

等离子喷涂 NiAl-MoO₃/BaO 复合涂层的高温摩擦学性能及润滑机理研究

姚仟仟^{1,2,3}, 苟海龙^{1,2}, 贾均红^{1,3}, 陈体军², 石佩璵³, 鲁成³, 杨杰¹

(1.陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021; 2.兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050; 3.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: **目的** 根据氧化物润滑离子势和阳离子极化率判据, 研究 MoO₃/BaO 复合对等离子喷涂 NiAl 基复合涂层的高温摩擦学性能影响, 并阐明复合涂层的高温润滑机理。**方法** 采用等离子喷涂技术 (APS) 制备 MoO₃/BaO (1:1) 质量分数分别为 20%、30%、40% 的复合涂层。采用显微硬度计、万能材料试验机、摩擦磨损试验机等测试复合涂层的硬度、结合强度、摩擦学性能。通过扫描电镜 (SEM/EDS)、X 射线衍射仪 (XRD)、激光拉曼散射仪 (Raman) 和透射电子显微镜 (TEM) 分析涂层的微观组织结构、磨损表面形貌、物相结构等。**结果** 选用相互作用参数较低和离子势差较大的 MoO₃/BaO 作为复配润滑剂制备的 NiAl-MoO₃/BaO 复合涂层有效改善了 NiAl 涂层的高温摩擦学性能, 特别是 NiAl-30% MoO₃/BaO (1:1) 的复合涂层在 800 °C 具有较低的摩擦系数 (0.15) 和磨损率 ($9.31 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。**结论** 复合涂层在 600 °C 以上具有良好的减摩性能, 高温促进了磨损表面形成新的三元高温润滑相 BaMoO₄、NiMoO₄, 并与 MoO₃ 和 NiO 起到协同润滑作用, 显著提升了复合涂层的高温摩擦磨损性能, 同时摩擦对偶表面形成的复合氧化物润滑转移膜, 降低了涂层的磨损率。

关键词: 等离子喷涂涂层; 氧化物; 高温润滑; 摩擦化学反应

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0093-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.011

Tribological Properties and Lubrication Mechanisms of Plasma Sprayed NiAl-MoO₃/BaO Composite Coatings at High Temperature

YAO Qian-qian^{1,2,3}, GOU Hai-long^{1,2}, JIA Jun-hong^{1,3},
CHEN Ti-jun², SHI Pei-ying³, LU Cheng³, YANG Jie¹

((1.School of Mechanical and Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China;

2.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metal, Lanzhou University of Technology,

收稿日期: 2020-04-03; 修订日期: 2020-05-15

Received: 2020-04-03; Revised: 2020-05-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51675508, 51761028); 陕西省重点研发计划项目 (2019GY-173)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51675508, 51761028) and Key R & D Projects of Shaanxi Province (2019GY-173)

作者简介: 姚仟仟 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为功能涂层及摩擦学。

Biography: YAO Qian-qian (1992—), Male, Master candidate, Research focus: functional coating and tribology.

通讯作者: 贾均红 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为摩擦学及表面技术。邮箱: jhjia@sust.edu.cn

Corresponding author: JIA Jun-hong (1974—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: tribology and surface technology. E-mail: jhjia@sust.edu.cn

引文格式: 姚仟仟, 苟海龙, 贾均红, 等. 等离子喷涂 NiAl-MoO₃/BaO 复合涂层的高温摩擦学性能及润滑机理研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 93-100.

YAO Qian-qian, GOU Hai-long, JIA Jun-hong, et al. Tribological properties and lubrication mechanisms of plasma sprayed NiAl-MoO₃/BaO composite coatings at high temperatures[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 93-100.

Lanzhou 730050, China; 3.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of MoO₃/BaO composite on the tribological properties of plasma sprayed NiAl matrix composite coating at high temperature according to the oxide ionic potential and cation polarizability criterion, and clarify the high temperature lubrication mechanism of the composite coating. The composite coatings with 20, 30 and 40wt% MoO₃/BaO (1 : 1) were fabricated by atmospheric plasma spraying technology. The micro-hardness, bonding strength and tribological properties of composite coatings were tested by micro-hardness, universal material testing machine and friction and wear testing machine, respectively. Meanwhile, the micro-structure, phase composition, elemental distribution and morphology of the worn surface of composites coatings were in-depth analyzed by the scanning electron microscopy (SEM/EDS), X-ray diffraction (XRD), micro-Raman and transmission electron microscopy (TEM). The NiAl-MoO₃/BaO composite coating prepared by MoO₃/BaO with lower interaction parameters and large ionic potential difference as composite lubricant effectively improved the tribological properties of NiAl coating at high temperature. Especially, the NiAl-30wt% MoO₃/BaO (1 : 1) composite coating had a low friction coefficient of 0.15 and a wear rate of $9.31 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ at 800 °C. The composite coating has good anti-friction performance at the temperature above 600 °C. High temperature promotes the formation of new ternary high temperature lubricating phases BaMoO₄ and NiMoO₄ on the worn surface, and plays a synergistic lubrication effect on MoO₃ and NiO, thus improving the friction and wear resistance of the composite coating at high temperature. At the same time, the formation of a composite oxide lubricating transfer film on the friction dual surface further reduces the wear rate of the coating.

KEY WORDS: plasma spray coating; oxide; high temperature lubrication; tribo-chemical reaction

随着航空航天、核技术、燃气轮机等高新技术的快速发展,机械设备对传动磨损部件在高温、高速和高载等苛刻工况下润滑耐磨材料的需求越来越多^[1-4]。涂层制备技术较于整体材料相比,具有较高的机械强度、制备工艺简单、可适用于复杂零部件表面改性及修复等优势,因而采用涂层技术是实现高温固体润滑的有效途径。等离子喷涂技术可在构件材料表面制备耐高温防护涂层,赋予材料良好的减摩、抗磨性能,提升构件的使用寿命和运行稳定性^[5-6]。前期大多数研究对高温润滑材料中固体润滑剂的选择主要以层状结构材料(如石墨、BN、过渡金属硫化物等)、软金属、氟化物及其复配为主,而针对高温等严苛的工况条件,传统的固体润滑剂(如 MoS₂、Ag、石墨等)由于制备及服役过程中的高温氧化失效,已经难以满足高温润滑要求^[7-8]。氧化物由于其独特的结构和化学稳定性,可作为高温固体润滑剂的首选材料^[9-10]。以金属氧化物和双金属氧化物为主的高温固体润滑剂研究已受到广泛关注。

Erdemir 和 Dimitrov^[11-13]分别提出离子势和阳离子极化率的概念,为选择合适的高温润滑氧化物提供了理论指导。该理论认为二元氧化物的离子势差越大,相互作用参数越小,其润滑性能越好。针对两种氧化物复配时的润滑性能,研究发现: PbO-MoO₃、ZnO-WO₃、CuO-MoO₃ 和 NiO-TiO₂ 等复合是可通过高温固相反应生成具有润滑性的钛酸盐、钼酸盐和钨酸盐,展现出良好的高温润滑抗磨性能^[14-15]。基于此,

在 MoO₃/BaO 体系中,两种氧化物不仅具有较大的离子势差(7.4),且 MoO₃(0.048)和 BaO(0.003)均具有较低的相互作用参数,理论上两种氧化物复配时应具有良好的摩擦学性能。MoO₃ 由于其特殊的层状结构,在 700 °C 具有较低的剪切应力,可作为高温固体润滑剂首选材料^[16]。前期笔者研究等离子喷涂 Cr₃C₂/NiCr-MoO₃-CaF₂-Ag 复合涂层时,发现高温下涂层摩擦表面钼酸盐的生成可以有效改善涂层 600 °C 以上的润滑性能^[17]。Liu 等人^[18]通过电流脉冲沉积技术制备了自润滑 Al₂O₃+1%~10%(体积分数)Mo 复合涂层,发现在 400 °C 的磨损过程中主要生成的 MoO_{3-x} 有效降低了摩擦系数。Ouyang^[19]等通过粉末冶金的方法制备了 NiCr-BaMoO₄ 复合材料,发现 BaMoO₄ 作为固体润滑剂能有效改善材料在高温下的润滑性能,而在 MoO₃/BaO 复配体系中,可预期在高温下摩擦化学反应生成 BaMoO₄,改善本论文设计涂层的高温润滑和耐磨损性能。目前相关等离子喷涂 MoO₃/BaO 复合氧化物涂层的高温摩擦学性能和磨损机理研究尚未见报道。

本文根据离子势和阳离子极化率理论判据,选择 MoO₃/BaO(1 : 1)复配作为高温润滑剂。采用等离子喷涂的方法,制备不同 MoO₃/BaO 添加量的 NiAl 基复合涂层。分析复合材料涂层的微观结构、相组成和元素分布。同时,研究了 MoO₃/BaO 二元氧化物加入对复合涂层高温力学性能和摩擦学性能的影响。通过分析复合涂层磨损表面的物相变化和磨损形貌,探

索复合涂层的高温润滑机理。

1 试验

1.1 复合涂层制备

选用高温合金 S31008 作为涂层基底材料，基底尺寸为 $\phi 24\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 。选择 NiAl (Metco 480NS) 粉末为涂层基体相，以市售的 MoO₃ 和 BaO 为复合润滑相，据 BaMoO₄ 分子式，经计算，摩尔比和质量比同为 1 : 1 的 MoO₃/BaO 所得各物质的体积分数近似相等，故 MoO₃/BaO 配比采用质量比 1:1。喷涂前对 S31008 基底材料进行除油-喷砂-丙酮超声清洗处理，并将不同质量分数 (20%、30%、40%) 的 MoO₃/BaO 复合粉与 NiAl 粉在三维混料仪 (M10, Grinder, China) 中混合均匀，采用大气等离子喷涂设备 (Sulzer Metco 9MC) 制备涂层，制备的涂层分别命名为 NAMB1、NAMB2、NAMB3，涂层喷涂参数见表 1。

表 1 热喷涂参数
Tab.1 Plasma spraying parameters

Parameters	Bond coat	Coatings
Current/A	500	550
Voltage/V	55	50
Ar gas flow rate/(L·min ⁻¹)	40	40
H ₂ gas flow rate/(L·min ⁻¹)	5	5
Power feed rate/(g·min ⁻¹)	35~40	30~35
Spray distance/mm	100	85

1.2 涂层表征及性能测试

用 MH-5-VM 型显微硬度计对涂层进行测试，载荷为 500 g，保压时间为 5 s，测量 10 个数据点取平均值。采用 WDW-200 型万能试验机 (依照 ASTM C633-01) [20] 测量涂层的结合强度，拉伸速度为 0.5 mm/min，测试样块直径为 25.4 mm。

摩擦磨损实验采用球盘式高温摩擦试验机 (UMT-3, Bruker Corp, USA) 进行测试，以 $\phi 10\text{ mm}$ 的 Al₂O₃ 球为对偶球 (硬度为 1650H_{V0.5}，密度为 3.92 g/cm³)，载荷为 10 N，磨痕半径为 5 mm，转速为 200 r/min，实验时间为 60 min，实验测试温度为 25、200、400、600、800 ℃。测试前试样分别用 80#、400#、600#、800#、1000# 的 SiC 砂纸打磨后，用丙酮超声 5~10 min，确保试样的平整度，并去除表面杂物对摩擦磨损的影响。每个温度下的摩擦实验至少重复 3 次，摩擦系数和磨损率取 3 次实验的平均值。

采用三维轮廓仪 (MicroXAM-800, KLA-tencor, USA) 测量磨痕体积，并计算磨损率，计算公式为 $W=V/DL$ 。其中 V 为磨损体积 (mm³)， N 为载荷 (N)， L 为滑动行程 (m)。采用扫描电镜 (SEM, Tescan Mira

3, Czech) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 表征涂层的截面及磨痕表面的形貌和元素分布情况。采用 X 射线衍射仪 (XRD, PAN alytical B V, The Netherlands) 对摩擦表面进行物相分析 (铜靶 K α 射线，扫描速度为位 10 (°)/min，扫描范围为 10°~90°，加载电压为 40 kV，电流为 150 mA)。采用激光拉曼散射仪 (Raman, Horiba Jobin Yvon, France) 激发波长 532 nm，分析其磨痕内外、对偶球表面物相组成，并采用透射电镜 (TEM) 分析摩擦后磨屑产物的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 微观结构及力学性能

不同 MoO₃/BaO 含量的 NiAl 复合涂层的横截面 SEM 形貌及拉伸断面的光学照片如图 1 所示。可以看出，制备的涂层厚度保持在 160~210 μm 之间，该涂层具有典型的热喷涂层状致密结构，且内部存在的空隙和裂纹较少。结合图 1d 的 EDS 分析可知，Ba 和 Mo 更易储存于涂层的空隙处，这有利于摩擦过程中提供连续的润滑。从涂层拉伸试验后的光学照片可以看出 (图 1a—c)，复合涂层的断裂方式为涂层内部断裂，这也真实反应涂层的内聚强度。

表 2 给出了复合涂层的硬度和结合强度，可以看出，随着 MoO₃/BaO 含量的增加，复合涂层的硬度从 206H_{V0.5} 增加到 275H_{V0.5}。一方面，复合涂层硬度升高是由于较高硬度的 BaO 含量的增加；另一方面，硬度升高是因为低熔点 MoO₃ 使涂层的缺陷和孔隙率降低，从而提高了涂层的硬度。涂层的结合强度随着氧化物含量的增加而降低，主要是因为热喷涂涂层的结合强度由扁平粒子间的结合强度和涂层与基体间的结合强度决定，复合氧化物颗粒导致涂层和/或基底界面处粘结基体颗粒变形的表面积减小，从而使涂层结合强度降低。一方面由于氧化物相的增加降低了氧化物相和金属之间的附着力，导致涂层的力学性能下降 [21-22]；另一方面，MoO₃ ($t_m=795\text{ }^\circ\text{C}$) 和 BaO ($t_m=1923\text{ }^\circ\text{C}$) 的熔点相差较大，氧化物含量占比也较大，喷涂过程中粉末受热不均，导致各物相之间的内聚强度偏低，从而也降低了涂层的机械强度。

表 2 NiAl-MoO₃/BaO 复合涂层的组成及力学性能
Tab.2 Composition and mechanical properties of NiAl-MoO₃/BaO composite coatings

Composite coating	Compositions/wt%		Vickers hardness (HV)	Adhesive strength /MPa
	NiAl	MoO ₃ /BaO(1 : 1)		
NAMB1	80	20	206.7±14.7	45.9±7.2
NAMB2	70	30	236.3±26.6	43.2±2.6
NAMB3	60	40	275.0±16.6	40.5±2.4

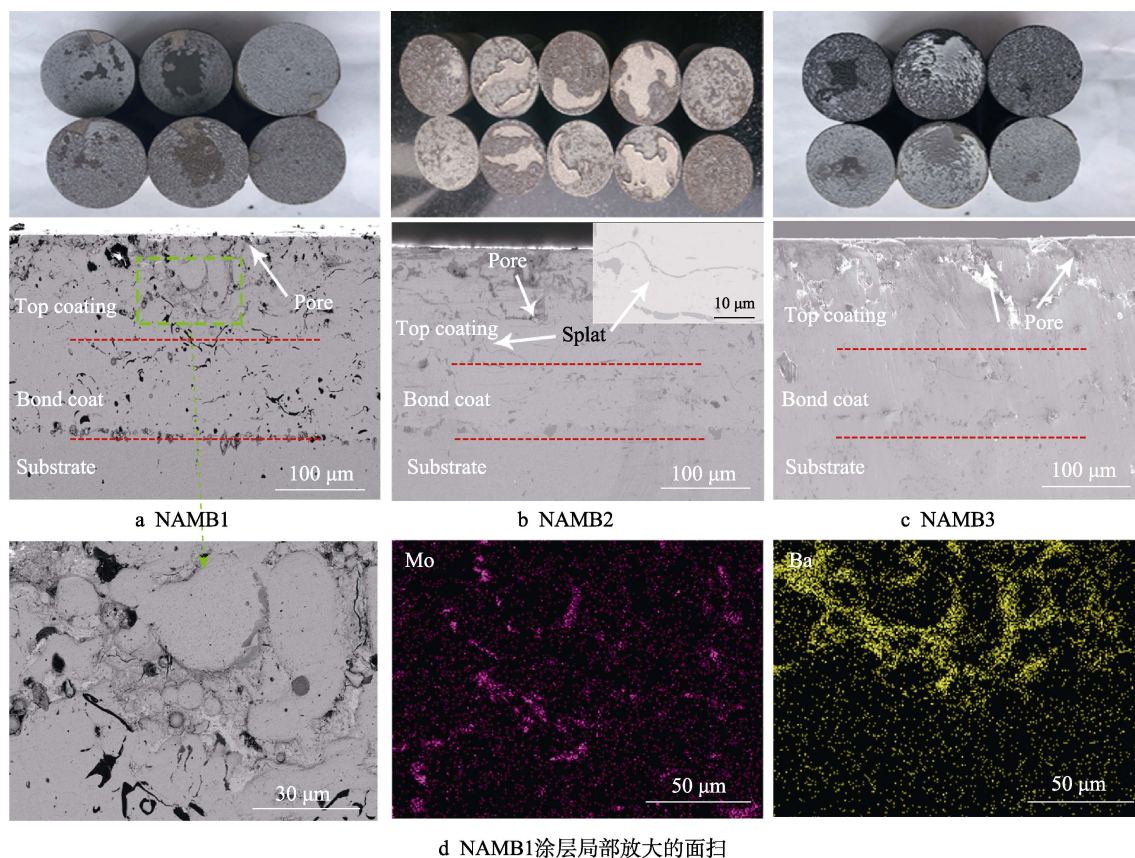


图1 复合涂层的截面 SEM 形貌图及拉伸断面光学照片

Fig.1 SEM image of composite coating section and optical photographs of tensile section: a) NAMB1; b) NAMB2; c) NAMB3; d) locally enlarged surface scanning of NAMB1 coating

2.2 摩擦磨损性能

在不同测试温度下,三种复合涂层摩擦系数和磨损率的变化关系如图2所示。可以看出,三种复合涂层室温下具有较高的摩擦系数(>0.6)。随着温度的升高,所有涂层的摩擦系数呈不断下降趋势,特别是添加了30% MoO_3/BaO 的复合涂层,在800℃具有最低的摩擦系数(0.15),这与高温下涂层磨损表面生成的氧化物润滑膜有关。同时可以看出,复合涂层

在室温下的摩擦系数较NiAl涂层高,但在温度升高时(400℃以上),复合涂层的摩擦系数明显降低,这与氧化物的润滑特性相关,也验证了离子势和阳离子极化率判据的正确性。三种复合涂层的磨损率随温度的升高呈先升高、后降低的趋势,而在中等温度(400~600℃)时的磨损率最高,这可能与涂层基体NiAl的高温塑性变形及涂层磨损表面的摩擦润滑层形成相关。当温度升高时,涂层基体材料NiAl的塑性变形增大,同时磨损表面的氧化物润滑膜层不连续

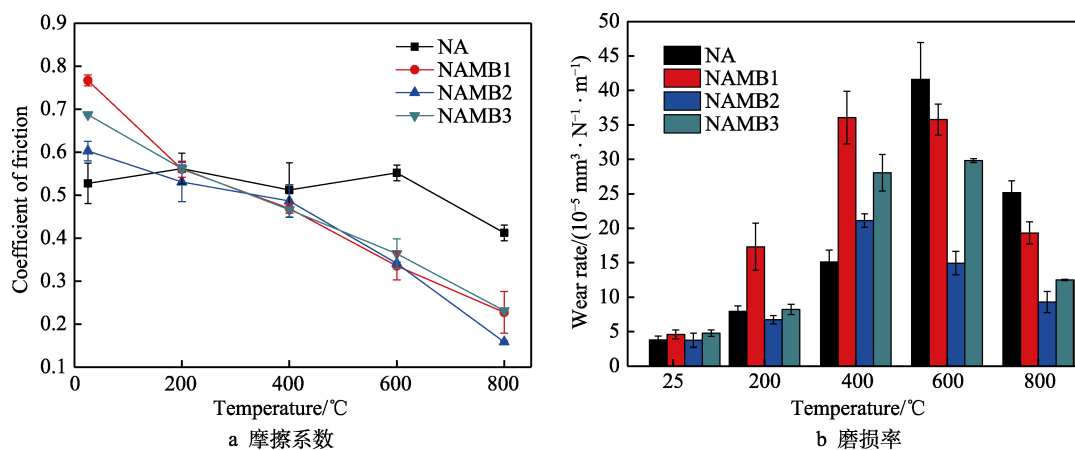


图2 复合涂层在不同测试温度下的摩擦系数和磨损率

Fig.2 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of composite coatings at different temperature

或者不完全, 造成涂层在中温时的磨损率明显升高。而在高温 800 °C 下, 尽管涂层的高温塑性变形会增加, 但此时由于磨损表面完整摩擦润滑膜以及摩擦对偶表面转移膜的形成, 使得涂层的摩擦系数和磨损率均显著降低。同时可以发现, 随着氧化物含量的增多, 在各个温度下涂层的磨损率都是先减小、后增加。其中 NAMB1 复合涂层的磨损最大, NAMB2 复合涂层的磨损率最低 ($9.31 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)。这主要因为当氧化物含量较低时, 涂层的力学性能较低, 涂层的抗磨损性能较低; 氧化物含量较高时, 涂层的硬度升高, 但涂层中由于大量金属-氧化物界面的产生, 而造成涂层内聚强度降低 (见表 2), 在摩擦过程中氧化物容易从基体中剥落, 进而形成磨粒, 致使涂层的耐磨性变差。总之, MoO₃/BaO 的添加能有效改善 NiAl 涂层在高温 (600~800 °C) 的摩擦学性能。后文中涂层的磨损机理分析主要以综合性能较好的 NAMB2 复合涂层进行。

2.3 磨损表面分析及磨损机理

在不同温度下, NAMB2 复合涂层磨损表面的 SEM 形貌如图 3 所示。在室温下, 涂层表面覆盖大量磨屑, 磨屑经反复碾压, 形成不完整的摩擦层, 对应此时涂层较高的摩擦系数, 其磨损机制主要以磨粒

磨损为主 (见图 3a)。200~400 °C 时, 涂层磨损表面的犁沟和塑性变形明显, 且在磨损轨迹处却伴有大量磨粒的生成, 说明氧化物在中低温段的润滑性能较差, 此时摩擦系数有所下降, 但整体仍然偏高, 磨粒的存在导致磨损率呈上升趋势, 其磨损机制主要以磨粒磨损为主 (见图 3b、c)。当 600 °C 时, 涂层磨损表面较为光滑, 且有不连续的润滑膜层生成, 同时可以看到磨损表面出现了部分连续润滑膜的剥离, 对应此时涂层较低的摩擦系数, 但磨损率仍然较大, 其磨损机制主要为剥层磨损 (见图 3d)。涂层磨损表面出现分层的可能原因为: 首先涂层内部的残余应力与摩擦力共同作用, 导致表面层的剥落^[23]; 其次, 随着温度的升高, 容易造成涂层中金属相 (NiAl) 与氧化物陶瓷 (MoO₃/BaO) 的界面热失配, 界面结合变弱, 在摩擦过程中裂纹优先沿金属和陶瓷的边界生长, 导致磨损表面出现分层现象^[24]。当温度升高到 800 °C 时, 复合涂层的磨损表面形成了连续的摩擦层 (见图 3e), 结合摩擦系数和磨损率发现, NAMB2 的高温摩擦学性能最好 (见图 2)。这主要归因于金属氧化物在 $0.4t_m \sim 0.7t_m$ (t_m 为熔点温度) 的温度范围内更易发生脆-塑性转变^[25-26], 润滑性能更好, 同时高温下形成的摩擦表面润滑膜有效提高了涂层抗磨减摩性能。

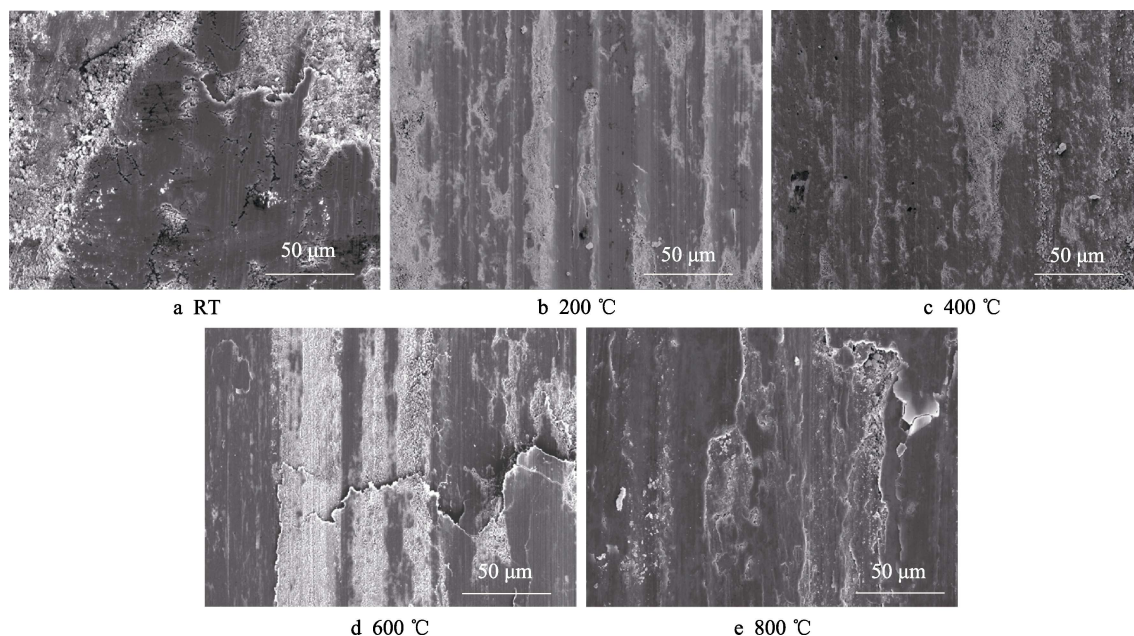


图 3 NAMB2 复合涂层在不同温度下的磨损表面 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of the worn surfaces of NAMB2 composite coatings at different test temperature

不同温度下 NAMB2 涂层磨损表面的 XRD 图谱见图 4。结果表明, 从室温到 400 °C 时, 混合氧化物的衍射峰变化不明显, 主要是 Ni(JCPDS file no 04-0850)和 BaMoO₄(JCPDS file no 29-0193)的衍射峰, 说明在喷涂过程中部分氧化物发生了相反应。当

温度达到 600 °C 时, NiMoO₄(JCPDS file no 45-0142)的衍射峰出现, NiMoO₄ 和 BaMoO₄ 的协同润滑作用有效降低了该温度下的摩擦系数, 提高了该温度下涂层的摩擦学性能。在 800 °C 时, 润滑相 BaMoO₄、NiMoO₄ 及 NiO(JCPDS file no 44-1159)的衍射峰明显

变强,各润滑相之间的协同润滑作用导致涂层的摩擦学性能明显改善。此外,对 NAMB2 涂层在 800 °C 的磨损表面进行拉曼分析(如图 5 所示)表明,复合涂层的磨损轨迹外仅有少量 NiO 和 NiMoO₄ 峰出现,而在磨痕内主要以 BaMoO₄、NiMoO₄ 和 NiO 为主。由此可见,高温摩擦过程促使了三元润滑相 BaMoO₄ 的生成,而摩擦化学反应生成的 BaMoO₄ 对涂层的高温润滑性能起关键作用。这也印证了 Erdemir 提出氧化物润滑的离子势理论^[11-12]的预测,即混合氧化物的离子势差越大,越倾向于容易形成稳定的低熔点、易剪切的化合物,从而降低了复合涂层在高温下的摩擦学性能。

800 °C 时, NAMB2 复合涂层磨屑的 TEM 分析

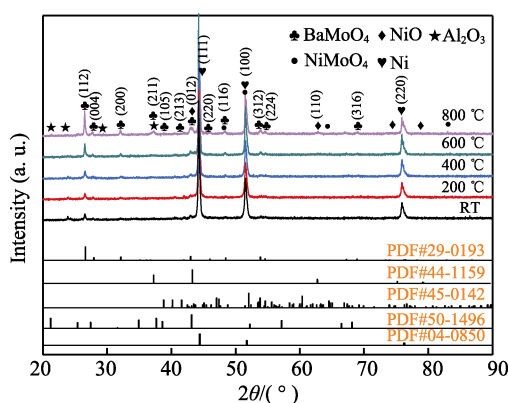


图4 不同温度下 NAMB2 磨损表面的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of worn surfaces of NAMB2 coating at different test temperature

结果如图 6 所示。SAED 衍射环对应了 NiO 立方相。HRTEM 图中晶格条纹距离分别为 0.322、0.232、0.215、0.208 nm(图 6 b),分别对应 BaMoO₄ 的(004)、(105)、(213)面和 NiO 的(012)面,这与图 4 XRD 的分析结果一致。研究表明,过渡族金属氧化物(MXO₄, M=Ca, Sr, Ba, X=Cr, Mo, W)属于正方晶系,具有新颖的化学和物理性质^[27]。固体润滑剂的润滑性与层状原子结构和弱平面间键结晶体的形成有关^[28],空间基团 c/a 值越高,界面结合能越弱,润滑性越好^[29-30]。BaMoO₄ 的晶格参数为: $a=0.562$ nm, $b=0.562$ nm, $c=1.282$ nm, 空间基团为 141/a(88),具有较高的 c/a 值(2.28),因此, BaMoO₄ 表现出优异的高温润滑性。

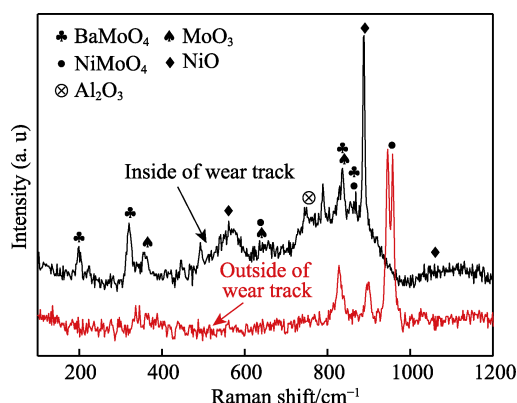
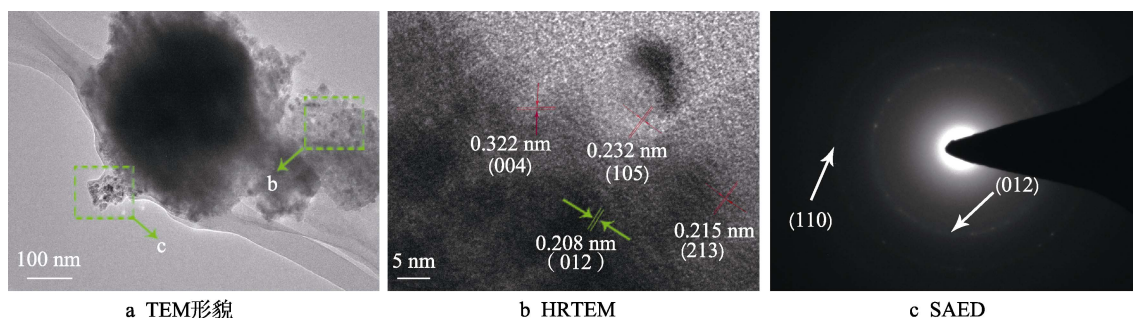


图5 NAMB2 涂层在 800 °C 下的磨损表面拉曼图谱

Fig.5 Raman spectra of the worn surface of NAMB2 coating at 800 °C



a TEM形貌

b HRTEM

c SAED

图6 NAM2 复合涂层在 800 °C 下磨屑的 TEM 照片

Fig.6 TEM micrographs of NAMB2 composite coating wear debris at 800 °C: a) TEM morphology; b) HRTEM; c) SAED

不同温度下与 NAMB2 复合涂层配副的 Al₂O₃ 对偶球的磨损形貌如图 7 所示。可以看出,在室温下, NAMB2 涂层上的 Al₂O₃ 球滑动磨损较轻划痕较小,说明复合涂层在室温的磨损率较低(见图 7a)。200~600 °C, Al₂O₃ 对偶球磨斑的大小与涂层的磨损率变化规律相对应,呈现先变大后降低的趋势(见图 7b—d)。当温度达到 800 °C 时(见图 7e),磨斑进一步变小,分析 Al₂O₃ 球磨斑上的元素分布可以看出,对偶球表面形成了涂层物质的转移膜。进一步对

Al₂O₃ 对偶磨损表面进行拉曼分析(如图 8 所示)发现,在 800 °C, Al₂O₃ 对偶磨损表面的摩擦层主要由 BaMoO₄、NiMoO₄、MoO₃ 和 NiO 组成,但是 600 °C 以下的峰值变化不显著,这与涂层的 XRD 及 Raman 检测结果相一致。摩擦对偶表面转移膜的形成有效隔开了摩擦副的直接接触,明显降低涂层高温下的摩擦系数和磨损率。同时也说明了高温摩擦加速了三元润滑相 BaMoO₄、NiMoO₄ 的生成,各物质之间协同润滑显著改善了复合涂层高温下的摩擦学性能。

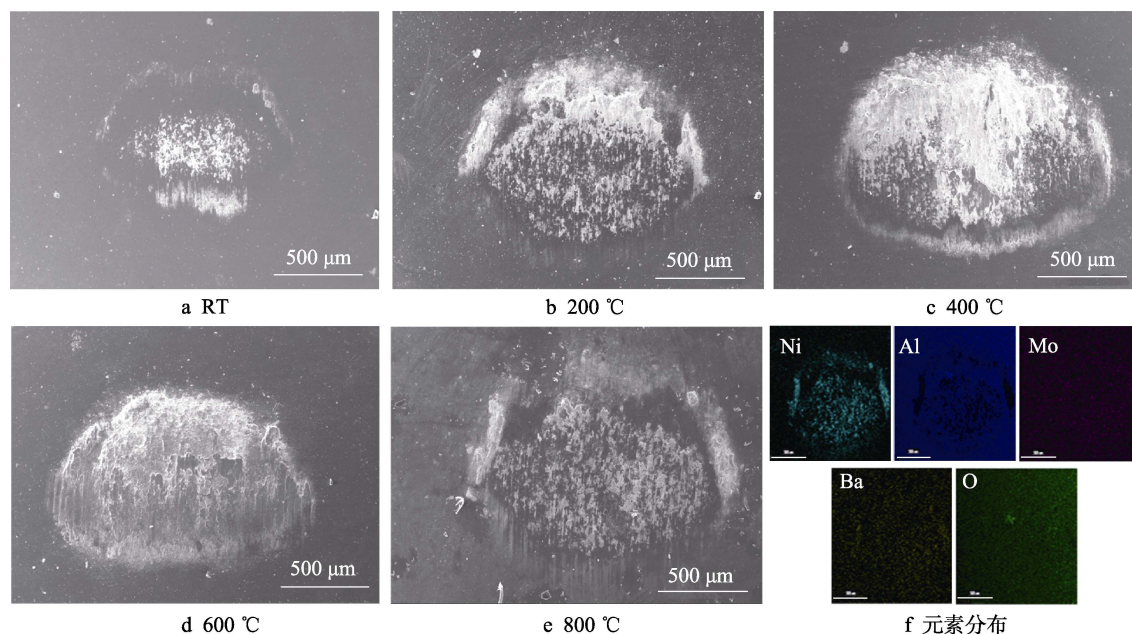


图 7 NAMB2 复合涂层在不同温度下的对偶表面形貌和在 800 °C 下的元素分布

Fig.7 Dual surface morphology of NAMB2 composite coating at different temperature (a-e) and element distribution at 800 °C (f)

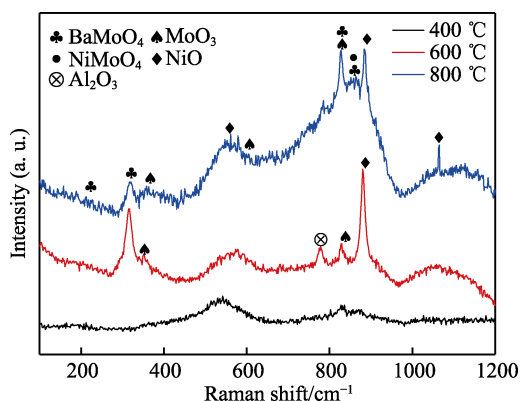


图 8 NAMB2 对偶球表面在 400~800 °C 的拉曼谱图

Fig.8 Raman spectra of the counterpart ball against NAMB2 coating from 400 °C to 800 °C

3 结论

1) 等离子喷涂制备的 NiAl-MoO₃/BaO 复合涂层的显微结构为典型的热喷涂层状致密结构, 涂层的结合强度随着氧化物含量的增加而降低, 但所有涂层的结合强度均在 40 MPa 以上。

2) 互作用参数较低和离子势差较大的 MoO₃/BaO 复配添加可有效改善 NiAl 涂层在高温 (600~800 °C) 的摩擦学性能, 特别是添加了 30% 的 MoO₃/BaO 的 NiAl 复合涂层, 在 800 °C 时摩擦系数低至 0.15, 磨损率为 $9.31 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

3) 高温促进了复合涂层磨损表面形成新的三元高温润滑相 BaMoO₄、NiMoO₄, 并与 MoO₃ 和 NiO 起到协同润滑作用, 有效降低了复合涂层的高温摩擦

系数和磨损率。同时, 摩擦对偶表面形成的复合氧化物润滑转移膜, 有效降低了摩擦副的直接接触, 进一步改善了涂层的摩擦学行为。

参考文献:

- [1] WANG W. Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steam turbine components[J]. Surface & coatings technology, 2004, 177: 12-17.
- [2] GAOHUI W U. Development challenge and opportunity of metal matrix composites[J]. Acta materiae compositae sinica, 2014(5): 16.
- [3] 陈建敏, 卢小伟, 李红轩, 等. 宽温域固体自润滑涂/覆层材料的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2014, 34(5): 592-600.
- [4] CHEN Jian-min, LU Xiao-wei, LI Hong-xuan, et al. Progress of solid self-lubricating coating over a wide range of temperature[J]. Tribology, 2014, 34(5): 592-600.
- [5] 刘二勇, 贾均红, 高义民, 等. 宽温域连续润滑材料的研究进展[J]. 中国表面工程, 2015, 28(4): 1-13.
- [6] LIU Er-yong, JIA Jun-hong, GAO Yi-min, et al. Progress of continuous lubricating materials over a wide temperature range[J]. China surface engineering, 2015, 28(4): 1-13.
- [7] 陈礼顺, 张斌, 蔡元钢. 热喷涂涂层在航空发动机上的应用及发展[J]. 航空制造技术, 2011(11): 34-37.
- [8] CHEN Li-shun, ZHANG Bin, CAI Yuan-gang. Application and development of thermal spray coating in aeroengine[J]. Aeronautical manufacturing technology, 2011(11): 34-37.
- [9] SONG Y S, LEE I G, LEE D Y, et al. High-temperature

- properties of plasma-sprayed coatings of YSZ/NiCrAlY on inconel substrate[J]. Materials science and engineering: A, 2002, 332(1-2): 129-133.
- [7] SCHARF T W, PRASAD S V. Solid lubricants: A review[J]. Journal of materials science, 2013, 48(2): 511-531.
- [8] AOUDADI S M, GAO H, MARTINI A, et al. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review[J]. Surface & coatings technology, 2014, 257: 266-277.
- [9] MURATOR C, VOEVODIN A A. Chameleon coatings: adaptive surfaces to reduce friction and wear in extreme environments[J]. Annual review of materials research, 2009, 39: 297-324.
- [10] STONE D S, HARBIN S, MOHSENI H. Lubricious silver tantalate films for extreme temperature applications[J]. Surface & coatings technology, 2013, 217: 140-146.
- [11] ERDEMIR A. A crystal chemical approach to the formulation of self-lubricating nanocomposite coatings[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(5-6): 1792-1796.
- [12] ERDEMIR A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. Tribology letters, 2000, 8(2-3): 97.
- [13] DIMITROV V, KOMATSU T. Classification of simple oxides: a polarizability approach[J]. Journal of solid state chemistry, 2002, 163(1): 100-112.
- [14] LIU E Y, GAO Y M, WANG W Z, et al. Effect of $\text{Ag}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ incorporation on the tribological characteristics of adaptive Ni-based composite at elevated temperatures[J]. Tribology transactions, 2013, 56: 469-479.
- [15] GULBINSKI W, SUSZKO T. Thin films of MoO_3 - Ag_2O binary oxides the high temperature lubricants[J]. Wear, 2006, 261: 867-873.
- [16] GARDOS M N. The problem-solving role of basic science in solid lubrication[J]. New directions in tribology, 1997, 229: 168-181.
- [17] 周琪, 卢礼灿, 贾均红, 等. 等离子喷涂 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ 金属陶瓷基高温润滑涂层的摩擦学行为研究[J]. 表面技术, 2019, 48(8): 212-217.
- ZHOU Qi, LU Li-can, JIA Jun-hong, et al. Tribological behavior of plasma sprayed $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{NiCr}$ cermet based high temperature lubrication coatings[J]. Surface technology, 2019, 48(8): 212-217.
- [18] CURA M E, LIU X W, KANERVA U, et al. Friction behavior of alumina/molybdenum composites and formation of MoO_{3-x} phase at 400 °C[J]. Tribology international, 2015, 87: 23-31.
- [19] OUYANG J H, SHI C C, LIU Z G, et al. Fabrication and high-temperature tribological properties of self-lubricating NiCr-BaMoO₄ composites[J]. Wear, 2015, 330: 272-279.
- [20] ASTM C. Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coating[J]. ASTM International, 2008, 78: 564.
- [21] GUO T, CHEN Y, CAO R, et al. Cleavage cracking of ductile-metal substrates induced by brittle coating fracture[J]. Acta materialia, 2018, 152: 77-85.
- [22] LI G R, YANG G J, LI C X, et al. Force transmission and its effect on structural changes in plasma-sprayed lamellar ceramic coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(8): 2877-2888.
- [23] CHEN Q, MAO W G, ZHOU Y C, et al. Effect of Young's modulus evolution on residual stress measurement of thermal barrier coatings by X-ray diffraction[J]. Applied surface science, 2010, 256(23): 7311-7315.
- [24] RABIEI A, MUMM D R, HUTCHINSON J W, et al. Microstructure, deformation and cracking characteristics of thermal spray ferrous coatings[J]. Materials science and engineering: A, 1999, 269(1-2): 152-165.
- [25] SUSZKO T, GULBINSKI W, JAGIELSKI J. The role of surface oxidation in friction processes on molybdenum nitride thin films[J]. Surface & coatings technology, 2005, 194(2-3): 319-324.
- [26] GULBINSKI W, SUSZKO T. Thin films of $\text{Mo}_2\text{N}/\text{Ag}$ nanocomposite the structure, mechanical and tribological properties[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(3-4): 1469-1476.
- [27] TIAN G, SUN S. Hydrothermal synthesis of nano-crystalline BaMoO₄ under mild conditions using simple additive[J]. Crystal research & technology, 2010, 45(2): 188-94.
- [28] STONE D, LIU J, SINGH D P, et al. Layered atomic structures of double oxides for low shear strength at high temperatures[J]. Scripta materialia, 2010, 62(10): 735-738.
- [29] ZHU S, BI Q, YANG J, et al. Ni₃Al matrix composite with lubricious tungstate at high temperatures[J]. Tribology letters, 2012, 45(2): 251-255.
- [30] LI F, ZHU S, CHENG J, et al. Tribological properties of Mo and CaF₂ added SiC matrix composites at elevated temperatures[J]. Tribology international, 2017, 111: 46-51.