

耐磨(兼及耐蚀)材料研究的进展

李诗卓

(中国科学院金属研究所)

设计师多年来把材料强度作为设计的重要指标,希望制造的机械零件具有相近的强度,即提出了“等强度设计原则”以期得到理想的使用效果。实际表明:由于强度原因引起断裂的失效事故其几率比磨损和腐蚀造成的要少得多,只不过磨损和腐蚀大多是逐渐发生的“慢性病”,不如骤发性的断裂事故那样为人们所注目。统计数字表明机械装备因磨损腐蚀造成的经济损失要比断裂失效大得多。因此近来提出用“等寿命设计”代替“等强度设计”的思想,从材料科学和工程观点看来也就是把磨损和腐蚀问题的研究提到应有的高度。

磨损是指相对运动物体表面发生不希望出现的材料流失或残余变形现象,而腐蚀则是材料与环境反应引起的破坏与变质。前者是力学因素造成的表面破坏,后者主要是化学或电化学因素的破坏。两者具有完全不同的性质,因此腐蚀及磨损的研究分别属于不同的专业领域。材料的耐蚀性和它们的化学及电化学性质有关,而耐磨性则和机械性能有联系。工作环境对它们都发生明显影响,则是两者的共性。就同一种材料而言,耐磨性和耐蚀性之间往往存在一些矛盾。例如,提高钢的耐磨性的有效办法是增加其碳化物含量,但随着碳含量的增加,其耐腐蚀性能却明显下降。

在生产实际中,磨损及腐蚀经常同时作用在一个零件上,两者协同作用加速了材料的破坏。研究材料腐蚀及磨损用的现代分析测试技术和设备以及为控制这两类破坏采用的表面处理工艺有很多相同之处。因此,材料科学对腐蚀、磨损进行综合研究将促进耐磨、耐蚀材料和防护工艺的发展。当前能源的开发利用和节约成为我国经济建设中的重要问题。石油和煤的开采及综合利用,水力资源的开发等都遇到大量材料磨损腐蚀问题。甚至一些新的工艺流程能否实现也要以能否圆满解决材料的耐磨损和

耐腐蚀问题为先决条件。因此,材料科学家和工程师们不断致力于腐蚀磨损机理和耐磨耐蚀材料及防护工艺的研究。本文对近年来这类材料(着重耐磨材料)研究的进展作一简介。

一、材料的耐磨耐蚀性

耐磨性及耐蚀性是材料在具体环境中表现出来的而不是固有的性能,因此影响因素除材料本身的显微组织、表面及应力状态等外,还必须考虑环境参数。研究腐蚀磨损机理就是了解介质和摩擦协同作用下材料从表面流失的原因和过程。只有弄清机理和影响因素才有可能对这种破坏形式加以控制。单纯的磨损过程通常分为四种:(1)粘着磨损。这是一种因表面接触点出现冷焊而又被撕裂的过程;(2)磨料磨损。这是硬质凸峰点或粒子对软表面造成的划伤;(3)表面疲劳。这是两个接触表面因交变应力引起的点坑状破坏;(4)腐蚀磨损。这是发生在磨蚀介质中的上述各类磨损。显然,腐蚀磨损是讨论介质对前几类磨损所起的加速过程,一般不包括在常温空气环境中因表面氧化而出现的氧化磨损,主要讨论酸、碱、盐、高温燃气及海水、泥浆等环境的腐蚀磨损现象。这在化工机械、石油钻采设备、燃烧煤粉的工业锅炉以及各种动力机械中均可见到。

一般来说,材料磨损是作相对运动的表面因分子机械力、硬粒子犁削或交变剪切应力的作用造成塑性变形、微切削和微断裂的过程。如果在两摩擦面间加入第三个表面防止其发生接触或使剪切应力分布更加均匀,便有可能减少磨损,这就是润滑作用。当摩擦面在腐蚀介质中工作时,表面上出现的腐蚀产物有的会溶解于介质,或虽不溶但却不能形成致密的并与底材紧密结合的保护膜,则剪切力的作用就会加速材料的腐蚀。如果有些材料在介质中的腐蚀产物性能稳定,又能牢固附着在表面,并能承

受一定机械力，就能起到保护作用。在剪切力增大到某一数值后保护膜破裂，这时暴露出的新鲜表面继续发生腐蚀。因此材料的耐磨耐蚀能力首先决定于它在介质中能否形成保护膜以及膜的生长速率和承载能力。苏联学者 Лазарев 根据实验提出一个腐蚀磨损模型^[1]，见图 1。从图 1 可看出材料腐蚀磨损联合作用的情况。既然腐蚀磨损是一个电化学和机械力协同作用过程，科学家们自然会用电化学保护法来控制材料的腐蚀磨损，例如用外加电位促使合金表面生成钝化膜减少腐蚀作用并降低剪切力对材料表面造成的损伤。1985 年美国科学家研究外加电位对材料耐磨性的影响已经取得初步结果^[2]。国内也在开展这方面的研究，希望能建立一个定量或半定量方法，通过实验估算材料的耐腐蚀磨损能力^[3]。不过目前还未达到目的，尚需继续探索。

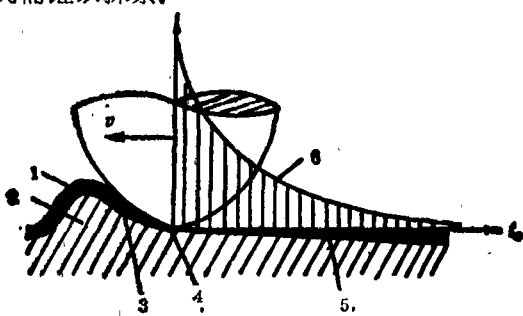


图 1 腐蚀磨损模型

1. 钝化保护膜；2. 底材因摩擦作用发生的变形；3. 在剪切力作用下膜层破裂部位；4. 新鲜表面；5. 修复的钝化膜；6. 随时间增长而继续钝化导致腐蚀电流下降

工业中常见的另一类腐蚀磨损是含固体粒子的高温气流或液流对材料的冲蚀，前者如粉煤锅炉管道因燃气中 SO_2 、 H_2S 、 CO 甚至 HCl 等成份加上飞尘的作用而损坏，后者多发生在石油化工行业的输液泵及阀门中。金属材料在这类环境中亦会生成腐蚀产物，它们的生成与剥离速度决定材料的腐蚀冲蚀性能。美国科学家研究过镍基合金产生氧化皮后再受冲蚀的破坏规律。图 2 表示由柱状晶表层和等轴晶中间层组成的 NiO 表皮在受外来粒子冲击后逐渐破裂而暴露出底材的过程。在高温下，氧化和

冲蚀将在金属表面协同作用，加速材料破坏，因此材料的耐腐蚀冲蚀能力也与膜层的生成和破坏过程有关。图 2 表示的只是腐蚀产物形成后的冲蚀过程，实验表明材料在这两层破坏时冲蚀率明显不同^[4]。

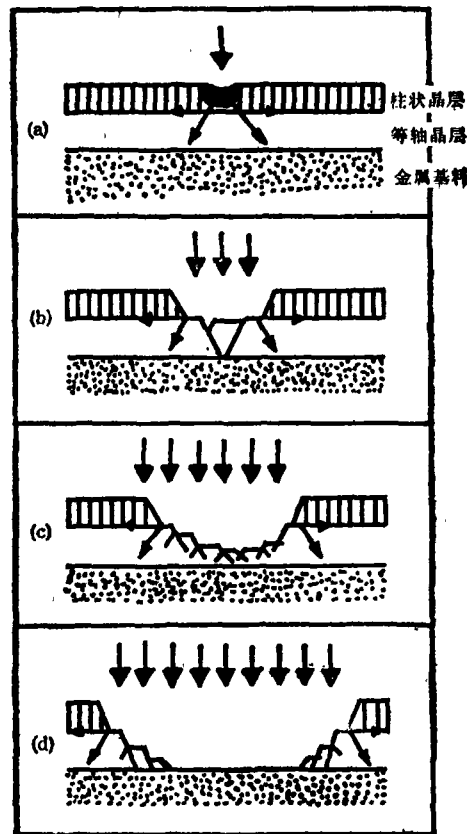


图 2 带氧化皮合金的冲蚀模型

(a) 粒子冲击时柱状晶表层开始剥落；(b) 等轴晶层暴露并受到冲击；(c) 等轴晶层冲蚀；(d) 底材金属暴露

综上所述，材料在介质中腐蚀产物的生成率，保护作用以及它在剪切力作用下发生破坏的过程是决定材料耐腐蚀和耐磨损性能的关键。陶瓷及高分子材料与金属材料则完全不同。陶瓷具有好的化学稳定性和高硬度，既耐磨又耐蚀，可惜它们对冲击载荷十分敏感。如果外界温度或载荷突然变化，陶瓷构件易出现脆断而失效，其另一缺点是不易成型为形状复杂的零件，在工程上的应用受到限制。当前陶瓷增韧的研究是材料科学中一个引人注目的方向。高分子材料中也有一些品种如聚四氟乙烯

耐腐蚀性能优良而且摩擦系数很低，因此在化工机械中获得广泛应用，其主要缺点是强度不如金属高而且热稳定性较差，故在重载或对尺寸稳定性要求严格的部件上不能应用。

二、耐磨和耐蚀材料的现状及发展

从表1可以了解到耐磨材料可能获得的应用范围^①。在腐蚀介质中使用这些材料时还应考虑其化学稳定性及表面剪切力对腐蚀产物的

影响。下面分别介绍目前通用的耐磨材料系列：钢及铸铁，难熔金属及高温合金，铜合金，高分子材料，碳化物及陶瓷，碳素等，并兼论它们在腐蚀介质中的使用情况。

1. 钢及铸铁 钢及铸铁是目前各类机械中应用最广的结构材料。低合金钢虽然价廉但却不是理想的耐磨耐蚀材料。近三十年来，利用低合金钢作底材加上表面处理工艺扩大了它们的应用范围。用于抗磨耐蚀的表面处理工艺很多，从

表1 耐磨材料及对各类磨损的适用情况

材 料		磨损方式		无润滑 滚动	润滑 滚动	无润滑 滑动	润滑 滑动	冲击 磨损	流体 冲蚀	滚动 磨料	滑动 磨料	三体 磨料	粒子 冲蚀	液滴 冲蚀	气蚀
		无润滑 滑动	润滑 滑动												
结 构 合 金	表面处理	×*	×							×	×	×			
	硬面堆焊	×						×		×	×	×	×	×	
	软涂层	×	×												
合金钢			×	×	×	×	×	×		×	×	×	×		
工具钢		×	×	×	×	×	×	×				×			×
不 锈 钢	PH 钢			×	×				×						
	马氏体钢		×	×	×							×			
铸 铁	灰口	×	×	×						×		×			
	白口	×	×							×		×			
高 温 金 属	难熔金属	×	×	×				×	×			×			×
	高温合金								×						
铜 合 金	青铜		×												
	镀青铜		×					×	×						
碳化物		×										×	×	×	
陶 瓷		×		×								×	×	×	
高 分 子	热固	×								×				×	
	热塑	×	×											×	
	弹性		×										×		×
碳 素		×													
复合润滑材料		×	×												

* ×表示可以应用并能起耐磨作用。

表层与底材的结合情况可分为有明显界面的外敷性涂层和存在过渡区的扩散性涂层两类。常用的底材是含 0.5—1% C, 1.2—1.5% Cr 的低合金钢。显然，表面处理是提高材料耐磨耐蚀性

的有效方法。因为要求一种材料满足各项性能指标往往是不现实的，耐蚀性好的材料其耐磨性未必能满足要求，故常用表面处理以提高其耐磨性。表2是各类涂层工艺对不同磨损可能

起到防护作用的统计^[6]。

表 2 涂层工艺对各种磨损的防护作用*

涂层工艺	磨料磨损	粘着磨损	冲蚀	微动磨损	腐蚀磨损	冲击磨损
电镀	C	A	C	C	A	/
化学镀	C	C	/	/	A	/
蒸气沉积	A	C	A	×	×	/
热喷涂	A	A	B	B	C	/
溅射	/	A	/	/	/	/
堆焊	A	C	/	C	B	A
有机涂层	C	B	A	C	A	/
化学转化膜	/	A	A	B	C	/
扩散层	A	A	/	B	/	C

* A——主要使用； B——经常使用； C——偶然使用；
×——可能使用； / 表示不适用。

不锈钢是腐蚀介质中的常用材料。著名的 18Cr/8Ni 奥氏体不锈钢在无润滑条件下极易发生冷焊而导致擦伤，必须用耐磨性更好的沉淀硬化 (PH 钢) 或马氏体 (400 系列) 不锈钢代替。因为可以通过热处理提高其硬度以增加耐磨性，但随硬度增加其耐蚀性能下降，在温度高于 315℃ 或在海水中时耐磨耐蚀性能较差。强碱性溶液中只能使用超低碳铁素体不锈钢，即一种含高铬和一定量钼的新钢种才能经受环境的腐蚀。但因含碳量太低，钢的耐磨性很差，目前正利用加氮或渗氮的方法来提高耐磨性。

另一类耐磨性好的钢是工具钢，它们的含碳量高达 0.7% 以上，还有大量 Cr, Mo, W, V 等容易形成碳化物的元素。由于这类钢经热处理后有大量的弥散碳化物分布在马氏体基体内，故具有高的红硬性和断裂韧性，为提高其耐磨耐蚀性，在其中还加入适量的钴。当前在工具钢表面用气相沉积法加涂超硬涂层如 TiC, TiN 等，不仅能提高工具的使用寿命 3—5 倍甚至几十倍，而且耐蚀性也有明显改善。

高锰钢是著名的耐冲击磨损钢种，在矿山凿岩、球磨破碎机械中已得到广泛应用。但它优越的加工硬化性能往往由于工况环境不能满足而得不到充分发挥，同时也因为耐蚀性不佳和

成本高而在某些冲击不严重的环境中，为中锰加少量铬、钼的合金钢以及既耐磨又耐蚀的合金白口铸铁部分替代，只有在如颚式破碎机齿板、圆锥破碎机轧臼壁中才不得不用高锰钢。近年来国内外尚在继续研究高锰的微合金化和改性。铸铁是一类显微组织不均匀材料，它与钢的最大区别在于含碳量高。自由状态的石墨或碳化物分布在珠光体、贝氏体或马氏体中，浇注成型时的冷却速度、碳量、合金元素种类及含量决定了它的最终结构是白口或灰口铸铁。虽然硬质碳化物使白口铸铁十分耐磨，但由于碳化物在腐蚀介质中容易形成微电池的阴极，因而会加速其腐蚀。常见的碳化物及其硬度值见表 3^[7]。

表 3 碳化物及其硬度值^[7]

名称	分子式	硬度 HV	名称	分子式	硬度 HV
碳化硼	B ₄ C	3700	碳化钽	TaC	1800/2450
碳化铬	Cr ₇ C ₃	1600	碳化钛	TiC	2000/3200
碳化铬	Cr ₃ C ₂	1300	碳化钒	VC	2460/3250
碳化铪	HfC	2270/2650	碳化钨	WC	2100/2400
碳化钼	MoC	1800	碳化钨	W ₂ C	1450
碳化铌	NbC	2400/2850	碳化锆	ZrC	2360/2600

白口铸铁硬而脆，不能车削。而灰口铸铁因有大量鳞片或球状石墨，加工性能好，且价廉。自由状态石墨容易吸附润滑油且有良好润滑性能，因而使用较广泛，但因强度特别是疲劳强度低，故灰口铸铁只能在轻载下作零件材料。提高铸铁中含磷量 (>3%) 可以得到网状磷共晶从而增加它的耐磨性，但这种铸铁质脆多孔，使用时应采取防止断裂。

铬是提高耐磨耐蚀性的主要合金元素，因它在钢或铸铁中以固溶方式强化基体，同时还形成 Cr₇C₃ 及 Cr₃C₂ 等高硬度相，从而提高合金的耐磨耐蚀性。固溶强化的作用主要是提高耐蚀性，而碳化铬相则可以增加耐磨性。图 3 给出三种高铬白口铸铁在腐蚀介质中的耐磨性。当基体中铬含量低时，虽其硬度高达 RC = 65，但耐磨性却低于 RC = 63 基体中含 Cr 高的材料。只有 Cr 固溶量相同时合金的硬度高耐磨

性才好^[10]。

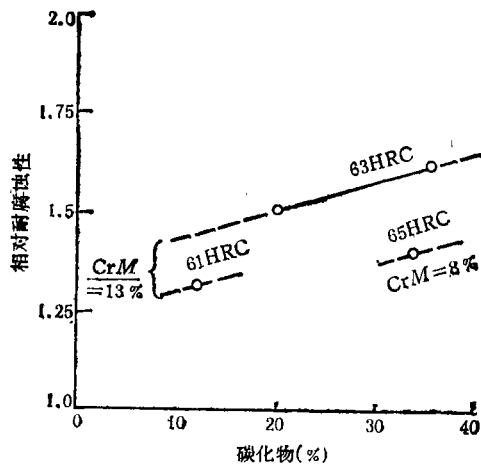


图3 高铬铸铁碳化物及铬含量对腐蚀磨损的影响 (CrM为基体中铬含量)

目前公认白口铸铁有两个系列: 镍硬铸铁及高铬铸铁。表4是国内外常用的牌号和成分。

泥浆泵多用高铬或镍硬铸铁制作, 虽然耐磨性好但因显微组织不均匀而使其在强腐蚀介质中耐磨耐蚀性能变坏, 如15Cr-3Mo铸铁在1NH₂SO₄的砂浆中磨蚀失重比清水砂浆高出约20倍¹⁾。尽管如此, 目前在废水处理和磷酸盐矿物开采等工程中使用的泥浆泵材料 Ni-硬4占80%, 15Cr-Mo占15%, 而钢只占5%, 其使用寿命达1—2yr 随着酸度增加(pH < 2.0),

表4 耐磨合金铸铁成分表^[9]

材料	C	Ni	Cr	Mo	Cu
Ni-硬1	3.0/3.6	3.3/4.8	1.4/4.0	<1.0	/
Ni-硬2	<2.9	3.3/5.0	1.4/2.4	<1.0	/
Ni-硬4	2.6/3.2	5.0/6.5	7.0/11.0	<1.0	/
12Cr	2.4/3.6	<0.5	11/14	0.5/1.0	<1.2
15Cr-Mo	2.4/3.6	<0.5	14/18	1.0/3.0	<1.2
20Cr-Mo	2.0/3.2	<1.5	18/23	1.0/2.0	<1.2
25Cr	2.3/3.0	<1.5	23/30	<1.5	<1.2

Ni-硬4只能使用六个月, 这时不得不更换含铬更高、含碳量较低的铸铁或高硅铸铁。硅铸铁虽然耐蚀, 但质硬且脆, 故使用时应加注意。当前发展出的一些组织十分均匀的微晶甚至没有晶界的高硬度材料即金属玻璃(非晶态金属),

这给研制新型耐磨耐蚀材料指出一个途径。

2. 难熔金属及高温合金 在构件需要高温强度及耐磨性时常会使用高熔点金属如钨、钼、铌等。但这些金属在高温空气中极易氧化, 必须采取保护措施。由于这类金属价格高以及比重大, 故多用作热喷涂原料以提高钢制零件的耐磨耐蚀性能, 钼涂层可提高钢件耐磨性及抗氯化氢腐蚀能力, 而钨却特别适用于制造印刷机械中耐墨水或颜料浸蚀的零件。此外 Os, Rh, Re 等都有良好的耐磨耐蚀性, 也因价格高昂只在电镀层上作特殊应用。高温合金有铁、镍、钴基三个系列, 它们含大量的铬、铝、钼、铌及钛等合金元素, 在温度高达1000℃环境中尚有相当的强度, 故主要用在燃气涡轮叶片、高温阀门密封面上。镍基高温合金的抗擦伤性能较差。钴基合金有良好的耐磨耐蚀能力, 甚至在高温熔盐系统中也能正常工作, 但由于钴价太贵且资源缺乏, 故多以硬面堆焊工艺为主来发展钴基合金材料。著名的司太立合金(stellite)含钴54—69%, 磨擦合金(tribaloy)含钴49—56%, 它们都在工业上得到广泛应用。为节约钴量, 新发展出含32—33%钴的耐磨耐蚀堆焊合金具有更好的性能, 已由美国Cabot公司投产应用^[10]。燃烧褐煤的流化床埋管受到严重的冲蚀, 故选材问题受到重视。实践表明钴基、镍基高温合金在流床中抗磨蚀性能均不如Fe-Cr-Al, Fe-Cr-Si系的铁素体合金。这是开发利用低热值煤时必须注意的选材动向。

3. 铜合金 铜合金有较高的热导率及耐腐蚀能力, 特别是在边界润滑下与钢对磨时耐磨性好。它们易加工成形, 所以广泛用作轴瓦材料及自来水阀门零件。最常见的Cu-Sn合金中Sn高于8%时生成硬质金属间相而提高耐磨性, 如加入10%以上的Pb, 则可在基体中形成球状弥散铅, 它将以涂抹方式作润滑剂而保护对磨件, 因此也是一类性能优良的轴承材料。Cu-Sn, Cu-Pb合金的强度太低, 因而又发展了新的

1) 岳钟英、周平安、史晋宏, 中国机械工程学会材料学会第一周年论文集, (1986), 493。

Cu-Al, Cu-Al-Bc 等铜合金。这些材料的强度和抗海水腐蚀能力较高,已应用在高级轴承及舰船的螺旋桨上。和铜合金相比较,钛合金具有强度高,易钝化且钝化膜致密耐蚀等特点。它还与人的体液有较好的相容性,故常用作人工关节。但因它的耐磨性较差故需进行表面改性处理(如离子注入或氮化),方能得到满意的耐磨耐蚀性能。初步实践表明,钛合金在耐磨抗蚀方面还有很大潜力可以发掘。

4. 高分子材料 高聚物具有金属及陶瓷无法比拟的优点,其弹性模量低且易于实现弹流润滑,特别是它抗粘着,化学稳定性好,并能承受一定温度,故在滑动接触中应用广泛。通常把高分子材料分为三类:热塑性(即加热后熔化或软化的材料)、热固性(即受热后分解变脆材料)和弹性体(如橡胶类能产生大弹性变形的材料)。因为热塑性材料超过一定载荷及摩擦速度后会发生软化而磨损突然增大,故高分子材料应把载荷 P 及速度 v 的乘积作为其摩擦性能指标。利用纤维、填料增强可以提高它们的耐磨性及尺寸稳定性。这方面有许多成功例子,例如玻璃钢在抗气流烧蚀上和某些摩擦材料中均有应用。弹性高分子材料如橡胶,可以单独使用亦可以复合使用,例如目前广泛使用的轮胎,某些化工反应器的衬里等。高分子材料虽不会在空气中锈蚀,但它们的热导率比钢低 100 倍,因此摩擦热的散失是个大问题,这在很大程度上限制它的应用。另外,它们的热膨胀系数比金属大得多,也增加了它同金属配合使用的困难。聚四氟乙烯是高温(260℃左右)稳定性及耐蚀性好并有自润滑能力的最佳塑料,但其强度低,尺寸稳定性不如金属好。目前利用金属粒子,纤维或无机填料增强以扩大它的应用范围。

5. 碳素、碳化物及陶瓷材料 碳素(包括石墨)材料在常温下具有非常稳定的化学性质和自润滑作用。因此它是用作机械密封的好材料,只要不是高温氧化环境,碳素材料的强度几乎不随温度改变。利用热解法制得的块状定向石墨

或碳/碳复合体已经作为新一代结构和摩擦材料获得实际应用。

碳和周期表上 III, V 族元素形成的化合物具有很高的硬度。它们是金属陶瓷的主要成分,如 WC, TiC, HfC, B₄C, SiC 等一般都采用粉末冶金技术加入粘结相再压型烧结才能制成构件。硬质合金(钴粘结的 WC, TiC)在切削刀具上和矿山凿岩钻具的关键部位以及机械密封工作面上都得到成功的应用。它们的制件表面如用化学气相沉积法施加超硬层还可以更大幅度地提高其耐磨耐蚀性。

目前使用较多的陶瓷耐磨材料是 Al₂O₃, SiC, Si₃N₄, TiO₂ 及 Cr₂O₃ 等,它们都具有良好的抗氧化性能及耐蚀性。由于硬度高,故耐磨性也好,但只有陶瓷对陶瓷组成对磨件(如高温窑炉中某些运动部件和输送强腐蚀或固液混合介质的泵件等才取得较好的效果。前面曾提到过陶瓷具有脆性,不易制造出形状复杂的零件以及不能承受力和热的冲击等缺点,近年来这些缺点正通过纤维增强、结构改性及复合工艺逐渐得到克服。可以预料下一个世纪中,陶瓷材料将在耐磨耐蚀部件制造上发挥更大的作用。

参 考 文 献

- [1] Г. Е. Лазарев, *Трение И Износ*, 4-4 (1984), 740.
- [2] Y. Naerheim, W. M. Kendig, *Wear*, 104(1985), 139.
- [3] 段成田、姜晓霞、李诗卓, *中国腐蚀与防护学报*, 7-3 (1987), 238.
- [4] G. Zambelli, A. V. Levy, *Proc. Corrosion/Erosion of Coal Conversion System Materials Conference, National Association of Corrosion Engineers*, (1979), 480.
- [5] W. M. Gleaser, *Wear Control Handbook*, Edited by M. B. Peterson and W. O. Winner, ASME, (1980), 313.
- [6] E. R. Baoser, *CRC Handbook of Lubrication, Vol. II, Theory and Design*, CRC Press, (1983), 482.
- [7] S. Ramalingam, *Wear Control Handbook*, ASME, (1980), 385.
- [8] R. H. Sailor, J. Owen, *Intermountain Minerals Symposium, AMAX Inc*, (1982), 53.
- [9] D. Wallace, *ibid*, (1982), 79
- [10] *Tribaloy-Wear Resistant Intermetallic Materials*, Cabot Corp., (1980), W212.