

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161202002

4Cr13钢基表面SiC/Ta复合涂层的制备及摩擦磨损性能

王 荣, 刘小萍, 郑 可, 高 洁, 鲁明杰, 黑鸿君, 于盛旺

(太原理工大学 材料科学与工程学院, 太原 030024)

摘 要: 针对马氏体不锈钢的表面耐磨性不能满足应用需求, 且在钢基表面直接制备SiC涂层会产生与基体结合不良的问题, 采用双辉等离子表面冶金技术在4Cr13马氏体不锈钢表面制备SiC/Ta复合涂层, 对涂层的组织结构、表面硬度、结合强度和摩擦磨损性能进行研究。结果表明, 所制备的SiC/Ta复合涂层厚5~6 μm , 由SiC、Ta、Ta₂C和TaC相构成。SiC/Ta/基体各层间以扩散连接, 与基体结合良好。经双辉等离子表面冶金技术处理后, 表面显微硬度由基材的279 HV_{0.2}提高到1 738 HV_{0.2}。4Cr13不锈钢的摩擦学性能也得到明显改善, 摩擦因数比基材的平均摩擦因数降低了0.32, 磨损率是基材磨损率的4%。

关键词: 4Cr13; SiC/Ta复合涂层; 双辉等离子; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.44; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)02-0128-06

Preparation and Tribological Properties of SiC/Ta Composite Coatings Prepared on 4Cr13 Steel

WANG Rong, LIU Xiao-ping, ZHENG Ke, GAO Jie, LU Ming-jie, HEI Hong-jun, YU Sheng-wang

(College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, 030024)

Abstract: Surface wear resistance of martensitic stainless steel can't meet the application requirements, and the SiC coating prepared directly onto the steel surface has poor adhesion strength. To resolve the above problems, SiC/Ta composite coatings were prepared on 4Cr13 martensitic stainless steel surface using double glow plasma surface alloying technology (DG-PSA). The microstructure, surface hardness, adhesion strength and tribological properties of the SiC/Ta composite coating were investigated. The results indicate that SiC/Ta composite coating is mainly composed of SiC, Ta, Ta₂C and TaC, and its thickness is 5-6 μm . The inter-diffusion regions existed at the SiC/Ta/substrate cause a superior adherence to the substrate. After the DG-PSA treatment, the surface microhardness of the substate improves from 279 HV_{0.2} to 1 738 HV_{0.2}. The coefficient of friction of the SiC/Ta coated sample decreases about 0.32 and the wear rate of which is about 4% of the untreated substrate showing a improve tribological properties.

Keywords: 4Cr13; SiC/Ta composite coating; double glow plasma; friction and wear

0 引 言

马氏体不锈钢具有优异的机械性能和耐腐蚀性能, 被广泛应用于水泵、阀门、轴承、切削工具医疗器械等^[1]。然而在石油、化工电气、船舶、海洋工程等摩擦腐蚀环境下使用时, 这种不锈钢受到

了严峻挑战^[2], 这是由于其表面硬度和耐磨性能往往不能满足需求。

表面改性处理是改善不锈钢表面性能的主要方法^[3]。SiC密度低、热稳定性和化学稳定性优良, 并具有摩擦因数小、硬度大、磨损抗力高等性

收稿日期: 2016-12-02; 修回日期: 2017-02-09

网络出版日期: 2017-03-10 08:11; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170310.0811.002.html>

通讯作者: 于盛旺(1974—), 男(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 材料表面改性; **E-mail:** yushengwang@tyut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(51474154, 51601124)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51474154, 51601124)

引文格式: 王荣, 刘小萍, 郑可, 等. 4Cr13钢基表面SiC/Ta复合涂层的制备及摩擦磨损性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(2): 128-133.

WANG R, LIU X P, ZHENG K, et al. Preparation and tribological properties of SiC/Ta composite coatings prepared on 4Cr13 steel[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(2): 128-133.

能^[4-6],所以人们常采用化学气相沉积、离子束外延生长、溅射沉积及溶胶-凝胶等方法^[7-8]在基材表面制备SiC涂层作为耐磨、耐腐蚀保护涂层使用^[9]。但是,由于SiC的膨胀系数($4.91 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)与马氏体不锈钢的膨胀系数($10.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)存在较大的差异,所以如果在马氏体不锈钢表面直接制备SiC涂层,难以获得良好的结合强度^[10]。另外, SiC与马氏体不锈钢之间的硬度差异,也会导致在使用过程中涂层的剥落^[11]。在SiC与钢基体之间施加适当的过渡层(形成复合涂层),是解决该问题的主要途径,但一般需要使用物理气相沉积、电镀、化学气相沉积等不同的方法或设备配合完成。

双辉等离子表面冶金技术(双辉技术)是一种新型的表面改性方法,能够在钢、钛合金、钢合金等基材上制备出与基体呈冶金结合的合金层^[12-13]。文中采用双辉技术,先使用硬度较高、韧性好的Ta(热膨胀系数为 $6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)作为靶材,在4Cr13钢表面制备过渡层^[14],然后在过渡层表面直接合成SiC,从而在4Cr13钢表面形成SiC/Ta复合涂层,并对复合涂层组织结构、结合强度、硬度和摩擦磨损性能等进行研究。

1 材料与方法

1.1 涂层制备

试验材料为4Cr13马氏体不锈钢,试样尺寸为 $\Phi 20 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,试样两端面磨平,制备涂层的端面抛光,试样使用丙酮超声清洗后热风吹干备用。渗Ta和合成SiC均在自制的双辉等离子渗金属炉中完成。

Ta过渡层的制备:使用 $\Phi 3 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的Ta丝和Ta板制作的靶材作为源极,4Cr13试样置于工件极,源极与工件间距为20 mm。使用纯度为99.99%的Ar气作为等离子激发气体和保护气体,流量控制在65 mL/min,工作气压为 $(35 \pm 3) \text{ Pa}$,保温温度为 $(800 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为40 min,源极电压为-750~-600 V,工件极电压为-500~-350 V。

SiC复合涂层的合成: Ta过渡层制备结束后,通入 H_2 和四甲基硅烷(TMS, $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$)作为反应气体, H_2 气流量控制在10 mL/min, TMS流量控制在1.0 mL/min,工作气压控制 $(60 \pm 3) \text{ Pa}$,保温温度为 $(800 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$,保温时间为20 min。过程中源极电压为-800 V~-700 V,工件极电压为-600 V~-500 V。

1.2 涂层组织表征和性能测试

使用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA3 LMH)观察所制备涂层的截面形貌及摩擦磨损微观形貌,EDS分析涂层截面元素分布。使用X射线衍射仪(XRD, DX-2700X)、X射线光电子能谱仪(XPS, Amicus Budget)分析涂层的物相组成。

表面硬度采用HVS-1000型数显显微维氏硬度计测试,选取载荷为1.96 N。采用HT3001A自动划痕仪测试涂层与基体间的结合强度,金相显微镜(Axiovert 25CA)观察划痕形貌。摩擦磨损性能使用MFT-R4000往复摩擦磨损试验机测试,摩擦方式是销-盘式干滑动摩擦,配磨材料为 $\Phi 5 \text{ mm}$ 的 Al_2O_3 球,滑动频率为5 Hz,摩擦时间为15 min,载荷为2 N,滑动距离5 mm,试验温度 $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度RH $(65 \pm 5)\%$ 。采用PC-900型的白光干涉仪测量试样磨痕轮廓。

2 结果与讨论

2.1 SiC/Ta复合涂层组织结构

图1为SiC/Ta复合涂层的截面形貌,表1为SiC/Ta复合涂层的元素分布。由图1可知, SiC/Ta复合涂层总厚度为5~6 μm ,呈明显的双层结构。SiC涂层厚度约为3.3 μm , SiC涂层表层(1处)比较致密,其中各元素含量(原子数分数)分别为34.8% Si, 7.8% Ta, 57.4% C, 不含Fe、Cr。靠近Ta过渡层的SiC涂层部位(2处)含有细微的孔洞,结构疏松, Si、Ta、C、Fe、Cr原子数分数分别为34.0%、9.8%、55.5%、0.4%和0.3%,相比SiC涂层表层Si、C含量稍有降低, Ta稍有增加,且含有微量的Fe、Cr,说明基体中有微量Fe、Cr扩散至此。Ta过渡层厚度约为2.4 μm , 3和4处的元素含量无明显差异,但由外及里仍保持Si、C含量降低, Ta、Fe、Cr含量增加的趋势,且在4处Si含量达到0。5和6处除含有基体主要元素Fe、Cr、C外,还含有少量Ta,且6处比5处含量稍低,说明Ta元素已扩散至基体内部。

由图1可见, SiC涂层与Ta过渡层间呈紧密结合状态,无裂纹存在。Ta过渡层致密平整,与4Cr13基体结合紧密,无明显孔洞、裂缝。从表1数据得知,由样品涂层表面向基体内部, Si逐渐降低, Ta先增加后降低, Fe、Cr逐渐增加,各层之间以扩散层连接。

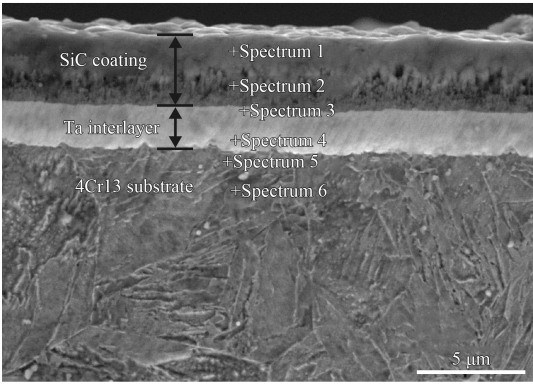


图 1 SiC/Ta复合涂层的截面形貌

Fig.1 Cross section morphology of SiC/Ta composite coating

表 1 SiC/Ta复合涂层的元素分布

Table 1 Element distribution of SiC/Ta composite coating

Spectrum	(a/%)				
	Fe	Cr	Si	Ta	C
1	0.0	0.0	34.8	7.8	57.4
2	0.4	0.3	34.0	9.8	55.5
3	3.2	0.7	0.4	35.4	60.3
4	6.1	0.9	0.0	41.6	51.4
5	58.4	6.2	0.0	1.0	34.4
6	62.4	10.0	0.0	0.4	27.2

图2为4Cr13基材与表面SiC/Ta复合涂层的X射线衍射图谱。4Cr13基材主要由Fe-Cr固溶体(α相)构成;而SiC/Ta复合涂层除含有基体的衍射峰外,还存在3C-SiC、β-Ta、Ta₂C及TaC^[14-16]。由于Ta为强碳化物形成元素,在渗Ta过程中,被溅射出的Ta原子与4Cr13基体中的C形成Ta₂C和TaC^[14];在随后合成SiC的过程中,TMS中的碳源进一步与从源极中溅射出来的Ta原子和过渡层中

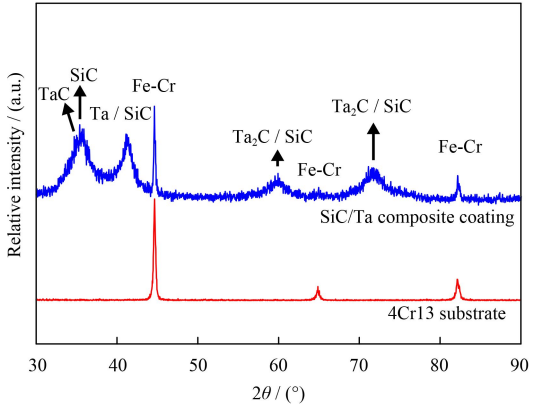


图 2 4Cr13钢基材与SiC/Ta复合涂层的XRD图谱

Fig.2 XRD patterns of 4Cr13 substrate and SiC/Ta composite coating

Ta原子结合形成Ta₂C或TaC。

图3为SiC/Ta复合涂层的XPS图谱。由图3(a)可知,涂层表面Si元素主要以两种形态存在^[17],分别为100.58 eV对应的Si—C键和101.5 eV对应的Si—C—O。由此可得,Si元素主要是以SiC的形式存在,同时有少量的SiO_xC_y,这是由于SiC合成过程中反应气体CH₄中的碳和反应腔室内空气中氧原子吸附在样品表面形成的。从图3(b)看出,C元素以SiC、C—1和—C—O—的3种形式存在^[18]。283.43 eV处的C—1对应于SiO_xC_y中结合的碳原子^[19],—C—O—成分来源于反应气体中的碳与吸附氧原子形成的复杂表面污染物。

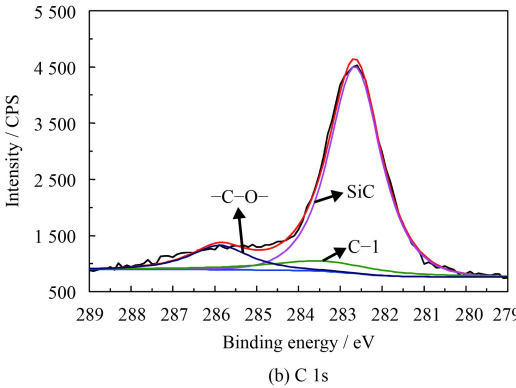
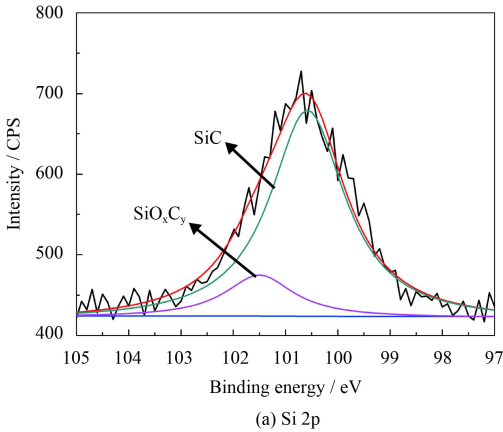


图 3 SiC/Ta复合涂层Si 2p和C 1s的XPS图谱

Fig.3 XPS spectra of SiC/Ta composite coating of Si 2p and C 1s

2.2 SiC/Ta复合涂层表面硬度与结合强度

4Cr13基体表面的显微硬度平均值为279 HV_{0.2},经渗Ta及表面SiC合成复合处理后,4Cr13钢表面硬度得到大幅度提高,SiC/Ta复合涂层表面显微硬度平均值高达1 738 HV_{0.2}。这是由于经渗Ta和SiC复合处理后形成了主要含有SiC物相的表层,并且有含TaC、Ta₂C高硬相的Ta过渡层作支撑,使得4Cr13基材表面硬度大幅提高。

图4和图5分别为SiC/Ta复合涂层的声发射曲线及对应的划痕形貌。由图4可知,当载荷较低时,由于受薄膜表面粗糙度等的影响,声发射曲线有微小抖动^[20]。随着连续线性增加载荷,载荷大约在32 N处声发射曲线出现突变峰值,且之后声发射信号出现连续明显的变化,说明32 N(Spot1)是SiC表层划穿,探针接触到渗Ta层的临界载荷。观察相应的划痕形貌(图5),随着载荷的增加,划痕周围出现微小剥落。当增加载荷达到64 N时,声发射曲线出现相对更高的峰值,涂层边缘出现更明显的剥落,Ta过渡层被划破^[21]。由划痕测试结果可得,经渗Ta和SiC复合处理所制备的SiC/Ta复合涂层具有良好的结合强度。

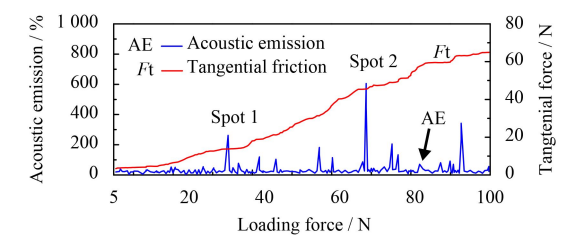


图 4 SiC/Ta复合涂层的划痕曲线

Fig.4 Scratch test curves of SiC/Ta composite coating

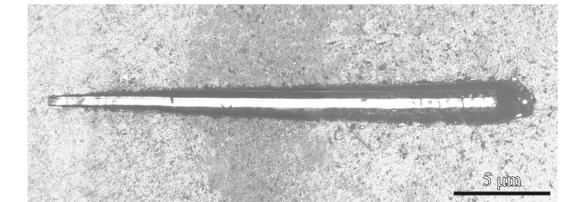


图 5 SiC/Ta复合涂层的划痕形貌

Fig.5 OM image of scratch on SiC/Ta composite coating

2.3 SiC/Ta复合涂层摩擦磨损性能

图6为4Cr13基材及其表面SiC/Ta复合涂层的摩擦因数。4Cr13基体试样摩擦因数较高,在整个滑动过程中摩擦因数数值在0.50~0.73之间变化。SiC/Ta复合涂层的摩擦因数远低于4Cr13基材的摩擦因数,涂层未因剧烈磨损失效而导致的磨损曲线大范围跃动的情况,摩擦因数数值基本稳定在0.3左右,比基材的平均摩擦因数降低了0.32,显示出优异而稳定的减摩效果^[22]。

图7所示的是4Cr13基材和制备SiC/Ta复合涂层的磨痕形貌。图7(a)中的犁沟和撕裂痕迹说明4Cr13基材主要为磨粒磨损和粘着磨损。如7(b)所示,SiC/Ta复合涂层表面的摩擦痕迹轻微,没有

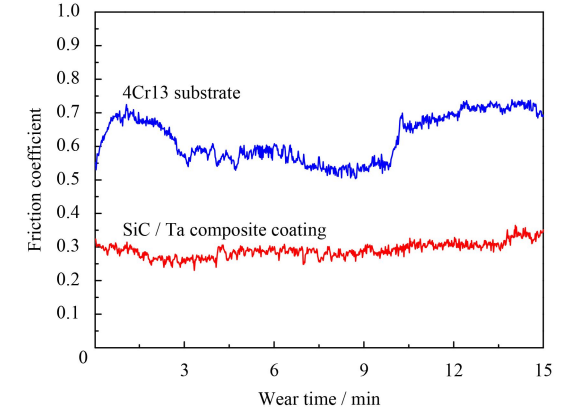


图 6 4Cr13钢基材与SiC/Ta复合涂层的摩擦因数

Fig.6 Friction coefficient of 4Cr13 substrate and SiC/Ta composite coating

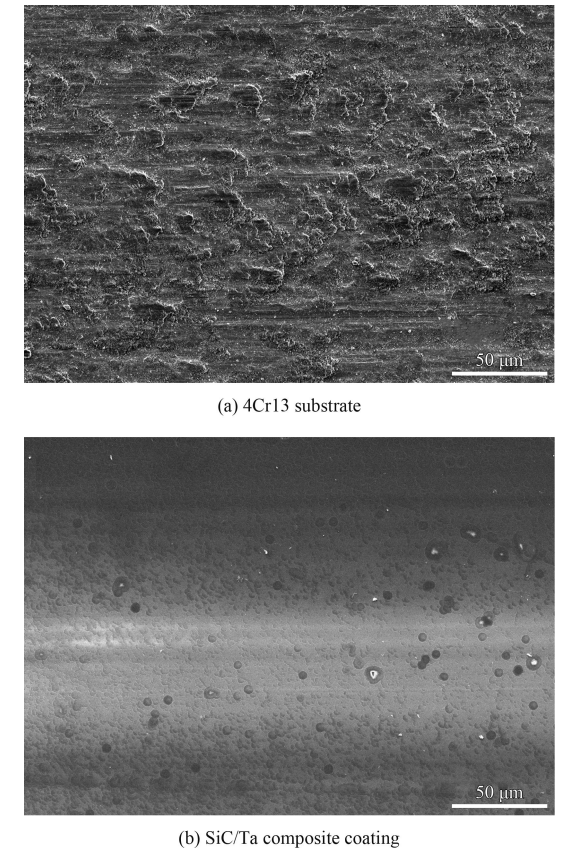


图 7 4Cr13基材和SiC/Ta复合涂层的磨痕形貌

Fig.7 Morphologies of wear tracks on 4Cr13 substrate and SiC/Ta composite coating

明显犁沟和撕裂痕迹,有少量磨粒附着在磨痕表面,磨痕表面有细小凹坑,说明SiC/Ta复合涂层中的高硬相明显提高了表层的塑性变形抗力,降低了粘着现象的发生^[23],体现为轻微的磨粒磨损。同时,磨损形式的转变是摩擦因数降低的主要原因。

图8为4Cr13基材与SiC/Ta复合涂层的表面磨痕轮廓。由图8可见, 4Cr13基材磨损严重, 磨痕深度达15.9 μm , 宽度达859 μm , 且磨痕轮廓粗糙。而SiC/Ta复合涂层的磨痕深度和宽度仅为2.0 μm 和276 μm , 磨痕轮廓相对光滑。根据表面磨痕轮廓计算, 4Cr13基材和SiC/Ta复合涂层的磨损率分别为 $1.01 \times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 和 $4.09 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, SiC/Ta复合涂层的磨损率是基材磨损率的4%, 耐磨性得到明显提高。SiC/Ta复合涂层优良的耐磨性除了表面高的硬度外, 渗Ta后在SiC层与4Cr13基体之间形成含 Ta_2C 和TaC的过渡层也为磨球的压入提供了很好的支撑, 对磨球的抗力明显优于4Cr13基材。

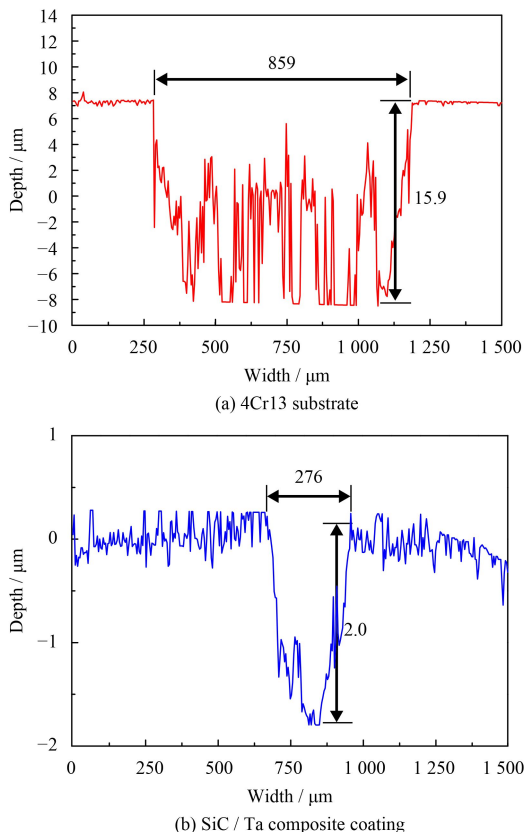


图8 4Cr13基体和SiC/Ta复合涂层的表面磨痕轮廓

Fig.8 Profiles of the wear tracks of 4Cr13 substrate and SiC/Ta composite coating

3 结论

(1) 通过双辉等离子渗Ta和合成SiC复合处理, 在4Cr13马氏体不锈钢表面制备SiC/Ta复合涂层, 涂层厚5~6 μm , 主要由3C-SiC、 β -Ta、 Ta_2C 和TaC构成。

(2) SiC/Ta复合涂层与基体结合良好, 表面硬

度达1 738 $\text{HV}_{0.2}$, 明显高于基材硬度, 涂层中形成的碳化物高硬相是使4Cr13钢表面硬度大幅提高的主要原因。

(3) SiC/Ta复合涂层的摩擦因数约为0.3, 明显低于4Cr13基材(0.5~0.73), 涂层的磨损率是基材磨损率的4%, SiC/Ta复合涂层磨损机制为轻微的磨粒磨损, 而基材的磨损机制主要为磨粒磨损和粘着磨损。SiC/Ta复合涂层中的高硬相使表面塑性变形抗力明显提高, 达到减摩和耐磨效果。

参考文献

- [1] OKADA A, UNO Y, MCGEOUGH J A, et al. Surface finishing of stainless steels for orthopedic surgical tools by large-area electron beam irradiation[J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2008, 57(1): 223-226.
- [2] 徐昂, 刘瑞良. 马氏体不锈钢表面低温渗碳层腐蚀行为研究[J]. 热处理技术与装备, 2015, 36(5): 31-36.
XU A, LIU R L. Study on corrosion behavior of low temperature carburized layer on martensitic stainless steel surface[J]. Heat Treatment Technology and Equipment, 2015, 36(5): 31-36 (in Chinese).
- [3] 曾晓雁, 吴懿平. 表面工程学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2001.
ZENG X Y, WU Y P. Surface Engineering[M]. Beijing: China Machine Press, 2001 (in Chinese).
- [4] ESTEVE J, LOUSA A, MARTINEZ E, et al. Amorphous $\text{Si}_x\text{C}_{1-x}$ films: An example of materials presenting low indentation hardness and high wear resistance[J]. Diamond and Related Materials, 2001, 10(3): 1053-1057.
- [5] ORDINE A, ACHETE C A, MATOS O R, et al. Magnetron sputtered SiC coatings as corrosion protection barriers for steels[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 133: 583-588.
- [6] COSTA A K, CAMARGO S S. Properties of amorphous SiC coatings deposited on WC-Co substrates[J]. Materials Research, 2003, 6(1): 39-42.
- [7] COSTA A K, CAMARGO S S, ACHETE C A, et al. Characterization of ultra-hard silicon carbide coatings deposited by RF magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films, 2000, 377: 243-248.
- [8] 王毅, 李洪春, 郭春峰. 沉积温度对CVD-SiC涂层显微结构的影响[J]. 火箭推进, 2014, 40(4): 50-56.
WANG Y, LI H C, GUO C F. Effect of deposition temperature on microstructure of SiC coating prepared by CVD process[J]. Journal of Rocket Propulsion, 2014, 40(4): 50-56 (in Chinese).
- [9] MINKIEWICZ V J, STASIAK J, WHITE R L, et al. Some

- mechanical and thermal properties of PECVD a-Si_xC_{1-x}: H and a-Si_xN_{1-x}: H films prepared by mixed frequency plasma processes[J]. Surface & Coatings Technology, 1994, 68: 229-233.
- [10] 邵红红, 高建昌, 华戟云, 等. 钢基表面磁控溅射法3C-SiC薄膜制备研究[J]. 功能材料, 2008, 39(10): 1625-1627. SHAO H H, GAO J C, HUA J Y, et al. Study on the 3C-SiC films prepared by magnetron sputtering[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(10): 1625-1627 (in Chinese).
- [11] GAO J, HEI H J, ZHENG K, et al. Design and synthesis of diffusion-modified HfC/HfC-SiC bilayer system onto WC-Co substrate for adherent diamond deposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 705, 376-383.
- [12] 徐重. 双层辉光离子渗金属技术的现状及发展[J]. 表面技术, 1997, 26(3): 1-3. XU Z. Status and development of double glow discharge surface alloying process surface technology[J]. 1997, 26(3): 1-3 (in Chinese).
- [13] 高原, 徐重. 双层辉光离子渗金属技术的效果及应用[J]. 中国表面工程, 2006, 19(4): 1-7. GAO Y, XU Z. Effect and application of double glow discharge surface alloying process[J]. China Surface Engineering, 2006, 19(4): 1-7 (in Chinese).
- [14] RONG W L, HEI H J, ZHONG Q, et al. Nanostructured Ta_xC interlayer synthesized via double glow plasma surface alloying process for diamond deposition on cemented carbide[J]. Applied Surface Science, 2015, 359: 41-47.
- [15] YAO R Q, FENG Z D, ZHANG B J, et al. Synthesis and photoluminescence properties of continuous freestanding SiC (Al) films derived from aluminum-containing polycarbosilane[J]. Thin Solid Films, 2010, 518(24): e165-e168.
- [16] VARGAS M, CASTILLO H A, RESTREPO-PARRA E, et al. Stoichiometry behavior of TaN, TaCN and TaC thin films produced by magnetron sputtering[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 7-12.
- [17] TODI R M, SUNDARAM K B, WARREN A P, et al. Investigation of oxygen annealing effects on RF sputter deposited SiC thin films[J]. Solid-state electronics, 2006, 50(7): 1189-1193.
- [18] SMITH K L, BLACK K M. Characterization of the treated surfaces of silicon alloyed pyrolytic carbon and SiC[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1984, 2(2): 744-747.
- [19] ÖNNEBY C, PANTANO C G. Silicon oxycarbide formation on SiC surfaces and at the SiC/SiO₂ interface[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1997, 15(3): 1597-1602.
- [20] 肖娜, 杜菲菲. 合理使用划痕法及显微法测定TiN薄膜与基体结合力[J]. 理化检验: 物理分册, 2015, 51(9): 619-622. XIAO N, DU F F. Rational use of scratching method and microscopic method on measurement of TiN film-substrate adhesion strength[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part A: Physical Testing, 2015, 51(9): 619-622 (in Chinese).
- [21] 唐武, 马幼平, 徐可为, 等. Au/NiCr/Ta和Au/NiCr多层金属膜的划痕特征载荷[J]. 金属学报, 2002, 38(4): 407-410. TANG W, MA Y P, XU K W, et al. Scratch critical load of Au/NiCr/Ta and Au/NiCr metallic multilayer[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(4): 407-410 (in Chinese).
- [22] 王敏. FeAlCrBSiNb非晶涂层形成机理和摩擦磨损行为[J]. 航空材料学报, 2016, 36(2): 14-20. WANG M. Forming mechanisms and tribological properties of FeAlCrBSiNb amorphous coating deposited by high velocity arc spaying[J]. Journal of Aeronautical, 2016, 36(2): 14-20 (in Chinese).
- [23] 秦林, 李哲, 赵琪, 等. TC4合金等离子钼基合金化改性层摩擦磨损性能研究[J]. 热加工工艺, 2011, 40(4): 95-98. QIN L, LI Z, ZHAO Q, et al. Study On Wear properties of Mo-based plasma alloying layer on Ti6Al4V[J]. Material & Heat Treatment, 2011, 40(4): 95-98 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)