

研究论文(241~247)

玻璃质无机非金属自润滑复合涂层的 研制及其摩擦学性能的考察*

张军 赵家政 鄂吉胜 党鸿辛

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室, 兰州)

摘要: 作者用熔烧法制备了一种以玻璃相为骨架的自润滑复合涂层。试验结果表明, 这种涂层在盐酸和氢氧化钠溶液中的摩擦磨损性能良好。引入过渡层可以改善涂层与底材间的物理匹配, 加入氟化物、稀土氧化物(CeO_2)和三氧化二铬对涂层的显微结构和摩擦学性能具有重要影响。 CeO_2 添加量为3.0%的涂层在摩擦过程中产生的断裂颗粒可能会落入小孔而发生部分滚动, 而且小孔中储存的溶液还可以承受部分载荷, 因而在本试验条件下这种涂层的摩擦系数最低。

关键词: 玻璃质非金属自润滑复合涂层, 过渡层, 摩擦磨损性能, 摩擦机理, 酸碱介质, 熔烧法

The Development of a Glass Matrix Inorganic Non-Metal Self-Lubricating Composite Coating and the Study of its Tribological Characteristics

Zhang Jun Zhao Jiazhen E Jisheng Dang Hongxin

(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical
Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou)

Abstract: A self-lubricating composite coating was prepared by melting method. The glass matrix was used for skeleton of this coating, which consists of BaO (16.6), SiO_2 (45.8), Cr_2O_3 (9.1), K_2O (10.3), CaO (6.3), $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ (8.8) and CeO_2 (3.0). In order to improve the binding strength between the coating and substrate, a thick intermediate

1989-08-18收到初稿, 1990-05-26收到修改稿。

* 本工作获中国科学院青年研究奖励基金资助。

layer between the substrate and coating was added, the composition of this layer is BaO(28.8), SiO₂ (27.9), Cr₂O₃ (29.1), CaO (2.58), ZnO (3.60), MoO₃ (1.36), Bentonite (2.91) and B₂O₃ (3.74). The friction testing results showed that the anti-friction ability was increased by adding a small amount of fluoride into the coating. The fluoride reacted with silicon to form volatile matter under high temperature. Some bulbes were formed in the coating by cooling some of the volatile matter. The bulb distribution could be changed by adding rare earth oxide (CeO₂). It is suggested that the bulbes can break off or decrease the crack extension. The extension degree and pathway of crack depend on the bulbes' size and distribution, so under a given stress, the sizes of fracture particles are also different. The bulbes distribution is the best when CeO₂ content is 3.0%. Under this condition, the resulted friction induced fracture particles may fall in the microvoids to roll. Since the rolling replaces part of sliding, the friction coefficient decreases, when the CeO₂ content is less or more than 3.0%, because the abrasive dust' size is smaller or bigger than microvoids size, the friction coefficient can not be changed. The liquid which exists in microvoids can bear the part of load, therefore the friction coefficient further decreases. The test results indicated that the self-lubricating composite coating in which the CeO₂ content is 3.0% possess good friction-wear characteristics in the HCl and NaOH solutions.

Key words: glass matrix non metal self-lubricating composite coating, intermediate layer, friction-wear characteristic, friction mechanism, acid-alkali medium, melting method

1. 前 言

常用的润滑油脂往往不能在强酸、强碱等腐蚀介质中使用[1~4],为了解决这类苛刻条件下的润滑问题,目前采用的润滑材料主要有:(1)粘结固体润滑膜;(2)填充和增强塑料;(3)粉末冶金压制品;(4)复合材料涂层;(5)层压制品;(6)镶嵌材料等。

无机非金属材料具有耐高温、耐腐蚀和耐磨损等优点,但其缺点是质脆和难以加工,金属材料具有良好的韧性和机加工性

能,但其耐高温、耐腐蚀和耐磨性却都比较差。无机非金属涂层可以兼有两者的优点,因而很受人们的重视。美国NASA路易斯研究中心对这类涂层作了大量研究,并且制备成功了诸如宽温域自润滑涂层等许多新产品[5]。但是,有关这类涂层在强酸、强碱等腐蚀介质中的摩擦磨损研究之报道却还很少。由于化学、化工等领域大量需要耐酸、耐碱润滑材料,所以开展这方面的工作具有明显的实用价值。

我们采用熔烧法制备了一种以玻璃相为骨架的复合涂层,其配方见表1所列。试验结果表明,这种涂层在盐酸和氢氧化钠溶液

表1 自润滑复合涂层的配方 (wt%)

组成	BaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	CaF ₂ /BaF ₂	CeO ₂
含量	16.6	45.8	9.1	10.3	6.3	8.8	3.0

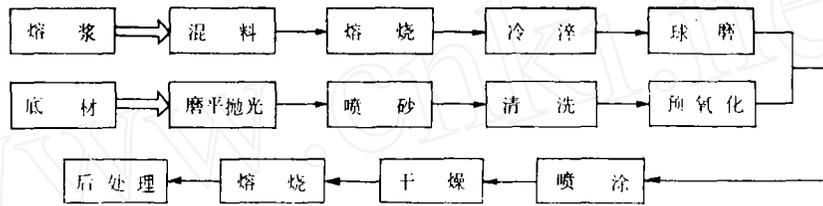
中具有良好的自润滑能力, 在于摩擦条件下的减摩性能也比较好。本文报道对这种自润滑复合涂层的摩擦学性能之研究结果, 并就

其减摩机理进行初步探讨。

2. 试验部分

2.1 材料及涂层制备工艺

选用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢为底材, 涂层制备工艺如下:



2.2 摩擦磨损试验

摩擦磨损试验均在图 1 所示的 W-2 型微量磨损试验机上进行, 摩擦形式为 栓-盘式, 盘表面涂覆涂层, 栓材料为 Al₂O₃ 陶瓷及 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。

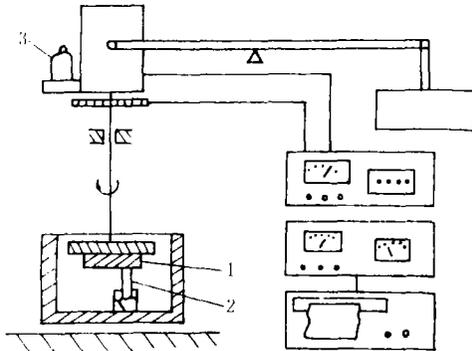


图1 W-2 型微量磨损试验装置简图

1—上试样; 2—下试样; 3—负荷

2.3 分析仪器

材料的热膨胀特性用 Dupont 9900 型热分析仪测量, 表面形貌用 JEM-1200EX 型分析式电镜观察, 涂层的相结构用 D/MAX-RB 型自动 X-射线衍射仪分析, 显微硬度用 Shimadzu 显微硬度计测量, 称重法测量磨损量。

配性是保证其质量的重要因素。为了改善两者的结合状态, Pask 在大量关于金属-珩琅界面热力学研究的基础上提出了界面结合的过渡层理论^[6]。但因这种自生过渡层 (Pask 层) 极薄, 难以抵抗涂层与底材在物理失配较严重时形成的内应力, 所以本文提出了一种如图 2 所示的双层膜涂层的设想, 即在

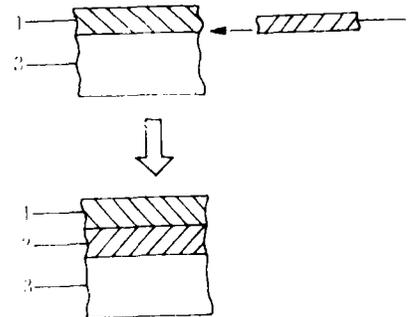


图2 双层膜涂层模型

1—功能涂层; 2—过渡层; 3—底材;

功能涂层与底材之间增加一层较厚的过渡层, 用以改善它们的物理匹配。过渡层的配方见表 2 所列。

表2 过渡层的配方 (wt%)

组成	BaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	CaO	ZnO	MoO ₃	膨润土	BaO ₃
含量	28.8	27.9	29.1	2.58	3.60	1.36	2.91	3.74

图 3 示出了底材、过渡层和自润滑复合

3. 结果与讨论

3.1 过渡层的作用

涂层对底材具有良好的浸润性和物理匹

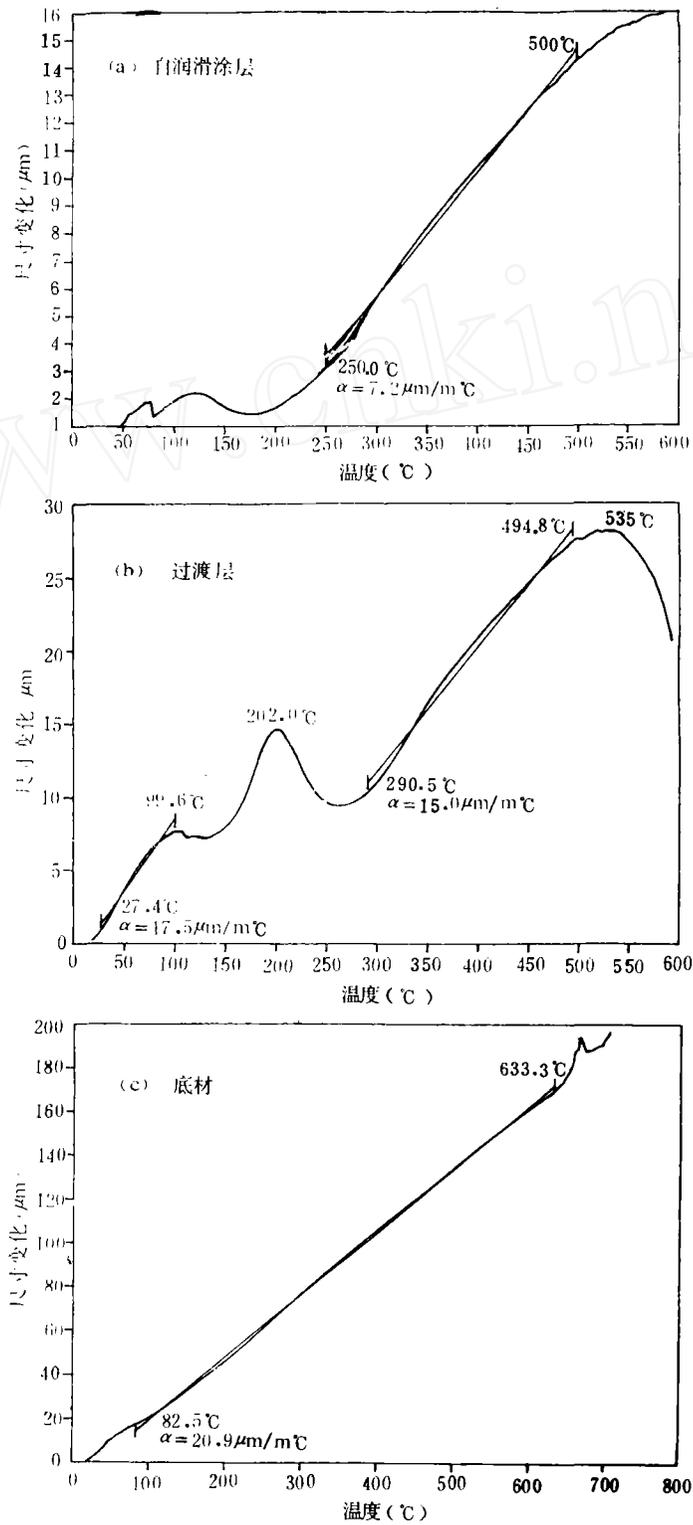


图3 底材、过渡层和自润滑复合涂层的膨胀特性

负荷0.05N; 温升10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

涂层的热膨胀特性。可以看出,在290.5~494.8℃的温度范围内,自润滑涂层的热膨胀系数为 $7.2\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$,底材的热膨胀系数为 $20.9\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$,相差较大,而过渡层的热膨胀系数为 $15.0\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$,表明过渡层可以改善自润滑复合涂层与底材的物理匹配。

图4为过渡层同底材之平衡接触角与温度的关系曲线,可见 Cr_2O_3 改善了过渡层对底材的浸润性。

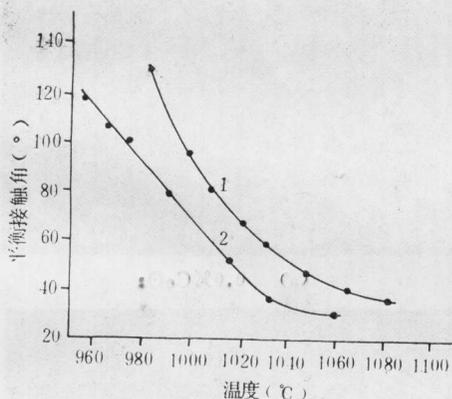
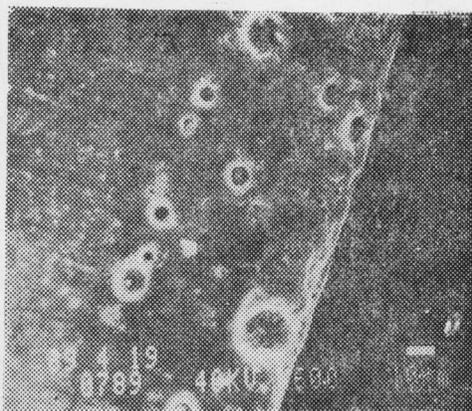


图4 过渡层同底材之平衡接触角与温度的关系
1—未添加 Cr_2O_3 ; 2—添加 Cr_2O_3

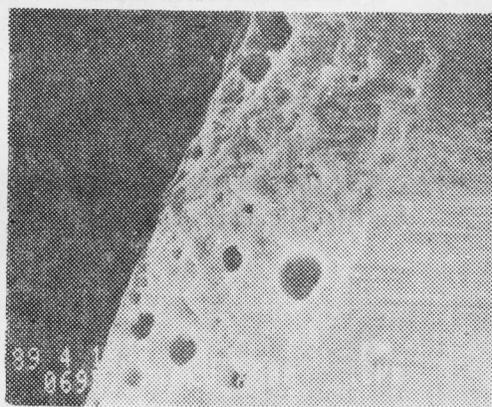
3.2 玻璃质自润滑复合涂层的摩擦学特性

3.2.1 稀土氧化物对自润滑复合涂层之结构与性能的影响

一般来说,熔烧法制备的涂层之耐酸性取决于涂层中硅氧四面体网络骨架的连续性,这种连续性愈好,涂层的耐酸性愈强。为了提高涂层的减摩能力而于其中添加了少量氟化物。在高温下,氟化物能与硅起化学反应生成挥发性物质。冷却时一部分挥发性物质来不及排出,并以气泡的形式存在于涂层中。不言而喻,这种化学反应必然使硅氧四面体网络骨架的连续性受到一定的影响。图5(b)是未添加 CeO_2 的涂层断面形貌,其中高低不平处是垂直于底材或与底材表面有一夹角的气孔,圆孔是平行于底材表面的气孔,与图5(a)比较可见,添加 CeO_2 可以改变气孔在涂层中的分布。



(a) 添加 CeO_2



(b) 未添加 CeO_2

图5 CeO_2 对复合涂层结构的影响*

由图6和图7可以看出, CeO_2 添加量对自润滑复合涂层之摩擦学特性有明显的影。表3列出了干摩擦系数小的 CeO_2 含量为3.0% (wt)的LIC-23自润滑复合涂层

表3 LIC-23自润滑复合涂层在酸碱介质中的摩擦磨损特性*

HCl溶液 (1 mol)		NaOH溶液 (1 mol)	
摩擦系数	耐磨本领 ($\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^2/\text{m}^3$)	摩擦系数	耐磨本领 ($\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{m}^2/\text{m}^3$)
0.073	5.1×10^9	0.21	5.53×10^7

*试验条件同图6,但偶件为 Al_2O_3 陶瓷。

在强酸强碱介质中的摩擦磨损数据,可见其在盐酸溶液中的摩擦系数很低,耐磨性也比较好。

3.2.2 摩擦机理初探

从已有的文献报道来看,无机非金属涂

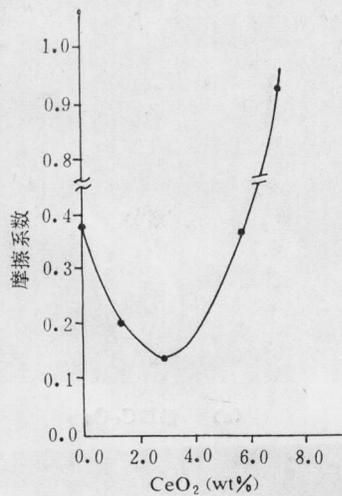


图6 CeO₂含量对自润滑复合涂层摩擦特性的影响

干摩擦: 负荷9.8N; 转速250r/min; 温度20℃;
摩擦偶件: 1Cr18Ni9Ti不锈钢轴

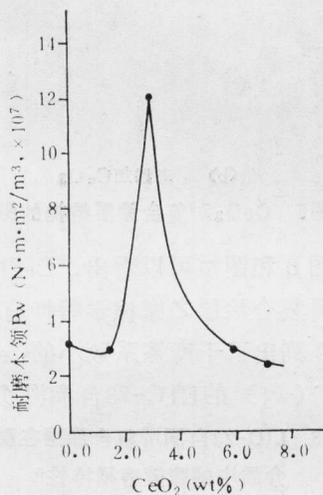
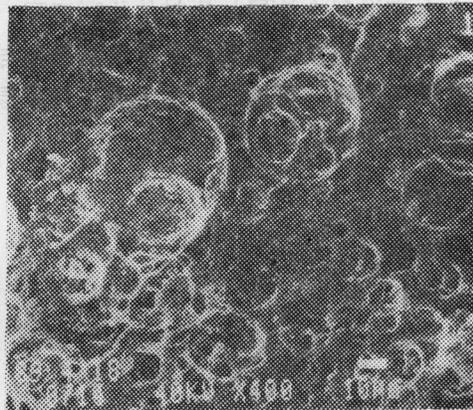


图7 CeO₂含量对自润滑复合涂层磨损特性的影响

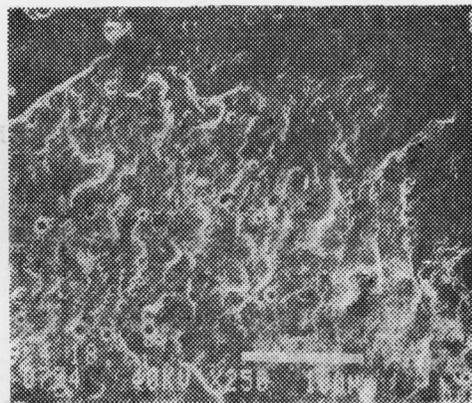
试验条件同图6

层的磨损机理主要有微断裂、疲劳断裂、磨粒磨损和粘着磨损, 但对其减摩机理的报道却还少见。实际上, 摩擦磨损是一种十分复杂的过程, 诸如摩擦化学反应和微裂纹产生, 以及微接触区的瞬时高温等都可能伴随发生, 但目前还不能系统的方法对它们的影响进行综合考察。

图8是自润滑复合涂层摩擦轨迹的表面形貌照片。结合图6、7所示结果可以初步认为, 涂层中的气泡具有终止或减缓微裂纹扩展的作用。气泡大小及其分布不同, 微裂纹的扩展程度和路径也不相同(或长或短),



(a) 0.0% CeO₂



(b) 3.0% CeO₂



(c) 5.9% CeO₂

图8 自润滑复合涂层摩擦轨迹的表面形貌
试验条件同图6

在一定的应力作用下产生的断裂颗粒之大小也就不同。当 CeO_2 含量为3.0%时的气泡分布状态最佳,在这种情况下于摩擦过程中产生的颗粒可能会落入小孔而发生滚动,由于部分滑动被滚动所代替,所以摩擦系数很低;而 CeO_2 含量较少或较多时,由于涂层断裂形成的颗粒之尺寸相应地比小孔的小或大,因而都不会使摩擦系数降低。除此以外,当在溶液中时,储存于小孔内的溶液在摩擦过程中还可以承受部分载荷,于是摩擦系数又进一步减小。但是,这些观点都还需要更多的实验和理论验证,有待于今后进行更深入系统的研究。

4. 结 论

a. 过渡层可以改善自润滑复合涂层与底材间的物理匹配, Cr_2O_3 能够提高过渡层对不锈钢底材的浸润性。

b. 稀土氧化物(CeO_2)对自润滑复合涂层的结构和摩擦学性能均有明显的影

响。

c. 干摩擦系数小的LIC-23自润滑复合涂层在盐酸和氢氧化钠溶液中具有很低的摩擦系数和较好的耐磨性能。

d. 涂层中的小孔可以储存溶液而有润滑作用,在干摩擦或腐蚀介质中摩擦时可能由于部分滑动被滚动所代替而使摩擦系数减小。

参 考 文 献

- [1] 松永正久,津谷裕子著,范煜等译,固体润滑手册,机械工业出版社,北京,1986,p.475~514.
- [2] Amato, I., *ASLE Trans.*, 16 (1973) 42.
- [3] Sliney, H.E., *Tribol. Int.*, 15 (1982) 303.
- [4] Wagner, R.C., *Lub. Eng.*, 42 (1986) 594.
- [5] Sliney, H. E., *ASLE Trans.*, 29 (1986) 370.
- [6] Pask, J.A., *Proc. Porcelain Enamel Inst., Techn. Forum*, 33 (1971) 1.