

二硫化钼含量对自润滑涂层组织及性能的影响*

王 玮，王引真，王海芳，姚海玉

(中国石油大学 机电工程学院， 山东 东营 257061)

摘要：利用超音速火焰喷涂技术制备了 4 种不同 MoS_2 含量的镍基自润滑涂层，并对涂层进行了组织和性能研究。结果表明：随着自润滑材料 MoS_2 含量的增加，涂层的显微硬度、结合强度和滑动摩擦因数都明显降低；当 MoS_2 含量由 6 % 增加到 9 % 时，涂层滑动摩擦因数由 0.18 减小到 0.16，变化处于平稳，但磨损量却由 0.5 mg/m 突然增大到 1.6 mg/m；涂层中条状未熔 MoS_2 和孔洞的存在，是其显微硬度、结合强度和摩擦因数减小的主要原因。

关键词：HVOF；显微硬度；结合强度；涂层

中图分类号：TB333

文献标识码：A

文章编号：1007-9289(2006)02-0043-04

Effect of MoS_2 Content on Microstructures and Performances of the Self-Lubricant Coating

WANG Wei, WANG Yin-zhen, WANG Hai-fang, YAO Hai-yu

(College of Mechanical and Electronic Engineering in China University of Petroleum, Dongying Shandong 257061)

Abstract: Four kinds of MoS_2 Self-Lubrication coatings with different composition were prepared by reactive HVOF spraying, and the microstructure and properties were investigated. The results showed that the hardness, bonding strength and friction coefficient of coatings were decreased with the increase of content of MoS_2 . When the content of MoS_2 was changed from 6 % to 9 %, the friction coefficient reduced from 0.18 to 0.16, but the wear increased quickly from 0.5 mg/m to 1.6 mg/m. The primary reason for the decrease of hardness, bonding strength and friction coefficient of coatings was due to the unmelted MoS_2 and existed micro-holes in the self-lubrication coatings.

Key words: HVOF; hardness; bonding strengthens; coating

0 引言

固体润滑剂能显著降低金属材料的摩擦因数，减少磨损量，并且具有很宽的使用温度范围，很高的承载能力，能在腐蚀环境中不加保护的使用^[1]。含有固体润滑材料的金属自润滑层既具有金属的强度又具有固体润滑剂的润滑功能，并且在低摩擦因数的情况下具有很高的耐磨性，能在高速、重负荷下，以及在各种活性介质中工作。目前，自润滑减摩层制备方法很多，有喷涂、镶嵌、粘接、挤压、擦入、溅射和离子镀膜等。超音速火焰喷涂技术(HVOF)以其火焰温度高、粒子速度快的独特优势成为目前科研工作者研究的热点。固体减磨剂的种类很多：有晶体为层状结构的石墨， MoS_2 ， WS_2 ， MoSe_2 ， WSe_2 ，BN 等，有质地较软的金属，如 Ag、Pb、Sn、In 等；有金属氧化物、氟化物、磷酸盐等^[2]。 MoS_2

是镍基自润滑涂层中常用的自润滑添加剂， MoS_2 在高温有氧环境中极易分解，产生大量 SO_2 气体，使涂层的孔隙率增大，虽有利于存储润滑剂，减少涂层的摩擦因数，但较大的孔隙率与涂层中未熔软质 MoS_2 的影响，将会大大降低涂层的硬度、结合强度和涂层的耐磨损量，资料显示^[3]， MoS_2 在金属基磨阻材料中最佳含量为 2 %~6 %，一般不超过 10 %。文中利用超音速火焰喷涂技术，在 Ni60 喷涂粉末中加入自润滑材料 MoS_2 ，制备了 4 种不同 MoS_2 质量百分含量 (0 %、3 %、6 %、9 %) 的镍基自润滑涂层，研究了自润滑涂层的显微组织形貌、显微硬度、抗拉结合强度和耐滑动摩擦性能。

1 试验方法

1.1 粉末的制备

试验所用原料为：商用 Ni60 粉末—50 μm (—300 目)(具体化学成分如表 1 所示)和商用 MoS_2 粉末—50 μm (—250 目)。试验设计粉末具体成分如表 2 所示。

收稿日期：2005-12-16；修回日期：2006-02-20

基金项目：*东营市科学技术发展计划项目(T050313)。

作者简介：王玮(1978-)，女(汉)，山东潍坊市人，硕士研究生。

表 1 喷涂粉末的化学成分

Table 1 The chemical component of spraying powder

粉末 名称	质量分数/%					
	C	Ni	Cr	B	Si	Fe
Ni60	0.5~ 1.0	余 量	14~19	3.0~ 4.5	3.5~ 5.0	<7

表 2 试验粉末的配料

Table 2 The composition of experimental powders

粉末编号	质量分数/%	
	Ni60	MoS ₂
1#	100	0
2#	97	3
3#	94	6
4#	91	9

采用 QM-ISP 行星式球磨机对按表 2 配制好的 3 种混合粉末分别进行球磨混粉, 球料比为 3:1, 转速为 300 r/min, 混粉 5 h。

1.2 涂层制备

采用西安交通大学焊接研究所研制的 CH-2000 型 HVOF 喷涂系统制备喷涂试样。以丙烷为燃料气体, 高压氧气为助燃气体, 氮气为送粉气体。喷涂工艺参数为: 丙烷流量 31.1 L/min, 氧气流量 522.7 L/min, 送粉气流量 35.8 L/min, 喷涂距离 200 mm。喷涂涂层厚度为 250~300 μm。1# 粉末制得的涂层为 1# 涂层, 依次命名。

1.3 涂层组织性能分析

对腐蚀好的喷涂试样观察涂层的组织结构、涂层与基体界面的结合状态、涂层内孔洞数量、涂层中夹杂物含量及分布状态等。

采用 HXD-1000 型显微硬度计测定涂层的维氏硬度, 测量部位位于涂层横截面的白色区域。为减小系统误差, 每块试样选取 3 个视域进行测量, 取平均值。测试载荷为 500 g, 载荷持续时间为 10 s。

参照 ASTMC-633-79 标准, 采用拉伸试验测定涂层的抗拉结合强度。结合强度试验采用 WE-300 型液压式万能材料试验机进行试验, 拉伸速度为 1 mm/min, 直到试样拉开(涂层剥离), 记录断裂时的载荷 P , 涂层的抗拉结合强度为:

$$\sigma_b = \frac{P}{S}$$

式中: σ_b —涂层抗拉结合强度/MPa; P —涂层拉伸断裂载荷/kN; S —涂层面积/mm²。

为减小系统误差, 拉伸试样每组 3 个平行试样, 取 3 次断裂载荷的平均值。

采用 MPX-200 型盘销式磨损试验机测试涂层的耐滑动摩擦性能, 正压力载荷为: 100 N; 摩擦距离为: 800 m; 销子转速为: 0.5 m/s, 每磨损 200 m 做一次测量, 磨损量和摩擦因数取 4 次测量的平均值。

2 试验结果与分析

2.1 涂层显微组织形貌分析

4 种粉末所制备的镍基涂层的显微组织形貌如图 1 所示。由图 1 可以看出, 1# 涂层组织几乎都是白色相(Ni), 组织致密存在较少的黑色孔洞; 2# 涂层组织中, 黑色孔洞增多, 组织中出现条状黑色未熔 MoS₂, 但数量较少; 3#、4# 涂层组织中, 黑色孔洞较多, 组织中条状黑色未熔 MoS₂ 数量增多; 4 种涂层粒子熔融的都很充分, 组织都非常致密均匀, 已看不出明显的平行迭层状组织。

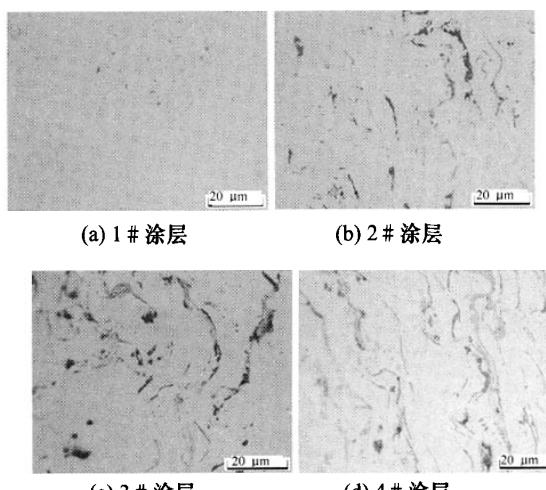


图 1 涂层的显微组织特征

Fig.1 Microstructure and properties of coatings

分析认为, 随着 MoS₂ 含量的提高, 喷涂过程中由于 MoS₂ 分解所产生的 SO₂ 等气体增多, 涂层冷凝过程中这些气体来不及溢出, 形成孔洞, 这就是 2#、3#、4# 涂层组织中黑色孔洞逐渐增多、

致密性逐渐降低的原因; MoS_2 含量的增加, 也使的 2#、3#、4# 涂层组织中条状灰色未熔 MoS_2 数量增多; Ni60 粉末粒度较小, 流动性好, 沉积率高, 虽然加入了 MoS_2 , 但是加入量不是太多, 喷涂过程中工艺参数比较稳定, 涂层组织非常均匀, 涂层与涂层之间结合非常好, 已看不出明显的平行迭层状组织。

2.2 涂层显微硬度试验结果及分析

涂层显微硬度的试验结果如表 3 所示。由表 3 可以看出, 1# 涂层平均显微硬度值最高, 随 MoS_2 含量的增多, 2#、3#、4# 涂层平均显微硬度值依次递减。

表 3 涂层显微硬度(HV)

Table 3 The micro-hardness of coatings

涂层	测量值			平均值
	1	2	3	
1#	942.8	962.3	986.4	963.8
2#	809.9	710.3	787.6	769.3
3#	652.0	591.0	641.2	628.1
4#	581.7	572.6	638.6	597.6

分析认为, 涂层的硬度主要取决于两个因素的综合作用: 一是材料的致密性, 二是材料的相组成^[4]。1# 涂层的致密性最好, 且几乎全为硬度高的白色相(Ni), 两种因素综合作用的结果导致 1# 涂层显微硬度值最高; 2#、3#、4# 涂层致密性依次下降, 涂层组织中黑色孔洞和条形黑色未熔 MoS_2 逐渐增多, 相对于白色相 Ni 来说未熔 MoS_2 属于软质相, 因此 2#、3#、4# 涂层显微硬度值依次递减。

2.3 涂层抗拉结合强度试验结果及分析

涂层抗拉结合强度的试验结果如表 4 所示。由表 4 可以看出, 1# 涂层平均抗拉结合强度值最高, 随 MoS_2 含量的增加, 2#、3#、4# 涂层平均抗拉结合强度值依次降低。

表 4 涂层结合强度(MPa)

Table 4 The bonding strength of coatings

涂层	测量值			平均值
	1	2	3	
1#	53.8	40.8	39.1	44.6
2#	43.8	36.7	41.2	40.6
3#	39.9	34.6	30.8	35.1
4#	21.4	24.7	29.1	25.1

镍基涂层中镍是起粘结作用的基础材料, 在涂层组织中是白色硬质相, 条形未熔 MoS_2 和黑色孔洞与白色硬质相相比几无强度, 可看成是微裂隙, 受载荷作用裂纹易在软质相中扩展, 到达软、硬相交界面时, 引起严重的缺口应力集中, 诱发界面形变产生微观界面断裂, 在载荷作用下界面裂纹高速扩展, 从而形成宏观的裂纹源, 此时涂层的承载能力急剧下降, 裂纹便在载荷的作用下沿着涂层中薄弱部位迅速扩展, 导致涂层断裂。

分析认为: 1# 涂层几乎全为硬质白色相(Ni), 组织均匀致密, 孔洞少且分散, 在拉伸过程中形成的裂纹源少, 并且裂纹不易在涂层中扩展, 所以抗拉强度值最高。2#、3#、4# 涂层存在较多的条形未熔 MoS_2 和黑色孔洞, 分布比较集中, 在载荷作用下易形成裂纹源, 且裂纹易在涂层中沿薄弱部位扩展, 所以随着 MoS_2 含量增加, 涂层抗拉结合强度逐渐降低。

2.4 涂层耐滑动摩擦性能试验结果及分析

涂层耐滑动摩擦磨损的试验结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, 从 1# 到 3# 涂层滑动摩擦因数下降幅度比较大, 磨损量有下降趋势, 但 MoS_2 含量超过 6% 后, 涂层滑动摩擦因数变化趋于平稳, 磨损量明显增大。

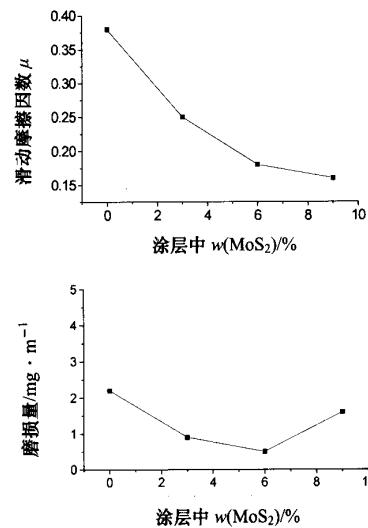


图 2 涂层的摩擦因数和磨损量与 $w(\text{MoS}_2)$ 的关系
Fig.2 The relation between MoS_2 and friction coefficient and wear quantity

涂层中条形未熔 MoS_2 在涂层与对偶件摩擦

时，能在两摩擦表面之间不断形成一层连续均匀的薄膜^[5]，发挥很好的自润滑作用，涂层中孔洞在滑动摩擦过程中起到储存润滑剂的作用，使涂层的摩擦因数和磨损率降低，但涂层在经历较长时间的磨损后，因应力集中会产生较多的疲劳裂纹，2#涂层由于 MoS₂ 含量太少不能形成连续的润滑膜，4#涂层与对偶件摩擦时，试验中观察到少许 MoS₂ 粉末飞出现象，说明涂层的强度和硬度低，很容易被磨损。综合考虑涂层的显微硬度、结合强度和耐滑动磨损性能，MoS₂ 的最佳含量为 6 %。

3 结 论

(1) 4 种涂层粒子熔融的都很充分，组织均匀致密，已看不出明显的平行迭层状组织。但随着 MoS₂ 含量增加，涂层组织中条形未熔 MoS₂ 和黑色孔洞明显增多，导致涂层致密性逐渐下降。

(2) 随着 MoS₂ 含量增加，涂层致密性下降，涂层的显微硬度和抗拉结合强度都显著降低。

(3) 随着 MoS₂ 含量增加，滑动摩擦因数下降幅度较大，磨损量有下降趋势，但 MoS₂ 含量超过 6 % 后，涂层滑动摩擦因数变化趋于平稳，而磨损量明显增大。其中 MoS₂ 含量为 6 % 的涂层综合性能最佳。

参考文献：

- [1] 胡黄卿. 固体润滑剂应用的研究 [J]. 机械研究与应用, 2003, 16(3):21-22.
- [2] 李金桂, 肖定全. 现代表面工程设计手册 [Z]. 北京: 国防工业出版社, 2000.
- [3] 石淼森. 固体润滑技术 [M]. 北京: 中国石油出版社, 1998:184-200.
- [4] 张幸红, 赫晓东, 韩杰才, 等. Ni 含量对 SHS 法合成 TiC-Ni 基金属陶瓷的影响 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4):24-29.
- [5] 吴运新, 汪复兴, 等. 镍合金增强 MoS₂ 基自润滑复合材料的组织与摩擦学性能 [J]. 摩擦学报, 1995, 15(3):36-44.

作者地址：山东 东营市 中国石油大学(华东) 257061
机电学院焊接研究所
Tel: (0546)8392378 手机:13356628473
E-mail: yanhbww@163.net

· 行业信息 ·

中国机械工程学会表面工程分会增补会员单位

中国机械工程学会表面工程分会为加强国际交流与 T.Bell 教授就英国《Surface Engineering》杂志审稿工作达成了合作协议，推荐刘宣勇等九位中国表面工程专家出任《Surface Engineering》审稿员。为进一步扩大表面工程领域的影响，分会 2006 年将开通表面工程分会网站，同时决定增补会员单位。表面工程分会的会员单位可优先参加本会及下属技术委员会举办的有关活动。优惠获得本会的有关技术资料，并免费获得由本会主办、编辑出版的有关期刊、通讯和网站信息等。

详细情况请与分会秘书处联系。联系方式：武汉市汉口宝丰二路 126 号(430030) 中国机械工程学会表面工程分会秘书处 电话/传真：027-83641631 E-mail：zhangfan02@hotmail.com

· 学术动态 ·

中国工程院启动摩擦学调研咨询项目

为了响应国家关于建设资源节约型和环境友好型社会的战略号召，中国工程院机械与运载工程学部启动了为期一年半（2006.01~2007.06）的中国工程院咨询项目《摩擦学科学及工程应用现状与发展战略研究》，共有来自全国高等院校、研究院所、大型企业、军事单位的近二十位院士和近千位摩擦学专家教授、管理人员、工程技术人员参加。

中国工程院院长徐匡迪院士任项目组顾问，机械与运载工程学部主任张彦仲院士及上海交通大学谢友柏院士任项目组组长，中科院兰州化学物理研究所薛群基院士和装备再制造技术国防科技重点实验室主任徐滨士院士任项目组副组长。本项目分为九个子课题，分别由相关院士担任子课题负责人。“军事装备摩擦学问题调研”是该咨询项目的子课题之一，由徐滨士院士兼任组长。联系人及电话：王海斗 (010) 66718541。

· 行业信息 ·

第 11 届国际涂料展及第 19 届国际表面处理展将在广州举行

中贸推广国际有限公司主办的《第十一届中国国际涂料展 CHINACOAT2006》及《第十九届中国国际表面处理展 SFCHINA2006》，定于 2006 年 11 月 7~9 日在广州国际会议展览中心举行。

联系方式：香港 Tel: (852)28650062 Fax: (852)28042256
广州 Tel: (020) 38202677 Fax: (020) 38202610
E-mail: info@sinostar-intl.com.hk
<http://www.chinacoat.net>; www.sfchina.net