30 wt.% 碳化物含量 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 金属陶瓷涂层磨损行为

袁建鹏 [1,2,4]，于月光 [1,3*]，刘安强 [2,4]

（1. 东北大学，沈阳 110819；
2. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
3. 中国钢研科技集团有限公司，北京 100081；
4. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京 102206）

摘 要：采用销 - 盘往复干摩擦磨损试验研究了 30wt.% 碳化物含量的由原位自生 $(Cr,Fe)_7C_3$ 颗粒弥散强化的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 金属陶瓷涂层的形貌、硬度，以及室温和 400℃下的磨损性能。为了便于对比，同时测定了不同温度下的 RuT350 基体、Fe_3Al 涂层硬度。此外，在相同条件下，测定了室温和 400℃时 RuT350 基体和 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层的摩擦磨损情况。结果表明，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层硬度随温度升高衰减较慢，且在相同的接触载荷下，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的摩擦系数明显低于 RuT350 铸铁，其与摩擦副的总磨损量 400℃下仅为 RuT350 基体与摩擦副总磨损量的 45.8%，其室温与 400℃下的耐磨性优于 Fe_3Al 涂层和 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层。$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 具有较高的中高温耐磨性主要源于金属间化合物 Fe_3Al 粘结相在特定的温度范围具有异于普通合金的 R 现象，致使 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 具有较高的高温硬度，并存在大量弥散分布的细小 $(Cr, Fe)_7C_3$ 晶粒，不易造成陶瓷颗粒从金属相中脱落在磨损表面形成第三粒的协同机制。

关键词：磨损性能；涂层；摩擦系数；原位自生；Cr_7C_3/Fe_3Al

中图分类号：TG174.4 **文献标识码**：A **文章编号**：1674-7127(2021)03-0002-9

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2021.01.002

Abrasion Wear Behavior of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ Cermet with 30 wt.% Carbide Content

Yuan Jianpeng [1,2,4], Yu Yueguang [1,3*], Liu Anqiang [2,4]

(1. Northeastern University, Shenyang 110819;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
3. China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081;
4. Beijing Key Laboratory of Special Coating Materials and Technology, Beijing 102206)

Abstract: The morphology, hardness, and the wear properties at room temperature and 400℃ of the $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ cermet coating with 30 wt.% in-situ $(Cr,Fe)_7C_3$ particles dispersion strengthening was investigated by pin to disk reciprocating wear test. For comparison, the hardness of RuT350 substrate and Fe_3Al coating at different temperatures were also tested. Meanwhile, the friction and wear loss of RuT350 substrate and NiCr-Mo-Cr_3C_2 coating at room temperature and 400℃ were also measured under the same conditions. The results show that the hardness of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating decreases slowly with the increase of temperature, and under the same load,

第一作者：袁建鹏 (1979-)，男，博士 , 正高级工程师，E-mail：yuan_jp@bgrimm.com。
通讯作者：于月光 (1965-)，男，博士，研究员，E-amil: yuyg@bgrimm.com。
基金项目：北京市科技计划课题 (Z171100002217061)；国家国际科技合作专项 (2015DFA50970)。

the friction coefficient of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating is significantly lower than that of RuT350 cast iron. The total wear loss between $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating and friction pair is only 45.8% of that for Rut350 matrix at 400℃ , and the wear resistance of the coating at room temperature to 400℃ is better than that of Fe_3Al coating and $NiCr-Mo-Cr_3C_2$ coating. The reason why $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ processes high wear resistance at medium and high temperature may be the bonding phase of intermetallic compound Fe_3Al with R phenomenon that is different from that of ordinary alloy in a specific temperature range. Thus, resulting in high hardness of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ and a large number of dispersed fine $(Cr,Fe)_7C_3$ grains, which is hardly to cause the ceramic particles to fall off from the metal phase and form a third particle on the wear surface.

Key words: Wear properties; Coatings; Friction coefficient; In-situ synthesis; Cr_7C_3/Fe_3Al

0 引言

近年来，Fe-Al 金属间化合物的应用领域逐渐由块体材料拓展至涂层材料 [1-3]。在重型船用柴油机活塞环和气缸内壁组成的摩擦副等需要兼顾高温耐磨损性能和材料成本控制的工业部件的表面防护中, Fe-Al 金属间化合物可以发挥其特长 [4-6]。在特定温度范围内，Fe-Al 金属间化合物性能甚至接近于 Ni 基、Co 基高温合金材料 [7]。其中 Fe_3Al 屈服强度在室温至 500℃的温度范围内几乎不降低 [8]，该特性保证了 Fe_3Al 金属间化合物在中高温摩擦磨损工况下的使用稳定性。在 Fe_3Al 金属间化合物中添加陶瓷强化相也会对金属陶瓷涂层的力学性能有显著影响 [9]。研究发现 Fe_3Al 与 Cr_xC_y 颗粒具有良好的润湿性，从而可以获得致密的 Cr_xC_y/Fe_3Al 复合涂层材料 [10,11]，但复合方式多为两种材料的机械混合或者团聚制粒。已有文献 [12] 探讨了原位自生碳化物型 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 金属陶瓷粉末的物相、组织和微观形貌，但未见对该类型涂层的性能，尤其是高温摩擦磨损性能方面的研究报道。一般认为碳化物含量越高，金属陶瓷涂层的硬度越高，耐磨性也越好。为了探讨较高碳化物含量的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 金属陶瓷涂层结构、性能，尤其是高温摩擦磨损性能，本文制备了 30 wt.% 碳化物含量的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层，并研究分析了含有原位自生 $(Cr,Fe)_7C_3$ 颗粒的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 金属陶瓷涂层的耐磨性及其损伤机理，在 400℃下测定了高碳含量 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层摩擦磨损过程的摩擦系数、体积损失与加载参数、材料性能之间的关系。通过表面扫描设备对产生的磨损痕迹进行了量化分析。此外，利用扫描电子显微镜 (SEM) 对磨损表面进行了观察，揭示了可能发生的磨损机制。

1 实验方法

1.1 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层制备

本研究选用的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 粉末以及与其进行性能对比的 Fe_3Al 粉末均采用真空雾化工艺制备。Fe_3Al 粉末设计成分为 Fe-28%Al-5%Cr-1%B；并以此作为 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 粉末成分设计的基础, 实施中, $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 粉末中 C 按照 2.7 wt.% 投料，Cr 含量随着 C 计量的增加按生成的碳化物元素配比而等比增加，并一定程度考虑了 Cr 原子可能固溶到 Fe_3Al 基体中的补充量。经分析，所制备的 Fe_3Al 粉末主要为 Fe_3Al 相，由于未添加 C 元素，未含有碳化物相；$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 粉末主要由 $(Fe,Cr)_3Al$ 和 $(Cr,Fe)_7C_3$ 两相组成，粉末中 C 元素实际检测含量为 2.42 wt.%，折合为碳化物含量约为 30 wt.%。

涂层制备采用超音速火焰喷涂方法制备，设备为 K-2 型超音速火焰喷枪（燃料为航空煤油），喷涂参数如表 1 所示。喷涂基体采用活塞环材料蠕墨铸铁 (RuT350)，对比材料 $NiCr-Mo-Cr_3C_2$ 涂层为活塞环常用涂层，与主要研究涂层采用同样的制备工艺，各涂层用于 SEM 形貌、EDS 成分、XRD 物相的观测试样，以及室温、高温摩擦磨损检测试样全部控制在 300 μm 左右厚度。

1.2 涂层组织及相结构分析

采用 Hitachi SU5000 热场发射扫描电子显微镜及其附带的 EDS 能谱仪，对涂层样品形貌观察和成分定性分析。涂层的显微形貌以及材料磨损

表 1 超音速火焰喷涂工艺常规参数
Table 1 Parameters of HVOF system

	煤油流量	氧气流量	送粉器流量	喷涂距离	喷枪长度
压力	1.94 MPa	2.31 MPa	0.34 MPa	360 mm	150 mm
流量	26 L/h	900 L/h	9 L/min		

后的磨损表面和磨屑形貌借助 EDS 作元素分布的相关分析；物相检测采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪的 Cu 靶 Kα 射线进行扫描，参数为：加速电压 40 KV，加速电流 40 mA，扫描范围 10°~90°，扫描步长 0.02°，0.1 s/step。

1.3 涂层的基础性能分析

涂层的成分检测由化学分析得出；涂层不同温度下的硬度采用阿基米德高温硬度仪分别于室温、100 ℃、200 ℃、300 ℃、400 ℃和 500 ℃下进行测试，保荷时间 10s，所加载荷 50gf。

1.4 摩擦磨损实验

室温及 400 ℃往复干摩擦试验在 Tribolab UMT 通用摩擦磨损测试仪上完成，摩擦系数实时记录，该装置如图 1 所示。

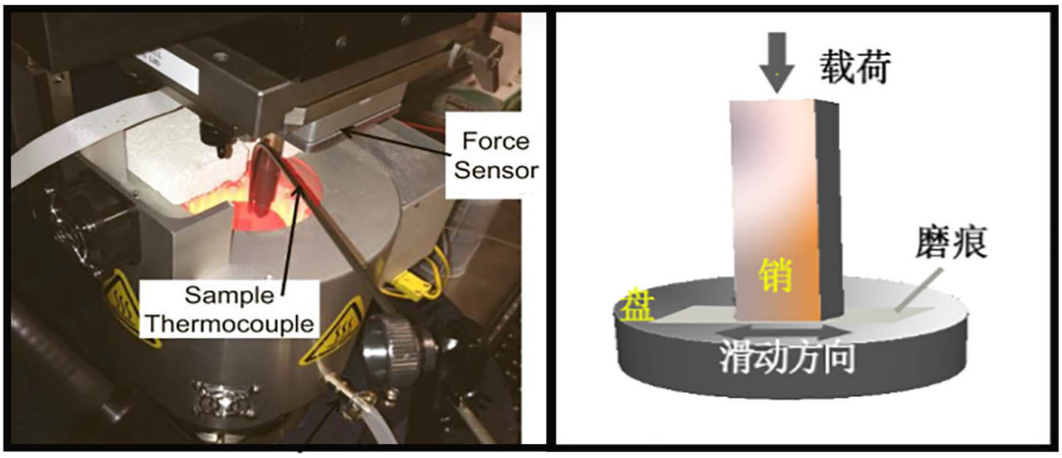

图 1 Tribolab UMT 通用机械性能（摩擦磨损）测试仪
Fig. 1 Tribolab UMT general mechanical properties (friction and wear) tester

所使用的下试件基体为 Φ25×5 mm 灰铸铁圆盘 (HT250)，上试件为 Φ6.6×18.3 mm 蠕墨铸铁销 (RuT350) 试样，基体上喷涂有待测涂层。摩擦磨损试验参数如表 2 所示。

表 2 室温、高温摩擦试验参数
Table 2 High temperature frictional experiment parameters

载荷	行程	频率	温度	时间
20 N	3 mm	30 Hz	室温 /400℃	8 min

2 实验结果与分析

2.1 涂层成分、形貌与物相分析

喷涂前、后 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 粉末与涂层的化学成分比较分析见表 3，可见经喷涂后，涂层中 Cr，Al 元素占比有微量增加，Si 元素占比稍有减少，整体元素在喷涂过程后变化较小。对 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的微观形貌进行扫描电镜分析，结果如图 2 所示。

表 3 两种涂层与粉末实测化学成分对比 (wt.%)
Table 3 Composition of coatings and powders

编号		Cr	Al	C	Fe	Si	O
$(Cr,Fe)_7C_3$/Fe3Al	粉末	29.76	10.59	2.46	Bal.	0.96	0.0394
	涂层	29.88	11.37	2.40	Bal.	0.82	3.14

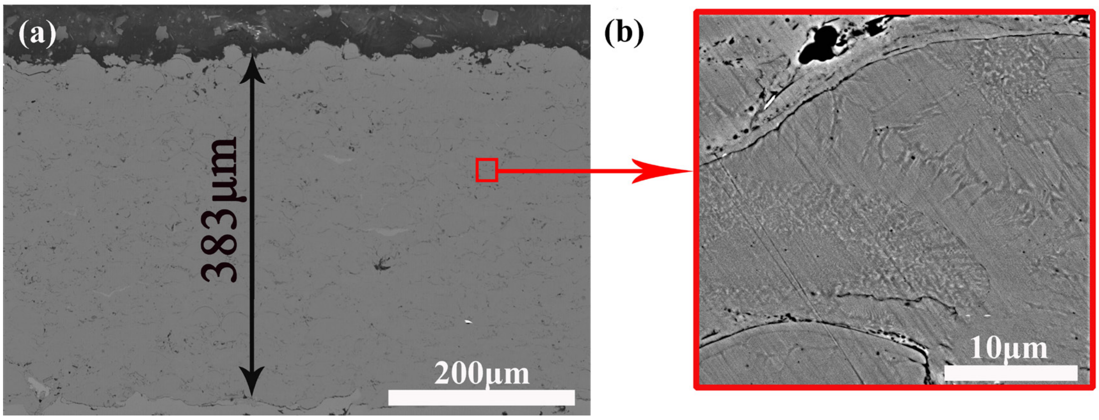

图 2 两种涂层微观形貌图：(a) $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层截面；(b) $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层截面局部放大
Fig. 2 Microstructure of coatings:
(a) $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating cross section; (b) local magnification of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating section

从图 2 (a) 可以看出，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层呈明显层状结构，其厚度为 383 μm，经图像处理软件分析计算，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的孔隙率为 2.8%。涂层中，各相分布整体较均匀，符合 HVOF 喷涂形貌特点。从图 2(b) 还可以看出，两重性的形貌在 HVOF 涂层中清晰可辨，即在近似球状的未熔粒子周围分布着由完全熔化颗粒充分铺展形成的扁平粒子。利用基体相与陶瓷相的灰度差，结合碳化物的质量百分比推算，涂层中的碳化物强化相的体积百分含量约为：34 vol.%。一般来说，碳化物含量对涂层硬度和耐磨性有较大影响 [13]。

粉末及涂层的 XRD 结果如图 3 所示，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层基体相为 Fe_3Al，硬质相为 $(Cr,Fe)_7C_3$，与喷涂前的粉末相同。这表明虽然 HVOF 喷涂工艺粒子温度约为 1800℃ [14]，超过 Fe_3Al 熔点 1547℃，但是 $(Cr,Fe)_7C_3$ 高温稳定性良好，并且 HVOF 工艺喷涂粒子速度高达 700 m/s[14]，因此粉末颗粒在高温区滞留时间很短 [15]。由此推断，即使高温可能促进了 FeAl 相的生成，但在 HVOF 喷涂快速冷却的情况下，依然会发生由部分有序 B2 型 FeAl 相向 DO_3 型有序相 Fe_3Al 转变的过程，致使涂层中的基体相依然全部为 Fe_3Al 相。同时 $(Cr,Fe)_7C_3$ 不会发生分解，因此制得的涂层中保持了基体相为 Fe_3Al、硬质相为 $(Cr,Fe)_7C_3$，使喷涂前后材料的物相保持稳定。以上表现说明采用 HVOF 喷涂 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 粉末，制备出的涂层对粉末的成分、物相遗传性较好。

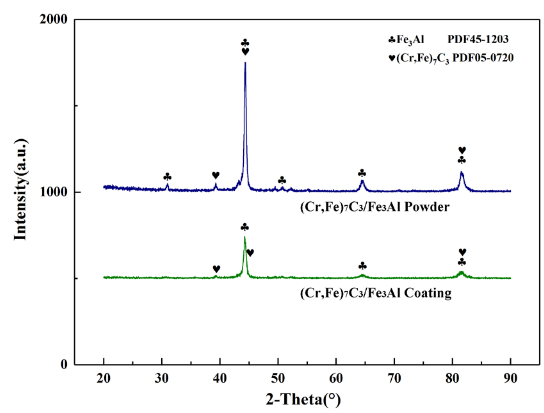

图 3 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层和粉末对比的 XRD 分析结果
Fig. 3 XRD results of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coatings and powders

2.2 涂层硬度随温度变化

$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层以 Fe_3Al 为基相，Fe_3Al 金属间化合物与常规合金基相相比的一个优势在于在特定温度范围内，其硬度随温度升高有不降反升的 R 现象。本文对 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层室温到 600℃温度区间进行高温硬度的检测，并引入 $NiCr\text{-}Mo\text{-}Cr_3C_2$ 进行对比，检测结果如图 4 所示。由图可见，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层硬度变化区间为由室温最高点的 73.12 HRA 到 600℃的 68.34 HRA，其硬度随温度的增高下降较为缓慢，呈相对平稳的变化，并在 400℃左右出现涂层硬度随温度升高而增加的 R 现象。据报道 [16] 可推断，Fe_3Al 晶体有序度因温度升高而降低应该是造成这种现象的主要原因。由于碳化物增强相的存在，使得出现了对基体中位错的钉扎作用，实现阻碍位错运动，同时与空位形成复杂结构，牢牢锁住空位，进而使涂层高温硬度整体提高 [17-20]，并且不会出现硬度下降较快的情况。

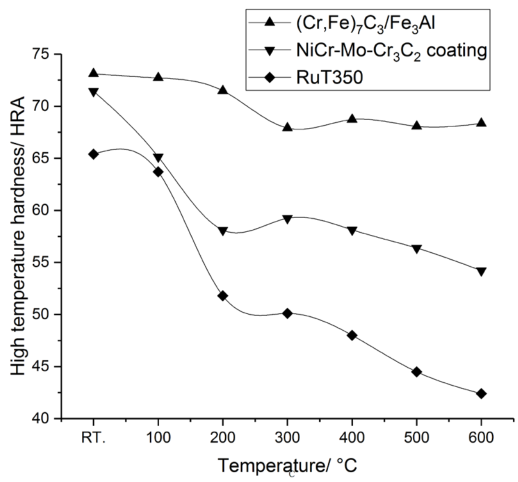

图 4 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层及对比材料的高温硬度

Fig. 4 High temperature hardness of $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating and comparative materials

对涂层基材蠕墨铸铁 (RuT350) 来说，硬度与温度呈明显负相关，即随温度增加硬度快速下降，硬度变化区间为由室温最高点的 65.41 HRA 至 600 ℃的 43.21 HRA；而对于 $NiCr\text{-}Mo\text{-}Cr_3C_2$ 涂层来说，随温度升高硬度下降同样极快，从室温最高点的 71.44 HRA 至 600℃的 54.21 HRA，同时被加热到 600℃后开始冒出白色烟雾。取出样品后发现样品表面生成一层雪花样疏松晶体物质。研究表明 [21-23]，Mo 在 250℃就开始氧化，到 600℃就会氧化生成挥发性的 MoO_3。这说明，虽然 MoO_3 具有减摩作用，但生成 MoO_3 会使涂层性能退化，这也就决定着使用 $NiCr\text{-}Mo\text{-}Cr_3C_2$ 涂层防护的柴油发动机活塞环工作时局部瞬时高温将会大大降低涂层的服役寿命。$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层在室温时硬度为 73.12 HRA，与 $NiCr\text{-}Mo\text{-}Cr_3C_2$ 涂层基本相当，而其硬度随温度增加非常平缓地下降，在 600℃时仍然保持在 68.34 HRA，远远高于 $NiCr\text{-}Mo\text{-}Cr_3C_2$ 涂层在 600℃时的硬度 54.21 HRA。可见，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层在 600℃以下的中低温温度范围内有更佳的硬度变化趋势，预示着在活塞环中低温磨损条件下，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层可能具有比 $NiCr\text{-}Mo\text{-}Cr_3C_2$ 涂层更优的耐磨损性能。

2.3 涂层摩擦磨损性能

图 5(a) 为样品在室温摩擦磨损实验中，摩擦系数随时间的变化曲线，图中摩擦系数曲线呈前期跑和与后期稳定两个阶段，摩擦系数在一定范围内浮动。室温实验结果表明，RuT350 试样销摩擦系数稳定阶段平均为 0.9926，而 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层摩擦系数稳定在 0.7722，较基体更低。一般来讲，高硬度的材料通常会使材料的摩擦系数减小，结合之前不同材料硬度随温度变化的结果，可以解释这种摩擦系数的差别。此外，空白销试样 (RuT350) 在跑和阶段摩擦系数波动最大，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层在稳定阶段试样跑和阶段的摩擦系数变化变缓，销 - 盘对磨副的整体摩擦系数呈减小趋势。

如图 5(c) 所示为 RuT350 销和喷涂有 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的销，与灰铸铁对磨件在 400℃摩擦磨损实验中，摩擦系数随时间变化情况。由图可知，在 400℃下，跑和阶段所用时间与室温（图 5(a)）相比变少，整体波动也趋于平稳，稳定阶段的摩擦系数整体也相对下降。RuT350 试样销摩擦系数稳定阶段平均为 0.6977，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层摩擦系数稳定在 0.5011。整体而言，400℃的摩擦系数小于室温摩擦系数，这可能是由高温状态下氧化层的生成影响了对磨副磨损表面的减磨作用。带 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的销所在磨

损体系的摩擦系数小于 RuT350 磨损体系的摩擦系数；这可能是 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层中 Fe_3Al 本身摩擦系数就低于 RuT350，同时，细小碳化物的添加也减小了稳定后的摩擦系数。

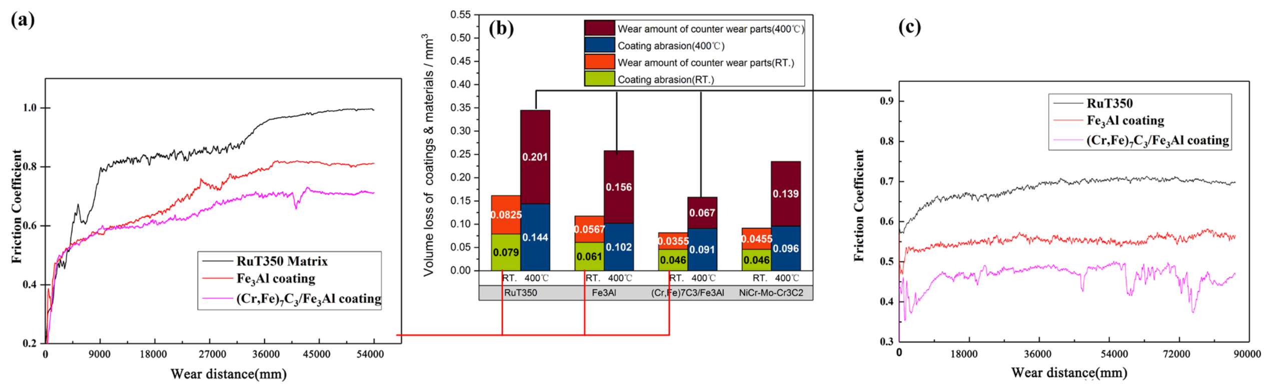

图 5 系列涂层室温、400℃摩擦系数与磨损量对照：

(a) 室温摩擦系数 - 摩擦时间曲线；(b) 磨损量对比图；(c) 400℃摩擦系数 - 摩擦时间曲线

Fig. 5 Comparison of friction coefficient and wear loss of series coatings at room temperature and 400 ℃ :

(a) friction coefficient versus time curve of series coatings at room temperature; (b) comparison of wear loss of coated and ground gray cast iron; (c) friction coefficient versus time curve of series coatings at 400℃

图 5(b) 显示了在相同的摩擦磨损试验条件下，Fe_3Al、$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$、NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层和基体蠕墨铸铁 RuT350 在室温和 400℃下的体积磨损情况。室温试验结果表明，在相同的试验条件下，无涂层的 RuT350 销的磨损量为 0.079 mm^3，Fe_3Al 涂层的体积磨损量高于含 30 wt.% 碳化物相的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层，约为 0.061 mm^3，而 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的体积磨损量基本可以达到同 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层相当的水平。而在 400℃时，RuT350 销的磨损量最大，为 0.144 mm^3，三种涂层的体积磨损量均显著低于 RuT350 基体材料，其中，Fe_3Al 涂层的体积磨损量较高，约为 0.102 mm^3。$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 和 NiCr-Mo- Cr_3C_2 涂层的磨损量分别为 0.091 mm^3 和 0.096 mm^3，仅为基体磨损量的 63.2% 和 66.7%。这与这两种涂层中碳化物的高硬度和高耐磨性有关。

图 5(b) 还比较了几种材料与灰铸铁（对磨件）在摩擦过程中系统的总磨损量（涂层磨损量 m_{Pin}+ 对磨件磨损量 m_{Plate}）。RuT350（基体）-HT250 体系的体积磨损量在 400℃时达到 0.345 mm^3，无论在室温还是 400℃下都显著高于有涂层防护体系。Fe_3Al 涂层 -HT250、$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层 -HT250 和 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层 -HT250 体系的体积磨损量分别为 0.258 mm^3、0.158mm^3 和 0.235mm^3，分别相当于 RuT350（基体）-HT250 体系总磨损量的 74.8%、45.8% 和 68.1%。室温下 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层 -HT250 体系的总磨损量由于 HT250 磨损量较低，整体略低于 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层 -HT250 体系。在 400℃时，前者所包括的摩擦副分别都比后者更低，总磨损量显示出较大优势。$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层良好的高温硬度和高温耐磨性表明，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层在中低温下具有比 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层更好的耐磨性。这与 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层在 400℃左右的 R 现象有关，归根结底是受合金相 Fe_3Al 的 R 现象的影响 [23]。可以推断，在室温和 400℃下，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层所在摩擦磨损体系由于摩擦副中析出碳化物，减少了摩擦副之间的相互作用，提高了涂层的硬度，对提高耐磨性起到了积极的作用。结果表明，Fe_3Al 金属间化合物基金属陶瓷复合涂层具有较高的高温耐磨性。在 Fe_3Al 中原位添加 $(Cr,Fe)_7C_3$ 可以改善模拟活塞环 - 缸内壁系统的磨损。

2.4 摩擦磨损形貌及机理分析

图 6 给出了 RuT350 销以及 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层、Fe_3Al 涂层在 400℃下磨损后表面的二次电子形貌以及背散射形貌。从图中可以看出，

RuT350 销以及 Fe_3Al 涂层表面沟槽比较不明显，而 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层表面沟槽相对清晰，但磨损深度也较浅。三个磨损表面主要被片状物质层所覆盖，背散射形貌图中整体呈现出黑白灰三种颜色衬度。对不同颜色的物质层进行成分分析，结果表明这些物质层主要是 Fe 和 Al 的混合氧化物。可以看出 RuT350 销以及 Fe_3Al 涂层的氧化物质层相对连续而致密，而 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的氧化物质层则变得局部间断。分析认为在高温有氧的环境下，RuT350 销以及 Fe_3Al 涂层表面很可能是发生了氧化，形成了有一定固体润滑作用的氧化膜，这些氧化膜在不断的往复干摩擦过程中遭到破坏，从表面脱落后又重新粘着于材料表面，吸收了大量摩擦动态能量。氧化物的生成利于降低粘着磨损，一般认为，形成了致密且连续的氧化物质层时，可以降低摩擦系数，一定程度上防止基材的流失 [24,25]。因此推断 400℃高温摩擦磨损条件下发生的磨损机制是粘着磨损和氧化磨损为主。而对于 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层，由于含有高硬度的 $(Cr,Fe)_7C_3$ 相，在涂层中阻碍了氧化物连续生成。因此使摩擦体系的粘着磨损比例有所减小，并开始出现磨粒磨损。

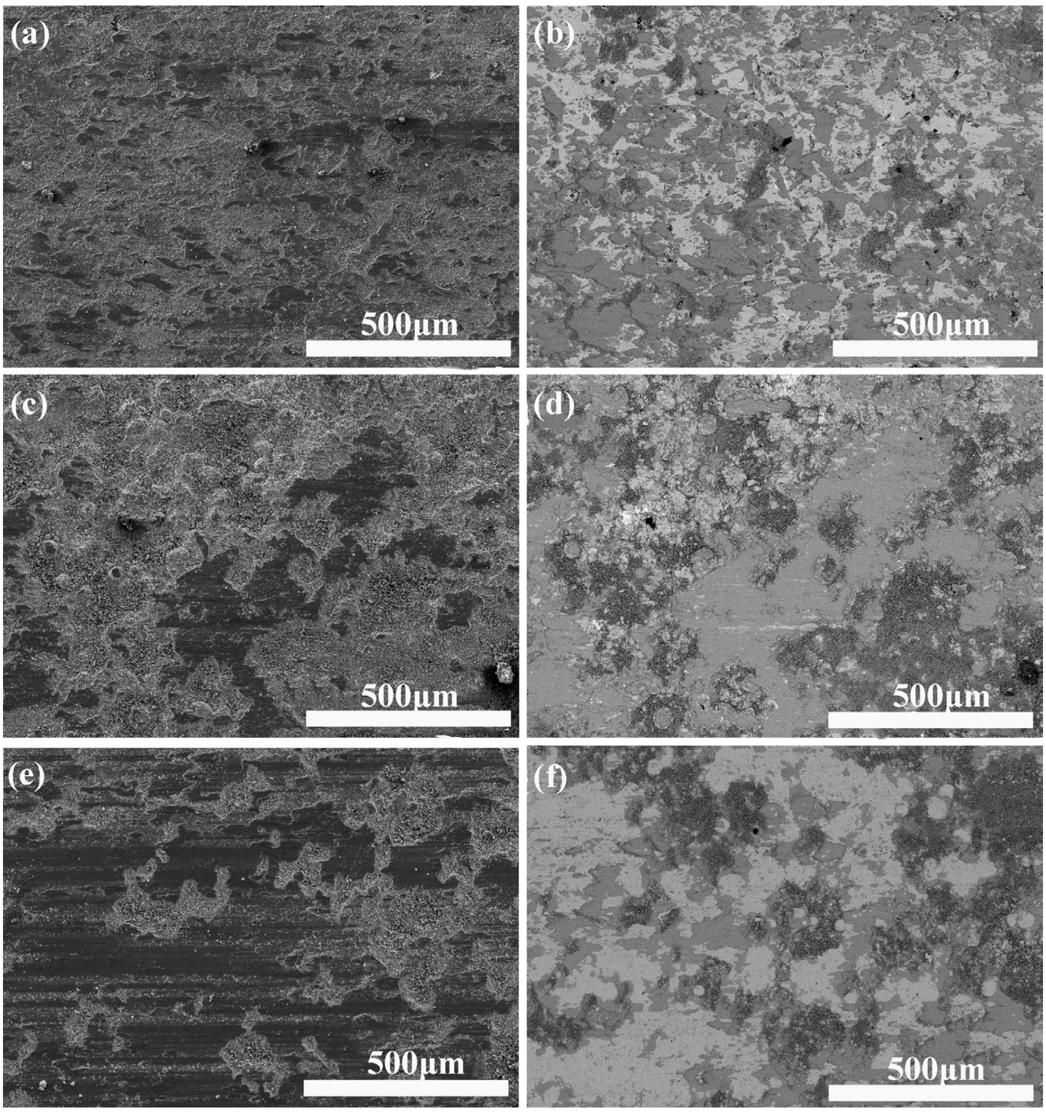

图 6 RuT350 空白销试样和两种涂层 400℃摩擦磨损后二次电子形貌图和背散射形貌图：(a), (b)RuT350 空白销试样；(c), (d) Fe_3Al 涂层；(e),(f) $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层

Fig. 6 Blank sample of pin and secondary electrons and back scattered-electron images of coating worn out at 400℃ temperature: (a), (b)RuT350; (c), (d) Fe_3Al coating; (e), (f) $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ coating

一般认为，当氧化物被大颗粒硬质相间隔分散时，磨粒磨损会随之加剧。但上一节对磨损量的分析表明 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层磨损量为 0.091 mm^3，在所比较的材料中却是最低的。分析原因为 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层中碳化物是在粉末熔炼 - 雾化制备过程中原位自生形成的，本身颗粒比较细小，为微米级甚至更小，且往往程片状或针状弥散分布，快速凝固与原位自生促使陶瓷相和金属相之间形成类冶金结合，这种结构不易因摩擦的剪切应力造成陶瓷颗粒从金属相中脱落在磨损表面形成第三粒, 因而降低了磨粒磨损的可能性, 磨损过程中有利于降低对磨损双方的磨损作用。其磨损机理不同于传统金属陶瓷涂层容易产生的“第三粒”磨粒磨损，传统金属陶瓷涂层由于外添加的硬质相多是具有多边棱角的陶瓷颗粒，沉积到涂层中形成对基体的“颗粒”复合作用，在后续磨损过程中，结合较差的“颗粒复合”使不规则多棱角的陶瓷颗粒往往容易脱落在摩擦表面形成第三粒，造成涂层和对磨材料的过度磨损。两者磨损机理差异见图 7。

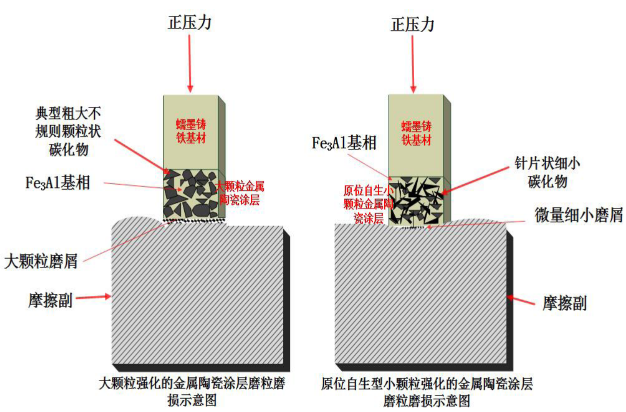

图 7 不同复合涂层材料磨损机理对比

Fig. 7 Comparison of wear mechanism of different composite coatings

3 结论

(1) HVOF 制备的 30 wt.% 碳化物含量的 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层呈明显层状致密结构，厚度 383 μm，孔隙率较低，各相分布均匀，符合 HVOF 喷涂形貌；涂层整体元素含量在喷涂前后变化较小, 涂层的物相结构与粉末基本保持一致。

(2) 蠕墨铸铁基体与 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层的硬度，随温度升高下降很快，而 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层硬度随温度变化平稳，随温度增高下降较为缓慢，在 600℃以下 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层硬度高于 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层，且温度越高优势越显著。这可能是由高温下 Fe_3Al 晶粒有序度降低造成的。

(3) 室温和 400 ℃的磨损试验结果表明，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的耐磨性优于 RuT350 铸铁和不含碳化物的 Fe_3Al 涂层，在 400 ℃时，$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层的总磨损量仅为 RuT350 基体的 45.8%。

(4) 在涂层中加入碳化物可以分离摩擦副，提高系统的耐磨性。$(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层中原位自生小粒度碳化物的结构，不易造成陶瓷颗粒从金属相中脱落在磨损表面形成第三粒，因而降低了磨粒磨损的可能性。

(5) $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 涂层在 400℃左右的中低温下耐摩擦磨损性能优于 NiCr-Mo-Cr_3C_2 涂层，用作活塞环涂层等领域的成本较低。因此，具有比较好的工业应用潜力。

参考文献

[1] 田立辉 , 李长久 , 李成新 , 等 . 大气等离子喷涂球磨 Fe-Al 合金制备 FeAl 涂层及其结构表征 [J]. 中国表面工程 , 2010, (02): 20-25.

[2] Zhou Z W, Jiang X D, Huang P, et al. Microstructure, wear and corrosion resistance of FeAlCrTiC coatings prepared by high-velocity arc spraying[J]. 材 料 导 报 , 2019, 033(016): 2771-2776.

[3] Shmorgun V G, Bogdanov A I, Kulevich V P, et al. Kinetics of phase transformations in FeAl(Cr,Si)/Fe_3Al(Cr,Si)/Fe(Al,Cr,Si) laminated coating on the $Cr_{15}Al_5$ alloy[C]//Materials Science Forum. 2020: 493-497.

[4] Zhang J, Sun K, Wang J, et al. Sliding wear behavior of plasma sprayed $Fe_3Al–Al_2O_3$ graded coatings[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(16): 5681-5685.

[5] Hadi G, Carl B, Mario G, et al. Improving wear resistance of metal matrix composites using reinforcing particles in two length-scales: Fe_3Al/TiC composites[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 386: 125497.

[6] Verona M N, Setti D, Paredes, et al. Microstructure and properties of Fe_3Al-Fe_3AlC_x composite prepared by reactive liquid processing[J]. Metallurgical & Materials Transactions B, 2018, 49(2): 529-536.

[7] 黄进峰 , 邓世平 . 新型抗氧化腐蚀 Ni-Fe-Cr-Al 基高温合金研究 [J]. 金属材料研究 , 1999, 25(1): 11-14.

[8] Sundar R S, Deevi S C. High-temperature strength and creep resistance of FeAl [J]. Materials Science and Engineering A, 2003, 357(1–2): 124-133.

[9] Li X, Chen J, Zheng D, et al. Preparation and mechanical properties of WC-10 Ni_3Al cemented carbides with plate-like triangular prismatic WC grains[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 544(24): 134–140.

[10]Liu X , Dong J H, Yang Y, et al. Characterisation of the microstructure of Fe–Al/Cr_3C_2 composite coatings[J]. Journal of Physics Conference Series, 2018, 986(1): 012003.

[11] 徐润生, 徐滨士, 马世宁, 等 . 高速火焰喷涂 Fe-Al/Cr_3C_2 复合涂层的组织与性能 [J]. 金属热处理 , 2006, 31(007): 46-49.

[12] 姜放 , 沈婕 , 袁建鹏 , 等 . 原位自生 $(Cr,Fe)_7C_3/Fe_3Al$ 复合材料组织结构及物相组成的研究 [J]. 热喷涂技术 , 2018, 10(1): 55-61.

[13] 张新杰 , 崔洪芝 , 王佳峰 , 等 . TiB_2+TiC 含量对等离子熔覆 Ni55 基复合材料涂层显微组织及耐磨性能的影响 (英文)[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2019, 29(01): 132-142.

[14] 王枫 , 朱晖朝 , 陈志坤 , 等 . 采用 HVAF 与 HVOF 工艺制备的 NiCr-25%Cr_3C_2 涂层的结构和性能表征 [J]. 材料研究与应用 , 2010, 004(003): 202-206.

[15] 李哲 . HVOF 热喷涂技术 [J]. 稀有金属材料与工程 , 2000, 29(4):272.

[16] Kupka M. High temperature strengthening of the FeAl intermetallic phase-based alloy[J]. Intermetallics, 2006, 14(2): 149-155.

[17] Calonne O, Fraczkiewicz A, Louchet F. Yield strength anomaly in b2-ordered FeAl alloys: role of boron[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(1): 69-75.

[18] Pang L, Kumar K S. Mechanical behavior of an Fe-40Al-0.6C alloy[J]. Acta Materialia, 1998, 46(11): 4017-4028.

[19] Morris-Muñoz M.A. Creep deformation of oxide-dispersion-strengthened Fe-40Al intermetallic: thermal and athermal contributions[J]. Intermetallics, 1999, 7(6): 653-661.

[20] Morris-Muñoz M A, Dodge A, Morris D G. Structure, strength and toughness of nanocrystalline FeAl[J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(7): 873-885.

[21]Smolik G R, Petti D A, Schuetz S T. Oxidation and volatilization of TZM alloy in air[J]. Journal of Nuclear Materials, 1999, 283(1): 1458-1462.

[22]Yang F, Wang K S, Hu P, et al. La doping effect on TZM alloy oxidation behavior[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 593(5): 196-201.

[23] Wang J, Xing J D, Tang H P, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe_3Al alloys prepared by MA-PAS and MA-HP[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2011, 21(11): 2408-2414.

[24] 余鹏程 , 刘秀波 , 陆小龙 , 等 . Ti6Al4V 合金激光熔覆复合涂层的摩擦学和高温抗氧化性能研究 [J]. 中国激光 , 2015, 042(010): 81-88.

[25] 李珍 , 张亚丽 , 周健松 , 等 . Ni-Mo 基高温自润滑复合材料摩擦学性能的研究 [J]. 摩擦学学报 , 2018, 38(02): 44-52.

（上接 42 页）

[12] Qi Z B, Sun P, Zhu F P, et al. Relationship between tribological properties and oxidation behavior of Ti0.34 Al0.66 N Coatings at Elevated temperature up to 900 ℃ [J]. Surface ＆ Coatings Technology, 2013, 231:267-272.

[13] Xu Y X, Chen L, Pei F, et al. Structure and thermal properties of TiAlN/CrN multilayered coatings with various modulation ratios[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 304: 512-518.

[14] 刘宇 , 刘波 , 刘胜利 . 磁控溅射制备 TiAlN 薄膜组织结构及性能的研究 [J]. 硬质合金 , 2009, 26(4): 218-222.

[15] Povstugar I, Chio P P, Tytko D, et al. Interface-directed spinodal decompositiong in TiAlN/CrN multilayer hard coatings studied by atom probe tomography[J]. Acta Mater, 2013, 61: 7534-7542.

[16] 许莎莎 , 梁文萍 , 缪强 , 等 . TA19 钛合金 TiAlN 薄膜的摩擦磨损特性研究 [J]. 热处理 , 2019, 34(2): 7-12.

[17] Yang W, Xiong J, Guo Z X, et al. Structure and properties of PVD TiAlN and TiAlN/CrN coated Ti(C,N)-based cermets[J]. Ceramics International, 2017, 43: 1911-1915.

[18] 刘安强 , 李刚 , 袁建鹏 , 等 . N_2 流量对磁控溅射 TiAlN 薄膜耐腐蚀性能的影响 [J]. 热喷涂技术 , 2018, 10(2): 69-74.