

# 等离子喷涂 NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 复合涂层的 宽温域摩擦学行为

苟海龙<sup>1,2</sup>, 贾均红<sup>2,3</sup>, 陈体军<sup>1</sup>, 杨杰<sup>2</sup>, 何乃如<sup>2</sup>, 陈威<sup>2</sup>

(1. 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;

2. 陕西科技大学 机电工程学院, 西安 710021;

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 以具有较好低温润滑性能的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 为复合润滑相, 设计并制备在宽温域下具有良好摩擦学性能的 NiAl 基高温润滑耐磨涂层。方法 采用大气等离子喷涂技术 (APS) 制备了不同配比的 NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 复合涂层, 并探究其在宽温域内 (RT~800 °C) 的摩擦学性能。利用 SEM (扫描电子显微镜)、XRD (X 射线衍射仪) 和 Raman (激光拉曼散射仪) 等, 分析了涂层在宽温域下的摩擦表面结构和物相变化及磨损机理。结果 复合涂层为典型的等离子喷涂层状结构, 氧化物分布较为均匀, 随氧化物含量的增加, 涂层孔隙率上升。复合涂层在宽温域内有良好的润滑性能, 室温和高温 (800 °C) 下 NiAl-10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 涂层的摩擦因数分别低至 0.39 和 0.21。磨损率随复合氧化物含量的增加而增大, 但在室温和高温段均较低, 其中 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 添加的复合涂层在室温和高温下的磨损率分别为  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。高温摩擦促使三元氧化物 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 和 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 的生成, 这些新生相与 CuO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NiO 等在磨损表面形成润滑层。结论 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 的复配明显改善涂层在室温和高温段的摩擦学性能, 但随着氧化物含量的增加, 涂层力学性能下降, 磨损率随之增大。高温下涂层润滑性能的明显提升归因于磨损表面形成的三元氧化物高温润滑膜。

**关键词:** 大气等离子喷涂; 氧化物; 宽温域; 摩擦; 润滑; 磨损机理

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2022)04-0112-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.04.010

## Tribological Behaviors of Plasma Sprayed NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO Composite Coatings at Wide Temperature Range

GOU Hai-long<sup>1,2</sup>, JIA Jun-hong<sup>2,3</sup>, CHEN Ti-jun<sup>1</sup>, YANG Jie<sup>2</sup>, HE Nai-ru<sup>2</sup>, CHEN Wei<sup>2</sup>

(1. Co-constructing State Key Laboratory by Province of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metal, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. College of Mechanical & Electrical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 3. State Key Laboratory of Solid Lubrication,

收稿日期: 2021-02-05; 修订日期: 2021-08-19

Received: 2021-02-05; Revised: 2021-08-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51575505, 51675508); 陕西省重点研发计划项目 (2019GY-173)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51575505, 51675508); Key R & D Projects of Shaanxi Province (2019GY-173)

作者简介: 苟海龙 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为高温润滑耐磨涂层。

Biography: GOU Hai-long (1994—), Male, Postgraduate, Research focus: high temperature lubrication coatings.

通讯作者: 贾均红 (1974—), 男, 博士, 教授、博导, 主要研究方向为摩擦学及表面技术。

Corresponding author: JIA Jun-hong (1974—), Male, Ph. D., Professor, Ph. D. supervisor, Research focus: tribology and surface technology.

引文格式: 苟海龙, 贾均红, 陈体军, 等. 等离子喷涂 NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 复合涂层的宽温域摩擦学行为[J]. 表面技术, 2022, 51(4): 112-120.

GOU Hai-long, JIA Jun-hong, CHEN Ti-jun, et al. Tribological Behaviors of Plasma Sprayed NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO Composite Coatings at Wide Temperature Range[J]. Surface Technology, 2022, 51(4): 112-120.

Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**ABSTRACT:** This work aims to design and prepare NiAl based high temperature lubricating and wear-resistant coatings with good tribological properties in a wide temperature range using V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and CuO as composite lubricating phases. The composite coatings with different mass ratios are fabricated by atmospheric plasma spraying technology (APS), and investigated tribological properties in a wide temperature range (RT~800 °C); used SEM (scanning electron microscope), XRD (X-ray diffraction) and Raman (laser Raman scattering) to analyze the friction surface structure, phase change and wear mechanism of the coating in a wide temperature range. The composite coating is a typical plasma sprayed layered structure, and the oxide distribution is relatively uniform. With the increase of oxide content, the porosity of the coating increases; The composite coating has good lubrication performance in a wide temperature range. The friction coefficients of NiAl-10wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO coating at room temperature and high temperature (800 °C) are as low as 0.39 and 0.21 respectively. The wear rate increases with the increase of composite oxide content, but it is low at room temperature and high temperature. The wear rate of composite coating added with 10wt.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO is  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  and  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  at room temperature and high temperature respectively. High temperature friction promotes the formation of ternary oxides Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. These new phases form a lubricating layer on the wear surface with CuO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NiO. The combination of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO significantly improved the tribological properties of the coating at room temperature and high temperature, but with the increase of oxide content, the mechanical properties of the coating decreased and the wear rate increased. The obvious improvement of the lubricating performance of the coating at high temperature is attributed to the ternary oxide high temperature lubricating film formed on the wear surface.

**KEY WORDS:** atmospheric plasma spraying; oxide; wide temperature range; friction; lubrication; wear mechanism

随着航空航天发动机、燃气轮机是现代高新技术的快速发展,对关键运动部件在高温、高速和高载等苛刻工况下的润滑耐磨材料的要求越来越高<sup>[1-3]</sup>,相应的先进高温润滑耐磨材料则成为高温摩擦学研究的难点和热点之一<sup>[2]</sup>。针对高温工况条件,常规的固体润滑剂(如 MoS<sub>2</sub>、石墨等)由于在制备及服役过程中发生高温氧化失效<sup>[4]</sup>,已经难以满足高温润滑要求。高温乃至宽温域下的有效润滑和耐磨损仍然是材料摩擦学研究的难点<sup>[5]</sup>。

许多氧化物由于其良好的结构和热力学稳定性,成为高温润滑剂的潜在首选材料<sup>[4,6-8]</sup>。近年来,一些金属氧化物和双金属氧化物作为高温固体润滑剂受到广泛关注<sup>[9]</sup>。对于氧化物润滑性能的研究,Erdemir<sup>[10-11]</sup>提出了离子势理论,用来解释二元氧化物的润滑行为,即具有高离子势的氧化物,其阴离子对阳离子有强的屏蔽作用,使得阳离子之间难以相互作用,导致氧化物普遍软化且熔点降低,从而带来良好的润滑性能。相反,具有较低离子势或阳离子场强度的氧化物(如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MgO、ThO<sub>2</sub>)非常坚硬,即使在高温下也难以剪切,这是因为它们的阳离子之间形成了强的键合力,使它们非常坚固且难以剪切。Erdemir<sup>[11]</sup>在之后的研究中发现,在双氧化物体系中,离子势相差越大,其润滑性能越优异。根据离子势判据,笔者前期采用大气等离子喷涂技术(APS)分别制备了 NiAl 基 MoO<sub>3</sub>/CuO 涂层<sup>[12]</sup>和 MoO<sub>3</sub>/BaO 涂层<sup>[13]</sup>,结果显示,在高温时 MoO<sub>3</sub>/CuO 复合涂层具有良好的摩

擦学性能,但 RT~200 °C 下摩擦因数保持在 0.6 以上;同样 MoO<sub>3</sub>/BaO 复合涂层在高温下有好的润滑性能,但低温摩擦学性能仍不理想。进一步通过氧化物结构纳米化制备的 NiAl-TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层<sup>[14]</sup>,其明显改善了涂层的层状结构和涂层强度,并在高温下实现了减摩,但室温和 200 °C 下的摩擦因数分别为 0.55、0.72,低温段的润滑性能仍然较差。综上所述可以看出,基于离子势判据的复合氧化物的添加可极好地起到高温润滑作用,但低温段摩擦学性能却未能改善,进而如何保证低温下涂层良好的润滑性能仍是亟需解决的难题。

本文根据氧化物离子势判据,在前期研究的基础上,探索低熔点氧化物复配设计,以期进一步改善涂层的宽温域摩擦学性能。选择具有低剪切强度的 CuO<sup>[15-17]</sup>及低熔点(680 °C)且具有易于剪切的层状结构的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 作为复合润滑相,以期改善涂层低温阶段的润滑性能<sup>[18-19]</sup>。同时,根据离子势判据,V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>( $\phi=8.4$ )和 CuO( $\phi=2.8$ )具有较大的离子势差,二者复配时预期具有良好的高温润滑性能。选择具有良好抗氧化性能、高熔点和耐高温蠕变的 NiAl 作为基体相<sup>[20-21]</sup>,采用大气等离子喷涂技术制备 NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO (NAVCO) 复合涂层,考察复配氧化物的添加量对复合涂层截面微观形貌、力学性能及宽温域摩擦学性能的影响,详细分析涂层在宽温域下的磨损表面形貌和物相变化,阐明涂层在宽温域内的润滑和磨损机理。

1 试验

1.1 涂层制备

选用 Inconel 718 高温合金作为涂层基底材料, 试样直径为 28 mm, 高度为 8 mm。选择 NiAl (北矿新材 KF-6) 粉末为涂层基体相, 以市售试剂级  $V_2O_5$  和 CuO 为润滑添加相, 在高温下可能生成的润滑相为  $Cu_3V_2O_8$ 。经计算, 当  $V_2O_5$  和 CuO 质量比为 1 : 1

时, 所得物质的量比近似 1 : 1, 故  $V_2O_5$  和 CuO 配比采用质量比 1 : 1。因市售的  $V_2O_5$  和 CuO 粉末粒径过细, 流动性差, 不可用于等离子喷涂, 故需进行团聚处理。将  $V_2O_5$  和 CuO 粉末与无水乙醇混合, 60~80 °C 下烘干, 粉末团聚为块状固体, 后经机械破碎, 再经 2 次筛分 (筛孔直径分别为 78  $\mu m$  和 38  $\mu m$ ), 得到粒径为 38~78  $\mu m$  的团聚粉末。处理前后粉末形貌如图 1 所示。

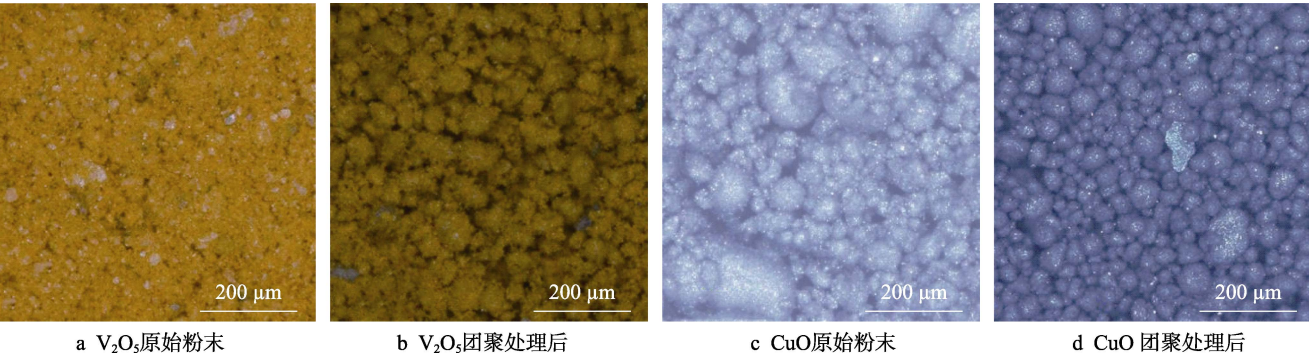


图 1 粉末处理前后的形貌

Fig.1 Images of the  $V_2O_5$  and CuO powders before and after agglomeration processing: a)  $V_2O_5$  powders original image; b)  $V_2O_5$  powders after agglomeration; c) CuO powders original image; d) CuO powders after agglomeration

将复合原料粉末在三维混合仪 (M10, Grinder, CHINA) 中混合 10 h, 以确保喷涂时各成分均匀混合。将基体喷涂面用砂纸打磨平整后喷砂处理, 之后用无水乙醇超声清洗 3 次 (每次 15 min), 以保证喷涂面洁净。基底上先喷涂一层约 100  $\mu m$  的 NiAl 打底层, 以降低涂层和基底之间因膨胀系数不同而造成的应力并增加涂层结合强度。使用 APS 喷涂设备 (9MC, SulZER Metco, USA) 进行试样喷涂, 具体参数如表 1 所示。不同复合氧化含量的 3 种复合涂层分别标志为 NAVC1、NAVC2 和 NAVC3, 具体成分见表 2。

表 1 涂层喷涂参数  
Tab.1 Parameters of spraying equipment

Parameters	Bond coat	Top coating
Current/A	500	550
Voltage/V	55	55
Ar gas flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	40	45
H <sub>2</sub> gas flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	5	5
Power feed rate/(g·min <sup>-1</sup> )	40	30
Spray dentence/mm	100	70

表 2 复合涂层的成分及力学性能  
Tab.2 Composition and mechanical properties of the composites coatings

Composite coating	Compositions/wt.%		Vickers hardness (HV)	Adhesive strength/MPa	Adhesive strength after 100 hours heat treatment/MPa	Porosity of coating/%
	NiAl	$V_2O_5+CuO(m(V_2O_5) : m(CuO))=1$				
NAVC1	90	10	211.2±10.5	40.3±2.2	36.3±1.1	5.17
NAVC2	70	30	193.3±19.1	37.4±2.4	25.7±1.7	9.27
NAVC3	60	40	172.7±17.0	35.8±2.5	16.2±2.1	12.61

1.2 涂层表征和性能测试

用 HV-1000 显微硬度仪对复合涂层的硬度进行测定, 负载为 3 N, 保压时间为 10 s, 随机选择 5 个测试点, 求取平均值。依照 ASTM C633-01 标准, 使用 (WDW-200) 万能材料试验机测量材料的结合强度, 样品直径为 25.4 mm, 拉伸速率为 0.5 mm/min。利用 HT-1000 球盘式高温磨擦机测定涂层的摩擦学性能, 以  $Al_2O_3$  球 (硬度为 1 650HV, 密度为 3.92 g/cm<sup>3</sup>)

为对偶试样, 测试温度分别为 RT、200、400、600、800 °C, 负载为 10 N, 转速为 400 r/min, 旋转半径为 5 mm, 持续时间为 60 min。每个氧化物配比进行 3 次试验, 以保证摩擦学性能数据的重复性, 摩擦因数取试验平均值。测试前将试样用抛光机打磨, 之后用无水乙醇清洗 10 min, 确保其表面平整, 并防止表面污染对试样的摩擦磨损性能造成影响。

使用 DSX-510 超景深显微镜测定磨损轨道截面积



( $S$ ), 随机取 5 个点, 求平均值, 并由公式  $Z=S\varphi/(NL)$  计算磨损率 ( $Z$  为磨损率、 $\varphi$  为磨痕周长、 $N$  为载荷、 $L$  为行程长度)。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Smart Lab 9 kW, 日本) 分析摩擦表面物相, 铜靶  $K\alpha$  射线, 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ , 扫描范围为  $20^\circ\sim 80^\circ$ , 加载电压为 40 kV, 电流为 150 mA。采用 THEM 激光拉曼散射仪 (Raman, DXRxi, 美国) 分析磨痕内外、对偶球表面的物相组成, 激发波长为 532 nm。采用 TESCAN 公司生产的 TESCAN Vega2 型扫描电子显微镜和 X 射线能谱仪对涂层的截面及磨损区域进行分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能和微观结构

图 2 为复合涂层的横截面扫描电镜形貌。可以看出, 涂层以典型的层状组织铺叠构成, 氧化物多以带状分布在片层之间, 在涂层中分布较为均匀, 这样有利于持续润滑。孔隙率随氧化物含量的增加而增大, NAVC1、NAVC2、NAVC3 的孔隙率分别为 5.17%、9.27%和 12.61%。由 EDS 图像能够看到, 涂层中的浅灰色区域主要由 CuO 构成, 深灰色区域和少量的

黑色区域分别为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的生成主要是因为 NiAl 基体中 Al 在喷涂过程中的氧化。涂层中的孔隙主要集中在深灰色区域, 这可能与 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 属于低熔点氧化物 ( $680^\circ\text{C}$ ) 且与 NiAl 的熔点相差过大有关。

表 2 给出了 NAVC 涂层的力学数据和孔隙率。可以看出, 随复配氧化物含量的增加, 涂层显微硬度从 211.2HV 降至 172.7HV, 结合强度从 40.3 MPa 降至 35.8 MPa。另外, 测试了经 100 h、 $800^\circ\text{C}$  高温氧化后的涂层结合强度, 相比于原始涂层, 结合强度有不同程度的下降。NAVC1 涂层在 3 种配比中具有最高的硬度和结合强度。涂层硬度降低一方面在于氧化物含量升高导致孔隙率增大, 致密性降低; 另一方面在于软质氧化物自身硬度较低, 随其含量的增加, 涂层发生软化。而涂层结合强度主要由热喷涂片层间的结合强度和涂层与基体间的结合强度决定<sup>[22-23]</sup>。氧化物片层的力学性能较差, 且在喷涂过程中氧化物颗粒受热时间短, 不能充分熔融, 因此不能很好地黏结上下金属片层。氧化物含量的增加导致涂层结合强度下降。另外, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $680^\circ\text{C}$ ) 和 CuO ( $1326^\circ\text{C}$ ) 的熔点相差较大, 导致各物相之间的内聚强度偏低, 也降

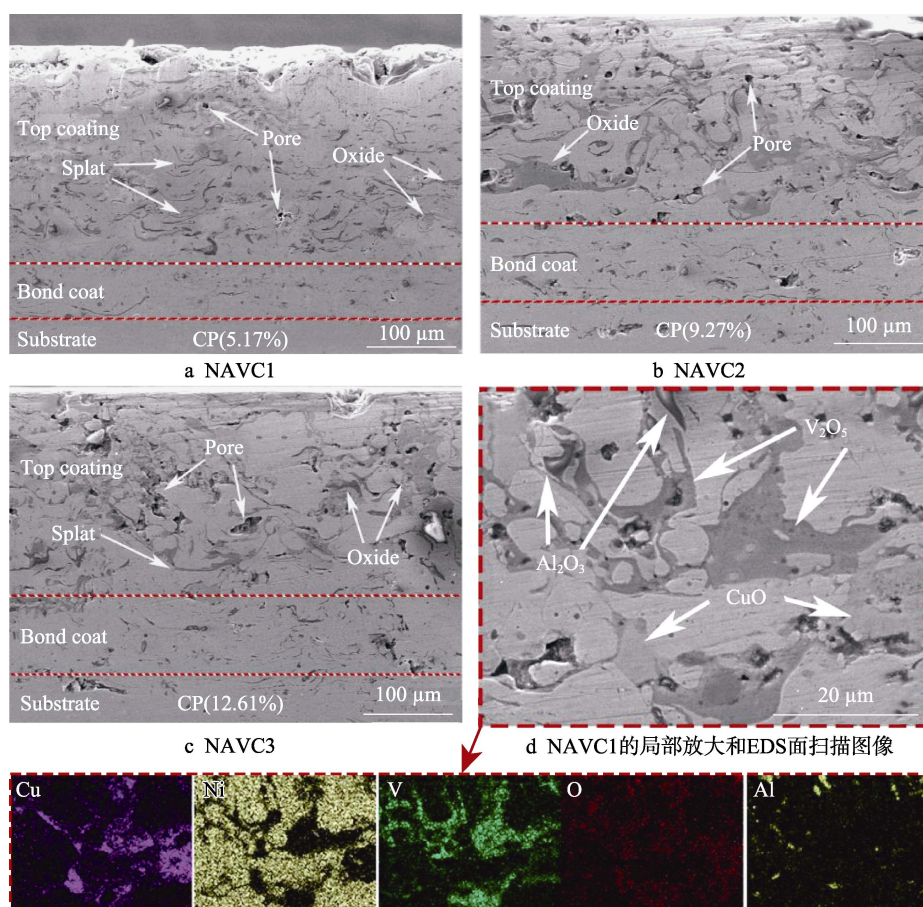


图 2 复合涂层的截面扫描电镜形貌

Fig.2 SEM morphologies of the cross-section of composite coatings: a) NAVC1; b) NAVC2; c) NAVC3; d) locally magnified micrograph and EDS mapping of NAVC1

低了涂层的机械强度<sup>[13]</sup>。

在经过 100 h、800 °C 高温氧化后,涂层的结合强度有所降低。其中,NAVC1 涂层的结合强度由 40.3 MPa 下降至 36.3 MPa,变化并不明显,但 NAVC2 和 NAVC3 涂层则发生了剧烈下降,NAVC3 涂层的结合强度由 35.8 MPa 降至 16.2 MPa。为了进一步分析涂层在高温下所发生的变化,图 3 给出了 3 种涂层经 100 h、800 °C 高温氧化后的横截面形貌。如图 3a 所示,NAVC1 经高温氧化后未发生明显变化,保持了其片层状特征结构,并由 EDS 面扫描图像能够发现,主要氧化物为  $V_2O_5$ 、CuO 和  $Al_2O_3$ ,涂层整体并未受到严重氧化。但随涂层复合氧化物含量的升高,NAVC2 (图 3b) 截面形貌发生了明显变化,其片层状结构消失,疏松的氧化组织深入涂层内部,并由

EDS 面扫描图像能够看到,氧元素在涂层截面均匀密集分布,这表明涂层整体受到严重氧化。相较于前两者,NAVC3 涂层 (图 3c) 出现了更严重的破坏,涂层截面生成了连续疏松的氧化组织,且出现了大量裂纹。由 EDS 面扫描图像发现,氧元素在截面上呈连续密集分布,涂层整体受到严重的氧化腐蚀。氧化组织和裂纹的出现是造成涂层力学性能下降的主要原因。各涂层在高温下产生以上差异性的原因可能在于涂层属于多孔组织,随复合氧化物含量的升高,涂层孔隙率升高,过高的孔隙率会使得氧气容易侵入到涂层内部,在高温下使得涂层基体发生氧化,从而破坏了涂层的结构和力学性能。而 NAVC1 具有较低的孔隙率,涂层结构较为致密,能够有效防止氧气渗透,保持了较好的力学性能。

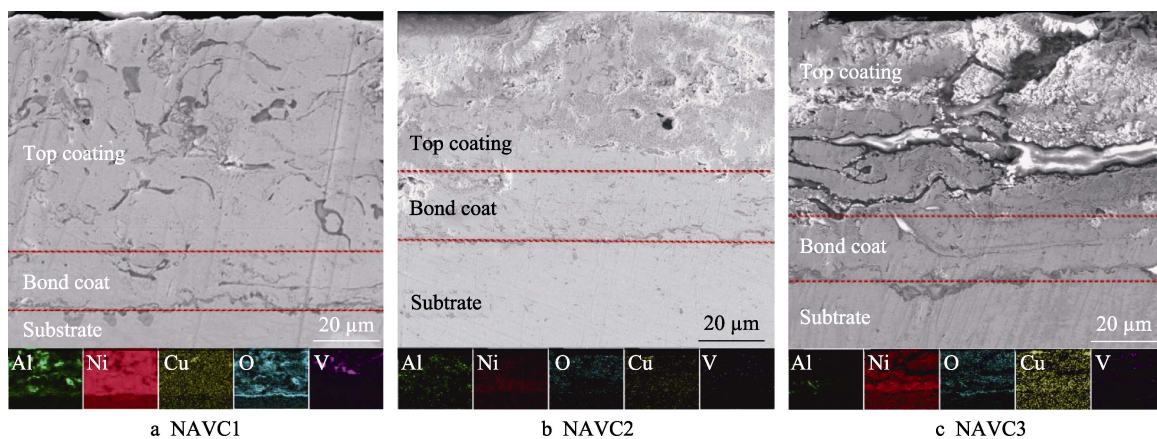


图 3 800 °C 高温氧化后复合涂层截面的扫描电镜形貌

Fig.3 SEM morphologies of the composite coatings after high temperature oxidation at 800 °C

## 2.2 摩擦学性能

图 4 给出了复合涂层各温度下的摩擦因数和磨损率。可以看出,纯 NiAl 涂层在 RT~600 °C 内的摩擦因数约为 0.55,800 °C 时,保持在 0.45 左右。加入  $V_2O_5$  和 CuO 后,复合涂层的室温和高温摩擦学性能得到了明显的改善,在整个温度区间内,NAVC 涂

层的摩擦因数均表现出先上升后下降的趋势,室温下 NAVC 涂层的平均摩擦因数均约为 0.41,之后在 200 °C 时达到最高 (约 0.48) 并逐渐下降,400 °C 时降至约 0.36,800 °C 达到最低。其中 NAVC1 复合涂层各温度下的摩擦因数均最低,室温和 800 °C 时的摩擦因数分别为 0.39 和 0.21。

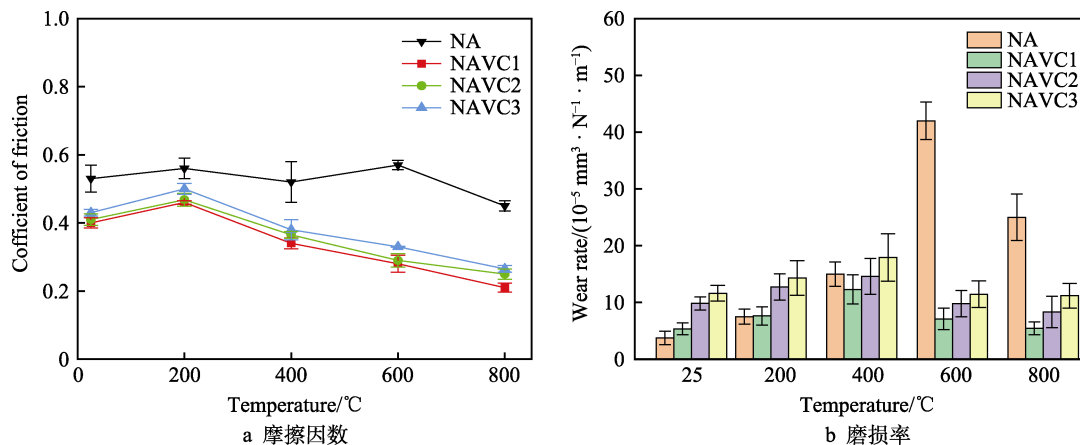


图 4 复合涂层在不同测试温度下的摩擦因数和磨损率

Fig.4 Friction coefficient (a) and wear rate (b) of composite coatings at different test temperatures

从以上能够得出, 相较于 NiAl-MoO<sub>3</sub>/CuO<sup>[12]</sup>、NiAl-MoO<sub>3</sub>/BaO<sup>[13]</sup>和 NiAl-TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[14]</sup>体系, NAVC 涂层在 RT~400 °C 范围内的摩擦因数明显下降。纯 NiAl 涂层和 NAVC 涂层的磨损率变化具有相似的规律, 均随温度的升高呈先升高后降低的趋势, 不同的是 NiAl 涂层的磨损率在 600 °C 时达到最大值, 而 NAVC 涂层则在 400 °C 下达到最大值 [ $>10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ], 且 600 °C 后复合涂层的磨损率明显低于纯 NiAl 涂层。产生以上差异性的原因可能与 NAVC 涂层的氧化物添加剂在 600 °C 后生成三元氧化物润滑膜有关。3 种 NAVC 涂层磨损率的变化趋势相同, 其中 NAVC1 在整个温度区间内保持了较好的抗磨性能, 室温下低至  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 800 °C 下为  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 但 400 °C 达到最高值  $11.7 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ , 这相对之前的工作<sup>[12-14]</sup>, 具有较好的性能。NAVC 涂层摩擦因数和磨损率的变化并不相同, 摩擦因数与磨损率在低温段 (RT~200 °C) 的升高可能与 NiAl 氧化生成了硬质相 NiO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 并引起剧烈摩擦有关。随温度升高至 400 °C 时, 低熔点氧化物 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 熔点 680 °C) 开始发生软化, 使得涂层表面生成易剪切的摩擦层, 在降低摩擦因数的同时, 加剧了塑性变形和磨粒磨损。600~800 °C 下, 随温度的升高, 三元氧化物润滑膜开始生成, 磨损率和摩擦因数同时下降。NAVC1 具有较好的耐磨性能可能与氧化物含量较少, 涂层具有较好的力学性能有关。涂层氧化物含量过大导致的低结合力和低硬度增加了磨损率。由以上分析可知, 适当添加 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 复合氧化物能够明显提升 NiAl 涂层的室温和高温摩擦学性能, 而这可能归于以下原因: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 属于软质氧化物, 剪切强度低; V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有层状结构, 两者在低温下具有良好的润滑性能; 在高温下, 据 Erdemir 的晶体化学结构模型, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 易生成具有良好润滑性能的三元氧化物, 且氧化物在较高温度区间内会发生软化 (材料的软化发生在熔点的 0.4~0.7 倍之间) 并形成氧化物摩擦层, 起到了润滑作用<sup>[24-25]</sup>。

## 2.3 磨损表面形貌分析

图 5 给出了各温度下 NAVC 涂层的磨损形貌。室温下磨痕表面 (图 5a1、图 5b1、图 5c1) 分布大量的微裂纹, 其中 NAVC2 和 NAVC3 表面 (图 5b1、图 5c1) 有明显的剥落, 这可能是由于等离子喷涂沉积片层间的结合力较弱, 在摩擦作用下, 裂纹在剪切应力最大的亚表面萌生, 沿片层扩展, 最终到达表面<sup>[22,26]</sup>, 当裂纹贯穿后, 会形成分层和剥落。NAVC1 (图 5a1) 只存在少量的剥落痕迹, 犁沟大量存在, 造成 NAVC1 磨损的主要原因是磨粒磨损, 而 NAVC2 和 NAVC3 (图 5b1、图 5c1) 则以剥层磨损为主。200 °C 下所有涂层 (图 5a2、图 5b2、图 5c2) 的磨损形貌变得粗糙, 表面有大量剥落坑和犁沟分布, 磨损

机理主要为磨粒磨损和剥层磨损, 这对应了 3 种 NAVC 涂层逐渐增大的磨损率。400 °C 时, 涂层表面 (图 5a3、图 5b3、图 5c3) 存在大量由磨屑挤压形成的不连续的摩擦层, 这种摩擦层能有效降低摩擦因数, 但磨粒磨损严重, 这解释了该温度下摩擦因数降低而磨损率升高的原因。当温度升至 600 °C 时, NAVC 涂层表面 (图 5a4、图 5b4、图 5c4) 出现了明显的脆-塑转变, 表面变得光滑且有不连续的润滑膜产生, 摩擦因数进一步降低。NAVC1 表面 (图 5a4) 出现了润滑膜剥离现象, 主要磨损机理为剥层磨损和塑性变形。而 NAVC2 和 NAVC3 (图 5b4、图 5c4) 涂层磨损面上散布有少量的磨屑和犁沟, 磨损机理为塑性变形和磨粒磨损。磨粒磨损的存在, 对应了 NAVC2 和 NAVC3 涂层较高的磨损率。800 °C 下 NAVC 涂层均有连续致密的润滑膜覆盖, 润滑膜的生成有效改善涂层的高温摩擦学性能, 主要磨损机理为塑性变形。

## 2.4 磨损表面物相分析

图 6 给出了各温度下 NAVC1 涂层的 XRD 图谱。在 400 °C 以下涂层的主要物相为 CuO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Ni、NiO。当温度达到 600 °C 时, 衍射峰开始发生明显的变化, 出现了 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 等新生相。钒酸铜类氧化物通常具有良好的润滑性能<sup>[24]</sup>, 这主要归因于钒酸盐易剪切的层状结构和较低的 V—O 键能<sup>[27-29]</sup>。800 °C 时, 各新生相的衍射峰明显增强, 三元氧化物含量增加, 这解释了该温度下磨痕形貌的光滑和致密。为了详细考察物相随温度的变化, 对磨痕用拉曼光谱仪进行进一步分析, 如图 7 所示, 发现室温时出现了 CuO 和 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的特征峰, 待升温至 200 °C 后, 出现了强烈的 NiO 吸收峰, 这对应了此温度下涂层磨损率和摩擦因数的升高。600 °C 时图谱开始出现明显变化, 在 141 cm<sup>-1</sup> 和 256 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 的特征峰, 290 cm<sup>-1</sup> 和 385 cm<sup>-1</sup> 处的峰归于 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 824 cm<sup>-1</sup> 处出现了明显的 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 特征峰。这意味着在 600 °C 时, 摩擦表面开始生成三元氧化物, 这与此温度下磨痕出现不连续的润滑膜相对应。

图 8 给出了 800 °C 下磨损表面、未磨损区域和对偶试样转移膜的 Raman 图谱。通过图 8a 能够清楚发现, 800 °C 下磨痕内部图谱上三元氧化物峰强明显加强, 主要由 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、CuO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 构成, 但磨痕外部无明显三元氧化物吸收峰, 这说明三元氧化物的生成归因于高温摩擦诱导形成。这些氧化物在高温下共同作用, 使得涂层的摩擦学性能明显提升。而对偶面上的转移膜以 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、CuO 和 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为主 (图 8b)。转移膜的出现使得摩擦副之间发生隔离, 避免了直接接触和异质间的摩擦, 这不但能够减小摩擦因数, 而且可以降低磨损率<sup>[30]</sup>。



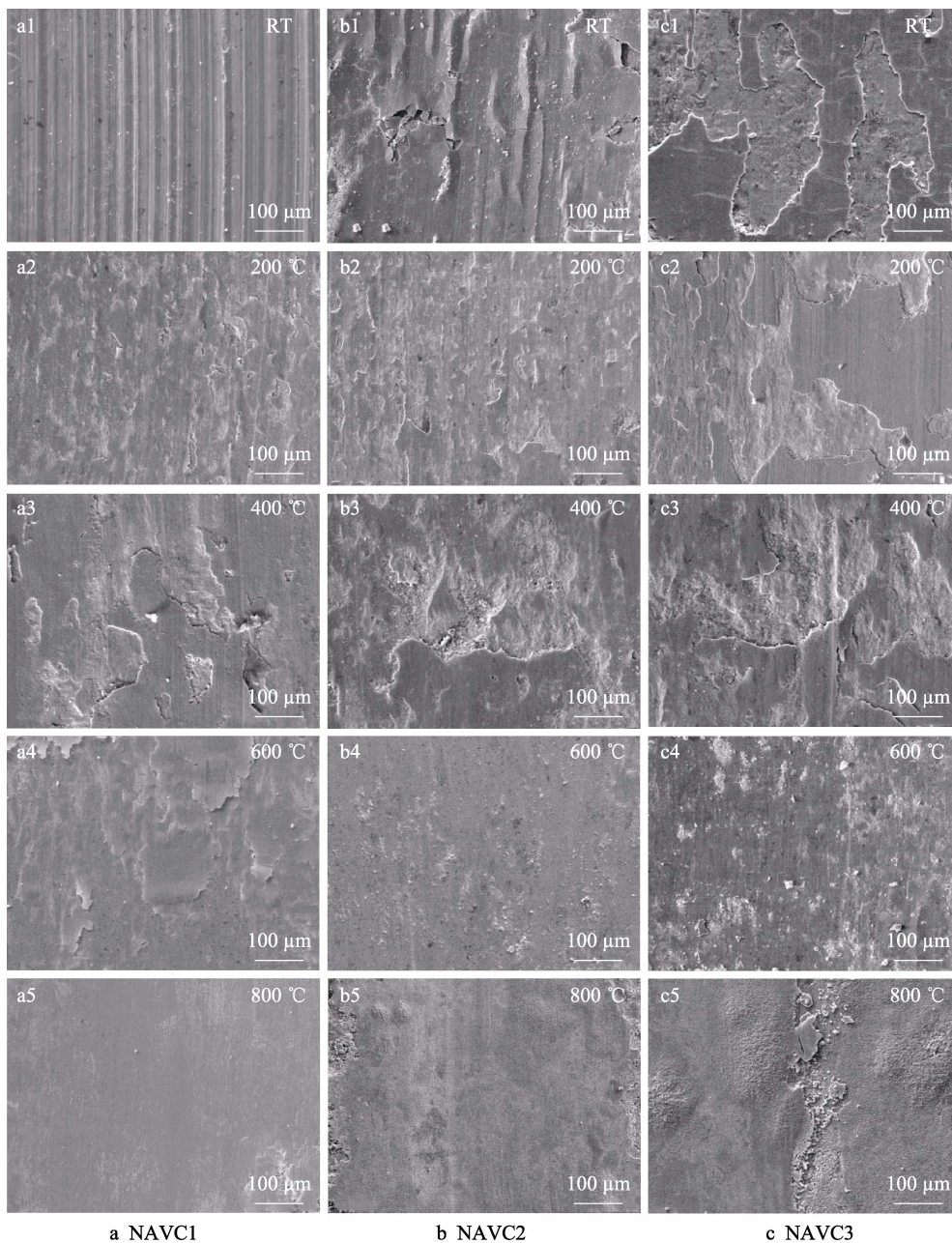


图 5 NAVC 涂层在不同温度下的磨痕形貌

Fig.5 SEM morphologies of the worn surfaces of composite coatings at different temperatures

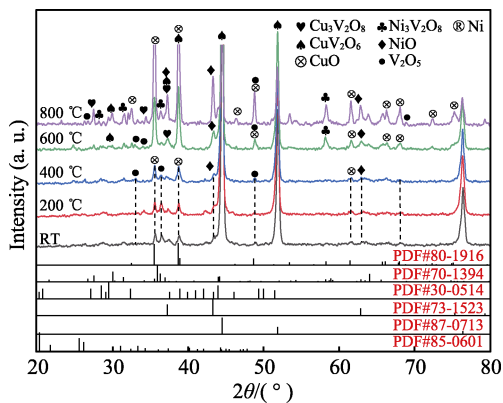


图 6 各温度下 NAVC1 复合涂层磨痕的 XRD 图谱  
Fig.6 XRD spectra of the worn surfaces of NAVC1 composite coating at different temperatures

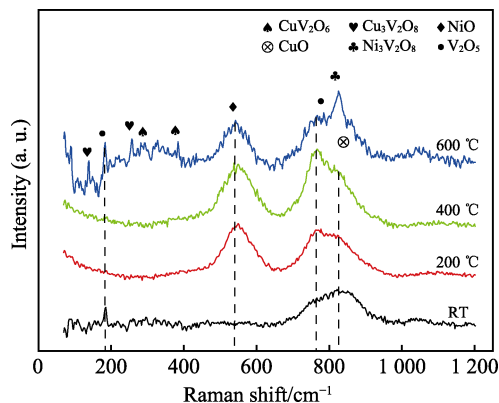


图 7 NAVC1 复合涂层在 RT~600 °C 下的磨损表面拉曼图谱  
Fig.7 Raman spectra of the worn surfaces of NAVC1 composite coatings at RT~600 °C

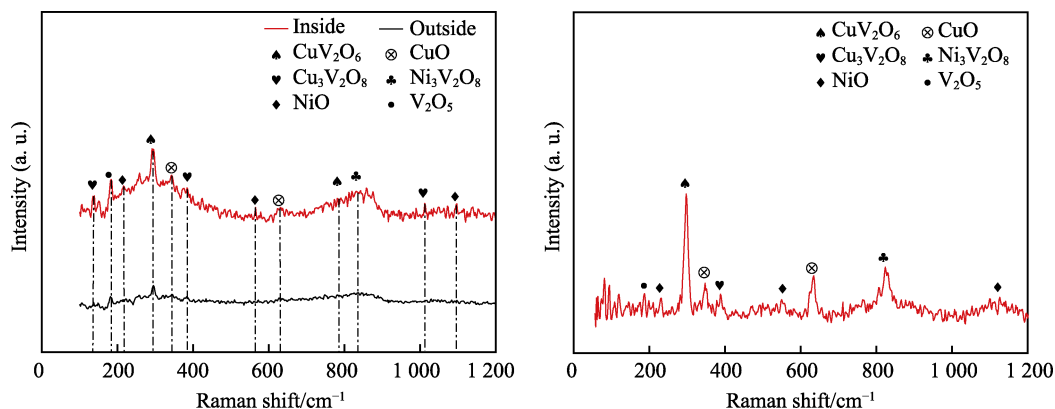


图 8 NAVC1 在 800 °C 下的磨痕内部和外部的拉曼图谱 (a) 及对偶球磨损表面的拉曼图谱 (b)

Fig.8 Raman spectra of the internal and external of wear track of NAVC1 composite

(a) worn surface of counterpart ball (b) at 800 °C

### 3 结论

1) 等离子喷涂 NiAl-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 复合涂层由片层状粒子交叠构成。随氧化物含量的升高, 涂层孔隙率上升, 具有较差力学性能的氧化物片层数目增加, 导致涂层的结合强度和硬度明显降低, 但总体结合强度保持在 35 MPa 以上。3 种涂层在经过长时间的高温氧化试验后, 其结合强度有不同程度的下降, 这与基体材料在高温下的氧化有关。经过试验, 氧化物添加量为 10% 时, 涂层相较于其余 2 种配比具有更好的力学性能, 且在经过高温氧化后仍然保持了较高的结合强度。

2) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 的添加能够有效改善涂层的室温和高温摩擦学性能, 其中添加 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/CuO 的 NiAl 涂层与其余 2 种配比涂层相比, 具有较好的室温和高温摩擦学性能, RT 和 800 °C 时的摩擦因数分别低至 0.39 和 0.21, 磨损率分别为  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  和  $5.1 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

3) 低熔点的氧化物 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 CuO 的复配添加有利于改善复合涂层室温时的摩擦因数, 而高温 (800 °C) 下摩擦因数和磨损率的降低主要归因于磨损表面生成由 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>、CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、NiO 等物相组成的润滑膜的协同润滑作用, 同时对偶表面形成了以 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、CuO 和 Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 为主的转移膜, 这些膜层能够将摩擦副分隔, 从而起到润滑减摩的作用。

### 参考文献:

- [1] ZHU Sheng-yu, CHENG Jun, QIAO Zhu-hui, et al. High Temperature Solid-Lubricating Materials: A Review[J]. Tribology International, 2019, 133: 206-223.
- [2] 熊党生, 李建亮. 高温摩擦磨损与润滑[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2013: 2.
- XIONG Dang-sheng, LI Jian-liang. High Temperature Friction and Wear Lubrication[M]. Xi'an: Northwestern

Polytechnical University Press, 2013: 2.

- [3] 李珍, 张亚丽, 周健松, 等. Ni-Mo 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.
- [4] STONE D S, HARBIN S, MOHSENI H, et al. Lubricious Silver Tantalate Films for Extreme Temperature Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 140-146.
- [5] 周琪, 卢礼灿, 易戈文, 等. 等离子喷涂 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/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, YI Ge-wen, et al. Tribological Behavior of Plasma Sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/NiCr Cermet Based High Temperature Lubrication Coatings[J]. Surface Technology, 2019, 48(8): 212-217.
- [6] AOUDI S M, GAO H, MARTINI A, et al. Lubricious Oxide Coatings for Extreme Temperature Applications: A Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 257: 266-277.
- [7] LIU Er-yong, GAO Yi-min, WANG Wen-zhen, et al. Effect of Ag<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Incorporation on the Tribological Characteristics of Adaptive Ni-Based Composite at Elevated Temperatures[J]. Tribology Transactions, 2013, 56(3): 469-479.
- [8] GULBIŃSKI W, SUSZKO T. Thin Films of MoO<sub>3</sub>-Ag<sub>2</sub>O Binary Oxides—The High Temperature Lubricants[J]. Wear, 2006, 261(7-8): 867-873.
- [9] 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.
- 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.
- [10] ERDEMIR A. A Crystal-Chemical Approach to Lubrication by Solid Oxides[J]. Tribology Letters, 2012, 8(2):



- 97-102.
- [11] ERDEMIR A. A Crystal Chemical Approach to the Formulation of Self-Lubricating Nanocomposite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(5-6): 1792-1796.
- [12] YAO Qian-qian, JIA Jun-hong, CHEN Ti-jun, et al. High Temperature Tribological Behaviors and Wear Mechanisms of NiAl-MoO<sub>3</sub>/CuO Composite Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 395: 125910.
- [13] 姚仟仟, 苟海龙, 贾均红, 等. 等离子喷涂 NiAl-MoO<sub>3</sub>/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-MoO<sub>3</sub>/BaO Composite Coatings at High Temperature[J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 93-100.
- [14] WANG Xin-peng, FENG Xiao-chun, LU Cheng, et al. Mechanical and Tribological Properties of Plasma Sprayed NiAl Composite Coatings with Addition of Nanostructured TiO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 349: 157-165.
- [15] ÖSTERLE W, PRIETZEL C, KLOß H, et al. On the Role of Copper in Brake Friction Materials[J]. Tribology International, 2010, 43(12): 2317-2326.
- [16] HOLMBERG K, MATTHEWS A, RONKAINEN H. Coatings Tribology—Contact Mechanisms and Surface Design[J]. Tribology International, 1998, 31(1-3): 107-120.
- [17] SONG Jiu-peng, VALEFI M, DE ROOIJ M, et al. The Effect of an Alumina Counterface on Friction Reduction of CuO/3Y-TZP Composite at Room Temperature[J]. Wear, 2012, 274-275: 75-83.
- [18] GULBIŃSKI W, SUSZKO T, PAILHAREY D. High Load AFM Friction and Wear Experiments on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films[J]. Wear, 2003, 254(10): 988-993.
- [19] REESWINKEL T, MUSIC D, SCHNEIDER J M. Initio-calculations of the Structure and Mechanical Properties of Vanadium Oxides[J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 2009, 21(14): 145404.
- [20] YAMAGUCHI M, INUI H, ITO K. High-Temperature Structural Intermetallics[J]. Acta Materialia, 2000, 48(1): 307-322.
- [21] 唐中杰, 郭铁明, 付迎, 等. 镍基高温合金的研究现状与发展前景[J]. 金属世界, 2014(1): 36-40.
- TANG Zhong-jie, GUO Tie-ming, FU Ying, et al. Research Present Situation and the Development Prospect of Nickel-Based Superalloy[J]. Metal World, 2014(1): 36-40.
- [22] LI Guang-rong, YANG Guan-jun, LI Cheng-xin, 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] 颜建辉, 李益民, 张厚安, 等. 镍基合金表面二硅化钼复合涂层的制备和性能[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(10): 2839-2845.
- YAN Jian-hui, LI Yi-min, ZHANG Hou-an, et al. Preparation and Properties of Molybdenum Disilicide Composites Coatings on Surface of Nickel-Based Alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(10): 2839-2845.
- [24] GULBIŃSKI W, SUSZKO T, SIENICKI W, et al. Tribological Properties of Silver- and Copper-Doped Transition Metal Oxide Coatings[J]. Wear, 2003, 254(1-2): 129-135.
- [25] SUSZKO T, GULBIŃSKI W, JAGIELSKI J. The Role of Surface Oxidation in Friction Processes on Molybdenum Nitride Thin Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 194(2-3): 319-324.
- [26] GUO Tao, CHEN Yan-meng, CAO Ruo-han, et al. Cleavage Cracking of Ductile-Metal Substrates Induced by Brittle Coating Fracture[J]. Acta Materialia, 2018, 152: 77-85.
- [27] 曹彦宁. 新型多聚硼钒酸盐材料的合成和结构化学[D]. 福州: 福州大学, 2005.
- CAO Yan-ning. Synthesis and Structure Chemistry of the Novel Polyborate Vanadate Materials[D]. Fuzhou: Fuzhou University, 2005.
- [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] FRANZ R, MITTERER C. Vanadium Containing Self-Adaptive Low-Friction Hard Coatings for High-Temperature Applications: A Review[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 228: 1-13.
- [30] 胡俊宏, 李庆忠, 丁津原, 等. 磷(磷)-星极压复合添加剂的摩擦特性的研究[J]. 润滑与密封, 2005, 30(2): 33-34.
- HU Jun-hong, LI Qing-zhong, DING Jin-yuan, et al. The Study on Friction Property of Two Extreme Pressure Packages of P Family[J]. Lubrication Engineering, 2005, 30(2): 33-34.

责任编辑: 万长清