

锆合金表面 MoS₂ 基粘结固体润滑涂层的 润滑及失效机理研究

高原^{1,2}, 王一童¹, 王庆娟¹, 王伟¹, 王岩¹, 王强¹

(1. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

(2. 清华大学摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 锆合金挤压作为核燃料元件生产的关键工艺, 面临传统润滑方式难以满足要求的问题, 需要对挤压润滑剂的润滑性能和失效形式进行系统性研究。在锆合金表面制备了耐高温 MoS₂ 基粘结固体润滑涂层, 用高温球-盘试验机模拟研究了涂层在热挤压试验时的润滑性能, 用扫描电镜和三维光学数码显微镜分析了涂层摩擦后的表面形貌以及磨痕表面和截面形貌, 用能谱仪分析了高温下涂层中粘结剂及润滑颗粒成分的变化, 用拉曼光谱分析了磨痕处涂层成分的变化。涂层在 400 和 600 °C 短时保温 (10 min) 后摩擦表现出优良的润滑性能, 其摩擦系数均在 0.05 左右, 这归因于 MoS₂ 在高温条件下依旧保持优良的层状结构, 在高温强载荷下基本未发生摩擦化学现象; 但是在 600 °C 保温 60 min 后, 涂层内 MoS₂ 由于长时间保温而氧化失效, 润滑性能大幅度降低。根据 MoS₂ 基粘结固体润滑剂不同使用温度及保温时间, 探究以 MoS₂ 为主要润滑成分的润滑剂在高温强载荷条件下的润滑性能及失效形式, 为 MoS₂ 基粘结固体润滑涂层在金属塑性加工领域的应用提供了理论依据。

关键词: MoS₂; 粘结固体润滑涂层; 润滑性能; 磨损机制; 高温摩擦

中图分类号: TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)11-0911-06

Lubrication and Failure Mechanism of MoS₂-based Bonded Solid Lubricating Coatings on Zirconium Alloy Surface

GAO Yuan^{1,2}, WANG Yitong¹, WANG Qingjuan¹,
WANG Wei¹, WANG Yan¹, WANG Qiang¹

(1. School of Metallurgy Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(2. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Zirconium alloy extrusion is the key process for producing nuclear fuel components, and traditional lubrication methods already can't meet the process and property request. Therefore, systematic research on the lubricating properties and failure modes of extrusion lubricants is needed. In this work, the heat-resistant MoS₂-based bonded solid lubricating coating was prepared on the surface of zirconium alloy. Lubricating properties of the coating under hot extrusion conditions were studied by high-temperature ball-on-disk tribological tester. Surface morphology and microstructure of the coatings and wear tracks were analyzed by SEM and 3D optical digital microscope, the change of binder and lubricant particles in the coating at high temperatures was analyzed by EDS, the change of the coating composition at the wear tracks was analyzed by Raman spectroscopy. The coating has excellent lubricating property at high-temperature tribological test after holding at 400 and 600 °C for 10 min, and its friction coefficient is all about 0.05. This is attributed to the fact that MoS₂ still maintains an excellent layered structure at high temperatures, and there is no friction chemical phenomenon under high temperature and strong load. However, after holding at 600 °C for 60 min, MoS₂ is oxidized and failed because of a long time heat

preservation, the lubrication property is greatly reduced. In this work, considering heating temperature and holding time of the extrusion process, the lubricating properties and failure modes of MoS₂-based bonded solid lubricants under high temperature and strong load condition were investigated, which may provide theoretical basis for metal forming.

Key words: MoS₂; bonded solid lubricating coating; lubricating properties; wear mechanism; high temperature friction

收稿日期: 2020-05-03 修回日期: 2020-05-24

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0306202); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLTk F19B10)

第一作者: 高原, 男, 1988年生, 副教授, 硕士生导师,
Email: yuan-gao@foxmail.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202007003

1 前言

核反应堆中的核级锆合金管材、棒材主要通过热挤压工艺加工而成^[1-3],但传统的难变形金属热挤压润滑方式,如软金属包覆法、玻璃粉润滑法等^[4-6],均不适用于核级锆合金的生产要求。粘结类固体润滑剂具有较低的摩擦系数和较宽的使用温度范围^[7-9],将 MoS₂ 基粘结固体润滑涂层应用在锆合金热挤压工艺中,可以起到润滑、防止坯料氧化和粘模等作用^[10-14],且挤压后的润滑涂层经水洗和喷丸便可去除。目前国外对 MoS₂ 基粘结固体润滑剂的研究已有部分进展,但我国在此方面的探究却少之又少。我国核级锆合金热挤压的润滑剂基本依赖进口,成本较高,且在长时间、高温、强载荷的环境中,润滑涂层总会以各种形式失效,使成品件因缺陷而报废。因此,急需对粘结类固体润滑涂层在高温强载荷环境中的应用性能进行系统探究,进而发展我国自主研发产品。本文通过高温球-盘试验机,改变加热温度和保温时间等参数进行高温摩擦磨损试验,并利用热重-差式扫描量热(thermogravimetric-differential scanning calorimetry, TG-DSC)分析、XRD、SEM、能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)、拉曼光谱仪、三维光学数码显微镜等,探究摩擦过程中 MoS₂ 基涂层的润滑性能和失效机制,为 MoS₂ 基粘结固体润滑涂层应用于锆合金挤压工艺提供理论指导。

2 实验

2.1 试样制备

涂覆润滑涂层的基体材料为核级 Zr-4 合金,试样加工成 $\phi 50 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$ 的圆盘,进行除锈、脱脂和喷砂预处理,其表面粗糙度 Ra 为 $3.2 \mu\text{m}$ 、维氏硬度为 HV 180.0。粘结固体润滑涂层由 MoS₂(5%,质量分数)、石墨(0.5%,质量分数)及模数为 2.06 的硅酸钠溶液(质量分数为 40%)组成。样品制备步骤如图 1 所示:①在 60 °C 下按照固定比例依次将 MoS₂、石墨、硅酸钠粉末加入去离子水中,磁力搅拌 1 h;②将试样浸入酒精中并超声清洗 15 min,风干后将其加热至 $(50 \pm 5) \text{ } ^\circ\text{C}$ 保持恒温;③将搅拌好的成品固体润滑剂用刷子均匀地涂在试样表面,等待固体润滑剂完全风干固化后涂下一层,每个样品共涂 3 层。采用涡流膜厚仪测得固化后的涂层厚度为 $(38 \pm 5) \mu\text{m}$ 。

2.2 涂层性能表征

采用 UMT-3 型高温摩擦磨损试验机评价涂层的摩擦磨损性能,其中上试样为直径为 10 mm 的钨钢球,下试样为 Zr-4 圆盘,上下试样均有润滑涂层,如图 2 所示。将涂覆润滑涂层的试样放入 UMT-3 摩擦试验机的高温腔内,加热到预定温度后进行高温摩擦测试,升温速度为 $(15 \pm$

3) °C/min,加载载荷为 200 N,滑动半径为 20 mm,转速为 30 r/min,在大气环境中进行(空气相对湿度 30%~60%)。由于在 400 °C 时 MoS₂ 会逐渐氧化,而锆合金挤压温度在 600 °C 左右,因此本研究考察 3 种加热情况:①升温至 400 °C 后保温 10 min;②升温至 600 °C 后保温 10 min;③升温至 600 °C 后保温 60 min。每组实验至少重复 3 次。

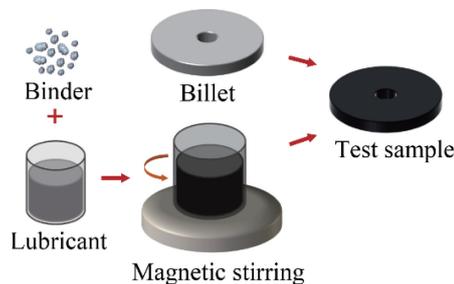


图 1 样品制备步骤

Fig. 1 Sample preparation procedure

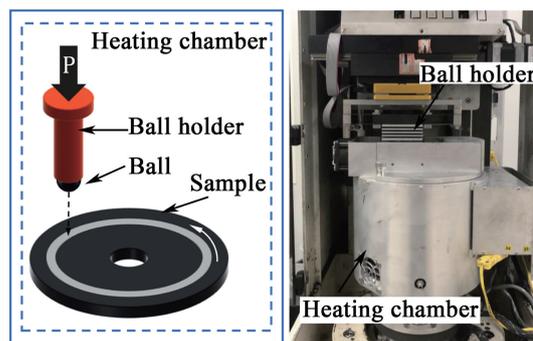


图 2 高温摩擦磨损试验机的结构示意图及照片

Fig. 2 Structural schematic and photo of high-temperature friction and wear tester

2.3 涂层的成分结构表征

将制备好的涂层从试样上刮下来一部分进行 TG-DSC 分析,采用法国 S60/58507 型热重分析仪,试样称重 10 mg,温度范围为 25~900 °C,升温速率为 10 °C/min,无保护气(大气环境)。

另取一部分涂层放入马弗炉中进行加热,加热温度同 2.2 节高温球-盘实验一致,而后采用 D8 ADVANCE A25 型 XRD 对涂层进行物相分析。

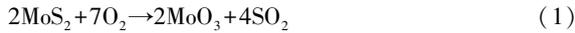
采用日立 S-3400N 型扫描电子显微镜和奥林巴斯 DSX510 型三维光学数码显微镜观察不同实验条件下涂层表面、截面以及磨痕表面形貌,采用能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)分析试验前后涂层元素分布的变化,采用拉曼光谱仪定性分析磨痕前后磨痕处的成分变化。

3 结果与讨论

3.1 温度对涂层组织、成分的影响

图 3 为不同条件保温后涂层的 XRD 图谱,可以看

出, 在 400 和 600 °C 短时保温后, 仍存在 MoS₂ 和石墨的衍射峰, 但衍射峰强度与室温相比有所下降; 在 600 °C 时出现了弱的 MoO₃ 衍射峰, 证明此温度下, 涂层中 MoS₂ 已经发生了氧化反应, 化学反应方程式为:



其中 MoS₂ 的 Mo⁴⁺ 逐渐氧化为 Mo⁶⁺。在 600 °C 保温 60 min 后, 涂层内部反应完全, MoS₂ 和石墨完全消失, MoO₃ 与硅酸盐中 Na⁺ 进一步反应, 生成 Na₂MoO₄。

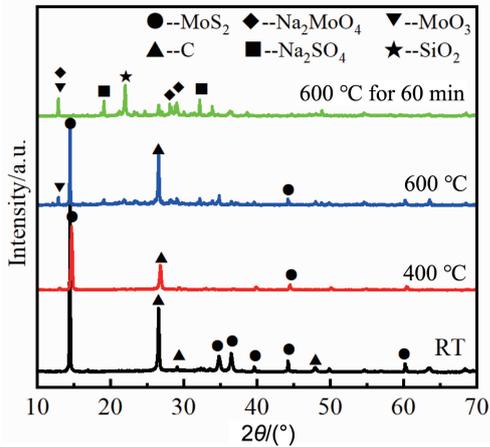


图 3 MoS₂ 粘结固体润滑涂层在不同温度保温后的 XRD 图谱
Fig. 3 XDR patterns of MoS₂ bonded solid lubricating coating after holding at different temperatures

图 4 为涂层的 TG-DSC 曲线, 可以看出, 当温度升至 100 °C 时, TG 曲线有一个小幅度下降, 此时伴随着涂层中水分子的挥发及粘结剂的进一步反应。当温度到 550~750 °C 时, TG 曲线急剧下降, 并伴随着强放热峰出现。结合图 3 可知, 在这个温度范围内, 涂层中 MoS₂

发生了氧化反应, 使黑色 MoS₂ 逐步转变为白色八面体结构的 MoO₃, 并随着温度升高, 氧化反应加快^[15]。证明此粘结固体润滑层中 MoS₂ 的开始氧化温度在 550 °C 左右。

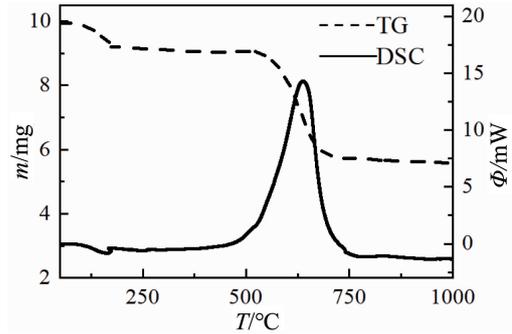


图 4 MoS₂ 粘结固体润滑涂层的热重 (thermogravimetric, TG) 曲线和差示扫描量热 (differential scanning calorimetry, DSC) 曲线
Fig. 4 TG and DSC curves of MoS₂ bonded solid lubricating coating

图 5 为不同温度保温后涂层表面的元素 EDS 面扫照片, 图中橙色部分显示 Si 元素分布情况, 蓝色部分显示 Mo 元素的分布情况 (S 元素与 Mo 元素分布基本一致)。可以看出, 室温状态时 Si 元素在涂层内分布均匀, 硅酸盐粘结剂颗粒细碎且呈多棱边形, MoS₂ 颗粒呈片状分布在粘结剂中。在 400 °C 短时保温后, Mo 元素仍以 MoS₂ 颗粒的形式存在, 分布较为均匀。在 600 °C 短时保温后, 硅酸盐粘结剂颗粒呈球状团聚, 棱角不再分明, 表层 Mo 元素逐渐呈弥散状分散在涂层表面, 表明此时的 MoS₂ 已经开始发生氧化反应。在 600 °C 保温 60 min 后, Mo 元素进一步在表面扩散, 涂层出现了明显的裂纹, 且表面有气泡和孔洞。

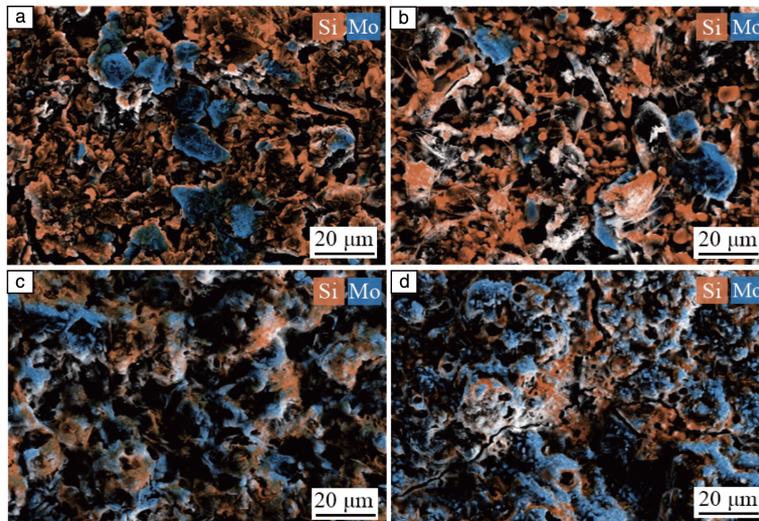


图 5 不同温度保温后涂层表面 Si 和 Mo 元素的 EDS 面扫结果

Fig. 5 EDS elemental mappings of Si and Mo of lubricating coating after holding at different temperatures: (a) RT, (b) 400 °C for 10 min, (c) 600 °C for 10 min, (d) 600 °C for 60 min

在高温条件下, Mo^{4+} 的氧化温度为 $310\text{ }^\circ\text{C}$, 结合图 3 及图 4 可知, 粘结固体润滑涂层中硅酸盐成分起到很好的延缓 MoS_2 氧化的作用。随着保温时间的延长, 涂层中的 Mo^{4+} 逐渐完全变成 Mo^{6+} , 推测此时的涂层已完全失效。

3.2 温度对涂层润滑性能的影响

图 6 为在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 10 min 及 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 60 min 后高温摩擦后试样的照片, 可以看出, 随着温度升高, 润滑涂层由灰黑色逐渐泛白, 保温 60 min 后的润滑涂层呈灰白色。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时磨痕呈现蓝色金属光泽, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时磨痕处可见部分裸露在外的基体材料, 部分涂层仍附着在基体表面, 磨痕两侧有磨屑堆积。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 60 min 后, 磨痕处基体材料基本完全暴露出来, 磨痕轨道两边有明显白色磨屑堆积。

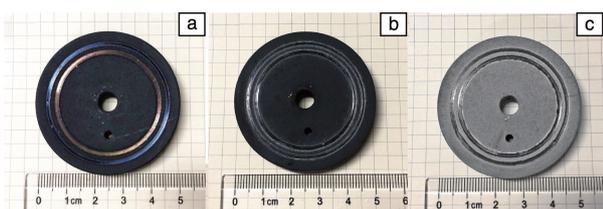


图 6 不同温度保温后高温摩擦后试样的宏观形貌照片

Fig. 6 Macro morphology of the samples after tribological test followed holding at different temperatures: (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min , (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min , (c) $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min

图 7 为涂层在不同温度保温后高温摩擦时的摩擦系数随时间的变化情况。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 短时保温后的摩擦行为可以分为跑合、稳态、失效 3 个阶段: 第一阶段为跑合阶段, 在高载荷和剪切力的作用下, 材料需要克服相接触表面凹凸不平的缺陷, 摩擦系数较大; 第二阶段为稳态阶段, 随着接触表面的相互适应, 摩擦系数逐渐降低并分别稳定在 0.06 和 0.04 附近, 且 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时第二阶段保持的时间比 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时略长; 第三阶段为失效阶段,

润滑涂层被磨穿, 钨合金试样与钨钢球直接对磨, 摩擦系数迅速上升至 0.25 左右。然而, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 60 min 后涂层的润滑性能大幅下降, 开始运动后 5 s 内涂层即被磨穿, 摩擦系数迅速升至 0.25 左右, 并剧烈波动, 同时伴有金属对磨的噪音。这说明在摩擦开始之前, 涂层已经失效, 摩擦过程近似于干摩擦。

在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 短时保温后, 涂层内 MoS_2 还未完全氧化, 仍具有一定减摩效果。此外, 有研究表明^[16], 粘结类涂层在高温下会发生烘烤效应, 使得粘结剂中水分子含量降低, 涂层分子层与层之间剪切力降低, 能在一定程度上降低摩擦系数。 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 保温 60 min 后涂层摩擦系数高达 0.25 , 并在短时间内被磨穿, 证明了涂层的氧化和其内部裂纹直接影响到了涂层的润滑性能。

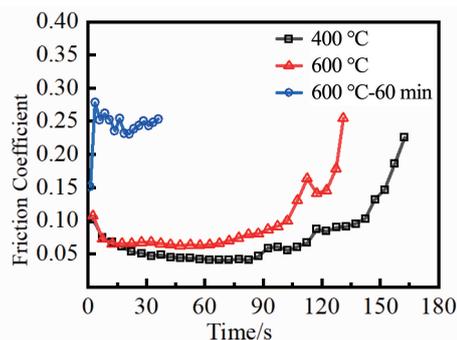


图 7 不同温度保温后高温摩擦时涂层的摩擦系数

Fig. 7 Friction coefficient of coatings during high-temperature tribological test followed holding at different temperatures

3.3 涂层的失效机制

图 8 为不同温度保温后高温摩擦后试样磨痕的光学三维形貌图, 上图为俯视图, 下图为截面轮廓图。图 9 为试样磨痕的 SEM 照片。从图 8a 和图 9a 可以看出, $400\text{ }^\circ\text{C}$ 短时保温后磨痕内仍有涂层附着在基体表面, 磨痕深度约为 $37\text{ }\mu\text{m}$, 涂层磨损程度较小, 且基底无明显划痕。图 8b 和图 9b 中显示, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 短时保温后的磨痕较

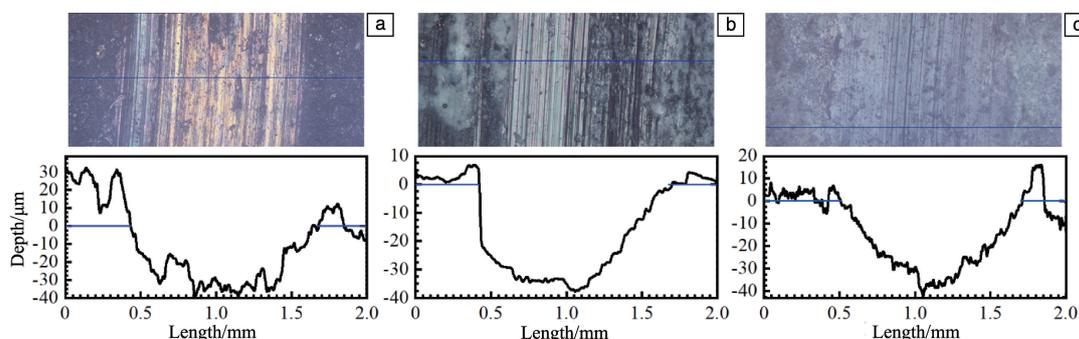


图 8 不同温度保温后高温摩擦后涂层磨损表面的光学显微镜照片及磨痕截面轮廓图

Fig. 8 Optical microscope images and cross-section profiles of the worn surface of the lubricating coatings after high-temperature tribological test followed holding at different temperatures: (a) $400\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min , (b) $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min , (c) $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 60 min

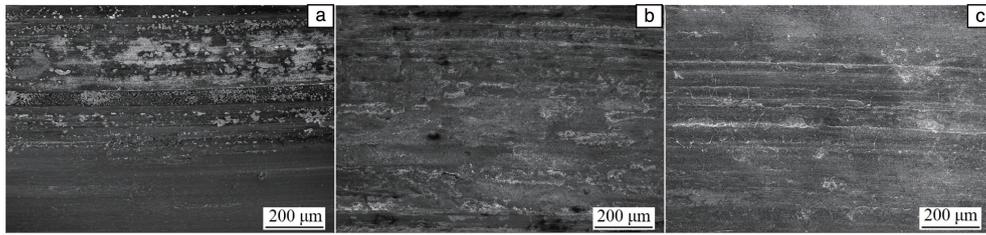


图 9 不同温度保温后高温摩擦后涂层磨痕处的 SEM 照片

Fig. 9 SEM images of the wear tracks after tribological test followed holding at different temperatures: (a) 400 °C for 10 min, (b) 600 °C for 10 min, (c) 600 °C for 60 min

为平整, 表面涂层大部分被去除, 可见钼合金基体, 磨痕内有轻微粘着磨损迹象。磨痕深度约为 38 μm, 与 400 °C 时的接近, 说明涂层中 MoS₂ 仍发挥了润滑作用。图 8c 和图 9c 显示, 600 °C 保温 60 min 后, 高温摩擦后的磨损表面非常粗糙, 出现较深犁沟。证明在摩擦的机械运动和摩擦热的作用下, 磨屑充当了摩擦副之间的磨粒, 此时磨损机理主要为磨粒磨损。磨痕深度约为 40 μm, 结合图 7 可知, 第 3 组实验仅进行了 40 s, 说明磨损率明显高于前两组试验。

图 10 为不同温度保温后高温摩擦后磨痕中心的拉曼光谱结果。从图中可知, 400 和 600 °C 短时保温摩擦后磨痕表面的拉曼光谱在 382 和 406 cm⁻¹ 处出现两个特征峰, 分别对应于 MoS₂ 的 E_{2g}¹ 振动模式和 A_{1g} 振动模式, 证明了在磨痕内有 MoS₂ 存在, 涂层中 MoS₂ 未被充分氧化。600 °C 保温 60 min 后摩擦, 拉曼光谱中没有出现 MoS₂ 的振动峰, 而在 699 和 878 cm⁻¹ 处出现两个新的特征峰, 分别可归因于 O—Mo—O 键的不对称伸缩振动以及 Mo=O 键的伸缩振动, 这表明磨痕轨道内有 MoO₃ 存在。此时, 磨痕拉曼光谱中只有 MoO₃ 的特征峰, 未出现 MoS₂ 的特征峰, 证明在 60 min 的保温过程中, MoS₂ 被充分氧化成 MoO₃。在高温摩擦过程中, MoO₃ 易剥落,

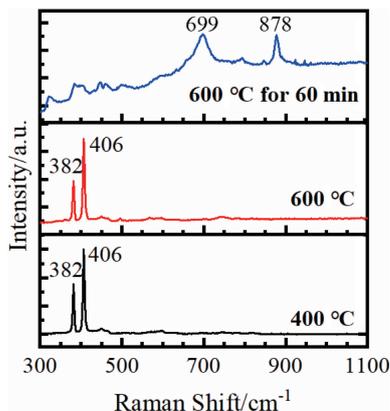


图 10 不同温度保温后高温摩擦后涂层磨痕处的拉曼光谱
Fig. 10 Raman spectra of the wear tracks after tribological test followed holding at different temperatures

进而成为摩擦副之间的磨粒, 加速涂层磨损。拉曼光谱进一步证实, 影响 MoS₂ 粘结固体涂层润滑性能的主要因素为涂层在高温大气环境中过久而出现的氧化问题, 而非高温强载荷下涂层摩擦时的摩擦化学问题。

4 结 论

(1) 在本实验组分配比下, MoS₂ 颗粒可以均匀地分散在粘结固体涂层中。且涂层在 600 °C 时依旧可以短时间内保持良好的抗磨润滑性能, 其有效摩擦系数均在 0.10 以下。

(2) 涂层在 600 °C 保温 60 min 后, 由于 Mo⁴⁺ 氧化生成 Mo⁶⁺, 导致涂层表面出现凸起、裂纹和气泡, 润滑性能大幅下降。影响粘结固体涂层润滑性能的主要因素为试样涂层在高温大气环境中过久而出现的氧化问题, 而非高温强载荷下涂层摩擦时的摩擦化学问题。因此在挤压润滑工艺中, 固体涂层的加热温度及保温时间需要严格控制。

参考文献 References

- [1] RAJESH K B. Materials Today: Proceedings[J], 2019, 19: 781–786.
- [2] 王峰, 王快社, 马林生, 等. 兵器材料科学与工程[J], 2012, 35(1): 107–110.
WANG F, WANG K S, MA L S, *et al.* Ordnance Material Science and Engineering[J], 2012, 35(1): 107–110.
- [3] 李青云. 稀有金属材料加工手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1984.
LI Q Y. Rare Metal Processing Manual[M]. Beijing: Metal Industry Press, 1984.
- [4] 谢翀博, 王成长, 朱梅生, 等. 材料工程[J], 2012(9): 1–6.
XIE C B, WANG C Z, ZHU M S, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2012(9): 1–6.
- [5] 金峰, 倪嘉, 张志豪, 等. 工程科学学报[J], 2018, 40(6): 721–728.
JIN F, NI J, ZHANG Z H, *et al.* Chinese Journal of Engineering[J], 2018, 40(6): 721–728.
- [6] DINESH D, RAJIV S. CIRP Annals[J], 1997, 1(1): 179–182.

- [7] 荆云海, 张明祥, 王伟, 等. 重型机械[J], 2015(2): 35-37.
JING Y H, ZHANG M X, WANG W, *et al.* Heavy Machinery[J], 2015(2): 35-37.
- [8] YE Y P, CHEN J M, ZHOU H D. Wear [J], 2008, 266 (7): 859-864.
- [9] LI X B, GAO Y M, XING J D, *et al.* Wear[J], 2003, 257(3): 279-283.
- [10] 张立波, 权晓惠, 荆云海, 等. 重型机械[J], 2015(6): 11-13.
ZHANG L B, QUAN X H, JING Y H, *et al.* Heavy Machinery[J], 2015(6): 11-13.
- [11] 周艳霞, 庞祖高, 栗育琴, 等. 锻压技术[J], 2009, 34(3): 6-9.
ZHOU Y X, PANG Z G, LI Y Q, *et al.* Forging & Stamping Technology[J], 2009, 34(3): 6-9.
- [12] 荆云海, 权晓惠, 郑文达, 等. 重型机械[J], 2012(3): 37-40.
JING Y H, QUAN X H, ZHENG W D, *et al.* Heavy Machinery[J], 2012(3): 37-40.
- [13] TIAN X, QIAO H, CHU X. Surface & Coatings Technology [J], 2014, 240(3): 191-196.
- [14] 张亨. 中国铝业[J], 2014, 38(1): 7-10.
ZHANG H. China Molybdenum Industry[J], 2014, 38(1): 7-10.
- [15] 齐尚奎, 余来贵, 刘维民, 等. 化学物理学报[J], 2000, 13(5): 581-586.
QI S K, YU L G, LIU W M, *et al.* Chinese Journal of Chemical Physics[J], 2000, 13(5): 581-586.
- [16] 李斌, 冶银平, 万宏启, 等. 中国表面工程[J], 2017, 30(4): 142-149.
LI B, YE Y P, WAN H Q, *et al.* China Surface Engineering[J], 2017, 30(4): 142-149.

(编辑 惠 琼)