

MoS₂/CoCrNi 自润滑复合涂层及高温摩擦学性能

刘慧强^{1,2,3}, 崔功军^{1,2,3}, 师睿博^{1,2,3}, 李 赛^{1,2,3}, 寇子明^{1,2,3}

(1. 太原理工大学 机械与运载工程学院, 山西 太原 030024)

(2. 山西省矿山流体控制工程实验室, 山西 太原 030024)

(3. 矿山流体控制国家地方联合工程实验室, 山西 太原 030024)

摘 要: 采用热压烧结技术在 GH4169 镍合金表面制备了 CoCrNi-(3.0%, 5.0%, 7.0%) MoS₂ (质量分数) 3 种钴基高温自润滑涂层, 并优化了 MoS₂ 的含量。采用球-盘式高温摩擦试验机, 与 Si₃N₄ 球配副, 系统研究了温度、速度与载荷对涂层高温 (20~800 °C) 摩擦学性能的影响。采用 X 射线衍射仪和扫描电镜等分析了涂层的物相成分和微观形貌。通过热冲击实验测试涂层的结合强度。结果表明: MoS₂ 与金属元素反应生成了固体润滑相 Mo₂S₃ 和 Cr_xS_y; 涂层与基底具有良好的界面结构; 涂层主要由 γ (fcc)、 ϵ (hcp)、Cr_xNi_y 和固体润滑相 (Mo₂S₃、Cr_xS_y) 构成。低温条件下, 随着 MoS₂ 含量的增加, 涂层的摩擦系数逐渐降低; 高温条件下, 由于磨损表面形成了由铬酸盐、氧化物和硫化物组成的固体润滑膜, 涂层具有了优异的高温减摩耐磨性能; 宽温域内钴基涂层的磨损率保持在 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下, 在 20~600 °C 范围内其抗磨损性能比基底高 4~17 倍, 5.0% 的 MoS₂ 对钴基涂层的高温摩擦学性能优化效果最佳。

关键词: 钴基涂层; 高温; 摩擦; 磨损; MoS₂

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4280-10

随着航空发动机整体性能的提升, 热端运动部件需要在更高温度 (700 °C 以上)、更高载荷条件下工作, 因高温磨损导致的失效问题比较突出。以此为背景, 在零件表面制备高温耐磨涂层是解决高新技术装备中高温磨损问题的有效方式^[1-4]。目前的铁基和镍基等复合涂层具有出色的耐磨性, 但它们自身的特点限制了其适用条件, 如在高温腐蚀、重载等环境下工作时, 其摩擦表面无法形成有效的润滑层, 磨损严重^[5-7]。钴基涂层在高温环境下具有更优异的抗热腐蚀能力和力学性能, 应用广泛^[7-9]。Li 等^[10]制备了 Ti₃SiC₂/Co 自润滑涂层, 发现涂层中的 Ti₃SiC₂ 润滑效果明显, 其分解出的 Ti、Si 和 C 显著提高了涂层的硬度, 涂层的磨损率明显降低。Yan 等^[11]制备了钴基合金/TiC/CaF₂ 自润滑复合涂层, 发现细小的球形 TiC 增强颗粒和 CaF₂ 润滑颗粒均匀分布在 γ -Co 中, 涂层在 400 °C 下减摩耐磨性能优异, 具有较低的摩擦系数和磨损率。Conceição 等^[12]研究了氧化层对钴基涂层摩擦磨损性能的影响。结果表明: 在 300 和 500 °C 时, 沉积和预氧化涂层的行为没有显著差异, 这是因为滑动过程中在磨损表面去除氧化物的速率大于氧化速率; 在 700 °C 时涂层摩擦学行为发生了显著变化, 这是由于温度

升高后更有利于磨屑的氧化及固体润滑膜的形成, 从而降低了磨损率和摩擦系数。结合众多学者的研究发现: 钴基涂层的抗磨损性能受摩擦表面的润滑相和氧化层的影响较大, 但在低温摩擦阶段氧化层形成困难, 涂层磨损严重。有研究表明在合金涂层中加入软金属金和银后, 涂层的抗磨损性能和润滑效果显著提升^[13,14], 但这些涂层的工艺流程复杂, 使用成本高昂。因此迫切需要研制出一种在宽温域内经济实用的新型钴基自润滑涂层。

MoS₂ 是一种成本较低的二硫属过渡金属化合物 (TMDC), 化学性质稳定。其分子层之间的原子通过范德华力结合, 受到很小的剪切应力即能断裂产生滑移, 可以在低温摩擦过程中提供有效润滑^[15-17]。在高温条件下, MoS₂ 与其他元素反应生成的硫化物、钼酸盐等可提供有效的润滑作用^[18-20]。目前, 在宽温域内 MoS₂ 对钴基自润滑涂层的摩擦学性能的作用研究较少。本研究采用热压烧结技术在 GH4169 镍合金表面制备了钴基自润滑涂层。以 Cr、Ni 为合金化元素, 添加质量分数不同的 MoS₂, 研究其对钴基涂层的微观结构、硬度及在 20~800 °C 范围内的摩擦学性能的影响。

收稿日期: 2019-12-24

基金项目: 国家自然科学基金 (51775365, 51405329); 中国博士后科学基金面上资助一等资助项目 (2015M570239)

作者简介: 刘慧强, 男, 1995 年生, 硕士生, 太原理工大学机械与运载工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: 1529307261@qq.com

1 实 验

采用 GH4169 镍合金作为基底, 其成分见表 1。将其加工成 $\Phi 30\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ 的圆片, 用 SiC 砂纸(120#)打磨基底表面, 之后放入乙醇中用超声波清洁 10 min 烘干备用。

Co 粉(99.5%, $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$)、Cr 粉(99.5%, $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$)、Ni 粉(99.5%, $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$)和 MoS₂(99.5%, $\leq 75\text{ }\mu\text{m}$)作为实验原料。根据表 2 制备了 3 种 CoCrNi-(3.0%, 5.0%, 7.0%) MoS₂(质量分数)高温涂层, 分别简记为 TC-1、TC-2 和 TC-3。使用行星式球磨机将粉末混合混匀(转速为 400 r/min; 混料时间为 6 h; 球料比为 2:1)。采用热压烧结技术制备涂层。首先, 将基底放入模具中, 将混合粉末均匀覆盖在基底上。当真空度达到 10^{-2} Pa 时、温度升高到 1050 $^{\circ}\text{C}$, 施加 30 MPa 的压力, 保压 40 min 降温, 当温度降至 800 $^{\circ}\text{C}$ 时卸压。涂层厚度为 $1.3 \pm 0.2\text{ mm}$, 选取 120#、600#和 1500#型号的砂纸对涂层进行逐级打磨抛光, 之后进行物理性能和摩擦学性能测试。

表 1 GH4169 镍合金的化学成分

Table 1 Composition of GH4169 nickel alloy (wt%)

Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Si	Fe
50.68	18.92	3.85	0.46	0.8	5.58	0.48	19.23

表 2 钴基涂层的化学成分

Table 2 Composition of Co matrix coatings (wt%)

Sample	Co	Cr	Ni	MoS ₂
TC-1	73	14	10	3
TC-2	71	14	10	5
TC-3	69	14	10	7

采用显微维氏硬度计(HVS-1000Z)测试涂层的硬度。载荷为 4.9 N, 停留时间为 10 s, 在涂层表面选取 10 个不同的位置测试, 其平均值作为涂层的表面硬度值。对涂层截面硬度分布的测试: 在涂层截面选取 1 条垂直于涂层表面的直线进行硬度测试, 2 个测试点间距 0.1 mm。采用球-盘式高温摩擦试验机(HT-1000)测试涂层的高温摩擦学性能。选用高硬度且高温化学性质稳定的 Si₃N₄ 陶瓷球(Φ : 6 mm; HV: 16 310 MPa; R_a: 0.02)作为摩擦副, 在实验过程中其自身磨损情况几乎可以忽略, 可为涂层提供稳定的且比实际配副更严苛的对磨条件^[21]。摩擦实验条件: 测试时间为 20 min; 测试温度分别为 20、200、400、600 和 800 $^{\circ}\text{C}$ (10 N、0.29 m/s); 测试载荷分别为 5、10 和 15 N(400 $^{\circ}\text{C}$ 、0.29 m/s); 测试速度分别为 0.1、0.19、0.29 和 0.39 m/s (400 $^{\circ}\text{C}$ 、10 N)。每组试验重复 3 次, 确保实验

数据的准确性。摩擦系数由电脑实时记录。采用表面轮廓仪(LINKS-2207)测得磨损体积。涂层的磨损率 W 由式(1)计算得出:

$$W = V / FS \quad (1)$$

其中: V 为涂层的磨损体积, mm^3 ; F 为载荷, N; S 为滑动距离, m^[22]。

采用 X 射线衍射仪(DX-2700, 40 kV, 30 mA, Cu 靶)分析涂层的相组成。用能谱仪(OXFORD-X-Max^N)分析涂层表面元素的分布和组成。采用扫描电子显微镜(JSM-IT300)观察涂层的表面、截面及磨损形貌。采用热冲击实验评估涂层与基底的结合强度。将涂层加热到 1000 $^{\circ}\text{C}$, 然后保温 10 s, 保温结束后迅速放入到 17 $^{\circ}\text{C}$ 的冷水中并快速搅动, 冷热循环次数 ≥ 10 。

2 结果与讨论

2.1 涂层的物理力学性能

图 1 给出了 3 种钴基涂层的 XRD 图谱。经烧结后, 涂层主要由 $\gamma(\text{fcc})$ 、 $\varepsilon(\text{hcp})$ 、MoS₂、Cr_xS_y 和 Cr_xNi_y 等相组成; γ -Co 固溶体(fcc)是亚稳相, 在 417 $^{\circ}\text{C}$ 以上稳定存在, 当温度低于 417 $^{\circ}\text{C}$ 后, 这种固溶体将部分转化为 ε -Co 固溶体(hcp)。另外, Ni 元素的存在起到了稳定涂层中 γ -Co 的作用^[23,24]。MoS₂ 在高温条件下与 Cr 发生了高温固溶反应生成了 Cr_xS_y 和 Mo₂S₃ 相。

根据 TC-1、TC-2 和 TC-3 试样的背散射电子(BSE)图像及 TC-3 的元素面分布结果(图 2), 涂层的微观结构致密, 不同的相分布均匀; 涂层中浅灰色部分为连续的 Co-Cr-Ni 合金相; 黑色区域主要为 Cr、S 和 Mo 元素, 结合涂层的 XRD 分析结果, 黑色区域主要为 Cr_xS_y 和 Mo₂S₃ 相。虽然涂层中添加的 MoS₂

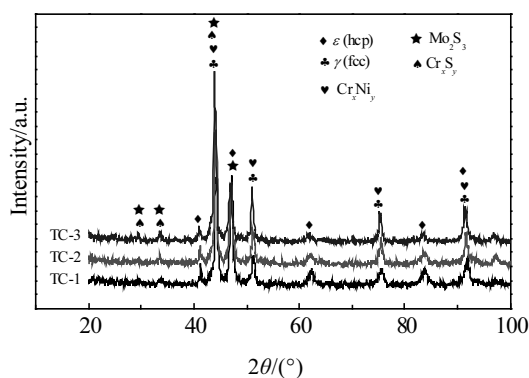


图 1 钴基涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Co matrix coatings

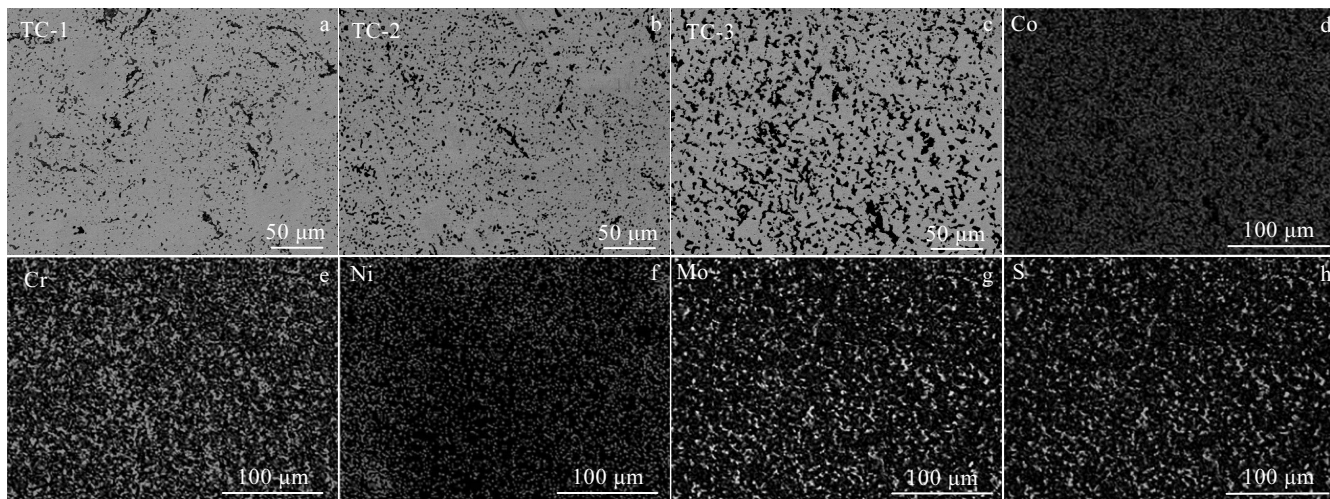


图 2 涂层 TC-1、TC-2、TC-3 的背散射电子图像及 TC-3 的元素面分布图

Fig.2 SEM-BSE images of TC-1 (a), TC-2 (b), and TC-3 (c) coating and elemental surface distributions of TC-3: (d) Co, (e) Cr, (f) Ni, (g) Mo, and (h) S

消失，但产生了准层状结构的钼硫化合物 Mo_2S_3 ，其低温下具有良好的减磨润滑效果^[25,26]。同时产生了具有高温润滑性的硫化物 Cr_xS_y ^[19,20]；通过对比 TC-1、TC-2 和 TC-3 的背散射电子图像（图 2a~2c）可以看出：随着 MoS_2 含量的增加，涂层中黑色的 Cr_xS_y 和 Mo_2S_3 混合颗粒体积增大且分布更加密集，在摩擦过程中可以持续提供润滑作用。

由钴基涂层的截面 SEM 照片（如图 3a）可以看出，热压烧结后在涂层界面处没有孔隙和裂纹，涂层截面组织致密且分布均匀，涂层与基底为冶金结合。图 3b 给出了涂层经热冲击实验后的截面形貌。在循环热冲击 10 次后，涂层与基底未出现裂纹及剥落。实验表明涂层与基底具有较高的结合强度。

表 3 给出了涂层和 GH4169 镍合金的显微硬度值。从表中可以看出：随着 MoS_2 含量的增加，涂层的硬度值变化明显。 MoS_2 中分解出的 Mo 元素的固溶强化作用和 MoS_2 中分解出 S 元素的弱化作用对涂层的硬度产生了较大的影响^[27]，涂层 TC-2 具有最高的硬度值，为 3541 MPa。图 4 为涂层横截面的显微硬度分布图。涂层截面的硬度分为 4 层。基底的硬度明显提高，达到 3800~4000 MPa。这是由于 GH4169 镍合金在经过烧结过程的热处理后析出了具有强化效果的 γ' 相^[28]；基底在其表面以下 0.1 mm 深度的硬度降低，为 3260~3730 MPa；在界面以上 0.5 mm 厚度内，涂层硬度总体呈上升趋势，其中界面处的硬度最低，为 2230~2570 MPa；在界面 0.5 mm 以上各涂层的截面硬度与

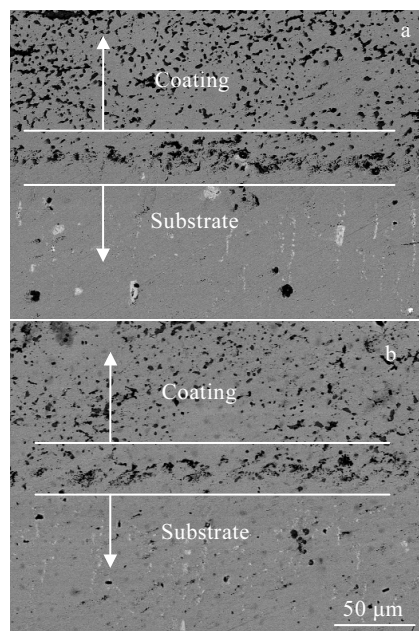


图 3 钴基涂层 TC-2 热冲击前后的截面 SEM 照片

Fig.3 Cross section SEM images of TC-2 before (a) and after (b) thermal shock

其表面的硬度值接近。

2.2 涂层的高温摩擦学性能及磨损机理

图 5 给出了钴基涂层与基底在 400 °C 和 0.29 m/s 条件下摩擦系数和磨损率随载荷变化的曲线。从图 5a 可以看出：基底的摩擦系数随载荷增加而下降，且保

表 3 钴基涂层和 GH4169 合金的维氏硬度

Table 3 Vickers hardness of Co matrix coatings and GH4169 alloy (MPa)

Sample	Vickers hardness
GH4169	2621
TC-1	3161
TC-2	3541
TC-3	3408

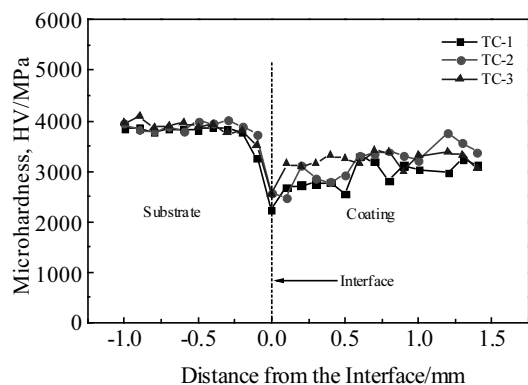


图 4 钴基涂层截面的显微硬度分布

Fig.4 Microhardness distribution of cross section of Co matrix coatings

持了最好的摩擦系数；当载荷增加到 10 N 后，摩擦系数变化幅度减小；涂层 TC-2 和 TC-3 的摩擦系数随载荷增加呈现上升趋势，二者摩擦系数值都较为接近；在不同的载荷下，涂层 TC-1 的摩擦系数相对于 TC-2 和 TC-3 较高，这证明 MoS₂ 可为钴基涂层提供有效的润滑作用。图 5b 给出了试样的载荷-磨损率曲线。涂层的磨损率都远低于基底；随载荷的增加，涂层和基底磨损率变化趋势相同，都在 10 N 的时候最低；载荷增加到 10 N 后基底磨损率的降低是其磨损表面在较高的法向载荷下快速加工硬化的结果^[29]。当负载从 5 N 增加到 10 N 涂层的磨损率降低，但随后在更高的负载下略有增加。钴基涂层中含有 $\epsilon(\text{hcp})$ 相，不太容易被加工硬化，磨损率的降低是由于载荷增加后磨损表面形成了完整的摩擦层。当载荷增加到 15 N 后，基底的磨损率增加明显，这是由于其表面硬度较低，当载荷增大后加剧了摩擦层的破坏，摩擦层的快速形成和相对快速的去除是其磨损率增加的原因。涂层在载荷增加到 15 N 后磨损率增幅较小，这是因为它们的硬度较高且涂层中添加的 MoS₂ 能够为其提供有效的润滑。对比 3 种涂层的磨损率可以发现，随着 MoS₂ 含量的增加钴基涂层在不同的载荷下磨损率都基本呈

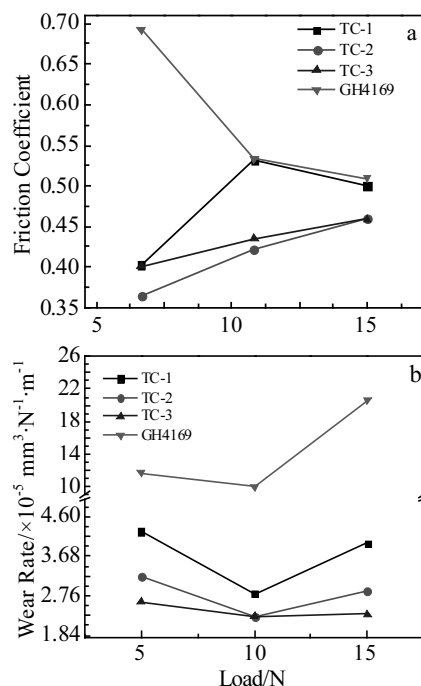


图 5 不同载荷条件下钴基涂层和 GH4169 基底的摩擦系数和磨损率曲线

Fig.5 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of Co matrix coatings and GH4169 substrate at different loads (400 °C, 0.29 m/s)

现下降趋势，这表明 MoS₂ 对钴基涂层具有明显减磨效果。

图 6 给出了在 400 °C 和 0.29 m/s 时钴基涂层和基底在不同载荷下的磨损表面形貌。从图 6a~6d 可以看出：载荷为 5 N 时，在较小的压力作用下氧化磨屑不能被有效地碾压并附着在磨损表面形成摩擦层，而是作为磨粒在滑动表面滚动犁削，涂层与基底的磨痕表面有明显磨屑与犁沟，是磨粒磨损的表现；涂层 TC-2 的摩擦层面积相对较大，此时其获得最低的摩擦系数；涂层 TC-3 仅在磨痕的中部形成了摩擦层，两侧堆积的磨屑碾压痕迹明显，但由于载荷较小未能形成有效的摩擦层。对比涂层的磨损表面可以发现：随着 MoS₂ 含量的增加，涂层摩擦副的接触面积逐渐减小且磨损率也逐渐降低（图 5b），这说明 MoS₂ 可为涂层提供有效的减磨作用。从图 6e~6h 可以看出：当载荷增加到 10 N 后，基底磨损表面被加工硬化，磨痕相比 5 N 时明显变窄，但磨损表面仍有大量磨屑颗粒且比较粗糙，表现为磨粒磨损；涂层表面的磨屑氧化后在较大的压力作用下被碾压形成了较为完整的氧化物摩擦层，显著降低了涂层的磨损率，此时 TC-1 和 TC-2 的磨损表

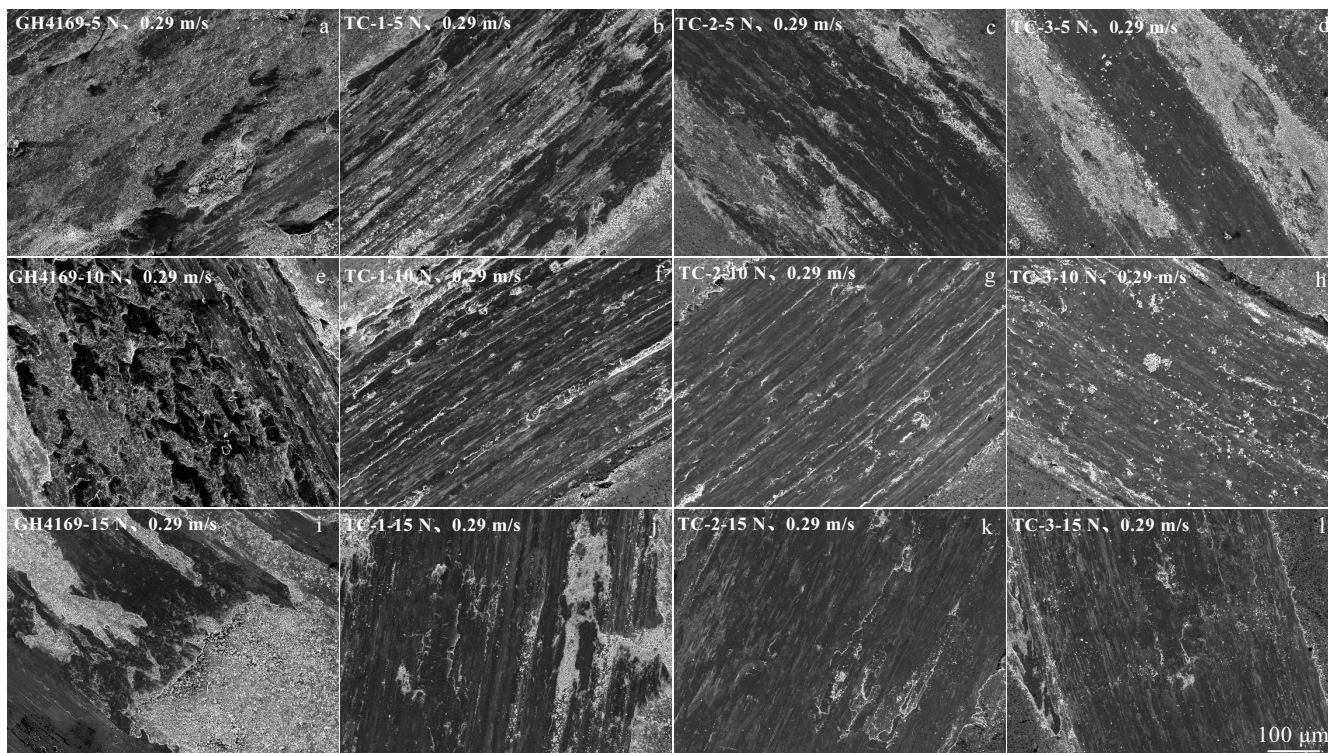


图 6 不同载荷条件下的钴基涂层和 GH4169 基底的磨损表面形貌

Fig.6 Worn surface morphologies of GH4169 (a, e, i), TC-1 (b, f, j), TC-2 (c, g, k), and TC-3 (d, h, l) coatings at different loads: (a~d) 5 N, (e~h) 10 N, and (i~l) 15 N

面有明显的犁沟, 表现为犁沟磨损和氧化磨损; TC-3 中添加了较多的 MoS_2 与氧气反应生成了 MoO_3 硬质颗粒, 在摩擦副之间起研磨作用, 磨损表面有明显的磨屑和划痕, 表现为磨粒和氧化磨损; 此时 TC-2 的摩擦层最为完整, 磨损率最低。从图 6i~6l 可以看出: 载荷增加到 15 N 后基底磨损表面由磨屑被碾压后形成的摩擦层在较大压力下断裂, 磨屑在滑动表面滚动发生磨粒磨损, 使得基底磨损率明显增高; 在较大的法向载荷作用下, 3 种涂层的氧化物摩擦层产生裂纹, 同时表面有少量磨屑分布, 都表现为氧化磨损和磨粒磨损; 对比 3 种涂层的滑动表面可以发现: MoS_2 含量增加后, 涂层磨损表面形成的摩擦层变得光滑致密, 这说明在载荷较高时其仍可为涂层提供有效的减磨作用。随着载荷的变化, 涂层摩擦系数和磨损率均明显低于基底。当涂层工作过程中受到冲击载荷的时候, 涂层表面仍然可以形成稳定的高低温润滑层为摩擦副提高有效的润滑作用, 提高设备的可靠性和工作效率。

图 7 给出了钴基涂层与基底的摩擦系数和磨损率随滑动速度变化的曲线 (温度 400 °C, 载荷 10 N)。

从图 7a 可以看出: 随着滑动速度的增加, 基底摩擦系数平稳下降; 涂层 TC-2 和 TC-3 的摩擦系数保持相同变化趋势且在不同的速度下都低于基底; 滑动速度在 0.19 m/s 以内时涂层摩擦系数 TC-1 基本保持不变, TC-2 和 TC-3 略微上升 (小于 0.05); 滑动速度在 0.19~0.39 m/s 范围内时, 涂层摩擦系数 TC-2 和 TC-3 呈下降趋势, TC-1 在 0.29 m/s 达到 0.53 后趋于稳定。从图 7b 可以看出: 涂层磨损率始终远低于基底; 随着滑动速度的增加, 涂层和基底的磨损率总体都呈下降趋势; 涂层与基底磨损率在 0.29 m/s 内随滑动速度增加下降明显, 这是由于滑动速度增加后磨损表面产生的磨屑被更快地反复碾压后在滑动表面更早地形成了摩擦层; 当滑动速度达到 0.29 m/s 后涂层与基底的磨损率基本趋于平稳; 在整个速度范围内涂层 TC-1 的磨损率始终高于 TC-2 和 TC-3, 在滑动速度为 0.19 和 0.39 m/s 时, 涂层的磨损率随着 MoS_2 含量的增加逐渐降低, 这表明 MoS_2 在钴基涂层中可以提供减磨润滑作用; 滑动速度为 0.1 和 0.29 m/s 时涂层 TC-2 磨损率要低于 TC-3, 这主要是由于添加较多的 MoS_2 后产生的 MoO_3 颗粒对钴基涂层的摩擦学性能产生了负面影响。

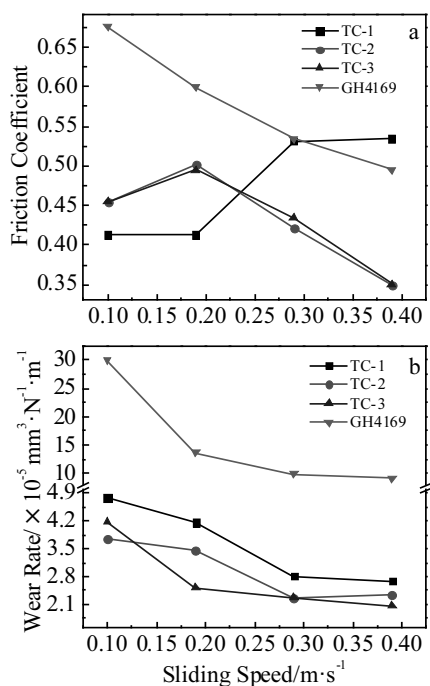


图 7 不同滑动速度下的钴基涂层和 GH4169 基底的摩擦系数和磨损率的曲线

Fig.7 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of Co matrix coatings and GH4169 at different sliding speeds

图 8 和图 6e~6h 给出了温度为 400 °C、载荷 10 N 时钴基涂层与基底在不同滑动速度下的磨损表面形貌。从图 8a~8d 可以看出：滑动速度为 0.1 m/s 时，由于速度较慢，摩擦过程中产生的磨屑未能被很快地碾

压形成摩擦层，而是在滑动表面滚动犁削，造成了基底的磨粒磨损和涂层的犁沟磨损，基底磨损表面产生了大量磨屑，3 种涂层的磨损表面均形成明显的犁沟。对比 3 种涂层的磨损表面可以发现：TC-1 形成了断续的摩擦层，TC-2 形成了较为连续的摩擦层，而 TC-3 仅在磨痕中部形成了较窄的摩擦层，这表明：在钴基涂层中添加适量（5%）MoS₂ 后高温下可以在滑动表面形成较好的摩擦润滑层，获得较低的磨损率，但添加较多的 MoS₂ 后，在摩擦过程中氧化产生的硬质 MoO₃ 颗粒会犁削磨损表面，从而加剧磨损。从图 6e~6h 可以看出：滑动速度增加到 0.29 m/s 后基底磨损表面的少量磨屑被氧化后形成了局部的摩擦层，3 种涂层与 0.1 m/s 时相比均形成了完整的摩擦层，这是由于滑动速度增加后磨损表面产生的磨屑氧化后被快速碾压并在滑动表面更早地形成了氧化物摩擦层，此时涂层发生氧化磨损和磨粒磨损，摩擦系数和磨损率显著降低。从图 8e~8h 可以看出：滑动速度增加到 0.39 m/s 后，基底滑动表面的磨屑在快速滑动过程中形成了较为平整的摩擦层，但其氧化不充分，在摩擦表层仍为磨屑形态，主要发生磨粒磨损；此时涂层 TC-1 的摩擦层破裂严重，这是由于滑动速度增加后，氧化物摩擦层的破坏速率比生成速率快，同时未氧化的磨屑在滑动表面滚动使磨粒磨损加剧，此时其磨损机理为磨粒磨损和氧化磨损；TC-2 与 0.29 m/s 时的磨损表面基本一致，表现为氧化磨损和犁沟磨损；涂层 TC-3 在滑动速度增加后磨损表面形成了光滑致密的氧化物摩擦层，对涂层表面形成有效保护，避免了硬质 MoO₃ 颗粒的形成，

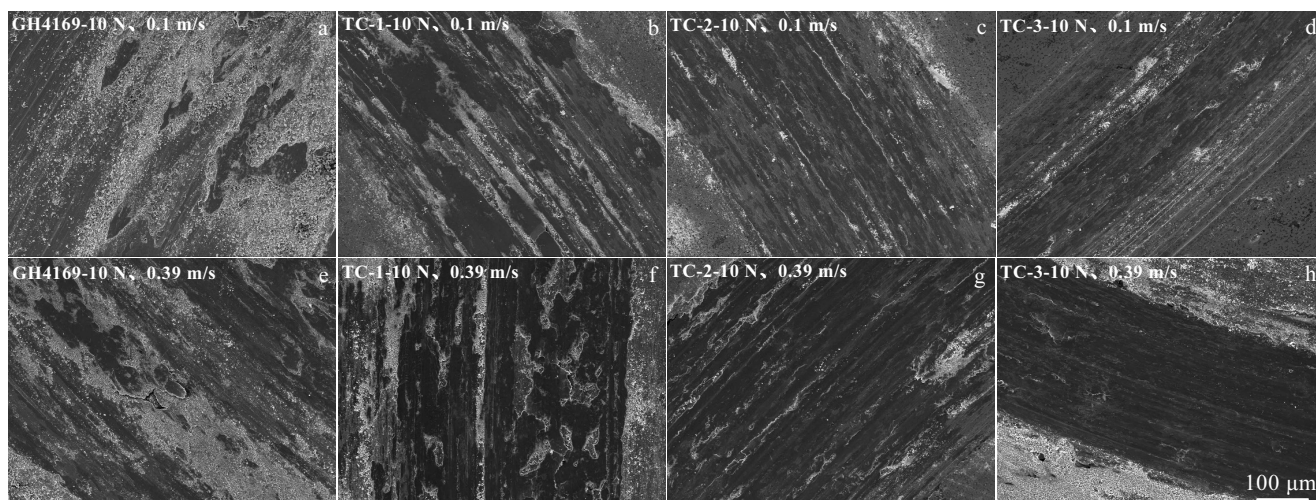


图 8 不同滑动速度条件下的钴基涂层和 GH4169 基底的磨损表面形貌

Fig.8 Worn surface morphologies of GH4169 alloy (a, e), TC-1 (b, f), TC-2 (c, g), and TC-3 (d, h) coatings at different sliding speeds: (a~d) 0.1 m/s and (e~h) 0.39 m/s

表现为氧化磨损。在较广的速度范围内,涂层摩擦系数和磨损率均明显低于基底。实际工况中设备在启动、停机和调速等速度变化阶段,摩擦副接触表面所形成的润滑层可提供有效的润滑作用,能够有效地降低高温热端运动部件的摩擦系数和磨损率。

图 9 给出了钴基涂层与基底摩擦系数和磨损率随温度变化的曲线(载荷 10 N, 速度 0.29 m/s)。从图 9a 可以看出:基底的摩擦系数随温度升高逐渐降低;在 20~400 °C 范围内,涂层 TC-2 和 TC-3 的摩擦系数明显低于基底;在 20 °C 时,随着 MoS₂ 含量增加,涂层的摩擦系数逐渐降低,TC-3 表现出最低的摩擦系数,约为 0.56,这说明涂层中的 Mo₂S₃ 在低温下具有明显的润滑效果;在 20~600 °C 范围内,涂层摩擦系数随温度升高逐渐下降,这是由于在摩擦表面形成的铬酸盐、氧化物和硫化物薄膜起到了润滑作用;在 200~600 °C 范围内,涂层 TC-2 的摩擦系数最低,这说明 MoS₂ 的添加对涂层的摩擦性能有明显改善,但是添加过多后涂层硬度下降,且在摩擦过程中氧化产生的 MoO₃ 颗粒会增大涂层摩擦系数^[18];在 800 °C 时,涂层 TC-2 和 TC-3 的摩擦系数出现上升,这是由于在温度升高后,摩擦表面的润滑膜受热软化破裂,导致润滑作用减弱^[30]。从图 9b 可以看出:在 20~600 °C 范

围内,涂层磨损率明显低于基底,抗磨损性能良好;基底的磨损率随温度升高逐渐降低且变化幅度较大,在 20~400 °C 范围内其磨损率较高,达到 $10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 数量级;在宽温域内,3 种钴基涂层的磨损率都小于 $5.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,为轻微磨损;在 200 °C 时,涂层的磨损率较高,这是因为温度升高后,涂层硬度逐渐降低,且此时表面的氧化速率还很慢,不足以在表面形成氧化膜,导致涂层的磨损较为严重;在 20~800 °C 范围内,除 200 °C 外,TC-2 和 TC-3 的磨损率都低于 TC-1,这是因为随着 MoS₂ 含量的增加,在低温摩擦过程中,涂层中更加丰富的 Mo₂S₃ 起到了减磨润滑作用,温度升高后,涂层摩擦表面形成的铬酸盐、氧化物和硫化物薄膜,表现出了良好的润滑减磨效果^[19,20]。MoS₂/CoCrNi 自润滑复合涂层明显提高了 GH4169 基底在宽温域内的抗磨损性能,尤其是在 20~600 °C 内,基底的磨损率为涂层的 4~17 倍。因此,高温热端部件在启停的过程中,低温摩擦阶段涂层中的 Mo₂S₃ 可以在摩擦副间提供润滑作用,降低配副工件的磨损。在高温摩擦阶段钴基涂层形成的由铬酸盐、硫化物和氧化物组成的润滑膜可以将摩擦副表面隔离,减小摩擦副的直接接触面积,有效延长部件的使用寿命,减少因摩擦系数变化造成的冲击,提高设备的可靠性。

图 10 和图 6e~6h 给出了滑动速度为 0.29 m/s、载荷为 10 N 时钴基涂层与基底在不同温度下的磨损表面形貌。由图 10a~10d 可以看出:在 20 °C 时,基底磨损表面较为粗糙,有轻微的犁沟和大量磨屑分布,其磨损机理主要是磨粒磨损;钴基涂层此时的磨损机理相似,磨痕两侧有磨屑堆积,且存在明显的犁沟,均为二体磨粒磨损;对比 3 种涂层的磨痕可以看出:随着 MoS₂ 含量的增加,磨痕变窄且涂层磨损表面犁沟变浅,这是因为在摩擦过程中涂层表面分布更加密集的 Mo₂S₃ 起到了减磨效果。由图 6e~6h 可以看出:当温度升高至 400 °C 后,基底磨损表面有少量磨屑在氧化后被碾压形成摩擦层,但滑动表面总体较为粗糙且有较多的磨屑分布,表现为磨粒磨损;此时涂层表面氧化物生成量增多,3 种涂层的磨损表面上均开始形成不连续的氧化膜,氧化膜可以阻止涂层与对偶件直接接触且提供有效的润滑;在 TC-1 和 TC-2 的磨损表面仍有明显的犁沟,表现为犁沟磨损和氧化磨损,TC-3 磨损表面有明显的磨屑,表现为磨粒磨损和氧化磨损。对比 3 种涂层在 400 °C 的磨损表面图可以看出:TC-1 磨损表面的润滑膜较松散且不连贯;TC-2 磨损表面的润滑膜分布均匀且较为致密;TC-3 磨损表面的润滑膜光滑但有轻微破裂,同时覆盖有少量的磨屑,这是因为添加了较多的 MoS₂ 后,在 400 °C 的摩擦过

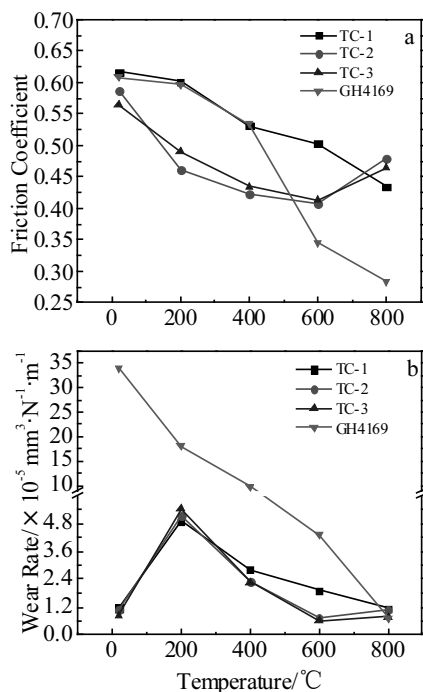


图 9 不同温度条件下的钴基涂层和 GH4169 基底的摩擦系数和磨损率曲线

Fig.9 Friction coefficients (a) and wear rates (b) of Co matrix coatings and GH4169 at different temperatures

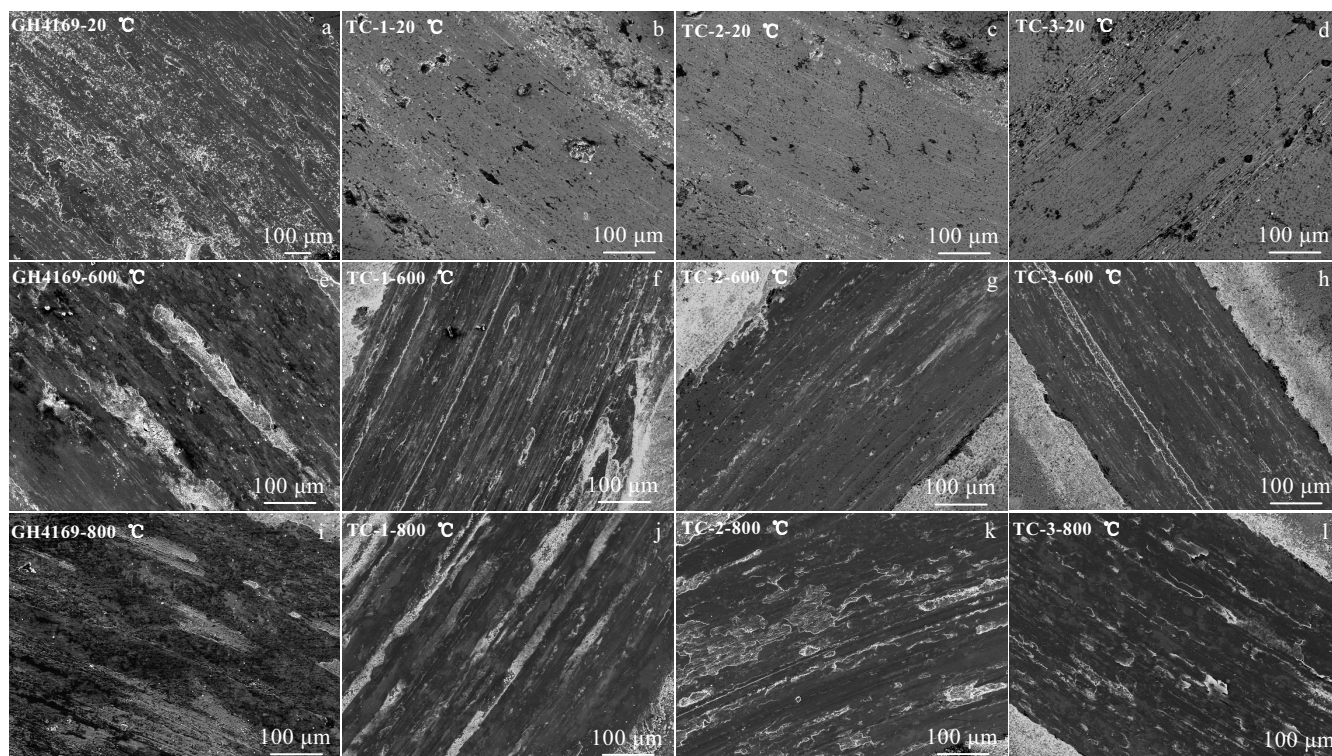


图 10 不同温度条件下的钴基涂层和 GH4169 基底的磨损表面形貌

Fig.10 Worn surface morphologies of GH4169 (a, e, i), TC-1 (b, f, j), TC-2 (c, g, k), and TC-3 (d, h, l) coatings at different temperatures: (a~d) 20 °C, (e~h) 600 °C, and (i~l) 800 °C

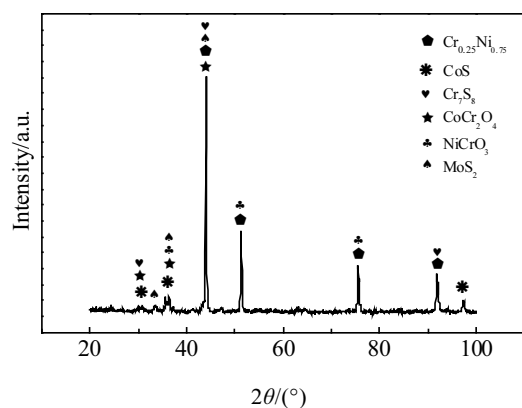


图 11 800 °C 下涂层 TC-2 磨痕的 XRD 图谱

Fig.11 XRD pattern of wear track of TC-2 at 800 °C

程中 Mo₂S₃ 受热后与氧气反应生成了 MoO₃ 颗粒, 在摩擦表面之间起研磨作用^[18]。由图 10e~10h 可以看出: 在 600 °C 时基底的磨损表面形成了致密连续的氧化膜, 同时可以看到明显的剥落坑, 这是由于此时的氧化膜还比较松软, 容易黏着在对磨球上造成剥落, 主

要表现为氧化磨损和黏着磨损; 此时涂层磨损表面均形成致密的氧化膜和硫化物薄膜, 涂层 TC-2 和 TC-3 的磨痕宽度明显比 TC-1 窄, 这是因为涂层 MoS₂ 含量增加后在磨损表面形成了更加致密的硫化物润滑膜; 此时, 涂层 TC-2 和 TC-3 的摩擦系数和磨损率都最低, 硫化物薄膜的润滑效果最好, 3 种涂层的磨损机理为氧化磨损。由图 10i~10l 可以看出: 800 °C 时基底磨损表面形成了致密的氧化物釉层, 磨损机理主要是氧化磨损; 结合此时 3 种钴基涂层的磨损表面和 TC-2 磨痕的 XRD 图谱 (图 11) 可以看出: 当温度达到 800 °C 后, 钴基涂层中的各项元素与氧气反应剧烈, 在磨损表面形成了具有润滑性的铬酸盐 (CoCr₂O₄、NiCrO₃) 和硫化物 (CoS、Cr₇S₈、MoS₂)。但此时硫化物薄膜开始变软, 涂层磨损表面釉层破裂, 存在明显的裂纹并有剥落产生, 导致涂层的摩擦系数升高, 磨痕与 600 °C 时相比明显变宽。3 种涂层的磨损机理主要为氧化磨损。

3 结 论

1) 采用热压烧结技术在 GH4169 镍合金表面制备

了含 MoS_2 (3.0%, 5.0%, 7.0%) 的 3 种钴基高温自润滑涂层。 MoS_2 与金属元素反应生成了固体润滑剂 Mo_2S_3 和 Cr_xS_y , 3 种涂层的相组成主要为 $\gamma(\text{fcc})$ 、 $\epsilon(\text{hcp})$ 、 Mo_2S_3 、 Cr_xS_y 和 Cr_xNi_y 。涂层中的 Mo_2S_3 和 Cr_xS_y 分布均匀且随 MoS_2 含量的增加分布更加密集。

2) Mo_2S_3 和 Cr_xS_y 可为涂层提供有效的润滑作用。涂层摩擦系数随 MoS_2 增加逐渐降低。高温摩擦阶段, 添加 MoS_2 后在摩擦表面形成的硫化物薄膜在摩擦过程中起到减磨润滑的效果。 $\text{CoCrNi-5.0\%MoS}_2$ 钴基涂层表现出最佳的高温抗磨损性能。

3) 400 °C 时钴基涂层与 GH4169 基底的磨损率随载荷变化趋势相同, 载荷为 10 N 时最低; 随着滑动速度的增加涂层与基底的磨损率逐渐降低, 并在 0.29 m/s 时开始趋于稳定; 钴基涂层在低载和低速下主要表现为磨粒磨损, 当载荷与速度增加后, 氧化磨损开始成为主要的磨损机制。

4) 钴基高温自润滑涂层在 20~800 °C 范围内具有较低的摩擦系数和磨损率 ($10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 数量级)。低温时涂层的磨损机理为磨粒磨损, 在 400 °C 时为犁沟磨损和氧化磨损, 在 600~800 °C 时主要为氧化磨损。

参考文献 References

- [1] Agrapart Q, Nyssen F, Lavazec D *et al.* *Journal of Sound and Vibration*[J], 2019, 460: 114 869
- [2] Keivanpour S, AitKadi D. *IFAC-PapersOnLine*[J], 2015, 48(3): 977
- [3] Yang Minghui(杨明辉). *China Strategic Emerging Industry*(中国战略新兴产业)[J], 2019(12): 164
- [4] Weng Fei, Yu Huijun, Chen Chuazhong *et al.* *Materials & Design*[J], 2015, 80: 174
- [5] E M, Hu H X, Guo X M *et al.* *Wear*[J], 2019, 428-429: 246
- [6] Zhang Jifu(张吉阜). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(10): 2492
- [7] E Meng(鄂 猛), Hu Hongxiang(胡红祥), Guo Xuming(国旭明) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2018, 39(1): 90
- [8] Zhang Tiantian(张甜甜). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2017
- [9] Liu Shasha, Wang Yuhang, Zhang Weiping. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2014, 43(5): 1041
- [10] Li X, Zhang C H, Zhang S *et al.* *Optics & Laser Technology* [J], 2019, 114: 209
- [11] Yan H, Zhang J, Zhang P L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 232: 362
- [12] Conceição L, D'Oliveira A S C M. *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 288: 69
- [13] Li B, Jia J H, Han M M *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 324: 552
- [14] Chen Z X, Li Q, Hillairet J *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2019, 492: 540
- [15] Furlan K P, DeMello J D B, Klein A N. *Tribology International*[J], 2018, 120: 280
- [16] He Y, Wang S C, Walsh F C *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 307: 926
- [17] Shi X L, Zhai W X, Xu Z S *et al.* *Materials & Design*[J], 2014, 55: 93
- [18] Kong L Q, Bi Q L, Niu M Y *et al.* *Journal of the European Ceramic Society*[J], 2013, 33(1): 51
- [19] Xiong D S. *Wear*[J], 2001, 251(1-12): 1094
- [20] Torres H, Vuchkov T, Rodríguez Ripoll M *et al.* *Tribology International*[J], 2018, 126: 153
- [21] Huang C M, Zou B, Liu Y N *et al.* *Ceramics International*[J], 2016, 42(15): 17 210
- [22] Cui G J, Han J R, Wu G X. *Wear*[J], 2016, 346-347: 116
- [23] Ahmed R, Ashraf A, Elameen M *et al.* *Wear*[J], 2014, 312(1-2): 70
- [24] AnilKumar V, Gupta R K, Narayana Murty S V S *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2016, 676: 527
- [25] Kozlova M N, Enyashin A N, Grayfer E D *et al.* *J Mater Chem C*[J], 2017(5): 6601
- [26] Xiong Dangsheng(熊党生). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2002, 12(1): 106
- [27] Dong Lirong(董丽荣), Li Changsheng(李长生), Ding Qiaodang(丁巧党) *et al.* *Lubrication Engineering*(润滑与密封)[J], 2007, 32(10): 55
- [28] Liu Yongkang(刘永康). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2016
- [29] Toosinezhad A, Alinezhadfar M, Mahdavi S. *Ceramics International*[J], 2020, 46(10): 16 886
- [30] Qu Shengguan(屈盛官), Yuan Zhimin(袁志敏), Lai Fuqiang(赖福强) *et al.* *Journal of Central South University, Science and Technology*(中南大学学报, 自然科学版)[J], 2018, 49(5): 1087

MoS₂/CoCrNi Self-Lubricating Composite Coating and Its High-Temperature Tribological Properties

Liu Huiqiang^{1,2,3}, Cui Gongjun^{1,2,3}, Shi Ruibo^{1,2,3}, Li Sai^{1,2,3}, Kou Ziming^{1,2,3}

(1. College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Shanxi Mine Fluid Control Engineering Laboratory, Taiyuan 030024, China)

(3. National-Local Joint Engineering Laboratory of Mine Fluid Control, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The high-temperature self-lubricating CoCrNi-(3.0%, 5.0%, 7.0%) MoS₂ (mass fraction) coatings were prepared on the surface of GH4169 alloy using powder metallurgy (P/M) technique. The high-temperature tribological properties of coatings sliding against Si₃N₄ ceramic ball were investigated by a ball-on-disk high-temperature tribo-meter. The effect of temperature, sliding speed and applied load on the tribological properties of coatings was studied from 20 °C to 800 °C. The phase and microstructure of the coatings were analyzed by X-ray diffractometer and scanning electron microscope, and the bonding strength between the coating and the substrate was tested through the thermal shock test. The results show that the MoS₂ forms Mo₂S₃ and Cr_xS_y phases with other metal elements. The coatings have a good interface structure with the substrate. The coatings consist of γ (fcc), ϵ (hcp), Cr_xNi_y and solid lubricating phases (Mo₂S₃, Cr_xS_y). At low temperature, the friction coefficient of coatings gradually decreases with the increase of MoS₂ content. At high temperature, the coatings have excellent high-temperature tribological properties. It is ascribed to the synergistic effect of chromate, oxide and sulfide on the worn surface. The wear rate of the coatings is below $5.5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ over a wide temperature range, and the wear resistance of the coatings is 4~17 times higher than that of the substrate from 20 °C to 600 °C. The CoCrNi matrix coating with 5.0%MoS₂ shows the best high-temperature tribological properties.

Key words: cobalt matrix coating; high temperature; friction; wear; MoS₂

Corresponding author: Cui Gongjun, Ph. D., Associate Professor, College of Mechanical and Vehicle Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: cuigongjun@tyut.edu.cn