

氧化对含氟化物共晶耐磨自润滑涂层机械 和摩擦学性能影响

邱子奇¹, 牛少鹏², 宋佳³, 李明康³, 苏威铭²,
王超², 黄益聪², 曾威², 戴红亮², 黄科²

(1.广东轻工职业技术学院, 广州 510300; 2.广东省科学院新材料研究所 现代材料表面
工程技术国家工程实验室 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510650;
3.中国航发沈阳黎明航空发动机有限责任公司, 沈阳 110043)

摘要: 目的 考察 NiCr/Cr₃C₂-BaF₂/CaF₂ 涂层在高温氧化环境下成分与结构变化, 着重研究氧化对涂层机械和摩擦学性能影响。方法 采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 制备出 NiCr/Cr₃C₂-BaF₂/CaF₂ 涂层, 对涂层进行 700、800、850 °C 氧化处理, 借助扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计、力学性能试验机 and 高温摩擦磨损试验机等设备, 比较了喷涂态涂层与氧化处理后涂层的微观结构、物相成分及机械和摩擦学性能。结果 涂层在 700 °C 以上氧化环境中, 会发生氧化诱导下以氟化物润滑相表面迁移和表面 Cr 选择性氧化等行为构成的铬酸盐反应。该反应在 850 °C 时会使涂层性能形成“嬗变”, 在该温度下氧化处理后涂层的结合强度由喷涂态的 75 MPa 急剧下降至 20 MPa, 涂层近表显微硬度由 735HV 下降至 190HV; 此外, 涂层在 300 °C 时体积磨损率由喷涂态的 $2.19 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 剧增至 $16.3 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 。结论 高温氧化诱导下的铬酸盐反应, 不仅会破坏涂层中粘结相、耐磨相和润滑相的分布均匀性, 而且会使涂层孔洞、裂纹等缺陷显著增加, 由此导致涂层的机械和摩擦磨损性能大幅下降。对于工作时摩擦闪温超过 800 °C 的含氟化物刷式封严涂层而言, 涂层在经历闪点后所发生的性能“嬗变”是其短期失效的重要因素。提高涂层的抗氧化性能、降低高温下铬酸盐反应烈度将会是改善涂层失效的有效方法。

关键词: 刷式封严; 超音速火焰喷涂; 耐磨自润滑; 氟化物

中图分类号: 00000 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)11-0235-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.11.021

收稿日期: 2000-00-00; 修订日期: 2000-00-00

Received: 2000-00-00; Revised: 2000-00-00

基金项目: 中国航发创新基金 (ZGHFZL2017C068); 广州市产学研协同创新重大专项“燃气轮机关键零部件表面处理及维修”; 广东省科学院人才专项 (2020GDASYL20200104029)

Fund: AECC Innovation Fund Project (ZGHFZL2017C068); Guangzhou Major Projects of Industry-University-Research (IUR) Collaborative Innovation "Surface Treatment and Repair for Key Components of Industrial Gas Turbine (IGT)"; Talent Project of Guangdong Academy of Sciences (2020GDASYL20200104029)

作者简介: 邱子奇 (1975—), 男, 教授, 研究方向为材料表面工程。

Biography: KUANG Zi-Qi (1975-) Male, Professor, Research focus: materials surface engineering.

通讯作者: 牛少鹏 (1988—), 男, 博士, 研究方向为材料表面工程。

Corresponding author: Niu Shaopeng (1988-), Male, Doctor, Research focus: materials surface engineering.

引文格式: 邱子奇, 牛少鹏, 宋佳, 等. 氧化对含氟化物共晶耐磨自润滑涂层机械和摩擦学性能影响[J]. 表面技术, 2022, 51(11): 235-243.
Kuang Ziqi, Niu Shaopeng, Jia Song, et al. Effect of oxidation on the mechanical and tribological properties of Eutectic fluorides containing wear resistant self-lubricating coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(11): 235-243.

Effect of Oxidation on the Mechanical and Tribological Properties of Eutectic Fluorides Containing Wear Resistant Self-lubricating Coating

KUANG Zi-qi¹, NIU Shao-peng², SONG Jia³, LI Ming-kang³, SU Wei-ming², WANG Chao²,
HUANG Yi-cong², ZENG Wei², DAI Hong-liang², HUANG Ke²

(1. Guangdong Industry Polytechnic, Guangzhou 510300, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Science, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650; 3. AECC Shenyang Liming Aero-engine Co., LTD 110043)

ABSTRACT: The work investigates the compositional and structural changes of NiCr/Cr₃C₂-BaF₂/CaF₂ coatings under high temperature oxidation, with emphasis on the effect of oxidation on the mechanical and tribological properties of the coatings which were prepared by HVOF and oxidized at 700, 800 and 850 °C. With the aid of scanning electron microscopy, X-ray diffractometer, microhardness tester, tensile tester and high temperature tribometer, the microstructure, composition and mechanical and tribological properties of the as-sprayed coating were compared with those of the oxidized coatings. One specific, frictional wear test was carried out on a high temperature ball-on-disk tribotester (UMT-Tribolab). The results of previous studies have shown that the coating wears most severely when tested near 300 °C. This temperature point was chosen to investigate the frictional wear performance of the coating before and after the oxidation treatment, based on the most demanding frictional wear environment.

The results show that the coatings undergo oxidation-induced chromate reactions consisting of surface migration of fluoride lubricant and selective oxidation of surface Cr in an oxidizing environment above 700 °C. At oxidation temperatures between 700 and 800 °C, the reaction is dominated by the preferential participation of BaF₂ in the formation of the BaCrO₄ phase and the subsequent participation of CaF₂ in the formation of the Ca₂Cr₂O₅ metastable phase with a lignite type structure. As the oxidation temperature increases to 850 °C, the Ca₂Cr₂O₅ phase undergoes further oxidation and is completely transformed into the CaCrO₄ phase. At the same time, the formation of Cr₂O₃ on the surface of the coating intensifies as the Cr in the coating diffuses outwards along fast diffusion channels such as grain boundaries and lamellae interfaces, while the fluoride phase continues to migrate to the surface and the chromate reaction process proceeds rapidly, resulting in the formation of a large amount of BaCrO₄ on the surface of the coating. The rapid chromate reaction results in the "transmutation" of the coating properties. In particular, the bond strength decreases sharply from 75 MPa in the sprayed state to 20 MPa after oxidation and the near-surface microhardness of the coating decreases from 735HV to 190HV after the oxidation treatment at this temperature. In addition, the volume wear rate of the coating after oxidation at 850 °C increases dramatically from $2.19 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ in the sprayed state to $16.3 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ when tested at 300 °C.

To summarize, the high temperature oxidation-induced chromate reaction not only destroys the uniformity of the distribution of the bonded, wear-resistant and lubricant phases, but also causes a significant increase in defects such as holes and cracks in the coating, resulting in a significant decrease in the mechanical and frictional wear properties. For fluorides containing brush seal coatings with frictional flash temperature exceeding 800 °C during operation, the performance "transmutation" that occurs after the flash point is an important factor in its short-term failure. Improving the oxidation resistance of the coating and reducing the intensity of chromate reaction at high temperature will be an effective way to improve the coating failure.

KEY WORDS: brush seal; HVOF; wear-resistant and self-lubricating; fluorides

刷式封严是一种高效的接触式密封装置,具有优异的气路密封性能,其泄漏量仅有传统篦齿封严的10%~20%^[1]。此外,刷式封严因具有阻尼特征,可以适应转子件变形、振动和偏摆等恶劣工况,进而克服篦齿封严永久磨损导致泄漏量不断增大这一致命弱点。有实际应用经验表明,仅在航空发动机一处或几处关键部位应用刷式封严代替原有的篦齿封严,就可使推力提高1%~3%,燃油消耗率下降3%~5%^[2]。

刷式封严是由数万根细如发丝的刷丝和转子跑道组成,其使用环境苛刻,需在高气压、高温和超高速下长时间工作,这对刷丝和转子跑道摩擦副性能提出了很高要求。就材料而言,刷丝需采用特定的高温合金材料,而转子跑道表面则需制备耐磨减摩涂层以减轻跑道和刷丝磨损,从而提高摩擦副使用寿命^[3-5]。目前来看,国外有关刷丝制造加工和涂层技术已十分成熟,刷式封严装置已广泛应用于各类飞行器发动机

中^[6-8]。国内刷式封严研究起步较晚, 相关研究进展缓慢, 虽有少量应用但存在寿命低、可靠性不足等问题。其中, 转子跑道表面耐磨减摩涂层的可靠性问题更是亟待解决的难点之一。

据 NASA 公开的一些资料显示^[9-18], 跑道涂层材料主要由粘结相 (Ni 基或 Co 基合金相)、硬质相 (Cr_3C_2 或 Cr_2O_3) 和润滑相 (Ag、氟化物) 复合构成。国内在涂层材料设计上也主要参考了该体系, 其中, 爆炸喷涂含氟化物共晶相 ($\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$) 的 NiCr/ Cr_3C_2 复合涂层已在 600 °C 左右中高温段刷式封严上有所采用, 但该涂层存在短期使用后即出现开裂、剥落等失效问题, 影响其服役。由于涂层工况条件复杂苛刻, 对其失效的研究难以进行试验开展, 从而导致其失效机制仍很难明确。对于涂层失效, 目前普遍认为可能源于 2 种因素: 一是发动机启停时冷热交替引起的热应力变化; 二是高速摩擦引起的磨损和疲劳。对此, 在前期超音速火焰喷涂制备相关涂层的研究中, 试图通过引入中间层和提高涂层内聚强度的方式予以改善, 但实际使用效果并不明显。尽管如此, 在研究中仍有所发现, 首先不仅在喷涂态涂层中发现有微量 BaCrO_4 , 而且还发现涂层在 800 °C 摩擦试验

时会在表面快速形成大量的 BaCrO_4 ^[19-20]。 BaCrO_4 显然是由于涂层成分在高温条件下氧化反应所形成。这种氧化反应是以涂层中润滑相、粘结相, 甚至可能是耐磨相的损耗为基础, 这必然会引起涂层的力学和摩擦学性能变化, 而二者则是涂层抵御失效的重要保障。因此, 对于工作涂层表面摩擦闪温超过 800 °C 这一情况而言, 高温氧化是研究其失效不容忽视的因素, 这里以此为切入点开展了相关研究。

1 试验

1.1 喷涂粉末与基体

喷涂粉末采用中国科学院过程工程所提供的 NiCr/ Cr_3C_2 - $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ (以下简称为 BCF) 团聚包覆型粉末, 粉末粒径范围为 15~45 μm 。粉末表面形貌见图 1, 粉末剖面是采用热镶与抛光方式获得, 其形貌见图 1b。粉末成分见表 1。喷涂基体为 GH4169 合金, 其中, 直径 25.4 mm、厚度 6.0 mm 的用于机械性能测试, 直径 20 mm、厚度 6.0 mm 的用于摩擦性能测试。基体表面打磨平整, 经丙酮超声清洗后用 46# 锆刚玉喷砂处理后待用。

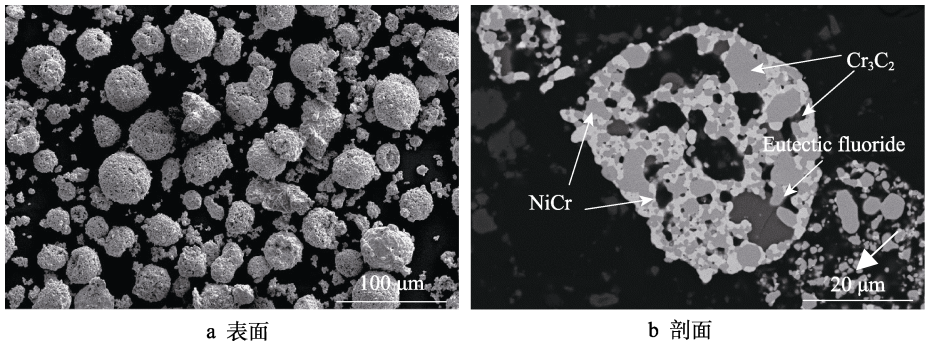


图 1 BCF 粉末形貌
Fig.1 Morphology of the BCF powders: a) the surface; b) the cross-sectional

表 1 喷涂粉末成分
Table.1 Composition of the BCF powders

Composition	Contents/wt.%
Ni20Cr	22-23
Cr_3C_2	66-69
$62\text{BaF}_2/38\text{CaF}_2$	8-12

1.2 涂层制备

采用德国 GTV 公司的 K2 氧油型超音速火焰喷涂系统制备 BCF 涂层, 涂层厚度为 0.4~0.45 mm。涂层制备工艺为氧气流量 900~930 L/h、煤油流量 25~28 L/h、燃烧室压力 0.8~0.85 MPa、喷距 340~380 mm、送粉量 40~60 g/min。

1.3 氧化处理

将涂层试样放入马弗炉中, 在空气气氛下随炉加

热, 升温速率为 15 °C/min, 加热温度分别为 700、800、850 °C, 保温时间为 2 h, 热处理结束后随炉冷却后取出。摩擦学性能测试试样 (直径 20 mm、厚度 6.0 mm) 在氧化处理前需预先抛光至表面粗糙度低于 0.4 μm 。氧化处理前后涂层表面粗糙度见表 2。

表 2 氧化处理前后涂层表面粗糙度
Table.2 Surface roughness of the coating before and after the oxidation treatment

Coatings	Surface roughness $R_a/\mu\text{m}$
as-polished	0.2
as-oxidized at 700 °C	0.34
as-oxidized at 800 °C	0.75
as-oxidized at 800 °C	2.51

1.4 测试与表征

采用场发射电镜 (SEM, Nova nano 450, FEI)

及附带能谱仪(EDS)观测粉末、涂层微观形貌和成分。采用X射线衍射仪(XRD, SmartLab 9 kW)检测涂层中的相成分,测试条件为扫描范围 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 、扫描步长 $0.02(^{\circ})/\text{s}$ 、靶材为Cu旋转靶($\lambda=0.15406\text{ nm}$)。涂层机械性能由其显微硬度和结合强度来反映。将样品截面抛光,采用维氏显微硬度计(Dura Scan 70G5, EMCO TEST)测量涂层截面硬度,试验载荷为300 g,保压时间为15 s。参照ASTM C-633标准测定涂层结合强度,测试采用环氧胶黏剂(FM1000, Solvay)粘接涂层与对偶件,采用JDL-50 kN型万能试验机测量涂层的结合强度,加载速度为10 kN/min。

涂层摩擦学性能测试在球盘式高温摩擦试验机(UMT-Tribolab)上进行,摩擦因数由试验机自行记录。采用表面轮廓仪(Dektak XT, Bruker)对测试后试样进行观察,并对其磨痕体积进行测量计算获得体积磨损率。摩擦试验所用对磨副为直径9 mm的 Si_3N_4 球,载荷为10 N,磨擦半径为5 mm,滑动速度恒定为0.16 m/s,测试时长为45 min。前期研究^[19-20]结果反映,BCF涂层在300℃附近进行摩擦磨损试验时,无论是其摩擦因数还是磨损率都处于较高值,表明涂层在该温度点的减摩作用较差且所受磨损也

较为严重。因此,基于最苛刻摩擦磨损环境考量,选择该温度点来考察涂层在氧化处理前后的摩擦磨损性能。

2 结果与讨论

2.1 结构与成分

BCF喷涂态涂层和700、800、850℃氧化处理后涂层截面背散射形貌见图2,可观察到,喷涂态涂层各物相分布相对均匀,涂层结构致密,孔洞、裂纹等缺陷数量较少,涂层与基体结合良好,界面处未观察到裂纹(图2a)。经放大显示(图2b),涂层中NiCr相呈现热喷涂典型层状结构且铺展良好,对 Cr_3C_2 相和氟化物相已基本形成包裹,从而保证了涂层整体内聚强度。涂层中氟化物相以零星方式分布,这主要是由含量较低导致。此外,在涂层中还发现夹杂有少量 Cr_2O_3 条带,其内部较为疏松。经观察判断,涂层中的微裂纹、孔洞等缺陷多数是由疏松的 Cr_2O_3 条带引发,减少 Cr_2O_3 含量将是进一步改善涂层质量的重要方式。 Cr_2O_3 的形成与喷涂时粒子的氧化有关,有必要适当提高粒子速度,以减轻基在飞行过程中的氧化。

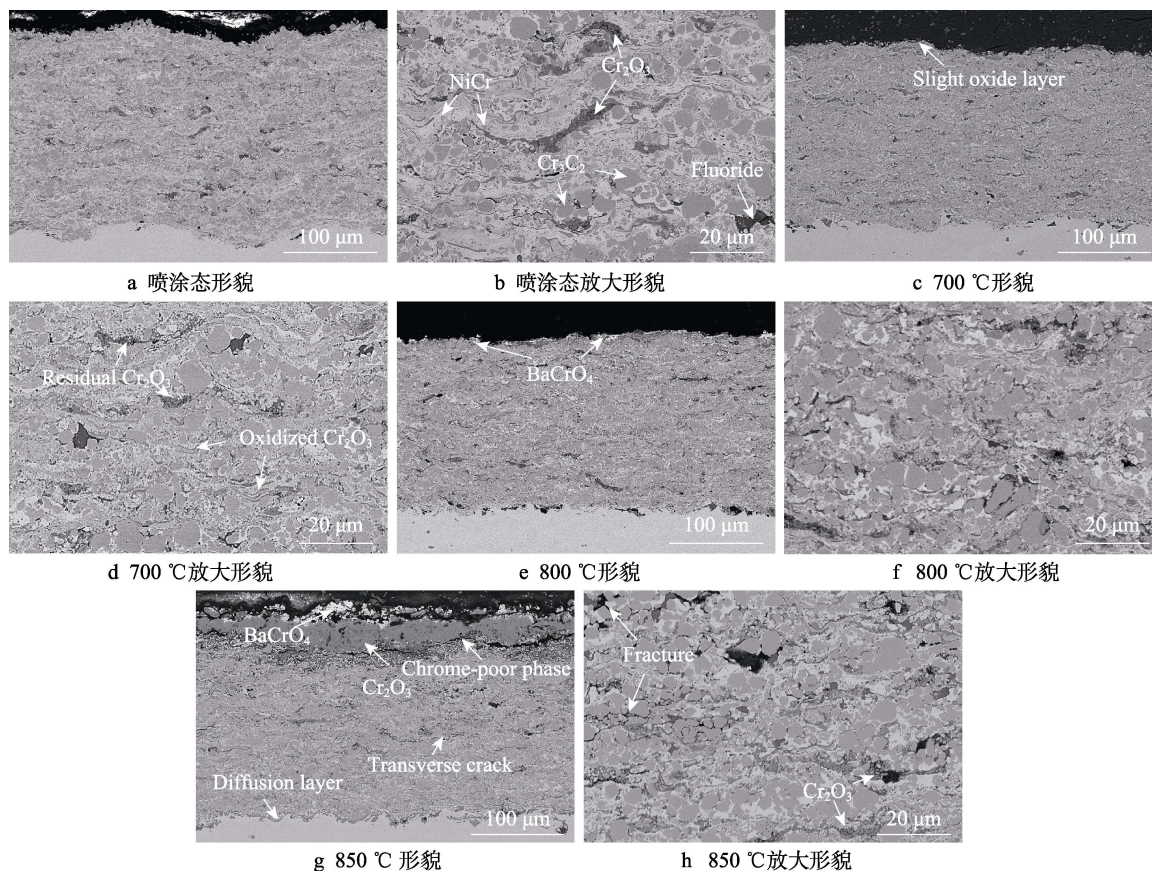


图2 喷涂态及700、800、850℃氧化处理涂层截面背散射形貌

Fig.2 Cross-sectional BSE morphology of the coatings as sprayed and oxide-treated at 700, 800 and 850 °C:

- a) the as-sprayed coating; b) enlarged view of Fig. 2 a; c) the coating as oxide-treated at 700 °C; d) enlarged view of Fig. 2 c; e) the coating as oxide-treated at 800 °C; f) enlarged view of Fig. 2 e; g) the coating as oxide-treated at 850 °C; h) enlarged view of Fig. 2 g.

图 2c 显示, BCF 涂层经 700 °C 氧化处理后表面开始形成由氧化颗粒组成的不连续轻微氧化层, 而且相比喷涂态涂层其组织均匀性有一定提高。涂层放大形貌则显示 (图 2d), 涂层内部含有喷涂态残留的 Cr_2O_3 和 Cr 氧化后形成的 Cr_2O_3 等 2 种形态。残留 Cr_2O_3 在氧化处理后进一步发生破碎疏松化, 并且引发其附近涂层结构形成缺陷。Cr 氧化形成的 Cr_2O_3 主要以层片状处于 NiCr 与 Cr_3C_2 相界面, 该 Cr_2O_3 较为致密, 而且并未过多地引起涂层缺陷。图 2e—f 则显示, 经 800 °C 与 700 °C 氧化处理后的涂层结构差异不大, 但氧化有所加剧, 表面已形成微量颗粒状 BaCrO_4 晶体。

图 2g 显示, 涂层经 850 °C 热处理后发生严重氧化, 涂层表面形成 30~50 μm 厚的 Cr_2O_3 致密层, Cr_2O_3 层表面形成大量 BaCrO_4 晶体。 Cr_2O_3 层与涂层主体发生分离, 分离区域下层形成了主要由贫 Cr 相所组成的细晶组织。从涂层内部可观察到横向裂纹产生, 而且涂层与基体已形成一定扩散, 在两者界面处出现由 Cr 元素构成的不连续扩散层。从放大形貌中可以观察到 (图 2h), 涂层主体结构发生分离, NiCr 相与 Cr_3C_2 相之间出现沿晶断裂, 这种断裂促使了涂层中横向裂纹的形成。涂层在过度氧化下, 内部 Cr_2O_3 相已基本呈疏松态, 这进一步增加了涂层结构破坏。

BCF 喷涂态涂层和 700、800、850 °C 氧化处理后涂层表面 XRD 图谱见图 3。从图 3 可以看出, 喷涂态涂层图谱主要由 NiCr、 Cr_3C_2 相衍射主峰和少量氟化物、 Cr_2O_3 相衍射峰构成, 而 700 °C 氧化处理后涂层的主体相仍为 NiCr、 Cr_3C_2 相, 氟化物峰与 Cr_2O_3 峰相比喷涂态涂层均有所增强, 表明该温度下氟化物相开始向表面迁移。另外, 图谱中开始出现 BaCrO_4 峰和具有褐铁石型结构的 $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相衍射峰, 其中, $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 是氧化不充分所形成的亚稳相^[21]。800 °C 氧化处理后涂层的 BaCrO_4 和 $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 衍射峰显著增强, NiCr 和 Cr_3C_2 峰强则有所下降。随着氧化温度提

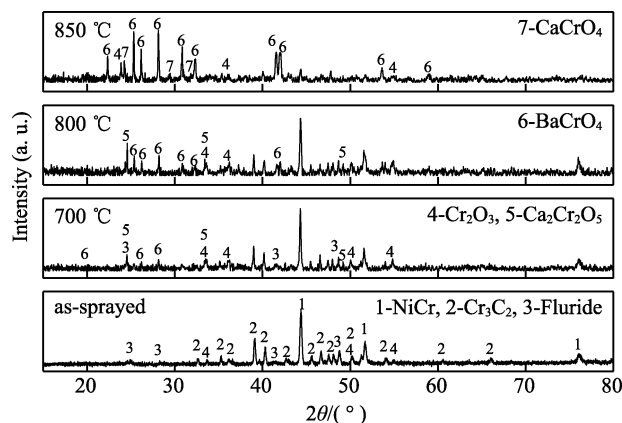


图 3 喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the coatings as sprayed and oxide-treated at 700, 800 and 850 °C

高到 850 °C, $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ 相已基本转变为 CaCrO_4 相。此外, 在图谱中也可反映出在该温度的涂层表面已大量生成 BaCrO_4 相, BaCrO_4 取代 NiCr 和 Cr_3C_2 成为主体衍射峰。

综合上述结果, 可推断出 850 °C 时涂层氧化反应的演变过程。该过程初期主要进行氟化物相表面迁移和表面 Cr 的优先氧化。氟化物相表面迁移驱动力源于其较高的热膨胀系数, 而且在 400 °C 以上温度会发生脆-韧性转变, 这使得在高温下氟化物相会以一种类似于“自发汗”的形式从涂层内部向表面富集^[22]。在同时期, 涂层表面 NiCr 相也在进行 Cr 的选择性氧化。虽然 NiCr 中 Cr 的质量分数为 20%, 低于 Cr 发生优先氧化临界值 (质量分数 27.5%)^[23], 但由于 Cr_3C_2 相在喷涂过程中发生向 NiCr 相溶解, 使 Cr 含量超过临界值, 从而形成 Cr 优先氧化条件^[24]。到氧化中期, 涂层表面氟化物相则开始与 Cr_2O_3 反应形成铬酸盐。从 XRD 结果来看, 铬酸盐反应应当是以 BaF_2 优先反应为主要过程, 其次才是 CaF_2 参与反应。而到氧化后期, 随着涂层中 Cr 沿晶界、层片界面等快速扩散通道向外扩散造成表面 Cr_2O_3 形成加剧, 同时涂层内部氟化物相仍不断往外迁移, 铬酸盐反应过程也随之快速进行, 进而造成涂层表面铬酸盐大量形成。

2.2 涂层机械性能

喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层结合强度、中部和近表面显微硬度见图 4。喷涂态涂层平均结合强度达 75 MPa 以上。涂层经 700 °C 氧化处理后平均结合强度下降到 60 MPa 左右, 经 800 °C 氧化处理后平均结合强度为 45 MPa 左右, 而经 850 °C 氧化处理后结合强度则大幅降低至 20 MPa 左右。所获得喷涂态涂层近表面与中部硬度接近 (735HV~745HV)。从图 5 可以看出, 喷涂态涂层压痕尖端未出现劈裂, 展现出较高韧性 (图 5a)。经 700 °C 氧化处理后, 涂层中部硬度略微下降至 725HV 左右, 近表层硬度下降明显, 降低至 650HV 左右, 近表层有

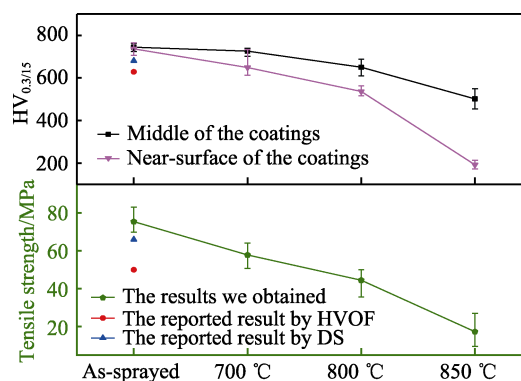


图 4 喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层结合强度、中部和近表面显微硬度^[16]

Fig.4 Tensile strength, microhardness in the middle and near surface of the coatings as sprayed and oxide-treated at 700, 800 and 850 °C^[16]

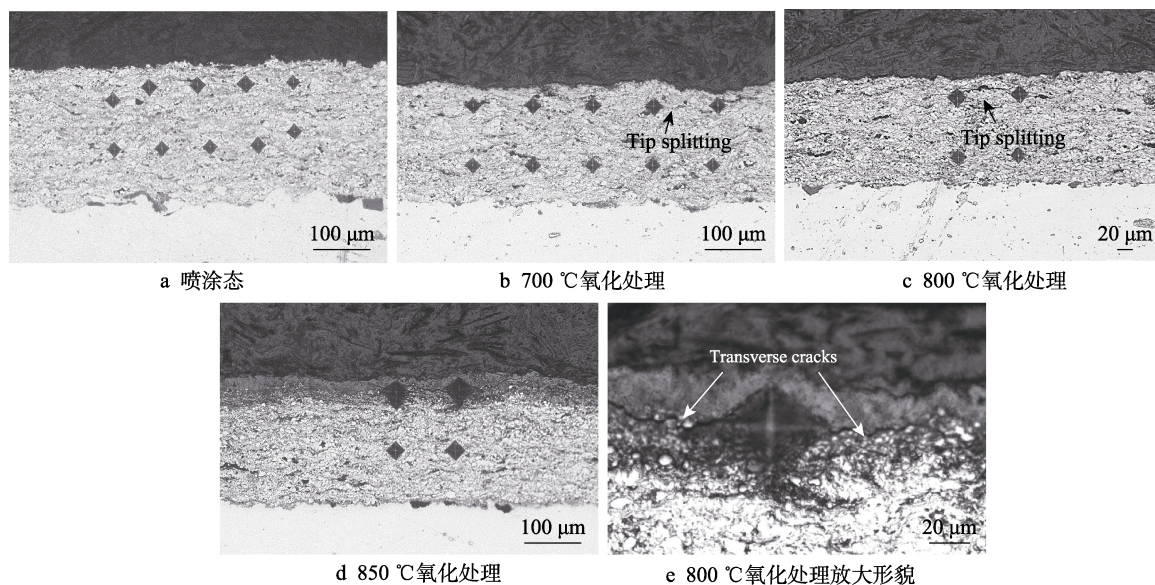


图 5 喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层压痕形貌

Fig.5 Microhardness indentations of the coatings as sprayed and oxide-treated at 700, 800 and 850 °C:

- a) the as-sprayed coating; b) the coating as oxide-treated at 700 °C; c) the coating as oxide-treated at 800 °C; d) the coating as oxide-treated at 850 °C; e) enlarged view of Fig. 5c

部分压痕出现尖端劈裂,表明涂层韧性下降、脆性上升(图 5b)。经 800 °C 氧化处理后,涂层中部硬度下降至 650HV 左右,近表层硬度下降至 536HV,近表层压痕出现较长尖端劈裂,涂层韧性相比 700 °C 氧化处理进一步下降(图 5c)。涂层经 850 °C 氧化处理后,其显微硬度发生急剧下降,尤其是近表层位置,硬度下降到 190HV 左右,而涂层中部显微硬度也下降到 500HV 左右。从近表层压痕形貌来看(图 5d—e),压痕尖端已形成横向裂纹,引起了涂层分离。

上述结果可以看出,从喷涂态到 850 °C 氧化处理后涂层机械性能下降超过 35%,对于涂层表面区域其性能下降甚至超过 70%,这足以反映高温氧化引起涂层表面向内部逐步的成分与结构变化,是导致涂层机械性能衰退的根本因素。而对于实际工况中的涂层而言,由高速摩擦所产生的表面热量聚集显然会导致涂层发生快速氧化,引发机械性能急剧衰退,这必然会加速涂层失效。

2.3 涂层摩擦学性能

喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层在 300 °C 下的摩擦磨损性能见图 6。图 6 显示,氧喷涂态涂层摩擦因数和体积磨损率分别为 0.63 和 $2.19 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$; 700 °C 氧化处理后涂层摩擦因数和磨损率略有升高,分别为 0.71 和 $3.18 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$; 800 °C 氧化处理后涂层摩擦因数和磨损率分别为 0.72 和 $5.79 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$; 850 °C 氧化处理后涂层摩擦因数升高至 0.78,而其体积磨损率则剧增至 $16.3 \times 10^5 \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$,与喷涂态涂层相比增加了近 8 倍。这与涂层机械性能的变化规律相同,850 °C 氧化处理后涂层耐磨性能也发生了严重衰退,显然,这也是由

高温氧化后成分和结构变化所致。结合喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层磨痕形貌(图 7)可观察到,喷涂态与 700 °C 氧化处理后涂层磨痕存在 2 种磨损形貌,一种为对磨副磨合后所形成的均匀磨损区;另一种则为磨粒磨损形成的非均匀磨损区。对于喷涂态涂层(图 7a),其均匀磨损区宽度约占磨痕总宽度的 1/4,该区域表面平滑,呈现与喷涂态涂层一致的多相组织形貌。涂层非均匀磨损区表面存在大量由 Cr_3C_2 相和破碎 Cr_2O_3 相所构成的磨粒,这造成了表面更为粗糙。对于 700 °C 氧化处理后涂层(图 7b),其均匀磨损区占总磨痕比例缩小,但该区域磨损深度显著增加。其形貌显示,该区域仍较平滑,但与喷涂态涂层相比,其表面出现较大面积的 Cr_2O_3 相。同时, NiCr 相比比例有明显下降,这也进一步反映出磨痕中 Cr_2O_3 也是由 NiCr 相氧化所形成。在涂层非均匀磨损区表面则可观察到大量的 Cr_2O_3 磨粒,这些磨粒在挤压作用下已嵌入到涂层组织中。 Cr_2O_3 的大量形成表明,非均匀磨损区在摩擦过程中发生了进一步氧化,而试验过程中的摩擦闪温则是导致该区域氧化加重的主要原因。由此判断,相比磨合区,非均匀磨损区应当是摩擦产热的主要场所。

800 °C 氧化处理后涂层磨痕形貌显示,其均匀磨损区比例进一步下降,该区域中开始出现局部磨粒,其非均匀磨损区已大部分被磨粒覆盖(图 7b)。对于 850 °C 氧化处理后涂层(图 7d),其磨痕宽度显著增加,原因则是由于在该温度时涂层机械强度严重衰退,导致相同载荷下对磨副侵入量加剧,进而造成涂层磨损率剧增。此外,观察磨痕发现其表面呈现为单一磨粒磨损形貌,已无磨合特征,这是由于涂层经 850 °C 氧化处理后已在表面预先形成一层 Cr_2O_3 ,在摩擦过

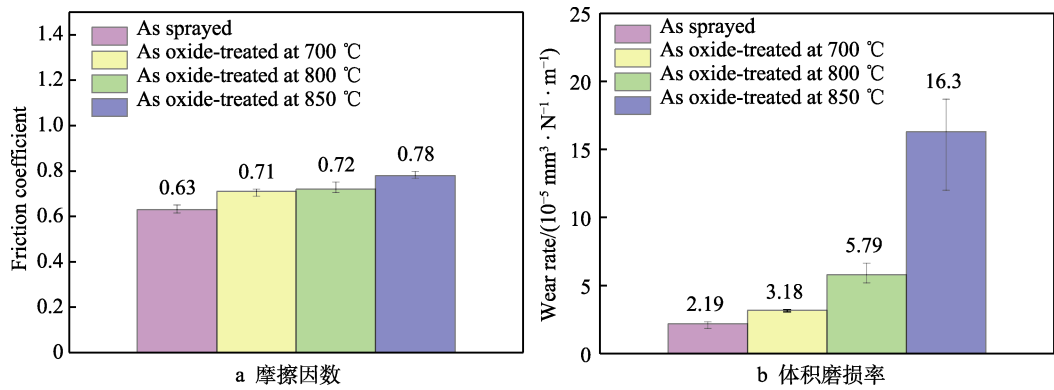


图 6 喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层摩擦学性能
Fig.6 Tribological properties of the coatings as sprayed and oxide-treated at 700, 800 and 850 °C: a) friction coefficient; b) volumetric wear rate

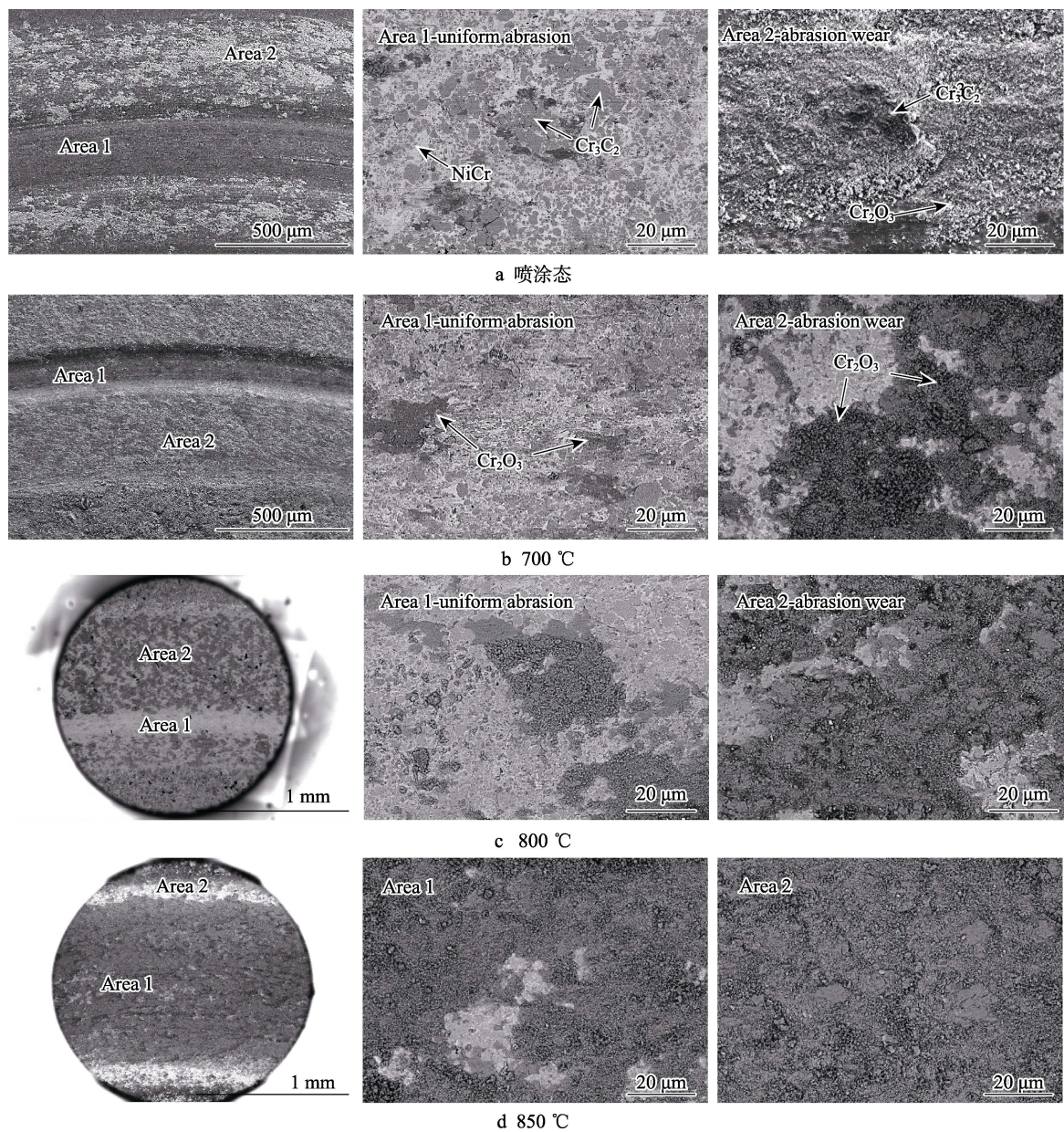


图 7 喷涂态及 700、800、850 °C 氧化处理后涂层磨痕形貌
Fig.7 The morphology of the worn tracks of the coatings as sprayed and oxide-treated at 700, 800 and 850 °C: a) the as-sprayed coating; b) 700 °C; c) 800 °C; d) 850 °C

程中这种脆性 Cr_2O_3 层通过自身破碎形成磨粒,从而起到阻止磨合的不良作用,使涂层磨损进一步加剧。

3 结论

1) 采用超音速火焰喷涂制备的 $\text{NiCr/Cr}_3\text{C}_2\text{-BaF}_2/\text{CaF}_2$ 涂层具有成分均匀、结构致密、结合力高等优点,但该涂层在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上氧化环境中会发生氧化诱导下的铬酸盐反应,该反应演变是以 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 润滑相表面迁移和表面 Cr 选择性氧化等行为作为基础,这不仅会破坏涂层中粘结相、耐磨相和润滑相分布均匀性,而且使得涂层孔洞、裂纹等缺陷有所增加,由此导致涂层机械和摩擦磨损性能下降。

2) $850\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化温度是该涂层性能急剧变化的“嬗变点”。在这一温度下涂层表面铬酸盐反应更为迅速,对涂层成分和结构破坏作用更为剧烈,造成涂层机械性能与喷涂态涂层相比下降 70% 以上,涂层抗磨损性能也降低了近 8 倍。结合强度由喷涂态的 75 MPa 急剧下降至 20 MPa,涂层近表显微硬度由 735HV 下降至 190HV。与喷涂态涂层相比,该温度氧化后涂层体积磨损率更是增加了近 8 倍。

3) 对于工作时闪点温度超过 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 的含氟化物刷式封严涂层而言,涂层在经历闪点温度后所发生的性能“嬗变”,应是其短期使用后失效的重要因素。提高涂层抗氧化性能、降低高温下铬酸盐反应烈度,将是改善涂层失效的有效方法。

参考文献:

- [1] STEINETZ B M, HENDRICKS R C, MUNSON J. Advanced Seal Technology Role in Meeting Next Generation Turbine Engine Goals[C]/the RTO AVT Symposium on “Design Principles and Methods for Aircraft Gas Turbine Engines”, Toulouse, France, 1998: 1-13.
- [2] 孙晓萍. 刷式密封性能和耐久性试验研究[J]. 航空发动机, 2002 (3): 37-41.
SUN Xiao-ping. Experimental Investigation of Performance and Durability of Brush Seal[J]. Aeroengine, 2002 (3): 37-41.
- [3] CHUPP R E, DOWLER C A. Performance Characteristics of Brush Seals for Limited-life Engines[J]. ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 1993, 115(2): 390-396.
- [4] 朱宗举. 刷式密封的设计与应用[J]. 燃气轮机技术, 2005, 18(3): 68-72.
ZHU Zong-ju. Design and Application of Brush Seals[J]. Gas Turbine Technology, 2005, 18(3): 68-72.
- [5] 孙晓萍, 李卫东, 刘晓远. 刷式密封设计与试验研究[J]. 航空发动机, 2005, 31(2): 21-23.
SUN Xiao-ping, LI Wei-dong, LIU Xiao-yuan. Design and Test of Brush Seal[J]. Aeroengine, 2005, 31(2): 21-23.
- [6] 何立东, 袁新, 尹新. 刷式密封研究的进展[J]. 中国电机工程学报, 2001, 21(12): 28-32.
HE Li-dong, YUAN Xin, YIN Xin. The Advance in the Investigation of Brush seal[J]. Proceedings of the CSEE, 2001, 21(12): 28-32.
- [7] 李军, 李志刚, 张元桥, 等. 刷式密封技术的研究进展[J]. 航空发动机, 2019, 45(2): 74-84.
LI Jun, LI Zhi-gang, ZHANG Yuan-qiao, et. al. Research Progress of Brush Seal Technology[J]. Aeroengine, 2019, 45(2): 74-84.
- [8] 田波, 寇磊, 姜马宝. 性能卓越的刷握式密封[J]. 燃气轮机技术, 2003, 16(1): 21-24.
TIAN Bo, KOU Lei, LOU Ma-bao. Study on Brush Seals in Turbines[J]. Gas Turbine Technology, 2003, 16(1): 21-24.
- [9] SLINEY H E. Self-lubricating Plasma-spraying Composites for Sliding-contact Bearings to $900\text{ }^\circ\text{C}$ [R]. 1974, NASA TN D-7556.2.
- [10] DELLACORTE C, SLINEY H E. Composition Optimization of Self-Lubricating Chromium-Carbide-Based Composite Coatings for Use to $760\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. ASLE Transactions, 1987, 30: 77-83.
- [11] DELLACORTE C. Tribological Composition Optimization of Chromium-carbide-based Solid Lubricant Coatings for Foil gas Bearings at Temperatures to $650\text{ }^\circ\text{C}$, Surface and Coatings Technology, 1988, 36: 87-97.
- [12] DERBY J, ENGLAND R. Tribopair Evaluation of Brush Seal Applications[J]. AIAA, 1992, 3715-3719.
- [13] DELLACORTE C, FELLESTEIN J A. Tribological Evaluation of PS300: A new Chrome Oxide-based solid Lubricant Coating Sliding Against Al_2O_3 From $25\text{ }^\circ\text{C}$ to $650\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. ASLE Transactions, 1997, 40: 163-167.
- [14] FELLESTEIN J A, DELLACORTE C. Preliminary Tuft Testing of Metallic Bristles Versus PS212, PS300, and HVOF300[R]. 1998, NASA/TM-107522.
- [15] DELLACORTE C, EDMONDS B, BENOY P. Thermal Processing Effects on the Adhesive Strength of PS304 High Temperature Solid Lubricant Coatings[J]. ASLE Transactions, 2002, 45:99-505.
- [16] DELLACORTE C. The Effects of Substrate Material and Thermal Processing Atmosphere on the Strength of PS304: A High Temperature Solid Lubricant Coating[J]. ASLE Transactions, 2003, 46: 361-368.
- [17] BALIĆ E E, BLANCHET T A. Thrust-washer Tribological Evaluation of PS304 Coatings Against Rene 41[J]. Wear, 2005, 259: 876-881.
- [18] DELLACORTE C, EDMONDS B J. NASA PS400: A new High Temperature Solid Lubricant Coating for High Temperature Wear applications[R]. 2009, NASA/TM—2009-215678.
- [19] 牛少鹏, 邓畅光, 张吉阜, 等. 超音速火焰喷涂碳化铬基涂层的高温摩擦磨损性能研究[J]. 表面技术, 2012, 41 (6): 10-13.
NIU Shao-peng, DENG Chang-guang, ZHANG Ji-fu, et. al. Study on High Temperature Friction and Wear Performance of Chromium Carbide Based Coatings Sprayed by

- HVOF[J]. Surface Technology, 2012, 41 (6): 10-13.
- [20] SU Wei-ming, ZHANG Jia-ping, ZHANG Ji-fu. Microstructure of HVOF-sprayed Ag-BaF₂-CaF₂-Cr₃C₂-NiCr Coating and Its Tribological Behavior in a wide Temperature Range (25 °C to 800 °C)[J]. Ceramics International, 2021, 47(1): 865-876.
- [21] AREVALO-LOPEZ A M, ATTFILED J P. Crystal and Magnetic Structures of the Brownmillerite Ca₂Cr₂O₅[J]. Dalton transactions, 2015, 44: 10661-10664.
- [22] DANIEL L D, SLINEY H E. Hardness of CaF₂ and BaF₂ Solid Lubricants at 25 to 670 °C[R]. 1987, NASA/TM-88979.
- [23] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. High Temperature Erosion-oxidation of Cr₃C₂-NiCr Thermal Spray Coatings under Simulated Turbine Conditions[J]. Corrosion Science, 2013, 70: 203-211.
- [24] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. The role of Microstructure in the High Temperature Oxidation Mechanism of Cr₃C₂-NiCr Composite Coatings[J]. Corrosion Science, 2009, 51(5): 1172-1180.
- [25] HUANG C B, DU L Z, ZHANG W G. Microstructure, Mechanical and Tribological Characteristics of Plasma, Detonation Gun and HVOF Sprayed NiCr/Cr₃C₂-BaF₂-CaF₂ Coatings, Surface Engineering[J]. 2013, 27: 762-769.

(上接第 234 页)

- [13] BATTEZ A H, GONZÁLEZ R, VIESCA J L, et al. CuO, ZnO₂ and ZnO Nanoparticles as Antiwear Additive in Oil Lubricants[J]. Wear, 2008, 265(3/4): 422-428.
- [14] BHARDWAJ V, CHOWDHURY R, JAYAGANTHAN R. Effect of Post-Annealing Treatment on Mechanical Properties of ZnO Thin Films[J]. International Journal of Thin Film Science and Technology, 2017, 6(1): 37-44.
- [15] ESSA F A, ZHANG Q, HUANG X, et al. Effects of ZnO and MoS₂ Solid Lubricants on Mechanical and Tribological Properties of M50-steel-based Composites at High Temperatures: Experimental and Simulation Study[J]. Tribology Letters, 2017, 65(3): 1-29.
- [16] CHAI Zhi-min, LU Xin-chun, HE Dan-nong. Atomic Layer Deposition of Zinc Oxide Films: Effects of Nanocrystalline Characteristics on Tribological Performance [J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 207: 361-366.
- [17] STASZUK M, PAKULA D, CHLADEK G, et al. Investigation of the Structure and Properties of PVD Coatings and ALD+PVD Hybrid Coatings Deposited on Sialon Tool Ceramics[J]. Vacuum, 2018, 154: 272-284.
- [18] 柴智敏. 原子层沉积薄膜摩擦特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2014, 41-43.
- CHAI Zhi-min. Study on Tribological Performance of Films Prepared by Atomic Layer Deposition[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014.
- [19] NGUYEN T, VALLE N, GUILLOT J, et al. Elucidating the Growth Mechanism of ZnO Films by Atomic Layer Deposition with Oxygen Gas via Isotopic Tracking[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(12): 4307-4315.
- [20] MIN Y S, AN C J, KIM S K. Growth and Characterization of Conducting ZnO Thin Films by Atomic Layer Deposition[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, 31(9): 2503-2508.
- [21] WANG Ai-ji, CHEN Ting-fang, LU Shu-hua, et al. Effects of Doping and Annealing on Properties of ZnO Films Grown by Atomic Layer Deposition[J]. Nanoscale Research Letters, 2015, 10: 75.
- [22] 于富成, 张晓琴, 柴利强, 等. 掺杂对 MoS₂ 基薄膜微观结构及力学性能的影响[J]. 兰州理工大学学报, 2017, 43(5): 18-23.
- YU Fu-cheng, ZHANG Xiao-qin, CHAI Li-qiang, et al. Effect of Doping on Microstructure and Mechanical Properties of MoS₂ Based Films[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2017, 43(5): 18-23.
- [23] ZABINSKI J S, SANDERS J H, NAINAPARAMPIL J, et al. Lubrication Using a Microstructurally Engineered Oxide: Performance and Mechanisms[J]. Tribology Letters, 2000, 8(2): 103-116.
- [24] 蔡旭, 雷勇杰, 李思勉, 等. 含 Ag 和 ZnO 钛铝基自润滑材料的摩擦学性能研究[J]. 武汉理工大学学报, 2017, 39(11): 79-85.
- CAI Xu, LEI Yong-jie, LI Si-mian, et al. Study on Tribological Properties of TiAl Matrix Self-Lubricating Composites Containing Ag and ZnO[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2017, 39(11): 79-85.
- [25] ZHANG Xiao-qin, XU Jiao, CHAI Li-qiang, et al. Carbon and Nitrogen Co-Doping Self-Assembled MoS₂ Multilayer Films[J]. Applied Surface Science, 2017, 406: 30-38.
- [26] BAO Y W, WANG W, ZHOU Y C. Investigation of the Relationship Between Elastic Modulus and Hardness Based on Depth-Sensing Indentation Measurements[J]. Acta Materialia, 2004, 52(18): 5397-5404.
- [27] LI Hao, ZHANG Guan-gan, WANG Li-ping. Low Humidity-Sensitivity of MoS₂/Pb Nanocomposite Coatings[J]. Wear, 2016, 350: 1-9.