

超音速火焰喷涂 NiCrBSi 涂层高温摩擦磨损性能研究

杜鹏程¹, 杨壬涛², 吴正江³, 范明祯¹, 张 岩¹, 袁振南¹, 陈同舟¹

(1. 中国机械总院集团武汉材料保护研究所有限公司 特种材料表面工程全国重点实验室, 湖北 武汉 430030)

(2. 长庆油田第三采气厂, 陕西 西安 710018)

(3. 武汉第二船舶设计研究所, 湖北 武汉 430010)

摘 要: 采用超音速火焰喷涂技术在 304 不锈钢基体上制备了 NiCrBSi 涂层, 系统考察了涂层在室温以及 200、400 和 600 °C 条件下的摩擦磨损行为, 旨在揭示高温对涂层磨损机制的影响规律。通过扫描电子显微镜和高温显微硬度计分别分析了温度对涂层微观结构和力学性能的作用机制, 并借助白光干涉仪与拉曼光谱对磨痕形貌及其化学成分进行了表征。结果表明, NiCrBSi 涂层在约 505 °C 附近出现明显结晶放热峰, 高于该温度后涂层结晶程度与微观结构得到显著优化。随着温度升高, 涂层孔隙率与显微硬度总体呈下降趋势, 在低于 505 °C 时下降较为平缓, 而超过该温度后降幅显著增大。摩擦过程中, 涂层与对磨球间的机械作用及高温环境共同诱导氧化反应发生, 生成 NiO、Cr₂O₃ 与 NiCr₂O₄ 等一系列氧化物。在温度低于 505 °C 时, 高温环境引起摩擦系数一定程度降低; 随着温度进一步升高, 氧化物所起的润滑作用进一步促使摩擦系数下降。与此同时, 涂层磨损率随温度上升持续增大, 由室温下的 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 升高至 600 °C 时的 $11.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。室温条件下涂层的磨损机制主要表现为疲劳磨损; 随着温度升高至 600 °C, 因涂层硬度显著下降而产生大量磨屑, 磨损机制转变为以磨粒磨损占据主导的复合磨损。在工程应用中, NiCrBSi 涂层非晶转变温度的确定为涂层使用温度的设计和热处理工艺的制定提供重要的数据支撑。

关键词: 超音速火焰喷涂; NiCrBSi 涂层; 原位高温硬度; 氧化; 摩擦磨损性能

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2026)12-3222-09

1 引言

NiCrBSi 自熔合金具有良好的高温稳定性、耐蚀性和较高的硬度, 常用于高温摩擦工况^[1-4]。采用超音速火焰喷涂^[2]、等离子喷涂^[1,4]以及激光熔覆、等离子堆焊^[5]等方法制备的 NiCrBSi 涂层被广泛用于活塞、阀门、石油钻具等部件的制造, 显著提升了工件高温服役寿命。提升 NiCrBSi 涂层的高温摩擦学性能也一直是上述高温部件制造过程中一项重要的研究课题^[6-7]。

NiCrBSi 涂层在高温环境下的磨损量增大, 摩擦系数降低, 该现象已在诸多研究中被证实为普遍规律^[1-7]。韩冰源^[1]和陈立佳^[2]等研究了 NiCrBSi 涂层在室温 (25 °C) 以及 250~450 °C 范围内的磨损性能。结果显示, 随着温度的升高, NiCrBSi 涂层的磨损量增大, 摩擦系数降低。高温下涂层氧化产生 NiO、SiO₂ 等氧化物被认为是摩擦系数降低的主要原因^[4,6,8]。除了外界高温会促使涂层表面产生氧化膜外, 摩擦生热同样会导致涂层表面氧化膜的产生^[6,9]。较低的摩擦系数会降低摩擦副与涂

层之间的剪切力, 有助于提升涂层的耐磨性, 然而涂层的耐磨性与涂层显微结构和力学性能密切相关。Singh 等^[4]对比了超音速火焰喷涂和等离子喷涂 NiCrBSi 涂层在 25、400 和 800 °C 条件下的摩擦学性能, 超音速火焰喷涂涂层具有更低的孔隙率和更高的涂层硬度, 在高温环境下超音速火焰喷涂涂层具有更低的摩擦系数和磨损量。NiCrBSi 涂层在 400 °C 时的摩擦系数和磨损量最低, 分析认为, 在 400 °C 下涂层表面持续产生的氧化膜的润滑作用降低了涂层的磨损量; 推测是由于 800 °C 下涂层的软化以及摩擦过程中氧化膜的破碎导致了严重的磨粒磨损, 涂层磨损量增大。Ren 等^[6]研究了 BN 和 TiC 增强的超音速火焰喷涂 NiCrBSi 涂层由室温至 1000 °C 的高温磨损性能。经过高温磨损后, 冷却至室温的涂层的硬度存在显著差异, 其中经过 600 °C 磨损后的涂层硬度最大, 其摩擦系数也最高; 经 800 °C 磨损后涂层硬度降低约 30%, 涂层摩擦系数最低。由此可知, NiCrBSi 涂层的高温摩擦学行为受多因素耦合影响。一方面, 高温环境下材料的微观结构可能发生动态演变, 例如氧化膜的形成、

收稿日期: 2025-12-03

基金项目: 国家科技重大专项 (2024ZD0703601)

作者简介: 杜鹏程, 男, 1988 年生, 博士生, 中国机械总院集团武汉材料保护研究所有限公司, 特种材料表面工程全国重点实验室, 湖北 武汉 430030, E-mail: lydpch@163.com

晶粒粗化、非晶相析出以及残余应力的释放,这些变化将直接或间接影响涂层的硬度和韧性平衡^[10-11];另一方面,摩擦接触界面在高温下的物理化学状态(如氧化、黏着、塑性变形)会显著改变磨损机制,导致传统 Archard 模型失效^[3-4,12-13]。

超音速火焰喷涂 NiCrBSi 涂层较等离子喷涂具有更低的孔隙率,较激光熔覆和等离子堆焊具有更低的热输入和零件变形量,在薄壁件、小尺寸轴类等零部件,以及低于 700 ℃^[14]的高温耐磨防护方面具有显著的优势。掌握 NiCrBSi 涂层在高温服役工况下的磨损规律和机制,对于零部件服役可靠性评估,以及超音速火焰喷涂 NiCrBSi 涂层的工艺设计具有重要价值。目前鲜有关于 NiCrBSi 涂层高温摩擦学性能与高温硬度之间的讨论,高温长时摩擦过程氧化层生长和减摩过程,及其对磨损率的影响机制仍不明确。本研究聚焦超音速火焰喷涂制备的 NiCrBSi 涂层在不同温度(25、200、400、600 ℃)下的摩擦磨损行为,通过系统实验与表征相结合的方法,从氧化物、涂层高温硬度变化两方面解释温度对摩擦系数、磨损率、磨损机制的影响规律。

2 实验

基体材料为 304 不锈钢,试样尺寸为 27 mm×13 mm×4 mm,喷涂前使用乙醇对基体表面进行清洁,去除表面油污等杂质,随后使用 80#棕刚玉砂对基体进行喷砂处理。喷涂粉末为 NiCrBSi(15~45 μm,天津铸金),粉末的化学组成见表 1。采用 GTV HVOF-K2 超音速火焰喷涂系统在 304 不锈钢表面喷涂 NiCrBSi 涂层,涂层厚度约 300 μm,喷涂参数见表 2。

用电火花线切割将涂层样品切割出涂层的横截面,试样用夹具固定后采用 400#、600#和 1000#砂纸打磨,最后用 1.5 μm 金刚石研磨膏进行抛光。采用蔡司 Sigma300+型扫描电子显微镜(SEM)对涂层截面形貌进行观察,为了说明不同温度下涂层组织形貌的变化,取高

温摩擦磨损后的试样,观察涂层横截面。取 200 倍的 SEM 照片,经灰度处理后导入 Image J 软件,计算涂层的孔隙率,取 10 次测量的平均值。

采用 ARCHIMEDES HRN 式高温维氏硬度计对 NiCrBSi 涂层在 200、400 和 600 ℃下的维氏硬度进行测量。待试样升温至目标温度后保温 10 min,试验载荷 0.5 kg,保载时间 15 s,测量 3 次取平均值。由于 NiCrBSi 涂层在较大测试载荷下容易产生裂纹,从而导致硬度测试结果与实际涂层硬度存在较大偏差,因此采用 HV-1000AMT 式显微维氏硬度计测试涂层在常温下的显微硬度,峰值载荷 0.2 kg,保载时间 15 s,测试 3 次求其平均值。

采用 Rigaku SmartLab-SE 型 X 射线衍射仪表征涂层物相组成,采用 Co 靶,扫描范围 20°~100°,步长 0.02°,扫描速度 5°/min。采用 ETZSCH STA 449F3 型差示扫描量热仪对粉末进行热分析。测试前对样品室抽真空并通入氩气,对涂层进行称量并置于刚玉坩埚中,由 30 ℃加热到 900 ℃,升温速率 10 ℃/min。

采用 MXW-1 型摩擦磨损试验机分别在室温、200、400、600 ℃下进行摩擦磨损试验,其中温度传感器监测闭环记录试验过程中的试样温度,试验装置图见图 1。实验前首先对涂层表面进行打磨抛光,至表面粗糙度(R_a)低于 0.5 μm。为避免磨损试验过程中温度散失过快,采用石棉罩进行保温,并采用热电偶测试涂层试样表面温度,待试样温度达到目标温度并保温 15 min,温度传感器采集的试样温度曲线无明显波动后,开始摩擦试验。选择直径 6 mm 的 Si₃N₄ 球作为摩擦副,载荷 10 N,频率 5 Hz,行程 6 mm,时长 60 min,设备自动读取磨损过程中的摩擦系数。将 Si₃N₄ 球与涂层表面接触同步加热,在试验开始前更改涂层与 Si₃N₄ 球的接触位置,开始摩擦实验。试验结束后采用 KLA Tensor-Micro XAM 白光干涉仪测试涂层的三维磨痕轮廓特征,通过 Origin 软件积分求得磨痕横截面积和体积来计算磨损率。高温磨损试验重复 3 次,磨损率计算公式(1)如下:

$$\omega = \frac{V}{fstF}$$

(1)

其中, ω 为磨损率($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$); V 为磨痕体积(mm^3); f 为滑动频率(Hz); t 为磨损时间(s); s 为往复行程(mm); F

表 1 NiCrBSi 粉末的化学成分

Table 1 Chemical composition of NiCrBSi powder (wt%)

C	Cr	Si	Fe	B	Ni
0.78	15.9	4.55	≤5	3	Bal.

表 2 超音速火焰喷涂工艺参数

Table 2 Process parameters of high-velocity oxygen-fuel spraying

Parameter	Value
Kerosene flow rate/L·h ⁻¹	26
Oxygen flow rate/L·min ⁻¹	900
Spray distance/mm	350
Gun move speed/m·s ⁻¹	0.6
Spray angle/(°)	90

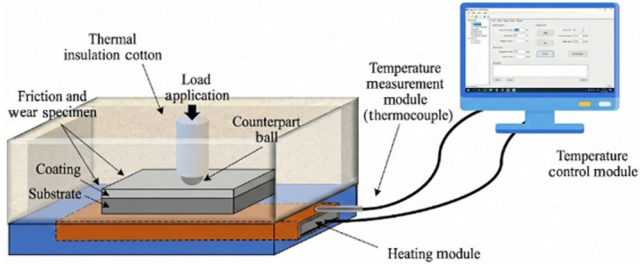


图 1 高温磨损试验装置图

Fig.1 Schematic diagram of high-temperature wear test device

为施加的载荷(N)。

采用蔡司 Sigma 300+型扫描电子显微镜观察磨痕表面形貌,分析不同温度下 NiCrBSi 涂层的磨损机制,并采用 Mitutoyo SJ-210 型表面粗糙度测试仪测试涂层磨痕内部沿摩擦方向和垂直于摩擦方向的粗糙度,测试长度分别为 80 和 25 μm ,取测试 5 次的平均值。采用 Thermal Fisher-Dxr 2xi 型拉曼仪表征不同温度涂层表面及磨痕内部的氧化物种类,激光波长 532 nm,扫描范围 200~1200 cm^{-1} 。

3 结果与讨论

3.1 NiCrBSi 涂层显微结构

为掌握 NiCrBSi 涂层在高温下的显微结构变化规律,分析了涂层经过高温摩擦磨损试验后涂层的显微组织。图 2 给出了不同温度摩擦磨损试验后 NiCrBSi 涂层截面形貌。由图 2a 可以看出,室温状态下 NiCrBSi 涂层相对致密,但涂层内部仍含有一定的孔隙以及扁平粒子因为充分结合产生的未熔合界面特征。该界面长度相对较短,为 30~50 μm ,与喷涂粒子的尺寸相同,界面两侧为显著的喷涂粉末粒子特征。超音速火焰喷涂过程中 NiCrBSi 粒子有较快的冷却速度,喷涂粒子表面冷却导致粒子界面熔合不充分,进而在喷涂粒子间产生该未熔合界面^[15-16]。图 2b 为 200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理涂层的显微形貌。与常温状态下的涂层显微结构相比,经过 200 $^{\circ}\text{C}$ 处理的涂层显微结构未发生明显的变化,仍存在一定数量和直径的孔隙,孔隙的数量和直径与室温下涂层相同。因此,200 $^{\circ}\text{C}$ 热处理对涂层显微结构没有影响。图 2c 显示出经过 400 $^{\circ}\text{C}$ 热处理后,涂层更为致密,涂层均匀、无裂纹。

涂层中孔隙数量显著减少,仍含有喷涂粒子间未熔合界面特征。图 2d 显示出经过 600 $^{\circ}\text{C}$ 的热处理后,涂层显示均匀、无裂纹的显微结构,涂层内部孔隙基本消失,涂层致密度进一步提升,但仍残留部分喷涂粒子未熔合界面特征。

图 3 给出了经过不同温度的摩擦磨损试验后涂层的孔隙率。超音速火焰喷涂 NiCrBSi 涂层在室温和 200 $^{\circ}\text{C}$ 条件下孔隙率接近,约为 2.4%。当涂层温度为 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,涂层孔隙率略有降低,约为 2.2%。当涂层温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 时,涂层孔隙率显著降低至 0.8%,仅为室温时的 1/3,表明涂层温度到达某一温度后会发生显微结构的显著改变。研究表明,热过程会诱导涂层中的孔隙弥合,从而降低涂层内部缺陷^[10,17]。但针对于本研究所采用的 NiCrBSi 涂层,当温度不低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时,高温才能对涂层孔隙起到弥合的作用。孔隙率的降低也会导致涂层内部应力集中倾向降低,减少摩擦过程中裂纹萌生位点^[18]。

3.2 NiCrBSi 涂层相结构

图 4 给出了经过高温摩擦磨损试验后 NiCrBSi 涂层表面非磨痕区域的 XRD 图谱。由图中可以看出,室温条件下涂层和经过热处理后涂层均以 γ -Ni 相为主,并含有一定量的 Cr-C、Cr-B 等硬质相以及 Ni-B、Fe-B 等相,上述物相也是 NiCrBSi 涂层常规的相组成。经历常温、200 和 400 $^{\circ}\text{C}$ 等热过程的 NiCrBSi 涂层 XRD 图谱显示,在 45°~60°之间具有较大的峰宽和峰面积,说明 NiCrBSi 涂层在使用温度低于 400 $^{\circ}\text{C}$ 时含有大量的非晶。与激光或堆焊方式制备的 NiCrBSi 涂层不同,超音速火焰喷涂涂层冷却速度快,导致涂层内部含有大量的非晶^[19-20]。经过

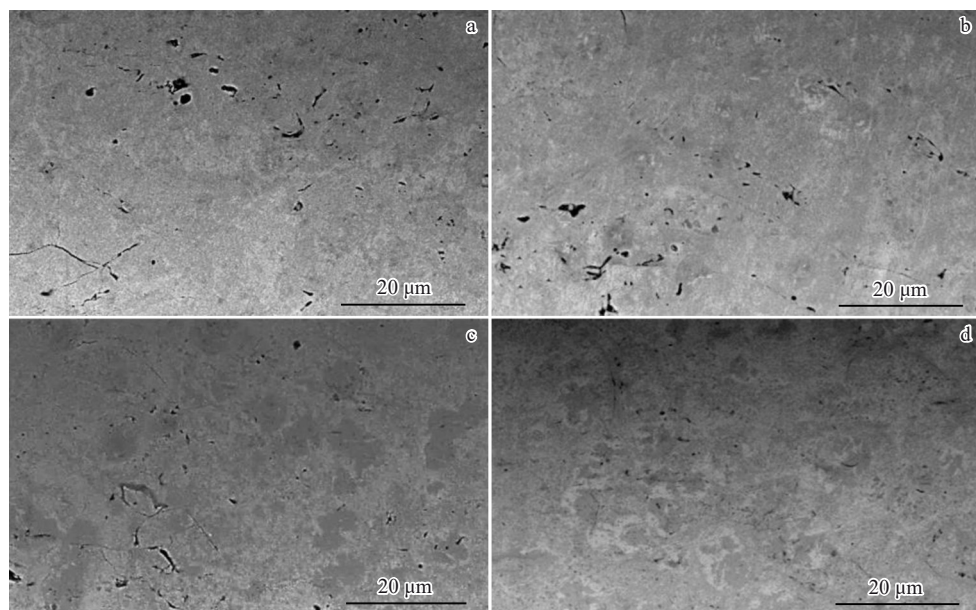


图 2 不同温度摩擦磨损试验后 NiCrBSi 涂层截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of NiCrBSi coatings after friction and wear test at different temperatures: (a) 25 $^{\circ}\text{C}$; (b) 200 $^{\circ}\text{C}$; (c) 400 $^{\circ}\text{C}$; (d) 600 $^{\circ}\text{C}$

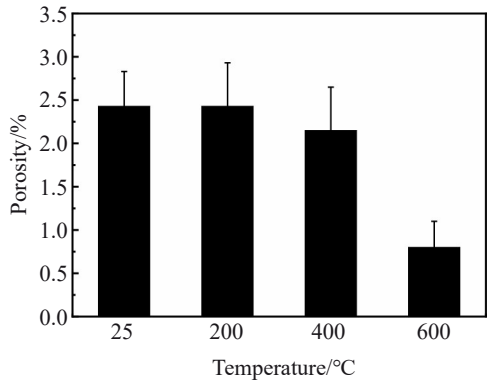


图3 不同温度摩擦磨损试验后 NiCrBSi 涂层孔隙率

Fig.3 Porosity of NiCrBSi coatings after friction and wear test at different temperatures

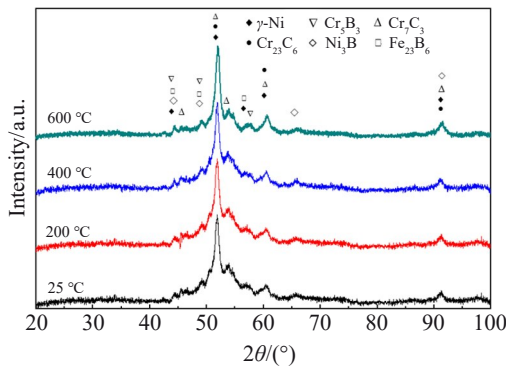


图4 高温摩擦磨损试验后 NiCrBSi 涂层表面非磨痕区域的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of non-abrasive area on NiCrBSi coating surface after friction and wear test at different temperatures

600 °C 热处理后在 45°~60° 之间的峰宽和峰面积显著降低,涂层内部结晶度显著提升。

图5 给出了 NiCrBSi 涂层的 DSC 曲线。由图可知,该涂层在约 505.1 °C 处出现明显的放热峰,起始温度为 489.3 °C,终止点为 515.1 °C,表明涂层在此温度区间内发生了结晶转变。结晶过程促使涂层内部组织结构发生

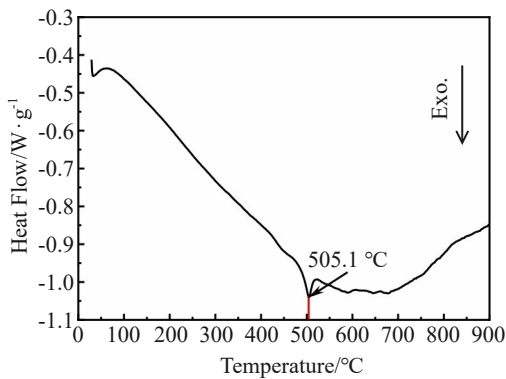


图5 NiCrBSi 涂层 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of NiCrBSi coating

变化,尤其是喷涂粒子之间的界面由于重结晶而逐渐弥合,孔隙减少甚至消失。因此,经过 600 °C 热处理的涂层相比 400 和 200 °C 热处理的涂层,其组织更为致密,孔隙率显著降低。由此可见,只有当热处理温度高于非晶相的结晶温度时,涂层的组织结构才能得到明显改善。已有研究表明,超音速火焰喷涂制备的 NiCrBSi 涂层在 312.3 和 501.8 °C 存在放热峰,其中 501.8 °C 对应非晶相的晶化转变温度^[21],该结果与本工作测得的结晶温度基本吻合。而等离子喷涂 NiCrBSi 涂层的 DSC 曲线则显示,其非晶相在 523 和 628 °C 发生晶化^[22]。这种差异主要归因于不同喷涂工艺中涂层所受热作用的区别:等离子喷涂具有更高的能量密度,使涂层在沉积过程中受到更强的热作用,从而可能促进非晶相的进一步结晶。然而,热喷涂过程通常伴随极快的冷却速率,使得 NiCrBSi 涂层中的非晶相结晶程度不如激光熔覆或等离子堆焊等工艺充分^[23]。此外, NiCrBSi 涂层在不同制备工艺中所经历的热历程不同,导致其初始相组成存在差异,进而在后续热处理过程中表现出不同的结晶行为。同时,涂层材料成分的差异也可能对其结晶温度产生影响。

为了研究涂层在高温下的表面以及磨痕氧化状态,对 NiCrBSi 涂层摩擦磨损试样的磨痕外表面以及磨痕内表面进行拉曼光谱分析,见图6。从图6a可以看出,室温下 NiCrBSi 涂层磨痕外表面未检测到氧化物;200 °C 下涂层磨痕外表面发生轻微的氧化,检测到微弱的 NiO 的拉曼峰;400 °C 下涂层磨痕外表面发生了明显的氧化, NiO、NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 的拉曼峰明显增强;600 °C 下 NiCr₂O₄ 和 Cr₂O₃ 的拉曼峰进一步增强,而 NiO 的拉曼峰接近消失。Cr₂O₃、NiCr₂O₄ 以及 NiO 是 NiCrBSi 涂层氧化后的主要成分,但氧化物的拉曼峰强随着工艺参数的变化也存在差异^[6,24]。图6b 磨痕内部的拉曼峰显示,室温、200、400 以及 600 °C 条件下磨痕内部均产生大量的氧化物,其中室温及 200 和 400 °C 拉曼峰相同。在摩擦过程中摩擦生热、新产生的磨屑以及裸露出的新的涂层材料接触氧气导致了涂层的氧化^[9],因此,室温以及 200 °C 条件下涂层磨痕内部同样产生了 NiO、SiO₂ 和 Cr₂O₃ 等氧化物。600 °C 时磨痕内部与磨痕外氧化物有明显的区别,检测到 NiO、SiO₂、Cr₂O₃ 以及 NiCr₂O₄ 等氧化物的拉曼峰。

NiCrBSi 涂层表面氧化物的反应公式和 600 °C 下吉布斯自由能计算公式见式(2)~(5)^[25-26]。Cr₂O₃ 具有最低的吉布斯自由能,依次为 SiO₂、NiO 和 NiCr₂O₄。由此可知, Cr₂O₃ 首先在高温以及摩擦的作用下产生,随后产生 SiO₂ 和 NiO。由于 Si 的含量较少,因此在涂层及磨痕表面很难检测到 SiO₂。NiCr₂O₄ 的吉布斯自由能最高,反应生成该物质需要更大的能量,因此在 600 °C 涂层及磨痕表面更容易检测到 NiCr₂O₄ 的存在。由于磨痕内部摩擦过程为非静态过程,摩擦副不断将 NiCr₂O₄ 破坏,同时磨

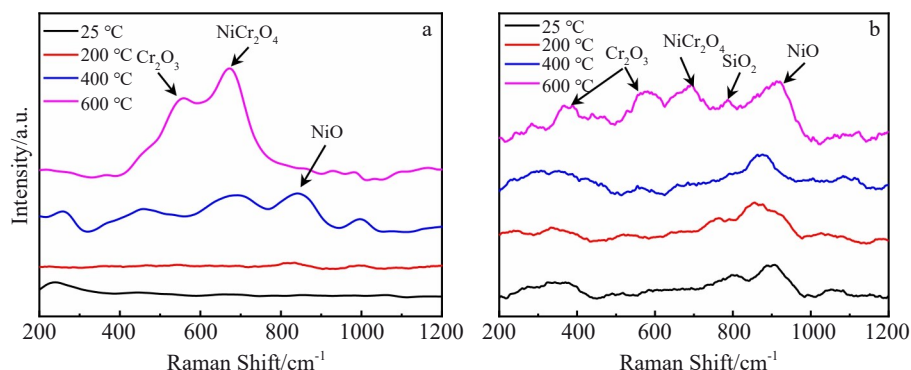
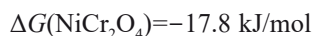
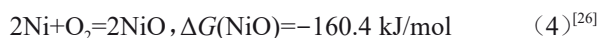
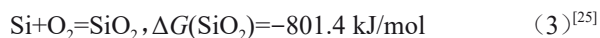
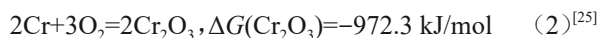


图6 不同温度下NiCrBSi涂层表面上磨痕外表面和磨痕内部的拉曼光谱

Fig.6 Raman spectra of unworn surface (a) and wear tracks (b) on NiCrBSi coating surface at different temperatures

痕表面不断地产生新鲜磨屑和磨痕表面,涂层磨痕产生NiO和SiO₂等产物,导致了400和600℃时磨痕内与磨痕外氧化产物存在明显的区别。



3.3 NiCrBSi涂层原位高温硬度

为研究高温下涂层硬度的变化规律,掌握涂层硬度对摩擦磨损性能的影响,测试了超音速火焰喷涂NiCrBSi涂层的原位高温维氏硬度。图7给出了NiCrBSi涂层在不同温度下的显微硬度。在室温状态下,NiCrBSi涂层的显微维氏硬度约为737 HV_{0.2}。随着涂层温度升高至200、400和600℃,涂层的显微维氏硬度分别降低至716、688和300 HV_{0.5}。在高温状态下NiCrBSi涂层的显微硬度会随着温度的升高而降低,当温度低于非晶的结晶温度时,涂层的硬度缓慢降低;当温度大于非晶的结晶温度,即约505℃时,涂层硬度则急剧下降。尽管在高温作用下,特别是超过200℃时,涂层内部发生明显的物理化学变化,涂层结晶度更高,孔隙率降低,但高温的热软

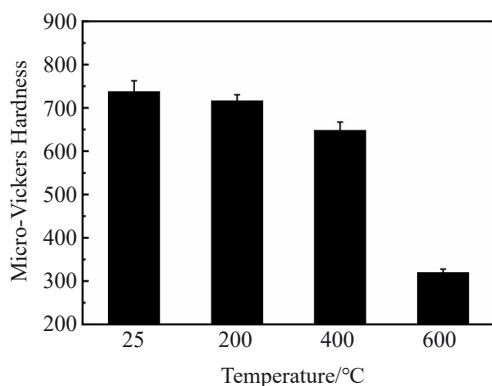


图7 不同温度下NiCrBSi涂层的显微硬度

Fig.7 Microhardness of NiCrBSi coatings at different temperatures

化作用是导致涂层硬度降低的主要原因^[27]。

3.4 NiCrBSi涂层摩擦学性能

3.4.1 涂层摩擦系数

图8给出了NiCrBSi涂层在不同温度下的摩擦系数曲线。从图中可以看出,在高温状态下,涂层的摩擦系数明显低于室温状态下的摩擦系数。在室温状态下,涂层在摩擦初始阶段的摩擦系数约为0.4。当摩擦进行600 s后,涂层的摩擦系数逐渐增大至约0.7并保持不变。在摩擦发生的初始阶段,摩擦副与涂层的接触面积小,摩擦系数低。随着摩擦的进行,摩擦副与涂层间的接触面积增大,摩擦系数升高。当温度为200℃时,涂层摩擦系数明显低于室温状态下的摩擦系数,摩擦系数相对稳定,平均摩擦系数约为0.38,且摩擦系数曲线的波动较小。当温度为400℃时,涂层的摩擦系数较200℃时的大,平均摩擦系数约为0.4。由于400℃时涂层的硬度明显低于200℃时涂层的硬度,摩擦副与涂层的接触面积大,导致了400℃时涂层的摩擦系数高于200℃。当温度为600℃时,在摩擦初始阶段的涂层摩擦系数为0.3~0.4,随着摩擦的进行,摩擦系数逐渐增大,至约1000 s时摩擦系数最大,约为0.5。随着摩擦的继续进行,摩擦系数逐渐降低,在摩擦进行2400 s后,摩擦系数趋于稳定,约

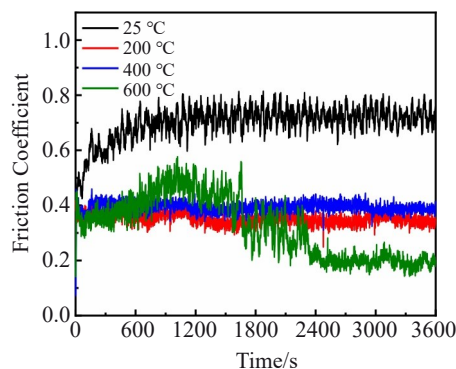


图8 不同温度下NiCrBSi涂层摩擦系数

Fig.8 Friction coefficients of NiCrBSi coatings at different temperatures

为 0.15。

高温下材料的摩擦系数降低在诸多研究中均有报导,涂层的氧化^[3,6,8]以及涂层在高温下的软化,摩擦阻力减小^[1-2,28]被认为是导致 NiCrBSi 涂层摩擦系数降低的原因。由图 6 可知,在常温和 200 °C 时涂层磨痕外表面几乎没有氧化膜的存在,且磨痕内部 NiO 和 Cr₂O₃ 的拉曼峰峰强相同。图 2、图 3 和图 7 的结果显示,200 °C 下涂层的微观组织结构、孔隙率、硬度与室温时的相同或接近。然而,在涂层显微结构、力学性能以及表面氧化膜均相同或接近的情况下,200 °C 时的涂层摩擦系数却显著低于室温条件下的涂层摩擦系数。由此可知,NiCrBSi 涂层的氧化并不是摩擦系数降低的主要原因,高温对于涂层摩擦系数的降低起到主要的作用。推测是由于高温的作用导致了涂层表面原子活化,原子的运动加剧,且与 Si₃N₄ 陶瓷摩擦副之间难以发生黏附作用,最终导致 NiCrBSi 涂层与 Si₃N₄ 陶瓷摩擦副之间的剪切力降低,摩擦系数降低^[29]。400 °C 下涂层磨痕内部的氧化程度与 200 °C 和室温摩擦时相同,但是由于涂层硬度较 200 °C 和室温时明显降低,摩擦副与涂层的接触面积增大,涂层摩擦系数高于 200 °C 时的摩擦系数。在 600 °C 下涂层的摩擦系数呈现先增大后降低、直至平稳的变化规律。在摩擦的初始阶段,由于高温的作用以及氧化膜的减摩作用,涂层的摩擦系数相对较低,约为 0.35。在 600 °C 下涂层硬度显著降低,同时随着摩擦的进行,涂层材料不断被去除,摩擦副与涂层的接触面积增大,且不稳定、易破碎的氧化层在往复摩擦中产生的碎屑在界面形成“三体磨粒”,使得磨粒磨损加重,涂层的摩擦系数逐渐增大至约 0.5。而当磨痕宽度和深度增大时,摩擦副在涂层表面的接触应力降低,涂层的磨损速率较初始阶段小。此时,高温以及摩擦

的作用促使涂层表面及磨痕内部产生的大量 NiO、NiCr₂O₄、SiO₂ 和 Cr₂O₃ 等氧化物碎屑被压实,从而重新使氧化物起到润滑的作用,并促进了涂层摩擦系数降低。

3.4.2 涂层磨损率

图 9 给出了 NiCrBSi 涂层的磨痕三维形貌和磨痕截面曲线。涂层在常温下的磨痕较浅,磨痕深度约为 8 μm。涂层在高温下的磨痕深度显著增大,200、400 和 600 °C 条件下的磨痕深度分别为 23、32 和 37 μm。通过测试软件积分磨痕面积求得涂层的磨损量,并计算涂层的磨损率。图 10 给出了不同温度下涂层的磨损率。由磨损率数据可知,随着温度的升高,涂层的磨损率增大。在常温下 NiCrBSi 涂层的磨损率约为 2.0×10⁻⁵ mm³/(N·m),随着温度升高至 200、400 和 600 °C,涂层的磨损率分别增大至 6.6×10⁻⁵、10.1×10⁻⁵ 和 11.3×10⁻⁵ mm³/(N·m)。尽管在 200 °C 时 NiCrBSi 涂层的硬度与常温下的涂层硬度接近,但涂层的磨损率是常温状态时的 3.3 倍。因此,涂层硬度并不是影响涂层耐磨性的唯一因素,温度的升高导致了涂层表面原子运动的加剧以及喷涂粒子间的界面活化,在摩擦过程中加剧了原子以及喷涂粒子的移除速率,导致了涂层磨损率的增大。涂层在 600 °C 时的磨损率最大,但仅略高于 400 °C 时的磨损率,显著高于 200 °C 时的磨损率。在更高的温度和硬度降低的双重的作用下,涂层的磨损率逐渐增大,但高温下 NiCrBSi 涂层的摩擦学性能呈现复杂的演变规律,导致涂层磨损特性呈现非线性性的变化。

3.4.3 涂层磨痕形貌与磨损机制

图 11 给出了不同温度下涂层的磨痕形貌。为掌握涂层磨痕表面粗糙度的变化规律,分别测试了沿着摩擦方向和垂直于摩擦方向的磨痕表面粗糙度,见图 12。由

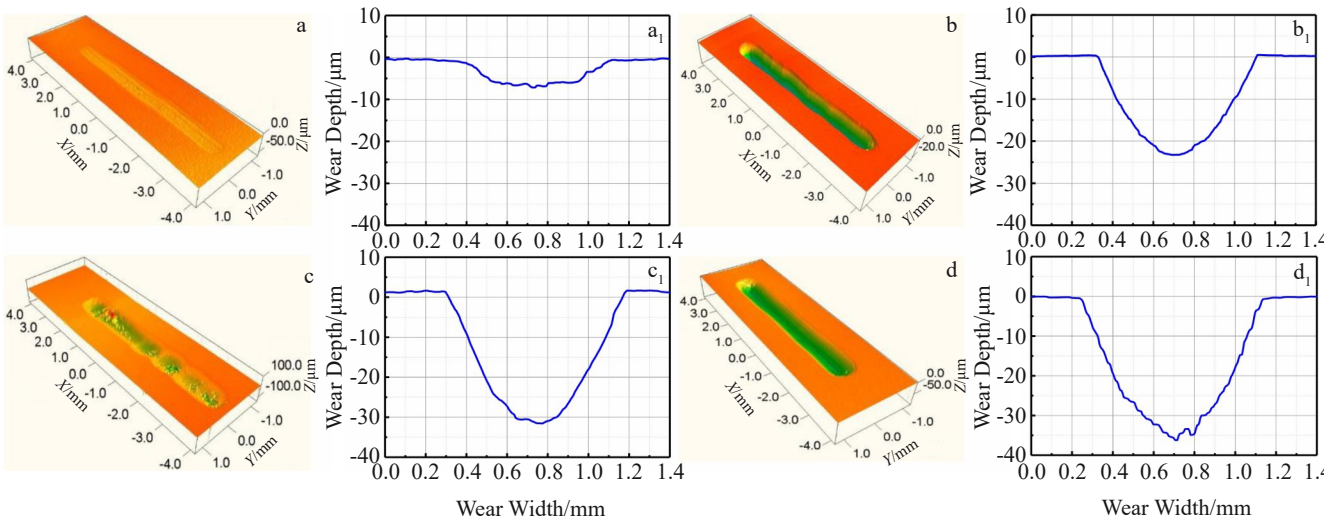


图 9 不同温度下 NiCrBSi 涂层磨痕三维形貌和磨痕截面曲线

Fig.9 Three dimensional wear marks (a–d) and wear trace curves (a₁–d₁) of NiCrBSi coatings at different temperatures: (a, a₁) 25 °C; (b, b₁) 200 °C; (c, c₁) 400 °C; (d, d₁) 600 °C

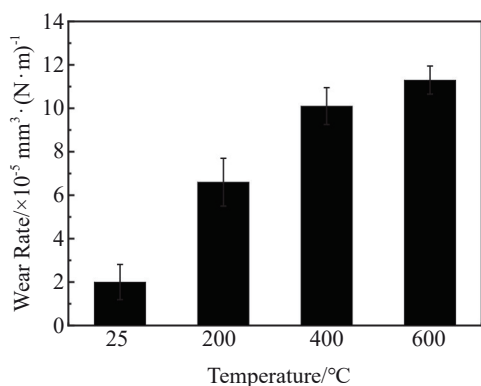


图 10 不同温度下 NiCrBSi 涂层磨损率

Fig.10 Wear rate of NiCrBSi coatings at different temperatures

图 11a 和 11b 常温下的磨痕形貌可以看出,磨痕表面相对粗糙,磨痕表面有深灰色的磨屑堆积。图 11b 高倍率的磨痕形貌显示,涂层表面存在涂层组织剥落的特征。涂层组织的剥落是因涂层内聚力较低,往复摩擦载荷的作用下涂层表面疲劳所导致^[4],造成粒子脱落,且该现象在热喷涂 NiCrBSi 涂层中较为常见^[1-4]。块状的涂层剥落形成磨粒,一部分磨粒在摩擦副挤压作用下破碎,在磨痕的低洼处形成深灰色的磨屑堆积;另一部分磨粒则在摩擦副的挤压牵引下在涂层表面形成较大宽度的划痕。涂层磨痕在沿着摩擦方向和垂直于摩擦方向上的表面粗糙度相同,约为 0.1 μm 。

图 11c 和 11d 给出了 200 °C 下的磨痕形貌。从图 11c 可以看出涂层的磨痕表面存在喷涂粒子疲劳剥落形成的

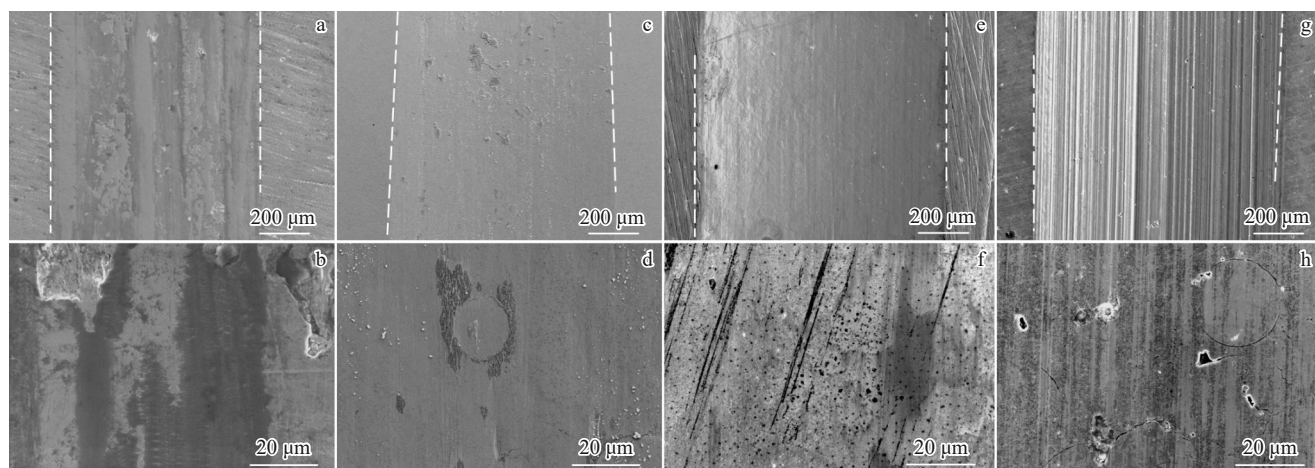


图 11 不同温度下 NiCrBSi 涂层的磨痕形貌

Fig.11 Morphologies of wear marks on NiCrBSi coatings at different temperatures: (a-b) 25 °C; (c-d) 200 °C; (e-f) 400 °C; (g-h) 600 °C

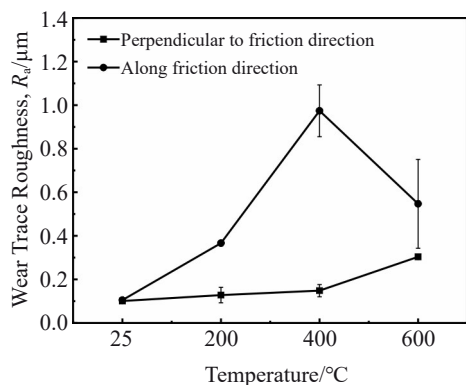


图 12 不同温度下 NiCrBSi 涂层磨痕表面粗糙度

Fig.12 Surface roughness of wear marks on NiCrBSi coatings at different temperatures

磨屑,以及磨屑作为磨粒在磨痕表面形成的划痕特征。图 11d 显示磨痕表面相对光滑,这与图 11b 显示的磨痕形貌有较大的差别。Li 等^[28]认为,在更高温度下的涂层氧化是磨痕呈现类似“光滑”表面的原因。磨痕粗糙度结果

显示,沿着摩擦方向的粗糙度约为 0.37 μm ,而垂直于划痕方向的粗糙度仅为 0.13 μm 。这一结果说明,沿摩擦方向上涂层在交变摩擦力的作用下发生严重的疲劳剥落。由于该 NiCrBSi 涂层在超过 505 °C 时才发生结晶反应。因此,在 200 °C 下喷涂粒子并未发生熔合,喷涂粒子界面反而因温度的升高而活化,导致喷涂粒子在剪切作用下发生剥落。

图 11e 和 11f 给出了 400 °C 下涂层的磨痕形貌,显示与 200 °C 接近的磨痕形貌特征,但表面粗糙度更大。涂层磨痕粗糙度显示,沿着摩擦方向的粗糙度约为 0.97 μm ,而垂直于摩擦方向的粗糙度仅为 0.15 μm 。涂层在 400 °C 下硬度显著降低,涂层弹塑性变形量更大,导致涂层在摩擦方向发生更严重的疲劳剥落,涂层磨损量和磨痕粗糙度增大。

图 11g 和 11h 为涂层在 600 °C 条件下的磨痕形貌,显示出严重的磨粒磨损特征。磨痕粗糙度结果显示,600 °C 下涂层的硬度不足 400 °C 时的 1/2,在接触载荷下涂层发生更大的塑性变形。尽管 NiCrBSi 涂层在 600 °C

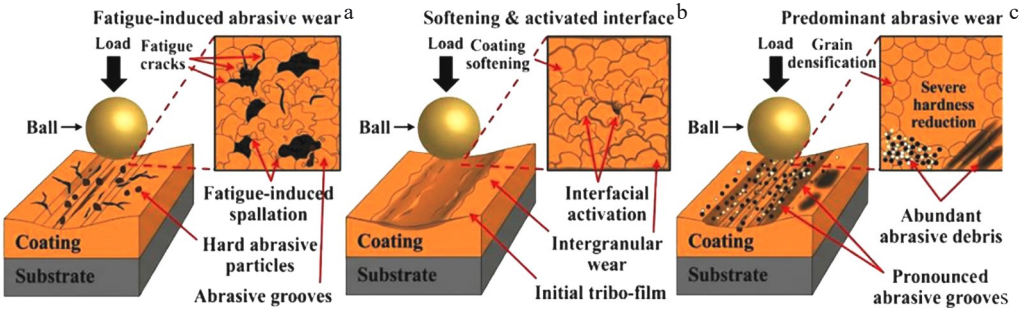


图 13 NiCrBSi 涂层随服役温度升高时磨损机制演变

Fig.13 Wear mechanism evolution of NiCrBSi coating as a function of service temperature: (a) room temperature; (b) 200–400 °C; (c) 600 °C

高温下的孔隙率降低,显微组织显著改善,但涂层内部仍是喷涂粒子堆叠结构,喷涂粒子间未形成有效的冶金结合。在接触载荷和摩擦力的耦合作用下,涂层易产生微裂纹,导致喷涂粒子间的开裂和疲劳剥落。剥落的喷涂粒子则形成磨粒,造成磨痕严重的磨粒磨损。此时,涂层磨损机制为疲劳磨损和磨粒磨损的复合磨损机制。

图 13 总结了 NiCrBSi 涂层在服役温度升高时的磨损机制的转变。NiCrBSi 涂层的磨损机制的演变主要受涂层硬度、界面结合状态和致密化程度共同调控。室温和 200 °C 时,磨损机制以疲劳剥落为主,伴随磨粒磨损,这是由于喷涂粒子间内聚力较低,在往复载荷下易萌生疲劳裂纹导致粒子脱落;400 °C 时,涂层硬度显著下降,塑性变形增大,沿摩擦方向的疲劳剥落加剧;600 °C 时,尽管涂层发生结晶致密化,但粒子间仍未形成有效冶金结合,在接触载荷作用下微裂纹沿界面扩展导致粒子剥落,剥落颗粒作为磨粒加剧磨损,形成疲劳剥落与磨粒磨损的耦合机制,其中磨粒磨损占据主导。

4 结论

1) NiCrBSi 涂层在约 505 °C 附近由非晶结构逐步向晶态结构转变,这种转变在一定程度上促进了组织致密化并降低孔隙率,但同时伴随显著的热软化效应,使涂层显微硬度快速下降。这表明,结晶行为虽有利于改善微观结构完整性,但并不能单独保证高温条件下的耐磨性能,其对摩擦磨损性能的影响需结合力学性能退化进行综合评估。

2) 高温条件下摩擦系数的持续降低源于热激活效应与氧化润滑作用的协同影响。随着温度升高,界面黏附作用减弱,同时摩擦过程中生成的 NiO、Cr₂O₃ 及 NiCr₂O₄ 等氧化物,逐渐在磨痕表面形成相对稳定的覆盖层,在一定程度上发挥固体润滑作用,使摩擦过程趋于稳定。该结果表明, NiCrBSi 涂层在高温摩擦环境中能够通过界面化学反应实现一定的自调节摩擦行为。

3) 尽管高温下涂层摩擦系数降低,但其磨损率仍随温度升高而显著增加,其根本原因在于高温软化削弱了

涂层抵抗磨粒切削和材料剥离的能力。当温度升高至 600 °C 时,涂层磨损机制由以疲劳磨损为主逐渐向磨粒磨损转变,导致磨损加剧。该结果表明,在高于非晶结晶温度的服役条件下,传统 NiCrBSi 涂层难以同时实现低摩擦与低磨损,后续研究需通过成分优化或结构设计来提升其高温综合服役性能。

参考文献 References

- [1] Han Bingyuan(韩冰源), Gao Xianghan(高祥涵), Du Wenbo(杜文博) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2024, 60(24): 177
- [2] Chen Lijia(陈立佳), Zhao Lidong(赵力东), Wang Xu(王旭) *et al. Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2021, 42(5): 65
- [3] Günen A, Çürük A. *JOM*[J], 2020, 72(2): 673
- [4] Singh G, Kaur M, Upadhyaya R. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2019, 28(5): 1081
- [5] Fernandes F, Polcar T, Loureiro A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 281: 11
- [6] Ren Y, Liu X, Chang C *et al. Ceramics International*[J], 2024, 50(13): 22947
- [7] Grain A K, Singh N K, Maurya S S *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2024, 150: 111748
- [8] Wen Z, Zhao B G, Kong D J. *Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2018, 71(10): 2565
- [9] Liu Jie(刘杰), Liu Xia(刘侠), Hu Kai(胡凯) *et al. China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2020, 33(3): 119
- [10] Liu L M, Xu H F, Xiao J K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 325: 548
- [11] Wang Jiawei(王佳伟), Yang Zhenlin(杨振林), Lv Wenquan(吕文泉) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2023, 43(12): 1486
- [12] Winkelmann H, Badisch E, Kirchgaßner M *et al. Tribology Letters*[J], 2009, 34(3): 155
- [13] Shu F Y, Wu L, Zhao H Y *et al. Materials Letters*[J], 2018, 211: 235
- [14] Yu Ting(余廷), Chen Jie(陈杰), Rao Xixin(饶锡新) *et al. Laser & Optoelectronics Progress*(激光与光电子学进展)[J], 2019, 56(10): 241

- [15] Planche M P, Liao H, Normand B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 200(7): 2465
- [16] Deshpande S, Sampath S, Zhang H. *Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 200(18–19): 5395
- [17] Chen L Y, Xu T X, Lu S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2018, 350: 436
- [18] Wang Jinlong(王金龙), Wang Huiming(王慧明), Li Yingju(李应举) *et al. Chinese Journal of Materials Research*(材料研究学报)[J], 2023, 38(7): 481
- [19] Guo H J, Li B, Lu C *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 789: 966
- [20] Zhang Z Q, Wang H D, Xu B S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 261: 60
- [21] Li C J, Wang Y Y, Li Hua. *Journal of Vacuum Science & Technology A*[J], 2004, 22(5): 2000
- [22] Zheng Zhenhuan(郑振环), Li Qiang(李强), Xue Huan(薛唤) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2007(5): 596
- [23] Li Yong(李勇), Chang Zhe(常哲), Xie Weiwei(谢威威) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2025, 54(10): 2553
- [24] Wang Zhiqiang(王志强), Liu Xia(刘侠), Zhang Shihong(张世宏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2024, 53(3): 825
- [25] Allison T C. *National Institute of Standards and Technology*[EB/OL]. (2022-7-29)[2025-12-01]. <https://catalog.data.gov/?q=nist-janaf-thermochemical-tables&sort=relevance>
- [26] Kale G M, Fray D J. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1994, 25(3): 373
- [27] Sun Xundong(孙训东), Sun Wen(孙文), Huang Jibo(黄继波) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2025, 54(2): 22
- [28] Li L, He K, Sun S Y *et al. Tribology Letters*[J], 2020, 68(1): 26.
- [29] Rukhande S W, Rathod W S, Bhosale D. *Tribology in Industry*[J], 2021, 43(2): 247

Tribological Behavior of High-Velocity Oxygen-Fuel-Sprayed NiCrBSi Coatings at Elevated Temperatures

Du Pengcheng¹, Yang Rentao², Wu Zhengjiang³, Fan Mingzhen¹, Zhang Yan¹, Yuan Zhennan¹, Chen Tongzhou¹

(1. State Key Laboratory of Special Materials Surface Engineering, China Academy of Machinery Wuhan Research Institute of Materials Protection Co., Ltd, Wuhan 430030, China)

(2. The Third Gas Production Plant of Changqing Oilfield, Xi'an 710018, China)

(3. Wuhan Second Ship Design Research Institute, Wuhan 430010, China)

Abstract: A NiCrBSi coating was fabricated on 304 stainless steel substrate using high-velocity oxygen-fuel (HVOF) spraying. The tribological behavior of the coating was investigated at room temperature (RT), 200 °C, 400 °C, and 600 °C to reveal the effect of elevated temperatures on its wear mechanisms. The effects of temperature on the microstructure and mechanical properties of the coating were analyzed by scanning electron microscope and high-temperature microhardness tester, respectively. The morphology and chemical composition of the wear tracks were characterized using white light interferometer and Raman spectroscopy. The results show that the NiCrBSi coating exhibits a distinct crystallization exothermic peak at approximately 505 °C. Above this temperature, the crystallinity and microstructure of the coating are significantly improved. As the temperature increases, both the porosity and microhardness of the coating generally decrease, with a relatively gentle decrease below 505 °C and a sharp drop beyond it. The combined effect of mechanical action between the coating and the counterpart ball and the high-temperature environment induces oxidation during friction, generating oxides such as NiO, Cr₂O₃, and NiCr₂O₄. At temperatures below 505 °C, the high-temperature environment leads to a certain reduction in friction coefficient. With a further increase in temperature, the lubricating effect of the oxides further contributes to the decrease in friction coefficient. Meanwhile, the wear rate of the coating continuously increases with temperature, rising from $2.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ at RT to $11.3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ at 600 °C. At RT, the dominant wear mechanism is fatigue wear. As the temperature increases to 600 °C, the marked decrease in coating microhardness leads to the generation of substantial debris, making abrasive wear the predominant mechanism. In engineering applications, the determination of the amorphous transition temperature of NiCrBSi coatings provides essential data for the design of coating service temperatures and the formulation of heat treatment processes.

Key words: high-velocity oxygen-fuel spraying; NiCrBSi coating; in-situ high-temperature hardness; oxidation; tribological properties

Corresponding author: Wu Zhengjiang, Master, Senior Engineer, Wuhan Second Ship Design Research Institute, Wuhan 430010, P. R. China, E-mail: wzj1226@163.com