

Ni 基高温自润滑涂层的显微结构及磨损性能

刘春晖, 崔树茂, 王丽华, 杨志懋, 丁秉钧, 丁春华

(西安交通大学, 陕西 西安 710049)

摘要: 通过高能球磨、冷等静压及高频感应烧结在 Ni 基合金圆棒上成功制备 HFIS304 高温自润滑涂层。HFIS304 成分(质量分数,下同)为 NiCr(80/20)合金(60%), Cr₂O₃(20%), Ag(10%)和共晶 BaF₂/CaF₂(10%)。HFIS304 涂层组织致密, 3 种润滑相尺寸细小。研究表明, 在室温到 600 的范围内, HFIS304 涂层的耐磨性优于 PS304 涂层。

关键词: 涂层; 高能球磨; 高频感应烧结

中图分类号: TF12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2010)01-0072-04

耐高温自润滑 PS304 涂层采用等离子喷涂(PS), 喷涂原料为 NiCr(80/20)合金, 以及 3 种润滑材料, Cr₂O₃、Ag 和共晶 BaF₂/CaF₂(62/38)^[1]。其中, NiCr 合金(60%)可提供良好的耐高温氧化、耐高温腐蚀性能和基本机械强度; Cr₂O₃(20%)不仅可强化涂层的强度, 而且可提供有效的高温润滑性能(温度>500); 当温度低于 450 时, Ag(10%)可提供良好的润滑性能; 当温度大于 450 时, BaF₂/CaF₂(10%)可提供良好的润滑性能^[2,3]。

润滑相的尺寸和分布在很大程度上影响着涂层的耐磨性能。有报道指出, 具有纳米结构涂层的耐磨性能比一般涂层耐磨性能高得多^[4]。高频感应烧结(HFIS)技术是近几年发展起来的一种快速烧结方法, 适用于制备纳米结构材料^[5]。本研究将采用高能球磨制备纳米晶复合粉末, 并利用高频感应烧结制备润滑相细小的 HFIS304 复合涂层。

1 实验

将粉末粒度为 40~110 μm 的 NiCr、Cr₂O₃、Ag 和共晶 BaF₂/CaF₂ 粉末按一定比例混合放入球磨机中球磨 10 h, 球料比为 10:1。钢球材料为轴承钢。转速为 1000 r/min, 球磨过程在氩气保护中进行。球磨后, 将粉末冷等静压(200 MPa)到 Ni 基合金基底上。在基体与涂层之间涂覆一层很薄的 Ag、Cr(20%)和 Cu(30%)粉末作为焊料。将压制好的试样放入真空感应炉烧结 5 min, 加热功率为 15 kW。磨损试验采用销盘式磨损试验机, 摩擦副为 Ni 基 Inconel X-750 合金。测试温

度分别为 20, 200, 400 和 600。圆销的转动速度为 200 r/min(平均速度 1.0 m/s), 滑动距离为 1.0 Km。PS304 涂层的制备过程见文献[4]。

2 结果与讨论

图 1a、1b 分别为 HFIS304 涂层和 PS304 涂层的横截面 SEM 照片。从图 1 中可看出, HFIS304 组织细小、致密(图 1a); 而 PS304 组织则粗大、孔隙率高(图 1b)。经图像分析, HFIS304 涂层的孔隙率为

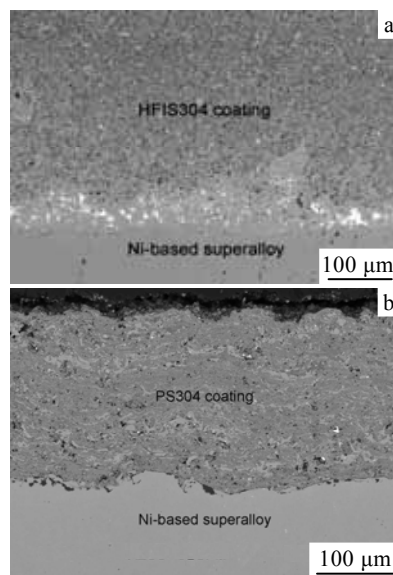


图 1 HFIS304 涂层与 PS304 涂层的断面 SEM 照片
Fig.1 Cross section SEM images of HFIS304 coating (a) and of PS304 coating (b)

收稿日期: 2009-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(50601019, 50635060, 50771077); 国家“973”项目(2007CB707705, 2007CB707706)

作者简介: 刘春晖, 男, 1984 年生, 硕士生, 西安交通大学理学院, 陕西 西安 710049, 电话: 029-82663341, E-mail: chhl.84@gmail.com;

通讯作者: 丁春华, 博士, 电话: 029-82668752, E-mail: chding@mail.xjtu.edu.cn

10%，而 PS304 涂层的孔隙率为 15%。从图中还可看出，HFIS304 涂层与基底的结合较好，而 PS304 涂层与 Ni 基基底之间存在裂缝，有的裂缝长度可达 30 μm。

图 2a、2b 分别为图 1a、1b 的放大图像。从图中可以看出，HFIS304 涂层中含有 3 种相，分别为白色相、灰色相和深灰色相。EDS 分析证明，白色相(A)主要为 Ag，灰色相(B)为 NiCr，深灰色相(C)为 Cr₂O₃ 和 BaF₂/CaF₂。从图中还可看出，HFIS304 涂层相分布较为均匀，Ag 和 NiCr 的尺寸均小于 5 μm。而 PS304 涂层的相分布很不均匀，存在典型的层状结构，NiCr 的尺寸为 5~15 μm，Ag 颗粒的尺寸为 30~60 μm。这说明其原始粉末只是进行了简单的机械混合，并没有被磨碎，这导致涂层中 Ag 的分布很不均匀。由于存在不熔或半熔的粉末颗粒，所以 PS304 涂层组织较为疏松。此外，在 PS304 涂层的层状结构之间存在尺寸大于 5 μm 的空洞，这是由于等离子喷涂过程使涂层包覆空气造成的。

图 3 为图 2a 的进一步放大图像。从图中可以看出，深灰色区域是由许多小颗粒组成，颗粒尺寸小于 1 μm。EDS 结果显示，这些颗粒主要为 Cr₂O₃ 和 BaF₂/CaF₂。但是在 PS304 涂层中，Cr₂O₃ 和 BaF₂/CaF₂ 相的颗粒尺寸为 5~10 μm，相比可知，HFIS304 涂层中自润滑颗粒尺寸比 PS304 涂层中自润滑颗粒尺寸小得多。

图 4 为 HFIS304 涂层和 PS304 涂层分别与摩擦副 Ni 基合金 Inconel X-750 在不同温度下的摩擦系数曲线。结果显示，在 20 时，HFIS304 和 PS304 都有较高的摩擦系数，随着温度升高，摩擦系数逐渐下降，

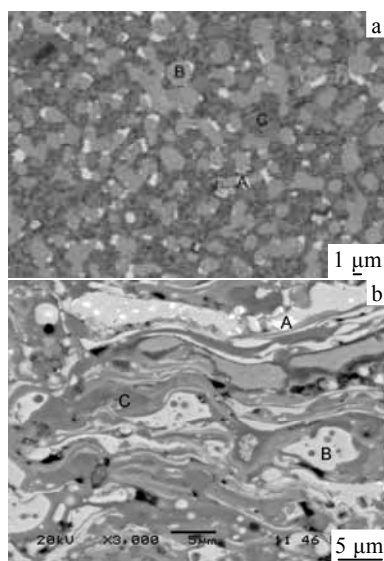


图 2 HFIS304 涂层和 PS304 涂层组织的 SEM 照片
Fig.2 SEM microstructure of HFIS304 (a) and of PS304 coating (b)

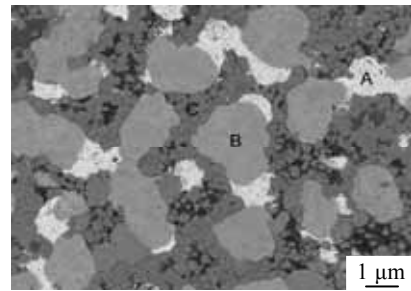


图 3 HFIS304 涂层 SEM 照片
Fig.3 SEM image of HFIS304 coating

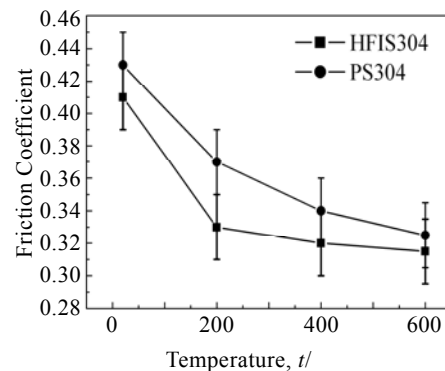


图 4 HFIS304 和 PS304 摩擦系数随温度变化曲线
Fig.4 Temperature dependence of the friction coefficients of the HFIS304 and PS304 coatings

最后保持恒定。然而，从图中可以看出，在相同的试验温度下，HFIS304 的摩擦系数低于 PS304。

图 5 为温度对 HFIS304 和 PS304 磨损率的影响曲线。从图中可以看出，室温时，HFIS304 和 PS304 有较高的磨损率，随着温度的升高，二者的磨损率逐渐下降。在相同的试验温度下，HFIS304 的磨损率比 PS304 的低 10%~20%。

图 6 为室温下 HFIS304 和 PS304 磨损表面的 SEM 照片。可见，二者的磨损表面都十分粗糙，磨损表面有很多磨屑。经 EDS 分析，磨屑主要为脆性相 Cr₂O₃ 与 BaF₂/CaF₂，这说明微观脆性断裂是室温时 HFIS304 和 PS304 磨损面的主要磨损机制。对比图 6a 与 6b 可以发现，PS304 表面的磨屑比 HFIS304 表面多。这也说明了 PS304 的磨损率比 HFIS304 磨损率高。这是因为晶界强度决定脆性断裂强度^[6]，由于热膨胀和弹性模量差异导致的残余应力会使晶界强度降低，而根据 Hall-Petch 关系，晶粒尺寸越大，晶界之间的残余拉应力也越大，这会导致晶间断裂的可能性增大。因此，晶粒尺寸越小，导致晶界开裂和晶粒拔出所需要的外力就越大^[7]，最终导致 HFIS304 涂层中脆性断裂被约束，从而造成其磨损率低于 PS304。

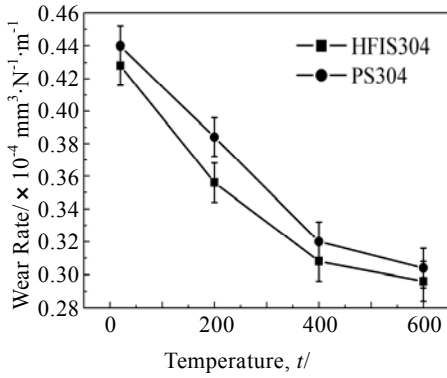


图 5 HFIS304 和 PS304 磨损率随温度变化曲线

Fig.5 Temperature dependence of wear rates of HFIS304 and PS304 coating

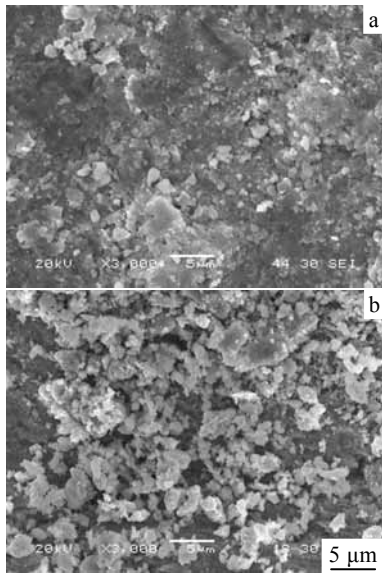


图 6 20 时 HFIS304 和 PS304 磨损表面

Fig.6 Worn surface of HFIS304 (a) and PS304 coating (b) at 20

图 7 为 200 时 HFIS304 和 PS304 磨损表面照片。由图 7a 可见，磨损表面上形成有不连续的润滑膜。EDS 分析表明，润滑膜中含有大量的 Ba、Ca、F、Ag。这是由于 Ag 与氟化物具有比 Ni/Cr 基底和 Cr₂O₃ 高的热膨胀系数。温度升高后，BaF₂/CaF₂ 和 Ag 从表面上溢出，在摩擦力的作用下发生塑性变形，最终在表面形成润滑膜。但是，BaF₂/CaF₂ 在常温下为脆性材料，只有当温度超过 400 时，BaF₂/CaF₂ 才能由脆性转变为塑性材料，从而表现出优越的自润滑性能^[8]。因此，在 200 时，BaF₂/CaF₂ 能够塑性变形形成润滑膜的原因可能与 HFIS304 组织结构有关。从图 2 可以看出，BaF₂ 与 CaF₂ 主要位于 Cr₂O₃ 之间，而 PS304 中 BaF₂ 与 CaF₂ 主要分布在基底 NiCr 中，与 NiCr 相比，Cr₂O₃ 具有较低的热传导性，从而使得 Cr₂O₃ 粒子中的

BaF₂/CaF₂ 在摩擦过程中由于瞬间接触而产生的热量无法通过 Cr₂O₃ 而快速传导出，造成 BaF₂/CaF₂ 粒子温度升高而发生脆性向塑性的转变。最终在摩擦面上形成由 BaF₂/CaF₂ 与 Ag 组成的光亮层，从而大大降低 HFIS304 的磨损率。然而，PS304 在 200 的摩擦表面没有形成润滑膜，只有大量的磨屑存在（图 7b）。

当温度为 400 和 600 时，HFIS304 和 PS304 的磨损表面非常相像，图 8 为 400 时涂层的磨损照片。从图中可以看出，HFIS304 和 PS304 涂层磨损表

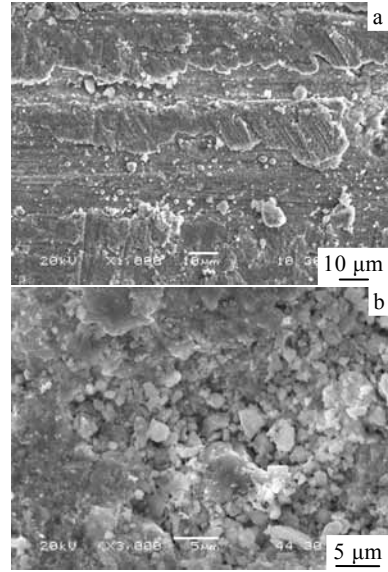


图 7 HFIS304 和 PS304 200 时的磨损表面形貌

Fig.7 Worn surface of HFIS304 (a) and PS304 coating (b) at 200

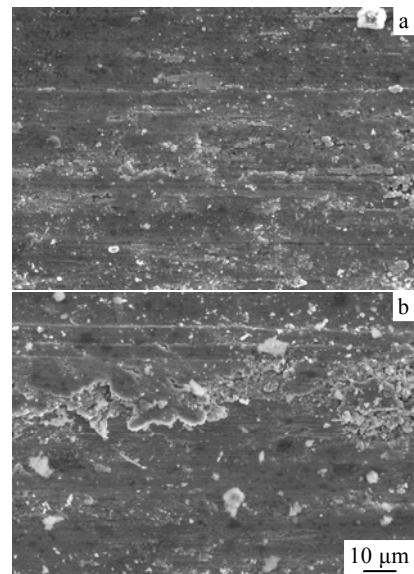


图 8 400 时 HFIS304 和 PS304 的磨损表面形貌

Fig.8 Worn surfaces of HFIS304 (a) and PS304 coating (b) at 400

面都形成了连续的润滑膜,但 HFIS304 涂层表面润滑膜更完整、均匀。这主要是由于 HFIS304 中自润滑相尺寸细小,且分布更加均匀,因此形成的润滑膜就比较均匀,最终使得在 400 和 600 时, HFIS304 比 PS304 的磨损率分别低 15%和 10%。

3 结 论

1) 用高能球磨与感应烧结技术制备的 HFIS304 涂层,组织致密、细小,孔隙率为 10%, Cr_2O_3 和 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 尺寸大约为 $1\ \mu\text{m}$, Ag 的尺寸小于 $5\ \mu\text{m}$ 。

2) 当温度从室温升高到 600 时, HFIS304 的摩擦系数和磨损率均小于相同试验条件下的 PS304 试样。

- [1] Dellacorte C. *Surface and Coating Technology*[J], 1996(86-87): 486
- [2] Dellacorte C, Edmonds B J. *US Patent*, NASA TM-107056[P], 1995
- [3] Dellacorte C, Edmonds B J. *Tribology Transactions*[J], 2002, 45(4): 499
- [4] Jia K, Fischer T E. *Wear*[J], 1997(203-204): 310
- [5] Kim H C, Shon I J, Munir Z A. *J Mater Sci*[J], 2005, 40: 2849
- [6] Dong X, Jahanmir S, Hsu S M. *J Am Ceram Soc*[J], 1991, 74: 1036
- [7] Zum Gahr K, Bundschuh W, Zimmerlin B. *Wear*[J], 1993(162-164): 269
- [8] Deadmore D L, Sliney H E. *US Patent*, NASA TM-88979[J], 1987

参考文献 References

Microstructure and Tribological Properties of Ni-Based Self-Lubricating Coating

Liu Chunhui, Cui Shumao, Wang Lihua, Yang Zhimao, Ding Bingjun, Ding Chunhua

(Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: HFIS304 self-lubricating coating was prepared by high-energy ball milling, cold isostatic pressing and high-frequency induction sintering (HFIS) on a Ni-based superalloy rod, and its composition was NiCr (80/20) matrix (60wt%) combined with Cr_2O_3 (20wt%), Ag (10wt%) and eutectic $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ (10wt%) as solid self-lubricating additives. The microstructure of HFIS304 coating was dense, and three kinds of lubricating phases were fine. Research shows that wear resistance and friction coefficient of the HFIS304 coating are superior to that of the PS304 coating in the range from room temperature to 600 °C.

Key words: coating; high-energy ball milling; high-frequency induction sintering

Corresponding author: Liu Chunhui, Candidate for Master, School of Science, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82663341, E-mail: chhl.84@gmail.com; Ding Chunhua, Ph.D., Tel: 0086-29-82668753, E-mail: chding@mail.xjtu.edu.cn