

碳化铬—镍铬涂层对几种陶瓷的滑动摩擦磨损

李剑锋 李先强 丁传贤 张平余⁺

(中国科学院上海硅酸盐研究所 200052)

(⁺中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室)

摘要 在 MM-200 块—环接触磨损试验机上,测定了等离子喷涂碳化铬—镍铬涂层对烧结 Al_2O_3 、热压烧结 Si_3N_4 、 SiC 和等离子喷涂 TiO_2 涂层等四种陶瓷材料在干摩擦条件下的滑动摩擦系数和磨损量;利用 SEM、EDAX 和 XRD 等技术,观察和分析了摩擦副材料在磨损后的形貌、物质转移和物相转变;讨论了摩擦副材料的显微结构和某些物理性能、机械性能对碳化铬—镍铬涂层摩擦磨损行为的影响,结果表明:涂层与不同陶瓷对磨,不仅其磨损量相差很大,而且其摩擦磨损机理也不相同,摩擦磨损过程中对磨材料向涂层表面的转移,有利于提高涂层的耐磨能力。配对陶瓷的显微颗粒尺寸和弹性模量愈小,导热系数愈高,则与碳化铬—镍铬涂层的配对性能愈好。

关键词 等离子喷涂 碳化铬涂层 陶瓷 摩擦磨损

中图分类号: TQ 174

1 前言

为了提高汽车和飞机发动机的功率和效率,需要开发低温变化下性能稳定、机构强度高的减摩耐磨材料。陶瓷涂层具有陶瓷的高硬度、耐腐蚀、耐磨损和金属的高韧性、易加工等优点,在发展减摩耐磨材料中具有独特的优势。碳化铬—镍铬涂层由难熔的碳化物硬相和韧性的金属相组成,不仅具有上述优点,且适且在较高温度下使用,是非常有应用前景的耐磨材料之一^[1~5]。

前人已对碳化铬—镍铬涂层与某些配对材料组成摩擦副的摩擦磨损行为和机理进行了探索。丁传贤等^[6]研究了 Cr_3C_2-NiCr 、 Cr_2O_3 、 $WC-Co$ 和 $Al_2O_3-TiO_2$ 等涂层与不锈钢在常温下的滑动磨损行为。结果显示: Cr_3C_2-NiCr 涂层的磨损表面非常粗糙,与另外三种涂层相比较,它的磨损量较高。王应龙、金元生等^[7~9]研究了 Cr_3C_2-NiCr 涂层/ Cr_2O_3 涂层和 Cr_3C_2-NiCr 涂层/ Cr_3C_2-NiCr 涂层摩擦副在常温和 450℃ 条件下的滑动摩擦磨损机理。结果是 Cr_3C_2-NiCr 涂层与 Cr_2O_3 涂层对磨, Cr_3C_2-NiCr 涂层的磨损表现为疲劳剥落和微观切削; Cr_3C_2-NiCr 涂层作为摩擦副,其磨损则表现为强烈的粘着磨损。Su Y L 等^[10]研究了 Cr_3C_2-NiCr 涂层对一种表面处理钢在常温下的滑动磨损行为。结果表明:摩擦磨损过程中,涂层表面形成钢的转移层,保护了摩擦面,从而提高了涂层的耐磨能力,涂层

本项工作得到国家自然科学基金和兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室资助
收稿日期: 1996-09-11

的磨损取决于转移层的疲劳脱落。*Russo L* 等^[5]研究了 Cr_3C_2-NiCr 涂层对灰铸铁在常温下的滑动摩擦磨损。所获结果指出：涂层的硬度越高，其耐磨性能越好，而摩擦副的摩擦系数则与涂层的显微结构、硬碳化物相和金属基质相的分布有关。

本文旨在考察等离子喷涂 Cr_3C_2-NiCr 涂层对不同陶瓷材料在常温、干摩擦条件下的滑动摩擦磨损行为；探讨配对陶瓷材料的显微结构、物理性能和机械性能对涂层摩擦损性能的影响；确定 Cr_3C_2-NiCr 涂层的合宜配对材料。

2 试验部分

摩擦磨损试验是在 *MM-200* 磨损试验机上进行的，采用块—环接触方式，见图 1。下试样为环状涂层试样，尺寸为 $\Phi_{外}40\times\Phi_{内}16\times10mm$ 。采用等离子喷涂法将组成为 $75wt\%Cr_3C_2-25wt\%NiCr$ 的粉末喷涂在不锈钢 ($1Cr_{18}Ni_9Ti$) 轮环外表面，涂层厚度约为 $0.3mm$ 。上试样分别为烧结 Al_2O_3 、热压烧结 Si_3N_4 、 SiC 陶瓷和等离子喷涂 TiO_2 涂层条块，四种块状试样尺寸均为 $10\times7\times6mm$ 。在摩擦磨损试验前，环状和块状试样均经过研磨抛光，前者的表面精糙度大约 $0.6\mu m$ ，后者的表面粗糙度均小于 $0.1\mu m$ 。摩擦磨损试验是在室温、空气介质和干摩擦条件下进行的，载荷为 $196N$ ，下试样转速为 $200r/min$ 。磨损失重用 *TG328B* 电光分析天平测定，称重前试样均在丙酮中用超声波清洗 $10\sim15min$ 。摩擦系数和磨损量是取三个试样的平均值。

磨迹和磨屑的形貌观察和元素分析采用 *EPMA-8705QH* Ⅱ 电子探针型扫描电镜和 *PN-5502N* 型能谱仪，涂层和磨屑的物相分析采用 *RAX-10X* 射线衍射仪。

3 结果与讨论

3. 1 摩擦磨损

表 1 列出了 Cr_3C_2-NiCr 涂层与不同陶瓷所组成摩擦副的摩擦系数与磨损量，其中磨损体积由摩擦副材料的磨损质量除以密度所得。从表 1 可以看出： Cr_3C_2-NiCr 涂层与四种陶瓷材料组成的摩擦副，其磨损量按下列顺序排列：涂层/ Al_2O_3 >涂层/ Si_3N_4 >涂层/ SiC >涂层/ TiO_2 。值得指出的是： Cr_3C_2-NiCr 涂层与 Al_2O_3 陶瓷不相容，它们构成的摩擦副与其他摩擦副相比，具有较大的磨损量。

表 1 Cr_3C_2-NiCr 涂层与不同陶瓷所组成摩擦副的摩擦系数与磨损量

摩擦副材料	磨损时间 (min)	摩擦系数	涂层磨损量		陶瓷磨损量	
			(mg)	(mm ³)	(mg)	(mm ³)
$Cr_3C_2-NiCr\ coating/Al_2O_3$	15	0.47=0.03	>1000.0	162.3	36.0	
$Cr_3C_2-NiCr\ coating/Si_2O_3$	130	0.60=0.02	109.6	17.8	12.5	9.4
$Cr_3C_2-NiCr\ coating/SiC$	130	0.62=0.05	43.4	7.0	10.2	3.9
$Cr_3C_2-NiCr\ coating/TiO_2$	130	0.52=0.02	22.1	3.6	6.1	3.2
coating						1.5

3. 2 磨损表面形貌观察和元素分析

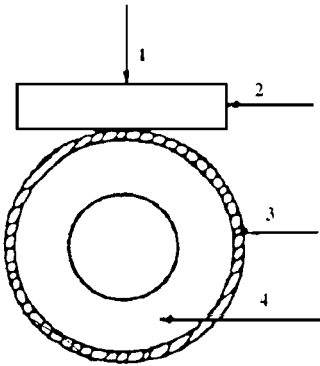


图 1 摩擦磨损实验块—环接触结构示意图
1. 载荷 2. 块状试样
3. 涂层 4. 环状试样

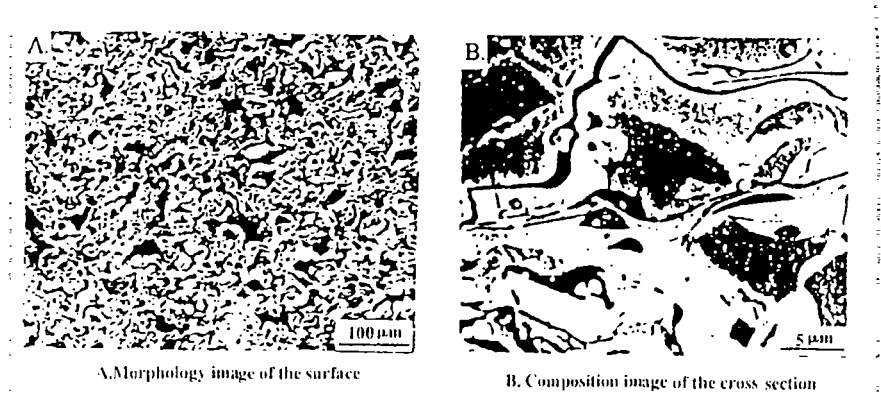


图 2 原始涂层的 SEM 照片
Fig 2 SEM micrographs of as-received coating

图 2 为原始涂层的表面和剖面经研磨抛光后的 SEM 照片，从图 2 可以看出：涂层由大小不一的扁平状小块互相交叠联结而成，呈现特有的层状结构，并且包含有众多的气孔和微裂纹。此外，涂层中明显存在颜色深浅不同的两相。EDAX 元素分析表明，颜色较深处 Ni 含量较低，颜色较浅处 Ni 含量较高。结合 XRD 结果（图 4A），可以认为：颜色较深者为碳化物硬相，颜色较浅者为 Ni、Cr 等金属，它起连接碳化物的作用^[3~5]。

图 3 为 Cr₃C₂－NiCr 涂层与四种陶瓷组成摩擦副的磨损表面 SEM 照片。涂层与 Al₂O₃ 陶瓷对磨后，其磨损表面出现粘着撕裂形成的裂纹和鳞皮状剥落特征（图 3A），Al₂O₃ 磨损表面则明显出现涂层的粘附（图 3B）。这表明，涂层/Al₂O₃ 摩擦副发生了强烈的粘着磨损，这与表 1 指出的具有较大磨损量相一致。从图 3B 可以看出：Al₂O₃ 材料的显著特征是其显微颗粒尺寸较大，与另三种配对陶瓷的显微颗粒相比较（见图 3D、F 和 H），Al₂O₃ 的显微颗粒尺寸至少要大一个数量级。由于显微颗粒大，造成摩擦表面接触点减少，单个接触部位的接触面积增大，从而加剧了涂层与 Al₂O₃ 之间的粘着。

Cr₃C₂－NiCr 涂层与 Si₃N₄ 对磨，其磨损表面呈现出滑动方向的磨痕条纹和凹坑，这是涂层受硬 Si₃N₄ 颗粒的挤压和犁凿所致。同时，在涂层的裂纹和气孔边缘亦出现 Si₃N₄ 的转移。与原始涂层相比，磨损后的涂层表面显得更为致密，见图 3C。Si₃N₄ 则显示出脆性断裂的磨损特征，在磨损表面出现沿滑动方向分布的磨屑痕（图 3D），EDAX 元素分析显示其中 Cr 含量较高，说明这些磨屑痕的形成来源于 Cr₃C₂－NiCr 涂层的磨损转移。

Cr₃C₂－NiCr 涂层与 SiC 对磨，涂层磨损表面的形貌如图 3E 所示。在涂层颗粒表面出现沿滑动方向的沟痕，这是涂层接触表面受硬 SiC 颗粒的犁凿所致；在涂层的裂纹和气孔中充满了磨屑，其中大部分呈深黑色，EDAX 元素分析证明其中 Si 含量很高，这说明此类磨屑来自 SiC。此外，还有少量灰白色磨屑、可能是涂层的颗粒剥落断裂所致。磨屑的充填，可以承担涂层表面的一部分接触应力，从而降低了涂层的磨损量^[11]。磨损后的 SiC 表面则发生了塑性变形，并出现滑动沟槽。这与文献^[11~12]报道的 SiC/SiC 在较大载荷下的滑动磨损结果相一致。从而进一步说明了在涂层/SiC 的磨损过程中，充填于涂层裂纹和气孔中的 SiC 磨屑，可以承担一部分接触应力，延缓了摩擦副的磨损。另外，在 SiC 的表面也粘附有一定的含涂层磨屑，详见图 3F 中灰白色颗粒。

Cr₃C₂－NiCr 涂层与 TiO₂ 涂层对磨，在 Cr₃C₂－NiCr 涂层磨损表面形成了明显的 TiO₂

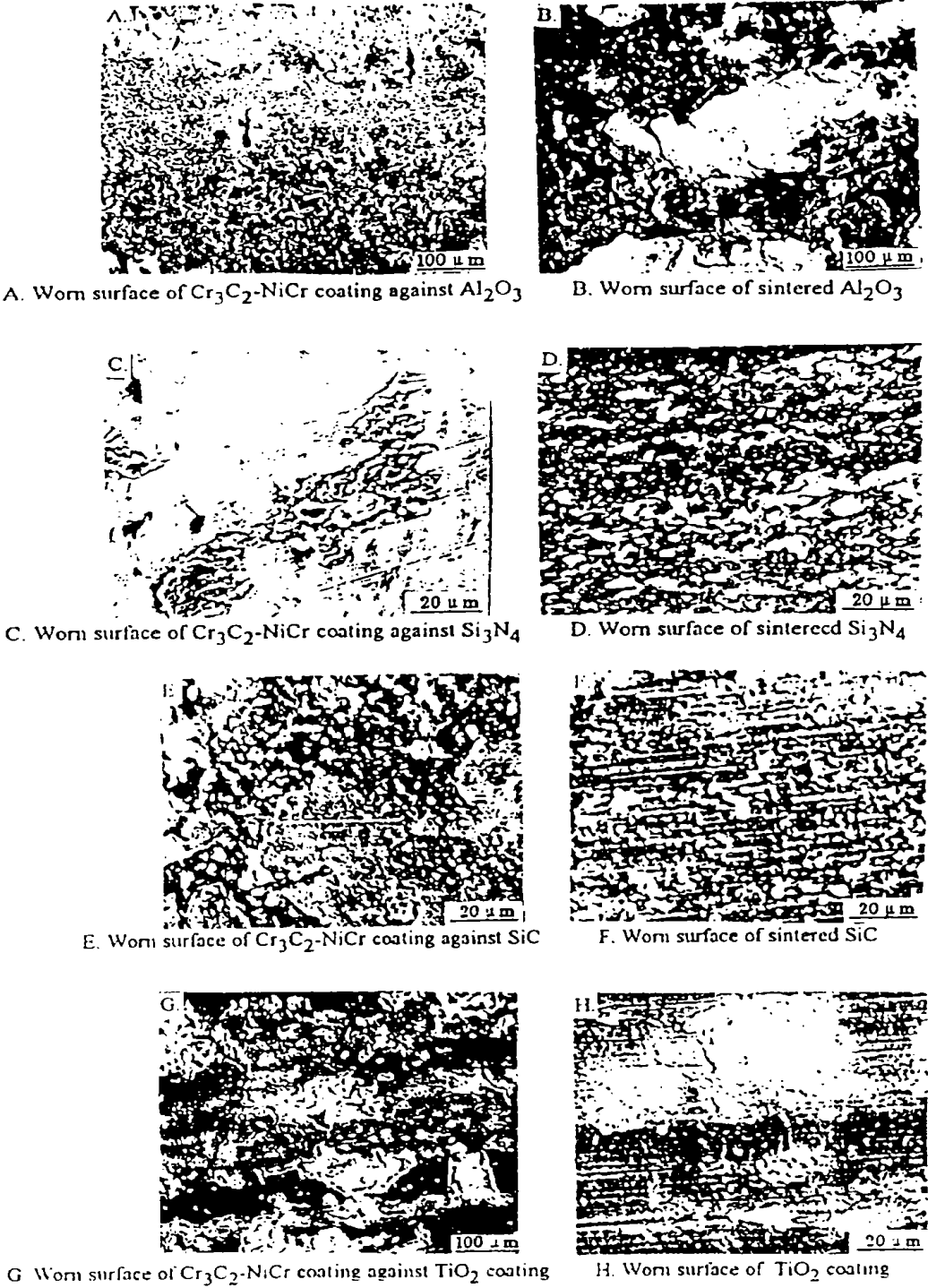


图 3 涂层与不同陶瓷组成摩擦副磨损表面 SEM 照片

转移层, 转移层的形成保护了摩擦面^[10]。与其他摩擦副相比, 该摩擦副中 $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ 涂层的磨损量最低。在转移层上呈现出粘着撕裂造成的裂纹和鳞片状剥落特征 (图 3G)。在

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://w>

TiO₂ 涂层表面则出现滑动沟痕和明显的 Cr₃C₂－NiCr 粘着转移(图 3H)。从而说明 Cr₃C₂－NiCr 涂层表面 TiO₂ 转移层的粘着脱落又是造成 Cr₃C₂－NiCr 涂层磨损的主要原因，一方面，它导致涂层中裂纹扩展，另一方面，则直接导致粘着脱落处的涂层剥落。

3. 3 涂层和磨屑的 X 射线衍射分析

图 4 为原始 Cr₃C₂－NiCr 涂层、涂层与四种陶瓷组成摩擦副生成磨屑、与 TiO₂ 涂层对磨后的 Cr₃C₂－NiCr 涂层表面的 X 射线衍射谱。从这些衍射谱的衍射峰分布可以看出：Cr₃C₂－NiCr 涂层/Al₂O₃ 摩擦副在摩擦磨损过程中未发生明显的物相转变。Cr₃C₂－NiCr 涂层/Si₃N₄ 摩擦副则发生了显著的涂层脱碳氧化反应，涂层的磨损以氧化磨损为主。Cr₃C₂－NiCr 涂层/SiC 摩擦副虽然也存在涂层的氧化磨损，但仅起次要作用。Cr₃C₂－NiCr 涂层/TiO₂ 涂层摩擦副亦发生了较强的 Cr₃C₂－NiCr 涂层氧化磨损。然而更值得注意的是，与 TiO₂ 对磨后的 Cr₃C₂－NiCr 涂层表面的衍射谱上，TiO₂ 的衍射峰清晰可辨，结合 SEM 和 EDAX 分析结果，进一步表明，在 Cr₃C₂－NiCr 涂层对 TiO₂ 涂层的摩擦磨损过程中，发生了较显著的 TiO₂ 向 Cr₃C₂－NiCr 涂层表面的转移。

3. 4 配对陶瓷性能对涂层摩擦磨损的影响

表 2 列出了涂层和四种配对陶瓷的一些物理性能和机械性能。从表 2 中可以看出：Cr₃C₂－NiCr 涂层的强度小于 Al₂O₃ 的强度，它们构成的摩擦副在磨损过程中发生粘着时易发生 Cr₃C₂－NiCr 涂层向 Al₂O₃ 表面的转移。Al₂O₃ 表面涂层转移层的形成，导致了部分涂层/涂层的直接接触，从而进一步加剧了摩擦副材料的粘着磨损^[9]。因此，在 Cr₃C₂－NiCr 涂层/Al₂O₃ 摩擦副中，涂层的磨损量极大。

表 2 涂层和配对陶瓷的一些物理性能和机构性能

材料	密度	熔点	显微硬度	抗拉	抗弯	断裂	弹性	导热
	mg·m ⁻³	℃	CP2	MP2	MPa	MPa·m ^{1/2}	模数	系数
Cr ₃ C ₂ －NiCr	6. 16	1810	9. 6	—	274	—	373	19. 1
Al ₂ O ₃	3. 83	205	10. 6	262	314	3. 8	320	20
Si ₃ N ₄	3. 23	>1878 分解	9. 8	524	654	7. 0－8. 0	300	24
SiC	3. 16	>2700 升华	11. 3	103	352	3. 0－4. 0	400	70
TiO ₂	4. 01	1857	+6. 8	—	82	2. 5	28. 3	8. 8* 3. 3*

* 400K, * * 1400K.时。
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://w

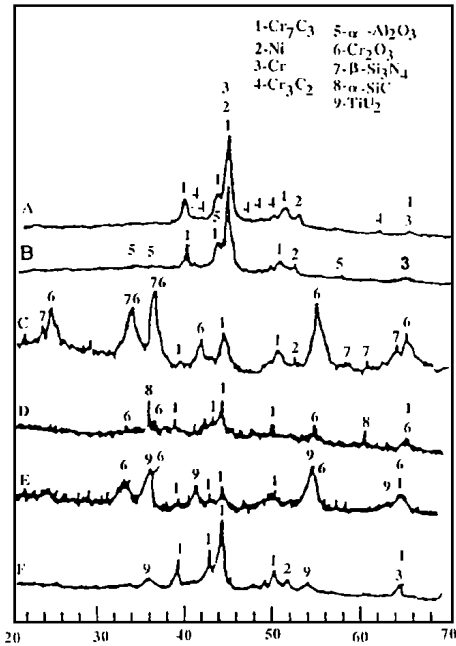


图 4 Cr₃C₂－NiCr 涂层和磨屑的 XRD 衍射谱
A· 原始 Cr₃C₂－NiCr 涂层 B· Cr₃C₂－NiCr 涂层/
Al₂O₃ 摩擦副生成磨屑 C· Cr₃C₂－NiCr 涂层/
Si₃N₄ 摩擦副生成磨屑 D· Cr₃C₂－NiCr 涂层/SiC
摩擦副生成磨屑 E· Cr₃C₂－NiCr 涂层/TiO₂ 涂层
摩擦副生成磨屑 F· 与 TiO₂ 涂层对磨后的 Cr₃C₂
－NiCr 涂层表面

在 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层/ Si_3N_4 摩擦副中, 由于 Si_3N_4 的强度和断裂韧性都比较大, 摩擦表面的接触变形小, 加上 Si_3N_4 的导热系数比较小, 因此摩擦表面的接触应力大^[6], 摩擦热引起的表面闪烁温度高, 导致涂层强烈的脱碳氧化而发生显著的氧化磨损。表 1 所述涂层/ Si_3N_4 摩擦副具有较大的磨损量有力地佐证了这一点。

SiC 具有较低的强度和断裂韧性, 因此在磨合阶段, SiC 容易通过磨损断裂形成磨屑充填在涂层表面的裂纹和气孔中。由于充填的磨屑可以承担一部分接触应力^[11], 再加上 SiC 具有较大的导热系数, 在 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层/ SiC 摩擦副中, 摩擦表面的接触应力和摩擦热引起的表面闪烁温度都较低。此外, SiC 的显微硬度又较高。因此, 在 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层/ SiC 摩擦副中, 涂层的磨损主要表现为受硬 SiC 颗粒犁削和挤压所导致的颗粒断裂, 氧化磨损仅起次要作用。

在 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层/ TiO_2 涂层摩擦副中, $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 和 TiO_2 的熔点较接近, 在摩擦过程中容易发生粘着^[9], 由于 TiO_2 涂层的强度比较低, 在磨损过程中易发生 TiO_2 向涂层表面的转移而形成转移层。 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层表面 TiO_2 转移层的形成, 由于 TiO_2 的弹性模量非常小, 输入摩擦系统的能量容易通过材料的变形等吸收, 从而减轻摩擦副材料的磨损^[9], 导致 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层/ TiO_2 涂层摩擦副具有较小的磨损量。

4 结论

4. 1 等离子喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层与烧结 Al_2O_3 , 热压烧结 Si_3N_4 、 SiC 和等离子喷涂 TiO_2 涂层等四种陶瓷材料组成的滑动摩擦副, 在干摩擦条件下, 摩擦副的磨损量顺序为涂层/ $\text{Al}_2\text{O}_3 >$ 涂层/ $\text{Si}_3\text{N}_4 >$ 涂层/ $\text{SiC} >$ 涂层/ TiO_2 。

4. 2 在不同摩擦副中, $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层表现出不同的磨损机理。 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层与 Al_2O_3 陶瓷不相容, 在涂层/ Al_2O_3 摩擦副中, 涂层表现出显著的粘着磨损; $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层与 Si_3N_4 对磨, 涂层的磨损主要表现为氧化磨损; $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层与 SiC 对磨, 涂层的磨损主要受 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层表面 TiO_2 转移层的粘着脱落控制, 摩擦磨损过程中 TiO_2 涂层向 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层表面的转移, 有利于提高 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层的耐磨能力。

4. 3 配对陶瓷材料的显微颗粒尺寸与显微硬度、强度、断裂韧性、弹性模量和导热系数等性能都不同程度地影响 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层的摩擦磨损。配对陶瓷的显微颗粒尺寸和弹性模量愈小, 导热系数愈大, 其与 $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ 涂层的配对性能愈好。

参考文献

- 1 Kvemes I, Lugscheider E, Lindblow Y. Protection materials: coatings for thermal barrier and wear resistance. 2nd European Symposium on Engineering Ceramics, London, 1987: 61-78
- 2 Geiger G. Ceramic coatings enhance material performance. American Ceramic Society Bulletin, 1992; 71 (10): 1470-1481
- 3 Fohl J, Weissenberg T, Wiedemeyer J. General aspects for tribological applications of hard particle coatings. Wear, 1989; 130: 275-288
- 4 Wang B Q, Luer K. The erosion-oxidation behavior of HVOF $\text{Cr}_3\text{C}_2 - \text{NiCr}$ coatings. Wear, 1994; 174: 177-185
- 5 Russo L, Dorfmann M. A structural evaluation of HVOF sprayed $\text{NiCr} - \text{Cr}_3\text{C}_2$ coatings. Proceedings of ITSC-95, Kobe, 1995: 681-686

6 Ding C X, Huang B T, Lin H L. Plasma-sprayed wear-resistant ceramic and cement coating materials. *Thin Solid Films*, 1984; 118: 485-493

7 Wang Y L, Jin Y S, Wen S Z. The analysis of the friction and wear mechanisms of plasma-sprayed ceramic coatings at 450°C wear, 1988; 128: 265-276

8 Wang Y L, Jin Y S, Wen S Z. The friction and wear performance of plasma-sprayed ceramic coatings at high temperature. *Wear*, 1989; 129: 223-234

9 金元生, 夏为民, 程华. 等离子喷涂陶瓷涂层摩擦学特性的实验, 清华大学学报 (自然科学版), 1992; 32 (5): 17-25

10 Su Y L, Lin J S. Friction and wear behavior of a number of ceramic-coated steels matched as sliding pairs to various surface-treated steels. *Wear*, 1993; 166: 27-35

11 Denape J, Lamon J. Sliding friction of ceramics: mechanical action of the wear debris. *Journal of Materials Science*, 1990; 25: 3592-3604

12 Woyet M, Schwenzen J. Dry and water-lubricated slip-rolling of Si_3N_4 - and SiC -based ceramics. *Tribology International*, 1993; 26 (3): 165-173

13 迪安 JA. 兰氏化学手册, 尚久方, 操时杰, 辛无名等译. 北京: 科学出版社, 1991; 4-12, 4-101, 4-120.

14 Glaeser W A. *Materials for Tribology*. Amsterdam·London·New York·Tokyo: Elsevier, 1992; 133.

Sliding Friction and Wear of Chromium Carbide-Nickel
Chromium Coating Against Ceramic Materials

Li Jianfeng Li Xianqiang Ding Chuanxian Zhang Pingyu⁺
(*Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences*)
(⁺*Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute
of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences*)

Abstract Plasma sprayed chromium carbide-nickel chromium coating was mated as dry sliding pairs to sintered Al_2O_3 , hot-pressing sintered Si_3N_4 , SiC and plasma sprayed TiO_2 coating. The friction coefficients and wear mass losses of these friction pairs were measured using a MM-200 wear tester by a block-on-ring arrangement. The morphologies, element distributions and phase compositions of worn tracks and debris of them were examined employing SEM, EDAX and XRD respectively. The results obtained showed that the wear mass losses of chromium carbide-nickel chromium coating and the friction and wear behavior and mechanism of it are dependent on the mated ceramic materials. The formation of transferred layer of mated ceramics on the coating surface improved the wear resistance of the coating. The smaller the microparticles and elastic modulus, and the higher the thermal conductivity of mated ceramics, the better the wear resistance of the coating. The relationships between the friction and wear of chromium carbide-nickel chromium coating and the microstructures and some physical and mechanical properties of mated ceramic materials were also discussed.

Keywords Plasma spraying chromium carbide coating ceramics friction and wear