

# 热喷涂高温自润滑涂层研究现状

郝恩康<sup>1,2</sup>, 安宇龙<sup>1</sup>, 赵晓琴<sup>1</sup>, 侯国梁<sup>1</sup>, 周惠娣<sup>1</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>

(1.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;

2.中国科学院大学, 北京 100049)

**摘 要:** 鉴于现代高技术装备用高温润滑涂层的服役温度越来越高、条件越来越复杂, 且对高可靠性及寿命等方面的要求日益苛刻, 亟需研究新型高温自适应润滑涂层材料在其服役条件下的环境适应性和稳定性。综述了目前国内外对该类涂层的组分设计和相关制备技术, 重点分析了利用热喷涂技术制备高温自润滑涂层的研究现状, 并从制备工艺和涂层组分调控方面阐述了该类涂层研究取得的成果和存在的问题。提出未来针对热喷涂高温自润滑涂层的制备应利用先进的喷涂设备, 选用物相组分相近的喷涂粉末, 并结合组分设计调控, 以涂层具有良好的涂基力学性能、耐腐蚀性能、抗高温氧化性能为前提, 使涂层在高温环境下可借助摩擦物理或摩擦化学过程, 来赋予其良好的高温自润滑性能, 重点研究涂层的组分构效关系和综合应用性能。运用材料氧化热力学-动力学理论, 从涂层“高温力学-高温摩擦学-耐高温稳定性”三方面来考核材料的综合服役性能, 并探讨其高温润滑摩擦机理。

**关键词:** 热喷涂; 高温自润滑; 涂层; 润滑摩擦机理

**中图分类号:** TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0104-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.016

## High Temperature Self-lubricating Coatings Prepared by Thermal Spraying

HAO En-kang<sup>1,2</sup>, AN Yu-long<sup>1</sup>, ZHAO Xiao-qin<sup>1</sup>, HOU Guo-liang<sup>1</sup>, ZHOU Hui-di<sup>1</sup>, CHEN Jian-min<sup>1</sup>

(1.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**ABSTRACT:** As high temperature self-lubricating coatings for modern high-tech equipment use are confronted with increasingly complex conditions, high service temperature, and more rigorous requirements for high reliability and long life, it is in urgent need to study environmental suitability and stability of novel high temperature self-adaptive lubricating coatings under service conditions. Component design and relevant preparation technology of the coatings at home and abroad were reviewed. Research status of high temperature self-lubricating coatings prepared by thermal spraying technology was analyzed emphati-

收稿日期: 2018-01-02; 修订日期: 2018-02-11

Received: 2018-01-02; Revised: 2018-02-11

基金项目: 国家自然科学基金 (51771214); 中国科学院青年促进会 (2014378); 中国科学院“西部之光”; 甘肃省科技计划项目 (17JR5RA300)

**Fund:** Supported by the National Natural Science Foundation of China (51771214), the Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (2014378), the West Light Foundation of the Chinese Academy of Sciences, the Science and Technology Program of Gansu Province (17JR5RA300)

作者简介: 郝恩康 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程。

**Biography:** HAO En-kang (1994—), Female, Master, Research focus: surface engineering of material.

通讯作者: 安宇龙 (1978—), 男, 博士, 研究员, 研究方向为表面工程。

**Corresponding author:** AN Yu-long (1978—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: surface engineering of material.

cally. Achievements and shortcoming of the technology were elaborated from the aspect of preparation technology and component regulation. It was proposed that advanced spraying equipment and spraying powders consisting of similar phase component should be used to prepare thermal sprayed high temperature self-lubricating coatings by referring to component design regulation. Besides, the regulation should guarantee superior mechanical properties, corrosion resistance and high temperature oxidation resistance so that the coating could exhibit excellent high temperature self-lubricant property by virtue of tribological physical or chemical process at high temperature. Coating structure-activity relationship and comprehensive application property were studied emphatically. Furthermore, material oxidation thermodynamics-kinetic theory was employed to evaluate comprehensive use performance of materials and discuss high-temperature lubricating friction mechanism from the aspects of "high-temperature mechanics-high-temperature tribology-high temperature resistance stability".

**KEY WORDS:** thermal spraying; high temperature self-lubricating; coatings; mechanism of lubrication and friction

高温自润滑涂层是高技术装备发展面临的关键技术难题,以各类高性能航空发动机等为代表的高温机械,在实际应用中,均要求实现从室温至高温的连续运转<sup>[1]</sup>。同时要求发动机的可靠性和耐久性寿命大幅提高,即军用飞机发动机的空中停车率为 0.2~0.4/1000 发动机飞行小时,民用飞机发动机的空中停车率为 0.002~0.02/1000 发动机飞行小时,也就是说军机发动机热端零件的寿命要 >2000 h,而民机热端部件的寿命 >7000~10 000 h。为了防止航空发动机涡轮叶片与叶冠接触面出现过早磨损失效的问题,需要采用有效措施在其接触表面制备润滑耐磨涂层,而这类材料主要有欧美的钴基 Stellite6 和钴铬钼 T800 合金等高温耐磨涂层,以及俄罗斯的镍基和 Ni<sub>3</sub>Al 基等高温合金耐磨涂层<sup>[2]</sup>。由此可见,要实现发动机机械部件的高效稳定运行,必须赋予摩擦副在高温下具有连续稳定的耐磨润滑功能,这对摩擦部件的耐高温能力和高温机械性能提出了更高的要求。

机械运动部件在高温下的服役行为有两个特征:一是在高的热和机械应力下,运动部件表面的力学性能下降,出现疲劳失效和严重摩擦磨损;二是环境温度达到 800 °C 以上,金属零部件表面极易发生氧化,从而严重影响甚至阻碍机械部件的正常运行。因此,高温工况下运动部件的润滑和耐磨问题已成为影响机械系统可靠性和寿命的瓶颈,甚至成为决定系统整体设计成败的关键<sup>[3]</sup>。而现代装备对高精度、高可靠性、长寿命等性能的要求不断提升,对突破原有材料关键性能极限的自润滑耐磨材料及制备技术的需求十分迫切<sup>[4]</sup>,尤其是军事装备工业的竞争日益加剧,及民用产品对成熟高新技术/材料应用需求的激增,国际上对性能优异的特种高温润滑材料的研究越来越重视,除航空发动机领域外,如航天大推力火箭,其推力矢量系统燃气伺服机构迫切需要解决相关部件在 1000 °C 范围内的连续可靠润滑问题。各类新型车辆、火炮等的高温运动部件(高温轴承、气缸衬套、阀门、滑块等)同样对高温润滑技术有十分迫切的需

求。民用领域中,电站燃气轮机的空气箔片轴承也需要具有优异力学和高温性能的自润滑材料。因此,开展结构功能一体化的高温自适应润滑材料技术的研究是十分必要和迫切的。

## 1 高温自润滑涂层的组分设计

### 1.1 涂层基础相

高温固体自润滑涂层的基础相不仅要满足其在高温段时具有优异的高温抗氧化性,还需要与金属基体具有良好的结合能力。目前用作高温自润滑涂层基础相的材料主要为金属和陶瓷两大类。

金属基自润滑涂层是以高强度耐热合金(如 Ni 基、Co 基)为基础相,在涂层体系中这些合金可起支撑负荷和粘结作用<sup>[5-7]</sup>。通常发动机高温端的相关零部件(如叶片、涡轮盘、燃烧室等)都会采用镍/钴基的高温合金,这是由于特种高温合金不但具有优异的抗热腐蚀和抗高温氧化能力,而且其高温强度、蠕变强度、抗疲劳性能等在高温下均能满足部件的力学要求<sup>[8]</sup>,因此这类合金作为涂层的基础相就可以赋予涂层在高温工况下良好的服役性能。一般高温自润滑涂层的基础相主要包括 NiCr 基、CoCr 基、NiCrAl 基、NiCrMo 基等,而且高温合金中的 Ni、Al 等元素在高温时会氧化生成 NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,而这些物质本身也是性能良好的高温固体润滑剂,有利于降低涂层在高温下的摩擦系数。

陶瓷基自润滑涂层以硬质陶瓷为基础相,主要为 ZrO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[10-11]</sup>、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub><sup>[12-13]</sup>、WC<sup>[14]</sup>等。陶瓷由于具有高硬度、低密度及良好的抗化学腐蚀性能和抗氧化性能,是一种用于极端苛刻工况的良好结构材料。陶瓷基自润滑涂层材料的开发提高了高温自润滑涂层的服役温度,但陶瓷脆性大,韧性差,涂层内聚强度不高,导致涂层在摩擦磨损过程中容易发生脆性断裂和剥落,并产生大量的脆性硬质磨屑,妨碍润滑组

分在摩擦表面成膜,大大影响了润滑相的润滑效果。另外,陶瓷基自润滑材料还存在与金属的浸润性较差、材料制备难度大、后期加工困难等缺点,所以陶瓷基高温固体自润滑涂层在工程上的大范围应用仍然存在较多困难。

## 1.2 涂层润滑相

解决高温条件下摩擦副的润滑问题,不可能采用传统的油脂润滑,而单一软金属和其他传统固体润滑剂(如石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯等)作为减磨润滑层,因使用温度低、强度低、耐磨性差,也不能满足机械部件摩擦性能的综合要求,且润滑材料具有对温度的“敏感性”特征,因此要研制出有效可靠的高温润滑涂层,对润滑剂的优化及在高温下可生成性能优异的高温润滑物质就至关重要。

金属 Ag、Au、Pb、Sn、In 等剪切强度低、塑性好,滑动时易沿金属层剪开而具有润滑性,同时无低温脆性,低温时不会丧失润滑性能。尤其是 Ag、Au 熔点高,在大气环境下的化学稳定性好,可重复使用,因此适合作涂层材料中的润滑剂。碱土金属氟化物具有高熔点和沸点,抗氧化性强,无吸湿性且晶体具有明显的劈开面<sup>[15]</sup>,被认为可满足 650 °C 以上的高温润滑要求,尤其是立方结构的  $\text{CaF}_2$  和  $\text{BaF}_2$ ,虽然在 400 °C 以下基本没有润滑性,但在 400 °C 高温时发生脆性向塑性转变,导致剪切强度降低,继而在高温下显现出润滑特性,且润滑性能直到 950 °C 也不会因氧化而失效<sup>[16-18]</sup>。此外,二元氧化物、复合氧化物以及无机含氧酸盐(钼酸盐、钨酸盐、钴酸盐)在高温下有良好的塑性和剪切性能,也是有效的高温固体润滑剂<sup>[19-20]</sup>。

## 1.3 涂层增强相

高温自润滑涂层中加入增强相,可以大幅提高涂层硬度,改善涂层承载能力,显著降低摩擦过程中的磨损,达到延长涂层摩擦寿命的目的。增强相物质一般需要具有高硬度,还要能与涂层的基础相和润滑相之间具有良好的亲和性,同时还必须在高温条件下具有优异的抗高温氧化性、耐腐蚀性和一定的机械强度。目前,常用的增强相材料主要是陶瓷材料,如氮化物陶瓷、氧化物陶瓷、碳化物陶瓷等<sup>[21-24]</sup>。

# 2 高温自润滑涂层的制备技术

就高温自润滑耐磨材料的制备手段而言,主要途径为制备整体复合材料和在金属基材表面制备涂层。近年来,这两种技术都得到了长足的发展。但是,利用具有高温润滑特性的整体材料来加工机械运动部件,一是存在机械加工的局限性,如零件尺寸的多样性、整体材料的加工难度等;二是采用整体材料会造

成浪费,即运动部件经过服役后,因磨损导致尺寸变化,只能将整个零件更换。而用表面改性技术赋予金属表面新功能,能够很好地克服上述工艺的局限性。因此,通过合理设计,在机械部件表面制备自润滑耐磨涂层,从而改善部件表面的摩擦学性能,提高机械系统的服役可靠性成为广泛采用的手段。同时,表面改性技术对基体的热学性能和力学性能的影响很小。当涂层服役一定时间后,润滑层因摩擦磨损后可将其去除,再制备新的涂层,这不但延长了机械服役寿命,还大大降低了其制备成本。从国内外研究状况来看,这类表面工程制备技术主要以热喷涂、激光熔覆、P/CVD 为主。其中,热喷涂制备这类涂层的研究工作尤为突出,这与该技术的经济型、适应性、涂层质量优异性和应用领域广泛性相关。

## 2.1 气相沉积技术

气相沉积技术主要分为化学气相沉积(CVD)和物理气相沉积(PVD)。PVD 利用物理过程,可实现将靶材物质以原子或分子的形式转移到基材表面,从而形成具有一定厚度的薄膜,这些靶材具有某些特殊性能,如高强度、高耐磨、耐腐蚀等,因此获得的薄膜也具有与靶材相似的特性。PVD 工艺适用范围广泛<sup>[25-27]</sup>,近些年来,人们利用 PVD 技术制备高温固体自润滑薄膜也得到了迅速的发展,其制备的薄膜包括多元金属薄膜、双金属氧化物薄膜、氮化物基薄膜等。

制备的多元金属薄膜主要有 Au/Cr、Ag/Ti、Cu/Ni/In 等。如利用 PVD 技术在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷基底上制备的 Ag/Ti 薄膜,其在惰性环境中能够实现室温~800 °C 的连续润滑,表现出优异的空间润滑性能<sup>[28]</sup>。研制的 Au/Cr 双层薄膜,再经过 800 °C 热处理后,Au 和 Cr 元素可完成互相扩散,最终形成 Au-Cr 双组分,该薄膜在 1000 °C 时具有良好的润滑性能和磨损寿命<sup>[29]</sup>。利用 PVD 技术所制备的金属润滑薄膜的主要缺点是膜层厚度薄,通常为几个微米,承载能力较低,耐磨寿命较短。

制备的相关双金属氧化物薄膜,如  $\text{AgMo}_x\text{O}_y$ 、 $\text{AgV}_x\text{O}_y$ 、 $\text{CuMo}_x\text{O}_y$  等,具有层状的晶体结构,因此这类薄膜在 400~800 °C 仍可表现出良好的润滑性能,其摩擦系数为 0.1~0.3,尤其是  $\text{AgMo}_x\text{O}_y$  在 600 °C 时的摩擦系数可低至 0.1<sup>[30]</sup>。

## 2.2 激光熔覆技术

激光熔覆技术是通过在金属基体表面铺敷可熔覆材料,再经高能密度激光辐照使之和基体表面同时熔凝后,形成与金属基体材料构成冶金结合的表面涂层,利用该技术可改善金属基材表面的耐磨、耐蚀、耐热等性能。激光熔覆制备的覆层具有稀释度小、组织结构致密、与基体结合好、覆层成分和厚度可控、

工艺过程易实现自动化等特点<sup>[31-34]</sup>。中科院兰州化物所利用激光熔覆技术制备出的多种具有优异高温润滑性能的覆层, 近年来取得了长足的进步, 如 NiAl/h-BN、Ni/h-BN、Ni<sub>3</sub>Al-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>-Ag 等体系的高温润滑覆层, 这些覆层的微观结构致密, 应力分布合理, 高温摩擦学性能优异<sup>[35]</sup>。俞友军等利用高能球磨对粉末进行前处理后, 再用激光熔覆技术在金属表面原位合成 Ni<sub>3</sub>Al 基高温自润滑覆层。高能球磨过程显著改善了粉末各组分的相容性, 很好地解决了复配粉末中, 由于粉末粒径、密度等差异导致的润滑相和增强相粉末在覆层中的均匀分散性问题, 最终制备的 Ni<sub>3</sub>Al-NiCr/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>-Ag 和 Ni<sub>3</sub>Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub>-Ag 两类自润滑涂层在室温~1000 °C 范围内, 均表现出低的摩擦系数和磨损率<sup>[36]</sup>。

## 2.3 粉末冶金技术

粉末冶金是以金属、金属/非金属粉末为原料, 经过压制成形和高温烧结来获得金属材料、复合材料、功能梯度材料等的制备技术。粉末冶金技术可以将熔点差异较大、互不相溶的几种材料烧结致密, 并可在较宽温度范围内调控组分比例。因此, 粉末冶金技术也可以被用来制备高温自润滑涂层。传统的粉末冶金自润滑涂层技术是先将基体与固体润滑剂粉末混合制成原料后, 再采用模压、等静压等方式进行成形, 然后在真空或其他保护性气氛下烧结得到坯料, 最后经整型、机加工后得到所需的涂层<sup>[37-39]</sup>。

## 2.4 热喷涂技术

利用热喷涂技术能在各类金属基体表面沉积出润滑、减摩、抗磨、耐腐蚀、抗氧化、耐疲劳、隔热和具有其他特殊物理、化学性能的表面功能防护涂层。在航天、航空、船舶、兵器、汽车、化工、电力、机械制造等众多领域有着极其广泛的应用。例如, 美国 NASA 开发的 PS 系列高温自润滑涂层已经实现商业化, 并成功应用于航空航天领域, 解决了弹性箔片空气动力学轴承启停和运作时的高温润滑问题。

目前广泛用于制备高温自润滑涂层的热喷涂工艺主要为 APS (Atmospheric Plasma Spraying) 和 HVOF (High Velocity Oxy-Fuel Spraying), 而新型的 HVAF (High Velocity Air-Fuel Spraying) 和 CS (Cold Spray) 喷涂工艺也可制备高温自润滑涂层。

APS 工艺诞生于 20 世纪 50 年代, 其喷涂特点是等离子焰流温度高 (可达 8000 K), 可以熔融各类金属和陶瓷粉末, 但喷涂粉末在沉积过程中的飞行速度较慢, 因此, APS 工艺制备涂层的种类最丰富, 可制备金属、氧化物陶瓷涂层, 还可制备金属和陶瓷复配的涂层<sup>[40]</sup>, 但涂层致密性、涂基结合强度等与其他喷涂工艺还有一定的差异。

HVOF 工艺是 1981 年由美国人发明, 即用丙烷、丙烯等作为燃气, 采用氧气作为助燃气体, 并在特殊的喷嘴中燃烧, 产生高温 (~2800 °C)、高速 (~700 m/s) 火焰焰流, 被喷涂粉末进入焰流后, 可以被加热至熔融或半熔融状态, 获得涂层的涂基结合强度、致密性均优于 APS 制备的涂层。但是 HVOF 工艺多用于制备金属或金属陶瓷涂层<sup>[41]</sup>。目前, 高温自润滑涂层的喷涂工艺大多也是采用 APS 和 HVOF 工艺。

HVAF 工艺是 20 世纪 90 年代在 HVOF 基础上研发出来的新型喷涂工艺, 其喷涂原理与 HVOF 的基本相同, 但采用空气替代了氧气作为燃烧介质, 使火焰焰流温度降低 (~1300 °C), 从而有效防止了金属粉末在涂层沉积过程中出现过多氧化, 同时该工艺仍赋予粉末高的飞行速度, 因此, HVAF 制备的金属涂层不仅十分致密, 而且氧化物含量更低<sup>[41]</sup>。目前该工艺多用于制备纯金属和 WC 基涂层。

CS 工艺是 1990 年由前苏联科学家提出的一种新型喷涂工艺, 它是基于空气动力学原理的一种喷涂技术。其喷涂过程是利用高压气体通过缩放管产生超音速流动, 继而将粉末送入高速气流中, 并经加速后在完全固态下撞击基体, 通过粉末的塑性流动变形而形成涂层。目前, 利用该工艺主要喷涂一些具有一定塑性的材料<sup>[42-43]</sup>。

## 3 热喷涂制备高温自润滑涂层的研究现状

在利用热喷涂技术制备高温自润滑涂层领域, 美国国家航空航天局 (NASA) 的 Lewis 研究中心开展了大量卓有成效的工作。Sliney 等<sup>[44]</sup>选择 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 为耐磨相, 以 Ni(Co,Cr) 为粘结相并复配 Ag 与 CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> 共晶为润滑相, 采用 APS 工艺制备了 PS200、PS212 涂层, 解决了斯特林发动机的高温润滑问题。随后为继续提高涂层的高温稳定性能, 研制了 PS300 涂层, 并对摩擦学性能进行评估, 发现摩擦学性能受对偶材料的影响较大, 加之 PS300 涂层与镍基高温合金的热膨胀系数不匹配, 涂层在高温时出现剥落, 继而又对 PS300 涂层进行系统研究并对配方进行调整, 成功研制出了 PS304 涂层<sup>[45]</sup>。随后对 PS304 开展了系列的基础研究, 如粉体粒度、形貌、湿度和雾化处理对喂料的流动性的影响, 及喷涂工艺对涂层摩擦学性能的影响, 以及由此引起的涂层力学及摩擦学性能的提高, 最终促进了 PS304 涂层的商业化应用, 解决了航空航天领域弹性箔片空气动力学轴承高温转轴起停的润滑问题<sup>[46]</sup>。2009 年 NASA 又首次报道了 PS400 涂层的相关研究内容<sup>[47]</sup>, 用 NiMoAl 替代 NiCr 作为 PS400 涂层的粘结相, 从报道数据来看 (见表 1), PS400 涂层在 500 °C 和 650 °C 时的摩擦学性能较 PS304

涂层的明显改善,尤其是涂层磨损率显著降低。

表 1 PS304 和 PS400 涂层摩擦学性能<sup>[47]</sup>  
Tab.1 Tribological properties of PS304 and PS400 coatings<sup>[47]</sup>

Coating	Friction temperature/°C	Friction coefficients	Wear rates/( $\times 10^{-6}$ mm <sup>3</sup> ·N <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )
PS304	25	0.31±0.05	480±30
	500	0.25±0.02	280±30
	650	0.23±0.02	100±10
PS400	25	0.31±0.04	1180±380
	500	0.16±0.02	6.3±1.0
	650	0.21±0.03	7.6±1.2

国内对材料高温摩擦学的研究与国外基本同步,诸多科研机构在自己的特色研究领域均开展了相关研究工作。作为国内最早研究固体润滑技术的中科院兰州化物所,近十年来,利用热喷涂技术在高温自润滑涂层设计和制备方面开展了大量的研究工作,如采用具有良好机械强度和抗高温氧化性能的 NiCrAlY、NiCoCrAlY、Ni<sub>3</sub>Al 等作为涂层粘结相,选用 Ag、Mo、CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>、h-BN 等作为润滑相, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiCr/Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>、WC-Co 等作为涂层增强相,利用 APS 制备了相关涂层。所制备的涂层因组分设计不同,在高温下表现出不同的摩擦学性能。但是就目前研究现状来看,涂层的摩擦系数存在波动较大的温区(800~1000 °C),其摩擦系数可在 0.2~0.4 范围内变化,且该温区中涂层的磨损率也相对较高( $\approx (4\sim 8) \times 10^{-5}$  mm<sup>3</sup>/(N·m))<sup>[48-51]</sup>。分析其原因,在高温段,涂层润滑性能的波动是由于涂层的润滑剂在该温区的润滑作用不明显或不连续,导致摩擦机制存在粘着磨损。同时,高温下涂层因其自身的严重氧化,降低了润滑剂的润滑效果,并且生成的无润滑性质的硬质氧化物导致涂层表现出磨粒磨损。另外,APS 工艺制备涂层,涂层本身的组织致密性、物相分布均匀性和涂基结合性能等存在薄弱之处,加之高温下涂层内部物相结构变化,进一步导致涂层综合稳定性下降。因此,改善上述不足要从涂层体系的润滑剂优化和高温摩擦原位生成具有良好润滑效果的氧化物或无机含氧酸盐方面入手<sup>[52]</sup>,还要尽可能地避免无润滑作用的硬质氧化物含量过多。同时,涂层本身的致密性、组分分布均匀性、涂基结合强度等也对涂层的摩擦学性能有重要影响。

## 4 热喷涂高温自润滑涂层喷涂工艺及组分调控

### 4.1 高温自润滑涂层喷涂工艺

对材料摩擦学性能的研究发现,涂层硬度、致密

性和应力分布状态等,对涂层服役时的摩擦学性能、力学性能和高温稳定性能都有至关重要的影响<sup>[53]</sup>。由于 APS 喷涂的特点在于等离子焰流中心的高温使粉末在经过焰流时,由于粉末较低的飞行速度,熔融粉末不可避免地出现氧化,且获得的涂层存在残余拉应力和较多孔隙,同时涂层与基体以机械结合为主<sup>[54]</sup>,因此涂层的硬度和机械力学性能较差,承载能力有限,在很大程度上限制了 APS 喷涂高温自润滑涂层的最终质量和预期寿命,从而限制了工程化应用。因此,选用合适的喷涂粉末,利用更先进的喷涂设备,获得组织结构更致密、力学性能更好的涂层,就显得至关重要。如前所述, HVOF、HVOF 和 CS 工艺作为制备高质量涂层的表面技术,相比 APS 技术,具有热源温度低、喷涂速度高的特点<sup>[54]</sup>,因此可获得具有理想性能的优异涂层,其涂层的致密性、硬度、结合强度和应力分布状态都远优于 APS 制备的涂层,这从涂层的微观结构和力学性能上更好地保证了涂层摩擦学性能的提升。但目前,利用 HVOF 和 CS 工艺来制备高温自润滑涂层的报道还不多,其所制备涂层的工程化应用更是未见报道。因此,未来利用新型工艺设备来制备高温自润滑涂层,有望更好地改善涂层的高温润滑耐磨特性。

### 4.2 高温自润滑涂层组分调控

对于不同使役环境,高温自润滑涂层体系在摩擦中润滑膜的形成以及在对偶表面的转移能力会存在差异,由此导致高温摩擦学特性及润滑机理不同<sup>[55-56]</sup>。而有润滑作用的物质一般都是低剪切强度材料,虽有减摩功能却不耐磨,高温时此现象更甚。因此如何利用摩擦表面软质、硬质相调控,研制新型减摩耐磨高温自润滑涂层,不论是揭示该类材料自润滑的科学本质,还是从我国高新技术工程应用需求方面,都是重要的研究课题。

要解决涂层在更高温度下仍具有良好自适应润滑耐磨性能的问题,首先要优化润滑剂,使其在工作温度范围内不但能表现出自身固有的润滑特性,特别是在高温条件下,还可与涂层的物相反应原位生成具有自适应的润滑物质,以满足涂层在高温下仍具有良好的摩擦学性能的需求。其次,涂层组分设计中,应该尽可能地选择物质特性相近的喷涂材料,这是保证在特定喷涂工艺下,特性相近的粉末会表现出更好的相互润湿性以及材料相关热物理特性的匹配,从而最终保证涂层的致密性和力学稳定性。尤其是在高温条件下,相近特性的物相结构更有利于润滑膜的形成和其在摩擦界面处的长久有效性。

而涂层物相的调控有时需要与具体采用的喷涂工艺相结合,如 PS304 和 PS400 涂层所用喷涂粉末中含有氟化物陶瓷,因此选用 APS 制备工艺。但是

陶瓷和金属本身的热物理性能差别较大，所以涂层的致密性、涂层内聚强度、涂基结合强度等较差。而采用 HVOF 工艺喷涂，喷涂粉末中一般不含陶瓷类的润滑剂，如  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$  共晶、h-BN 等具有优异高温润滑性质的润滑剂，只可选择金属或金属陶瓷粉末，这就极大地缩小了涂层高温润滑剂的选择范围，此时需要利用涂层组分在高温摩擦条件下的化学原位合成特性，来生成具有高温润滑性能的物质。如选择耐高温性能更好的 Ni 基、Co 基或 NiCo 基粉末作为涂层基础相，选择 Mo 作为涂层增强相，而用 Ag、Cu 等具有低剪切强度的金属作为润滑相，这样利用 HVOF 工艺制备的涂层的微观组织结构、涂基结合强度等均优于 APS 工艺制备的涂层。同时，金属 Mo 和 Ag 或 Cu 在高温摩擦时，在载荷作用下，借助环境热和摩擦热就可在摩擦表面发生摩擦化学反应，原位生成具有高温润滑特性的  $\text{AgMo}_x\text{O}_y$ 、 $\text{CuMo}_x\text{O}_y$ 。研究发现，通过调控喷涂粉末和喷涂工艺，所制备的  $\text{CoCrAlYTCSi}^{[6]}$ 、 $\text{CoCrAlYTCSi-Al}_2\text{O}_3^{[6]}$ 、 $\text{NiMoAl-Ag}^{[48]}$ 、 $\text{NiMoAl-Cr}_3\text{C}_2\text{-Ag}^{[50]}$  等高温自润滑涂层具有比 APS 工艺制备的 PS304 和 PS400 涂层更高的耐温性和更优异的高温摩擦学性能（具体的摩擦学数据见表 2），其根本原因在于，涂层物相的优化调控可赋予涂层更优异的高温润滑摩擦性能，而工艺的调控则从根本上保证了涂层质量和其服役寿命。也就是说，涂层长久优异的高温摩擦学性能的体现，必须以涂层更致密、内部应力分布更合理、与金属基材结合更牢固为保证。

表 2 几种高温自润滑涂层摩擦学数据  
Tab.2 Tribological data of several high temperature self-lubricating coatings

Coatings	Friction temperature/°C	Friction coefficients	Wear rates/ ( $\times 10^{-6} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )
CoCrAlYTCSi- $\text{Al}_2\text{O}_3^{[6]}$	600	$\approx 0.52$	$\approx 3.96$
	800	$\approx 0.39$	$\approx 2.58$
	1000	$\approx 0.25$	$\approx 8.66$
CoCrAlYTCSi <sup>[6]</sup>	600	$\approx 0.58$	$\approx 200$
	800	$\approx 0.52$	$\approx 25$
	1000	$\approx 0.25$	$\approx 28$
NiMoAl-Ag <sup>[44]</sup>	600	$\approx 0.29$	$\approx 320$
	800	$\approx 0.09$	$\approx 60$
NiMoAl- $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ag}^{[46]}$	600	$\approx 0.28$	$\approx 100$
	800	$\approx 0.23$	$\approx 110$

因此，热喷涂高温自润滑涂层的组分设计调控必须与其制备工艺相结合，要以涂层具有良好的力学性能、耐腐蚀性能、抗高温氧化性能为前提，继而再利用涂层物相在高温环境下的摩擦物理或摩擦化学过

程来赋予涂层良好的高温自润滑性能，这就可以保证涂层在高温摩擦环境中，不但体现出优异的高温润滑性，还在苛刻工况环境下具备良好使役性能。

5 结语和展望

基于现代高新技术装备对高精度、高可靠性、长寿命等性能要求的不断提升，对突破原有材料关键性能极限的高温润滑耐磨材料及制备技术的需求十分迫切。高温自润滑涂层具有广泛的应用领域，国内外学者研究已有多年，但多数研究集中在对涂层润滑剂的选择复配和单一摩擦学性能表征上，而对其表现出的摩擦学特性与材料自适应形成的新型物相结构本质的、系统的构效关系的研究并不多见，尤其是在高温条件下，材料组分演化、高温摩擦化学反应过程、摩擦转移膜形成及其失效的机理研究尚不够系统和完善，未能很好地体现出对该类涂层体系的系统研究。

未来，针对热喷涂高温自润滑涂层，应根据不同喷涂工艺所制备的涂层，重点研究涂层的组分构效关系与综合使役性能，力求获得具有良好高温稳定性、优异摩擦学性能及环境适应性能的自润滑涂层材料的关键制备技术。尤其要运用材料氧化热力学-动力学理论，从涂层“高温力学-高温摩擦学-耐高温稳定性”三方面来考核涂层材料的综合使役性能并探讨其机理，揭示在高温使役环境中涂层物相、晶体结构等的演变过程及其相应的高温自润滑摩擦机理，最终为高新装备对该类涂层的迫切需求提供科学数据和应用指导。

参考文献：

[1] DACRUZ J F, BOTELHO T D, LEMAIRE C I, et al. Role of  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_2+\text{CrC}$  and Bonded Coatings on Damage and Friction of Inconel 718 Flat Rough Surfaces at High Temperature[J]. Tribology International, 2016, 100: 430-440.

[2] 武德安. 某型航空发动机涡轮叶片叶冠接触面钎焊用耐磨块的研究及其应用[J]. 航空维修与工程, 2015 (10): 106-110.

WU D A. Research and Application on Wearable Pieces Used for Brazing of Certain Type Aero-engine Turbine Blade Crown Interface[J]. Aviation Maintenance & Engineering, 2015(10): 106-110.

[3] ZHANG X, CHENG J, NIU M, et al. Microstructure and High Temperature Tribological Behavior of  $\text{Fe}_3\text{Al-Ba}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{SO}_4$  Self-lubricating Composites[J]. Tribology International, 2016, 101: 81-87.

[4] PEREIRA J, ZAMBRANO J, LICAUSE M, et al. Tribology and High Temperature Friction Wear Behavior of  $\text{MCrAlY}$  Laser Cladding Coatings on Stainless Steel [J]. Wear, 2015, 330-331: 280-287.

- [5] LIU X, AN Y L, ZHAO X Q, et al. Hot Corrosion Behavior of NiCoCrAlYTa Coating Deposited on Inconel Alloy Substrate by High Velocity Oxy-fuel Spraying upon Exposure to Molten  $V_2O_5$ -containing Salts[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 696-709.
- [6] HOU G L, AN Y L, ZHAO X Q, et al. Effect of Alumina Dispersion on Oxidation Behavior as well as Friction and Wear Behavior of HVOF-sprayed Co-CrAlYTaCSi Coating at Elevated Temperature up to 1000 °C[J]. Acta Materialia, 2015, 95: 164-175.
- [7] LIU X, ZHAO X Q, AN Y L, et al. Effects of Loads on Corrosion-wear Synergism of NiCoCrAlYTa Coating in Artificial Seawater[J]. Tribology International, 2018, 118: 421-431.
- [8] 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]. 航空材料, 2014(1): 36-40.  
TANG Z J, GUO T M, FU Y, et al. Research Present Situation and the Development Prospect of Nickel-based Superalloy[J]. Aeronautical Materials, 2014 (1): 36-40.
- [9] WOYDT M, HABIG K H. High Temperature Tribology of Ceramics[J]. Tribology International, 1989, 22(2): 75-88.
- [10] LUO T, WEI X W, ZHAO H Y, et al. Tribology Properties of  $Al_2O_3/TiO_2$  Nanocomposites as Lubricant Additives[J]. Ceramics International, 2014, 40(7): 10103-10109.
- [11] YANG K, RONG J, FENG J W, et al. Excellent Wear Resistance of Plasma-sprayed Amorphous  $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$  Ceramic Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 326: 96-102.
- [12] SHABANA, SARCAR M M M, SUMAN K N S, et al. Tribological and Corrosion Behavior of HVOF Sprayed WC-Co, NiCrBSi and  $Cr_3C_2$ -NiCr Coatings and Analysis Using Design of Experiments[J]. Materials Today: Proceedings, 2015, 2(4-5): 2654-2665.
- [13] MANISH R, ANDREAS P, FRIEDRICH F. Sliding Wear Behavior of Nanocrystalline  $Cr_3C_2$ -25(Ni20Cr) Coatings at Elevated Temperature[J]. Tribology Series, 2003, 41: 141-149.
- [14] JAFARI J, HAN J C, SEOL J B, et al. Tribological Properties of HVOF-sprayed WC-Co Coatings Deposited from Ni-plated Powders at Elevated Temperature [J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 327(25): 48-58.
- [15] BHUSHAN B. Principles and Applications of Tribology[M]. London: John Wiley & Sons, 2013.
- [16] SLINEY H E. Carbide/Fluoride/Silver Self-lubricating Composite: United States, 4728448[P]. 1988-05-23.
- [17] KONG L Q, ZHU S Y, BI Q L, et al. Friction and Wear Behavior of Self-lubricating  $ZrO_2(Y_2O_3)$ - $CaF_2$ -Mo-graphite Composite from 20 °C to 1000 °C[J]. Ceramics International, 2014, 40: 10787-10792.
- [18] KONG L Q, ZHU S Y, BI Q L, et al. Tribological Performance of TiAl Matrix Self-lubricating Composites Containing  $AgTi_3SiC_2$  and  $BaF_2/CaF_2$  Tested from Room Temperature to 600 °C[J]. Materials and Design, 2014, 53: 620-633.
- [19] SHTANSKY D V, BONDAREV A V, KIRYUKHANTSE K P V, et al. Structure and Tribological Properties of MoCN-Ag Coatings in the Temperature Range of 25~700 °C[J]. Applied Surface Science, 2013, 273: 408-414.
- [20] LIU E Y, GAO Y M, WANG W Z, et al. Effect of  $Ag_2Mo_2O_7$  Incorporation on the Tribological Characteristics of Adaptive Ni-based Composite at Elevated Temperatures[J]. Tribology Transactions, 2013, 56(3): 469-479.
- [21] LI J F, HUANG J Q, ZHANG Y F, et al. Friction and Wear Behavior of Plasma-sprayed  $Cr_3C_2/NiCr$  Against  $TiO_2$  Coating under Water-and Ethanol-lubricated Sliding[J]. Wear, 1998, 214(2): 202-206.
- [22] VASHISHTHA N, SAPATE S G, BAGDE P, et al. Effect of Heat Treatment on Friction and Abrasive Wear Behavior of WC-12Co and  $Cr_3C_2$ -25NiCr Coatings[J]. Tribology International, 2018, 118: 381-399.
- [23] GAO P H, LI J P, YANG Z, et al. Preparation of Al/SiC Composite Coatings on Surface of Aluminum Alloy by Atmospheric Plasma Spraying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(10): 2396-2400.
- [24] RONG J, YANG K, ZHUANG Y, et al. Comparative Tribological Study of Plasma Sprayed Alumina and Alumina-yttria under Severe Conditions[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 316(25): 1-9.
- [25] STAIA M H, PERE D Y, SANCHEZ C, et al. Hardness Properties and High-temperature Wear Behavior of Nitrided AISI D2 Tool Steel, Prior and after PAPVD Coating[J]. Wear, 2009, 267(9-10): 1452-1461.
- [26] KALSS W, REITER A, DERFLINGER V, et al. Modern Coatings in High Performance Cutting Applications[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2006, 24(5): 399-404.
- [27] FAGA M G, GAUTIER G, CALZAVARINA R, et al. AlSiTiN Nanocomposite Coatings Developed via Arc Cathodic PVD: Evaluation of Wear Resistance via Tribological Analysis and High Speed Machining Operations[J]. Wear, 2007, 263(7-12): 1306-1314.
- [28] DELLACORTE C, PEPPER S V, HONEY F S. Tribological Properties of Ag/Ti Films on  $Al_2O_3$  Ceramic Substrates[J]. Surface and Coatings Technology, 1992, 52(1): 31-37.
- [29] BENOY P A, DELLACORTE C. Tribological Characteristics of Sputtered Au/Cr Films on Alumina Substrates at Elevated Temperatures[J]. Surface and Coatings Technology, 1993, 62: 454-459.
- [30] 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: 735-738.
- [31] 闫毓禾, 钟敏霖. 高功率激光加工及其应用[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1994.  
YAN Y H, ZHONG M L. High Power Laser Processing and Its Application[M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1994.
- [32] 郭伟, 徐庆鸿, 田锡唐. 激光熔覆的研究发展状况[J]. 宇航材料工艺, 1998(2): 33-35.



- GUO W, XU Q H, TIAN X T. The Development of Laser Cladding[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 1998(2): 33-35.
- [33] GUO C, ZHOU J S, CHEN J M, et al. Improvement of the Oxidation and Wear Resistance of Pure Ti by Laser Cladding at Elevated Temperature[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2010, 205: 2142-2151.
- [34] GUO C, ZHOU J S, CHEN J M, et al. High Temperature Wear Resistance of Laser Cladding NiCrBSi and NiCrBSi/WC-Ni Composite Coatings[J]. *Wear*, 2011, 270: 492-498.
- [35] ZHANG S T, ZHOU J S, GUO B G, et al. Friction and Wear Behavior of Laser Cladding Ni/hBN Self-lubricating Composite Coating[J]. *Material Science Engineering A*, 2008, 491: 47-54.
- [36] 俞友军. 激光熔覆宽温域高温自润滑耐磨覆层的制备及其摩擦学性能研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- YU Y J. Researches on Preparation, Microstructures and Tribological Properties of Laser Cladding Self-lubrication Wear-resistant Coatings in a Wide Temperature Range[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Science, 2011.
- [37] 刘如铁, 李溪滨, 程时和. 金属基固体自润滑材料的研究概况[J]. *粉末冶金工业*, 2001, 11(3): 51-56.
- LIU R T, LI X B, CHENG S H. General Situation of Some Metal-matrix Solid Self-lubricating Material[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2001, 11(3): 51-56.
- [38] 黄培云. 粉末冶金原理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- HUANG P Y. Principle of Powder Metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004.
- [39] STANFORD M K, WARD L D, DELLACORTE C. Effect of Prolonged Exposure to High Temperature Air on Physical Characteristics of a Powder Metallurgy Composite Solid Lubricant[J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(6): 1000-1005.
- [40] 李大川, 赵华玉, 钟兴华, 等. 大气等离子体喷涂的单片层研究进展[J]. *无机材料学报*, 2017, 32(6): 571-580.
- LI D C, ZHAO H Y, ZHONG X H, et al. Research Progresses of Atmospheric Plasma Sprayed Splat[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, 32(6): 571-580.
- [41] 胡尧强, 陈永雄, 商俊超, 等. 高速燃气热喷涂技术的进展[J]. *热喷涂技术*, 2014, 6(3): 1-5.
- HU R Q, CHEN Y X, SHANG J C, et al. Research Status of High Velocity Fuel Gas Thermal Spraying[J]. *Thermal Spray Technology*, 2014, 6(3): 1-5.
- [42] 钟厉, 王昭银, 张华东. 冷喷涂沉积机理及其装备的研究进展[J]. *表面技术*, 2015, 44(4): 15-22.
- ZHONG L, WANG Z Y, ZHANG H D. Research Progress of Precipitation Mechanism and Apparatus of Cold Spray[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(4): 15-22.
- [43] 李文亚, 李长久. 冷喷涂特性[J]. *中国表面工程*, 2002(1): 12-16.
- LI W Y, LI C J. Characteristics of Cold Spray Process[J]. *China Surface Engineering*, 2002(1): 12-16.
- [44] SLINEY H E, DELLACORTE C, LUKASZEWICZ V. The Tribology of PS212 Coatings and PM212 Composites for the Lubrication of Ti6Al4V Components of a Stirling Engine Space Power System[J]. *Tribology Transactions*, 1995, 38(3): 497-506.
- [45] SLINEY H E. The Use of Silver in Self-lubricating Coatings for Extreme Temperatures[J]. *ASLE Transactions*, 1986, 29(3): 370-376.
- [46] HESHMAT H, HRYNIEWICZ P, WALTON J F, et al. Low-friction Wear-resistant Coatings for High-temperature Foil Bearings[J]. *Tribology International*, 2005, 38(11-12): 1059-1075.
- [47] DELLACORTE C, EDMONDS B J. A New High Temperature Solid Lubricant Coating for High Temperature Wear Applications: United States, 8753417 [P]. 2009-06-14.
- [48] AN Y L, CHEN J, HOU G L, et al. Effect of Silver Content on Tribological Property and Thermal Stability of HVOF-sprayed Nickel-based Solid Lubrication Coating[J]. *Tribology Letters*, 2015, 58: 34-43.
- [49] CHEN J, ZHOU H D, ZHAO X Q, et al. Microstructural Characterization and Tribological Behavior of HVOF Sprayed NiMoAl Coating from 20 °C to 800 °C [J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2015, 24(3): 348-356.
- [50] CHEN J, ZHAO X Q, ZHOU H D, et al. Microstructure and Tribological Property of HVOF-sprayed Adaptive NiMoAl-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-Ag Composite Coating from 20 °C to 800 °C [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2014, 258: 1183-1190.
- [51] CHEN J, AN Y L, YANG J, et al. Tribological Properties of Adaptive NiCrAlY-Ag-Mo Coatings Prepared by Atmospheric Plasma Spraying[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 235: 521-528.
- [52] RABUNOWICZ E. Lubrication of Metal Surface by Oxide Films[J]. *ASLE Transactions*, 1967, 10(4): 400-407.
- [53] BOLELLI G, BERGER L M, BONETTI M, et al. Comparative Study of the Dry Sliding Wear Behaviour of HVOF-sprayed WC-(W,Cr)<sub>2</sub>C-Ni and WC-CoCr Hardmetal Coatings[J]. *Wear*, 2014, 309: 96-111.
- [54] 吴子健. 热喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- WU Z J. Technology and Application of Thermal Spraying[M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2005.
- [55] BHUSHAN B. Modern Tribology Handbook(Volume One)[M]. Florida: CRC Press LLC, 2001.
- [56] AOUDADI S M, LUSTER B, KOHLI P, et al. Progress in the Development of Adaptive Nitride-based Coatings for High Temperature Tribological Applications [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2009, 204: 962-968.