

## 不同 pH 值溶液对 Ni 基涂层表面摩擦学性能的影响

乔丽霞\*

河南交通职业技术学院汽车学院, 河南 郑州 450005

**摘要** 以极端环境下钻探工具表面激光熔覆涂层为研究对象, 针对其表面在酸碱环境中的摩擦失效等问题, 探究了激光熔覆涂层在不同 pH 值溶液润滑条件下的摩擦学规律。采用激光熔覆技术制备冶金涂层, 对涂层组织进行观察, 以研究不同 pH 值溶液润滑条件下涂层的摩擦学性能。结果表明, 涂层组织致密、元素分布均匀且与基体呈良好的冶金结合。不同 pH 值溶液润滑条件下的磨损机理主要以黏着磨损和氧化磨损为主, 涂层摩擦系数受 pH 值变化的影响不大, 且腐蚀与摩擦会导致涂层在碱性环境下产生严重的分层脱落现象。

**关键词** 材料; 激光熔覆; 微组织; pH 值; 摩擦

中图分类号 TH117

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1116001

## Effect of Different pH Value Solution on Tribological Properties of Nickel-Based Coatings

Qiao Lixia\*

Automobile College, Henan College of Transportation, Zhengzhou 450005, Henan, China

**Abstract** In this paper, taking laser cladding coating on drilling tool surface in extreme environment as the research object, aiming at the friction failure of its surface in acid and alkali environment, and the tribological law of laser cladding coating under different pH value lubrication conditions is explored. Metallurgical coatings are prepared by laser cladding technology, the microstructure of coatings is observed, and the tribological properties of coatings under the different pH value lubrication conditions are studied. The results show that the coating is density, element distribution is uniform, and present good metallurgical bonding to the substrate. The main wear mechanism under different pH value and lubricating mainly adhesive wear and oxidation wear, and pH value has less influence on the friction coefficient of coating. The coatings present serious falling layer phenomenon due to corrosion and friction together on the alkaline environment.

**Key words** materials; laser cladding; microstructure; pH value; friction

## 1 引言

随着国民经济的飞速发展, 我国对能源的需求也飞速增长, 为协同经济快速发展, 人民生活水平迅速提升, 能源的开发和利用得到了各行各业的重点关注。钻探或勘探是人类获取自然资源的重要

手段, 通过开采地底、海底自然资源或采取地层的剖面实况、实体样本进行实验获取相关数据资料<sup>[1]</sup>。俗话说: “工欲善其事, 必先利其器”, 石油、煤矿及地质勘探等工程中使用的钻探工具面临着极端苛刻的服役环境, 因此, 钻探工具是实现能源开发的重要一环。除了与土壤、岩石、泥浆、海水产生强烈

收稿日期: 2021-12-02; 修回日期: 2022-01-14; 录用日期: 2022-01-20

基金项目: 河南省高等学校青年骨干培养计划(2016GGJS-249)、河南省交通运输重点科技计划(2019J2)

通信作者: \*80774679@qq.com

摩擦以外,钻探工具还会接触各种 pH 值的液体,这类液体充当摩擦副间的润滑溶液,对钻探工具表面的摩擦产生重要影响<sup>[2-4]</sup>。

激光熔覆技术是一种提升材料表面性能的重要防护技术,有望解决钻探工具的表面性能<sup>[5-7]</sup>。该项技术借助高能束激光将材料熔化在基材表面凝固后形成冶金涂层,具有快热快冷的工艺特点。涂层具有高硬、高耐磨等优异特性<sup>[8-9]</sup>,可以制备绝大多数金属或陶瓷增强金属涂层。相比堆焊、喷涂、电镀和气相沉积技术,激光熔覆具有稀释度小、组织致密、涂层与基体结合好、粒度及含量变化大等特点,已在冶金、机械矿山、石油、化工等领域得到了广泛应用<sup>[10-12]</sup>。

关于环境因素对材料摩擦学性能的影响研究较多,不同 pH 值溶液对金刚石材料的摩擦学性能研究表明,材料的摩擦系数会随溶液 pH 值的升高或降低发生变化,主要由金刚石在摩擦过程发生的石墨化效应导致<sup>[13]</sup>。不同 pH 值环境下其他材料的摩擦学研究表明,氢离子及氢氧根离子对摩擦学性能的影响较大,界面处溶液的化学腐蚀也会影响摩擦磨损<sup>[14-15]</sup>。不同 pH 值溶液对材料的摩擦磨损主要受溶液成分及磨损界面化学腐蚀的影响,本文以

极端环境下钻探工具的表面涂层为研究对象,针对工具表面承受的复杂工况,研究了材料在不同 pH 值环境下的摩擦性能,旨在了解不同 pH 值环境对激光熔覆摩擦学性能的影响规律,为推广激光熔覆涂层的发展应用提供了理论支持。

## 2 实验材料与方法

### 2.1 润滑溶液的选择

为模拟不同 pH 值环境下钻探工具的实际服役工况,选择去离子水、盐酸与氢氧化钠作为润滑溶液,分别配置 pH 值为 3、5、7、9 和 11 的五种溶液。其中,pH 值为 3 和 5 的两种溶液用盐酸溶液与去离子水配置,pH 值为 7 的溶液为去离子水,pH 值为 9 和 11 的溶液使用氢氧化钠与去离子水配置。为保证溶液均匀混合,实验前 10 min 内用磁力搅拌器进行充分搅拌。

### 2.2 涂层材料与制备方法

选择常见的 45 钢作为熔覆涂层的基体材料,选择应用广泛且性能良好的 Ni60 粉末作为激光熔覆材料。Ni60 涂层具有优良的耐磨性、耐蚀性和抗高温氧化等综合性能,已被广泛应用于冶金、机械矿山、石油、化工等领域,Ni60 粉末的成分如表 1 所示。

表 1 Ni60 粉末的成分

Table 1 Composition of the Ni60 powder

unit: %

Element	C	Cr	B	Si	Fe	Ni
Mass fraction	0.6-1	18-20	2.5-4.5	3-4.5	≤15	balance

激光熔覆前,将 Ni60 粉末在 120 °C 干燥箱内干燥 2 h,并用砂轮机将基材表面的氧化皮打磨干净。通过激光熔覆系统(功率为 3 kW 的 IPG 激光器)将 Ni60 粉末在 45 钢表面制备成无缺陷的冶金涂层,主要熔覆参数:激光功率为 1.8 kW,扫描速度为 18 mm/s,送粉率为 1.2 r/min。分别进行单层单道涂层与多道搭接涂层的制备,用线切割将单层单道涂层切割成尺寸为 10 mm×10 mm×10 mm 的样块,进行磨抛处理后观察熔覆组织;用线切割将多道搭接涂层切割成尺寸为 20 mm×20 mm×10 mm 的样块,将表面涂层磨平用于摩擦磨损实验。

### 2.3 分析方法

采用场发射扫描电子显微镜(ZEISS Sigma 300)对涂层的组织形貌、元素分布及磨痕形貌进行分析;采用摩擦磨损试验机(UMT-3)对涂层的摩擦学性能进行测试,对磨球的材料为氧化铝,时间为 30 min,载荷为 5 N,频率为 5 Hz,在摩擦磨损开始

前先用滴管将配置好的润滑液体滴于待磨覆层表面;采用白光干涉仪(Bruker)观察磨痕的三维形貌。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层组织形貌观察

图 1(a)为 Ni60 涂层的整体宏观形貌,图 1(b)、图 1(c)、图 1(d)分别为 Ni60 涂层底部、中部、顶部的组织形貌。观察发现:熔覆层内呈良好的冶金结合,且无明显裂纹、气孔等缺陷;涂层与基体界面为一层结合良好的平面晶组织;涂层底部主要由胞状晶与柱状树枝晶组成,涂层中部多为粗大的柱状树枝晶,涂层顶部主要由细小的柱状树枝晶与部分等轴状树枝晶组成。涂层的组织形貌主要受凝固过程中大速率和温度梯度的影响,当液态金属直接接触冷基体时会产生较大的温度梯度,导致界面位置产生一层平面晶;沿垂直于界面方向继续凝固时,熔池热传导速率降低,温度梯度逐渐下降,使界面上方出现胞



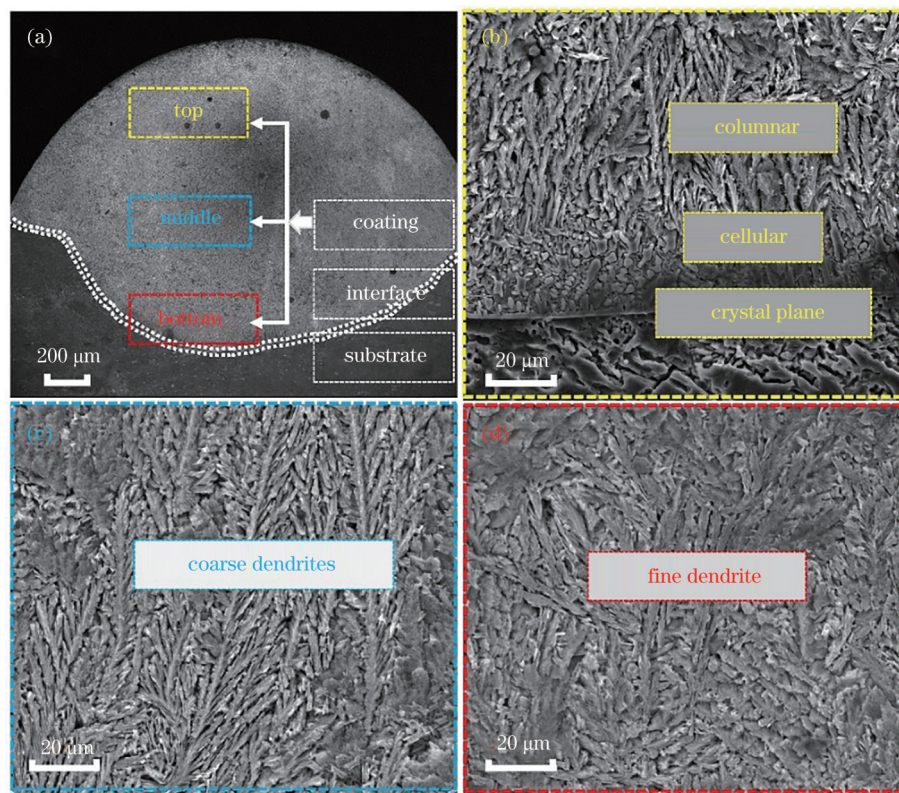


图 1 Ni60 涂层不同位置的晶粒形态。(a) 宏观形貌；(b) 底部；(c) 中部；(d) 顶部

Fig. 1 Grain morphology of the Ni60 coating at different positions. (a) Macroscopic morphology; (b) bottom; (c) middle; (d) top

状晶和柱状树枝晶；随着凝固的继续进行，柱状树枝晶沿垂直于界面的散热方向优先生长，同时在一次枝晶主干上形成二次枝晶，导致了涂层中部的粗大柱状树枝晶；在涂层顶部，温度梯度较小，形核质点较多，导致表层形成了较多细小的等轴状树枝晶。

对 Ni 基激光熔覆涂层中部组织及界面位置进行了元素线扫描测试，涂层线扫描分析了涂层中  $400\ \mu\text{m}$  范围内的元素分布情况，界面线扫描分析了垂直界面方向  $250\ \mu\text{m}$  范围内的元素分布情况。图 2(a) 为熔覆层的扫描电子显微镜 (SEM) 图像，图 2(b) 为涂层内的线扫描结果，主要分析了 C、O、Si、Cr、Fe、Ni 等元素。可以发现，涂层中的组织致密，无裂纹、气孔等缺陷，C、O、Si、Cr、Fe、Ni 等元素在  $400\ \mu\text{m}$  范围内的波动较小，无突发性陡升或陡降变化。这表明在熔覆层中各类元素得到了充分熔化与扩散，凝固后的元素分布均匀，这对于致密组织、减少缺陷、提升材料性能具有重要意义。图 2(c) 为界面位置的 SEM 图像，可以发现，界面附近组织致密，无任何缺陷且呈良好的冶金结合。图 2(d) 为界面附近的线扫描结果，可以发现，Fe、Ni 两种主要元素在界面位置均发生突变，原因是熔覆过程中涂层组织与基材表层发生了充分熔化，导致

涂层中的 Ni 元素和基体中的 Fe 元素发生了互扩散，凝固后形成冶金结合界面，阻碍了元素的进一步扩散，导致基体中 Fe 元素与涂层中的 Ni 元素较高，其他元素的含量则较少，元素含量线保持相对稳定。为了更直观地观察涂层的元素分布，对熔覆层组织进行了面扫描测试，结果如图 3 所示。可以发现，涂层不同位置的 Ni、Fe、Cr、Si、B、C 等元素分布以及各种元素在涂层中的分布比较均匀。

### 3.2 不同 pH 值溶液润滑条件下涂层的摩擦学性能

采用摩擦磨损试验机对不同润滑溶液作用下材料的摩擦学性能进行研究，图 4(a) 为材料摩擦系数随时间的变化曲线，图 4(b) 为不同 pH 值润滑溶液的平均摩擦系数。可以发现：对磨材料的跑合期约为  $4\sim 5\ \text{min}$ ， $5\ \text{min}$  以后能快速进入稳定摩擦阶段，且摩擦系数曲线的波动不大；润滑溶液 pH 值分别为 3、5、7、9、11 时材料的平均摩擦系数分别为 0.3248、0.339、0.2713、0.3896、0.3292，总体上摩擦系数在  $0.25\sim 0.40$  范围内，符合激光熔覆涂层的摩擦学规律；当润滑溶液的 pH 值为 7 时，材料的摩擦系数最低，其余 pH 值环境下材料的摩擦系数略高，但整体变化微小，这表明酸碱条件对熔覆层摩



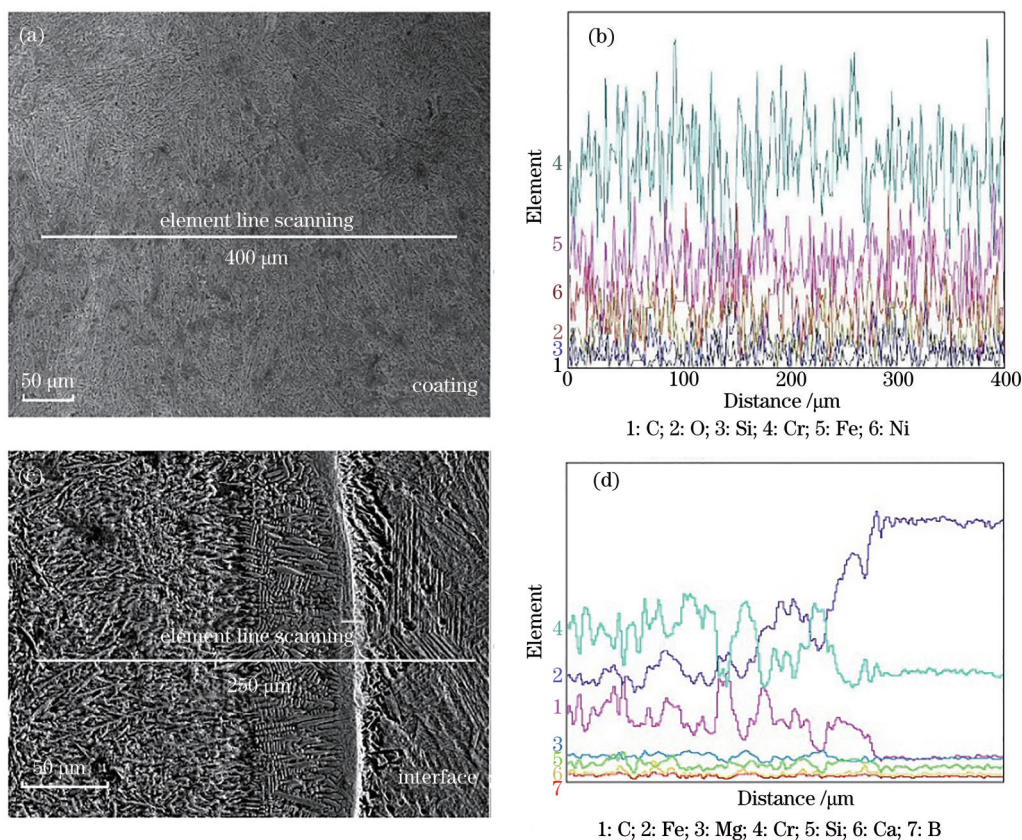


图 2 熔覆层中元素的线扫描结果。(a)涂层的 SEM 图像;(b)涂层的线扫描结果;(c)界面的 SEM 图像;(d)界面的线扫描结果  
 Fig. 2 Line scanning results of elements in cladding layer. (a) SEM image of coating; (b) line scanning result of coating; (c) SEM image of interface; (d) line scanning result of interface

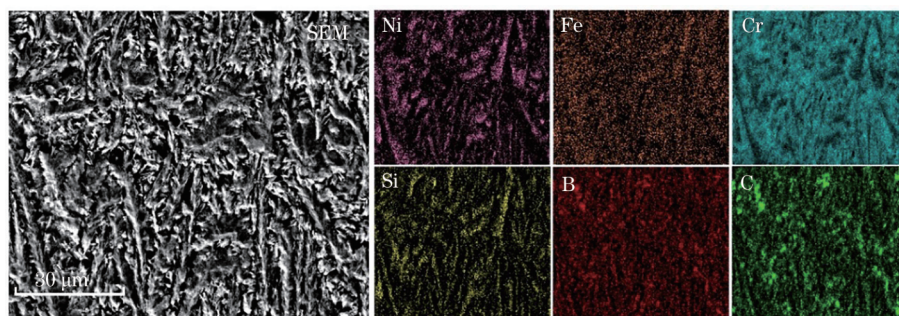


图 3 熔覆层中元素的面扫描结果  
 Fig. 3 Surface scanning results of elements in cladding layer

擦系数的影响不大。酸碱环境下摩擦系数升高的原因主要是摩擦过程中存在一定的腐蚀行为,在摩擦力与酸碱溶液的共同作用下涂层表面被不均匀腐蚀,导致摩擦表面出现不同程度的结构演变,即逐渐粗糙化并出现不同的腐蚀产物。

采用白光干涉仪观察不同磨痕形貌,检测其磨损体积( $\mu\text{m}^3$ )并对比分析了不同 pH 值溶液中 Ni 基激光熔覆层的摩擦学行为。图 5 为不同 pH 值溶液作用下材料的磨损体积与磨痕三维形貌。可以发

现,润滑溶液的 PH 值从 3 提升至 11 时,磨损体积呈线性上升趋势,总磨损体积在  $3.1 \times 10^6 \sim 3.7 \times 10^6 \mu\text{m}^3$  范围。由三维磨损形貌可知,每种 pH 值润滑作用下均存在一定的磨损犁沟,随着 pH 值的增大(由酸至碱),涂层表面的材料流失会越来越严重。原因是碱性溶液为氢氧化钠与水混合,在摩擦的热-力作用下导致氢氧化钠析出,加速了对材料的腐蚀作用,在化学腐蚀作用下材料表面粗化,使其硬度减小,降低了耐磨性。



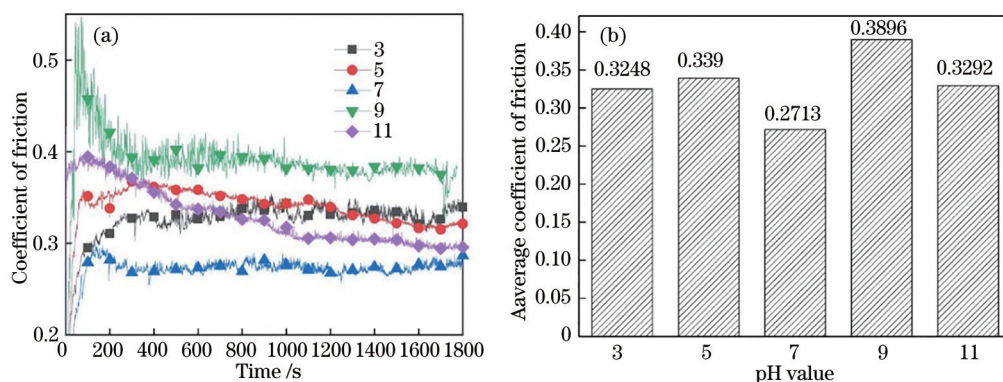


图 4 不同 pH 值溶液作用下的摩擦系数。(a)摩擦系数-时间曲线;(b)平均摩擦系数

Fig. 4 Friction coefficient under the action of solution with different pH values. (a) Friction coefficient - time curve; (b) average coefficient of friction

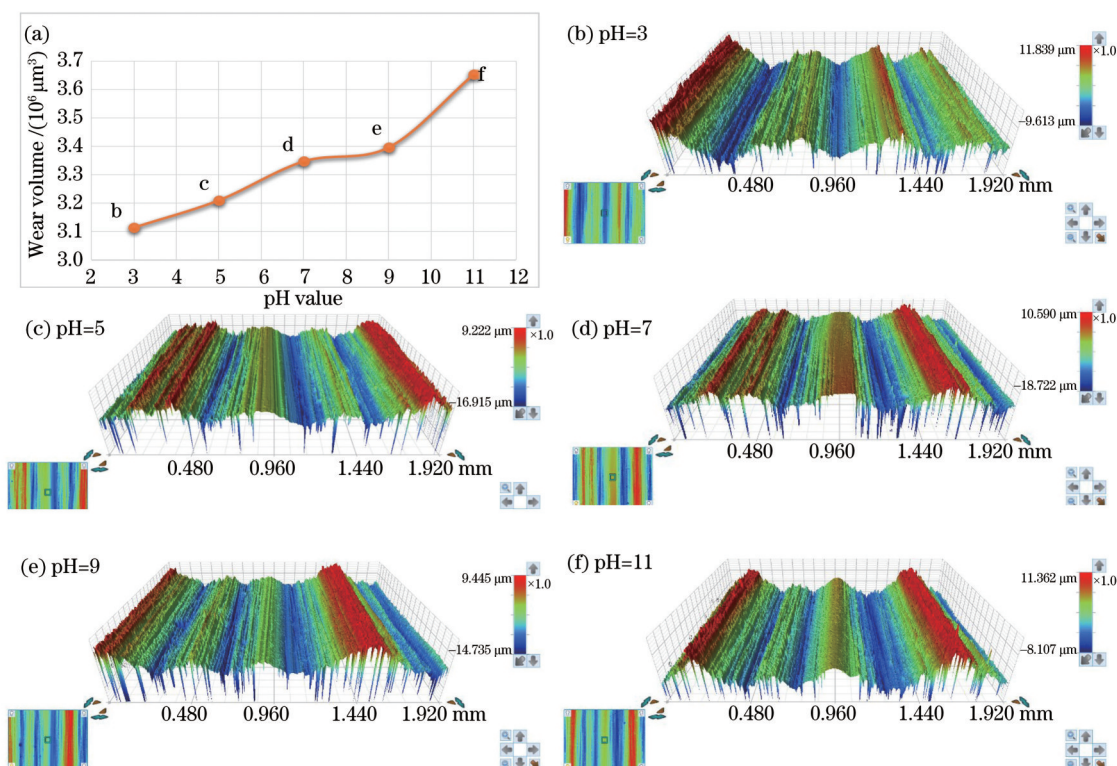


图 5 不同 pH 值溶液作用下的磨损体积与三维形貌。(a)磨损体积;(b) pH=3;(c) pH=5;(d) pH=7;(e) pH=9;(f) pH=11

Fig. 5 Wear volume and three-dimensional morphology under the action of solution with different pH values. (a) Wear volume; (b) pH=3; (c) pH=5; (d) pH=7; (e) pH=9; (f) pH=11

图 6 为不同 pH 值润滑条件下熔覆层表面的磨损形貌及对应表面的能谱分析结果,其中,wt%为质量分数,at%为原子分数。可以发现,五种不同情况下的磨痕区域内均有明显的划痕,原因是随着摩擦过程的进行,氧化铝球与熔覆层摩擦界面的温度升高导致液态润滑剂发生气化,在气化和摩擦力共同作用下液体润滑剂会脱离摩擦界面,很难形成摩擦副之间的液态润滑薄膜,导致氧化铝和熔覆层摩

擦副直接接触。磨损机理主要以黏着磨损为主,当环境的 pH 值为 3 时,磨损表面仅有较浅的划痕;随着 pH 值的升高,磨损表面分别出现不同程度的犁沟、变形、分层与脱落等现象,且磨损程度总体上随 pH 值的升高而加重;当 pH 值升至 9 和 11 时,产生了明显的塑性变形与分层脱落现象。原因是摩擦过程中熔覆层发生了塑性变形,在摩擦界面处积累了大量热量,导致熔覆层表层软化,接近表面的位置

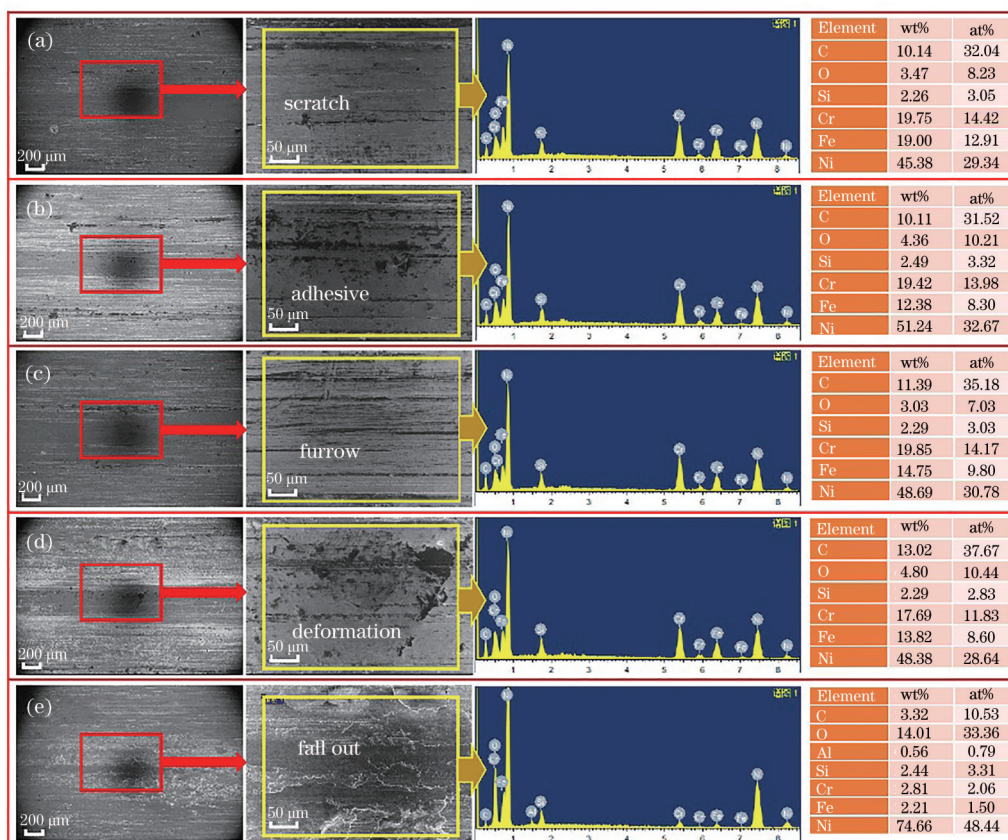


图 6 不同 pH 值环境作用下的磨痕形貌与 EDS。(a) pH=3;(b) pH=5;(c) pH=7;(d) pH=9;(e) pH=11

Fig. 6 Wear trace morphology and EDS of wear scar under different pH values. (a) pH=3; (b) pH=5; (c) pH=7; (d) pH=9; (e) pH=11

产生大量位错,同时滑移系开始移动,在宏观上出现图 6(d)中的塑性变形,进而导致表层产生加工硬化现象。较高的硬度会提升表层的抗变形能力,随着摩擦过程的进行,表面位错塞积逐渐升高,在超过表层材料强度后表层材料开裂,形成分层脱落现象<sup>[16-17]</sup>。能谱图(EDS)中均存在一定量的 O,表明摩擦过程中高温摩擦表面直接接触氧环境。此外,在 pH 值为 11 的磨痕表面检测到少量的铝元素,原因是磨损表面加工硬化后硬度较高,发生了剧烈的磨损,氧化铝对磨球的铝元素转移到涂层表面<sup>[16]</sup>。

## 4 结 论

采用激光熔覆技术在 45 钢表面制备了 Ni60 涂层,分析结果表明,涂层组织致密、元素分布均匀、无缺陷、与基材呈冶金结合。受温度梯度和生长速度的影响,涂层底部、中部、顶部分别由胞状晶与柱状树枝晶、粗大的柱状树枝晶、细小的柱状树枝晶与部分等轴状树枝晶组成。当环境溶液的 pH 值为 3、5、7、9、11 时,材料对应的平均摩擦系数分别为

0.3248、0.339、0.2713、0.3896、0.3292,不同 pH 值环境对熔覆层的摩擦系数影响不大,摩擦力与酸碱腐蚀共同作用下,摩擦表面发生结构演变,导致摩擦系数发生改变。随着溶液 pH 值的提升,磨损体积呈线性上升趋势,总体磨损体积在  $3.1 \times 10^6 \sim 3.7 \times 10^6 \mu\text{m}^3$  范围,主要磨损机理为黏着磨损与氧化磨损,在碱性环境下涂层耐磨性较低,磨损表面出现了严重的分层脱落现象。

## 参 考 文 献

- [1] 姚宁平,王毅,姚亚峰,等. 我国煤矿井下复杂地质条件下钻探技术与装备进展[J]. 煤田地质与勘探, 2020, 48(2): 1-7.  
Yao N P, Wang Y, Yao Y F, et al. Progress of drilling technologies and equipments for complicated geological conditions in underground coal mines in China [J]. Coal Geology & Exploration, 2020, 48(2): 1-7.
- [2] Sun B J, Guo Y L, Sun W C, et al. Multiphase flow behavior for acid-gas mixture and drilling fluid flow in vertical wellbore[J]. Journal of Petroleum Science



- and Engineering, 2018, 165: 388-396.
- [3] 李玉良. 液体酸碱度对聚晶金刚石/氮化硅摩擦副的摩擦学性能影响[D]. 北京: 中国地质大学, 2018.  
Li Y L. Effect of liquid pH on tribological properties of polycrystalline diamond/silicon nitride friction pairs[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2018.
- [4] Shimada S, Tanaka H, Higuchi M, et al. Thermochemical wear mechanism of diamond tool in machining of ferrous metals[J]. CIRP Annals, 2004, 53(1): 57-60.
- [5] 吴侯, 马朋召, 白文倩, 等. 不同扫描策略下 316L/AISI304 激光熔覆过程中温度场-应力场的数值模拟[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202002.  
Wu Y, Ma P Z, Bai W Q, et al. Numerical simulation of temperature field and stress field in 316L/AISI304 laser cladding with different scanning strategies[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22): 2202002.
- [6] 刘艳, 刘朋帅, 郭洋, 等. 激光熔覆超高强度钢的稀释率研究[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(23): 2314005.  
Liu Y, Liu P S, Guo Y, et al. Dilution rate of laser clad ultrahigh strength steel[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(23): 2314005.
- [7] 张鸿羽, 余敏, 华俊伟, 等. Mo 元素对 Fe-Cr-Mo 激光熔覆层组织及性能的影响[J]. 中国激光, 2021, 48(22): 2202010.  
Zhang H Y, Yu M, Hua J W, et al. Effects of Mo on microstructure and properties of Fe-Cr-Mo laser cladding layer[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(22): 2202010.
- [8] Zhou J L, Kong D J. Friction-wear performances and oxidation behaviors of  $Ti_3AlC_2$  reinforced Co-based alloy coatings by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 408: 126816.
- [9] Guan H T, Chai L J, Wang Y Y, et al. Microstructure and hardness of NbTiZr and NbTaTiZr refractory medium-entropy alloy coatings on Zr alloy by laser cladding[J]. Applied Surface Science, 2021, 549: 149338.
- [10] 范鹏飞, 孙文磊, 张冠, 等. 激光熔覆 Fe 基金属梯度涂层的组织性能及应用[J]. 材料导报, 2019, 33(22): 3806-3810.  
Fan P F, Sun W L, Zhang G, et al. Microstructure, properties and applications of laser cladding Fe-based alloy gradient coatings[J]. Materials Reports, 2019, 33(22): 3806-3810.
- [11] Richardson P, Cuskelly D, Brandt M, et al. Effects of furnace annealing on *in situ* reacted  $Ti_2AlC$  MAX phase composite coatings deposited by laser cladding[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126597.
- [12] Liu X B, Bi J Z, Meng Z Y, et al. Tribological behaviors of high-hardness Co-based amorphous coatings fabricated by laser cladding[J]. Tribology International, 2021, 162: 107142.
- [13] Deng J X, Zhang H, Wu Z, et al. Friction and wear behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(5): 631-638.
- [14] Li J J, Zhang C H, Cheng P, et al. AFM studies on liquid superlubricity between silica surfaces achieved with surfactant micelles[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2016, 32(22): 5593-5599.
- [15] Li J J, Zhang C H, Deng M M, et al. Reduction of friction stress of ethylene glycol by attached hydrogen ions[J]. Scientific Reports, 2014, 4: 7226.
- [16] 段仁慧, 刘志奇, 王骁, 等. 表面织构-等离子氮化复合处理 316 不锈钢的液体润滑摩擦学性能[J]. 热加工工艺, 2021, 50(8): 86-91.  
Duan R H, Liu Z Q, Wang X, et al. Liquid lubrication tribological property of 316 stainless steel by surface texture-plasma nitriding duplex treatment[J]. Hot Working Technology, 2021, 50(8): 86-91.
- [17] Deng W, Li S J, Hou G L, et al. Comparative study on wear behavior of plasma sprayed  $Al_2O_3$  coatings sliding against different counterparts[J]. Ceramics International, 2017, 43(9): 6976-6986.