

文章编号:1673-9981(2009)01-0014-05

干摩擦及水润滑下氧化铬陶瓷薄膜的摩擦学性能

罗飞¹, 高克玮², 陶春虎¹, 李志¹

(1. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 2. 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100081)

摘要:采用 UMT 摩擦学测试系统考察了氧化铬陶瓷薄膜/Si₃N₄ 摩擦副在干摩擦和水润滑下的摩擦学性能,通过对磨损表面形貌和磨痕表面的 X 射线能谱及二次离子质谱分析,探讨了其磨损机理.结果表明:水润滑可以有效地降低氧化铬陶瓷薄膜的摩擦系数和磨损率,主要原因是水引起主导磨损机制发生变化.水润滑情况下磨损表面生成了氢氧化铬的保护膜,磨损机制也由干摩擦时的粘着磨损转变为摩擦化学磨损和磨粒磨损.

关键词:氧化铬薄膜; 干摩擦; 水润滑; 摩擦化学
中图分类号: O484.5 **文献标识码:** A

在氧化物陶瓷材料中,氧化铬硬度较高^[1],并具有极好的化学稳定性、抗高温性能、摩擦系数小等特点,可用作微电子器件的阻挡层和磨损器件的保护层^[2-3].在航空航天领域,氧化铬薄膜材料常被用于太阳能吸收装置、易磨损部件的保护层、航天器的表面及发射器的隔热层^[4-6].

在一些特殊领域,润滑油的泄漏和燃烧易污染自然环境,人们提出用水润滑系统来替换油润滑系统.众所周知,水具有安全无污染、价廉易得及优异的冷却性能等优点,是一种有着广阔发展前景的润滑介质.但水的沸点低、粘度低、氧化性强、成膜能力差,易造成金属摩擦副的氧化腐蚀和粘着磨损.因此,研制与水润滑相匹配的摩擦副材料具有重要的科学意义和经济价值.

本文利用磁控溅射方法在高速钢基体上沉积氧化铬薄膜,通过球盘磨损实验考察了其在干摩擦和水润滑条件下的摩擦学行为,就摩擦系数的降低、磨损机制的转变和摩擦化学机制等方面进行了探讨.

1 实验材料与方法

在 UMT 摩擦学测试系统上进行摩擦磨损实

验,摩擦副的接触方式为球-盘接触,其中氧化铬薄膜试样固定在下方的载物台上静止不动,直径 3.175 mm 的氮化硅陶瓷球与上方的传感器相连,作水平往复运动.摩擦副材料的性能见表 1.磨损实验的法向载荷为 2 N,行程为 2 mm,滑动速度为 2 mm/s.在摩擦磨损实验过程中将去离子水加入摩擦表面以实现水润滑.

表 1 摩擦副材料的性能

Table 1 Properties of experimental materials

材料	硬度/ GPa	弹性模量/ GPa	$K_{1c}/(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$	$Ra/\mu\text{m}$
Cr ₂ O ₃	25	224	6.9	≤0.009
Si ₃ N ₄	33	310	7.8	≤0.014

UMT 摩擦学测试系统的传感器能够主动反馈摩擦过程中法相载荷的波动,并及时给予补偿.该系统同时记录了摩擦力的波动情况,可通过公式(1)计算出摩擦系数 μ .氧化铬薄膜试样的磨损率 ω 可通过公式(2)计算得到.

$$\mu = \frac{F}{P}, \quad (1)$$

收稿日期:2008-11-24

作者简介:罗飞(1978-),女,辽宁人,博士后.

$$\omega = \frac{V}{P \cdot l} \quad (2)$$

式(1)和(2)中, F 为摩擦力; P 为所加的法相载荷; l 为磨损实验中压头滑过距离; V 为薄膜磨损体积, 其计算公式如式(3):

$$V = 2\pi r l \left(r - \left(r^2 - \frac{w^2}{4} \right)^{1/2} \right) \quad (3)$$

式(3)中, r 为磨球半径; l 为磨痕长度; w 为磨痕宽度, 由磨痕的显微图片测得。

用扫描电子显微镜观察薄膜材料的表面形貌及磨痕的显微形貌; 用 X 射线能谱及二次离子质谱仪分析磨痕表面的组分。

2 实验结果与讨论

2.1 水润滑对氧化铬薄膜摩擦系数的影响

图 1 为氧化铬薄膜在干摩擦及水润滑的情况下摩擦系数的变化趋势。由图 1 可知, 在干摩擦状态下, 氧化铬薄膜和氮化硅陶瓷球间的摩擦系数保持在 0.4 左右。而在水润滑的情况下, 摩擦副间的摩擦系数明显降至 0.25, 水介质的润滑作用非常明显。

在摩擦过程中接触界面上有润湿性较好的液膜(如水膜)存在时, 表面能的作用会使接触或非接触微凸体上出现凹形弯月面, 表面张力在弯月面内产生负的拉普拉斯压力而形成一定引力。压力差与微凸体的浸没面积之积等于粘着力, 被称为弯月面力^[7]。如果接触面完全浸入液体中发生摩擦时, 就不存在弯月面力, 而只是发生液膜剪切, 此时的摩擦系数就非常小。

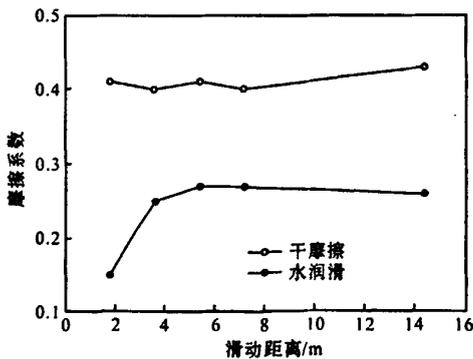


图 1 氧化铬薄膜在干摩擦及水润滑下的摩擦系数
Fig. 1 Friction coefficient of chromium oxide coatings in dry friction and water lubrication conditions

2.2 水润滑对氧化铬薄膜磨损性能的影响

图 2 为氧化铬陶瓷薄膜的磨损率随着滑动距离变化的曲线。由图 2 可知, 磨损率随着滑动距离的增大呈下降趋势, 摩擦副间处于平稳磨损阶段。在滑动距离相同的条件下, 氧化铬薄膜的磨损率在水润滑状态下比干摩擦状态下低。

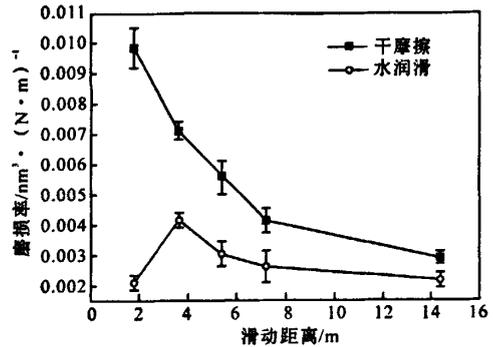


图 2 氧化铬薄膜在干摩擦及水润滑下的磨损率变化曲线
Fig. 2 Wear rate of chromium oxide coatings in dry friction and water lubrication conditions

从图 3 磨痕的表面形貌可以看出, 在两种润滑状态下磨损机制发生了改变。在干摩擦的磨痕表面(图 3a)可以看到有大量的黑色痕迹, 通过能谱分析(图 3c, 3d)发现黑色部分有 Si 元素的存在, 而浅色部分仅是薄膜的 Cr 元素, 这说明在磨损过程中发生了粘着现象, 氮化硅磨球的成分转移到了薄膜表面。在水润滑的磨痕表面也有颜色的变化, 如图 3b 中的 C, D 所示, 但通过能谱分析(图 3e, 3f)发现不同颜色部分的成分没有明显的区别, 都没有硅元素, 同时还可看出磨痕表面有少量的凹坑, 这是薄膜上的材料被粘着到其它表面所留下的痕迹, 磨痕中大部分为塑性变形和磨粒的犁沟痕迹, 说明在水润滑的情况下磨损机制以磨粒磨损为主。

两个非常贴近的微凸体通过原子间的吸引力将形成粘着点。从广义上理解, 粘着是由物理作用或化学作用引起的。化学作用包括共价键、离子键或静电键、金属键及氢键。物理作用包括范德华力, 范德华力比分子间的化学作用力要小的多。当两个物体非常接近时, 界面之间就会出现这些作用力。两个固体表面接触时, 如果一种材料的内聚力较弱, 那么接触界面的粘着力可能大于材料的内聚力, 此时分离两个固体将导致内聚力较弱的材料转移到内聚力较强

的材料表面. 在本试验过程中, 当摩擦面之间有水时, 由于从氧化铬薄膜或者氮化硅磨球表面上粘着撕脱下来的磨屑会很快吸附一些水分子, 致使其表面能降低, 摩擦面的表面能也会降低, 从而使磨屑再粘附到薄膜表面的可能性明显减小. 在这种情况下, 磨屑也很难粘附到偶件陶瓷球的表面形成转移

膜, 这些磨屑会很快脱离摩擦面. 干摩擦下的情况与此明显不同. 虽然大气中的氧会对新磨屑及摩擦表面产生氧化作用, 但它降低表面能的作用实际较小. 因而粘着撕脱下来的磨屑可以很快再粘附到薄膜的表面.

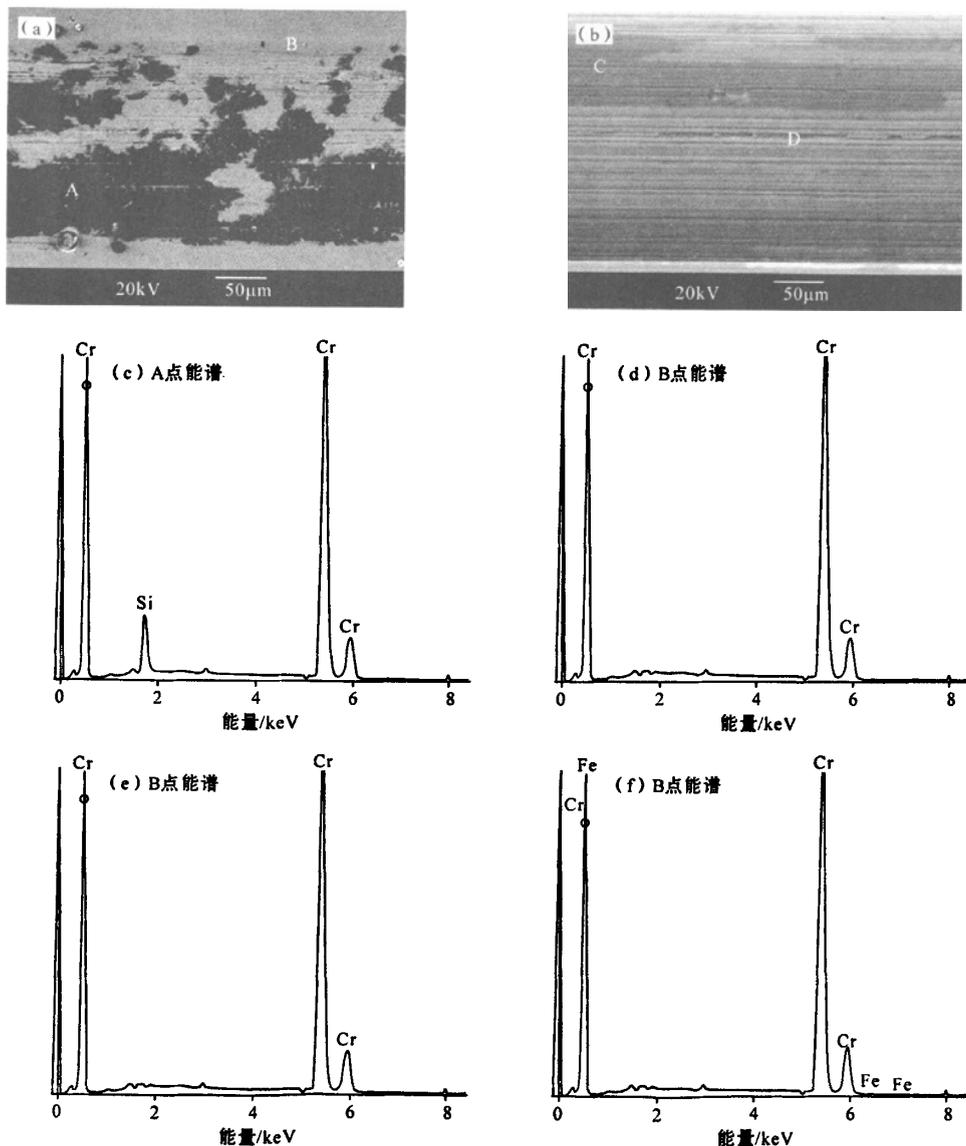


图3 磨痕表面形貌及其微区能谱

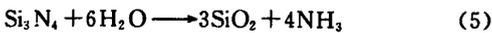
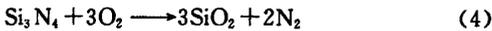
(a)干摩擦磨痕表面;(b)水润滑磨痕表面;(c)A点能谱;(d)B点能谱;(e)C点能谱;(f)D点能谱

Fig.3 SEM micrographs and EDS patterns of the worn surface of chromium oxide coatings

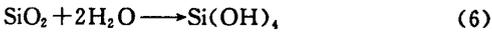
(a) Worn surface under dry friction; (b) Worn surface under water lubrication; (c)EDS patterns of A point;

(d)EDS patterns of B point;(e)EDS patterns of C point;(f)EDS patterns of D point

物理吸附膜、化学吸附膜、化学反应膜和环境污染将降低接触面之间的粘着. 在空气中,金属表面吸收氧气和水蒸气形成几个分子厚的表面膜,这些污染物的薄膜能够有效地降低薄膜的粘着特性. 同时,在磨损过程中由于压头与薄膜之间的滑动接触引起温升,导致界面发生的摩擦化学反应也会强烈的影响到材料的摩擦磨损性能. 实验中所用的磨球材料 Si_3N_4 会在氧化环境下形成氧化膜,其反应如式(4)或式(5).



氧化物陶瓷能够与水或水蒸气发生反应,其反应如式(6).



在摩擦磨损过程中 Si_3N_4 与氧气和水发生的摩擦化学反应,同时导致摩擦系数减小^[7-9]. 图4为氧化铬薄膜在水润滑环境下的磨痕及原始表面的阳离子谱. 由图4可知,在磨损表面出现了 $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ 离子基团,而在原始表面仅有一些碳氢化合物的污染物出现,从而可以判断氧化铬薄膜在磨损过程中与水发生了摩擦化学反应,生成了氢氧化物的反应膜,其反应如式(7).



在水润滑条件下的磨损过程中水分子覆盖薄膜表面,随时可以补充到压头和薄膜之间,生成氢氧化铬的含量远远高于干摩擦情况下,这对减小摩擦系数、降低磨损具有显著的影响.

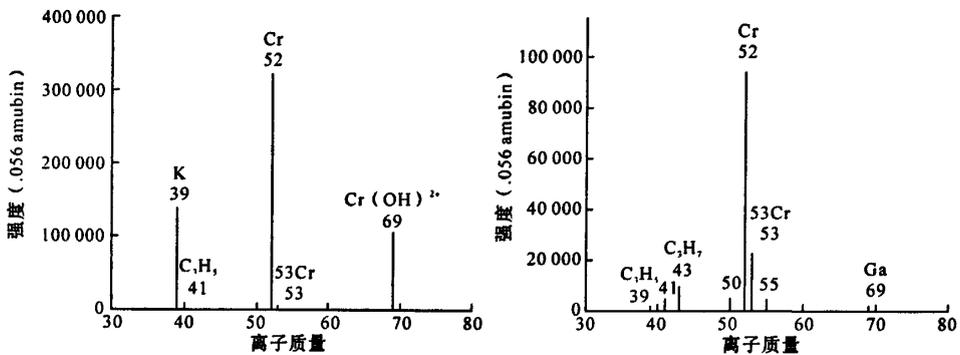


图4 水润滑时磨痕及原始表面的二次离子质谱

(a)磨痕区域 SIMS; (b)原始表面 SIMS

Fig. 4 ToF-SIMS patterns of worn surface(a) and unworn surface(b)

3 结 论

在磨损过程中水润滑的引入可以有效地降低氧化铬薄膜的摩擦磨损,主要是由于主导磨损机制发生变化:干摩擦下陶瓷的磨损机制以粘着磨损为主,水润滑下则以摩擦化学磨损和磨粒磨损为主. 在磨损过程中水分子与氧化铬薄膜发生摩擦化学反应,生成氢氧化铬的反应膜,有助于改善磨损状况.

参考文献:

[1] 张玉龙,马建平. 实用陶瓷材料手册[M]. 北京:化学工业出版社,2006.
 [2] 纪爱玲,汪伟,宋贵宏. 电弧离子镀氧化铬涂层的组织结

构及硬度[J]. 金属学报,2003(9):979-983.

[3] SOURTY E, SULLIVAN J L, BIJKER M D. Chromium oxide coatings applied to magnetic tape heads for improved wear resistance [J]. Tribology International, 2003, 36: 389-396.
 [4] MANUEL F, TEIXEIRA V, CLARISSE M. Microtopographic inspection of Cr-Cr₂O₃ cermet solar absorbers [J]. International Journal of Photoenergy, 2007, 3789 (18): 140-148.
 [5] WANG Da-yung, LIN Jian-hong, HO Wei-yu. Study on chromium oxide synthesized by unbalanced magnetron sputtering[J]. Thin Solid Films. 1998, 332: 295-299.
 [6] 王家序,陈战,秦大同. 以水为润滑介质的摩擦副关键问题研究[J]. 润滑与密封, 2001(1): 34-36.
 [7] BHARAT B. 摩擦学导论[M]. 葛世荣,译. 北京:机械工

业出版社,2007:219.

[8] GEE M G, BUTTERFIELD D. The combined effect of speed and humidity on the wear and friction of silicon nitride[J]. *Wear*, 1993, 162-164: 234-245.

[9] FISCHER T E, TOMIZAWA H. Interaction of tribo-chemistry and microfracture in the friction and wear of silicon nitride[J]. *Wear*, 1985, 105: 29-45.

Tribological behavior of chromium oxide coatings under dry friction and water lubrication conditions

LUO Fei¹, GAO Ke-wei², TAO Chun-hu¹, LI Zhi¹

(1. *Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China*; 2. *University of Science & Technology Beijing, Department of Materials Physics and Chemistry, Beijing 100081, China*)

Abstract: The tribological properties of magnetron sputtering chromium oxide coating sliding against Si₃N₄ ceramic ball under dry friction and water-lubricated condition were investigated on an UMT tribological tester. The morphology of the worn surface and the elemental composition of the wear debris were examined by means of Energy Disperse Spectroscopy (EDS) and secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS). It has been found that friction and wear rate of chromium oxide coating can be effectively decreased by water lubrication because of the change of the main wear mechanisms caused by water lubrication. Tribo-chemical reaction of chromium oxide coating took place under water lubrication. With the generation of the protective film composed of chromium hydroxide formed on the worn surface, the wear mechanisms changed from adhesive wear under dry friction to tribo-chemical and abrasive wear under water lubrication.

Key words: chromium oxide coating; dry friction; water lubrication; tribo-chemical reaction