

铝热-离心法制备 TiC/FeNiCr 复合材料的抗高温磨损耐腐蚀性能

郭海周, 席文君, 张 涛

(北京航空航天大学, 北京 100083)

摘 要: 用铝热-离心工艺在无缝钢管内表面制备了 TiC/FeNiCr 金属陶瓷涂层, 利用 X 射线衍射、能谱分析仪、扫描电子显微镜等手段研究了涂层的显微结构和组织形貌, 在 1000 °C 下选用 CrNiMo 钢作为对比材料, 测试了涂层的抗高温磨损性能和抗氧化性能。结果表明, TiC/FeNiCr 涂层由 α -FeNiCr、 γ -FeNiCr、TiC 及 NiAl 4 种相组成, 涂层组织细小致密, 无粗大枝晶, 没有微裂纹; 涂层具有优良的抗高温氧化性能, 在 1000 °C 下氧化 100 h 后增重小于 1 mg/cm², 比 CrNiMo 钢的抗氧化性能提高了 120 多倍; 涂层还具有优异的抗高温磨损性能, 在 1000 °C 高温下的体积磨损率大约是 CrNiMo 钢的 1/7。

关键词: 铝热-离心法; 金属陶瓷; 抗高温磨损性能; 抗氧化性能

中图分类号: TB 331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2008)06-1065-04

金属基复合材料(MMCs)因其特有的高比强度、高比模量、耐磨性及耐高温等优良性能, 近年来得到人们的广泛关注。其中, TiC/FeNiCr 金属陶瓷复合材料在高温环境下既具有高耐磨性能, 又具有优良的耐高温腐蚀性能, 不仅可用作工具材料, 而且也是一种重要的涂层材料, 在机械、化工、石油和国防领域有广泛的应用。

TiC/FeNiCr 复合材料涂层目前主要用等离子喷涂和火焰喷涂的方法制备, 这类喷涂工艺的主要缺点是: TiC 颗粒在粉末制备和喷涂过程中容易被污染, 涂层不能与基体形成牢固的冶金结合, 而且涂层中往往存在微裂纹、微气孔等微观缺陷, 阻碍了涂层抗腐蚀, 特别是高温抗腐蚀性能的提高。因此, 研究致密的、与基体材料可实现牢固冶金结合的 TiC/FeNiCr 复合涂层材料及其制备工艺, 对提高该类复合涂层材料的性能、扩大其应用领域有重要实际意义。

铝热-离心法效率高、成本低, 是一种制备碳化物金属陶瓷复合材料涂层的新工艺。利用铝热反应在离心力场中制备 TiC/FeNiCr 复合材料涂层, TiC 颗粒和金属基体都由化学反应得到, 能够实现复合材料涂层与碳钢管基体的冶金结合。目前, 利用铝热反应在离心力场的作用下已经成功地制备出了氧化铝陶瓷内衬复合钢管和不锈钢内衬复合钢管^[1,2]。本实验利用铝热

-离心法在无缝钢管内表面制备了 TiC/FeNiCr 复合材料涂层, 研究了涂层的显微结构和组织形貌, 并在 1000 °C 下对比测试了 TiC/FeNiCr 复合材料和 CrNiMo 钢的抗高温磨损性能、抗氧化性能。

1 实验方法

首先利用铝热-离心工艺制备出 TiC/FeNiCr 复合材料涂层, 制备工艺过程如下: 将含有 Fe₂O₃、NiO、Cr₂O₃、CrO₃、Ti、C 和 Al 粉的铝热剂粉末(成分如表 1 所示)混合均匀, 放入干燥箱中预热, 在 200 °C 下保温 30 min 后, 装入普通碳钢管内(20#钢, 外径 76 mm, 内径 66 mm, 长 100 mm), 装料量为 0.37 kg。把装有铝热剂的钢管装在离心机上, 使其高速旋转(1500 r/min), 之后点燃铝热剂, 发生氧化还原反应, 放出大量的热, 反应产物 Ni、Fe、Cr、TiC 和 Al₂O₃ 都呈熔融状态。由于产物密度不同, 在离心力作用下发生分离, 密度较小的 Al₂O₃ 浮于内表面, 形成氧化铝渣层。密度较大的金属和 TiC 混合熔体分布于和基

表 1 实验所用铝热剂的化学成分

Table 1 Composition of the thermite (wt%)

CrO ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	Fe ₂ O ₃	Al	Ti	C
14.1	9.3	12.3	34.9	24.8	0.9	3.7

收稿日期: 2007-06-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50472100)

作者简介: 郭海周, 男, 1983 年生, 硕士研究生, 北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京市海淀区学院路 37 号, 北京 100083, 电话: 010-82316192, E-mail: zhou830318@163.com

体碳钢接触的外表面,形成 TiC/FeNiCr 复合材料涂层,去掉 Al_2O_3 渣层后就得到 TiC/FeNiCr 复合材料涂层。

采用高温循环氧化法测试试样的抗高温氧化性能^[3]。先将试验用的 TiC/FeNiCr 涂层和 CrNiMo 钢材料切割成尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的试样,经研磨、抛光后,测量其表面积,放入经 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧过的氧化铝坩埚中,置入炉温为 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温箱式炉中,待炉温回升至 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 开始计时,氧化时间为 100 h ,每隔 10 h ,用电子天平称取试样质量。以氧化前后试样单位面积的质量变化计算氧化增重,即

$$\Delta m = (m - m_0) / S \quad (1)$$

式中, S 为试样的外表面积, m_0 , m 分别为试样氧化前后的质量。

采用高温摩擦磨损仪测试材料的高温摩擦磨损性能,选用 Si_3N_4 为对磨材料,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温条件下,设定工作载荷 50 N ,转速 $v=500\text{ r/min}$,摩擦时间 $t=40\text{ min}$,对 TiC/FeNiCr 和 CrNiMo 钢 2 种材料的高温抗磨损性能进行对比试验。

用体积磨损率来表征材料的抗磨损能力,先用粗糙仪测出滑坑的横截面积格子数。利用下列公式计算出体积磨损率 w :

$$w = \frac{ns}{k_1 k_2 vt} \quad (2)$$

式中, n —格子数; s —单个格子面积; k_1 —横轴的放大比例; k_2 —纵轴的放大比例; v —转速; t —摩擦时间。

最后,用 D/max-2200PC 型自动 X 射线衍射仪分析材料氧化前后的相成分。用 J8M-5800 型扫描电子显微镜观察氧化前后的组织形态。

2 结果与分析

2.1 涂层的显微结构

涂层的 X 射线衍射结果如图 1 显示。涂层由 α -FeNiCr、 γ -FeNiCr、TiC 及 NiAl 四相组成,其中

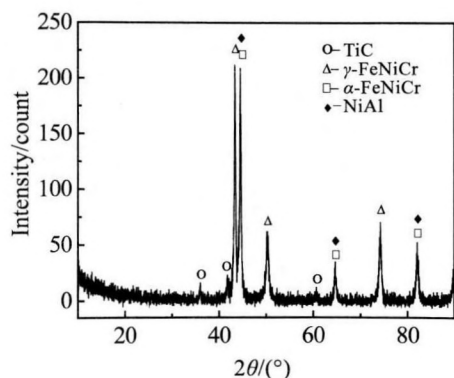


图 1 TiC/FeNiCr 复合材料的 X 射线衍射谱

Fig.1 X-ray diffraction spectrum of the TiC/FeNiCr composite

α -FeNiCr 和 NiAl 峰重叠。从 SEM 照片(图 2)中看到,合金基体组织细小致密,其中弥散分布着大量的 NiAl 金属间化合物,颗粒细小均匀,尺寸在 $100\sim 200\text{ nm}$ 之间;多边形的 TiC 颗粒弥散,无团聚现象,晶粒尺寸为 $0.5\sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 。多边形颗粒和基体的能谱分析结果如表 2 所示。多边形颗粒 C 和 Ti 含量较高,而基体不含 C, Ti 含量很低。结合 X 射线衍射结果可以判断,多边形或花瓣状的颗粒为 TiC,基体是 Fe、Ni、Cr 组成的合金。通过以上分析可以看出,用铝热离心工艺制备的涂层组织细小,无粗大枝晶,没有微裂纹和微气孔等微观缺陷,可以预测材料应具有很好的力学性能。

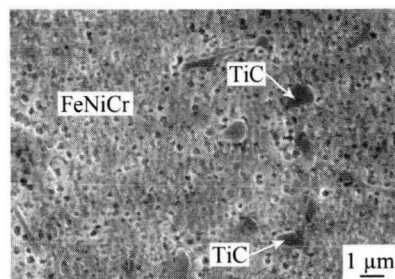


图 2 TiC/FeNiCr 复合材料的 SEM 显微组织

Fig.2 SEM image of the TiC/FeNiCr composite

表 2 TiC/FeNiCr 复合材料的微区成分能谱分析结果

Elements	Fe	Ni	Cr	C	Ti	Al	Si	Cu
Matrix	57.10	13.01	21.54	0	0.76	5.20	2.39	0
Particle	0.41	0.04	0.62	84.53	14.28	0	0.06	0.06

2.2 抗氧化性能分析

图 3 是 2 种材料的氧化动力学曲线。可以看出 CrNiMo 钢材料在前 30 h 内,氧化速率很大,符合直线生长规律,随着加热时间的延长,氧化速率逐渐降低,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下氧化 100 h 后增重 $118\text{ }8611\text{ mg/cm}^2$;而 TiC/FeNiCr 在整个过程中有近似于抛物线的氧化速

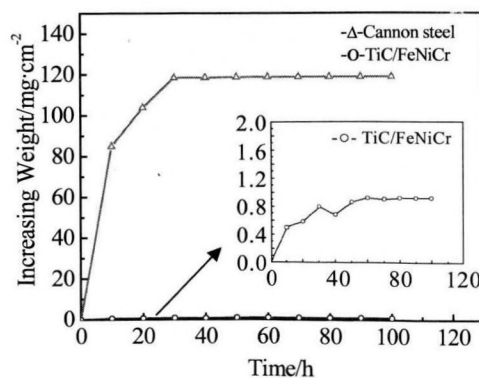


图 3 TiC/FeNiCr 和 CrNiMo 钢的氧化动力学曲线

Fig.3 Oxidation kinetic curves of TiC/FeNiCr and CrNiMo steel

率变化,说明这类材料的氧化为钝化性氧化膜,而且涂层氧化增重的量特别少,在 1000 °C 下氧化 100 h 后增重 0.9167 mg/cm²,小于 1 mg/cm²。以上分析得出, TiC/FeNiCr 比 CrNiMo 钢的抗氧化性能提高了 120 多倍,具有优异的抗高温氧化性能。

从氧化后的 SEM 组织形态中可以看到, TiC/FeNiCr 涂层表面有新的氧化物颗粒生成,在氧化 24 h 后,表面已经形成了一层非常均匀、致密的氧化膜(图 4a),结合 X 射线衍射谱(图 5),发现这是由于 TiC/FeNiCr 涂层发生了选择性氧化,表面有 Cr₂O₃ 和少量 Al₂O₃ 生成;而 CrNiMo 钢材料在 24 h 后,表面的氧化物颗粒很大,氧化膜已经互相粘结在了一起,发生了严重的氧化现象(图 4b),表面有 Fe₂O₃ 和 MoO₂ 生成(图 6)。

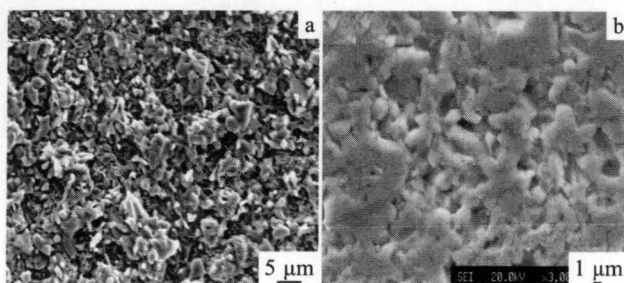


图 4 TiC/FeNiCr (a) 和 CrNiMo (b) 钢恒温氧化 24 h 后的表面组织形态

Fig.4 SEM image of the surface oxides of TiC/FeNiCr (a) and (b) CrNiMo steel after isothermal oxidation for 24 h

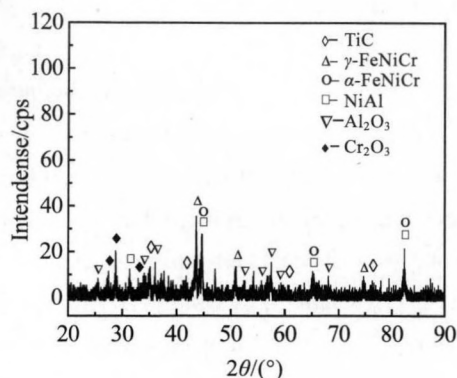


图 5 TiC/FeNiCr 恒温氧化 24 h 后表面氧化物的 X 射线衍射图谱

Fig.5 X-ray diffraction spectra of the surface oxides of TiC/FeNiCr after isothermal oxidation for 24 h

TiC/FeNiCr 涂层之所以具有良好的抗氧化性,一方面与致密、均匀的 Cr₂O₃ 氧化膜的生成有关,Cr 在高温下生成了稳定的斜方六面体结构的 α-Cr₂O₃,它能与基体结合牢固,对基体金属离子由内向外扩散有很

强的阻挡作用,同时也阻碍氧离子由外向内扩散,氧化速度受氧通过氧化膜的扩散速度所控制,氧化膜起到了有效地保护作用,使得材料具有高的抗高温氧化性能;而且,基体中弥散分布的 NiAl 金属间化合物本身就是一种优良的抗高温氧化材料,在高温条件下能够形成具有低生长速率的单一完整的稳态 Al₂O₃ 氧化膜,也能显著提高涂层的抗高温氧化性能。

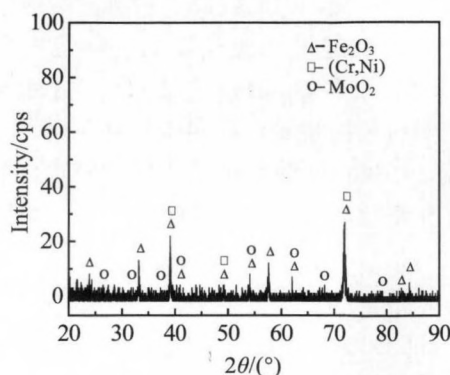


图 6 CrNiMo 钢恒温氧化 24 h 后的 X 射线衍射图谱

Fig.6 X-ray diffraction spectra of the surface oxides of CrNiMo steel after isothermal oxidation for 24 h

另一方面,TiC 颗粒具有促进 Cr₂O₃ 氧化膜形成及防止氧化膜开裂的作用^[4]。氧化初期,由于 TiC 颗粒细小弥散(0.5~4 μm),使复合材料中存在短路扩散效应,增加了 Cr 元素的扩散速率,缩短了达到稳定氧化的时间(30 h)。进入稳定期后,因为 TiC 颗粒促进了 Cr₂O₃ 氧化膜的生成,从而细化了氧化物晶粒,晶粒的细化又进一步提高了氧化膜的强度和韧性,增加了氧化膜与基体之间的结合强度,因而在氧化过程中不易开裂和剥落,从而使复合材料的抗氧化性能大大提高。相反,CrNiMo 钢表面生成的 Fe₂O₃ 和 MoO₂ 氧化膜,由于 Fe₂O₃ 与基体合金的膨胀系数不同、氧化物长厚不均匀及内应力过大等原因造成氧化皮剥落,当氧化皮剥落后,氧化过程加速,金属腐蚀显著加快;而钼金属抗氧化能力在本质上是低的,与氧反应生成 MoO₂,且在 800 °C 升华,再凝固时形成黄白色烟,不易形成致密的氧化膜^[5]。所以,CrNiMo 钢的抗氧化性较差。

2.3 高温抗磨损性能

高温摩擦试验在大气气氛中进行,在 1000 °C 高温条件下持续摩擦 40 min 后测得:TiC/FeNiCr 的体积磨损率 $w_1=4.80 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{m}$,CrNiMo 钢的体积磨损率 $w_2=3.32 \times 10^{-2} \text{ mm}^3/\text{m}$ 。可以看出,CrNiMo 钢的体积磨损率大约是 TiC/FeNiCr 的体积磨损率的 7 倍,TiC/FeNiCr 的高温抗磨损性能要优于 CrNiMo 钢。

这是由于当 Si_3N_4 磨球与 FeNiCr 合金基体摩擦时, 基体由于韧性发生塑性变形, 磨球与 TiC 陶瓷颗粒直接发生接触, 而 TiC 颗粒一方面硬度 HV 高达 3200 MPa, 本身就具有良好的耐磨性, 另一方面 TiC 与 Fe 具有良好的润湿性, TiC 与基体结合牢固, 这使得分布于基体中的 TiC 颗粒可以有效的防止磨球穿过基体, Si_3N_4 磨球只能借助于 TiC 硬质相的磨损或剥落使复合材料发生磨损, 因而提高了材料的耐磨性。

另外, 高温摩擦实验是在大气环境中进行的, FeNiCr 基体合金和 CrNiMo 合金都产生了氧化腐蚀, 而合金中组成相的抗氧化稳定性往往不同。从以上的分析来看, CrNiMo 钢的抗氧化性能较差, 导致了由于高温氧化腐蚀而引起的加速磨损。

3 结 论

1) 在离心力场中利用多组元铝热反应可以制备出 TiC/FeNiCr 复合涂层材料, 涂层由 α -FeNiCr、 γ -FeNiCr、TiC 及 NiAl 四相组成, 基体组织细小致密, 无粗大枝晶, 多边形的 TiC 颗粒弥散, 无团聚现象, 晶粒尺寸为 0.5~4 μm , NiAl 金属间化合物颗粒细小均

匀, 尺寸在 100~200 nm 之间。

2) TiC/FeNiCr 涂层在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下氧化 100 h 后增重量小于 1 mg/cm^2 , 比 CrNiMo 钢的抗氧化性能提高了 120 多倍。

3) TiC/FeNiCr 涂层在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温下涂层的体积磨损率大约是 CrNiMo 钢的体积磨损率的 1/7。

参考文献 References

- [1] Odawara O. *Journal of American Ceramic Society*[J], 1990, 73(3): 629
- [2] Xi Wenjun(席文君), Zhu Weili(祝伟丽), Duan Huiping(段辉平) et al. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*(北京航空航天大学学报)[J], 2004, 30(10): 980
- [3] Majumdar J D, Mordike B L, Roy S K et al. *Oxidation of Metals*[J], 2002, 57(5/6): 473
- [4] Frederic Monteverde, Alida Bellosi. *Corrosion Science*[J], 2002, 44(9): 1967
- [5] Li Meishuan(李美栓). *High-Temperature Corrosion of Metals* (金属的高温腐蚀)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 257

Wear and Oxidation Resistant Properties of TiC/FeNiCr Composite Coating Produced by Centrifugal-Thermite Process at High Temperature

Guo Haizhou, Xi Wenjun, Zhang Tao

(Beihang University, Beijing 100083, China)

Abstract: TiC/FeNiCr cermet composite coating has been prepared in a carbon steel pipe by centrifugal-thermite process. The microstructure of coating has been investigated using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) attached with EDX. The wear and oxidation resistant properties of coating at 1000 $^{\circ}\text{C}$ are measured and compared with CrNiMo steel. Results show that the TiC/FeNiCr composite is composed of α -FeNiCr, γ -FeNiCr, TiC and NiAl. The microstructure of coating is thin and compact, having no large dendritival crystals, microcracks and micropores. The coating has good oxidation resistant property, the mass gain of TiC/FeNiCr layer oxidized at 1000 $^{\circ}\text{C}$ for 24 h is lower than 1 mg/cm^2 , decreases for 120 times compared with the CrNiMo steel. Also the coating has good high-temperature wear resistant property, the volume wear rate of TiC/FeNiCr is nearly the seventh of the volume wear rater of steel.

Key words: centrifugal-thermite process; cermet; high-temperature wear resistance; oxidation resistance

Biography: Guo Haizhou, Candidate for Master, School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-010-82316192, E-mail: zhou830318@163.com