

软/硬质摩擦偶件材料对 Ni_3Al 基涂层 宽温域内摩擦学行为的影响

范祥娟¹, 李文生¹, 崔帅², 李建军¹

(1.兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2.南京理工大学 材料科学与工程学院, 南京 210094)

摘要: **目的** 合理选用摩擦偶件材料, 以减缓 Ni_3Al 基涂层宽温域内的摩擦磨损。**方法** 分别以 WC-Co 和 316L 为摩擦偶件, 研究 25~800 °C 内其对 Ni_3Al 基涂层润滑和磨损机理的影响。采用高温硬度仪测试摩擦偶件在不同温度时的硬度, 采用附带能谱仪的扫描电子显微镜观察磨损表面、磨斑和磨屑的形貌并测试成分, 采用拉曼散射仪测试磨损表面和磨斑的成分。**结果** 在 25~800 °C, 随温度的升高, 两种摩擦副的摩擦系数具有一致的变化规律。与 WC-Co 对摩时, 涂层在各温度下均具有低磨损率, 且随温度升高, 磨损率呈下降趋势。在 25~200 °C, 与 316L 对摩时, 涂层主要表现为粘着磨损和磨粒磨损, 而与 WC-Co 对摩时, 涂层在高接触应力下发生塑性变形, 抑制 Ag 润滑相析出和涂层剥落, 使其较前者具有高摩擦系数和低磨损率。在 400 °C, 与 WC-Co 对摩时, 高接触应力下产生的摩擦热促使涂层发生轻微的氧化, 形成 NiO 和 NiCr_2O_4 , 使其减摩性能优于 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副。在 600~800 °C, 与 316L 对摩时, 涂层由严重的粘着磨损转变为氧化磨损; 而与 WC-Co 对摩时, 涂层由氧化磨损和剥层磨损转变为氧化磨损。此外, 800 °C 时, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的摩擦磨损发生在光滑润滑膜与粗糙转移膜之间, 而 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副发生在光滑的润滑膜与转移膜之间。**结论** 在 25~800 °C, 涂层与 316L 和 WC-Co 对摩时均具有良好的减摩性能, 且与 WC-Co 对摩时具有更优的耐磨性能。

关键词: Ni_3Al 基涂层; 硬度; 摩擦偶件; 宽温域; 摩擦学行为

中图分类号: TG174.4; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)05-0152-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.05.016

Effect of Soft/Hard Friction Pairs Material on the Tribological Behavior of Ni_3Al -based Coating in Wide Temperature Range

FAN Xiang-juan¹, LI Wen-sheng¹, CUI Shuai², LI Jian-jun¹

(1.State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metals,

收稿日期: 2020-06-12; 修订日期: 2020-08-12

Received: 2020-06-12; **Revised:** 2020-08-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51674130); 国家重点研发计划国际科技合作项目 (2016YFE0111400); 甘肃省国际科技合作特派员计划 (17JR7WA017); 甘肃省重点研发计划项目 (17YF1WA159)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51674130); National Key R&D Program International Science and Technology Cooperation Project (2016YFE0111400); International Science and Technology Correspondent Program of Gansu Province (17JR7WA017); Key Research and Development Project in Gansu (17YF1WA159)

作者简介: 范祥娟 (1985—), 女, 博士研究生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: FAN Xiang-juan (1985—), Female, Ph. D., Research focus: surface engineering.

通讯作者: 李文生 (1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程。邮箱: liws@lut.edu.cn

Corresponding author: LI Wen-sheng (1973—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface engineering. E-mail: liws@lut.edu.cn

引文格式: 范祥娟, 李文生, 崔帅, 等. 软/硬质摩擦偶件材料对 Ni_3Al 基涂层宽温域内摩擦学行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(5): 152-159.

FAN Xiang-juan, LI Wen-sheng, CUI Shuai, et al. Effect of soft/hard friction pairs material on the tribological behavior of Ni_3Al -based coating in wide temperature range[J]. Surface technology, 2021, 50(5): 152-159.

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2.School of Materials Science and Engineering,
Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

ABSTRACT: The paper reasonably selects the counterpart to shut down the friction and wear of the Ni₃Al-based coating in a wide temperature range. The WC-Co and 316L were used as counterparts, respectively, and the effect of the counterparts on the lubrication and wear mechanism of Ni₃Al-based coating within 25~800 °C was investigated. The hardness of the counterparts at different temperatures were tested by a high-temperature hardness tester. The morphology and composition of the worn surface of coating, the counterpart worn surface and debris were observed and analyzed by a scanning electron microscope with an energy spectrometer. The composition of the worn surface and worn surface of the counterparts were characterized by a Raman scattering instrument. The results showed that the friction coefficient of the two friction pairs had a consistent change law with the increase of temperature within 25~800 °C. When sliding against WC-Co, the coating had lower wear rate at all temperature, and the wear rate decreased with the increasing of temperature. When sliding against 316L at 25~200 °C, the wear mechanism of the Ni₃Al/316L friction pairs was dominated by adhesive wear and abrasive wear. While the coating happened plastic deformation under high contact stress, which inhibited the precipitation of lubricating phase Ag and the peeling of coating, making it had higher friction coefficient and lower wear rate than the former. At 400 °C, the frictional heat generated under the high contact stress promoted slight oxidation to form NiO and NiCr₂O₄, which made its anti-friction performance better than Ni₃Al/316L friction pairs. Within 600~800 °C, the wear mechanism of the Ni₃Al/316L friction pairs changed from severe adhesive wear to oxidative wear, while the Ni₃Al/WC-Co friction pairs transformed from oxidative wear and peeling wear to oxidative wear. Within 800 °C, the friction and wear of Ni₃Al/316L friction pairs occurred between the smooth lubrication film and rough transfer film, while the Ni₃Al/WC-Co friction pairs occurred between the smooth lubrication film. Within 25~800 °C, the coating had good anti-friction performance when sliding against 316L and WC-Co, and it had better wear resistance when sliding against WC-Co.

KEY WORDS: Ni₃Al based; hardness; counterpart; wide temperature range; tribological behavior

Ni₃Al 金属间化合物具有高熔点、低密度、优异的高温力学性能和高温抗氧化性能等优势,同时,由于长程有序的晶体结构,其强度随温度升高而升高^[1-3],因此 Ni₃Al 金属间化合物被认为是优异的高温耐磨结构材料。为使运动部件在启动-停止的全过程中均保持低摩擦和低磨损,众多研究人员以 Ni₃Al 为基体材料,通过中低温固体润滑剂(软金属和过渡金属硫化物等^[4-5])和中高温固体润滑剂(氟化物、氧化物和无机酸盐等^[6-7])的协同润滑效应,采用先进的加工工艺制备了大量 Ni₃Al 基宽温域自润滑复合材料。其中, Zhu 等^[8-9]和 Zhang 等^[10]分别以 Ag 与钽盐、Ag 与 BaF₂/CaF₂、Ag 与 h-BN 为润滑相,制备了 Ni₃Al 基复合材料,通过研究其在 25~800 °C 的摩擦学行为,发现复合材料优异的减摩性能归因于润滑相及高温摩擦反应形成的氧化物的协同效应,而复合材料的高强度保证了其低磨损率。

摩擦学性能并非材料的固有特性,而与载荷^[11]、滑动速率^[12]、环境温度^[13]和表面状态^[14]等有关,其中偶件材料的硬度与材料摩擦磨损性能间的关系最为密切。王兰等^[15]研究了 TC11 合金与 W6Mo5Cr4V2、两种不同硬度的 GCr15 在宽温域内的摩擦学行为。结果表明,在 25 °C 和 600 °C 时,摩擦偶件材料仅影响合金的磨损率;而在 400 °C 时,同时影响磨损率和磨损机理。Yu 等^[16]研究了 MoAlB 陶瓷分别与 Al₂O₃ 和 Inconel718 在 25~800 °C 对摩时的摩擦学行为,发

现摩擦偶件材料对 MoAlB 陶瓷的摩擦磨损机制影响极大,且在 25~800 °C, MoAlB/Al₂O₃ 摩擦副的摩擦系数和磨损率均高于 MoAlB/Inconel718。Deng 等^[17]通过研究 Al₂O₃ 涂层分别与 ZrO₂、Si₃N₄ 和不锈钢对摩时的摩擦学行为,发现不同摩擦副的摩擦学性能差异主要是由于偶件材料的力学性能不同造成的。从现有文献看,研究人员大量研究了偶件材料对摩擦副摩擦学性能的影响规律,但涉及的偶件材料大多为高硬度的陶瓷材料,而实际应用中,金属材料反而为承载和挤压条件下的首选材料,且针对偶件材料对 Ni₃Al 基宽温域润滑材料摩擦学性能影响的相关研究较少。

前期工作中,本课题组^[18]在优化设计固体润滑相的基础上,采用等离子喷涂法制备了 Ni₃Al 基宽温域自润滑复合涂层。本文进一步研究涂层分别与高硬度 WC-Co 和低硬度 316L 对摩时,其在宽温域内的摩擦学行为,初步探索软、硬质摩擦偶件材料对涂层润滑与磨损机理的影响规律,为合理选用摩擦偶件材料以减缓涂层的摩擦磨损提供可靠的科学依据。

1 实验

1.1 实验材料及涂层制备

本实验中以 Ni 粉、Al 粉、Mo 粉、Cr₂O₃ 粉、Ag

粉、 BaF_2 粉和 CaF_2 粉为初始原料 (纯度>99.99%, 粒径为 $75\text{ }\mu\text{m}$)。将摩尔比为 3:1 的 Ni 粉和 Al 粉均匀混合后, 采用自蔓延燃烧合成法制备 Ni_3Al 粉。将质量比为 68:32 的 BaF_2 粉和 CaF_2 粉均匀混合后, 采用真空管式炉制备 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶粉。然后, 将经优化设计的质量比为 63.5:4:10:12.5:10 的 Ni_3Al 粉、Mo 粉、 Cr_2O_3 粉、Ag 粉和 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶粉均匀混合后, 采用高能球磨法制备 Ni_3Al 基复合粉末。最后, 采用喷雾造粒法提高 Ni_3Al 基复合粉末的流动性, 并改善其球形度, 用于等离子喷涂。在前期工作中, 本课题组^[18]已对上述粉末的具体制备过程作出详细说明。

基体选用 $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 喷涂前, 对其表面进行喷砂处理, 使其 $Ra\approx 1.31\text{ }\mu\text{m}$, 然后使用丙酮和酒精超声清洗 10 min, 烘干后用于等离子喷涂。喷雾造粒后的粉末在干燥箱中于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 0.5 h, 基体在 $150\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 下预热 3 min, 然后用等离子喷涂系统 (DH-2080) 在电流为 500 A、电压为 80 V、氩气流量为 140 L/min、氢气流量为 9 L/min、喷涂距离为 100 mm 条件下制备 Ni_3Al 基涂层。喷涂样品自然冷却后, 采用 400、800、1000 和 2000 目的砂纸逐级打磨至表面光滑, 然后用金刚石研磨膏抛光至表面 $Ra\approx 0.2\text{ }\mu\text{m}$, 用于涂层的摩擦学性能实验。

1.2 测量与分析

采用球盘式高温摩擦磨损试验机 (中科凯华, HT-1000) 测试涂层的摩擦系数, 盘为 Ni_3Al 基涂层, 尺寸为 $\phi 20\text{ mm}\times 5\text{ mm}$, 室温硬度为 400HV^[18]。摩擦偶件分别为 WC-Co 和 316L, 尺寸为 $\phi 6\text{ mm}$, 室温硬度分别为 1765HV、327HV, 其余室温物理性能见表 1。摩擦实验前, 将摩擦副材料在丙酮和酒精中超声清洗 10 min, 并烘干, 然后在大气环境下测试 Ni_3Al 基涂层分别与 WC-Co 和 316L 摩擦偶件 (下文简称为 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副和 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副) 的摩擦系数, 条件: 温度分别为 25、200、400、600、800 $^\circ\text{C}$, 载荷为 10 N, 滑动速度为 1 m/s, 滑动时间为 20 min。采用二维轮廓仪 (中科凯华, MT-500) 测量涂层的磨损体积 $V(\text{mm}^3)$, 根据公式 $W=V/(F\cdot S)$ 计算涂层的磨损率 W , 其中 F 为外加载荷 (N), S 为总滑动行程 (m)。涂层的摩擦系数和磨损率测试均重复 3 次, 取平均值。采用 UMT Test Viewer 软件测算不同对摩擦副体系的理论局部接触应力。

表 1 WC-Co 和 316L 摩擦偶件的室温物理性能

Tab.1 The physical properties of WC-Co and 316L counterpart balls at room temperature

Material	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Hardness (HV _{1.0})	Thermal conductivity/ ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Maximum Contact Pressure/GPa
WC-Co	14.6	1765	70	1.85
316L	7.87	327	15.1	1.40

采用扫描电子显微镜 (SEM, Quanta450FEG) 和附带的能谱仪 (EDS, AMETEK EDAX) 观察并测试磨损表面、磨斑和磨屑的形貌及成分。采用拉曼散射仪 (LabRAM HR800, 波长为 532 nm) 测试磨损表面和磨斑的成分。采用高温硬度仪 (Archimedes HTV-PHS30) 在加载 1 kg 条件下测试 WC-Co 和 316L 摩擦偶件在 25、200、400、600、800 $^\circ\text{C}$ 时的硬度, 每组测试重复 10 次, 取平均值。

2 实验结果

2.1 涂层摩擦学性能

25~800 $^\circ\text{C}$ 下 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的摩擦系数统计如图 1 所示。可以看出, 2 种摩擦副摩擦系数的变化趋势一致。在 25~400 $^\circ\text{C}$, 摩擦系数均随温度的升高而降低, ($\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副由 0.32 降至 0.23, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副由 0.36 降至 0.14); 在 400~600 $^\circ\text{C}$, 随温度的升高, 摩擦系数升高 ($\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副升至 0.26, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副升至 0.34); 在 600~800 $^\circ\text{C}$, 随温度的升高, 摩擦系数降低 ($\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副降至 0.24, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副降至 0.20)。在 25~600 $^\circ\text{C}$, 除 400 $^\circ\text{C}$ 外, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的摩擦系数均低于 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副, 而在 800 $^\circ\text{C}$ 时, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的摩擦系数略高于 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副。

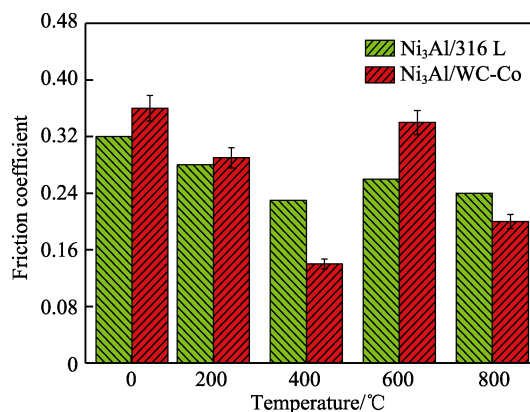


图 1 25~800 $^\circ\text{C}$ 下 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的摩擦系数

Fig.1 The COF of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ and $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ friction pairs within 25~800 $^\circ\text{C}$

25~800 $^\circ\text{C}$ 下 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损率统计如图 2 所示。可以看出, 随着温度的升高, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的磨损率不断降低 (除 600 $^\circ\text{C}$ 外), 且在 800 $^\circ\text{C}$ 时低至 $0.09\times 10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。随温度的升高, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损率也不断降低, 在 600 $^\circ\text{C}$ 和 800 $^\circ\text{C}$ 时, 涂层的磨损率分别低至 $0.12\times 10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 和 $0.03\times 10^{-4}\text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。此外, 在同一温度下, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的磨损率均明显高于 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副。

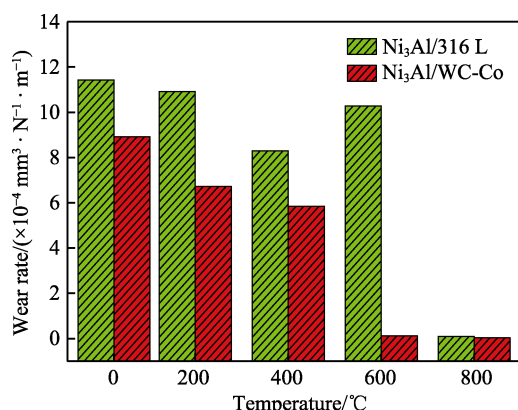


图 2 25~800 °C 下 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的涂层磨损率

Fig.2 The wear rate of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ and $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ friction pairs within 25~800 °C

2.2 涂层磨损形貌

$\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的磨损表面形貌如图 3 所示。可以看出，在 25~400 °C，磨损表面均存在大量沿滑动方向的细小犁沟、大量片状剥落颗粒及剥落坑，并且随温度的升高，剥落现象逐渐减弱（如图 3a—c 所示）。在 600 °C 时，磨损表面发生严重的粘着磨损，形成大量鱼鳞层状堆积（如图 3d 所示）。在 800 °C 时，磨损表面形成光滑、连续的平面，局部区域出现轻微的剥落（如图 3e 所示）。

$\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损表面形貌如图 4 所示。可以看出，在 25 °C 时，磨损表面出现少量垂直于滑动方向的细小微裂纹和片状剥落颗粒，局部区域存在少量剥落坑（如图 4a 所示）；在 200 °C 时，磨

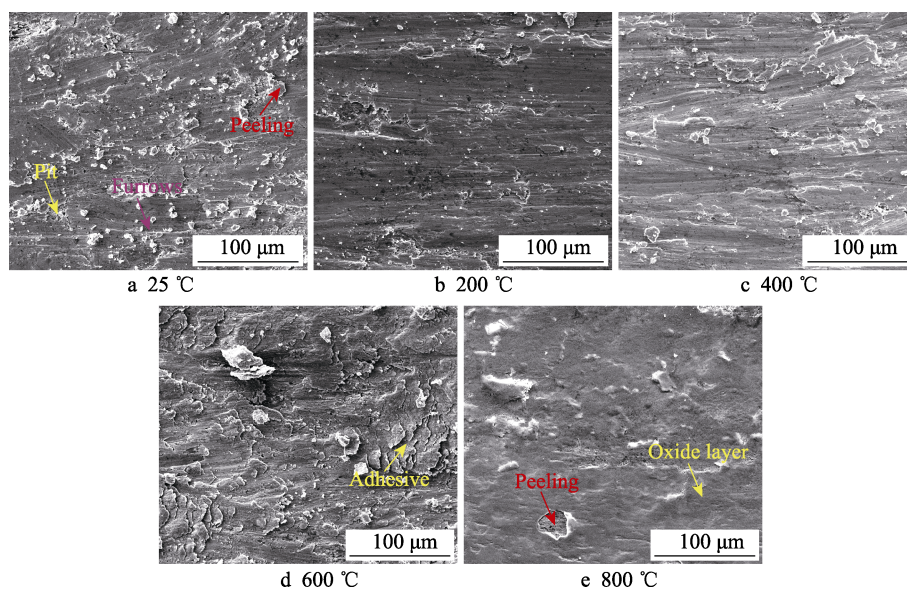


图 3 不同温度下 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的磨损表面形貌

Fig.3 Worn surface morphology of the $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ friction pairs at different temperatures

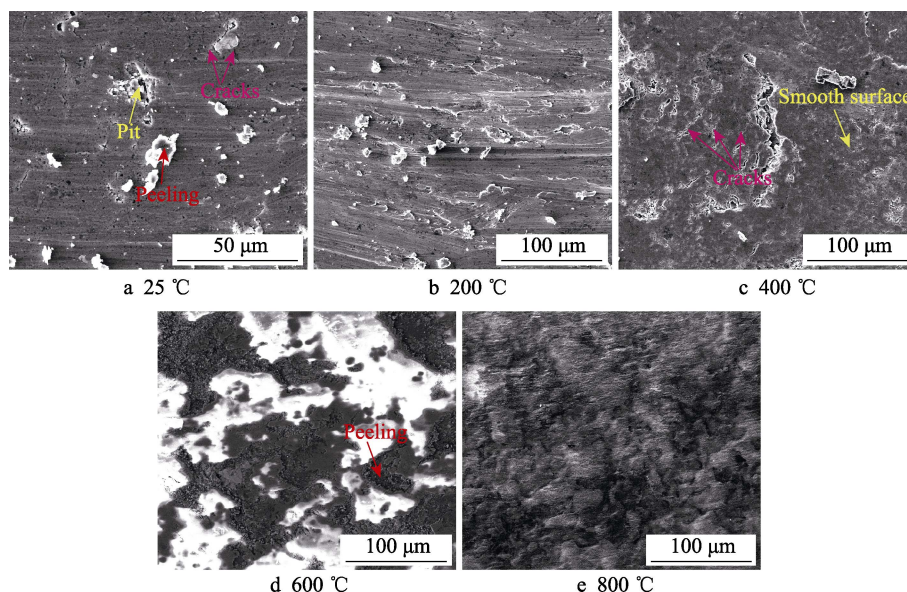


图 4 不同温度下 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损表面形貌

Fig.4 Worn surface morphology of the $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ friction pairs at different temperatures

损表面的粘着现象显著,犁沟更加明显,但剥落颗粒相对减少(如图4b所示);在400℃时,磨损表面出现大量垂直裂纹,局部区域变得相对光滑(如图4c所示);在600~800℃时,随温度的升高,磨损表面的剥落逐渐减少,磨损表面变得更加连续、光滑(如图4d—e所示)。

3 分析与讨论

3.1 中低温段温度和摩擦偶件材料对涂层摩擦学行为的影响

由25~800℃下 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的摩擦系数和磨损率的统计图发现,涂层的摩擦学性能与摩擦偶件材料密切相关。在25~400℃,随温度的升高,2种摩擦副的摩擦系数和磨损率均呈下降趋势。通过分析各磨损表面的EDS成分(图5)发现,随温度的升高,2种摩擦副的Ag含量均逐渐增加,且 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的Ag含量高于 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副。据大量文献报道^[19-20],软金属Ag具有低剪切强度,摩擦过程中,易在载荷和温度的耦合作用下不断析出,可有效降低材料的摩擦与磨损,并且温度越高,Ag的剪切能力越强。因此,随温度的升高,2种摩擦副的摩擦系数和磨损率逐渐降低,磨损迹象减弱。

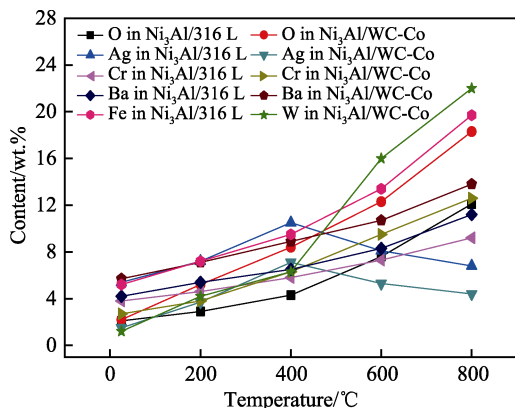


图5 25~800℃ $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损表面EDS面扫描结果

Fig.5 The EDS scanning results of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ and $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ friction pairs within 25~800℃

在25℃,与316L对摩时,因涂层中的Ni元素和316L中的Fe元素具有强的化学亲和势,易在接触界面间形成粘着结点。由摩擦偶件的室温物理性能可知,316L的硬度略低于 Ni_3Al 基涂层,因此剪切断裂发生在低硬度的316L表面^[21-22]。一部分脱落材料粘附于磨损表面,另一部分形成硬质颗粒,犁削涂层,在磨损表面形成大量沿滑动方向的犁沟及凹坑。涂层主要表现为粘着磨损和磨粒磨损,具有较高的摩擦系数和磨损率。与WC-Co对摩时,高硬度WC-Co与涂

层间的局部接触应力高达1.85 GPa, WC-Co表面的硬质微凸体易嵌入软涂层中,不断推挤涂层,导致涂层产生严重的塑性变形,并伴随少量垂直于滑动方向的细小疲劳微裂纹和剥落,使 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副具有更低的磨损率。塑性变形的产生有利于涂层中孔隙等缺陷的减少^[23],导致软金属Ag的析出通道减少,抑制了Ag的扩散,使 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副中磨损表面的Ag含量远低于 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副。同时,高硬度的WC-Co对涂层的犁削作用更强,导致 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副具有更高的摩擦系数。

随温度的升高,316L和WC-Co的硬度均呈下降趋势,且在相同环境温度下,WC-Co的硬度约为316L的5.59~6.76倍,如图6所示。因此, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副间的接触应力远大于 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副,高接触应力作用下产生的摩擦热会促进氧化的发生。由400℃时2种摩擦副磨损表面的拉曼结果可知,仅 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损表面在摩擦化学作用下形成了部分NiO和 NiCr_2O_4 ,见图7a和图7c。Cheng等^[24]和Wang等^[25]证实了NiO和 NiCr_2O_4 为优异的中高温固体润滑剂,起到了良好的减摩作用。因此, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副拥有更好的减摩性能。涂层与高硬度WC-Co对摩时,在高接触应力作用下发生严重的塑性变形,磨损表面相对光滑,局部区域存在细小裂纹;与低硬度316L对摩时,磨损表面较粗糙。通过EDS分析其磨损表面和磨屑成分,结果表明,磨损表面和磨屑的成分相近(磨损表面: Ni 56.49%, Al 7.31%, O 4.31%, Fe 9.20%, Cr 4.57%, Ba 6.525%, Ag 7.24%。磨屑: Ni 58.22%, Al 7.26%, O 3.81%, Fe 7.59%, Cr 3.25%, Ba 5.73%, Ag 6.93%)。进一步对比发现, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副形成了以 $20\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$ 为主的厚磨屑,而 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副形成了以 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ 为主的薄磨屑(见图7b和图7d)。综上所述,高硬度的摩擦偶件可促使涂层发生塑性变形,减缓涂层剥落的产生,使涂层具有低磨损率。

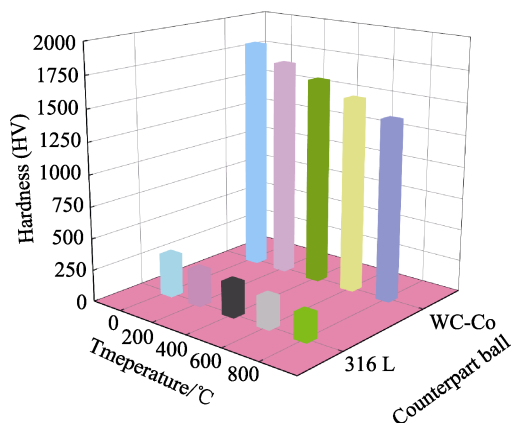


图6 不同温度下316L和WC-Co的硬度
Fig.6 The hardness of 316L and WC-Co at different temperatures

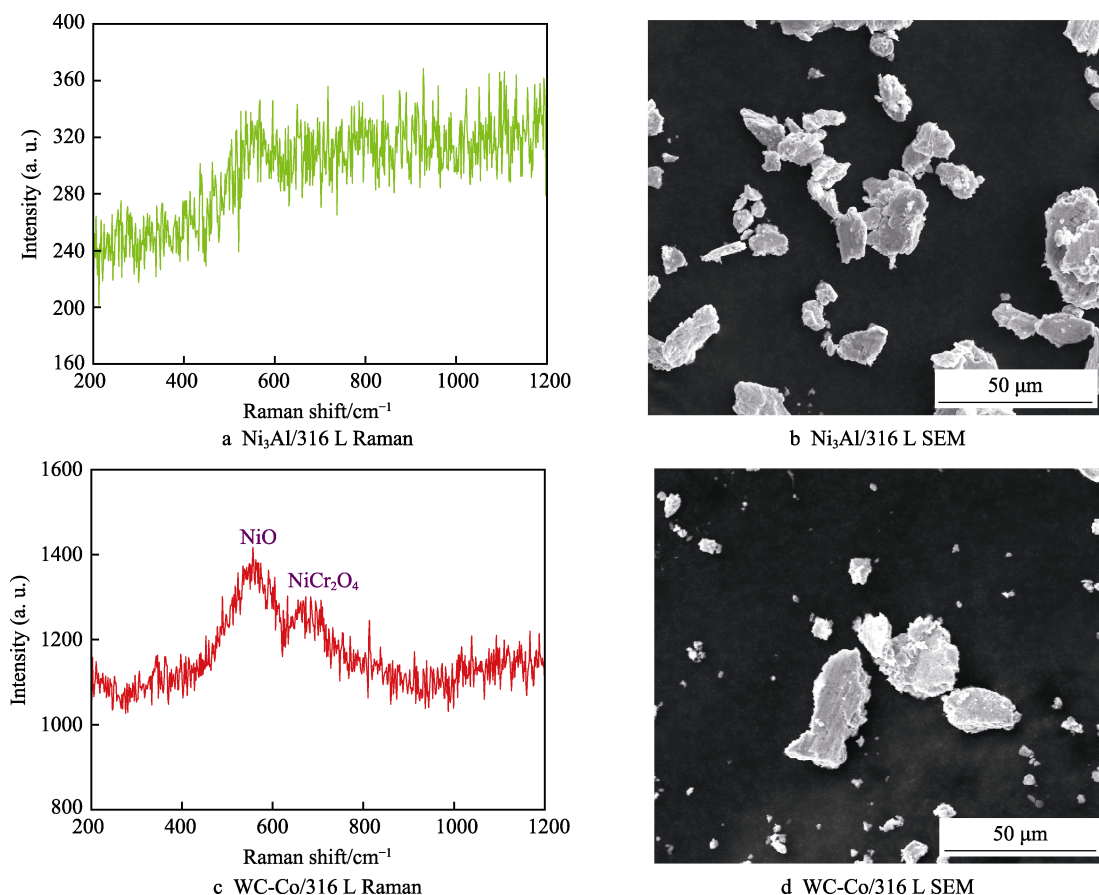


图 7 400 °C 时 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 和 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的磨损表面拉曼结果和磨屑形貌

Fig.7 Raman results of the worn surface and wear debris morphology of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ and $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ friction pairs within 400 °C

3.2 中高温段温度和摩擦偶件材料对涂层摩擦学行为的影响

在 400~800 °C, 随温度的升高, 2 种摩擦副的摩擦系数均先升高后降低。这是由于在 450 °C 以上时, 软金属 Ag 过度软化, 失去润滑能力, 氟化物在 500 °C 以上才发生脆-塑性转变而提供润滑作用^[26]。在 600 °C 时, 2 种摩擦副的磨损表面形成具有润滑能力的 NiCr_2O_4 、 NiO 、 Ag_2MoO_4 、 Fe_2O_3 和 WO_3 等^[15,27], 但各氧化物的拉曼峰强度较低, 润滑能力有限, 此时涂层的减摩性能较差, 如图 8 所示。随温度升高至 800 °C 时, 磨损表面 Cr、Ba、O、Fe、W 等元素的含量显著增加。结合其拉曼光谱结果可知, 在更高温度下, 涂层摩擦氧化作用更加强烈, 形成了富含 NiCr_2O_4 、 NiO 和 Ag_2MoO_4 等润滑相的连续、光滑釉质层, 提供了良好的自润滑性能, 使涂层具有优异的减摩和耐磨性能。

600 °C 时, $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副中, 低硬度 316L 与涂层的粘着作用增强。摩擦过程中, 对摩球不断涂抹涂层, 形成大量鱼鳞状的粘着痕迹(见图 3d 和 8a), 且磨损表面形成润滑相的能力有限, 因此 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副具有高摩擦系数和高磨损率, 涂层主要表现为粘着磨损和氧化磨损。在 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副中, 高硬度 WC-Co 产生的局部接触应力更高, 产生了更

多的摩擦热促进氧化, 磨损表面的氧含量和润滑相的含量虽明显高于 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副, 但其氧化程度依然较低, 形成的氧化膜较薄, 且致密性较差^[28], 易在摩擦过程中发生片状剥落, 增加了涂层的粗糙度。同时, 剥落的氧化膜被逐渐碾压成细小的硬质颗粒, 犁削涂层, 形成大量平行于滑动方向的犁沟。因此, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副具有更高的摩擦系数。如图 8c 中 A 所示, 大量细小的氧化物颗粒被贮存在剥落坑中, 避免在摩擦过程中被排出, 使 $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副具有低磨损率, 涂层主要表现为剥层磨损和氧化磨损。

800 °C 时, 随温度的升高, 2 种摩擦副的摩擦氧化反应更加完全, 磨损表面均形成连续、光滑的氧化物釉质层, 并在剪切力作用下转移至对摩球表面, 形成转移膜。由于 316L 硬度较低, 对转移膜的承载能力较差, 导致 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副中转移膜发生严重的剥落。高硬度 WC-Co 表面形成的转移膜光滑、连续且致密性高, 其氧化物的拉曼峰强度远高于 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副(如图 9 所示)。因此, $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$ 摩擦副的摩擦发生在光滑润滑膜与转移膜之间, 而 $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$ 摩擦副的摩擦发生在光滑润滑膜与粗糙转移膜之间。2 种摩擦副磨损表面的氧化物釉质层硬度较高, 具有良好的耐磨性能^[29], 使 2 种摩擦副的磨损率均较低, 涂层主要表现为氧化磨损。

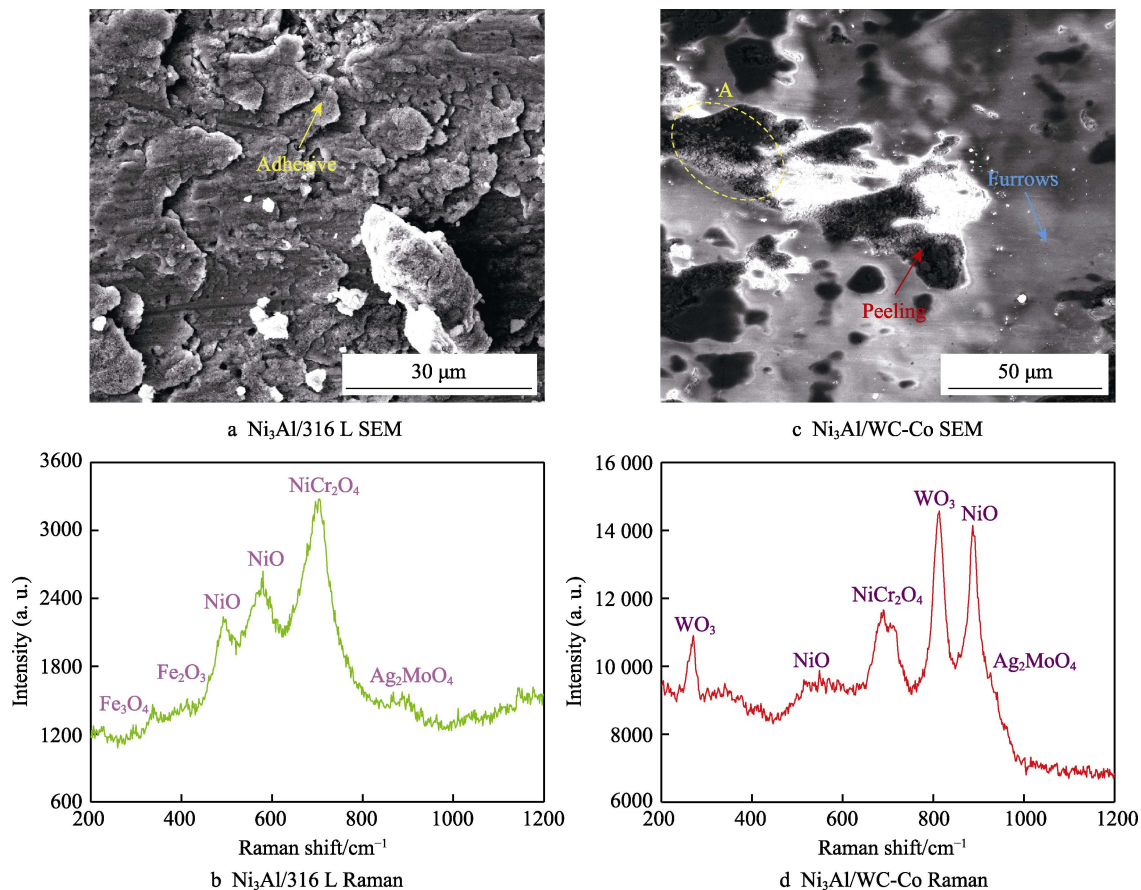


图8 600 °C时磨损表面(图3d和图4d)局部放大形貌及其拉曼光谱结果

Fig.8 The SEM morphologies and Raman results of wear surface (fig. 3d and fig. 4d) within 600 °C

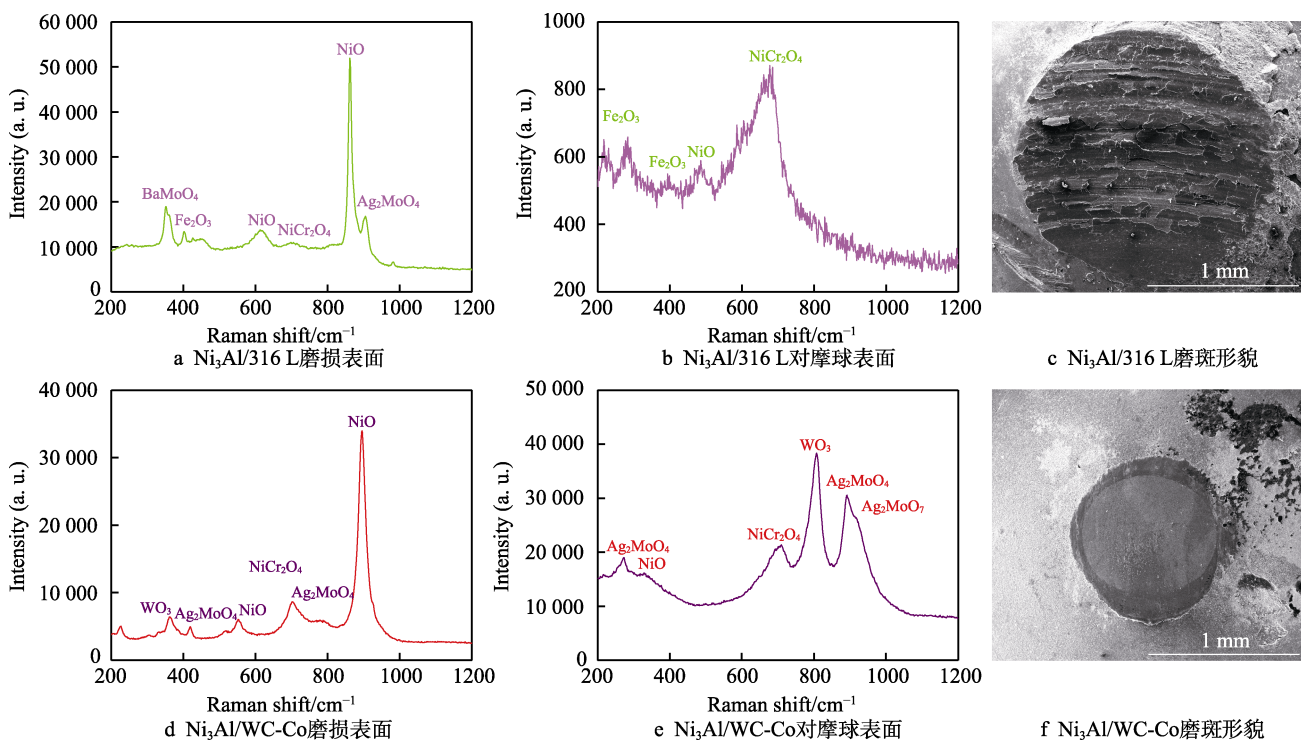


图9 800 °C时磨损表面和对摩球表面 Raman 结果及磨斑形貌

Fig.9 The Raman results and SEM morphologies of wear surface and counterpart surface within 800 °C: a) worn surface of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$; b) counterpart of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$; c) wear scar morphology of $\text{Ni}_3\text{Al}/316\text{L}$; d) worn surface of $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$; e) counterpart of $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$; f) wear scar morphology of $\text{Ni}_3\text{Al}/\text{WC-Co}$

4 结论

1) 25~800 °C 时, 在软金属 Ag、BaF₂/CaF₂ 和摩擦产物 NiCr₂O₄、NiO 及 Ag₂MoO₄ 等高温润滑相的协同作用下, 随温度的升高, 2 种摩擦副的摩擦系数均呈先降低、再升高、后下降的趋势。

2) 25~200 °C 时, 低硬度 316L 与涂层主要发生粘着磨损; 高硬度 WC-Co 使涂层发生严重塑性变形, 可减缓涂层的剥落, 但润滑相的析出通道减少, 使其具有低磨损率、高摩擦系数。400 °C 时, Ni₃Al/WC-Co 摩擦副间的局部接触应力较大, 较高的摩擦热促进氧化进程, 进一步降低其摩擦系数。

3) 600 °C 时, 316L 硬度降低, 使其与涂层间的粘着作用增强, 涂层主要发生粘着磨损和氧化磨损; 高硬度 WC-Co 对涂层的促氧化作用有限, 致密性较低的氧化层易剥落, 使涂层的粗糙度增加, 但剥落坑可贮存磨屑颗粒, 使其具有高摩擦系数及低磨损率, 涂层主要表现为剥层磨损和氧化磨损。

4) 800 °C 时, Ni₃Al/WC-Co 摩擦副的摩擦发生在光滑氧化膜与转移膜之间, 更有利于涂层减摩和耐磨性能的提高。

参考文献:

- [1] WANG J X, QIAN J H, ZHANG X J, et al. Research status and progress of NiAl based alloys as high temperature structural materials[J]. *Rare metals*, 2011, 30(1): 422-426.
- [2] PAWEL J, WOJCIECH P, ZBIGNIEW B. Applications of Ni₃Al based intermetallic alloys current stage and potential perceptivities[J]. *Materials*, 2015, 8(5): 2537-2568.
- [3] CHEN X, XU J F, SUN Q Q, et al. Characterization of intermetallic bonded TiC composites prepared by mechanically induced self-sustained reaction[J]. *Material & design*, 2016, 89: 102-108.
- [4] SONG J, SCHINOW V. Correlation between friction and wear properties and electrical performance of silver coated electrical connectors[J]. *Wear*, 2015, 330-331: 400-405.
- [5] 李珍, 张亚丽, 周健松, 等. NiMo 基高温自润滑复合材料摩擦学性能的研究[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(2): 161-169.
LI Zhen, ZHANG Ya-li, ZHOU Jian-song, et al. Tribological properties of Ni-based high temperature self-lubricating composite[J]. *Tribology*, 2018, 38(2): 161-169.
- [6] ERDEMIR A. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. *Tribology letters*, 2000, 8(2-3): 97-102.
- [7] MURATORE 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.
- [8] ZHU S Y, LI F, MA J Q, et al. Tribological properties of Ni₃Al matrix composites with addition of silver and barium salt[J]. *Tribology international*, 2015, 84: 118-123.
- [9] ZHU S Y, BI Q L, YANG J, et al. Ni₃Al matrix high temperature self-lubricating composites[J]. *Tribology international*, 2011, 44: 445-453.
- [10] ZHANG S T, ZHOU J S, GUO B G, et al. Preparation and characterization of reactively sintered Ni₃Al-hBN-Ag composite coating on Ni-based superalloy[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2009, 473(1-2): 462-466.
- [11] MA M Z, ZONG H T, WANG H Y, et al. Indentation and friction of Zr-based bulk metallic glasses on nano-scale[J]. *Materials letters*, 2008, 62(28): 4348-4350.
- [12] SHOWROWDI K M, HASEEB A, CELIS J P. Velocity effects on the wear, friction and tribochemistry of aluminum MMC sliding against phenolic brake pad[J]. *Wear*, 2004, 256 (11-12): 1176-1181.
- [13] ABARGHOUE S, REIHANI S. Investigation of friction and wear behaviors of 2024 Al and 2024 Al/SiCp composite at elevated temperatures[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2010, 501(2): 326-332.
- [14] ALSARAN A, ALTUM H, KARAKAN M, et al. Effect of post-oxidizing on tribological and corrosion behavior of plasma nitrided AISI 5140 steel[J]. *Surface & coatings technology*, 2004, 176(3): 344-348.
- [15] 王兰, 王树奇, 丁红燕, 等. 磨盘材料和温度对 TC11 合金磨损行为的影响[J]. *摩擦学学报*, 2016, 36(5): 592-598.
WANG Lan, WANG Shu-qi, DING Hong-yan, et al. Effect of counterface materials and temperature on wear behavior of TC11 alloy[J]. *Tribology*, 2016, 36(5): 592-598.
- [16] YU Z G, TAN H, WANG S, et al. High-temperature tribological behaviors of MoAlB ceramics sliding against Al₂O₃ and Inconel 718 alloy[J]. *Ceramics international*, 2020, 46(10): 14713-14720.
- [17] DENG W, LI S J, HOU G L, et al. Comparative study on wear behavior of plasma sprayed Al₂O₃ coatings sliding against different counterparts[J]. *Ceramics international*, 2017, 43(9): 6976-6986.
- [18] 李文生, 范祥娟, 杨军, 等. Ni₃Al 基高温自润滑复合涂层的制备和摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*, 2018, 38(6): 626-634.
LI Wen-sheng, FAN Xiang-juan, YANG Jun, et al. Preparation and tribological properties of Ni₃Al matrix self-lubricating composite coating[J]. *Tribology*, 2018, 38(6): 626-634.
- [19] 段文博, 孙岩桦, 丁春华, 等. 滑动速度对 IS304 涂层自润滑磨损机理的影响[J]. *摩擦学学报*, 2015, 32(2): 147-153.
DUAN Wen-bo, SUN Yan-hua, DING Chun-hua, et al. The effect of sliding speed on the wear mechanisms of IS304 self-lubricating coating[J]. *Tribology*, 2015, 32(2): 147-153.
- [20] LI B, JIA J H, GAO Y M, et al. Microstructural and tribological characterization of NiAl matrix selflubricating composite coatings by atmospheric plasma spraying[J]. *Tribology international*, 2017, 109: 563-570.

(下转第 191 页)