

## 摩擦磨损与润滑

面向水润滑条件磷酸盐黏结复合涂层的  
摩擦学性能研究卞达<sup>a</sup>, 钱善华<sup>a</sup>, 何颖诗<sup>b</sup>, 刘阳<sup>a</sup>, 倪自丰<sup>a</sup>

(江南大学 a.机械工程学院 b.纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214000)

**摘要:** 目的 实现海洋产业设备的不断优化, 提高复合涂层在水环境下的摩擦学性能, 扩大复合涂层在水环境中的应用。方法 通过添加不同含量的 PS (聚苯乙烯微球) 制备多孔磷酸盐黏结复合涂层, 再将 PAAM-alginate (聚丙烯酰胺-海藻酸盐) 水凝胶真空压入多孔涂层中, 并利用 UV (紫外线) 引发聚合, 从而制备 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层。此外, 利用多功能摩擦试验机、白光干涉仪、SEM 和 EDS 等试验方法, 对复合涂层在水环境中的摩擦学特性和微观结构进行研究。结果 PAAM-alginate 水凝胶的压入, 降低了复合涂层的表面粗糙度, 平均为  $0.8 \mu\text{m}$ 。由于水凝胶较强的吸水和溶胀能力, 改善了复合涂层的亲水性。PAAM-alginate 水凝胶的水化润滑能力有效提高了复合涂层在水环境中的摩擦学性能。其中, 具有 4%PS 的复合涂层显示出最佳摩擦学性能, 平均摩擦系数由 0.494 降到了 0.332, 磨损率为  $1.18 \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ , 仅为 0%PS 的复合涂层磨损率的 1/4。水环境下, 4 种不同 PS 含量的复合涂层的磨损形式都为疲劳磨损。结论 适量地压入 PAAM-alginate 水凝胶可以降低复合涂层的表面粗糙度, 提高复合涂层亲水性, 并提升复合涂层在水环境下的耐磨损性能。

**关键词:** 复合涂层; 水凝胶; 聚丙烯酰胺-海藻酸盐; 水化润滑; 摩擦学性能

**中图分类号:** TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)11-0216-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.11.016

Study on the Tribological Properties of Phosphate Bonded  
Composite Coatings under Water Lubrication ConditionsBIAN Da<sup>a</sup>, QIAN Shan-hua<sup>a</sup>, HE Ying-shi<sup>b</sup>, LIU Yang<sup>a</sup>, NI Zi-feng<sup>a</sup>(a. School of Mechanical Engineering, n. School of Textile Science and Engineering, Jiang Nan  
University, Jiangsu Wuxi 214000, China)

**ABSTRACT:** Hydrogel is a kind of three-dimensional network polymer formed by chemical or physical cross-linking of hydrophilic polymers. It can also be defined as a three-dimensional cross-linked polymer network that can swell but is insoluble in water. As a typical soft material, hydrogel contains many hydrophilic groups in their 3D networks and is one of the most important synthetic alternatives for natural lubricators. This material has ultra-high hydration lubrication capacity and can produce low friction coefficients, providing the basis for tribological applications in water environments. In order to improve the

收稿日期: 2022-09-25; 修订日期: 2023-05-13

Received: 2022-09-25; Revised: 2023-05-13

基金项目: 国家自然科学基金 (52205196); 江苏省自然科学基金 (BK20190611)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (52205196); The Jiangsu Natural Science Foundation (BK20190611)

引文格式: 卞达, 钱善华, 何颖诗, 等. 面向水润滑条件磷酸盐黏结复合涂层的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(11): 216-224.

BIAN Da, QIAN Shan-hua, HE Ying-shi, et al. Study on the Tribological Properties of Phosphate Bonded Composite Coatings under Water Lubrication Conditions[J]. Surface Technology, 2023, 52(11): 216-224.

tribological properties of the composite coatings, the hydration and lubrication ability of hydrogels were applied to composite coatings. In this paper, porous phosphate bonded composite coatings were prepared by adding different contents of PS (polystyrene microspheres), and then PAAM-alginate (polyacrylamide-alginate) hydrogel was vacuum added to the porous coating, and UV light was used in initiated polymerization to prepare PAAM-alginate/phosphate bonded composite coatings. In the experiment, a Vickers hardness tester was used to measure the hardness of the coating. A contact angle measuring instrument was used to measure the contact angle of the coating. A multifunctional friction tester was used to characterize the tribological properties of the coating. A white light interferometer was used to measure the surface roughness of the coating and observe the three-dimensional morphology of wear marks on the coating, to calculate the wear rate of the coating. A scanning electron microscope was used to analyze the wear scar and cross-sectional micro-morphology of the coating. The wear scar and cross section micro-morphology of the coating were analyzed with a SEM (scanning electron microscope) and an EDS (energy dispersive spectroscopy). In addition, the swelling behavior of different composite coatings was evaluated by weighing. The results showed that with the addition of PAAM-alginate hydrogel, the hardness and surface roughness of the composite coating was reduced, and the average roughness was  $0.8\ \mu\text{m}$ . And because of its strong water absorption and swelling ability, the hydrophilicity of the composite coating was improved. More importantly, the hydration-lubricating ability of the PAAM-alginate hydrogel effectively enhanced the tribological properties of the composite coating in aqueous environment. Among them, the composite coating with 4 wt-% PS showed the best tribological properties, the friction coefficient decreased from 0.494 to 0.332, and the wear rate was  $1.18\ \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ , which was only a quarter of the wear rate of the composite coating with 0 wt-% PS, and one third of the wear rate of the composite coating with 6 wt-% PS. And the wear forms of the four composite coatings with different PS contents were fatigue wear in aqueous environment. The analysis results show that, an appropriate amount of PAAM-alginate hydrogel can reduce the surface roughness of the composite coating, improve the hydrophilicity of the composite coating, and improve the tribological properties of the composite coating in water environment. Based on the experimental results, the wear mechanism of PAAM alginate/phosphate bonded composite coatings is analyzed in this paper, which provides an new idea for the application and design of PAAM alginate hydrogel in water lubrication materials.

**KEY WORDS:** composite coating; hydrogel; PAAM-alginate; hydration-lubricating; tribological property

水凝胶是一种在水中溶胀而不溶于水的交联聚合物, 通常由亲水高分子通过化学或物理交联形成<sup>[1]</sup>。许多研究者发现, 水凝胶具有极高的水化润滑能力, 能降低摩擦系数和磨损率, 为扩大材料在水环境中的应用提供了基础<sup>[2-8]</sup>。Ma 等<sup>[9]</sup>通过在水凝胶分子的光滑表面间捕捉水合离子, 分析水化润滑过程中所固有的摩擦耗散模式, 发现水合离子在水化壳内的黏性耗散比散装水的黏度大 250 倍, 从而揭示了水化润滑的起源, 为水性边界润滑提供了理论基础。Wang 等<sup>[10]</sup>制备了 PAAM 水凝胶颗粒/HDPE (高密度聚乙烯) 复合材料, 并研究了其润湿性、摩擦特性和润滑机理, 发现 PAAM 水凝胶颗粒对复合材料在水中的润滑和减摩起着重要的作用。PAAM-alginate 水凝胶作为一种由离子交联的海藻酸盐和共价交联的聚丙烯酰胺混合而成的互穿聚合物网络水凝胶<sup>[11]</sup>, 具有较高的韧性<sup>[12-13]</sup>和润滑能力<sup>[14-15]</sup>。

化学黏结陶瓷复合涂层由于其硬度高<sup>[16]</sup>、耐磨<sup>[17]</sup>和耐腐蚀性<sup>[18]</sup>好等优点, 被广泛应用于电子、机械、生物等工程领域。Li 等<sup>[19]</sup>制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合材料的陶瓷涂层, 该涂层是通过选择性激光熔化 (SLM) 在 CoCrMo 合金基材上通过大气等离子喷涂制备的。他们发现, 与陶瓷涂层 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ ) 和 CoCrMo

基体相比,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  复合涂层具有更好的耐腐蚀性和耐磨性。Zhang 等<sup>[20]</sup>通过固态反应方法和大气等离子喷涂 (APS) 技术, 将陶瓷基耐磨密封粉喷涂在带有 NiCoCrAlY 过渡层的不锈钢基板上, 证明了制造的陶瓷基耐磨密封粉具有良好的耐磨密封性, 从而提高了航空发动机的工作效率和性能, 延长了发动机的使用寿命。张年龙等<sup>[21]</sup>采用激光表面合金化技术, 通过预置  $\text{B}_4\text{C}$  和石墨混合合金化粉末的方式, 在 Ti-6Al-4V 合金表面制备了具有自润滑功能的  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  陶瓷涂层。试验表明,  $\text{TiB}_2\text{-TiC}$  自润滑陶瓷涂层具有良好的减摩和耐磨性能。由于高的硬度和良好的减摩性, 原始合金粉末  $n(\text{B}_4\text{C}) : n(\text{C}) = 2 : 1$  (摩尔比) 的涂层具有最好的抗磨损性能。上述试验主要研究化学黏结陶瓷复合涂层在干燥环境下的摩擦学行为, 未对复合涂层应用于海洋或水环境中的摩擦学性能进行深入研究。

为将水凝胶的水化润滑能力应用于复合涂层领域, 本文提出一种提高化学黏结复合涂层在水环境中摩擦学性能的设计策略和一些简单易行的试验方法。采用 PS 为造孔剂, 在磷酸盐黏结复合涂层中制造连续的微孔<sup>[22]</sup>, 然后将 PAAM-alginate 水凝胶通过真空干燥箱压入磷酸盐黏结复合涂层的微孔中, 利用 UV

引发聚合, 制备 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层。通过对 PAAM-alginate 水凝胶润滑性能研究、涂层微观结构分析以及摩擦学性能表征, 揭示 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层在水环境中的耐磨损机理。

## 1 试验

### 1.1 材料

试验主要用材料: 聚苯乙烯微球 (PS, 10  $\mu\text{m}$ , 99%), 舟山纳瑞新材料科技有限公司; 氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 3.5  $\mu\text{m}$ , 99.5%), 耐博检测技术(上海)有限公司; 磷酸二氢铝 (AP, 40%), 山东优索化工科技有限公司; 丙烯酰胺 (AAM, 化学纯), 国药集团化学试剂有限公司; N, N-亚甲基双丙烯酰胺 (MBAA, 99%) 用作交联剂, 上海泰坦科技股份有限公司; 过硫酸铵 (APS, 分析纯) 作为热引发剂, 国药集团化学试剂有限公司; N, N, N', N'-四甲基乙二胺 (TEMED, 生化试剂) 作为交联促进剂, 国药集团化学试剂有限公司; 离子交联的海藻酸钠 (SA, 化学纯), 国药集团化学试剂有限公司; 丙酮、乙醇、氧化锌、二氧化锆、氯化钙 (均为分析纯), 均购自国药集团化学试剂有限公司。圆形 304L 不锈钢作为基底, 厚度为 3 mm, 直径为 30 mm。

### 1.2 涂层的制备

根据前期的研究, 选择 PS 质量分数为 0%、2%、4%、6% 的多孔磷酸盐黏结复合涂层为研究对象, 多孔磷酸盐黏结复合涂层的制备过程可以参考文献[22]。首先, 将基体放入丙酮中超声清洗 20 min, 去除油污等杂质; 然后, 用砂纸打磨不锈钢基体, 去除基体表面氧化膜, 同时提高基体表面粗糙度; 最后, 用乙醇将表面打磨产生的磨屑清洗干净, 并干燥待用。

涂层配方比例见表 1。为使粉体混合均匀, 将混合粉体球磨 8 h, 并将粉体静置 12 h 完成弛豫过程。将弛豫过的粉体与 AP 黏结剂按表 1 配比混合搅拌, 制得涂层浆料。利用喷涂装置将涂层浆料喷涂在基体上, 统一涂层厚度, 避免由于厚度不均匀造成的试验偏差。采用如图 1 所示的阶梯升温对涂层加热固化, 为防止温度骤变使得涂层开裂, 固化升温结束后, 随炉冷却至室温。

表 1 磷酸盐黏结复合涂层的配比

Tab.1 Proportion of Phosphate Bonded Ceramic Coatings wt. %

Simples	$\text{Al}_2\text{O}_3$	ZnO	$\text{ZrO}_2$	PS	AP
0% PS	47	3	5	0	45
2% PS	45	3	5	2	45
4% PS	43	3	5	4	45
6% PS	41	3	5	6	45

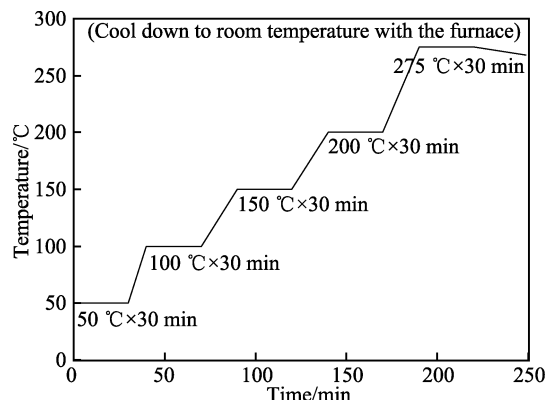


图 1 涂层的固化工艺  
Fig.1 Curing process of coating

将制备好的多孔磷酸盐黏结复合涂层样品放入已经去除氧气的前体水溶液 (2% SA, 12% AAM, 0.02% MBAA, 0.04% APS) 中, 再一起放入真空干燥箱, 抽真空使前体水溶液压入涂层中。然后, 将样品泡入引发混合液 (0.27%  $\text{CaCl}_2$ , 0.03% TEMED) 中, 30 min 后取出。最后将样品通过紫外线照射 1 h, 引发交联聚合 (功率为 8 W, 波长为 254 nm, 温度为 50  $^{\circ}\text{C}$ )。将不同 PS 含量 (0%、2%、4%、6%) 的样品分别命名为 0%PS、2%PS、4%PS、6%PS。测得样品厚度约为  $(250 \pm 10) \mu\text{m}$  (DT-156 测厚仪)。PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层制作工艺如图 2 所示。

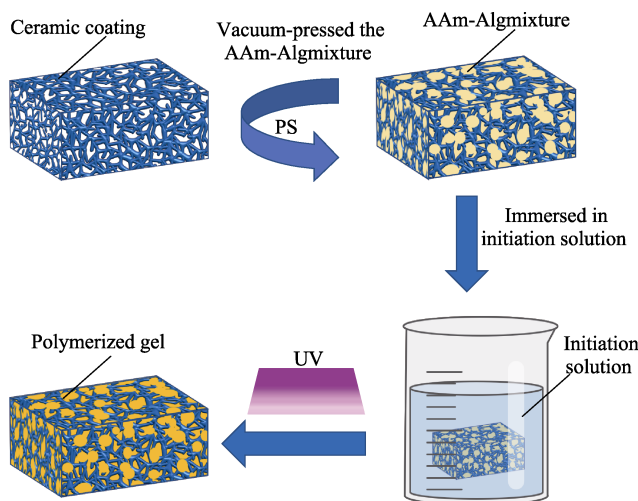


图 2 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层制作工艺  
Fig.2 Preparation technology of PAAM-alginate/phosphate bonded composite coating

### 1.3 表征与性能测试

使用维氏硬度计 (HVS-1000zcm-xy, 载荷为 1.96 N, 加载时间为 60 s, 上海索岩检测仪器仪表有限公司) 测量涂层的硬度。使用接触角测量仪 (OCA15EC, 德国 dataphysics) 测量涂层的接触角, 采用去离子水。利用多功能摩擦试验机 (MTF-5000, 频率 1 Hz

的往复运动, 法向载荷为 10 N, 试验时间为 20 min, 对磨副为直径 9 mm 的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  小球, 美国 RTEC 公司) 对涂层进行水环境下的摩擦磨损试验(将涂层泡在水中)。采用白光干涉仪(MFP-D, 美国 RTEC 公司)测量涂层的粗糙度, 以及观察涂层磨痕的二维和三维形貌。使用扫描电子显微镜(SEM 德国蔡司 EVO18)对横截面微观形貌和涂层磨痕进行分析。所有试验均测量 3 次, 取平均值。

## 2 结果及分析

### 2.1 涂层内部结构

涂层的横截面微观形貌如图 3 所示。对比 0%PS 涂层(见图 3a)和其他 3 种 PS 含量的涂层(见图 3b~d)发现, 加入 PS 的涂层中有一些圆形填充物, 并且该物质随着 PS 含量的增加而变得更多。对该物质进行能谱分析(见图 3c), 确定该物质就是已经聚合完全的 PAAM-alginate 水凝胶(N 和 Ca 为特征元素)。试验结果表明, PS 在涂层内部制造出连续地小孔后, 真空压入的 PAAM-alginate 水凝胶成功的在这些小孔中聚合。另外, 还可以观察到即使涂层内部被真空压入了 PAAM-alginate 水凝胶, 涂层的内部结构依然保持着紧密连结的状态(见图 3b~d), 表明 PAAM-alginate 水凝胶的压入并没有破坏涂层内部原有的三维网状结构。

### 2.2 涂层的硬度与粗糙度

如图 4 所示, 涂层的硬度随着 PS 含量的增加而降低。这是因为 PS 的加入使得涂层内部小孔增多, 孔隙率越高, 硬度越低, 这与其他研究者的结论相同<sup>[22-23]</sup>。另外, 由于在相同 PS 含量下, 涂层在被压入 PAAM-alginate 水凝胶前后的硬度相近, 所以 PAAM-alginate 水凝胶的压入对涂层硬度的影响不大。对于表面粗糙度, 由于添加 PS 后, 涂层表面微孔增多, 使得涂层表面结构更加复杂, 所以在引入 PAAM-alginate 水凝胶之前, 涂层的表面粗糙度随着 PS 含量的增加而增大<sup>[23]</sup>。引入 PAAM-alginate 水凝胶后, 由于 PAAM-alginate 水凝胶填充了小孔, 涂层表面显得更加光滑, 因此 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的表面粗糙度较低。

### 2.3 涂层的润湿性

在引入 PAAM-alginate 水凝胶前, 涂层接触角如图 5 所示。PS 的加入使得涂层的疏水性提高, 这是因为加了 PS 的涂层, 表面具有较高的粗糙度(见图 4)以及较低的表面能<sup>[23-24]</sup>, 因此显示出了较高的疏水性。相反, PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的接触角表现出了极强的亲水性(除了 0%PS 的接触角在 30 s 后大于  $0^\circ$  之外, 其他 PS 含量的涂层接触角均为  $0^\circ$ ), 如图 6 所示。这表明 PAAM-alginate 水凝胶在提升涂层润湿性上起着极其重要的作用, 因为 PAAM-alginate 水凝胶有着较强的吸水和溶胀的能力<sup>[25-27]</sup>。

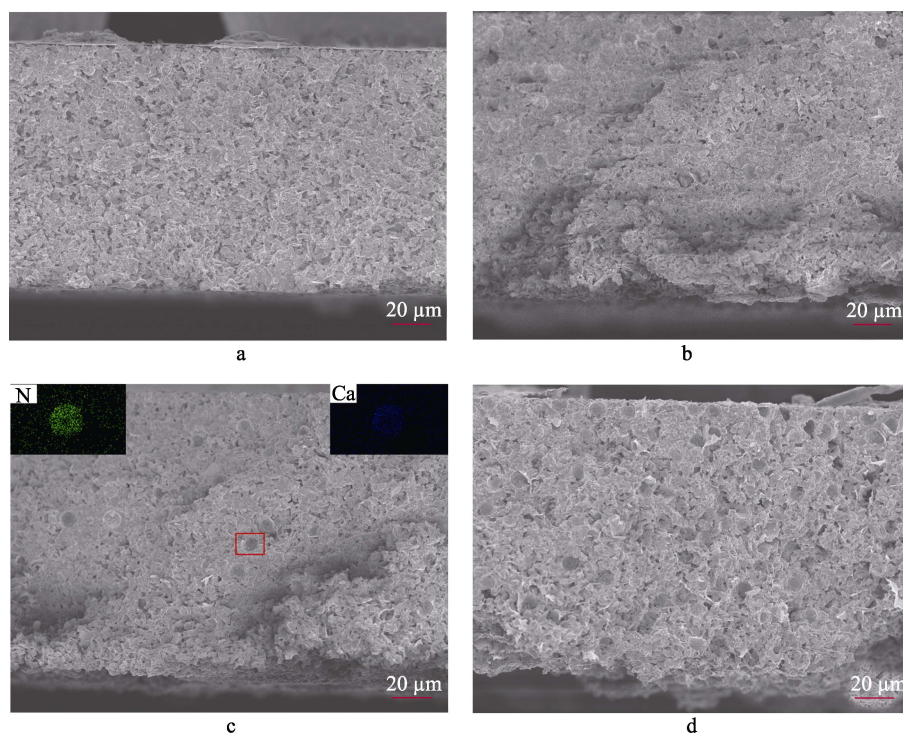


图 3 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层截面

Fig.3 Cross section of PAAM-alginate/phosphate bonded composite coatings



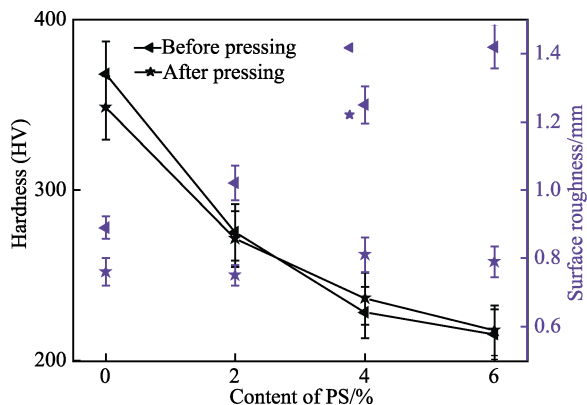


图4 不同PS含量的涂层在被压入PAAM-alginate水凝胶前后的硬度和表面粗糙度

Fig.4 Hardness and surface roughness of coatings with different PS contents before and after being pressed with PAAM-alginate hydrogel

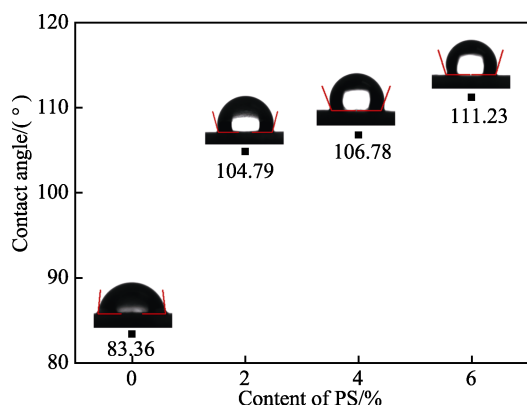


图5 磷酸盐黏结复合涂层的接触角

Fig.5 Contact angle of phosphate bonded ceramic coatings

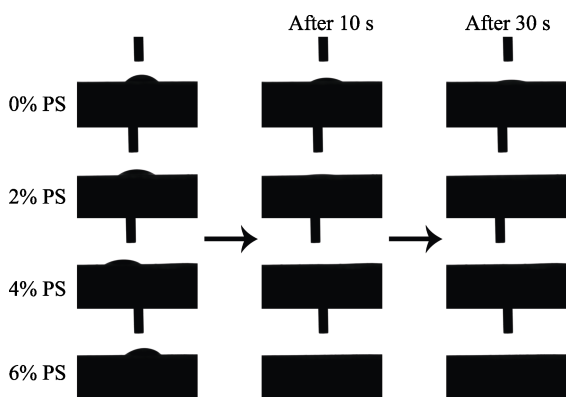


图6 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的接触角随时间的变化

Fig.6 Variation of contact angle of PAAM-alginate/phosphate bonded composite coatings with time

## 2.4 涂层的溶胀行为

溶胀行为是PAAM-alginate水凝胶能提供水化润滑的重要特性。当水凝胶在干燥状态下受到水分子攻击时,水分子逐渐渗透到水凝胶的三维网络中。由于自身弹性力的存在,溶胀的水凝胶最终会在弹性力与

渗透力之间达到平衡,防止其过量变形<sup>[10]</sup>。溶胀后,PAAM-alginate水凝胶具有软而脆的特性,有利于在摩擦过程中剥离并破碎,形成有效的润滑层<sup>[28]</sup>。本文采用称重法评价各样品的溶胀行为。在室温下,先测得样品的质量,再放入去离子水中,24 h后取出,用滤纸吸干多余水分,然后再测得溶胀后样品的质量,测量3次,取平均值,测得的数据见表2。

表2 涂层在水中浸泡24 h前后的质量  
Tab.2 Mass of coatings before and after soaking in water for 24 h

Sample	Phosphate bonded composite coatings/g		PAAM-alginate/phosphate bonded composite coatings/g	
	Before soaking	After soaking	Before soaking	After soaking
0%PS	16.599 9	16.600 6	16.600 8	16.602 6
2%PS	16.576 1	16.576 8	16.584 8	16.607 4
4%PS	16.363 2	16.363 7	16.385 9	16.460 8
6%PS	16.555 1	16.555 9	16.620 5	16.901 7

溶胀比 $\eta_{SR}$ 通过式(1)计算:

$$\eta_{SR24} = \frac{W_{24} - W_d}{W_d} \quad (1)$$

等式中: $\eta_{SR24}$ 指样品浸泡24 h后的溶胀比; $W_{24}$ 指样品浸泡24 h后的质量,g; $W_d$ 指浸泡之前样品的质量,g。

根据表2中的数据以及式(1)计算出不同样品在水中浸泡24 h后的溶胀比,如图7所示。涂层在压入PAAM-alginate水凝胶前溶胀比几乎为0,而涂层在压入PAAM-alginate水凝胶后溶胀比明显增大,特别是6%PS,它的溶胀比接近0.3,是被压水凝胶前的300多倍,证明涂层中的PAAM-alginate水凝胶可以锁住许多的水分。这得益于PAAM较强的吸水能力<sup>[28]</sup>,以及海藻酸钠中大量的羧基阴离子与 $Ca^{2+}$ 的金属配位使得PAAM-alginate水凝胶具有较高的交联密

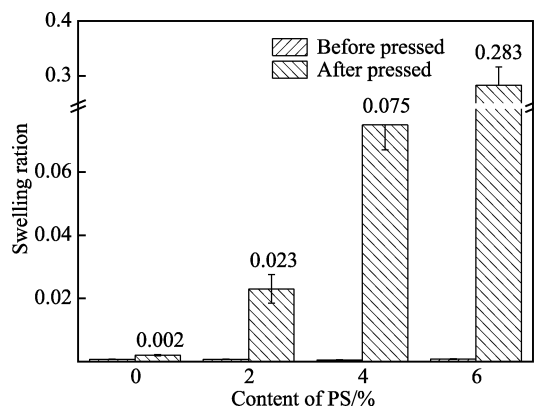


图7 不同PS含量的涂层在被压入PAAM-alginate水凝胶前后的溶胀率

Fig.7 Swelling ratios of coatings with different PS contents before and after being pressed with PAAM-alginate hydrogels

度<sup>[27]</sup>。PAAM-alginate 水凝胶较强的吸水和溶胀能力为摩擦期间提供了有效的水化润滑。

## 2.5 涂层的摩擦学性能

在对涂层进行水环境下的摩擦磨损试验之前, 首先将涂层放入去离子水中浸泡 24 h, 目的是让每个涂层内的水凝胶充分溶胀。涂层被压入水凝胶前后的平均摩擦系数变化如图 8 所示。可以看出, 不同 PS 含量的涂层在引入 PAAM-alginate 水凝胶后, 摩擦系数的平均值都有所降低, 但 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的平均摩擦系数随着水凝胶含量的增加呈现先减小、后增大的变化趋势。其中, 4%PS 的下降幅度最大, 且平均摩擦系数最低。对于 PAAM-alginate 水凝胶含量过高的涂层 (如 6%PS), 其平均摩擦系数反而有所上升, 甚至比 2%PS 涂层的平均摩擦系数还要高。这表明在水环境中, 引入一定量的 PAAM-alginate 水凝胶可以显著提高涂层的在水环境下的减摩性。

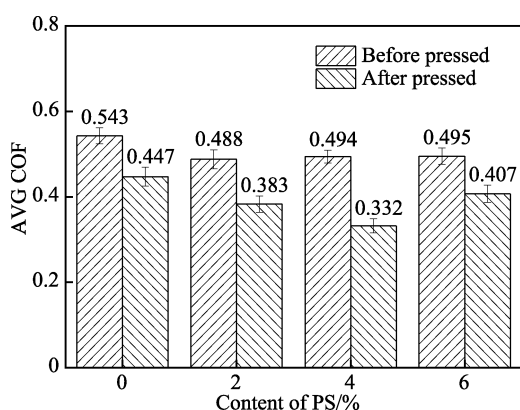


图 8 不同 PS 含量的涂层的平均摩擦系数  
Fig.8 Average COF of coatings with different PS contents

为测试涂层摩擦性能的稳定性, 对涂层的摩擦系数 (COF) 进行随时间变化的测试, 结果如图 9 所示。试验开始的前 200 s 为测试的起始阶段, 在该阶段涂层的摩擦系数快速上升, 这一过程为磨合期。这是因

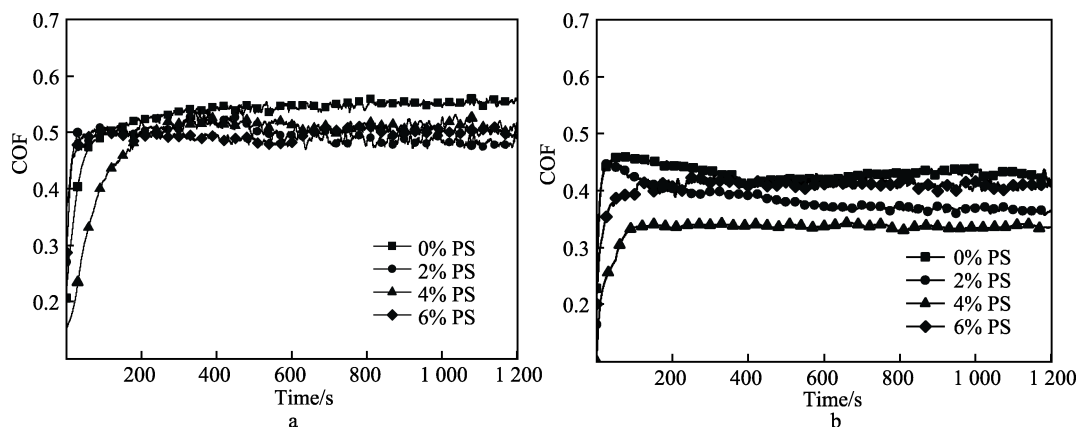


图 9 不同 PS 含量的涂层摩擦系数随时间变化

Fig.9 Variation of COF of coatings with different PS contents over time: a) before pressing; b) after pressing

为涂层表面有一些微小凸起导致摩擦阻力较高, 随着试验的进行, 摩擦系数趋于稳定。随着时间的增加, PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的摩擦系数依然保持着较好的稳定性。此外, 与图 8 的平均摩擦系数结果一致, 在引入水凝胶之前, 除了 0%PS 涂层外, 其余 PS 含量的涂层摩擦系数大小相近 (如图 9a 所示); 引入水凝胶后, PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的摩擦系数随着 PS 含量的增加呈现先减小、后增大的趋势, 其中 PAAM-SA-4%PS 涂层的摩擦系数最小。

利用 Gwyddion 软件绘制 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的二维磨痕 (如图 10 所示), 并根据式 (2) 计算磨损率  $W$ , 结果如图 11 所示。

$$W = \frac{V}{FS} \quad (2)$$

式中:  $V$  为总磨损体积,  $\text{mm}^3$ ;  $S$  为滑动距离,  $\text{m}$ ;  $F$  为法向施加载荷,  $\text{N}$ 。

根据二维磨痕图以及磨损量的比较可以得知, PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的磨痕深度和磨损率都随水凝胶含量的增加呈现先减小、后增大的变化。其中, 与其他 PS 含量的涂层相比, 4%PS 的磨痕明显又窄又浅, 而 6%PS 的磨痕却变大了许多。这说明 PAAM-alginate 水凝胶对涂层磨损起着 2 个相反的作用效果, 适量地引入 PAAM-alginate 水凝胶有助于减少涂层在水环境中的磨损: 一方面, 随着摩擦的进行, PAAM-alginate 水凝胶从涂层中慢慢剥落, 增大了涂层的磨损量; 另一方面, 从涂层中剥落的 PAAM-alginate 水凝胶有效地分离了摩擦表面, 并提供一定的水化润滑效果, 又使得涂层磨损减小<sup>[10,28]</sup>。因此, 当涂层中 PS 的质量分数小于 4% 时, PAAM-alginate 水凝胶的润滑效果起到主导作用。相反, 当涂层中 PS 的质量分数大于 4% 时, PAAM-alginate 水凝胶剥落引起的磨损起主导作用。磨损率结果表明, 4%PS 的涂层在水环境中具有最佳的耐磨性。

水环境下 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的磨痕 SEM 形貌如图 12 所示。由图 12a 可见, 0%PS

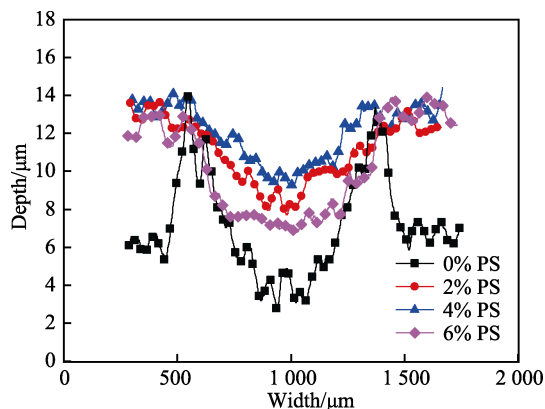


图 10 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的二维磨痕形貌

Fig.10 Two-dimensional wear scar morphology of PAAM-alginate/phosphate bonded composite coatings

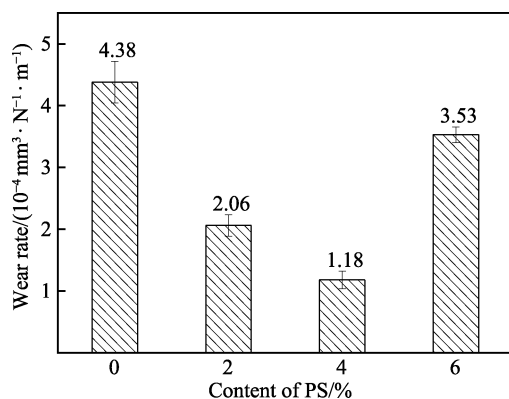


图 11 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的磨损率  
Fig.11 Wear rate of PAAM-alginate/phosphate-bonded composite coatings

的涂层磨痕较深,且有明显的材料剥落,说明磨损形式主要是疲劳磨损。2%PS 和 4%PS(见图 12b 和 12c)

的磨痕非常浅,但依然存在较明显的材料剥落,说明 PAAM-alginate 水凝胶的压入并未改变涂层的主要磨损形式,仍为疲劳磨损。另外,6%PS 的涂层磨痕又变得十分明显(见图 12d),且材料剥落现象也变严重。产生这种现象的原因是:在水环境摩擦过程中,涂层中的 PAAM-alginate 水凝胶由于吸水溶胀被部分剥离,并被摩擦成小碎片,水凝胶碎片吸收的水分子与周围的游离水分子交换,从而形成有效的水化润滑层,使得原本的涂层与对磨小球的摩擦变为涂层与对磨小球以及水润滑层与对磨小球的混合摩擦状态,从而减少了涂层的磨损,提高了涂层的耐磨性(见图 12b~c)。但是当涂层中的水凝胶过多时,水凝胶的水化润滑效果无法赶上水凝胶的剥离程度,从而导致涂层进一步被磨损,耐磨性降低(见图 12d)。这与前面水环境下 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的平均摩擦系数和磨损率表现出先减小后增大的现象结果一致(如图 8 和图 11 所示)。该结果进一步证明了 PAAM-alginate 水凝胶对涂层磨损的 2 个相反作用,即适量的 PAAM-alginate 水凝胶对涂层在水环境中的摩擦起润滑效果,过量的 PAAM-alginate 水凝胶会增大涂层的磨损。

为更好地说明 PAAM-alginate 水凝胶对涂层的耐磨性能的影响,对耐磨损性能最好的 4%PS 涂层进行不同试验条件下的磨痕对比,如图 13 所示。干摩擦下,未添加 PAAM-alginate 水凝胶的涂层磨痕表面存在许多裂纹和凹坑(见图 13a),表示该涂层的主要磨损形式是由于摩擦产生的裂纹引起的材料脆性剥落。添加水凝胶的涂层表面几乎没有裂纹,材料剥落现象减少(见图 13b)。出现这种现象的原因是,干燥的 PAAM-alginate 水凝胶较脆,与涂层的摩擦特性

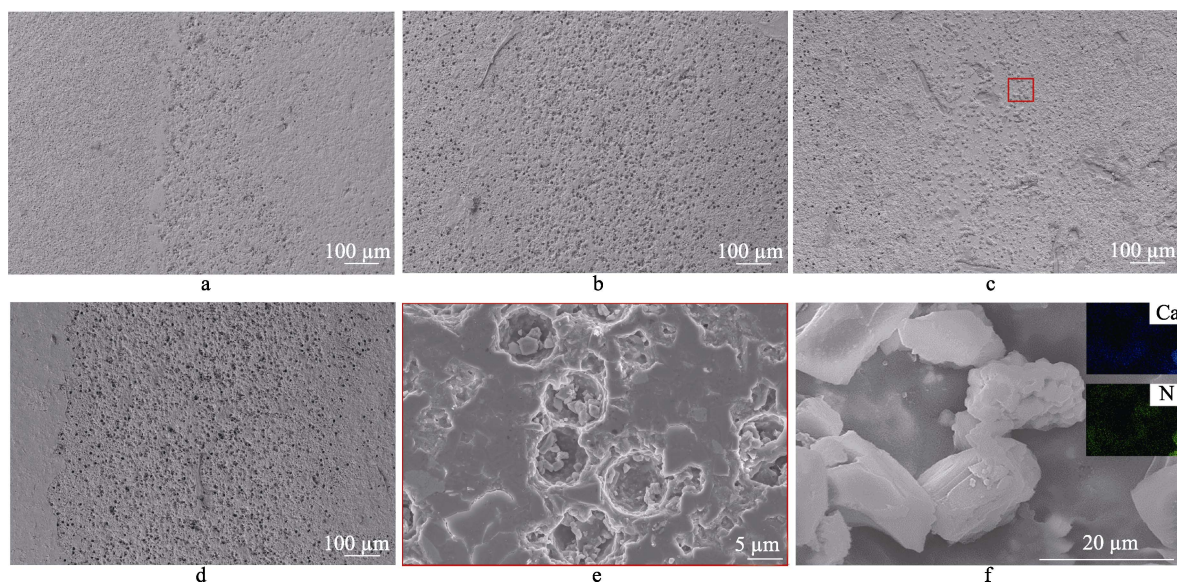


图 12 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的磨痕 SEM 形貌

Fig.12 SEM images of wear scars of PAAM-alginate/phosphate bonded composite coatings:  
a) 0%PS; b) 2%PS; c) 4%PS; d) 6%PS; e) partial enlargement of 4% PS



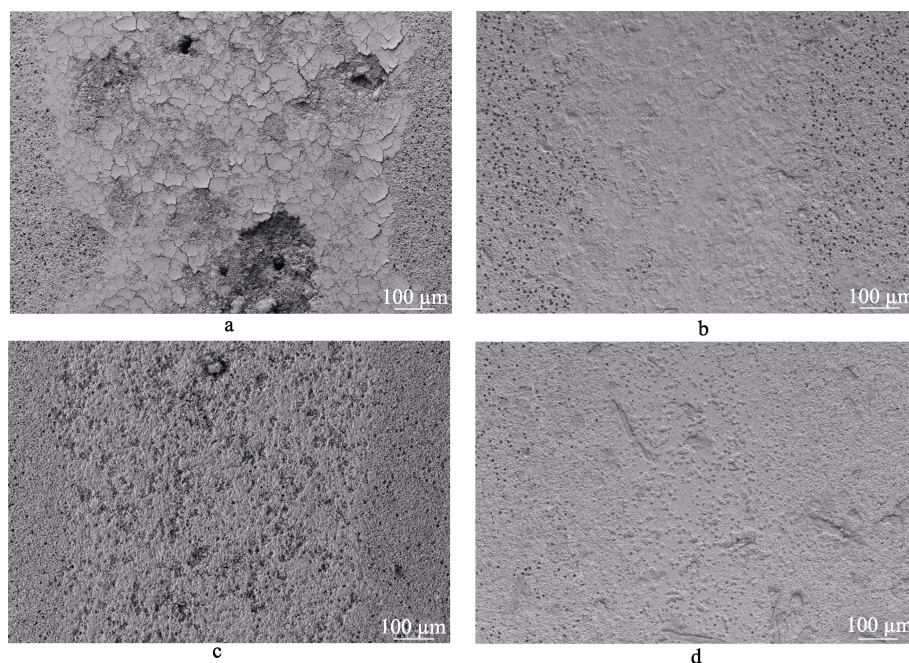


图 13 4% PS 涂层的磨痕 SEM 形貌

Fig.13 SEM images of wear scars of 4% PS coatings (a, b) dry friction; (c, d) aqueous environment; (a, c) without PAAM-alginate hydrogel; (b,d) with PAAM-alginate hydrogel

不同, 所以随着摩擦过程的进行, 当磨到 PS 造成的微孔时, 对磨小球与 PAAM-SA 水凝胶摩擦, 将干燥的水凝胶摩擦成粉末, 加入到摩擦磨损过程中, 从而促进裂纹的剥落, 使得磨痕表面较为光滑。水环境下, 未添加 PAAM-alginate 水凝胶的涂层磨痕较深, 且有明显的材料剥落 (见图 13c), 说明磨损形式与添加水凝胶的涂层一样, 为疲劳磨损。添加了水凝胶的涂层材料剥落现象大大减少, 磨痕也变得又浅又窄。这是因为溶胀的 PAAM-alginate 水凝胶被剥离、磨碎, 在涂层表面形成有效的水化润滑层, 从而减少了涂层的磨损。

此外, 对比图 13b 和图 13d 的涂层表面还可以发现, PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层内的 PAAM-alginate 水凝胶在水中充分溶胀后, 涂层表面的微孔明显减少, 涂层表面更光滑。这是因为干燥状态下, PAAM-alginate 水凝胶处于未溶胀状态, 因此

涂层表面暴露出较多微孔; 当 PAAM-alginate 水凝胶充分溶胀后, 膨胀的水凝胶较好地填补了涂层的微孔, 使得涂层表面微孔变少。

PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层在水环境中的磨损机理如图 14 所示。在水环境中, 压入涂层的 PAAM-alginate 水凝胶开始溶胀 (见图 14a)。随着摩擦的进行, 嵌入涂层的 PAAM-alginate 水凝胶开始被挤出 (见图 14b)。然后, PAAM-alginate 水凝胶逐渐从涂层中剥离并开始破碎 (见图 14c)。最后, 在剪切力的作用下, PAAM-alginate 水凝胶破碎成许多小碎块, 这些碎块在摩擦过程中形成水化润滑层, 起到了有效的润滑作用。此外, 部分小碎块由于摩擦副表面的相对运动, 被重新嵌入到磨损表面 (见图 12e), 从而形成动态的润滑过程。动态润滑机理如图 15 所示。

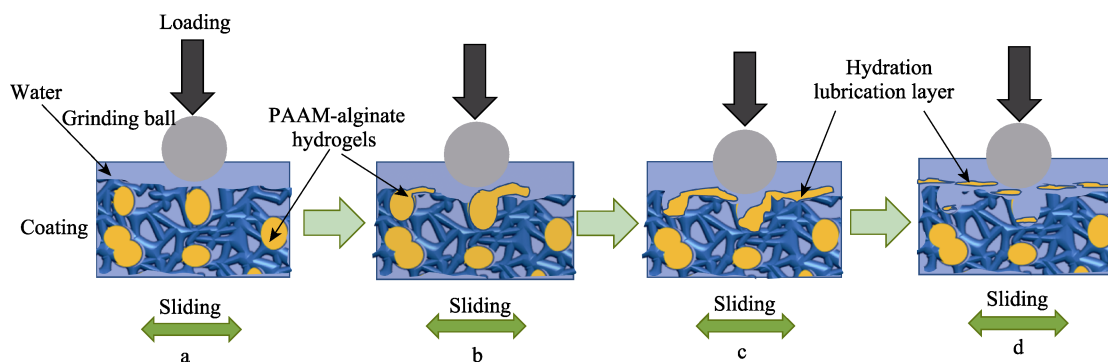


图 14 磨损机理

Fig.14 Wear mechanism



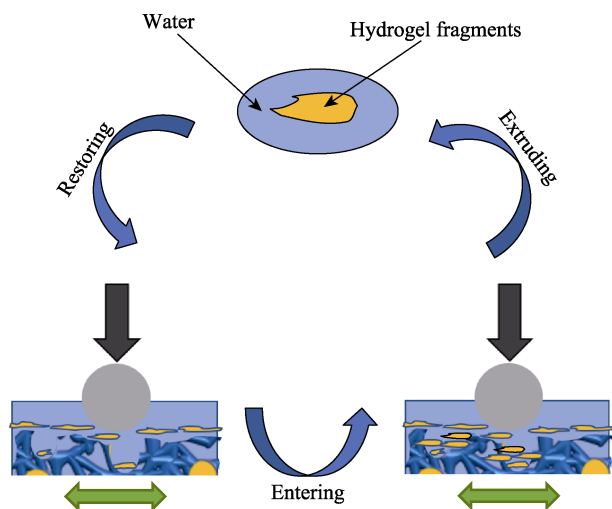


图 15 PAAM-alginate 水凝胶碎片的动态润滑过程  
Fig.15 Dynamic lubrication process of PAAM-alginate hydrogel fragments

### 3 结论

利用 PS 在磷酸盐黏结复合涂层中创造连续的微孔,接着将 PAAM-alginate 水凝胶真空压入其中,从而制备了 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层。研究了 PAAM-alginate 水凝胶含量对复合涂层的摩擦学性能的影响,分析了 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的磨损机制和 PAAM-alginate 水凝胶的水化润滑机制。得出如下主要结论:

1) PAAM-alginate 水凝胶具有较强的吸水性和溶胀能力,可以提高复合涂层的亲水性。

2) PAAM-alginate 水凝胶的水化润滑能力有效提高了复合涂层在水环境中的摩擦学性能。PS 质量分数为 4% 的 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层在水中的耐磨性最好。

3) 分析了 PAAM-alginate/磷酸盐黏结复合涂层的磨损机制和 PAAM-alginate 水凝胶的水化润滑机制,为 PAAM-alginate 水凝胶等水润滑材料在硬质涂层中的应用提供了一种新思路。

#### 参考文献:

- [1] AHMED E M. Hydrogel: Preparation, Characterization, and Applications: A Review[J]. Journal of Advanced Research, 2015, 6(2): 105-121.
- [2] YAMAMOTO T, KUROKAWA T, AHMED J, et al. *In Situ* Observation of a Hydrogel-Glass Interface during Sliding Friction[J]. Soft Matter, 2014, 10(30): 5589-5596.
- [3] KLEIN J. Hydration Lubrication[J]. Friction, 2013, 1(1): 1-23.
- [4] GUILHERME M R, SILVA R, GIROTTO E M, et al.

Hydrogels Based on PAAM Network with PNIPAAm Included: Hydrophilic-Hydrophobic Transition Measured by the Partition of Orange II and Methylene Blue in Water[J]. Polymer, 2003, 44(15): 4213-4219.

- [5] KYOMOTO M, MORO T, SAIGA K, et al. Biomimetic Hydration Lubrication with Various Polyelectrolyte Layers on Cross-Linked Polyethylene Orthopedic Bearing Materials[J]. Biomaterials, 2012, 33(18): 4451-4459.
- [6] GAISINSKAYA A, MA Li-ran, SILBERT G, et al. Hydration Lubrication: Exploring a New Paradigm[J]. Faraday Discussions, 2012, 156: 217-233.
- [7] PAWLAK Z, GADOMSKI A, SOJKA M, et al. The Amphoteric Effect on Friction between the Bovine Cartilage/Cartilage Surfaces under Slightly Sheared Hydration Lubrication Mode[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 146: 452-458.
- [8] KAMPF N, WU Chun-xian, WANG Yi-lin, et al. A Trimeric Surfactant: Surface Micelles, Hydration-Lubrication, and Formation of a Stable, Charged Hydrophobic Monolayer[J]. Langmuir, 2016, 32(45): 11754-11762.
- [9] MA Li-ran, GAISINSKAYA-KIPNIS A, KAMPF N, et al. Origins of Hydration Lubrication[J]. Nature Communications, 2015, 6: 6060.
- [10] WANG Chao-bao, BAI Xiu-qin, DONG Cong-lin, et al. Friction Properties of Polyacrylamide Hydrogel Particle/HDPE Composite under Water Lubrication[J]. Polymer, 2019, 180: 121703.
- [11] ZHANG Y S, KHADEMOSSEINI A. Advances in Engineering Hydrogels[J]. Science, 2017, 356(6337): 3627.
- [12] SUN J Y, ZHAO Xuan-he, ILLEPERUMA W R K, et al. Highly Stretchable and Tough Hydrogels[J]. Nature, 2012, 489(7414): 133-136.
- [13] 常旺, 李家田, 庄辉传, 等. 聚电解质基的韧性双网络水凝胶纤维[J]. 离子交换与吸附, 2021, 37(2): 113-125.
- [13] CHANG Wang, LI Jia-tian, ZHUANG Hui-chuan, et al. Polyelectrolyte Based Toughness Dual Network Hydrogel Fibers[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2021, 37(2): 113-125.
- [14] LI Xue-feng, WU Chu, YANG Qian, et al. Low-Velocity Super-Lubrication of Sodium-Alginate/Polyacrylamide Ionic-Covalent Hybrid Double-Network Hydrogels[J]. Soft Matter, 2015, 11(15): 3022-3033.
- [15] 李晗, 李学锋, 龙世军, 等. 杂化交联 PAAM/SA 双网络水凝胶在多价态离子溶液中的润滑行为[J]. 功能材料, 2016, 47(10): 10086-10090.
- [15] LI Han, LI Xue-feng, LONG Shi-jun, et al. The Lubricating Behavior of Hybrid Cross-Linked Double Network PAAM/SA Inmulti-Valence Metallic Solution[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(10): 10086-10090.

(下转第 247 页)