

# Ni<sub>3</sub>Al基高温自润滑复合涂层的 制备和摩擦学性能

李文生<sup>1\*</sup>, 范祥娟<sup>1</sup>, 杨军<sup>2</sup>, 朱圣宇<sup>2</sup>, 胡伟<sup>1</sup>, 孙洋<sup>1</sup>

(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, 甘肃兰州 730050;

2. 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, 甘肃兰州 730000)

**摘要:** 采用高能球磨结合喷雾造粒制备喷涂喂料, 利用等离子喷涂方法制备Ni<sub>3</sub>Al基高温自润滑复合涂层, 通过HT-1000销-盘式高温摩擦试验机测试大气气氛不同温度下涂层的摩擦磨损性能, 并采用SEM、EDS和Raman等表征分析涂层微观组织、物相组成和摩擦磨损机理。结果表明: 涂层在25℃至800℃具有良好的自润滑性能, 摩擦系数为0.14~0.42, 磨损率为 $2.41 \times 10^{-4} \sim 5.76 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ 。25℃到400℃之间, 随温度升高, Ni<sub>3</sub>Al金属间化合物韧性和软金属银塑性变形能力均提高, 形成了有效的转移润滑膜, 从而提高了涂层摩擦学性能, 涂层磨损形式主要为脆性断裂、磨粒磨损和黏着磨损; 600℃时软金属Ag过度软化, BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>共晶脆-塑性转变不完全, 磨损表面不能形成完整致密的润滑膜, 摩擦系数和磨损率大幅升高, 涂层的磨损形式主要为剥层磨损和磨粒磨损; 800℃时磨损表面形成富含NiO、Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>和NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等高温润滑剂的连续光滑釉质层, 摩擦系数和磨损率大幅降低, 磨损形式主要为氧化磨损和黏着磨损。

**关键词:** 等离子喷涂; Ni<sub>3</sub>Al基; 自润滑; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2018)06-0626-09

## Preparation and Tribological Properties of Ni<sub>3</sub>Al Matrix Self-Lubricating Composite Coating

LI Wensheng<sup>1\*</sup>, FAN Xiangjuan<sup>1</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>, ZHU Shengyu<sup>2</sup>, HU Wei<sup>1</sup>, SUN Yang<sup>1</sup>

(1. School of Material Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Gansu Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** In this study, a feed of Ni<sub>3</sub>Al matrix self-lubricating composite powder has been fabricated by high-energy ball milling combined with spray granulation methods. Then it was deposited on the steel surface by plasma spraying to form a self-lubricating coating. The friction and wear properties of the Ni<sub>3</sub>Al matrix self-lubricating composite coating at elevated temperatures in atmosphere were tested on a HT-1000 pin-on-disk type high-temperature tribometer. In addition, the microstructure, phase composition and wear mechanism of the coating were characterized and analyzed by scanning electron microscopy, energy dispersive spectrometer and Raman. The results show that the coating had a good self-lubricating property from 25℃ to 800℃, characterized by friction coefficients of 0.14~0.42 and wear rates of  $2.41 \times 10^{-4} \sim 5.76 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ . The wear mechanism can be explained as follows: (1) within temperature range 25~400℃, an effective transfer lubricating film formed on the worn surface due to the increase of the toughness of Ni<sub>3</sub>Al

Received 16 May 2018, revised 16 August 2018, accepted 16 August 2018, available online 28 November 2018.

\*Corresponding author. E-mail: liws@lut.edu.cn, Tel:+86-931-2973567, +86-13919250687.

The project was supported by International Science and Technology Cooperation Program of China (2016YFE0111400), the National Natural Science Foundation of China (51674130) and Key Research and Development project in Gansu (17YF1WA159).

国家国际科技合作项目(2016YFE0111400)、国家自然科学基金项目(51674130)和甘肃省重点研发计划项目(17YF1WA159)资助。

intermetallic and the improved plastic-deformation ability of soft metallic silver at higher temperature, thereby improving the friction and wear properties of the coating, the wear mechanisms were brittle fracture, abrasive wear and adhesive wear. (2) At 600 °C, the wear surface was partially covered by a complete lubrication film due to the excessive softening of Ag and incomplete brittle-plastic transformation of BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> eutectic, thus deteriorating the tribological properties, and then the wear mechanism was peeling and abrasive wear. (3) At 800 °C, due to the formation of a continuously smooth enamel layer rich in high-temperature lubricant (NiO, Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) on the worn surface, the friction coefficient and the wear rate were greatly reduced, and the wear mechanism was mainly oxidation wear and adhesive wear.

**Key words:** plasma spraying; Ni<sub>3</sub>Al based; self-lubricating; tribology

近些年,在高温下(>650 °C)获得并保持低的摩擦磨损依然是摩擦学领域面临的最具挑战的问题之一,尤其随着新一代燃气涡轮发动机、先进喷气发动机的发展,对更高温度下(800 °C甚至1 000 °C)使用的耐磨润滑材料提出了更加迫切的需求<sup>[1]</sup>.

通常,单一组分固体润滑剂仅在有限的环境具备润滑作用.例如,常用的固体润滑剂石墨和MoS<sub>2</sub>在500 °C以上由于在空气中弱的抗氧化性而失去润滑性能,中高温固体润滑剂如氧化物、氟化物及一些无机酸盐在低温段不具备润滑性能,软金属银在500 °C以上由于过度的软化而丧失润滑性能<sup>[1-3]</sup>.因此,通过多种固体润滑剂的协同效应,开发在更宽温度区域内拥有良好摩擦与磨损性能的高温自润滑材料非常必要.经过近30多年的努力,NASA开发了一系列在宽温域范围内具有良好摩擦学性能的涂层材料(PS200、PS300、PS304和PS400)及块体材料(PM212、PM300和PM304)<sup>[4-8]</sup>,这些复合材料均以镍基合金为基体相,Ag/BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>共晶为润滑相,并在室温至650 °C范围内具有较低的摩擦系数.而以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>为基体的陶瓷基自润滑复合材料虽然工作温度可高达800 °C,但其较差的可靠性限制其广泛应用<sup>[9-12]</sup>.为满足工业应用需求,需发展在高温下同时具有较高强度和较好自润滑性的新型金属基复合材料.

20世纪80年代以来,Ni<sub>3</sub>Al金属间化合物由于具有优越的高温强度和高温抗氧化性而备受关注<sup>[13]</sup>.朱圣宇等<sup>[14-15]</sup>和高永建等<sup>[16]</sup>分别采用热压烧结法和激光熔覆法制备了一系列以Ag/BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub>共晶为润滑剂的Ni<sub>3</sub>Al基高温自润滑复合材料,实现了宽温域范围内的连续润滑.

本文中采购商用原始组分粉末,利用高能球磨结合喷雾造粒制备喷涂喂料,采用等离子喷涂工艺制备了Ni<sub>3</sub>Al基高温自润滑复合涂层,探究了涂层宽温域(25 °C至800 °C)范围内的摩擦磨损性能及自润滑机理,以期对磨损失效的零部件表面修复或复杂零部件表面自润滑涂层的制备提供试验与理论依据.

## 1 试验部分

### 1.1 试验材料

Ni粉、Al粉、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉、Mo粉、Ag粉、BaF<sub>2</sub>粉和CaF<sub>2</sub>粉(粒度75 μm,质量分数大于99.99%)为商用原始组分粉末,Ni<sub>3</sub>Al粉采用自蔓延燃烧合成制备,BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>共晶采用真空管式炉在1 100 °C下保温20 min制备.按表1成分配比称量后将粉末置于行星式高能球磨机(Fritsch Pulverisette 5),在氩气保护气氛中以硬质合金碳化钨为磨球,球料比2.5:1,转速300 r/min球磨8 h得到复合粉末.采用喷雾造粒法改善复合粉末形貌,用去离子水将复合粉末制为固含量比为50%的悬浮液,球磨1 h后添加聚乙烯醇3%、分散剂1%和消泡剂1%(添加剂质量为干粉质量比),继续球磨0.5 h后采用LX-5系列离心喷雾干燥机二次造粒,团聚制得微米结构的Ni<sub>3</sub>Al-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mo-Ag-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>喷涂喂料.

表1 Ni<sub>3</sub>Al基复合粉末的成分

Table 1 The composition of the Ni<sub>3</sub>Al matrix composite powder

w(Ni <sub>3</sub> Al)/%	w(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )/%	w(Mo)/%	w(Ag)/%	w(BaF <sub>2</sub> /CaF <sub>2</sub> )/%
63.5	10.0	4.0	12.5	10.0

### 1.2 涂层的制备

基体为不锈钢1Cr18Ni9Ti,φ20 mm×5 mm.用砂纸打磨基体并用丙酮除去油污,随后对表面喷砂粗化及活化处理,表面粗糙度R<sub>a</sub>约为1.31 μm,最后用丙酮超声清洗并吹干.将团聚粉末在烘箱中80 °C干燥0.5 h,基体在150~200 °C预热3 min,采用DH-2080等离子喷涂系统制备涂层,喷涂参数列于表2中.制备的涂层用砂纸逐级打磨至R<sub>a</sub>约为0.2 μm,以用于摩擦磨损测试.

表2 喷涂参数

Table 2 Parameters of plasma spray process

Current/A	Voltage/V	Ar flow rate/(L/min)	H <sub>2</sub> flow rate/(L/min)	Spray distance/mm
500	80	140	9	100

### 1.3 结构和性能表征

采用霍尔流量计测试粉末的流动性及松装密度,重复测试3次取平均值.利用HV-1000型维氏显微硬度仪测试涂层的显微硬度,载荷5 N,保压10 s,重复测试10次取平均值.通过AG-10TA万能拉伸试验机测试涂层的结合强度,拉伸速率2 mm/min,拉力20 kN,重复测试5次取平均值.

采用HT-1000销-盘式高温摩擦试验机测试涂层的摩擦学性能,利用热电偶控温,升温速率10 °C/min.盘为喷涂样品( $\phi 20$  mm $\times$ 5 mm),对摩擦销为热处理的Inconel 718(销端部为 $\phi 6$  mm半球形,硬度4.4 GPa).试验前,将喷涂样品及对摩擦销在丙酮中超声清洗并烘干,试验测试温度分别为25、200、400、600及800 °C,滑动速度1 m/s,载荷10 N,滑动时间20 min.采用MT-500探针式材料表面磨痕测量仪测量磨痕的磨损体积,磨损率 $W$ 通过 $W=V/(FS)$ 计算, $V$ 为材料的磨损体积( $\text{mm}^3$ ), $F$ 为外加载荷(N), $S$ 为滑动距离(m).每种条件下摩擦学性能试验重复3次,取平均值.

采用X射线衍射仪(D/MAX2500)分析粉末和涂层物相组成.采用配有能谱分析仪(EDS)的Quanta450FEG

场发射扫描电子显微镜(SEM)分析粉末、涂层及磨痕的微观结构和显微形貌.采用Image-Pro Plus 6图像分析软件测定涂层孔隙率.采用拉曼光谱仪(labRAM HR Evolution)分析磨损表面的物相组成.

## 2 试验结果

### 2.1 粉末结构及性能

由图1(a)中高能球磨处理后粉末形貌可看出,球磨过程中混合粉末颗粒与高能磨球不断的碰撞,经多次断裂、冷焊等过程导致形状很不规则.由EDS分析结果可知A区域的成分为Ni59.11 Al8.67 Ca1.36 Ba5.94 Ag5.18 Cr9.09 Mo1.52 O6.56 F2.57(质量分数),表明混合粉末经高能球磨处理后实现了机械活化和机械合金化,转变为复合粉体.图1(b)为复合粉末喷雾造粒后形貌的SEM照片,可以看出团聚粉末为平均粒径约100  $\mu\text{m}$ 的球形颗粒,经试验测得其流动性为16.28 s/50 g,松装密度1.43  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,粉末可喷涂性较喷雾造粒前显著提高.

### 2.2 涂层微观结构和力学性能

图2为涂层的XRD分析结果、涂层截面全貌及涂

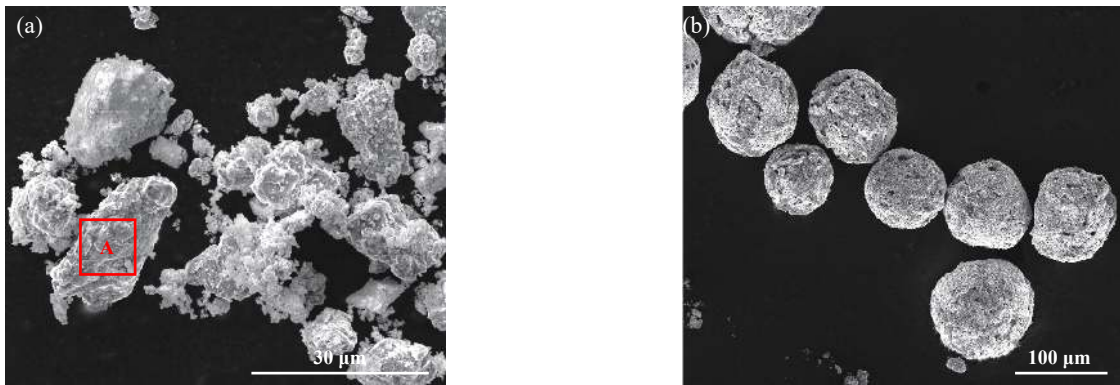


Fig. 1 SEM micrographs of mixed powder after high energy ball milling (a) and agglomeration (b)

图1 混合粉末经高能球磨处理(a)及团聚造粒(b)形貌的SEM照片

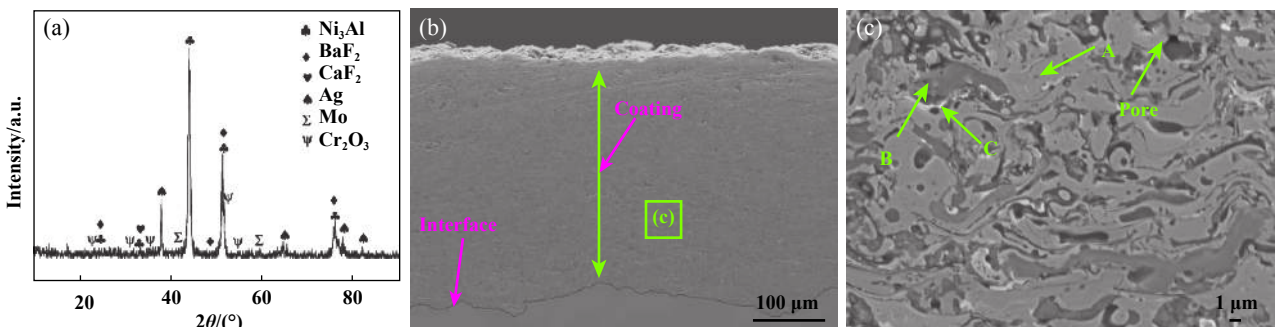


Fig. 2 XRD pattern of the coating (a) and the cross-sectional morphology of the coating (b) and a selected area (parital enlarged view) of the zone (c)

图2 涂层XRD结果(a)、涂层截面全貌(b)及涂层选定区域局部放大图(c)



层选定区域局部放大图. 由图2(a)可看出, 涂层由 Ni<sub>3</sub>Al 基体粘结相、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 增强相、固体润滑剂 Ag 及 BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> 共晶组成, 组织中无新反应相生成. 由图2(b) 涂层截面全貌可以看出涂层与基体界面结合良好, 组织均匀致密. 结合图2(a)及2(c)的EDS分析结果(见表3) 分析表明, 浅灰色区为 Ni<sub>3</sub>Al 相, 深灰色区富含 BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> 共晶和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相, 白色区为富 Ag 相区域, 黑色区域为孔隙, 使用 Image-Pro Plus 6 软件测得涂层孔隙率约为 3.6%. 涂层室温下维氏显微硬度为 4.0 GPa, 平均结合强度 36.5 MPa.

表 3 涂层截面不同区域 EDS 分析结果

Table 3 EDS analysis results of the coatings in different sections [marked in Fig. 2(c)]

Region	Composition (w/%)
A	Ni93.1 Al5.1 Ag0.8 Cr0.7 O0.3
B	Ba31.2 Cr26.3 Ca13.5 F9.1 O7.1 Al5.4 Ni4.9 Ag2.6
C	Ag88.5 Ni6.2 Ba1.6 Cr1.4 O1.2 Mo0.4 Al0.4 Ca0.3

### 2.3 涂层摩擦学性能

图3为涂层在不同温度下的摩擦曲线. 25 °C 到 400 °C, 随着温度升高平均摩擦系数由 0.32 逐渐降至 0.22; 而在 600 °C 时, 摩擦系数大幅增高至最大值 0.42, 且摩擦曲线瞬时波动性较大; 当温度升高到 800 °C 时, 摩擦系数急剧降至最低值 0.14, 并在该温度下保持持续稳定的低摩擦状态. 由此可以看出, 在整个测试温度范围内涂层表现出了良好的自润滑性能, 摩擦系数为 0.14~0.42.

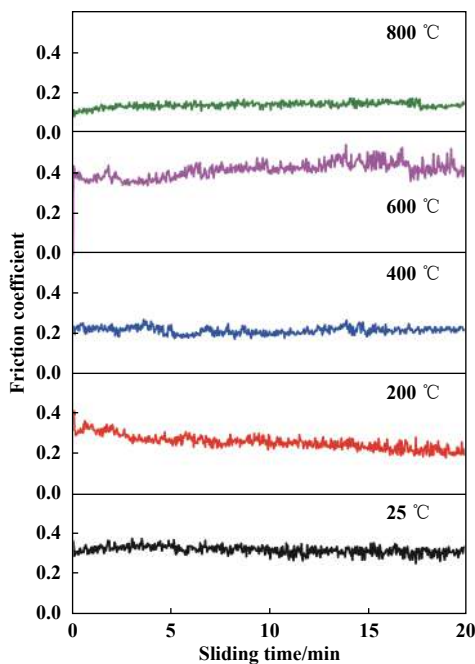


Fig. 3 Friction curves of the coating at elevated temperatures  
图 3 涂层在不同温度下的摩擦曲线

图4为涂层在不同温度下磨损率的变化曲线. 其变化趋势与摩擦系数的变化趋势基本一致, 在整个温度范围内磨损率均在 10<sup>-4</sup> mm<sup>3</sup>/(Nm) 数量级范围. 25 °C 到 400 °C, 随温度升高, 磨损率逐渐降低至 2.41×10<sup>-4</sup> mm<sup>3</sup>/(Nm); 当温度由 400 °C 升高到 600 °C 时, 磨损率大幅升高至最大值 5.76×10<sup>-4</sup> mm<sup>3</sup>/(Nm); 随着温度升高到 800 °C, 磨损率反而大幅下降至 2.82×10<sup>-4</sup> mm<sup>3</sup>/(Nm).

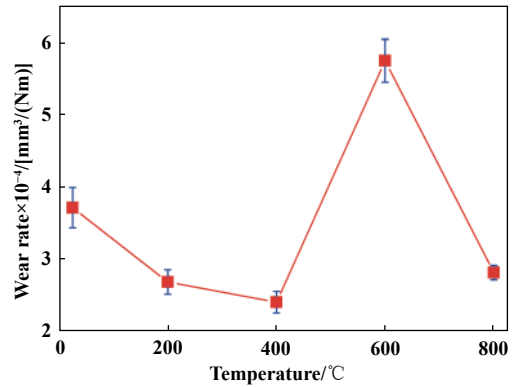


Fig. 4 Variation of wear rates of the coating at elevated temperatures

图 4 涂层在不同温度下磨损率变化曲线

### 2.4 涂层磨损形貌

图5为涂层在不同温度下磨损表面形貌的SEM照片. 可以看出随着温度的变化磨损形貌具有明显差异. 在 25 °C 时, 磨损表面粗糙并伴有大量不规则剥落坑及犁沟, 且在犁沟上分散着大量细小磨屑, 如图5(a)所示; 当温度在 200 °C 和 400 °C 时, 磨损表面刮擦痕迹变浅, 表面变得相对光滑, 有轻微塑性变形迹象, 如图5(b~c)所示; 当温度升高到 600 °C 时, 磨损表面严重破坏并伴有大量层片状剥落, 剥落的硬质颗粒镶嵌在磨痕内, 塑性变形更加明显, 如图5(d)所示; 当温度升高到 800 °C 时, 磨损表面变得光滑、平整, 涂层磨损明显减弱, 如图5(e)所示.

## 3 分析

### 3.1 涂层成分、组织结构对其工作温度内润滑性能的影响

喷雾造粒后团聚粉末为平均粒径约 100 μm 的均匀球形颗粒, 其流动性为 16.28 s/50 g, 松装密度 1.43 g/cm<sup>3</sup>, 较团聚前粉末物性显著提高. 因而在喷涂过程中喂料撞击基体的粒子动能和冲击变形能力增大, 喂料经高温集中束流熔化后加速撞击基体并扩展, 冷却凝固形成堆砌更致密、夹杂及孔隙率降低的“抛锚作用”的层状结构涂层, 如图2(b~c)所示. 涂层的结合性能及强度显著提升, 涂层孔隙率约 3.6%, 平均结合强度达 36.5 MPa.

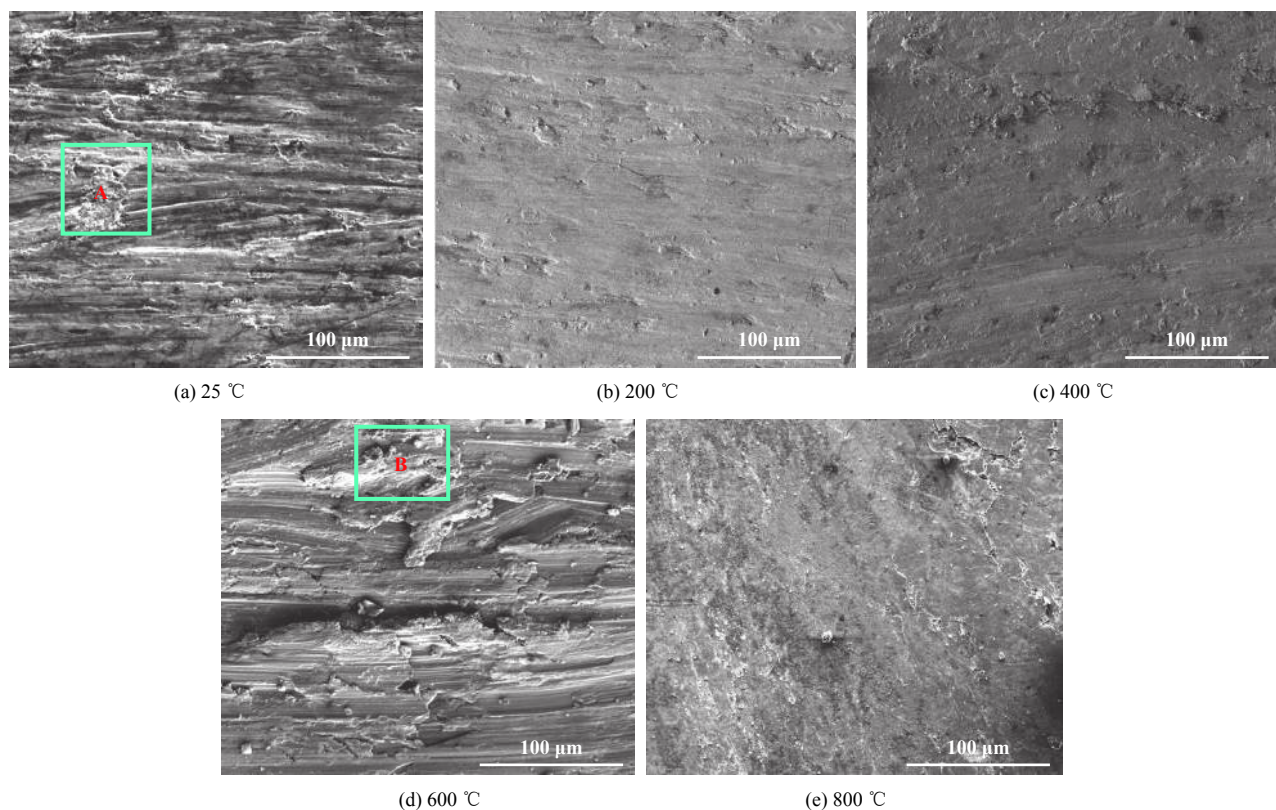


Fig. 5 SEM micrographs of the worn surface of the coating at elevated temperature

图5 涂层在不同温度下磨痕表面形貌的SEM照片

如图3所示,不同试验温度下摩擦系数变化明显.在25 °C时,摩擦表面无新相生成,如图7(a)所示,由于软金属Ag与基体的热膨胀系数不同[ $\text{Ni}_3\text{Al}$ 的热膨胀系数为 $1.2 \times 10^{-5} \sim 1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (25~727 °C), Ag为 $2.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  (25~900 °C)],在摩擦热与摩擦应力的共同作用下软金属Ag不断被挤出,扩散至磨损表面形成润滑膜,起到减摩作用<sup>[13,17]</sup>.然而, $\text{Ni}_3\text{Al}$ 金属间化合物室温韧性较差,容易沿晶界发生脆性断裂<sup>[18]</sup>,并且涂层中孔隙等固有缺陷的存在使涂层近表面在摩擦过程中

产生微裂纹,微裂纹沿着扁平粒子边界萌生并扩展,最终使扁平粒子整体脱落或破碎而形成磨屑,如图5(a)中A所示,涂层发生磨粒磨损,表面产生大量犁沟.此外,脱落的磨屑在摩擦热的作用下发生软化并产生塑性变形,在反复摩擦过程中黏附于对偶表面,最终形成不连续的转移膜,如图6(a)所示,由EDS分析结果可知该转移膜成分为 $\text{Ni}66.16\text{Al}11.25\text{Cr}6.91\text{Ag}6.68\text{Ba}7.26\text{Ca}1.74$ .因而, $\text{Ni}_3\text{Al}$ 金属间化合物的室温脆性阻碍了银转移润滑膜的形成,导致了较高的室温摩擦系数.

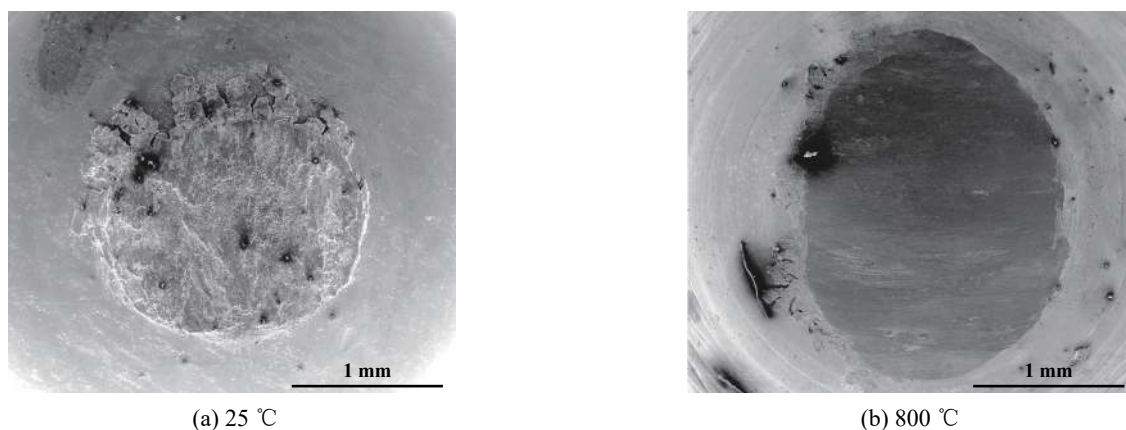


Fig. 6 SEM morphologies of worn surfaces of mating material

图6 对偶销在不同温度下磨斑形貌的SEM照片

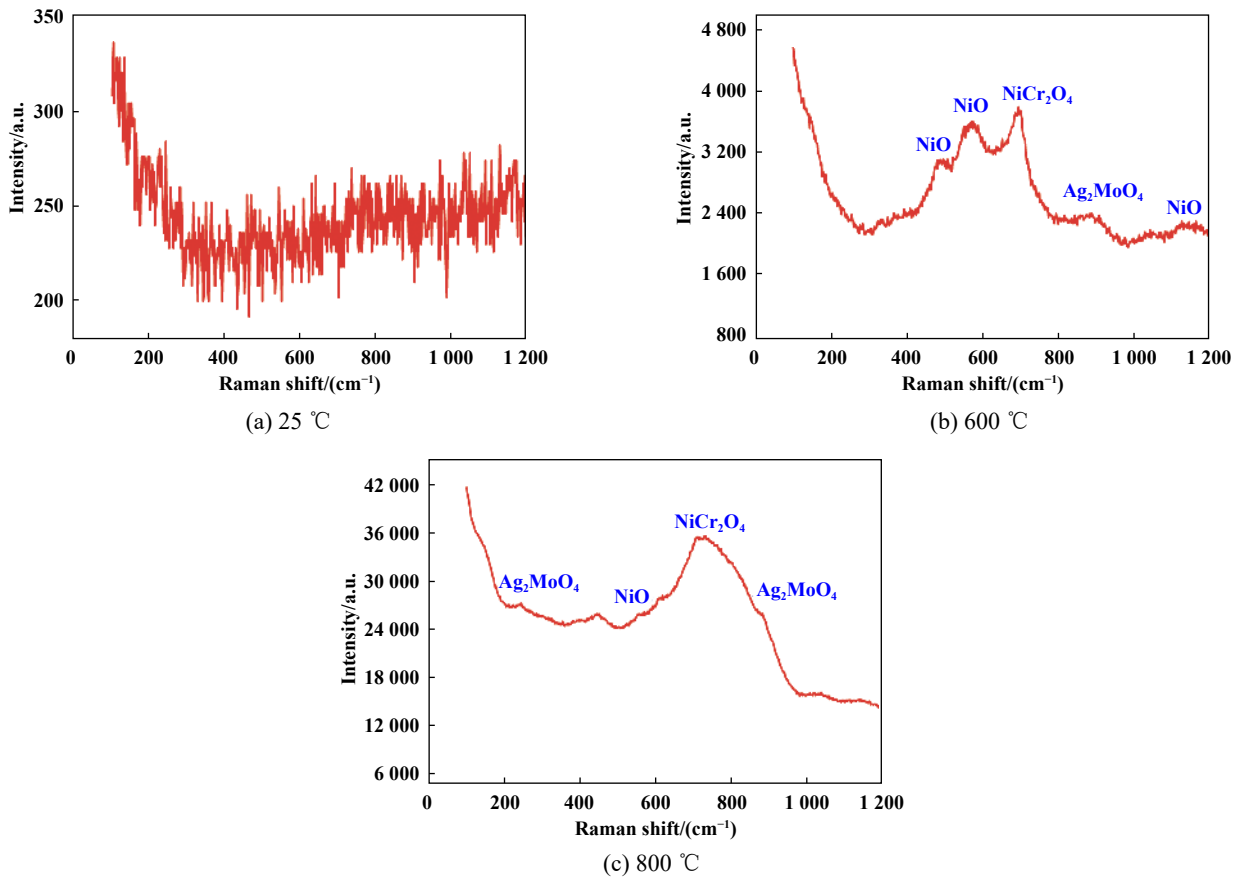


Fig. 7 Raman spectra of the coating after abrasion at elevated temperatures

图 7 涂层不同温度下磨痕拉曼谱图

在 200 °C 和 400 °C 时, 随着温度升高 Ni<sub>3</sub>Al 金属间化合物的韧性提高, 软金属 Ag 塑性变形能力增强, 在摩擦对偶表面形成黏附性更好的转移润滑膜, 由 EDS 分析结果可知转移膜中的 Ag 含量进一步增加(见表 4), 导致摩擦系数不断降低。

表 4 不同温度下转移膜成分

Table 4 Compositions of transfer materials at elevated temperatures

Test temperature	Composition (w%)
25 °C	Ni66.16 Al11.25 Cr6.91 Ag6.68 Ba7.26 Ca1.74
200 °C	Ni62.82 Al12.28 Cr8.31 Ag7.53 Ba7.28 Ca1.77
400 °C	Ni62.6 Al12.02 Cr8.27 Ag7.64 Ba7.66 Ca1.82
600 °C	Ni59.26 Al9.92 Cr11.79 Ag8.23 Ba9.19 Ca1.61
800 °C	Ni53.22 Al4.19 Cr20.96 Ag7.53 Ba12.27 Ca1.82

在 600 °C 时, 软金属 Ag 过度软化而丧失润滑性能。BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> 共晶发生脆-塑性转变开始发挥高温润滑能力<sup>[19]</sup>, 然而, 由于其脆-塑性转变不完全, 并且摩擦表面氧化生成的具有润滑作用的 NiO、Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 含量较低<sup>[20]</sup>, 如图 7(b) 所示, 其润滑能力有限, 在循环剪切力作用下涂层严重剥落, 如图 5(d) 中 B 所示, 摩擦系数显著上升并伴有明显波动。

在 800 °C 时, BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> 共晶塑性变形能力增强, 润滑能力提高; 并且, 该温度下高温氧化作用强烈, 磨损表面形成富含 NiO、Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 和 NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [见 图 7(c)] 的连续光滑釉质层 [见 图 5(e)], 避免了涂层与对偶销的直接接触和高温焊合。此外, 结合 图 6(b) 对偶销 800 °C 下磨斑形貌可以看出对偶销磨损表面光滑, 形成连续致密的转移膜, 由 EDS 分析结果可知该转移膜成分为 Ni53.22Al4.19Cr20.96Ag7.53Ba12.27Ca1.82, 说明在 800 °C 时, 脆-塑性转变的金属氟化物、高温氧化及摩擦化学反应生成的润滑剂在剪切力作用下形成转移润滑膜, 使摩擦发生在润滑膜之间, 从而降低了摩擦系数, 稳定了摩擦功耗, 最终实现自润滑。涂层宽温域范围内良好的自润滑性能归因于软金属银的低剪切、金属氟化物的脆-塑性转变及高温摩擦化学反应生成的铬酸盐、钼酸盐等产物的协同润滑效应。

### 3.2 涂层成分、组织结构对其工作温度内磨损机制的影响

在 25 °C 时, 由于 Ni<sub>3</sub>Al 金属间化合物具有较高的室温本征脆性, 磨损表面局部区域产生裂纹 [见 图 8(a) 中 A], 裂纹扩展产生局部脆性断裂剥落, 并且涂层中



的硬质相从基体中脱落,经不断的热碾压形成以Ni、Cr为主要成分的磨屑[见图8(a)中B],其经滚动过程受机械强化作为磨粒加剧了涂层的磨损[见图8(a)中C],导致室温时磨损率较高,如图4所示,涂层主要表现为脆性断裂和磨粒磨损。

在200和400 °C时,如图9所示,形成的有效润滑膜

部分隔绝了摩擦副间的直接接触,降低了接触薄层的剪切强度,减小了磨粒磨损的产生,磨损表面变得相对光滑,但局部区域出现轻微的黏着现象,如表4数据所示,随着温度的升高转移膜中Ag含量不断增加,从而使磨损率逐渐降低,涂层主要表现为黏着磨损,如图5(b~c)所示。

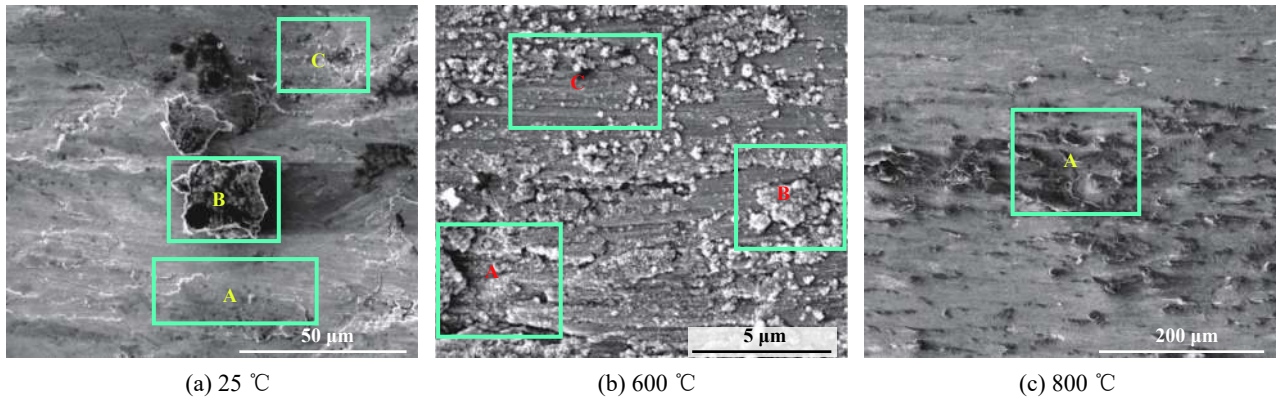


Fig. 8 Wear morphology of the coating at elevated temperatures

图 8 涂层不同温度下磨损形貌

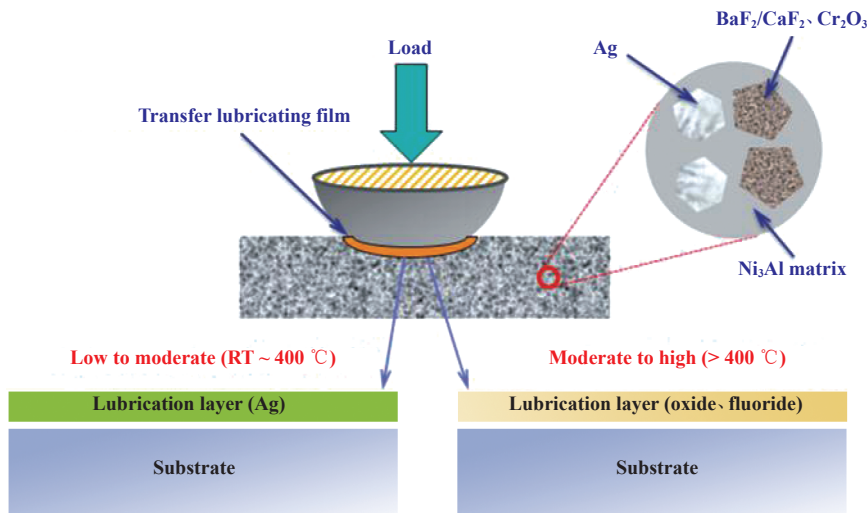


Fig. 9 Schematic diagram of wear mechanism of coating

图 9 涂层磨损机理示意图

在600 °C时,软金属Ag过度软化丧失润滑性能, BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>共晶脆-塑性转变不完全,并且此阶段高温氧化及摩擦化学反应生成NiO、Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>和NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的趋势较弱,如图7(b)所示,不能形成完整致密的润滑膜分布于磨损表面。涂层在周期性接触应力作用下发生严重的疲劳剥层磨损,形成片层状剥落物附着于磨损表面,如图8(b)中A、B所示,通过反复碾压剥落的磨屑参与摩擦过程在磨损表面产生大量犁沟[见图8(b)中C],磨损率急剧升高,涂层主要表现为剥层磨损和磨粒磨损。

在800 °C时,一方面,由于Ni<sub>3</sub>Al金属间化合物高温强度的反温度屈服效应,使涂层具有优异的高温强度,保证了其耐磨性。另一方面,如图7(c)所示,在高温滑动过程中磨损表面由于高温氧化形成富含NiO、Ag<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>和NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的氧化物,其经反复碾压形成碎片颗粒层,随后在不断的碾压和热黏着作用下在磨损表面形成光滑致密的氧化物釉质层[如图8(c)中A区域,经EDS分析显示具有与表4结果相同的膜成分],由图6(b)对磨销磨斑及表4成分可知:氧化膜转移并粘附于对偶表面,避免了配副之间的直接接触(见图9),有

效防止磨损,使磨损率大幅下降,涂层主要表现为氧化磨损和黏着磨损。

## 4 结论

a. 采用高能球磨结合喷雾造粒法可制备粉末物性满足等离子喷涂工艺的喂料,并制备出组织结构致密的Ni<sub>3</sub>Al基高温自润滑复合涂层。

b. 涂层摩擦系数在25℃到800℃范围内呈先降低再升高而后大幅降低的趋势,600℃时摩擦系数达到最高值0.42,800℃时摩擦系数降至最低值0.14。涂层宽温域范围内良好的自润滑性能归因于软金属银的低剪切、金属氟化物脆-塑性转变及摩擦诱导铬酸盐以及钼酸盐等产物的协同润滑效应。

c. 涂层磨损率变化趋势同摩擦系数变化趋势基本一致。25~400℃内随温度升高软金属Ag塑性变形能力增强,润滑效应逐渐明显,磨损率持续降低至最低值 $2.41 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ ;600℃时软金属Ag过度软化丧失润滑性能,BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>共晶脆-塑性转变不完全,高温氧化及摩擦化学反应生成的润滑剂含量较低,润滑能力有限,涂层耐磨性下降,磨损率达到最高值 $5.76 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ ;800℃时磨损表面生成光滑致密的釉质层,涂层抗磨性能提升,磨损率急剧下降至 $2.82 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{Nm})$ 。

## 参考文献

- [1] Li Zhen, Zhang Yali, Zhou Jiansong, et al. Tribological properties of Ni-based high temperature self-lubricating composite[J]. Tribology, 2018, 38(2): 161–169 (in Chinese) [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]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.02.006.
- [2] Xue Qunji, Lu Jinjun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. Tribology, 1999, 19(1): 91–96 (in Chinese) [薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(1): 91–96]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.1999.01.018.
- [3] Wang Jiangwen, Lu Long, Meng Junhu, et al. High temperature tribological properties of Cu-2Ni-5Sn-Graphite-Pbo self-lubricating composites[J]. Tribology, 2018, 38(1): 84–92 (in Chinese) [王江文, 陆龙, 孟军虎, 等. Cu-2Ni-5Sn-(石墨+PbO)自润滑复合材料高温摩擦学性能的研究[J]. 摩擦学学报, 2018, 38(1): 84–92]. doi: 10.16078/j.tribology.2018.01.011.
- [4] Sliney H E, Dellacorte C, Lukaszewicz V. The tribology of PS212 coatings and PM212 composites for the lubrication of titanium 6Al-4V components of a Stirling engine space power system[J]. Tribology Transactions, 1995, 38(3): 497–506. doi: 10.1080/10402009508983435.
- [5] Dellacorte C, Laskowski J A. Tribological evaluation of PS300: a new chrome oxide-based solid lubricant coating sliding against Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 25 to 650℃[J]. Tribology Transactions, 1997, 40(1): 163–167. doi: 10.1080/10402009708983642.
- [6] Dellacorte C, Fellenstein J A. The effect of compositional tailoring on the thermal expansion and tribological properties of PS300: a solid lubricant composite coating[J]. Tribology Transactions, 1997, 40(4): 639–642. doi: 10.1080/10402009708983703.
- [7] Blanchet T A, Kim J H, Calabrese S J, et al. Thrust-washer evaluation of self-lubricating PS304 composite coatings in high temperature sliding contact[J]. Tribology Transactions, 2002, 45(4): 491–498. doi: 10.1080/10402000208982579.
- [8] Dellacorte C, Edmonds B. NASA PS400: a new high temperature solid lubricant coating for high temperature wear applications[P]. TM-2010-216774, 2009.
- [9] Ouyang J H, Li Y F, Wang Y M, et al. Microstructure and tribological properties of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) matrix composites doped with different solid lubricants from room temperature to 800℃[J]. Wear, 2009, 267(9–10): 1353–1360.
- [10] Jin Y, Kato K, Umehara N. Effects of sintering aids and solid lubricants on tribological behaviours of CMC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pair at 650℃[J]. Tribology Letters, 1999, 6(1): 15–21. doi: 10.1023/A:1019195120042.
- [11] Skopp A, Woydt M, Habig K-H. Tribological behavior of silicon nitride materials under unlubricated sliding between 22 and 1 000℃[J]. Wear, 1995, 181–183(95): 571–580.
- [12] Zhao J C, Westbrook J H. Ultrahigh-temperature materials for jet engines[J]. MRS Bulletin, 2003, 28(9): 622–630. doi: 10.1557/mrs.2003.189.
- [13] Zhang Yonggang, Han Yafang, Chen Guoliang, et al. Structural intermetallics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 556–559(in Chinese) [张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 556–559].
- [14] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Influence of Cr content on tribological properties of Ni<sub>3</sub>Al matrix high temperature self-lubricating composites[J]. Tribology International, 2011, 44(10): 1182–1187. doi: 10.1016/j.triboint.2011.05.014.
- [15] Zhu S Y, Bi Q L, Yang J, et al. Effect of particle size on tribological behavior of Ni<sub>3</sub>Al matrix high temperature self-lubricating composites[J]. Tribology International, 2011, 44(12): 1800–1809. doi: 10.1016/j.triboint.2011.07.002.
- [16] Gao Yongjian, Zhang Shitang, Deng Zhichang, et al. Tribological properties of laser cladding high-temperature self-lubrication composite coatings[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(2): 51–56 (in Chinese) [高永建, 张世堂, 邓智昌, 等. 激光熔覆高温自润滑覆层的摩擦学特性[J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 51–56]. doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2011.02.009.
- [17] Duan Wenbo, Sun Yanhua, Ding Chunhua, et al. The effect of



- sliding speed on the wear mechanisms of IS304 self-lubricating coating[J]. Tribology, 2015, 32(2): 147–153 (in Chinese) [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]. doi: [10.16078/j.tribology.2015.02.004](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2015.02.004).
- [18] George E P, Liu C T, Pope D P. Intrinsic ductility and environmental embrittlement of binary Ni<sub>3</sub>Al[J]. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1993, 28(7): 857–862. doi: [10.1016/0956-716X\(93\)90366-Z](https://doi.org/10.1016/0956-716X(93)90366-Z).
- [19] Yu Youjun, Zhou Jiansong, Chen Jianmin, et al. Microstructure and tribological behavior of laser cladding NiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ag-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> self-lubrication wear-resistant metal matrix composite coating[J]. China Surface Engineering, 2010, 23(3): 64–73 (in Chinese) [俞友军, 周健松, 陈建敏, 等. 激光熔覆NiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ag-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>金属基高温自润滑耐磨覆层的组织结构及摩擦学性能[J]. 中国表面工程, 2010, 23(3): 64–73].
- [20] Wang J Y, Shan Y, Guo H J, et al. Friction and wear characteristics of hot-pressed NiCr-Mo/MoO<sub>3</sub>/Ag self-Lubrication composites at elevated temperatures up to 900 °C[J]. Tribology Letters, 2015, 59: 48–48. doi: [10.1007/s11249-015-0574-6](https://doi.org/10.1007/s11249-015-0574-6).