

等离子喷涂高铬铸铁涂层的摩擦学性能^{*}

王 宾^{1a,2}, 阎峰云¹, 王永欣², 李金龙², 曾志翔²

(1. 兰州理工大学 a. 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室 b. 有色金属合金及加工教育部重点实验室, 兰州 730050; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 a. 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室 b. 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘 要: 针对铝合金缸体内壁油性腐蚀环境中的摩擦工况, 采用大气等离子喷涂制得了高铬铸铁涂层和 316L 不锈钢涂层, 采用维氏显微硬度计、图像分析软件、台式扫描电子显微镜及热场发射扫描电子显微镜分别对显微硬度、孔隙率、涂层厚度及结构进行了测试和分析。采用球-盘式往复摩擦试验机对比研究了两种涂层与典型缸套材料 HT200 灰铸铁在大气环境、纯发动机油润滑环境和模拟发动机腐蚀性油润滑环境下的摩擦学性能。结果表明: 高铬铸铁涂层在腐蚀性发动机油环境中表现出好的摩擦磨损性能。

关键词: 铝合金; 缸体; 油性腐蚀; 高铬铸铁; 等离子喷涂; 摩擦学性能

中图分类号: TG174.442; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)05-0077-06

Tribological Properties of High-chromium Cast Iron Coating Developed by Plasma Spraying

WANG Bin^{1a,2}, YAN Feng-yun¹, WANG Yong-xin², LI Jin-long², ZENG Zhi-xiang²

(1a. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, 1b. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys and Processing, the Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050; 2a. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, 2b. Zhejiang Key Laboratory of Marine Materials and Protective Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang)

Abstract: High-chromium cast iron (HCCI) and 316L stainless steel (316LSS) coatings were developed by atmosphere plasma spraying to overcome the working conditions of high temperature and friction in the oily corrosive environment that happens in the aluminium alloy engine cylinder. Microhardness, porosity, thickness and microstructure of the coatings were tested and analyzed by digital vickers microhardness tester, image analysis software, desktop scanning electron microscope, and thermal field emission scanning electron microscope, respectively. Comparative experiment was conducted to investigate the tribology performance of the two coatings and HT200 grey cast iron that was a typical cylinder material under air, pure engine oil, and simulative corrosive engine oil conditions. The results show that the high-chromium cast iron coating has optimal tribology properties under corrosive condition.

Key words: aluminium alloy; engine cylinder; oily corrosion; high-chromium cast iron; plasma spraying; tribological properties

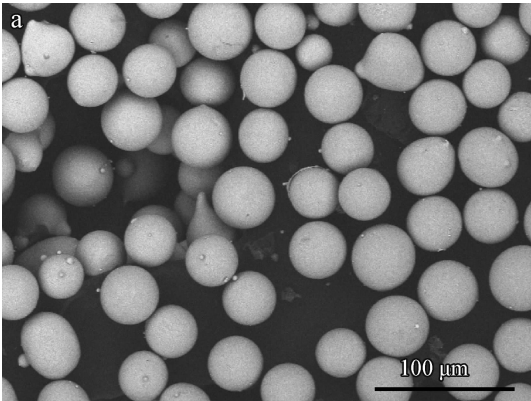
0 引 言

发动机是汽车的心脏, 腐蚀和磨损是其破坏的

主要形式。采用等离子喷涂技术在铝合金发动机气缸内壁直接制备耐磨防腐涂层能有效抵抗工作

过程中活塞环与气缸壁之间的摩擦及所产生硫酸和甲酸的腐蚀^[1],从而提高气缸的耐磨耐蚀性能^[2],该途径的可行性已经得到了实际验证,可代替在铝合金缸体中镶嵌铸铁缸套的传统工艺,使气缸内散热性得到改善,耐磨性大大提高。用于发动机气缸内壁的热喷涂材料需要在润滑条件下相对于摩擦环有比较低的摩擦因数和磨损率^[3]。铁基复合涂层粉末原料易得、价格低廉、摩擦性能优良^[4],成为发动机汽缸内壁等离子喷涂的理想选择。

高铬铸铁是含铬量在 10%~30%之间的铬系白口铸铁^[5],较高的铬含量不但使得该材料具有较高的硬度,还增加了其抗腐蚀性能^[6-7]。采用高铬铸铁作为喷涂材料,旨在针对发动机气缸内壁的摩擦腐蚀工况,探索新式的耐磨防腐涂层。通过在相同摩擦配副及不同环境下与传统缸套材料 HT200 和常用耐磨防腐不锈钢涂层(316L)进行对比摩擦试验,并结合涂层结构、硬度与耐腐蚀摩擦性,对比验证高铬铸铁涂层用于铝合金缸体涂层的优越性。



1 试 验

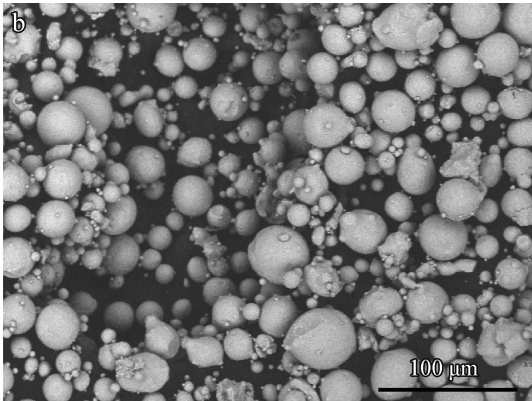
1.1 试验材料

试验基体材料为铸造铝合金 ZL109 (ZAlSi12Cu1Mg1Ni1),其尺寸规格为 45 mm×20 mm×5 mm。

喷涂粉末为高铬铸铁粉末和 316L 不锈钢粉末,两种粉末成分如表 1 所示。高铬铸铁粉末粒径分布相对范围较窄(25~45 μm),颗粒为较规则的球形,316L 不锈钢粉末粒径分布范围较宽(6~34 μm),颗粒偏细,大小不一颗粒形状规则性较差且有相互粘连的现象,如图 1 所示。

表 1 粉末成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of used powders(ω/%)						
Coating material	Cr	Ni	Si	Mo	C	Fe
HCCI	16.00	0.46	0.55		2.20	Bal.
316LSS	16.20	10.20	0.80	2.10	0.03	Bal.



(a) High-chromium cast iron powder (b)316L stainless steel powder

图 1 高铬铸铁粉末和 316L 不锈钢粉末微观形貌

Fig.1 Morphologies of high-chromium cast iron power and 316L stainless steel powder

1.2 涂层制备

首先用粒径为 1.2~1.4 mm 的棕刚玉砂对基体表面进行喷砂活化处理,并分别在丙酮和酒精中进行超声波清洗各 20 min;再将试样固定在自制的旋转台上采用 XM-80SK 大气等离子喷涂设备均匀制备 316L 不锈钢涂层(A 涂层)及高铬铸铁涂层(B 涂层),喷涂参数如表 2 所示。喷涂时,注意控制每次喷涂的间隔时间以防止试样过热。

1.3 涂层结构及硬度测试

利用 TM-1000 台式扫描电子显微镜观察涂层厚度及与基体的结合情况;在 FEI Quanta FEG 250 型热场发射扫描电子显微镜(SEM)高倍下观察涂层形貌结构;分别通过 X-射线衍射仪和 X-射线能谱仪分析涂层的相组成及元素组成;采用图像分析软件对高倍下的 SEM 图片进行孔隙率分析。显微硬度通过 MVS-1000D1 数显显微硬度计测得,载荷为 100 g,加载时间为 15 s。

表 2 喷涂参数
Table 2 Spraying conditions

Parameter	Values
Arc voltage/V	50
Arc current/A	500
Primary gas(Ar)/(L·min ⁻¹)	32
Secondary gas(H ₂)/(L·min ⁻¹)	0.72
Carrier gas(N ₂)/(L·min ⁻¹)	6.67
Spray distance/mm	100

1.4 摩擦试验

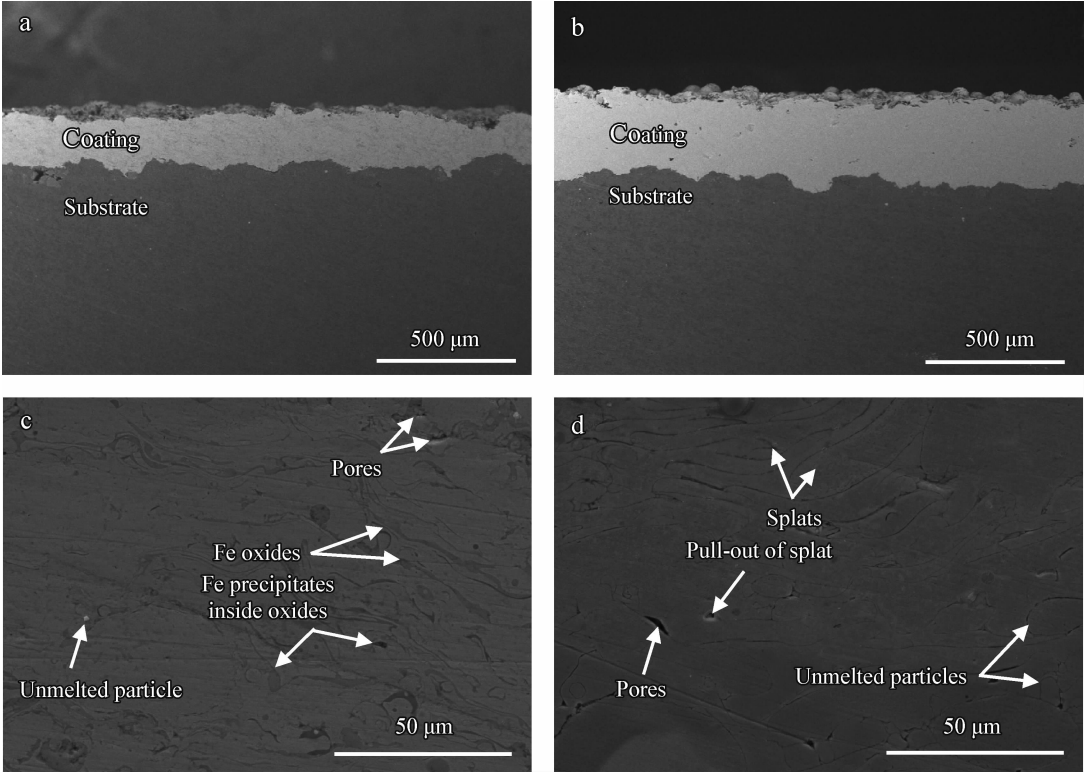
摩擦试验在 UMT-3 多功能摩擦磨损试验机上进行,摩擦形式为球-盘往复式。试样为 20 mm×20 mm×5 mm 的 A、B 两种涂层试样和 HT200 块体材料,分别经抛光至粗糙度 R_a 为 0.35~0.45 μm 。对磨球为 GCr15, Φ 3 mm,硬度 800 HV。摩擦载荷为 15 N,频率为 5 Hz,时间为 30 min;摩擦环境分别为大气环境、纯发动机油润滑环境和腐蚀性发动机油润滑环境(即为模拟发

动机摩擦介质,在普通纯发动机油中添加体积分数为 3.6% 的 H_2SO_4) 3 种。为了保证试验数据的稳定性并减小试验误差,每种摩擦介质下重复 3 次摩擦试验。使用普通发动机机油及体积分数 3.6% 的硫酸^[8] 作为模拟摩擦介质,添加比例为 1:0.5,采用带有刻度的一次性滴管适时添加,确保整个摩擦过程都处于摩擦介质当中。采用 Alpha-Step IQ 表面轮廓仪测量磨痕轮廓并计算体积磨损率。

2 结果及讨论

2.1 涂层的组织与结构

图 2 为涂层 SEM 截面形貌。两种涂层的硬度、孔隙率及涂层厚度如表 3 所示。可以看到,B 涂层硬度及孔隙率均高于 A 涂层。图 2(a)(b)为涂层在低倍台式扫描电子显微镜下的形貌,可以观察到两种涂层厚度均匀,与基体结合牢固;图 2(c)(d)为涂层在高倍 SEM 下的形貌,两种涂层均呈现出典型的热喷涂涂层结构,即由熔融颗粒撞击基体形成的层片状结构,同时伴有一定的空



(a) Low magnification of coating A (b) Low magnification of coating B (c) High magnification of coating A (d) High magnification of coating B

图 2 涂层的截面形貌
Fig. 2 Cross section morphologies of coatings

隙。不同的是图 2(d)层片结构较图 2(c)粗大,孔隙相对较多,这主要是由于高铬铸铁合金粉末的平均颗粒尺寸大于 316L 不锈钢的颗粒尺寸,316L 不锈钢粉末中相对较多的中小颗粒在喷涂过程中熔融更充分,撞击到基体上铺展的更充分,使得观察到涂层层片状结构更为细密。此外,高铬铸铁合金粉末在喷涂过程中颗粒周围被氧化程度很低,而 316L 不锈钢颗粒周围则存在较多的氧化,如图中深色区域,这与 XRD 及 EDS 能谱检测结果相符。其原因可能是高铬铁基合金粉末由于铬含量相对较高,会在粒子表面形成一层致密

的氧化膜,阻止了 O 的渗入及 Fe 的向外扩散^[6],从而导致涂层氧含量非常低,以至于采用 XRD 几乎测不出氧化物的存在,如图 3 所示,而 EDS 也不能检测出氧的存在,如图 4 所示。

表 3 涂层显微硬度、孔隙率及厚度

Table 3 Microhardness,porosity and thickness of coatings			
Coating	Microhardness/ HV _{0.1}	Porosity/%	Thickness/ μm
A	319.02	3.24	250 $\pm$ 20
B	476.22	4.85	350 $\pm$ 10

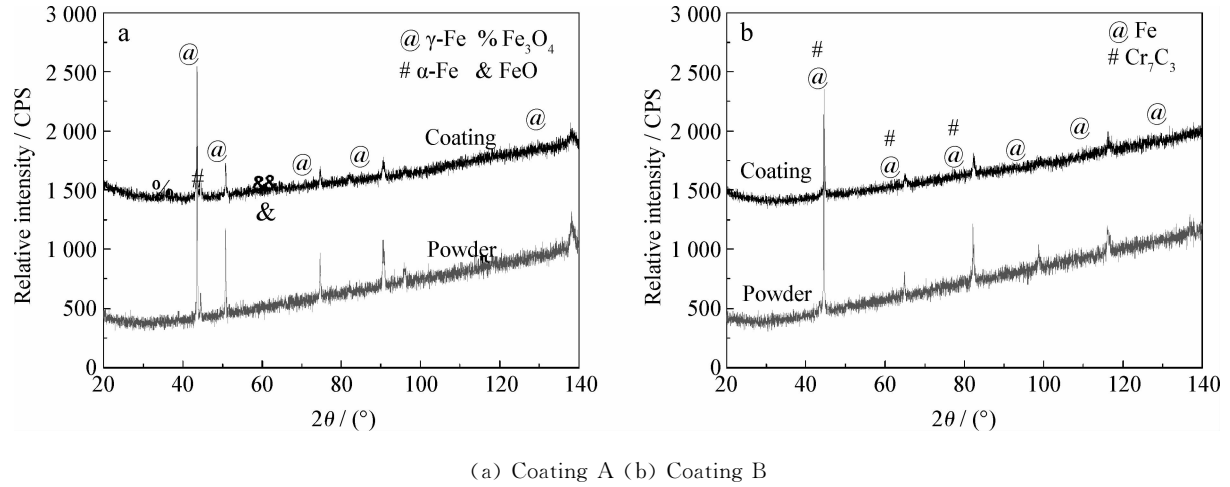
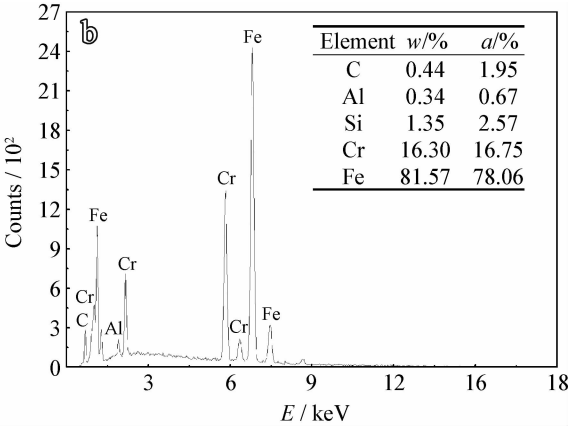
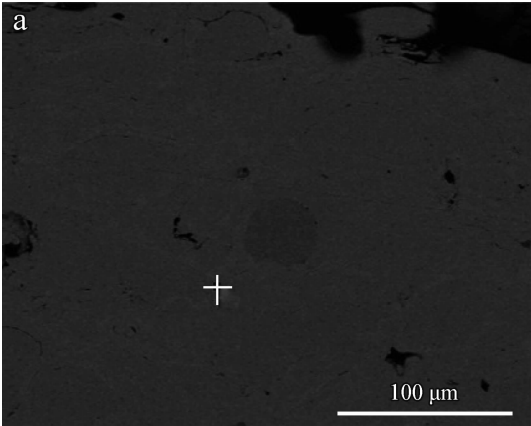


图 3 涂层 XRD 测试结果
Fig. 3 XRD testing results of coatings



(a) Morphology (b) EDS of (a)
图 4 涂层 B 的 SEM 形貌及能谱分析

Fig. 4 SEM morphology and EDS analysis of coating B

2.2 涂层的摩擦学性能

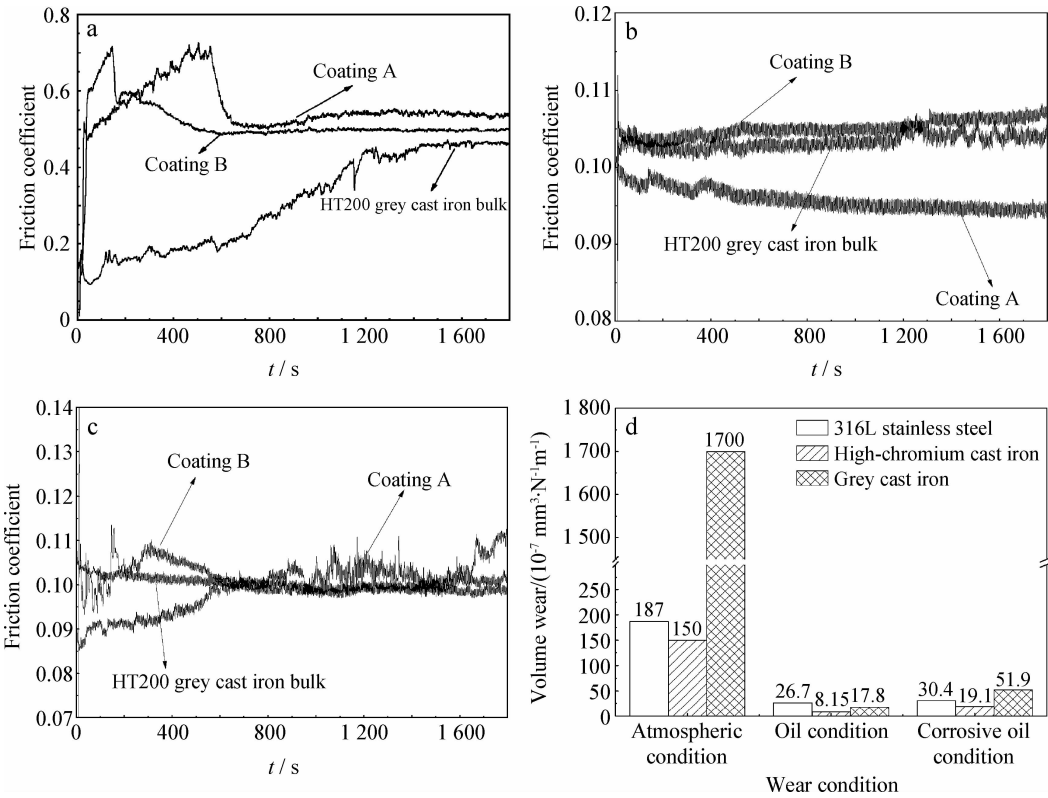
图 5 为 3 种摩擦试样分别在大气环境、纯发动机润滑油环境和腐蚀性发动机润滑油环境下的

摩擦因数及体积磨损率。大气环境即干摩擦条件下 3 种摩擦试样均显示出较高的摩擦因数,依次为 0.55、0.50 和 0.45。虽然含有一定量的 Mo 并

且在喷涂过程中涂层产生了铁的氧化物,A 涂层仍然表现出了最高干摩擦因数,B 涂层次之,两种涂层均经历了摩擦因数的骤升后逐渐到稳定摩擦阶段的过程,其中 B 涂层的磨合期最短,并且达到稳定期后摩擦因数波动性最小,这是因为 B 涂层硬度较高,在摩擦过程中,对磨球压入涂层的深度较浅,有利于磨屑很快的从摩擦副之间排除,使得摩擦表面之间处于相对清洁的状态;而对于较软的材料,较深的磨痕使得磨屑难以顺利排除,且磨屑较软容易粘附与摩擦表面之间,从而延长了磨合期。对于灰铸铁而言,由于基体中分布有层片状石墨,使其具有较好的干摩擦性能^[9],因而显示出三者中最低的摩擦因数,其摩擦因数随着摩擦的进行由低逐渐升高最后达到稳定摩擦阶段,但是稳定阶段摩擦因数波动较大。在纯油润滑及腐蚀性发动机油润滑的摩擦环境下 3 种材料几乎都没有磨合阶段,摩擦因数均稳定在 0.1 左右。

从体积磨损率柱状图 5(d)中可以发现,干摩

擦条件下,3 种试样的磨损率变化同摩擦因数规律相反,灰铸铁的摩擦因数最小而磨损率最大,为 $1.7\times10^{-4}\text{mm}^3/(\text{Nm})$,A 涂层的摩擦因数最大磨损率却最小,为 $1.87\times10^{-5}\text{mm}^3/(\text{Nm})$,B 涂层居中,为 $4.93\times10^{-5}\text{mm}^3/(\text{Nm})$ 。图 6 分别为 A、B 两种涂层试样在 SEM 下的磨损表面形貌。干摩擦条件下,B 涂层的层状剥落程度较涂层 A 严重,这与图 5(d)中体积磨损率反映的信息相符。在纯油润滑及腐蚀性发动机油润滑条件下,由于油膜的形成显著降低了磨损,使两种涂层均无明显磨痕产生,而且 B 涂层中能观察到明显的抛光打开的空隙。A 涂层、B 涂层和灰铸铁涂层在腐蚀性发动机油润滑条件下的体积磨损率均高于纯油润滑条件下的体积磨损率,但是,B 涂层在腐蚀性发动机油润滑条件下的体积磨损率仍然是三者中最低的,这一方面得益于 B 涂层比较高的硬度;另一方面则可能是由于较高的 Cr 含量提高了涂层的抗腐蚀能力,因而可减轻腐蚀磨损。



(a) Atmosphere condition (b) Oil condition (c) Corrosive oil condition (d) Volume abrasion rate

图 5 试样的摩擦因数及体积磨损率

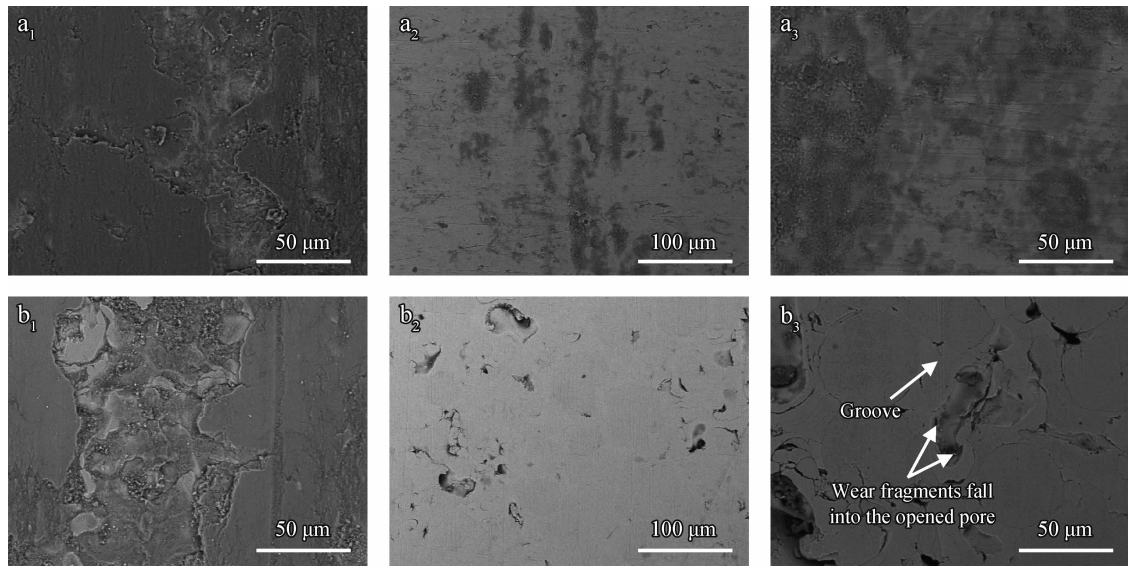
Fig. 5 Friction coefficient and volume abrasion rate of samples

除此之外,据图 6(b₃)显示,敞开空隙前面有明显的磨粒产生的犁沟,在空隙后面该犁沟便中断消失了,而在该敞开的空隙中有明显的磨粒存

在,由此推断,涂层 B 相对较高的空隙率及较大的气孔除了起到储油槽的作用,还起到暂存磨粒的作用,从而减少了犁沟的产生,对减少磨损也有

一定的贡献,3 种因素综合作用使得腐蚀环境下的磨损出现降低的现象。综合上述讨论,铁基高

铬涂层在腐蚀性发动机油润滑环境下显示出明显优于 316L 不锈钢涂层及灰铸铁的摩擦性能。



(a) Coating A (b) Coating B (a₁)(b₁) Air condition (a₂)(b₂) Oil condition (a₃)(b₃) Corrosive oil condition

图 6 涂层的磨痕形貌

Fig. 6 Morphologies of wear scars of coatings

3 结 论

(1) 316L 不锈钢涂层和高铬铸铁涂层在干摩擦条件下比灰铸铁材料具有更稳定的摩擦性能,两种涂层均呈层状剥落,高铬铸铁涂层相对于 316L 不锈钢涂层及灰铸铁具有更短的磨合期及更加平稳的摩擦因数。

(2) 高铬铸铁涂层硬度较高且气孔较为丰富,部分气孔在摩擦过程中不仅充当储油槽,而且具有暂存磨粒,从而减少犁沟,起到减小磨粒磨损的作用,故在纯油润滑及腐蚀性发动机油润滑环境下的磨损均为最低,显示出在该条件下良好的耐磨性能。

参考文献

- [1] Kim W J, Ahn S H, Kim H G, et al. Corrosion performance of plasma-sprayed cast iron coatings on aluminum alloy for automotive components [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(1/2/3/4): 11627-7.
- [2] Ge' rard Barbezat. Advanced thermal spray technology and coating for lightweight engine blocks for the automotive industry [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(5/6): 19907-3.
- [3] Byoungchul Hwang, Sunghak Lee, Jeehoon Ahn. Effect of oxide on wear resistance and surface roughness of ferrous coated layers fabricated by atmospheric plasma spraying

[J]. Materials Science and Engineering, 2002, 335(1/2): 2687-280.

- [4] Aleksandar V, Mihailo M, Milos B. Correlation of microstructures and tribological properties of ferrous coatings deposited by atmospheric plasma spraying on ai-si cast alloy substrate [J]. The Minerals Metals & Materials Society and ASM International, 2006, 34(3): 151-157.
- [5] Bedolla-Jacuinde A, Correa R, Quezada J G, et al. Effect of titanium on the as-cast microstructure of 16% chromium white iron [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 398(1/2): 297-308.
- [6] Fernández I, Belzunce F J. Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast irons [J]. Materials Characterization, 2008, 59(6): 669-674.
- [7] Liu Hua-Nan, Michiru Sakamoto, Mikio Nomura, et al. Abrasion resistance of high Cr cast irons at an elevated temperature [J]. Wear, 2001, 250(1): 71-75.
- [8] Susumu Uozato, Kazuhiro Nakata, Masao Ushio. Evaluation of ferrous powder thermal spray coatings on diesel engine cylinder bores [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200(7): 2580-6.
- [9] Huang Xiaobin, Ye Yugang, Shen Xingquan, et al. The mechanical properties of gray cast iron and metallographic structure effect on the chip shape [C]. Advanced Materials Research, Switzerland, TransTech publications, 2011, 200-203.

作者地址: 浙江省宁波市镇海区庄市大道 519 号 315201
中国科学院宁波材料与技术研究所 B204
Tel: (0574) 8668 5809 E-mail: wangbin1@nimte.ac.cn