

## Fe 基非晶纳米晶涂层在油润滑条件下的耐磨损性能<sup>\*</sup>

王林磊<sup>a</sup>, 梁秀兵<sup>a,b</sup>, 陈永雄<sup>a</sup>, 郭伟<sup>a</sup>, 丁华东<sup>a</sup>

(装甲兵工程学院 a. 再制造技术重点实验室 b. 科研部, 北京 100072)

**摘要:** 采用自动化高速电弧喷涂技术在 AZ91 镁合金基体上制备了厚度约为 300  $\mu\text{m}$  的 Fe 基非晶纳米晶涂层。研究了 Fe 基非晶纳米晶涂层在油润滑条件下, 不同速度 (180 r/min, 300 r/min, 600 r/min, 900 r/min, 1200 r/min)、载荷 (2.5 N, 5 N, 10 N, 20 N, 30 N) 对涂层的摩擦磨损行为。采用扫描电镜、能谱分析仪、X 射线衍射仪和透射电镜对涂层的组织结构进行了表征, 利用纳米压痕仪对涂层的力学性能进行了分析。试验结果表明: Fe 基非晶纳米晶涂层组织均匀、结构致密, 氧化物含量和孔隙率低, 主要由非晶相和纳米晶相组成; 涂层具有较高的硬度 (12.03 GPa) 和弹性模量 (197.1 GPa)。在载荷为 30 N、速度为 300 r/min、磨损时间为 900 s 条件下, 其相对耐磨性是 3Cr13 涂层的 3 倍。Fe 基非晶纳米晶涂层的磨损失效机制为脆性疲劳剥落。

**关键词:** 高速电弧喷涂; 铁基非晶纳米晶; 涂层; 油润滑; 耐磨损性能

**中图分类号:** TG135.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1007-9289(2011)05-0045-05

### Anti-wear Properties of Fe-based Amorphous and Nanocrystalline Coating Under Oil Lubrication

WANG Lin-lei<sup>a</sup>, LIANG Xiu-bing<sup>a,b</sup>, CHEN Yong-xiong<sup>a</sup>, GUO Wei<sup>a</sup>, DING Hua-dong<sup>a</sup>

(a. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory; b. Department of Scientific Research, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072)

**Abstract:** Automatic high velocity arc spraying process was used to deposit the Fe-based amorphous and nanocrystalline coating with thickness of 300  $\mu\text{m}$  on the surface of AZ91 magnesium alloy. The effect of wear parameters, such as different line speed and load, on the wear properties of Fe-based amorphous and nanocrystalline coating under oil lubrication was studied. The microstructure of the coating was characterized by the SEM, EDS, XRD and TEM. The results show that the coating was fully dense with low porosity and oxides, and exhibits the high microhardness (12.03 GPa) and Elastic modulus (197.1 GPa). Compared with 3Cr13 coating, the relative wear resistance of Fe-based amorphous and nanocrystalline coating is 3 times than that of 3Cr13 coating with 30 N, 300 r/min and 900 s under oil lubrication. The Fe-based amorphous and nanocrystalline coating exhibits the brittle spalling failure mechanism.

**Key words:** high velocity arc spraying; Fe-based amorphous and nanocrystalline; coating; oil lubrication; anti-wear properties

## 0 引言

近年来,随着 Fe 基非晶纳米晶涂层材料制备工艺和技术的不断成熟,其本身优异的耐磨性、耐腐蚀性、力学性能、磁学性能等得到了极大的发挥<sup>[1-2]</sup>; Fe 基非晶纳米晶涂层材料的应用领域也在不断扩大。目前,已经在航空航天、汽车、装备维修及再制造等领域得到了广泛的应用<sup>[3-5]</sup>。

镁合金作为重要的轻质合金在航空航天、军用装备、汽车工业等领域有着广泛用途,但其耐

磨耐腐蚀性能差,严重制约了在工业中的应用。且传统工艺方法不能很好地满足工业需求。

高速电弧喷涂过程是非平衡的熔化加热与冷却过程,熔化态的喷涂粒子在基体上扁平化的同时具有极高的冷却速度,容易获得非晶纳米晶涂层。与其它喷涂技术相比,高速电弧喷涂技术操作简单、涂层沉积效率高、成本低,能够实现材料制备与成形一体化。采用高速电弧喷涂技术制备性能优异、成本低的 Fe 基非晶纳米晶涂层材料具有广阔的应用前景。

文中通过自动化高速电弧喷涂技术在 AZ91 镁合金表面制备了原材料成本较低的新型 Fe 基

收稿日期: 2011-07-05; 修回日期: 2011-09-20

基金项目: \* 国家自然科学基金 (50735006, 50905185)

作者简介: 王林磊 (1986—), 男 (汉), 湖北襄阳人, 硕士生。

非晶体系的 FeCrBSiMoNbW 材料,并对涂层的组织和性能进行了研究。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 涂层制备

选取自主研制的  $\phi 2$  mm FeCrBSiMoNbW 粉芯丝材作为喷涂材料,3Cr13 不锈钢丝作为对比材料,进行喷涂试验。基材选用 AZ91 镁合金,喷涂前进行除油、清洗、喷砂等预处理。采用实验室研发的自动化高速电弧喷涂系统制备涂层。喷涂工艺参数为:喷涂电压 36 V,喷涂电流 180 A,空气压力 0.7 MPa,喷涂距离 200 mm。相同工艺参数下喷涂 3Cr13 不锈钢涂层作为对比。

### 1.2 组织结构与性能测试

采用 Philips Quanta 200 型扫描电子显微镜,日立 H800 型透射电镜对涂层微观形貌,组织结构进行分析,用岛津 DIFFRACTOMETER-6000 型 X 射线衍射仪对涂层进行相结构分析。采用实验室研制的图像处理件测试涂层的孔隙率。利用多功能纳米测试系统 NanoTest platform II 对涂层的纳米硬度和弹性模量进行测试,试验最大载荷 20 mN,持续时间 10 s,加载速率 0.5 mN/s,然后以同样的速率卸载。

采用 CETR 公司的 UMT-2 型摩擦磨损试验机测试涂层材料在油润滑条件下,不同速度(180 r/min、300 r/min、600 r/min、900 r/min、1200 r/min)、载荷(2.5 N、5 N、10 N、20 N、30 N)对涂层的摩擦磨损行为。润滑油选用 CD15W/40 长城润滑油,对偶摩擦副选用  $\phi 4$  mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷球(硬度为 24.5 GPa)。试验前对涂层表面进行研磨、抛光、清洗等处理。磨痕形貌用扫描电镜观测,采用 OLS400 型 3D 激光扫描显微镜观测计算涂层材料的磨损量。

## 2 试验结果与分析

### 2.1 涂层的微观组织结构

Fe 基非晶纳米晶涂层的表面形貌如图 1 所示。可以看出,涂层组织呈扁平化堆积;单个粒子呈盘状铺展开来,说明沉积时熔滴具有良好的润湿性。同时,润湿性良好也使得涂层组织具有低孔隙率和高致密度。表 1 是涂层微区组织的能谱分析结果,分析发现,其氧含量非常低,质

量分数约 1.92%;说明合金涂层在沉积过程中很少发生氧化。在该合金体系中,适量的 B、Si 元素,充当了自熔剂作用,降低了合金的熔点;同时也降低了熔滴的表面张力,便于熔滴铺展开来。此外,B 和 Si 元素在雾化过程中优先氧化,在熔滴表面生成极易挥发的氧化物  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Si}_2\text{O}_3$ ;少量的  $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{Si}_2\text{O}_3$  形成密度小,流动性好,浮于熔融粒子表面的硼硅酸盐,阻止了熔滴内部的氧化<sup>[6-7]</sup>。因此合金系表现出优异的脱氧、净化以及润湿性;进而提高了涂层之间以及涂层和基体之间的结合性能。利用图像分析软件测试涂层的平均孔隙率为 1.8%。

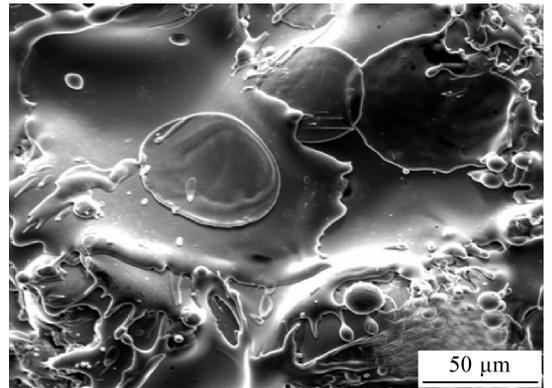


图 1 FeCrBSiMoNbW 非晶纳米晶涂层表面形貌

Fig. 1 Surface morphology of FeCrBSiMoNbW coating

表 1 FeCrBSiMoNbW 涂层能谱分析结果(质量分数/%)  
Table 1 EDAX results of FeCrBSiMoNbW coating(w/%)

元素	Fe	Cr	B	Si	Mo	Nb	W	O
成分	72.89	10.8	3.98	2.1	2.72	3.32	2.27	1.92

图 2 是 Fe 基非晶纳米晶涂层的 XRD 图谱。从图中可以看到,在  $2\theta = 44.5^\circ$  的地方有一个漫散射峰,这是典型的非晶态的 XRD 图谱,证实了喷涂过程中形成了非晶相。图谱中还存在强度较低的晶化峰,说明在沉积过程中形成了少量的晶体相,经分析主要是  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$ 。此外,图谱中没有发现氧化物峰,说明涂层在沉积过程中很少发生氧化。

图 3(a)和(b)分别是 Fe 基非晶纳米晶涂层的 TEM 微观形貌和相应的选区衍射花样。衍射花样由中心较宽的晕及漫散的环组成,同时在漫散的非晶衍射环上还分布着一系列小的多晶衍射斑点,经标定主要是  $\alpha\text{-Fe}(\text{Cr})$  相;还有少量的

$\alpha$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe<sub>9.7</sub>Mo<sub>0.3</sub>。涂层的微区形貌主要是非晶和多晶混合涂层;纳米晶均匀的分布在非晶相基体上,尺寸为 30~80 nm。这充分说明,所制备的涂层是非晶和纳米晶的复合涂层。

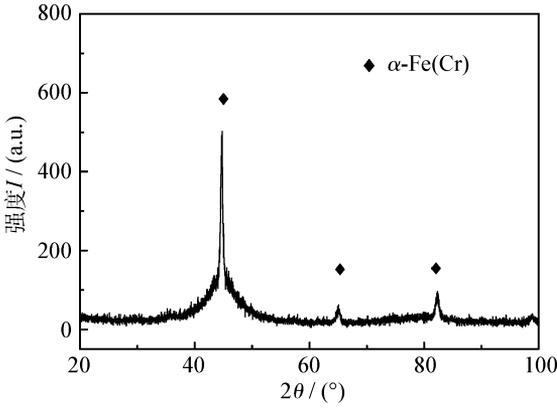


图 2 FeCrBSiMoNbW 涂层的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD pattern of FeCrBSiMoNbW coating

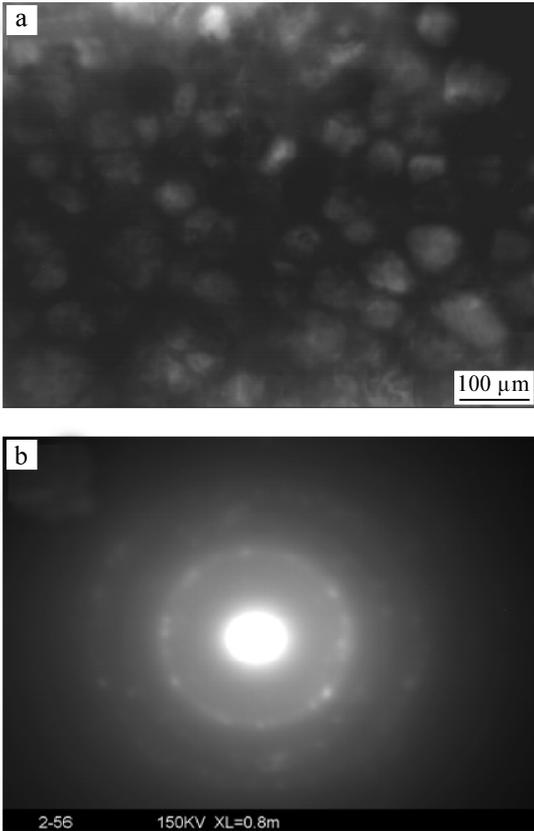


图 3 FeCrBSiMoNbW 涂层的 TEM 图  
Fig. 3 TEM images of FeCrBSiMoNbW coating

## 2.2 涂层的力学性能

图 4 是 Fe 基非晶纳米晶涂层和 3Cr13 涂层

的载荷位移曲线。结果显示,涂层在加载过程中都发生了弹塑性变形,在卸载过程中都发生了弹性回复。根据 Oliver-Pharr 法<sup>[8]</sup>从曲线中计算出非晶纳米晶涂层的纳米硬度为 12.03 GPa,是 3Cr13 涂层的 2 倍;弹性模量为 197.1 GPa,也远高于 3Cr13 涂层的 145.9 GPa。涂层的组织结构与性能密切相关,Fe 基非晶纳米晶涂层主要由硬质的非晶母相和弥散分布在其上纳米晶组成,这些纳米晶起到弥散强化的作用;因此具有较高的硬度和弹性模量。

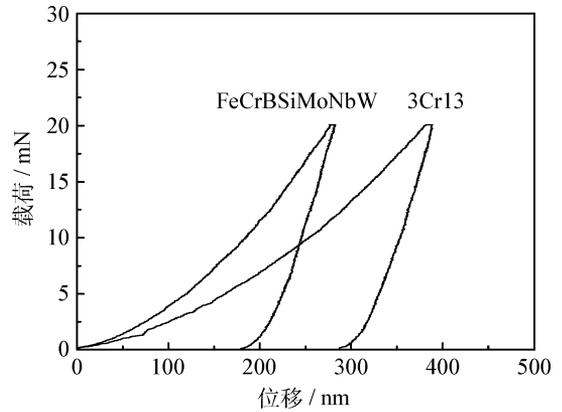


图 4 FeCrBSiMoNbW 和 3Cr13 涂层的载荷-位移曲线  
Fig. 4 Load-depth curves of FeCrBSiMoNbW coating and 3Cr13 coating

## 2.3 涂层的耐磨损性能

图 5 是在转速为 300 r/min,时间为 900 s,不同载荷下非晶纳米晶涂层的磨损量分布图。随着载荷的增加,非晶纳米晶涂层的磨损量也随之增加。当载荷增加时,摩擦副之间接触表面的边界润滑油膜厚度降低,润滑效果随之降低;微凸体高度及角度急剧减小而变平,使得实际的接触面积增大,涂层直接受到陶瓷球的挤压,因此磨损量随之增加。

不同磨损速度下 Fe 基非晶涂层的磨损量如图 6 所示。随着磨损速度的升高,涂层的磨损量也随之增大。这是因为随着滑动速度的增加,引起摩擦温度升高,润滑油的粘度减小,导致油膜厚度的减少,使得摩擦副之间的接触面积增加,边界润滑膜的承载能力降低,即容易损坏而导致摩擦副之间的直接接触,进而引起粘着磨损,同时加速磨料磨损和疲劳磨损,因此高速条件下其磨损量较高<sup>[9]</sup>。

图7是两种涂层材料在速度300 r/min、时间900 s,不同加载条件下的磨损量分布图。结果

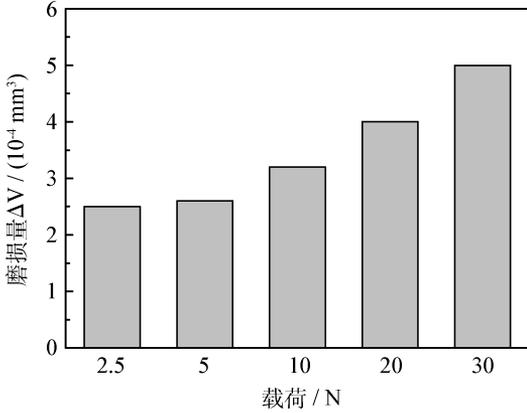


图5 FeCrBSiMoNbW涂层在不同载荷的磨损量

Fig. 5 Wear loss of FeCrBSiMoNbW coating under different load

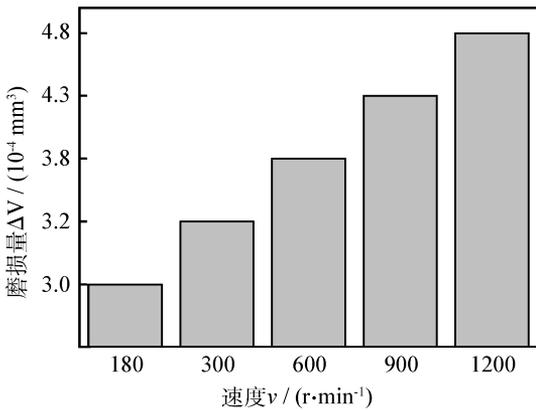


图6 FeCrBSiMoNbW涂层在不同速度下的磨损量

Fig. 6 Wear loss of FeCrBSiMoNbW coating under different velocity

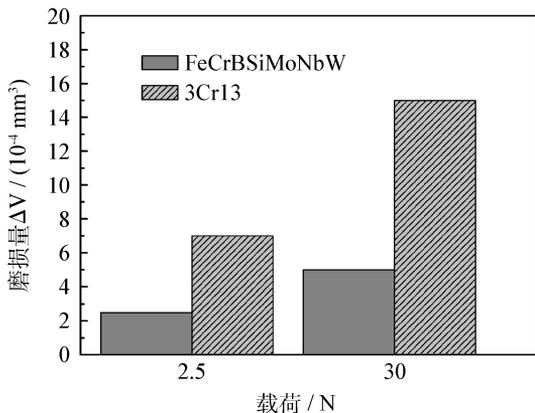


图7 FeCrBSiMoNbW和3Cr13涂层不同载荷下的磨损量

Fig. 7 Wear loss of the FeCrBSiMoNbW coating and 3Cr13 coating under different load

显示:Fe基非晶纳米晶涂层的磨损量要低于3Cr13涂层,30 N时其相对耐磨性为3Cr13涂层的3倍。这是由于Fe基非晶纳米晶涂层的硬度和弹性模量均高于3Cr13涂层。此外,Fe基非晶纳米晶涂层的组织更加均匀致密,气孔率和氧含量低,使得涂层发生剥层磨损的趋势大大降低;纳米晶粒在磨损过程中起到弥散强化和抑制裂纹扩展的作用。而3Cr13涂层氧的质量分数较高(EDAX分析为18%)、脆性大、硬度低、结构比较疏松,在磨损过程中容易发生剥层磨损。

图8为载荷30 N,速度300 r/min,时间900 s条件下3Cr13涂层和Fe基非晶纳米晶涂层的磨损形貌。图8(a)和(b)分别对应3Cr13涂层和Fe基非晶纳米晶涂层的磨损形貌。由图8(a)可以看出,3Cr13涂层磨损表面较为粗糙,有明显剥层和大量剥落坑,且剥落坑连成一片;呈现较为严重的疲劳剥落特征。3Cr13涂层硬度低,塑性变形抗力较差,且夹杂的氧化物比较多,加上其孔隙率高,使得涂层的剥层抗力较弱。在较大交变接触压应力长期作用下,涂层表面发生塑性变形,产生位错增殖和运动,在变形层内产生位错塞积和空位,并在表层下萌生裂纹并扩展。滑动摩擦磨损过程中,润滑油被反复挤入裂纹内形成油楔,使裂纹沿着与滑动方向倾角小于 $45^\circ$ 的方向扩展;摩擦力越大,倾角越小,裂纹扩展到一定深度后和表层材料形成脆弱的“悬臂梁”,在切应力的作用下产生断裂和剥落。另外,涂层中微裂纹、气孔也为裂纹的萌生和扩展提供了条件,加剧了摩擦磨损。剥落的硬质磨屑在摩擦副和涂层之间也进一步加剧了磨粒磨损<sup>[10]</sup>。

相对于3Cr13涂层,Fe基非晶纳米晶涂层的磨损形貌比较光滑,存在较少的剥落坑和裂纹。滑动磨损是一种低周疲劳过程。其表层材料的剥落也是一个裂纹的萌生、扩展和扁平颗粒脱落的过程。研究认为,剥层机理相同的接触疲劳强度和硬度之间满足接触疲劳强度与材料的硬度的平方成正比的关系。Fe基非晶纳米晶组织主要由硬质的非晶母相和起到弥散强化作用的纳米晶相组成,而且组织均匀致密,具有较高的硬度。因此,在磨损过程中,磨球的实际接触半径较小,使得裂纹在涂层中较浅的位置上萌生和扩展,进而减小剥层磨损。内聚结合强度也是影响涂层疲劳磨损的重要因素。Fe基非晶纳米晶合

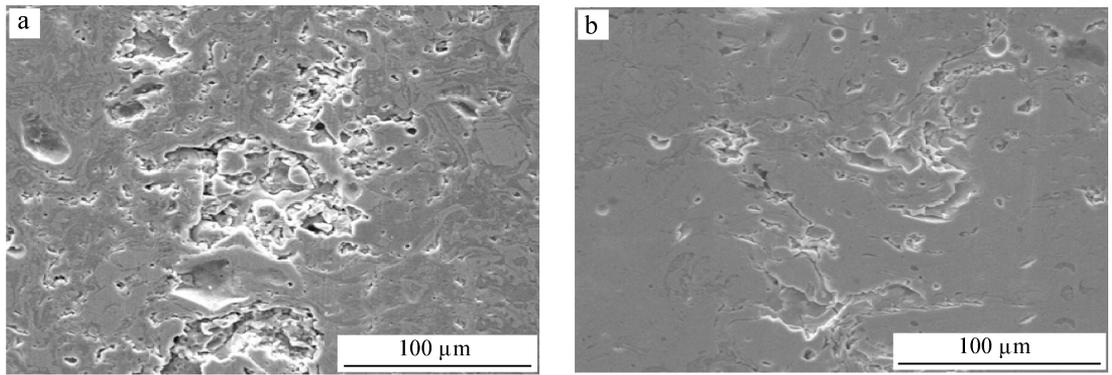


图8 3Cr13涂层(a)和FeCrBSiMoNbW涂层(b)的磨损形貌

Fig. 8 Wore surface morphologies of 3Cr13 coating (a) and FeCrBSiMoNbW coating (b)

金体系具有良好的润湿性能,熔融态液滴在沉积过程中可以很好的铺展开来,从而增强层间结合并降低孔隙率。此外,Fe基非晶纳米晶合金体系具有优异的脱氧、净化作用,使得涂层中层间氧化物含量大大降低。因此,Fe基非晶纳米晶涂层比3Cr13涂层具有更高的内聚结合强度,这将会有效的抑制裂纹裂纹的萌生和扩展,减少剥层剥落,降低磨损率。因此,Fe基非晶纳米晶涂层具有更好的耐磨损性能,其磨损失效形式主要为脆性疲劳磨损。

### 3 结论

(1) 采用高速电弧喷涂技术在AZ91镁合金基体上制备了FeCrBSiMoNbW非晶纳米晶涂层,涂层组织均匀、结构致密;具有低的孔隙率,约为1.8%。

(2) FeCrBSiMoNbW涂层组织主要由非晶相和弥散分布的 $\alpha$ -Fe纳米晶组成;涂层中氧含量非常低,质量分数为1.92%。

(3) FeCrBSiMoNbW涂层具有较高的硬度(12.03 GPa)和弹性模量(197.1 GPa)。Fe基非晶纳米晶涂层的耐磨损性能优于3Cr13涂层;在载荷为30 N、速度为300 r/min、时间为900 s的条件下,其相对耐磨性是3Cr13涂层的3倍。Fe基非晶纳米晶涂层在油润滑条件下磨损失效机制主要是脆性疲劳剥落。

### 参考文献

[1] 梁秀兵,程江波,白金元,等. 铁基非晶纳米晶涂层组织与冲蚀性能分析[J]. 焊接学报,2009,30(2): 61-64.

[2] 樊自控,孙冬柏,俞宏英,等. 等离子喷涂制备铁基非晶-纳米晶复合涂层[J]. 北京科技大学学报,2005,27(5): 582-585.

[3] Georgieva P, Thorpe R, Yanski A, et al. An innovation turnover for the wire arc spraying technology [J]. *Advanced Materials & Processes*, 2006, 8: 68-69.

[4] Branagan D J, Breitsameter M, Meacham B E, et al. High-performance nanoscale composite coatings for boiler applications [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14(2): 196-204.

[5] 程江波. 面向再制造的高速电弧喷涂铁基非晶纳米晶涂层制备与表征[D]. 上海: 上海交通大学, 2010.

[6] Ma X Q, Roth J, Gandy D W, et al. A new high-velocity oxygen fuel process for making finely structured and highly bonded inconel alloy layers from liquid feedstock [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2006, 15(4): 670-675.

[7] 刘然,薛向欣,姜涛,等. 硼及其硼化物的应用现状与研究进展[J]. 材料导报,2006,20(6): 1-4.

[8] Oliver W C, Pharr G M. Improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments [J]. *Journal of Materials Research*, 1992, 7(6): 1564-1580.

[9] 梁秀兵,程江波,刘燕,等. 铁基非晶纳米晶涂层的耐磨性研究[J]. 装甲兵工程学院学报,2009,23(5): 77-81.

[10] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社,1993.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎21号

100072

Tel: 158 0133 7027

E-mail: wanglinlei1129@163.com