

文章编号: 1004 - 0609(2003) 04 - 0974 - 05

热喷涂合成 Fe_3Al 基涂层的高温摩擦学特性^①

田保红¹, 刘 平¹, 徐滨士², 马世宁², 张 伟², 李诗卓³

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 洛阳 471003; 2. 装甲兵工程学院 材料科学与工程系, 北京 100072;

3. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要: 采用自制的新型热喷涂粉芯丝材和高速电弧喷涂技术成功制备出 Fe_3Al 金属化合物基合金涂层, 对涂层的组织、成分和相结构进行了初步分析, 并测试了涂层在室温至 650 ℃ 的摩擦学特性。结果表明: Fe_3Al 涂层的基体相由含 29% Al(摩尔分数)的 Fe_3Al 和 FeAl 二相混合物组成, $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层基体为 $\text{Fe}-26\%\text{Al}$ (摩尔分数)合金; 添加少量 WC 硬质相的 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层具有良好的高温减摩特性和耐磨性, 450 ℃ 和 650 ℃ 其相对耐磨性分别比 20 g 钢高 1.92 倍和 9.23 倍; WC/W₂C 硬质相对 Fe_3Al 基体的强化作用, 以及涂层表面形成具有自保护作用的高硬度致密氧化膜是 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层高温耐磨性提高的主要原因。

关键词: 热喷涂合成; Fe_3Al 基涂层; 高温摩擦学

中图分类号: TG 174.442

文献标识码: A

Fe_3Al 金属间化合物合金具有密度低、优良的抗氧化性、抗硫化性和较高的高温强度, 且不含贵重金属合金元素, 是一种具有良好技术经济性的高温合金^[1, 2]。研究发现, 常温下 Fe_3Al 合金在水环境下的磨粒磨损性能与其表层氢含量和有序结构类型有关^[3]。颗粒相的加入改善了 VC 和 TiC 颗粒增强 Fe_3Al 基合金的组织 and 性能^[4]。但 Fe_3Al 合金的本质脆性^[5]使其工业应用受到极大限制, 鲜有 Fe_3Al 合金用于金属构件的高温表面防护方面的报道^[6]。为开拓其在涂层防护方面的新应用领域, 充分发挥 Fe_3Al 合金的优良高温特性, 本文作者研制出一类新型粉芯丝材, 通过高速电弧喷涂的快速冶金反应生成高致密度的 Fe_3Al 合金涂层^[7]和以 Fe_3Al 金属间化合物合金为基的复合材料涂层—— $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$, 用于金属结构的高温冲蚀^[8]和耐磨防护。

1 实验

热喷涂材料为自制的 Fe_3Al 和 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 新型粉芯丝材, 试样基体材料为 20 g 钢。

将 Fe_3Al 和 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 粉芯丝材用 HAS - 01 型高速电弧喷涂设备进行喷涂, 工艺参数为: 喷涂电压 32 V, 喷涂电流 120~ 180 A, 喷涂距离 250~ 300 mm, 雾化压力 0.40~ 0.43 MPa。

涂层组织和微区成分分析分别在 CSM - 950 型扫描电子显微镜(SEM)和 TRACOR Northern 型能谱仪(EDS)上进行。涂层相结构分析在 D/max - RB 型 X 射线衍射仪(XRD)上进行, 衍射条件为: $\text{CuK}\alpha$, 加速电压 40 kV, 束流 80 mA。

高温滑动磨损试验在中国科学院金属研究所的 GW/ML - MS 型高温销盘摩擦磨损试验机上进行, 试验机结构如图 1 所示^[9]。下试样为盘状试样, 尺寸为 d 60 mm × 6 mm, 磨痕直径为 30 mm。试样单面喷涂, 涂层磨削后厚约 0.5 mm。上试样为直径 12.7 mm 白刚玉陶瓷球。陶瓷球的相对滑动线速度为 0.15 m/s。试验温度 25~ 650 ℃, 法向载荷 29.4 N。试验程序为: 试样保温 20 min, 磨损 20 min, 同时用 XY 函数记录仪记录摩擦力矩。用读数显微镜和表面形貌仪测量磨痕宽度和横截面积, 以试样的磨痕体积表征涂层的耐磨性能。

2 结果与分析

2.1 显微组织

Fe_3Al 和 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层的显微组织示于图 2, 可以看出: 两种涂层组织均呈典型的层状结构特征, 涂层与基体界面结合良好。 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层基体组织特征与 Fe_3Al 的相同, 在层状合金基体上

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50005024)

收稿日期: 2002 - 09 - 02; 修订日期: 2002 - 11 - 02

作者简介: 田保红(1967 -), 男, 副教授, 博士。

通讯联系人: 田保红, 副教授, 河南科技大学 124 信箱; 电话: 0379 - 4229405; E-mail: tianbh@mail.haust.edu.cn

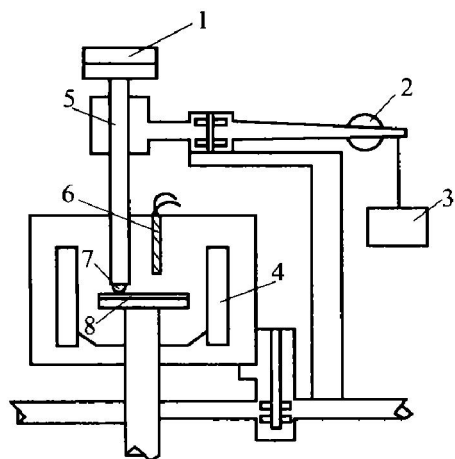


图 1 高温销盘摩擦磨损试验机结构简图

Fig. 1 Schematic of model GW/ML-MS pin-on-disk wear tester

- 1—Load; 2—Stress sensor; 3—Balancer;
4—Heater; 5—Upper holder; 6—Thermocouple;
7—Ceramic ball; 8—Disk specimen

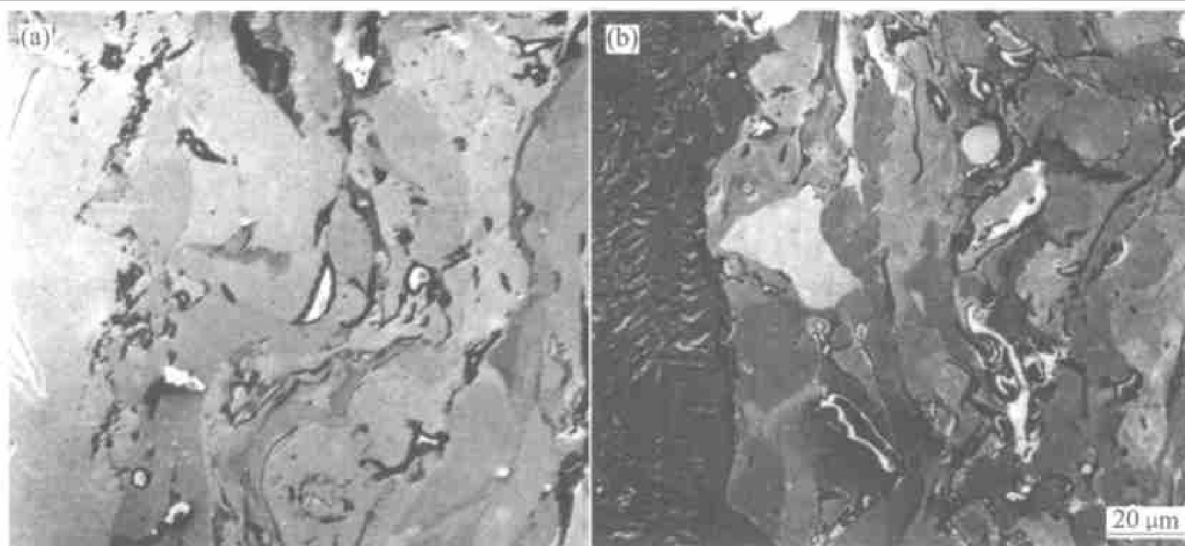
镶嵌有颗粒状 WC 硬质相, 涂层-基体界面附近也观察到少量硬质相的存在。另外, $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 复合涂层内硬质相的形状以不规则颗粒状为主, 也观察到少量条状 WC 硬质相的存在, 这是喷涂过程中熔化的硬质相颗粒高速撞击涂层形成的扁平溅射颗粒所致。WC 硬质相在涂层中的分布较不均匀, 这与硬质相的添加量较低有关。

涂层横截面 EDS 分析结果表明: Fe_3Al 涂层基体为 $\text{Fe}-29\% \text{Al}$ 合金, 同时含有少量 Al_2O_3 夹杂物; $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层基体为 $\text{Fe}-26\% \text{Al}$ 合金。 Fe_3Al 和 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层的 XRD 分析结果如图 3 所示。

Fe_3Al 涂层由 Fe_3Al , FeAl , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Al 组成。需要指出的是, 图 3 中 Fe_3Al , FeAl 的最强峰与 $\alpha\text{-Fe}$ 的最强峰重合, 虽然 EDS 分析未能发现块状 $\alpha\text{-Fe}$ 的存在, 但不能排除未合金化的 $\alpha\text{-Fe}$ 的存在。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是高速电弧喷涂过程中, 小粒度 Al 液滴严重氧化和较大粒度的合金液滴表面氧化而形成的, 以不规则颗粒状和扁平粒子之间的薄膜状两种形式存在; 微量 Al 粒子是喷涂过程中熔化的 Al 液滴未能与外皮金属完全合金化而沉积在涂层中的。因此, Fe_3Al 涂层实际上是一种 Al_2O_3 粒子增强的 Fe_3Al 基复合材料涂层—— $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。少部分 FeAl 相的存在是由于粉芯丝材喷涂时合金化不均匀所致。添加 WC 硬质相后, 在喷涂工艺和粉芯丝材加粉质量分数相同的情况下, 由于 Al 元素的相对减少, $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 涂层合金基体相由未加 WC 时的 ($\text{Fe}_3\text{Al} + \text{FeAl}$) 二相混合基体, 转变为 Fe_3Al 单相合金基体, 硬质相则由 WC 和 W_2C 组成。未检测到氧化物相, 这是因为氧化物含量较低, 用 XRD 方法难以检测的缘故。

2.2 高温滑动摩擦因数

Fe_3Al 基涂层的高温滑动摩擦性能与温度之间的关系如图 4 所示。图 4 中 Fe_3Al 基涂层的滑动摩擦因数随温度升高缓慢下降, 其中 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 的摩擦因数随温度下降的趋势大于未添加碳化物的 Fe_3Al 涂层, 表明高温下 ($t \geq 550^\circ\text{C}$) 添加碳化物硬质相的 Fe_3Al 基复合涂层具有一定的减摩效果, 这与摩擦表面形成与基体结合牢固的致密氧化膜, 以及硬质相抵抗对偶刚玉陶瓷球表面高硬度微凸起的

图 2 Fe_3Al (a) 和 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ (b) 涂层的显微组织 (SEM)^[8]Fig. 2 Microstructures of Fe_3Al (a) and $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ (b) coatings^[8]

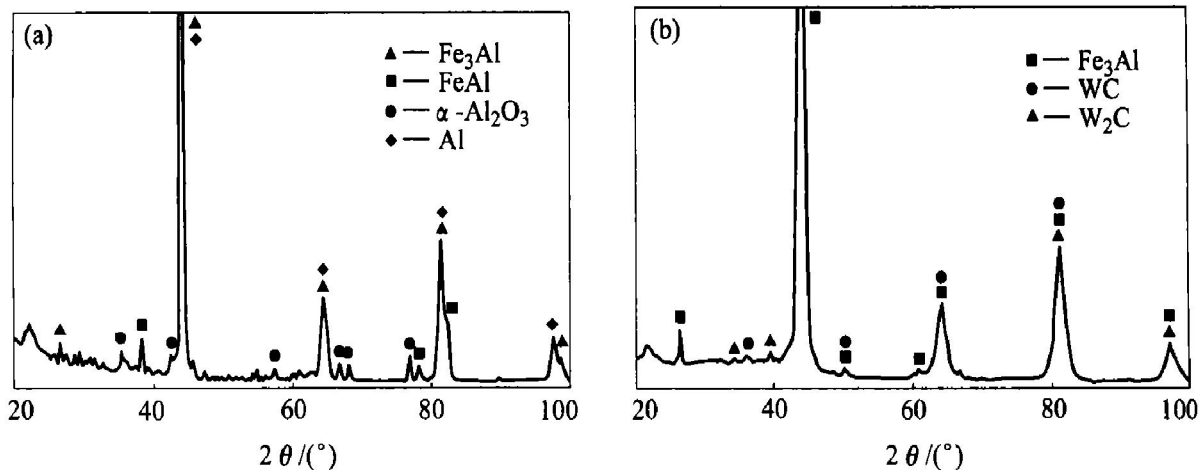


图 3 Fe₃Al (a) 和 Fe₃Al/WC (b) 涂层的 XRD 谱(喷涂态)^[8]

Fig. 3 XRD spectra of Fe₃Al (a) and Fe₃Al/WC (b) coatings

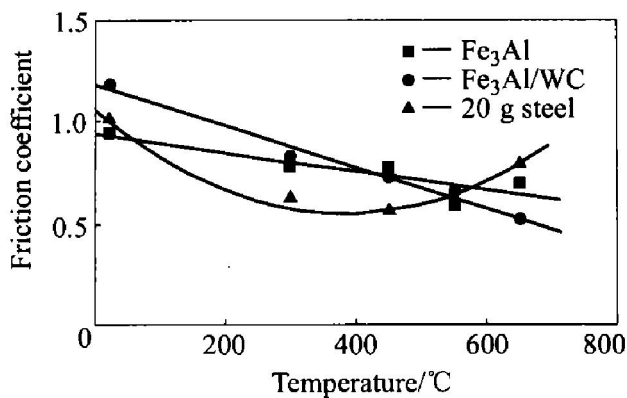


图 4 温度对 Fe₃Al 基涂层的高温滑动摩擦因数的影响

Fig. 4 Friction coefficient of Fe₃Al-based coatings vs temperature

压入和犁削作用有关。随温度的升高, 20 g 钢的摩擦因数先降后升, 在 450 °C 左右达到最小值, 这种变化规律与 Tu 等^[10]对 5CrNiMo-40MnB 钢摩擦副的高温摩擦磨损研究结果一致, 但本质不同。

2.3 耐磨性

Fe₃Al 基涂层的滑动磨损体积与温度的关系如图 5 所示。由图可见: 和涂层的高温冲蚀磨损规律不同的是, 未添加 WC 陶瓷相的 Fe₃Al 涂层在温度 ≤550 °C 时, 其滑动磨损体积远高于添加硬质相的 Fe₃Al/WC 涂层和 20 g 钢; 温度 > 550 °C, 其磨损抗力高于 20 g 钢; 试验条件下, Fe₃Al/WC 涂层的磨损体积均低于 Fe₃Al 涂层和 20 g 钢。以 20 g 钢的磨损体积作为基准, 用相对耐磨性 ε 来表征涂层的耐磨性, 则 450 °C 和 650 °C 下 Fe₃Al 基复合涂层的相对耐磨性列于表 1。可见: 450 °C 和 650 °C 时 Fe₃Al/WC 涂层的相对耐磨性分别为 20 g 钢的 2.92 倍和 10.23 倍, 高温滑动磨损抗力显著提高。

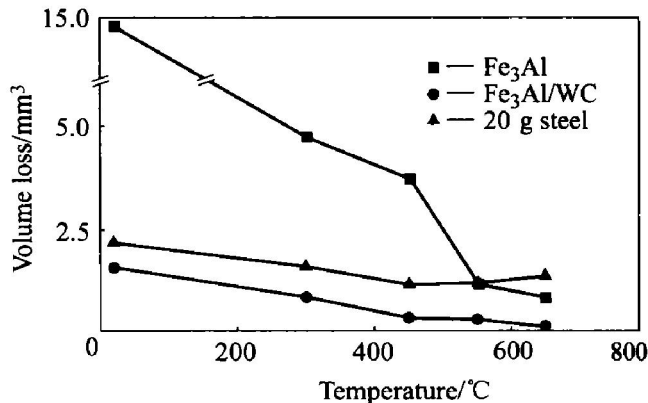


图 5 Fe₃Al 基涂层的滑动磨损体积与温度的关系

Fig. 5 Wear volume of Fe₃Al-based coatings vs temperature

表 1 Fe₃Al 基复合涂层的相对耐磨性

Table 1 Relative wear resistance of Fe₃Al-based coatings

Temperature/ °C	Relative wear resistance ε		
	Fe ₃ Al coating	Fe ₃ Al/WC coating	20g steel
450	0.35	2.92	1.00
650	1.64	10.23	1.00

3 Fe₃Al 基涂层高温滑动磨损机理分析

从图 4 和图 5 及表 1 可看出, 随着温度升高, Fe₃Al 基涂层摩擦因数和磨损体积下降, 与 Berns 和 Franco^[11]研究 NiCr20AlSi+ 0~ 50% WC/W₂C 复合材料的磨粒磨损的结果一致。添加 WC 硬质相后 Fe₃Al 基复合涂层的耐磨性显著改善, 其主要原因在于高温滑动磨损条件下, 摩擦副对偶 Al₂O₃ 球表面形成

氧化物转移膜, 涂层表面生成硬度较高的氧化膜, 可保护涂层亚表层合金以减少粘着的发生^[12]。干摩擦条件下, 由氧化膜提供的保护程度取决于表面粗糙度、氧化膜厚度、特别是氧化膜与金属基体的相对硬度和结合强度^[13]。

图 6 所示为 Fe_3Al 和 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 复合涂层的 650 °C 滑动磨损的表面形貌。 Fe_3Al 涂层磨损表面较粗糙, 较多的氧化物磨屑粘附在表面, 在磨损过程中起着磨粒的作用, 表面氧化膜的完整性较差, 有多处剥落和涂层合金被碾压的痕迹; 而添加 WC 后, Fe_3Al 基复合涂层表面完全为致密的氧化膜所覆盖, 并可观察到颗粒状 WC/ W_2C 硬质相镶嵌在磨面上, 可有效抵抗硬凸起的压入和犁削, 氧化膜不再以碎屑状脱落, 而是呈块状剥落。可见致密氧化膜的抗滑动磨损能力高于破碎性氧化膜。这与硬质相对 Fe_3Al 涂层合金基体的强化, 增强抵抗硬凸起压入的能力, 以及对涂层表面因高温和摩擦化学反应形

成的氧化膜层的支撑作用增强, 提高表层氧化膜的承载能力等原因有关。

总之, 在较高温度条件下, WC/ W_2C 硬质相对 Fe_3Al 基金体基体的强化和抵抗硬凸起的压入、犁削作用, 以及涂层表面具有自保护作用的高硬度致密氧化膜的形成是 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 复合涂层高温滑动磨损抗力提高的主要原因。

REFERENCES

- [1] Deevi S C, Sikka V K, Liu C T. Processing, properties and application of nickel and iron aluminides[J]. Progress in Material Science, 1997, 42: 177 - 192.
- [2] 彭超群, 黄伯云, 贺跃辉. Ni-Al 系、 Fe-Al 系和 Ti_3Al 金属间化合物研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2001(6): 27 - 29.
PENG Chaohun, HUANG Baoyun, HE Yuehui. Development of intermetallic compound in Ni-Al , Fe-Al and Ti_3Al base system[J]. Special Foundry and Nonferrous Alloys, 2001(6): 27 - 29.
- [3] 涂江平, 孟亮, 刘茂森. 有序态 Fe_3Al 合金在水环境中的磨粒磨损行为[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(3): 215 - 220.
TU Jiangping, MENG Liang, LIU Maosen. Abrasive wear of ordered Fe_3Al alloy in water environment[J]. Tribology, 1998, 18(3): 215 - 220.
- [4] 徐文雷, 孙扬善, 丁绍松. VC_p 和 TiC_p 颗粒增强 Fe_3Al 基合金的显微组织和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(增刊 1): 150 - 153.
XU Wenlei, SUN Yangshan, DING Shaosong. Effects of VC_p and TiC_p particles on mechanical properties and microstructure of Fe_3Al -based alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(S1): 150 - 153.
- [5] 钟夏平, 邓文, 唐郁生, 等. 合金元素韧化或脆化 FeAl 金属间化合物的微观机制[J]. 物理学报, 1998, 47(10): 1734 - 1740.
ZHONG Xiaoping, DENG Wen, TANG Yusheng, et al. The microscopic mechanism of alloying elements affecting the ductility or brittleness of FeAl intermetallics[J]. Acta Physica Sinica, 1998, 47(10): 1734 - 1740.
- [6] 闵学刚, 余新泉, 孙扬善, 等. 手弧堆焊 Fe_3Al 堆焊层的组织形貌与抗氧化性[J]. 焊接学报, 2001, 22(1): 56 - 58.
MING Xuegang, YU Xinquan, SUN Yangshan, et al. Microstructure and oxidation resistance of Fe_3Al overlay manual arc surfacing[J]. Transactions of The China Welding Institution, 2001, 22(1): 56 - 58.
- [7] TIAN Baohong, XU Bishui, MA Shining, et al. Self-rein-

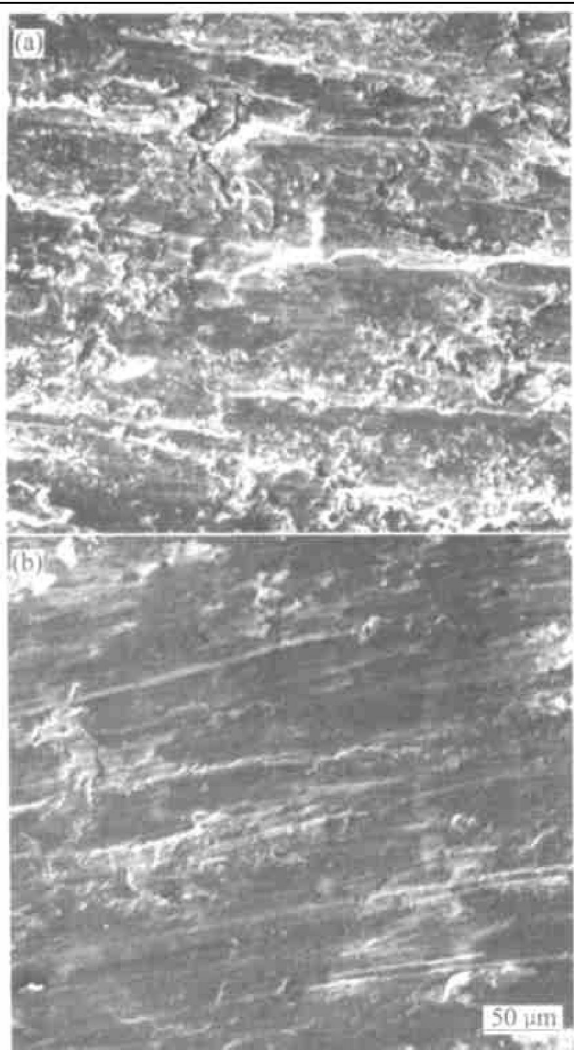


图 6 Fe_3Al 基涂层 650 °C 滑动磨损表面形貌

Fig. 6 Worn surface morphologies of Fe_3Al -based coatings

(a) $-\text{Fe}_3\text{Al}$; (b) $-\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$

- forced $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating produced by high velocity arc spray deposition [A]. *Mechanics and Material Engineering for Science and Experiments* [C]. New York: Science Press New York Ltd, 2001. 417 - 420.
- [8] 田保红, 徐滨士, 马世宁, 等. 高速电弧喷涂 $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ 复合涂层高温冲蚀行为研究 [J]. *中国表面工程*, 2000, 13(1): 22 - 26.
- TIAN Bao-hong, XU Bir-shi, MA Shi-ning, et al. Erosion behavior of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ intermetallic matrix composite coating produced by high velocity arc spray at elevated temperature [J]. *China Surface Engineering*, 2000, 13(1): 22 - 26.
- [9] 陈金荣, 李曙, 姜晓霞, 等. NiMoO_2S_2 细粉对 Si_3N_4 陶瓷球摩擦学性能的影响 [J]. *中国矿业大学学报*, 1999, 20: 72 - 74.
- CHEN Jin-rong, LI Shu, JIANG Xiao-xia, et al. Effect of NiMoO_2S_2 fine powder on the tribological properties of Si_3N_4 ceramic ball [J]. *Journal of University of China Mining and Technology*, 1999, 20: 72 - 74.
- [10] TU J P, JIE X H, MAO Z Y, et al. The effect of temperature on the unlubricated sliding wear of 5CrNiMo against 40MnB steel in the range 400~ 600 °C [J]. *Tribology International*, 1998, 31(7): 347 - 353.
- [11] Berns H, Franco S D. Effect of coarse hard particles on high temperature sliding abrasion of new metal matrix composites [J]. *Wear*, 1997, 203 - 204: 608 - 614.
- [12] 伞金福, 杜智, 毕志夫. 电弧喷涂不锈钢涂层耐磨性的研究 [J]. *摩擦学学报*, 1998, 18(2): 119 - 123.
- SHAN Jin-fu, DU Zhi, BI Zhi-fu. Study on the wear resistance of arc spray stainless steel coating [J]. *Tribology*, 1998, 18(2): 119 - 123.
- [13] 温诗铸. 纳米摩擦学 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1998. 95 - 97.
- WEN Shi-zu. *Nanotribology* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998. 95 - 97.

Tribological properties of thermal spray formed Fe_3Al -based coatings at elevated temperature

TIAN Bao-hong¹, LIU Ping¹, XU Bir-shi², MA Shi-ning², ZHANG Wei², LI Shi-zhuo³

(1. Institute of Materials Science and Engineering,

Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China;

2. Department of Materials Science and Engineering,

Armored Forces Engineering Institute, Beijing 100072, China;

3. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015, China)

Abstract: Two kinds of novel cored wires for producing Fe_3Al -based intermetallic compound alloy coatings by using high velocity arc spray technique were developed. The microstructure, chemical composition and phase structure of Fe_3Al -based coatings were investigated. The tribological properties of thermal spray formed Fe_3Al -based coatings at temperature ranging up to 650 °C were determined on a pin-on-disk type wear tester. Results show that: the matrix consists of Fe_3Al and FeAl phases, which have the average chemical composition of 29% Al (mole fraction); the matrix of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ composite coating consists of 26% Al (mole fraction); $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ composite coating exhibits excellent friction reduction and wear resistance at elevated temperature. The relative wear resistance of $\text{Fe}_3\text{Al}/\text{WC}$ composite coating is 1.92 times and 9.23 times higher than that of the mild steel at temperature of 450 °C and 650 °C, respectively. The main reasons for wear resistance improvement are the reinforcement of $\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$ hard particles to the Fe_3Al alloy matrix and the formation of self-protective continuous oxide film on the composite coating surface at elevated temperature.

Key words: thermal spray formation; Fe_3Al -based coating; tribology at elevated temperature

(编辑 吴家泉)