷, N; L 是摩擦距离, m。涂层磨损面的形貌及成分用 SEM 和 EDS 分析。

2 结果与讨论

2.1 合金体系相图分析

本研究首先采用热力学相图计算软件 Thermo-Calc 对 Fe-Ni-Cr-C 与 Fe-Ni-Cr-Ti-C 多元合金体系的平衡相图进行了计算, 结果如图 1 所示。可以看到: 1) Fe-Ni-Cr-C 合金体系共晶点的碳含量约为 5.3%。这表明碳含量为 4.87% 的涂层为亚共晶组织。当温度沿着 4.87% C 降低时, 先从液相中析出复合碳化物 M₇C₃。当温度降到 1363 K 时, 发生 $L \rightarrow \gamma$ 转变。温度下降到 1344 K 时, 液相中析出过剩石墨, 最后涂层主要组织为 α 、 γ 、M₇C₃、过剩石墨(见图 1(a)); 2) Fe-Ni-Cr-Ti-C 合金体系共晶点碳含量约为 5.2%。这表明碳含量为 4.89% 的涂层为亚共晶组织。当温度沿 4.89% C 下降时, 先从液相中析出 TiC。当温度降到 1520 K 时, 再从液相中析出 M₇C₃。温度下降到 1356 K 时, 发生 $L \rightarrow \gamma$ 转变。温度下降到 1314 K 时, 液相中析出过剩石墨, 最后涂层主要组织为 γ 、TiC、M₇C₃、过剩石墨(见图 1(b))。计算结果表明, 依设计比例制备的涂层中可以获得多元碳化物 TiC 和 M₇C₃。

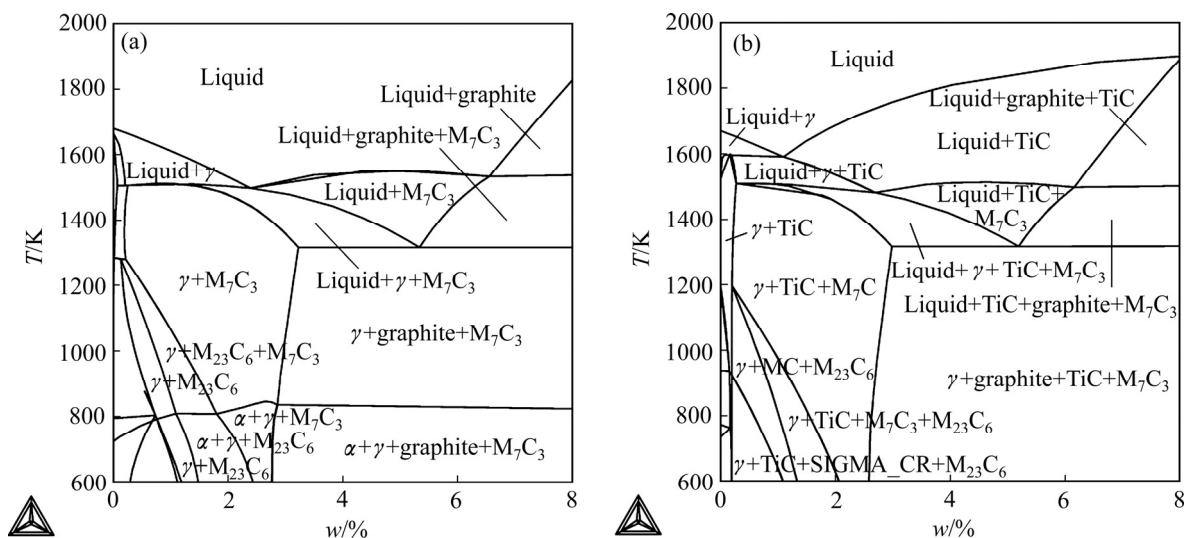


图 1 Fe-Ni-Cr-C 与 Fe-Ni-Cr-Ti-C 系垂直截面相图

Fig. 1 Calculated vertical section diagrams of Fe-Ni-Cr-C(a) and Fe-Ni-Cr-Ti-C(b) systems

2.2 涂层组织结构

图 2 所示为 Fe-Ni-Cr-C 与 Fe-Ni-Cr-Ti-C 系合金粉末经等离子原位冶金工艺制备涂层的 XRD 谱。可以看到: 1) 由 Fe-Ni-Cr-C 混合粉末制备涂层的主要组织为奥氏体 $\gamma_{[\text{Fe,Ni}]}$ 和碳化物 M_7C_3 ; 2) 由 Fe-Ni-Cr-Ti-C 混合粉末制备涂层的主要组织为奥氏体 $\gamma_{[\text{Fe,Ni}]}$ 、TiC、 M_7C_3 。这表明在 Fe-Ni-Cr-C 系粉末中添加 1%Ti 后, 涂层中合成出了 TiC 和 M_7C_3 两种碳化物。

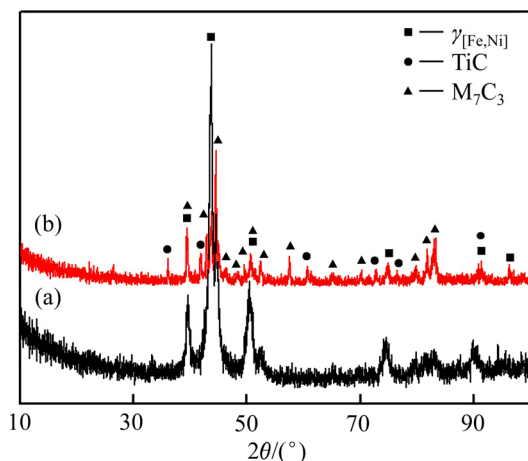


图 2 Fe-Ni-Cr-C 系与 Fe-Ni-Cr-Ti-C 系的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of Fe-Ni-Cr-C(a) and Fe-Ni-Cr-Ti-C(b) systems

图 3 所示为 Fe-Ni-Cr-C 系粉末制备涂层组织。可以看到涂层宏观厚度接近 3 mm, 涂层与基体发生熔合, 二者之间为冶金结合, 涂层内部显微组织由分布

较均匀的基体、块状及板条状组织组成(见图 3(a)), 将组织放大后可以看到块状组织为六边形结构(见图 3(b))。为了观察块状组织的三维生长特征, 对周围基体进行了深腐蚀处理, 可以看到六边形块状组织的三维结构为六棱柱状(见图 3(c))。EDS 结果表明, 该组织的元素组成为 29Fe-3Ni-64Cr-4C(见表 2), 结合 XRD 分析结果可知, 六棱柱体为复合碳化物 M_7C_3 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}$), 与其他文献结果相符^[6-7]。为了方便, 由 Fe-Ni-Cr-C 系粉末制备涂层简称为 $\text{M}_7\text{C}_3/\text{Fe}$ 涂层。

图 4 所示为 Fe-Ni-Cr-Ti-C 系粉末制备涂层组织。可以看到涂层宏观厚度接近 3 mm, 涂层与基体发生熔合, 二者之间为冶金结合, 涂层内部显微组织由分布较均匀的亮色块状、深色细颗粒及基体组成(见图 4(a))。放大后可以发现, 基体与亮色块体中均分布有许多细小颗粒组织(见图 4(b))。同样对涂层基体进行了深腐蚀处理, 可以看到柱体表面及内部均生长有颗粒(见图 4(c))。结合 EDS(表 2)与 XRD 分析结果可知, 柱体组织为复合碳化物 M_7C_3 , 颗粒组织为 TiC, 其三维生长特征为八面体, 尺寸在 10~20 μm 之间, 远小于 M_7C_3 。这表明相同条件下, TiC 的生长速度远小于 M_7C_3 的。为了方便, 由 Fe-Ni-Cr-Ti-C 系粉末制备涂层简称为 $\text{TiC-M}_7\text{C}_3/\text{Fe}$ 涂层。

对比图 3(a)与图 4(a)可以发现: 在 Fe-Ni-Cr-C 系粉末基础上添加 1%Ti 后, 涂层中生成 M_7C_3 的量增加了, 而尺寸减小了。表明添加的 Ti 对原位合成的 M_7C_3 有细化尺寸和促进形核的作用。

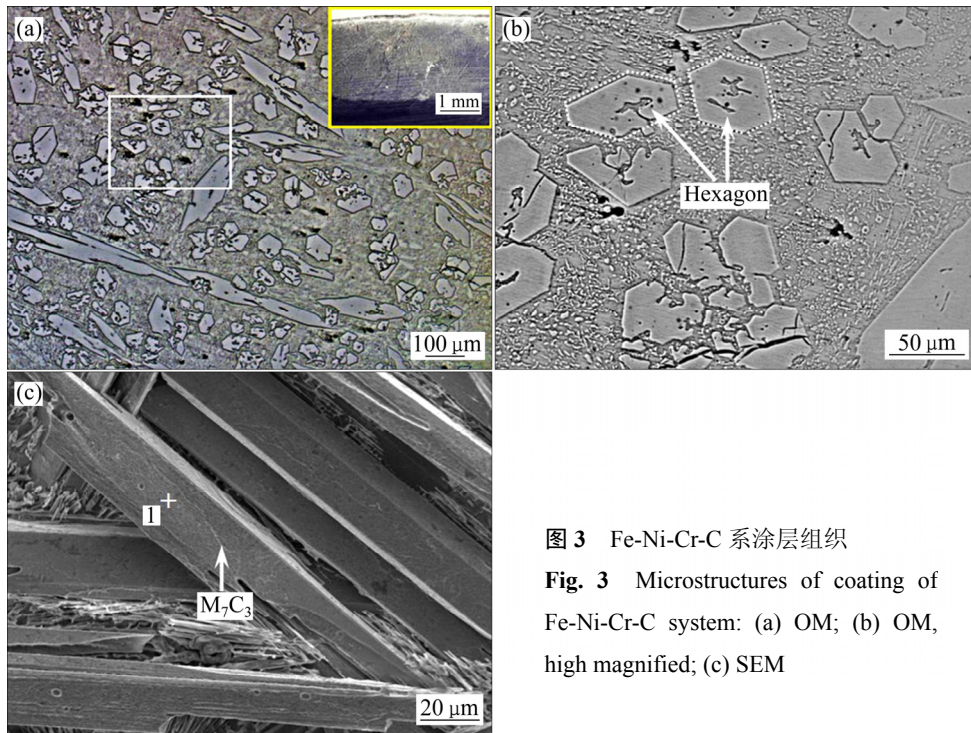


图 3 Fe-Ni-Cr-C 系涂层组织

Fig. 3 Microstructures of coating of Fe-Ni-Cr-C system: (a) OM; (b) OM, high magnified; (c) SEM

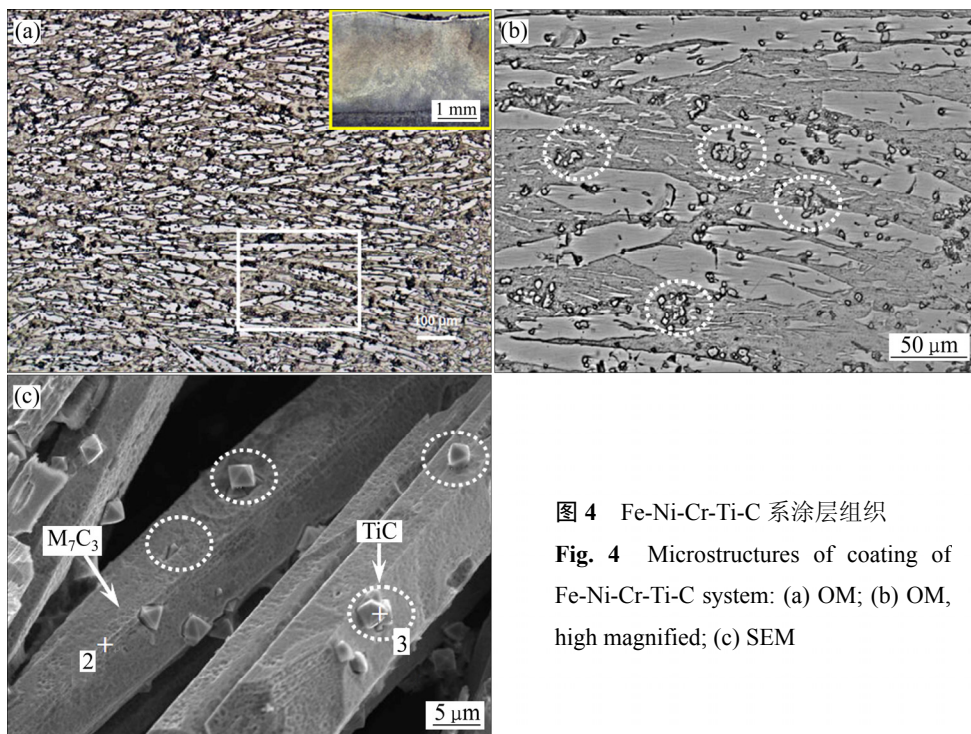


图 4 Fe-Ni-Cr-Ti-C 系涂层组织

Fig. 4 Microstructures of coating of Fe-Ni-Cr-Ti-C system: (a) OM; (b) OM, high magnified; (c) SEM

表 2 能谱分析结果

Table 2 Results of EDS analysis

| Point | x/% | | | | |
|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| | Fe | Ni | Cr | Ti | C |
| 1 | 29.51 | 2.52 | 63.56 | - | 4.23 |
| 2 | 44.78 | 3.65 | 46.65 | - | 4.92 |
| 3 | - | - | 15.28 | 72.55 | 12.27 |

2.3 TiC-M₇C₃ 混杂生长的晶体学结构关系

由 Fe-Ni-Cr-Ti-C 体系相图(见图 1(b))可知: 涂层冷却过程中, 首先发生 $L \rightarrow \text{TiC}$ 转变, 然后为 $L \rightarrow \text{TiC} + \text{M}_7\text{C}_3$, 即液相中先析出 TiC, 其次为 M₇C₃。TiC-M₇C₃/Fe 涂层组织结果(见图 4)表明: 在 M₇C₃ 的内部生成有 TiC 颗粒, 说明 TiC 应先于 M₇C₃ 生成。结果表明: 涂层中的 Ti 对 M₇C₃ 柱体有细化尺寸和促

进形核的作用。这表明初生相 TiC(s) 可作为次生相 M_7C_3 的形核剂, 从而促进 M_7C_3 在涂层中的形核和细化尺寸。

这种次生相 M_7C_3 以初生相 TiC(s) 为基底进行形核的能力可通过二者之间的晶体结构关系分析。由晶体界面共格理论可知^[8]: 当次生相表面原子排列和间距与初生相 TiC(s) 衬底相近时, 两相间的界面自由能降低。此时, 初生相 TiC(s) 具有促进次生相 M_7C_3 形核的作用。因为原子处于点阵平衡位置时, 其势能较低, 偏离该位置就会引起势能的升高。当液相原子向固相基底堆砌新相时, 需降低两相界面自由能, 即减少两相间的点阵错配度。异质形核时, 两相间点阵错配度为零的情况很少, 这称为绝对匹配。多数情况下, 只要两相间点阵错配度处于一个较小的范围, 就可以实现两相界面共格对应。此时, 次生相基底与初生相晶核之间具有较低的界面自由能, 有利于次生相形核。BRAMFITT^[9]对 TURNBUL 等^[10]的点阵错配度公式改进后, 通过计算次生相低指数晶面与初生相低指数晶面重合度来计算它们之间的点阵错配度, 其公式为

$$\delta_{(hkl)_n}^{(hkl)_s} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{|(d_{[uvw]_s} \cos \theta) - d_{[uvw]_n}|}{d_{[uvw]_n}} \times 100 \quad (2)$$

式中: $(hkl)_s$ 是外加固相基底的低指数晶面; $[uvw]_s$ 是 $(hkl)_s$ 晶面上的低指数晶向; $(hkl)_n$ 是晶核的低指数晶面; $[uvw]_n$ 是 $(hkl)_n$ 晶面上的低指数晶向; $d_{[uvw]_n}$ 是沿 $[uvw]_n$ 晶向的点阵间距; $d_{[uvw]_s}$ 是沿 $[uvw]_s$ 晶向的点阵间距; θ 是 $[uvw]_s$ 和 $[uvw]_n$ 之间的夹角 ($\theta \leq 90^\circ$)。研究表明: 当点阵错配度 $\delta < 6\%$ 时, 初生固相基底对促进次生相形核非常有效; $6\% \leq \delta \leq 12\%$ 时, 初生固相基底对促进次生相形核为有效; 而 $\delta > 12\%$ 时, 初生固相基底对促进次生相形核为无效。

由 XRD 分析可知, 添加 Ti 粉后涂层中次生相 M_7C_3 的晶格结构为正交系, 晶格常数为 $a=0.701 \text{ nm}$, $b=1.214 \text{ nm}$, $c=0.453 \text{ nm}$ 。初生相 TiC 为面心立方结构, 晶格常数为 $a=0.432 \text{ nm}$ 。把 TiC 与 M_7C_3 的晶格

常数分别代入式(2)计算得出低指数晶面 $(110)_{TiC}$ 与 $(001)_{M_7C_3}$ 之间的错配度为 $\delta = 9.3\%$ (见表 3), 属于 $6\% \leq \delta \leq 12\%$ 范围。表明 TiC 可有效促进柱状碳化物 M_7C_3 的形核。计算结果与实验结果相吻合(见图 4), TiC 与 M_7C_3 的晶格错配关系见图 5。

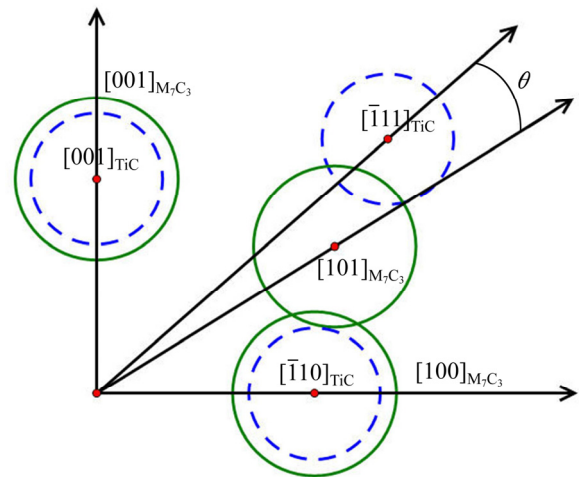


图 5 初生相 TiC 与次生相 M_7C_3 晶格错配度关系

Fig. 5 Relationship of lattice misfits between TiC and M_7C_3

2.4 TiC- M_7C_3 原位反应热力学

由 XRD 分析结果可知(见图 2), 当 Fe-Ni-Cr-C 中添加 Ti 粉后, 涂层中合成了 M_7C_3 和 TiC 两种碳化物。组织结果显示(见图 4), 在 M_7C_3 柱体内部和表面均有 TiC 颗粒。晶体学计算结果表明, M_7C_3 柱体可以 TiC 为基底进行非匀质形核。所以当 Ti 比例增加时, 生成 TiC 的量增加, M_7C_3 形核增多, 使 M_7C_3 柱体得到了细化。接下来本文作者采用热力学计算对此加以分析。

由于 Fe-Ni-Cr-Ti-C 体系涂层中没有检测出其他碳化物(如: Fe_3C 、 Cr_4C 、 $Cr_{23}C_6$ 、 Cr_3C_2 等), 因此仅需比较体系生成 M_7C_3 和 TiC 两种碳化物的难易。另外, 复合碳化物 M_7C_3 ($M=Fe, Ni, Cr$) 是由 Fe、Ni 取代 Cr_7C_3 中部分 Cr 而成。因此, 可简化为体系生成 Cr_7C_3 和 TiC 两种碳化物的难易。这两种碳化物的反应式为

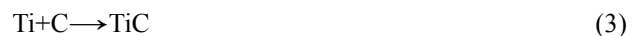


表 3 TiC 与 M_7C_3 低指数面上的错配度计算结果

Table 3 Calculation results of two-dimensional lattice misfits between planes of TiC and M_7C_3

| Interface | $[hkl]_{TiC}$ | $[hkl]_{M_7C_3}$ | $d_{[hkl]_{TiC}}/\text{nm}$ | $d_{[hkl]_{M_7C_3}}/\text{nm}$ | $\theta/^\circ$ | $\delta/\%$ |
|--|-----------------|------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------|-------------|
| $(110)_{TiC} \parallel (001)_{M_7C_3}$ | $[001]_s$ | $[001]_n$ | 0.432 | 0.453 | 0 | 9.3 |
| | $[\bar{1}10]_s$ | $[100]_n$ | 0.610 | 0.701 | 0 | |
| | $[\bar{1}11]_s$ | $[101]_n$ | 0.747 | 0.834 | 12.1 | |

两种化学式不同温度下的反应热和自由能采用下式计算:

$$\Delta H_i^\ominus(T) = \Delta_f H_i^\ominus + \int_{298}^T C_{p,m,i} d(\ln T) + \sum \Delta H_i^t \quad (5)$$

$$\Delta S_i^\ominus(T) = S_i^\ominus(298) + \int_{298}^T C_{p,m,i} d(\ln T) + \sum \frac{\Delta H_i^t}{T_i} \quad (6)$$

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H_T^\ominus - T\Delta S_T^\ominus \quad (7)$$

式中: $\Delta H_i^\ominus(T)$ 和 $\Delta S_i^\ominus(T)$ 分别为温度 T 时某物质 i 的反应热效应和反应熵差; ΔG_T^\ominus 为反应的 Gibbs 自由能; 物质的摩尔定压热容 $C_{p,m,i} = a_i + b_i \times 10^{-3}T + c_i \times 10^5 T^{-2} + d_i \times 10^{-6}T^2$, J/(mol·K); ΔH_i^t 和 $\Delta H_i^t/T_i$ 为物质发生相变的相变热和相变熵, 若发生相变的物质在反应中是生成物, 则为“+”, 是反应物则为“-”。计算所用的热力学数据见表 4, 计算结果见图 6。

如图 6(a)所示, 反应式(3)和(4)的 Gibbs 自由能 ΔG 都为负值。说明在热力学上, 两个反应都能发生。但反应式(3)的 ΔG 远低于式(4)的, 所以反应式 $\text{Ti}+\text{C}=\text{TiC}$ 更容易发生, 即在热力学上更易生成碳化物 TiC。同时图 6(b)显示, 反应式(3)和(4)的反应生成焓 ΔH 的绝对值都比较大, 说明反应过程中放热较多。

图 7 所示为 Fe-Ni-Cr-C 和 Fe-Ni-Cr-Ti-C 体系的

DSC 分析。可以看到, 没有添加 Ti 粉时, Fe-Ni-Cr-C 体系冷却过程只有一个放热峰, 其温度为 1537 K, 与图 6(a)热力学计算的放热温度 1500 K 接近。当加入 1% 的 Ti 后, Fe-Ni-Cr-Ti-C 体系中有两个放热峰: 其中一个较大的放热峰温度为 1532 K, 接近 1537 K, 可知该放热峰应为式(4)反应放热; 另一个较小的放热峰温度为 1579 K, 该温度大于 1532 K, 可知该放热峰应为式(3)的反应放热。同时, 图 7 显示 $7\text{Cr}+3\text{C}=\text{Cr}_7\text{C}_3$ 的反应放热远大于 $\text{Ti}+\text{C}=\text{TiC}$, 表明复合涂层中原位合成的柱状碳化物 Cr_7C_3 远多于 TiC。这与涂层组织结果相吻合(见图 4)。

2.5 TiC-M₇C₃ 粒柱混杂结构干滑动摩擦学特性

图 8 所示为涂层 M₇C₃/Fe 和 TiC-M₇C₃ 的干滑动摩擦因数与摩擦温升随滑动距离的变化。可以看到, 摩擦起始阶段(即“跑合阶段”)涂层的摩擦因数在一个较小范围内波动升上, 然后增大至一个较大范围的波动期后, 进入一个相对稳定状态(即“稳定阶段”), 形成一个“S”形曲线。单一柱状 M₇C₃ 增强涂层在“跑合阶段”的摩擦因数波动范围相比 TiC-M₇C₃ 复合涂层的大。“跑合阶段”摩擦因数的波动现象是由新接触的两个对摩样微观表面上凹凸不平引起^[1]。因为开始摩

表 4 计算所用的热力学数据^[11]

Table 4 Thermodynamic parameters

| Phase | Temperature/ K | $\Delta_f H_{298}/$ (J·mol ⁻¹) | $S_{298}/$ (kJ·mol ⁻¹) | $C_{p,m,i}=a+b \times 10^{-3}T+c \times 10^5 T^{-2}+d \times 10^{-6}T^2$ | | | |
|--------------------------------|-------------------|---|---------------------------------------|--|----------|----------|----------|
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d</i> |
| Ti | <1933 | 0 | 30.65 | 19.828 | 7.924 | - | - |
| C | >1100 | 0 | 5.74 | 24.439 | 0.435 | -31.627 | - |
| Cr ₇ C ₃ | <1500 | -181.17 | 200.83 | 238.321 | 60.919 | -42.468 | - |

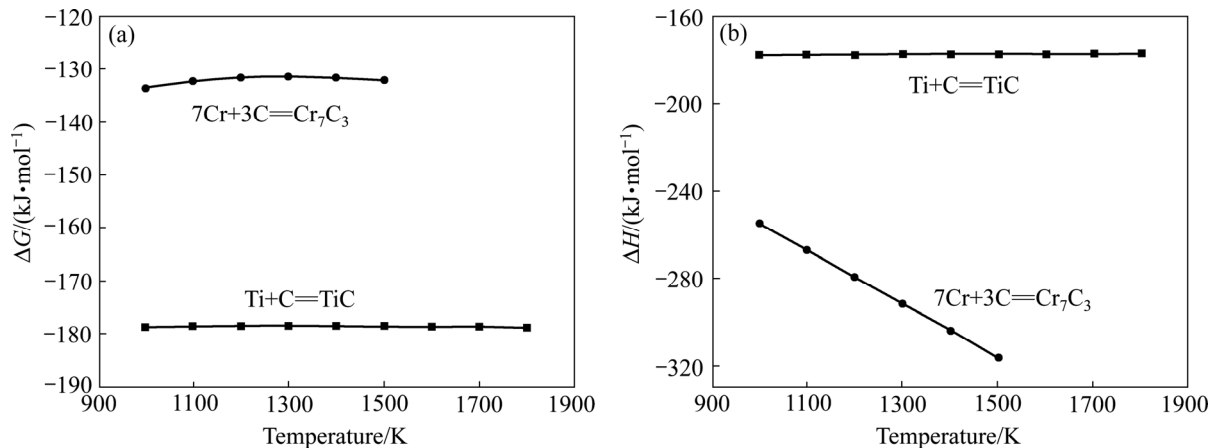


图 6 式(3)和(4)的 Gibbs 自由能 ΔG 和反应生成焓 ΔH 随温度变化

Fig. 6 $\Delta G-T$ (a) and $\Delta H-T$ (b) curves of reactions (3) and (4)

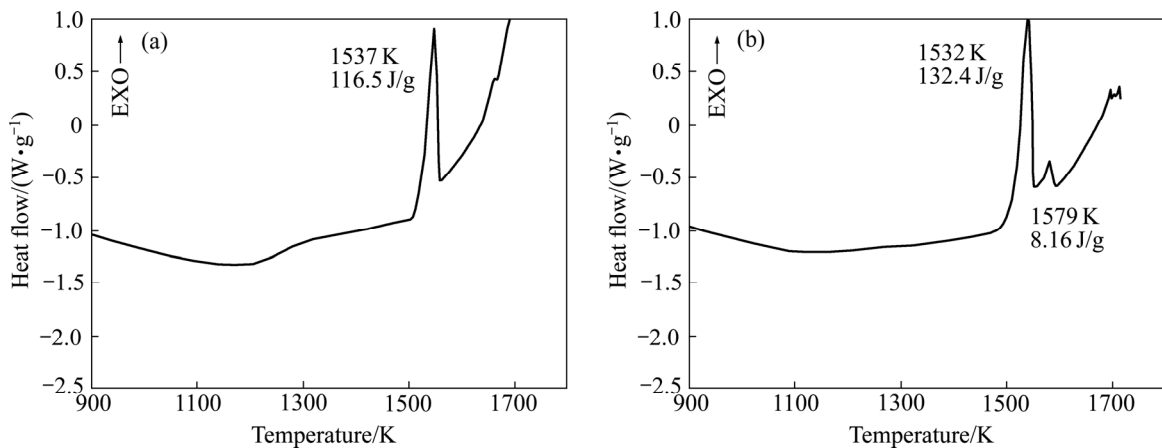
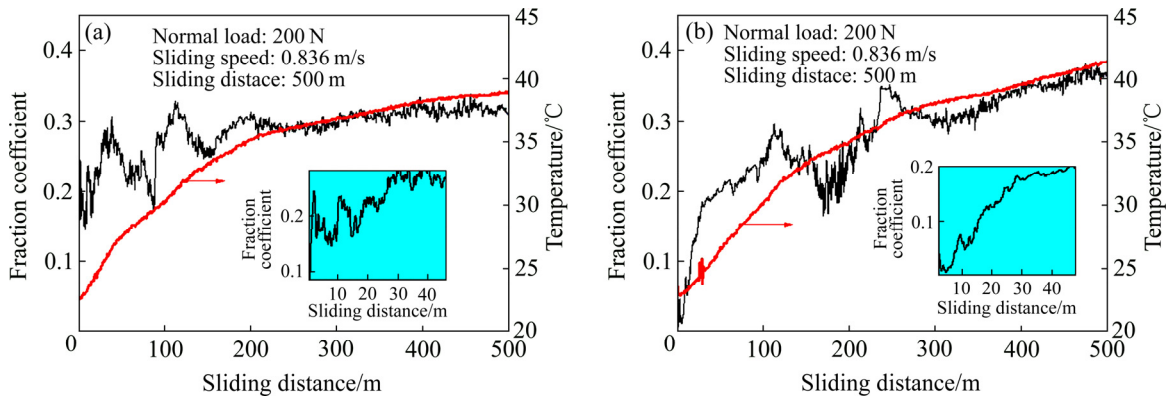


图7 Fe-Ni-Cr-C 和 Fe-Ni-Cr-Ti-C 体系的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of Fe-Ni-Cr-C(a) and Fe-Ni-Cr-Ti-C(b) systems

图8 M_7C_3/Fe 和 $TiC-M_7C_3/Fe$ 涂层摩擦因数变化Fig. 8 Variation of friction coefficient of M_7C_3/Fe (a) and $TiC-M_7C_3/Fe$ (b) coatings

擦时, 高的微凸区域因摩擦而发生剥落, 摩擦受力不均。之后, 两对摩擦表面之间逐渐趋于匹配, 最初表面被磨掉, 新的表面形成, 两对摩擦表面结构发生变化。由此造成摩擦因数在滑动过程中增大或减小的波动。

干滑动摩擦的一个显著特点是摩擦过程中伴随有较大的热量产生和传递。润滑摩擦时, 润滑剂可以把摩擦所产生的热迅速带走, 降低温度。而干摩擦条件下, 摩擦副之间不但产生热量多(因其摩擦系数较大), 且产生的热量不能被及时带走, 只有通过热传导被链接设备或空气带走^[12]。两个摩擦副发生干摩擦时, 其接触表面实为微凸体接触, 这些微凸体在一定压力下接触并发生相对滑动会在微凸体上出现很高的瞬间温度(简称“闪温”)。闪温出现在几个微米的表面上, 其温度高达几百摄氏度, 持续的时间为几纳秒到几微秒, 并在滑动过程中时刻变化。由于摩擦热仅释放在那些微凸点上, 所以微凸体的温升很高, 当达到一定

值后, 会使摩擦副的磨损机理发生转变, 如发生氧化磨损。

图9所示为采用最小二乘法对干滑动摩擦温升和滑动距离之间关系进行了拟合, 结果见表5。可以看到, 二者符合指数渐近稳定模型: $y = a - b \times e^x$ 。涂层 M_7C_3/Fe 和 $TiC-M_7C_3$ 拟合方程的调整决定系数 R^2 分别为 0.998 和 0.997, 接近 1, 表明涂层摩擦温升 y 与滑动距离 x 之间为强相关。涂层 M_7C_3/Fe 和 $TiC-M_7C_3$ 拟合方程的导数 y' 分别为 0.169×0.99^x 和 0.204×0.99^x (表4)。 y' 随 x 的增加而减小。表明两种结构涂层的摩擦温升在摩擦起始阶段升上较快, 而后逐渐减慢。 $TiC-M_7C_3$ 涂层的 y' 大于 M_7C_3/Fe 涂层, 表明 $TiC-M_7C_3$ 涂层温升速率较大, 所以 $TiC-M_7C_3$ 涂层的摩擦温度 ($41.4^\circ C$) 高于 M_7C_3/Fe 涂层 ($39^\circ C$)。

图10所示为 M_7C_3/Fe 和 $TiC-M_7C_3/Fe$ 两种结构涂层表面碳化物增强相磨损特征对比。可以看到: 1) 单一 M_7C_3 增强涂层中, M_7C_3 柱体磨损表面出现较多裂

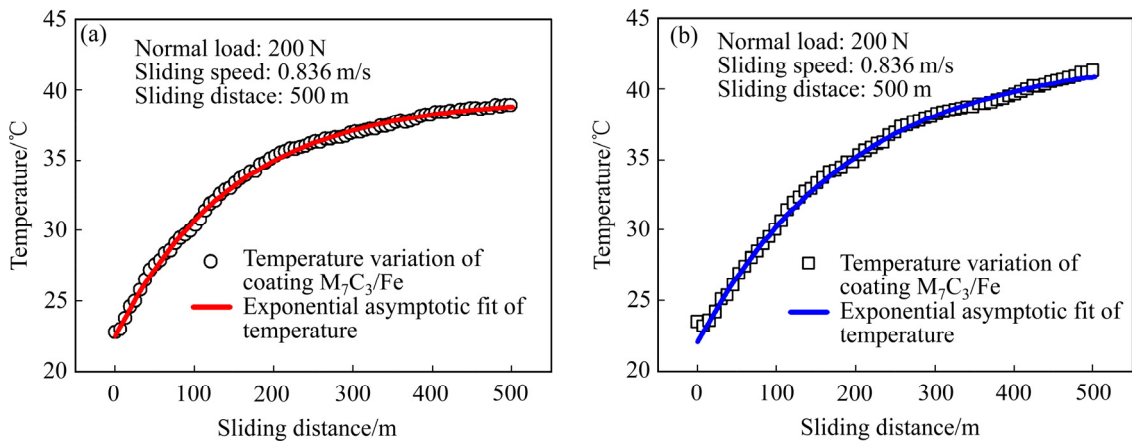


图 9 M₇C₃/Fe 和 TiC-M₇C₃/Fe 涂层摩擦温度变化

Fig. 9 Variation of temperature of M₇C₃/Fe(a) and TiC-M₇C₃/Fe(b) coatings

表 5 涂层摩擦温升与滑动距离非线性拟合结果

Table 5 Nonlinearity fitting results of temperature and sliding distance

| Coating | $y=a-b \times c^x$ | | | R^2 | Derivation of y |
|---------------------------------------|--------------------|------|------|--------|-----------------------|
| | a | b | c | | |
| M ₇ C ₃ /Fe | 39.4 | 16.9 | 0.99 | 0.9981 | 0.169×0.99^x |
| TiC-M ₇ C ₃ /Fe | 42.4 | 20.3 | 0.99 | 0.9977 | 0.204×0.99^x |

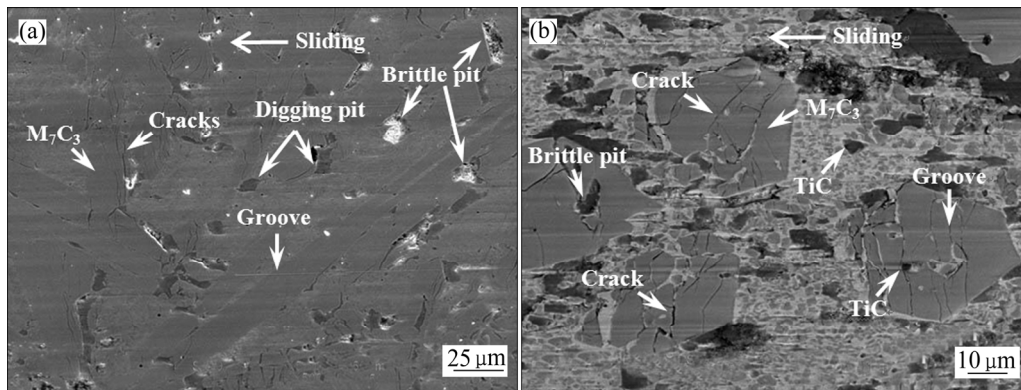


图 10 M₇C₃/Fe 和 TiC-M₇C₃/Fe 涂层表面碳化物磨损特征

Fig. 10 Characteristic of worn surface of carbide in M₇C₃/Fe(a) and TiC-M₇C₃/Fe(b) coatings

纹及脆性剥落坑, 柱体周围基体出现凹坑, 并有显微犁沟出现; 2) 在 TiC-M₇C₃ 混杂增强涂层中, M₇C₃ 柱体磨损表面同样出现较多裂纹和脆性剥落坑, 与单一 M₇C₃ 增强涂层相比, 裂纹率增加, 说明 M₇C₃ 柱体内部生长的 TiC 颗粒使其脆性增加, 但柱体周围基体没有发现凹坑, 表明基体内部原位合成的 TiC 颗粒增加了基体的耐磨性^[13-14]。

图 11 所示为 M₇C₃/Fe 和 TiC-M₇C₃/Fe 两种结构涂层的磨损面, 为方便观察, 对涂层磨损面倾斜了一定角度。可以看到, 两个涂层表面均出现了犁沟和磨粒,

表明两个涂层表面均发生犁削。但两涂层的磨损程度不同, 如: 1) TiC-M₇C₃ 混杂增强涂层表面的犁沟尺寸与单一 M₇C₃ 增强涂层相比较小, 这是因为 TiC-M₇C₃/Fe 涂层表面平均显微硬度(578 HV_{0.3})大于 M₇C₃/Fe 涂层(550 HV_{0.3}), 所以其磨损量(1.0 mg)相比 M₇C₃/Fe 涂层(1.4 mg)较小, 涂层的磨损率($13 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)相比 M₇C₃/Fe 涂层($19 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)较低, TiC-M₇C₃ 混杂增强 Fe 基涂层的耐磨性提高了 31.5%; 2) TiC-M₇C₃/Fe 涂层表面的磨粒磨屑相比 M₇C₃/Fe 涂层多(虚线区域), EDS 结果显示, TiC-M₇C₃/Fe 涂层表

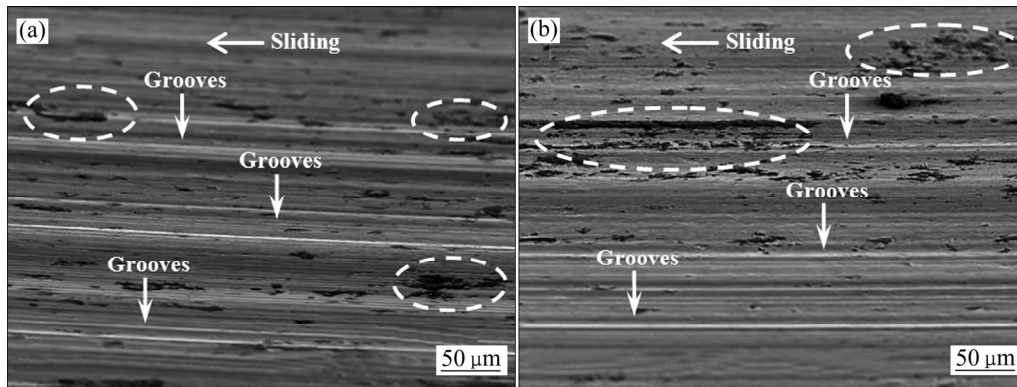


图 11 M_7C_3/Fe 和 $TiC-M_7C_3/Fe$ 涂层表面磨损特征

Fig. 11 Characteristic of worn surface of M_7C_3/Fe (a) and $TiC-M_7C_3/Fe$ (b) coatings

面磨粒主要元素组成(摩尔分数, %)为 26.74 Fe、2.12 Ni、4.78 Cr、0.16 Ti、64.99 O、1.21 C, M_7C_3/Fe 涂层表面磨粒主要元素组成(摩尔分数, %)为 28.34 Fe、1.82 Ni、2.48 Cr、65.21O、2.15 C。两种涂层表面磨粒中氧含量(摩尔分数, %)均较高($>30.29\%$ ^[15]), 说明均发生了氧化磨损。同时, 磨粒中 Ni 与 Cr 的含量与涂层元素含量相比均较低, 而 Fe 的含量却较高, 表明涂层磨损面上的磨粒主要来自对磨轮(T10 钢)而不是涂层。

3 结论

1) 实验结果与热力学计算结果表明, 在 $TiC-M_7C_3$ 混杂结构中, 原位自生的初生相 TiC 颗粒可以作为次生相柱状碳化物 M_7C_3 的非均匀形核基底, 可以促进 M_7C_3 在涂层中形核, 提高 M_7C_3 的生成量。

2) $TiC-M_7C_3$ 原位混杂生长时, TiC 与 M_7C_3 的混杂生长特征如下: 在柱状碳化物 M_7C_3 的内部及表面均生长有 TiC 颗粒, 大部分 TiC 颗粒单独生长, 但有部分 TiC 颗粒发生团聚生长, 所以由八面体结构生长为多面体结构。

3) 干滑动摩擦条件下, $TiC-M_7C_3$ 混杂增强的摩擦温升及温升速率均较单一 M_7C_3 增强涂层高, 且干滑动摩擦温升与滑动距离之间符合指数渐近稳定关系 $y=a-b \times c^x$ 。 $TiC-M_7C_3/Fe$ 涂层的磨损率较 M_7C_3/Fe 涂层的低, 耐磨性高。与单一 M_7C_3 增强涂层相比, $TiC-M_7C_3$ 混杂增强时, M_7C_3 内部生长的 TiC 颗粒使其脆性增加, 磨损面裂纹率增加, 而生长于涂层基体中的 TiC 使基体的耐磨性增加。两种结构涂层的干滑动磨损机理主要为犁削、磨粒磨损及氧化磨损。

REFERENCES

- [1] 殷婷, 田保红, 张毅, 刘勇, 宋克兴. 放电等离子烧结 Cu-W-TiC 复合材料的制备及其热变形特性[J]. 中国有色金属学报, 2015, 26(9): 2445–2452.
YIN Ting, TIAN Bao-hong, ZHANG Yi, LIU Yong, SONG Ke-xing. Preparation of Cu-W-TiC composites and its hot deformation characteristics[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 26(9): 2445–2452.
- [2] 孙志雨, 范景莲, 李鹏飞, 成会朝, 田家敏. 添加微量 TiC 对钨的性能与显微组织的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 80–85.
SUN Zhi-yu, FAN Jing-lian, LI Peng-fei, CHENG Hui-chao, TIAN Jia-min. Effect of microscale TiC on performance and microstructure of tungsten[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 80–85.
- [3] 刘政军, 李乐成, 宗琳, 苏允海. 原位合成 $TiC-M_7C_3$ 陶瓷硬质相显微组织的分析[J]. 焊接学报, 2012, 33(3): 65–68.
LIU Zheng-jun, LI Le-cheng, ZONG Lin, SU Yun-hai. Analysis on microstructure of in-situ synthesis $TiC-M_7C_3$ ceramic hard phase[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2012, 33(3): 65–68.
- [4] 苏允海, 秦昊, 吴德广, 刘政军. 原位合成 TiC 和 M_7C_3 陶瓷硬质相的生长习性[J]. 焊接学报, 2012, 33(11): 59–62.
SU Yun-hai, QIN Hao, WU De-guang, LIU Zheng-jun. Growth habit of TiC and M_7C_3 ceramic hard phase in situ synthesized[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2012, 33(11): 59–62.
- [5] SARMADI H, KOKABI A H, SEYED REIHANI S M. Friction and wear performance of copper-graphite surface composites fabricated by friction stir processing (FSP)[J]. Wear, 2013, 304(1): 1–12.
- [6] 袁有录, 李铸国. 柱状碳化物(Cr, Fe) $_7C_3$ 增强 Fe 基涂层的摩擦

- 磨损性能[J]. 材料研究学报, 2013, 27(6): 622–630.
- YUAN You-lu, LI Zhu-guo. Friction and wear performance of carbide (Cr,Fe)₇C₃ reinforced Fe-based composite coating[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2013, 27(6): 622–630.
- [7] WU Xiao-jun, XING Jian-dong, FU Han-guang, ZHI Xiao-hui. Effect of titanium on the morphology of primary M₇C₃ carbides in hypereutectic high chromium white iron[J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 457(1/2): 180–185.
- [8] 介万奇. 晶体生长原理与技术[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 149–159.
- JIE Wan-qi. Principle and Technology of Crystal Growth[M]. Beijing: Science Press, 2010: 149–159.
- [9] BRAMFITT B L. The effect of carbide and nitride additions on the heterogeneous nucleation behavior of liquid iron[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 1970, 1(7): 1987–1995.
- [10] TURNBULL D, VONNEGUT B. Nucleation catalysis[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1952, 44(6): 1292–1298.
- [11] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册[M]. 沈阳: 东北大学出版社, 1993: 372.
- LIANG Ying-jiao, CHE Yinchang. Thermodynamic datebook of inorganic[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 372.
- [12] PIRSO J, VILJUS M, LETUNOVITS S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets[J]. Wear, 2006, 260(7): 815–824.
- [13] TAN Ye-fa, HE Long, WANG Xiao-long, HONG Xiang, WANG Wei-gang. Tribological properties and wear prediction model of TiC particles reinforced Ni-base alloy composite coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(8): 2566–2573.
- [14] CAI Bin, TAN Ye-fa, HE Long, TAN Hua, GAO Li. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(6): 1681–1688.
- [15] MA Guo-zheng, XU Bin-shi, WANG Hai-dou, SI Hong-juan, YANG Da-xiang. Effect of surface nanocrystallization on the tribological properties of 1Cr18Ni9Ti stainless steel[J]. Materials Letters, 2011, 65 (9): 1268–1271.

Hybrid structure and dry sliding tribological characteristics of in-situ synthesizing TiC-M₇C₃

YUAN You-lu¹, ZHANG Yi², LI Zhu-guo³

(1. Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design & Maintenance,

College of Mechanical and Power Engineering, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;

2. School of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

3. Shanghai key Laboratory of Materials Processing and Modification, School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The TiC-M₇C₃ hybrid reinforced Fe-based coating was fabricated by in-situ reaction method on low carbon steel plate by plasma in-situ metallurgy process with Fe-Ni-Cr-Ti-C powders. Microstructure and hybrid growth character of TiC-M₇C₃ in the coating were analyzed by OM, SEM, XRD, EDS, simultaneous DSC-TGA, and thermodynamic analysis. Dry sliding wear behavior of TiC-M₇C₃/Fe coating was tested and compared with single rod carbide M₇C₃ reinforced Fe-based coating M₇C₃/Fe. The results show that the primary phase TiC can effectively act as the substrate for the nucleation of M₇C₃, thus can promote the formation of M₇C₃ in the TiC-M₇C₃/Fe coating. The dry sliding wear resistance, frictional temperature, surface crack rate and brittle peeling pit of M₇C₃ rod of coating TiC-M₇C₃/Fe are higher than that of M₇C₃/Fe. The relationship between temperature and sliding distance fits the exponential asymptotic stability model $y=a-b \times c^x$. The main dry sliding wear mechanism of coating TiC-M₇C₃/Fe are abrasive wear and oxidation wear.

Key words: in-situ metallurgy process; TiC-M₇C₃; hybrid structure; dry sliding; tribology

Foundation item: Project(2016KJX05) supported by the Research Foundation of Hubei Key Laboratory of Hydroelectric Machinery Design & Maintenance, China Three Gorges University, Hubei Province, China; Project(20161212) supported by the Doctoral Starting up Foundation of China Three Gorges University, Hubei Province, China

Received date: 2016-07-21; **Accepted date:** 2017-01-20

Corresponding author: YUAN You-lu; Tel: +86-717-6397560; E-mail: yylu@ctgu.edu.cn

(编辑 何学锋)