

等离子喷涂 NiCr-Cr₃C₂ 基复合自润滑涂层的组织及摩擦学性能

陈东¹, 罗明波², 陈晓琴², 陈汉宾², 张隆平²

(1. 总参陆航部驻成都地区军事代表室, 成都 610036; 2. 西南技术工程研究所, 重庆 400039)

[摘要] 将 NiCr-Cr₃C₂ 复合粉和 Ni 包 MoS₂ 粉按不同比例混合, 制成三种喷涂粉末, 采用等离子喷涂技术在 304 不锈钢表面制备复合自润滑涂层, 并对涂层的物相组成、显微组织及摩擦磨损性能进行了研究。结果表明: 三种涂层的物相组成相同, 主相均为 Cr₇C₃, Ni 和 MoS₂; 涂层与基体的结合为机械结合, 孔隙率较低, 表面有少量微裂纹; 喷涂粉末中的 Ni 包 MoS₂ 粉偏少或偏多都会导致涂层的摩擦磨损性能变坏, Ni 包 MoS₂ 粉质量分数为 30% 时, 涂层的摩擦系数及磨损率最低, 分别约为 0.36 和 3.3×10^{-4} mg/s。

[关键词] 等离子喷涂; 自润滑涂层; 显微形貌; 摩擦磨损

[中图分类号] TG174.442

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)03-0052-04

Microstructure and Frictional Behaviour of Plasma-sprayed NiCr-Cr₃C₂ Based Self-lubricating Composite Coatings

CHEN Dong¹, LUO Ming-bo², CHEN Xiao-qin², CHEN Han-bin², ZHANG Long-ping²

(1. Military Delegation Office for Chengdu Region, Army Aviation Department of General Staff, Chengdu 610036, China; 2. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

[Abstract] NiCr-Cr₃C₂ based self-lubricating composite coatings of different content of clad MoS₂ by Ni powder were deposited on 304 stainless steel by plasma spraying technology. The phase composition, microstructure and frictional behaviour of coatings were researched. The results indicate that the kinds of coatings have same phase composition, which is Cr₇C₃, Ni and MoS₂. Mechanical bonding forms between coating and substrate, the porosity of coatings is low, a small amount microcrack exists on the surface of coatings. Excessive or scarce content of clad MoS₂ by Ni powder in the coatings can induce worsening of frictional behaviour, the lowest value of friction coefficient and wear rate are separately 0.36 and 3.3×10^{-4} mg/s, which the content of clad MoS₂ by Ni powder in the coatings is 30%.

[Key words] plasma spraying; self-lubricating coatings; microstructure; friction and wear

随着科学技术的发展, 传统的液态润滑油、半固态润滑脂等润滑方式已不能完全满足许多苛刻工况下摩擦材料的润滑需求^[1]。具有自润滑性能的固体润滑涂层显示出许多优越性, 其成分能够根据工况要求方便地进行设计, 可以在保持基体材料本身优异机械性能的基础上获得自润滑、耐磨损等特殊性能^[2]。等离子喷涂具有零件无变形, 涂层结合力高、气孔率低的特点, 在耐磨、减摩、抗高温氧化、热障涂层等方面得到了广泛应用^[3-10]。Cr₃C₂ 具有很强的耐磨性, 将 NiCr 作为耐热合金粘结相与 Cr₃C₂ 复合而成的 NiCr-Cr₃C₂ 粉是优良的抗高温耐磨材料。MoS₂ 是典型的固体润滑剂, 其分子层之间的结合能力较弱, 因而界面分子层极易滑动形成良好润滑^[11]。本文在 NiCr-Cr₃C₂ 粉中引

入 Ni 包 MoS₂ 粉, 利用等离子喷涂技术制备复合自润滑涂层, 对涂层的相组成、显微形貌和摩擦磨损性能等进行研究。

1 试验

1.1 涂层制备

喷涂粉末由 NiCr-Cr₃C₂ 复合粉和 Ni 包 MoS₂ 粉 (见表 1) 通过机械混粉的方式混合 8 h, 然后干燥而得。按照 Ni 包 MoS₂ 粉的质量分数分别为 20%、30% 和 40%, 制得三种喷涂粉末。基体材料为 80 mm×50 mm×3 mm 的 304 不锈钢, 表面经过砂纸打磨去除氧化层, 再经乙酸乙酯和酒精清洗后, 喷金刚砂进行粗化处

[收稿日期] 2013-01-07; **[修回日期]** 2013-02-25

[通信作者] 罗明波 (1983—), 男, 四川剑阁人, 硕士, 工程师, 主要从事材料表面涂层技术的研究。

理,喷砂压力 0.4 MPa,功率 0.45 kW。喷涂前对基体预热,以去除基体表面的湿气,增强表面活性,有利于涂层与基体的结合,同时减少因基体热膨胀造成的涂

层应力,预热温度 150 ~ 200 ℃。采用北京熵科尔应用技术研究所生产的等离子喷涂设备进行喷涂,喷涂工艺参数见表 2。

表 1 NiCr-Cr₃C₂ 复合粉及 Ni 包 MoS₂ 粉

Tab. 1 Compound NiCr-Cr₃C₂ and clad MoS₂ by Ni powder

| 粉末 | 牌号 | 粒度/目 | 成分(以质量分数计) | 厂家 |
|-------------------------------------|--------|-------------|------------------------------|----------------|
| NiCr-Cr ₃ C ₂ | LF3007 | -200 ~ +400 | 78.5% Cr, 11.5% C, 其余为 Ni | 北京廊桥表面技术发展有限公司 |
| Ni 包 MoS ₂ | KF-20 | -160 ~ +360 | 78% Ni, 22% MoS ₂ | 北京矿冶研究总院 |

表 2 等离子喷涂工艺参数

Tab. 2 Processing parameter of plasma spraying

| 电弧电压 | 电弧电流 | 喷涂距离 | 主气(Ar) | | 次气(H ₂) | | 载气(N ₂) | |
|------|------|------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|---------------------------|--------|
| /V | /A | /mm | 流量/(L·min ⁻¹) | 压力/MPa | 流量/(L·min ⁻¹) | 压力/MPa | 流量/(L·min ⁻¹) | 压力/MPa |
| 75 | 450 | 120 | 80 | 0.6 | 2.5 | 0.4 | 7 | 0.3 |

1.2 分析检测

采用德国 BRUKER AXS 公司的 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪分析涂层的物相组成,条件为: Cu K α , 管电压 60 kV, 电流 80 mA, 扫描范围 20° ~ 100°, 扫描速度 4 (°)/min。采用荷兰 FEI 仪器公司的 Quanta200 型环境扫描电镜分析涂层截面和表面形貌,电压 20 kV。采用 Photoshop 图像处理软件对涂层的表面孔隙率进行分析。

在 HSR-2M 型高速往复摩擦试验机上进行摩擦磨损试验,以研究涂层的摩擦学性能。将喷涂试样制成 23 mm×23 mm×3 mm 的试样,试验条件为干摩擦。由于喷涂试样表面比较粗糙,为了确保试验条件的统一性,对试样表面进行抛光处理,将粗糙度控制在 0.5 ~ 0.8 μ m。对磨材料为 ϕ 5 mm 的 GCr15 钢球,试验载荷 50 N,转速 500 r/min,时间 10 min。通过测试软件自动绘出摩擦系数随时间的变化曲线,磨损率为磨损失重与磨损时间的比值。

2 结果和分析

2.1 涂层物相

图 1 为 Ni 包 MoS₂ 粉质量分数不同的三种喷涂粉末所得涂层的 XRD 图谱。可以看出,三种涂层的相组成相同,都是主相为 Cr₇C₃, Ni 和 MoS₂,同时还存在少量的 Cr₃C₂ 和 Cr₂O₃ 相。Cr₃C₂ 发生部分脱碳,使得主相变为 Cr₇C₃。Cr 主要以碳化物的形式存在,只有少量被氧化成 Cr₂O₃,这是由于等离子喷涂的高速焰流使合金粉末在空气中的暴露时间较短,且 NiCr 合金在空气中有效地保护了碳化物颗粒不被烧损。涂层中存在的 Cr₇C₃, Cr₃C₂ 和 Cr₂O₃ 硬质相能显著提高涂层的抗磨损能力,而 MoS₂ 起到固体润滑的作用,从而保证涂层具有一定的耐磨自润滑性能。

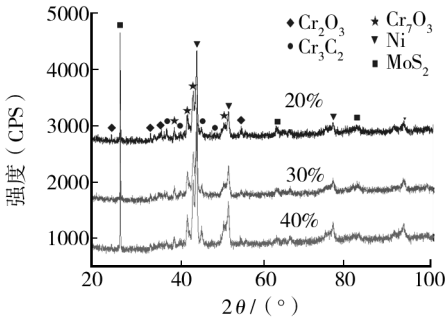


图 1 涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD spectrum of coatings

2.2 涂层显微形貌

图 2 为含 30% Ni 包 MoS₂ 的涂层的截面和表面显微形貌。从 a 图可以看出,涂层为由无数熔融或半熔融的变形粒子互相交错并呈波浪式堆叠在一起的层状结构。喷涂过程中,粒子与基材碰撞时发生较均匀的流动铺展,使得涂层扁平化程度较高,这说明喷涂功率和送粉速度匹配性好。此外,涂层与基体的结合为机械结合,分界较明显,结合处存在显微裂纹和较大的孔隙,且此处的孔隙大于涂层内部的孔隙,涂层厚约 200 μ m,厚度较均匀。结合处的孔隙率更大是由于熔融或软化的粒子撞击到基体上时,因为基体的导热系数大

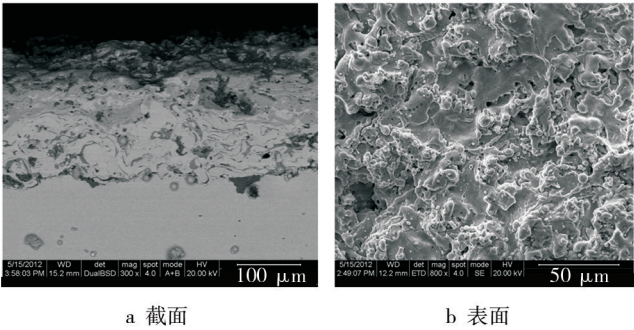


图 2 含 30% Ni 包 MoS₂ 的涂层的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM micrograph of 30% clad MoS₂ by Ni coatings

于涂层,所以熔融或软化的粒子比涂层内部粒子的收缩更大。

从图 2b 可以看出,涂层表面的喷涂粒子熔化充分,不存在夹生粉末,表面孔隙率较低,有少量的微裂纹。这是由于涂层在喷涂过程中产生了热应力,冷却时由于陶瓷不易发生塑性变形,使得热收缩应力难以松弛,最终导致涂层开裂。

2.3 涂层孔隙率

等离子喷涂过程中,颗粒的不断堆叠和部分颗粒的反弹散失使得颗粒与颗粒之间不可避免地出现一部分孔隙。这些孔隙包括:片层间不致密形成的孔隙;沉积粒子与气体介质作用形成的孔隙;沉积粒子与基材或刚沉积的颗粒发生溅射而分裂成小颗粒,这些颗粒间的孔隙;小颗粒之间的小气泡等^[12]。本文中的涂层孔隙率用气孔在涂层表面上的面积分布表示,即:随机选取 5 个区域进行 SEM 照相,通过 photoshop 图像处理软件对图片进行二值化处理转换为黑白图像,黑色代表孔隙,再通过设定一定的阈值,使黑色区域代表的孔隙最接近 SEM 图像中的孔隙,然后分析黑色孔隙占总面积的百分比,最后取平均值作为涂层的孔隙率。以含 30% Ni 包 MoS₂ 的涂层为例,图 2b 经过二值化处理后如图 3 所示,计算出该涂层的平均孔隙率约为 2.1%。孔隙率较低主要是由于等离子喷涂为高温高速的焰流,颗粒飞行时间短,沉积时的撞击力大,变形充分,从而大大减少了粒子间的不完全重叠,降低了涂层的孔隙率。

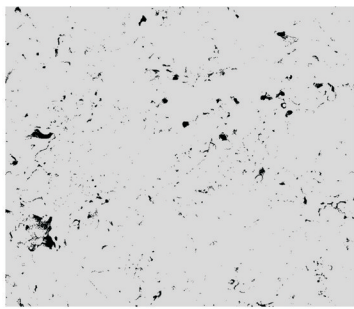


图 3 含 30% Ni 包 MoS₂ 的涂层经二值化处理后的图像

Fig. 3 Binary image of 30% clad MoS₂

by Ni coatings by plasma spraying

2.4 涂层的摩擦学性能

本文中的涂层的自润滑作用通过 MoS₂ 润滑相实现。喷涂涂层与对磨件相互接触时,由于表面受到碾压作用,一部分 MoS₂ 微粒脱离喷涂层粘附于对磨件表面形成连续润滑膜,为摩擦副提供了有效的固体润滑作用,阻碍了金属之间的直接接触,避免了粘着。有效的润滑膜应均匀完整,并能稳定存在。

图 4 为三种涂层的摩擦系数和磨损率曲线。从 a

图可以看出,涂层的摩擦系数随着 Ni 包 MoS₂ 含量的增加,呈现出先降低、后增加的趋势,Ni 包 MoS₂ 质量分数为 30% 时达到最小值 0.36。这是由于 MoS₂ 含量较低时,不能提供足够的润滑剂以保证润滑膜的形成和稳定,MoS₂ 不能很好地发挥自润滑性能;而 MoS₂ 含量过多时,其在涂层中没有足够的附着平台,“嵌固”性下降,在摩擦过程中,润滑膜的完整性容易受到破坏,涂层的摩擦系数反而增大^[13]。b 图显示,涂层磨损率随着 Ni 包 MoS₂ 含量的增加也呈现出先降低、后增加的趋势,Ni 包 MoS₂ 质量分数为 30% 时达到最小值 3.3×10^{-4} mg/s。MoS₂ 含量较低时,同样是由于不能很好地发挥其自润滑性能,导致磨损率较大;MoS₂ 含量超过一定值时,由于 MoS₂ 为层状结构,层间结合力很弱,极易发生层间剪切,出现过多的断裂“点”或“带”,削弱了涂层基体的强度和硬度,负载难以实现从涂层基体到基材的传递,喷涂涂层在反复接触疲劳应力的作用下出现了较快的磨损^[2]。

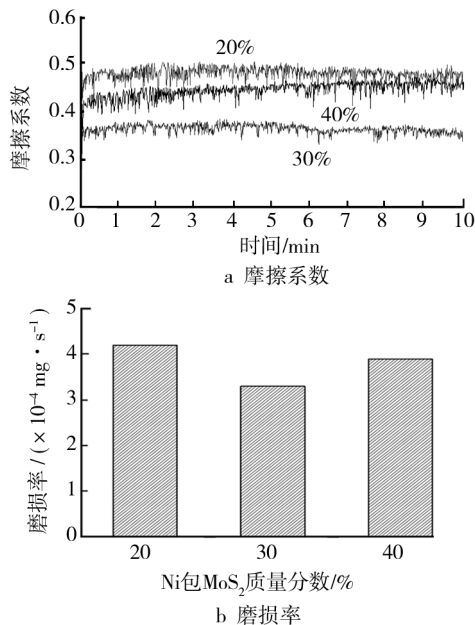


图 4 涂层的摩擦系数和磨损率

Fig. 4 Friction coefficient and wear rate of self-lubricating composite coatings

3 结论

1) Ni 包 MoS₂ 含量不同的涂层相组成相同,主相为 Cr₇C₃, Ni 和 MoS₂,同时还存在少量 Cr₃C₂ 和 Cr₂O₃ 相。

2) 涂层与基体的结合为机械结合,分界较明显,涂层厚度较均匀。喷涂粒子熔化充分,孔隙率较低,涂层表面存在少量的微裂纹。

3) 喷涂粉末中 Ni 包 MoS₂ 粉偏少或偏多都会导

致涂层摩擦磨损性能变坏, Ni 包 MoS_2 粉质量分数为 30% 时, 涂层的摩擦磨损性能最好, 摩擦系数及磨损率分别约为 0.36 和 $3.3 \times 10^{-4} \text{ mg/s}$ 。

[参 考 文 献]

- [1] 杨威锋. 固体自润滑材料及其研究趋势[J]. 润滑与密封, 2007, 32(12): 118—120.
- [2] 赵运才, 刘洋. 等离子喷涂 Ni60A/MoS_2 复合润滑涂层摩擦学特性[J]. 河南科技大学学报: 自然科学版, 2008, 29(5): 1—4.
- [3] 李兆峰, 程德彬, 蒋鹏, 等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{/MoS}_2$ 陶瓷减摩耐磨涂层结构与性能研究[J]. 润滑与密封, 2011, 36(11): 93—95.
- [4] 安家财, 杜三明, 肖宏滨, 等. 等离子喷涂 40% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-13% TiO}_2$ 陶瓷涂层及其摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(2): 4—7.
- [5] 张亮, 李晓刚, 陈旭. 等离子喷涂耐高温抗氧化涂层的研究进展[J]. 装备环境工程, 2006, 3(4): 1—6.
- [6] 徐心结, 贺毅, 马东林, 等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-13% TiO}_2$ 复合陶瓷涂层的组织及热氧化性能的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 15—19.
- [7] CHEN Jian-min, HOU Guo-liang, CHEN Jie, et al. Composi-

tion Versus Friction and Wear Behavior of Plasma Sprayed WC-(W, Cr) $_2$ C-Ni/Ag/BaF $_2$ -CaF $_2$ Self-lubricating Composite Coatings for use up to 600 °C [J]. Applied Surface Science, 2012(261): 584—592.

- [8] WANG L, WANG Y, SUN X G, et al. Thermal Shock Behavior of 8YSZ and Double-ceramic-layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{/8YSZ}$ Thermal Barrier Coatings Fabricated by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Ceramic International, 2012, 38(5): 3595—3606.
- [9] YUAN Jian-hui, ZHU Ying-chun, ZHENG Xue-bing, et al. Fabrication and Evaluation of Atmospheric Plasma Spraying WC-Co-Cu-MoS $_2$ Composite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509(5): 2576—2581.
- [10] KIM S H, HANNULA S P, LEE S W. Effects of the Sliding Conditions on the Tribological Behavior of Atmospheric Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-15wt. % ZrO}_2\text{-CaF}_2$ Composite Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2012(210): 127—134.
- [11] 郭青. 二硫化钼固体润滑性能及其应用[J]. 精密制造与自动化, 2007(3): 26—29.
- [12] 陆益军. 等离子喷涂 $\text{NiCr-Cr}_3\text{C}_2$ 涂层重熔前后微观组织及性能研究[D]. 南京: 河海大学, 2007: 41.
- [13] 李方坡, 王引真, 潘蛟亮, 等. MoS_2 含量对 Ni 基固体润滑涂层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(4): 135—138.

(上接第 45 页)

- [6] 刘小凤, 曹晓燕, 满瑞林. 镀锌钢板稀土钨盐钝化工艺[J]. 腐蚀与防护, 2011, 32(6): 483—485.
- [7] 张圣麟, 杨丽云, 张小麟. 硝酸铈对 6061 铝合金磷化过程的影响[J]. 稀土, 2008, 29(6): 36—40.
- [8] 张圣麟. 铝合金磷酸盐化学转化膜及 Y_2O_3 促进机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2008.

- [9] 张圣麟, 李红玲, 姜淑芳, 等. 一种低温锌系磷化促进剂的动力学研究[J]. 表面技术, 2006, 35(6): 40—42.
- [10] 卢涌泉, 邓振华. 实用红外光谱解析[M]. 北京: 电子工业出版社, 1989: 210—244.
- [11] 周谋银. 铝材的锌系磷化(1): 锌系磷化对铝材涂装的意义[J]. 上海电镀, 1998(2): 2—4.

(上接第 51 页)

- [3] 阎峰云, 张文群, 范松岩, 等. LY12 铝合金微弧氧化配方的优化[J]. 新技术新工艺, 2007(12): 86—87.
- [4] 全伟, 胡正前, CHERNEGA S M. 铝合金表面微弧氧化涂层制备工艺[J]. 电镀与精饰, 2009, 31(11): 39—43.
- [5] 孙国元, 刘超锋, 杨莉. 变形铝合金在不同电解液中微弧氧化涂层的性能[J]. 铸造技术, 2009, 30(6): 773—775.
- [6] 郭孟秋, 王长亮, 刘明, 等. 2A12 合金微弧氧化工艺因素的影响研究[J]. 装备环境工程, 2008, 5(5): 38—41.
- [7] 贺子凯, 唐培松. 溶液体系对微弧氧化陶瓷膜的影响[J]. 材料保护, 2001, 34(11): 12—13.

- [8] 吴汉华. 铝、钛合金微弧氧化陶瓷膜的制备表征及其特性研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2004: 55—57.
- [9] 于丹凤, 吴汉华, 龙北玉, 等. 处理液浓度对铝合金微弧氧化陶瓷膜成膜速率和硬度的影响[J]. 吉林大学学报, 2005, 43(6): 825—829.
- [10] XUE Wen-bin, WANG Chao, TIAN Hua, et al. Corrosion Behaviors and Galvanic Studies of Microarc Oxidation Films on Al-Zn-Mg-Cu Alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201: 8695—8701.