引用格式:高原,王洋,王伟,等.PVA改性硅酸盐基玻璃复合润滑涂层的高温摩擦学性能[J].材料工程,2025,53(12):170-181.
GAO Yuan, WANG Yang, WANG Wei, et al. High temperature tribological properties of PVA-modified silicate-based glass composite lubricating coatings[J]. Journal of Materials Engineering, 2025, 53(12): 170-181.

PVA改性硅酸盐基玻璃复合润滑涂层的高温摩擦学性能

High temperature tribological properties of PVA-modified silicate-based glass composite lubricating coatings

高 原*,王 洋,王 伟,王快社
(西安建筑科技大学 冶金工程学院,西安 710055)
GAO Yuan*, WANG Yang, WANG Wei, WANG Kuaishe
(School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

摘要:热挤压工艺是锆合金管、棒和型材生产的主要加工工艺。但锆合金在热挤压工艺下易与模具发生粘连,难以润滑,使得加工精度和模具寿命都受到极大影响。为解决锆合金热挤压润滑问题,本研究基于PVA改性后的硅酸盐涂层,在其中加入低熔点硼酸盐玻璃和二维层状润滑材料(MoS_2、石墨等),获得一种包覆完整、高温减摩耐磨性能较好的固体润滑涂层。结果表明,PVA改性后润滑剂浆料与锆合金表面接触角从64°降低到43°,有利于润滑剂在锆合金表面铺展。固化后的润滑涂层显微硬度从$92HV_{0.1}$升高至$149HV_{0.1}$,脱落率从42.5%降低至9.1%。涂层内PVA与硅酸盐形成的C—O—Si键在石墨与MoS_2表面形成无机硅网络结构,能够提高二维润滑材料的抗氧化性,实现700 ℃下的有效润滑。该硅酸盐涂层具有良好的高温润滑性能、热防护性能和易去除性,有望应用于锆、钛、铪等难加工金属材料的热挤压润滑。

关键词:PVA;锆合金;硅酸盐涂层;高温润滑;抗氧化
doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2023.000624 **CSTR**: 32421.14.j.issn.1001-4381.2023.000624
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4381(2025)12-0170-12

Abstract: Hot extrusion is the main process for the production of zirconium alloy tubes, rods and profiles. However, zirconium alloy is easy to adhere to the mold under hot extrusion, and is difficult to lubricate, which greatly affects the machining accuracy and mold life. To solve the lubrication problem of zirconium alloy hot extrusion, low melting point borate glass and two-dimensional layered lubricants (MoS_2, graphite, *etc*.) are added into the PVA modified silicate coating to obtain good wetting property and high temperature wear resistance. In this study, the high-temperature physical and chemical properties of materials are studied through thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier infrared spectroscopy are used to analyze the functional groups and chemical bonds of PVA-modified binders. For lubricating coatings, cross-cut test is taken to test the adhesion of the coating. X-ray diffractometer is used to test the phase change at high temperature. The lubrication performance is characterized by a high-temperature friction testing machine. After friction, optical microscopy and scanning electron microscopy are used to study the surface interface microstructure of the wear track. Energy dispersive X-ray spectroscopy is used to analyze the distribution of elements and phase composition in the wear track. After PVA modification, the contact angle between the lubricant slurry and the surface of the zirconium alloy is reduced from 64° to 43°, which is conducive to the spreading of the lubricant on the surface of the zirconium alloy. Moreover, the microhardness of the lubricating coating increases from $92HV_{0.1}$ to $149HV_{0.1}$, and the dropout rate is reduced from 42.5% to 9.1%. It is

indicated that the mechanical properties of the coating are significantly improved. The high temperature oxidation experiment of 700 ℃ is carried out on the lubricating coating. The results show that the PVA-modified silicate lubrication coating still contains a certain amount of MoS_2. In contrast, there is almost no molybdenum disulfide in the lubricating coating that has not been modified with PVA, and even the zirconium alloy substrate is oxidized. This can be attributed to the C—O—Si bonds formed by PVA and silicates forming an inorganic silicon network structure in the coating, which plays a role in isolating air and preventing oxidation. In the friction experiment, the prepared coating can be effectively lubricated at 700 ℃. This is due to the fact that the molten glass powder itself has a certain lubricating ability at high temperature, coupled with the unoxidized two-dimensional layered lubrication materials, MoS_2 and graphite, so as to achieve excellent high-temperature lubrication performance. In this study, the prepared coating demonstrates good high-temperature lubrication performance, thermal protection performance, and ease of removal. It shows promising potential for application in the hot extrusion lubrication of difficult-to-process metals such as zirconium, titanium, and hafnium.

Key words: PVA; zirconium alloy; silicate coating; high temperature lubrication; oxidation resistance

锆合金具有高熔点、高强度、膨胀系数小、热中子吸收截面小、抗高温水蒸气、耐腐蚀等优点，被广泛应用于水冷核反应堆中核燃料元件的包壳管，是核燃料元件的第一层保护屏障[1-3]。通常为保证核级锆管的材料性能，要求管坯是在600～800 ℃范围通过挤压生产[4]，这时锆合金为密排六方(HCP)结构，变形抗力较大。而且由于锆合金属于典型难加工材料，其表面活性较高，极易与模具发生粘连，难以实现加工润滑，导致挤压后的工件表面缺陷严重并且剧烈磨损模具。因此锆合金的热挤压中必须使用合适的高温润滑涂层，减少金属坯料和模具之间黏着，降低挤压力、改善金属流动均匀性、提高产品表面质量以及延长模具寿命。此外，具有良好热防护性能的润滑涂层还可以减缓锆合金工件表面氧化。

常见用于高温热挤压的润滑添加剂主要分为三类。

(1)二维固体润滑材料：二维材料是指同一原子层中的原子通过化学键结合，仅有单层或数层的具有高模量和高强度的层状结构：常见如石墨、六方氮化硼、过渡金属二硫化物(MoS_2、WS_2等)、云母和滑石粉等[5]，润滑机理主要来源于层与层之间较弱的范德华力作用，易于滑动，起到降低摩擦的效果。然而大多数二维材料在500 ℃以上失去其固有的润滑性，如石墨和MoS_2在高温空气中氧化形成CO_2和MoO_3，使摩擦因数大幅升高，所以通常只能应用在温度较低的挤压加工[6]。

(2)软金属及金属氧化物：常见的有软金属(Au、Ag、Pb)、金属氧化物(B_2O_3、MoO_3、TiO_2)和氟化物(CaF_2、BaF_2)等[7-9]。软金属可以作为硬质基底的表面涂层进行应用，也可以将软金属添加到合金内部作为润滑相。软金属的润滑作用主要来源于其低剪切强度，与高黏流体的润滑行为相似。当温度达到软金属熔点时其摩擦因数最低，可应用于防腐、高温等场合。然而，这种类型的润滑剂摩擦因数相对较高且不稳定，使用寿命短且补充困难，使用后难以清除。

(3)玻璃润滑涂层：玻璃润滑工艺常用于钢管等产品的热挤压，并且有着可调软化点、高温稳定性好和抗氧化性好[10-11]的优点。优良的玻璃热挤压润滑可以提高产品表面质量、降低能耗、延长工模具使用寿命，并且利用玻璃与金属热膨胀系数差异简化去除工艺[12]。在熔融包覆状态下，玻璃还可以隔绝氧气实现抗氧化、减少吸氢量等防护效果[13]。

然而，在实际热挤压中大部分玻璃润滑涂层的软化温度较高，可挤压温度区间较窄，很难达到核级锆合金的要求。金峰等[14]以磷酸盐玻璃、SiO_2和NaCl为主要组成的新型玻璃润滑剂，在900～950 ℃具有较好的润滑、热防护和热障性能，但与核级锆合金加工温度区间仍有一定距离。常见玻璃中，硼酸盐玻璃软化点通常较低，例如硼酸钠($Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$)在525 ℃开始熔化，并且钠通过与基体表面的静电相互作用，为玻璃涂层提供了必要的黏附力，在600～800 ℃高温下可以形成非晶态熔融层[15]。此外，玻璃润滑剂需要在坯料热挤压之前涂覆于坯料表面，这就对润滑涂层的硬度、致密性和附着力有一定要求，保证在移动坯料过程中润滑材料不发生脱落和热挤压过程中包覆完整、均匀[16]。

常见黏结剂有磷酸盐和硅酸盐两类，其中磷酸盐黏结剂在实际生产应用中会面临难去除等问题。因此，热加工润滑涂层的黏结剂通常使用硅酸钠，是一种不燃、耐热高熔点、溶于水、易处理、资源丰富、无环境危害的无机物，拥有易水洗去除性。但由于硅酸钠黏结剂制备的涂层往往疏松多孔，高温时无法保护二维润滑材料。PVA是一种水溶性、无毒且可生物降解

的聚合物，具有黏结性好、气体阻隔、韧性好等性能，近年来引入PVA改性无机氧化硅的研究逐渐增多[17-18]。在一定酸性条件下，硅酸钠可与PVA以C—O—Si键交联反应形成无机硅网络结构，大幅提高黏结剂的热稳定性、致密性和耐水性[19-21]。左迎峰等[22]以柠檬酸为催化剂，将PVA与硅酸钠进行交联处理，使胶接强度和耐水性能得到提高。硅酸钠交联PVA的方法具有廉价、安全、环保的优势，但在固体润滑涂层领域的应用还有待进一步研究。

本研究在前期MoS_2基黏结固体润滑涂层[23]的基础上，使用PVA在酸性条件下对硅酸钠黏结剂进行改性，通过溶胶-凝胶法杂化改性成一种含有C—O—Si键的无机硅交联网络结构，再填入低熔点硼酸盐玻璃粉以及二维层状润滑材料MoS_2、石墨，获得一种有机-无机复合润滑涂层，其具有较好的金属表面润湿性、润滑性、抗磨性和高温抗氧化性能，能够应用于锆、钛、铪等难加工金属材料的热挤压润滑。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

硼酸盐玻璃粉，北京天力创玻璃科技有限公司；硅酸钠，模数2.30～2.50，国药集团化学试剂有限公司；聚乙烯醇(PVA)，聚合度(1750±50)，国药集团化学试剂有限公司；石墨，99.95%(质量分数，下同)，1200目，国药集团化学试剂有限公司；二硫化钼，99.5%，2 μm，上海迈瑞尔化学技术有限公司。

1.2 样品制备

(1)锆合金基底

本实验选用热挤压材料为西部新锆核材料股份有限公司符合GB/T8767—2010的核级Zr-4合金。将Zr-4合金加工成尺寸为Φ30 mm×6 mm和Φ50 mm×6 mm圆盘，在200#、400#、600#、800# SiC砂纸上抛光以去除表面的氧化层，表面粗糙度(R_a)约为0.06 μm，再进行酒精、丙酮超声波清洗。

(2)玻璃粉

玻璃粉的化学成分如表1所示。

表1 玻璃粉的化学成分(质量分数/%)

Table1 Chemical composition of glass powder (mass fraction/%)

B_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Al_2O_3	CaO	TiO_2
49	20	13	9	1	2	6

(3)涂层基础配方

硼酸盐玻璃和硅酸盐黏结剂作为润滑涂层的主要成分，其在浆料中的含量配比对润滑涂层性能起关键影响。此外，浆料配制温度、涂敷厚度等工艺参数也会影响润滑涂层的力学性能。经前期研究分析，较为良好的润滑涂层制备工艺为浆料中硅酸钠12.5 g、玻璃粉17 g、水27 g、温度60 ℃、涂敷厚度100 μm。在此基础上，本工作研究了二维润滑材料及PVA改性对涂层高温润滑性能的影响。

(4)润滑涂层制备

涂层制备工艺如图1所示。①在pH为2的盐酸溶剂下制备PVA-Na_2SiO_3；②逐一添加玻璃粉、石墨、MoS_2，在60 ℃下磁力搅拌2 h后超声振动2 h，进行均匀化和排除搅拌中带入气体；③根据成分参数分别制备G1、G2、G3、G4四种不同组分的浆料，其含量如表2所示；④将浆料涂敷于锆合金基底，并于鼓风干燥箱60～80 ℃下进行固化，从而制得PVA改性硅酸盐基热挤压玻璃复合润滑涂层。

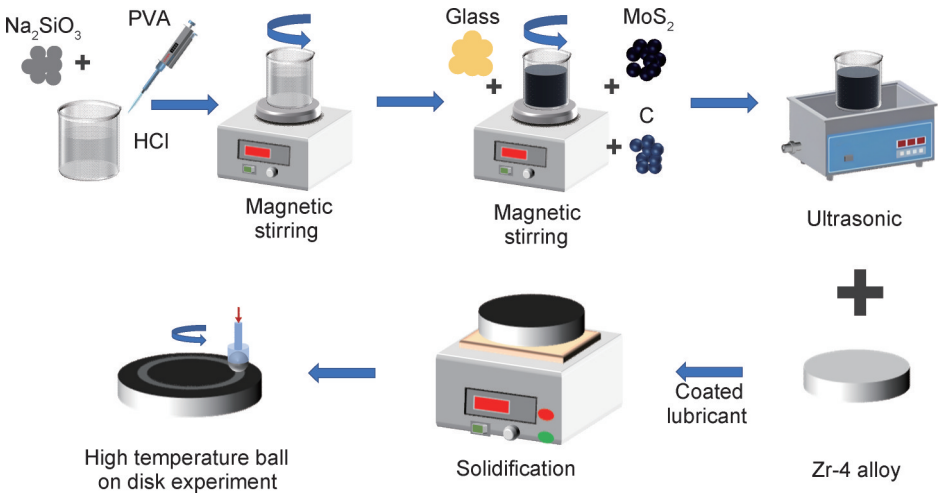


图1 涂层制备工艺流程图

Fig.1 Flow diagram of coating process

表 2　润滑涂层浆料的化学成分含量

Table 2　Chemical composition contents of lubricant coating slurry

Sample	Mass/g					
	Na_2SiO_3	Glass	PVA	Graphite	MoS_2	H_2O
G1	12.5	17				27
G2	12.5	17	0.5			27
G3	12.5	17		1.5	3	27
G4	12.5	17	0.5	1.5	3	27

1.3　样品表征

(1)组织性能表征

为检测硼酸盐玻璃润滑剂的热性能，通过同步热分析(TG-DSC，Mettler Toledo)，在空气气氛下以10 ℃/min的加热速率，在50～800 ℃范围检测玻璃的软化点、高温氧化失重变化、化学反应及热稳定性。使用扫描电子显微镜(SEM，Sigma 300)研究涂层的表界面微观组织形态，通过能量色散X射线光谱仪(EDS，Inca X-Max)分析不同配方样品表面磨痕、元素分布及物相组成。采用X射线衍射仪(XRD，D8 Advance)，测试各种涂层在经过加热后不同保温时间的物相变化，探究润滑涂层在高温下的化学反应。用光学金相显微镜(GX51)测量试样的磨损宽度。采用X射线光电子能谱仪(XPS，Nicolet iS20)、傅里叶红外光谱仪(FTIR，Tensor 27)分析PVA改性黏结剂后的元素种类、官能团及化学键，扫描频率为400～4000 cm^{-1}。利用上述检测方法为进一步的摩擦学分析积累数据。

(2)润湿性评价方法

将配置好的浆料取1 μL滴至锆合金圆盘基底，采用卧式CCD平整度检测仪(ZZ-1200W)测量其接触角以评价其对锆合金的润湿性。

(3)涂层力学性能评价方法

在样品尺寸为Φ30 mm×6 mm的锆合金圆盘表面制备润滑涂层，分别测试不同成分配比的力学性能。使用半自动显微硬度仪(401MVD)对样品在完整处随机打6个点，载荷0.98 N，取平均值测量涂层显微硬度。根据GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试验》采取划格法测试涂层结合力性能，采用ImageJ软件对脱落率进行计算。

(4)润滑效果评价方法

在Φ50 mm×6 mm锆合金圆盘制备润滑涂层，采用高温摩擦磨损试验机(MFT-5000)作为润滑剂性能表征的主要手段。锆合金热挤压温度通常在700 ℃左右，因此摩擦实验也在700 ℃下进行，测量不同成分配比的固体润滑涂层的摩擦因数及耐磨性能。高温球盘实验上试样为Φ9.5 mm的氮化硅(Si_3N_4)球，下试样为涂覆了不同配方涂层的锆合金圆盘。测试载荷为20 N(赫兹平均接触应力约为500 MPa，与锆合金热挤压时界面应力接近)，旋转半径为15 mm，转速为30 r/min，测试时间为10 min。

2　结果与分析

2.1　玻璃粉的高温性能

玻璃粉在使用温度下的软化情况对整个润滑涂层的效果发挥有重要影响，本研究所使用的硼酸盐玻璃的热失重和差热实验结果如图2所示。图2(a)为硼酸盐玻璃热重分析(TG-DTG)结果，可知硼酸盐玻璃样品的失重分为三个阶段：室温到100 ℃，样品失重为2.31%，该阶段主要为水分挥发；从100 ℃到500 ℃，样品的失重速率有所降低，该阶段共失重1.41%，其中在385 ℃处的挥发速度最快，这可能是由于部分B_2O_3的挥发[24]；当温度高于500 ℃时，玻璃样品达到较为稳定的状态，失重速率进一步降低。图2(b)为硼酸盐玻璃差示扫描量热(DSC)实验结果，由图可知该玻璃粉的玻璃化转变温度在391 ℃左右，当接近500 ℃时发生结晶出现一个放热峰，随后在626 ℃开始发生熔融，大约

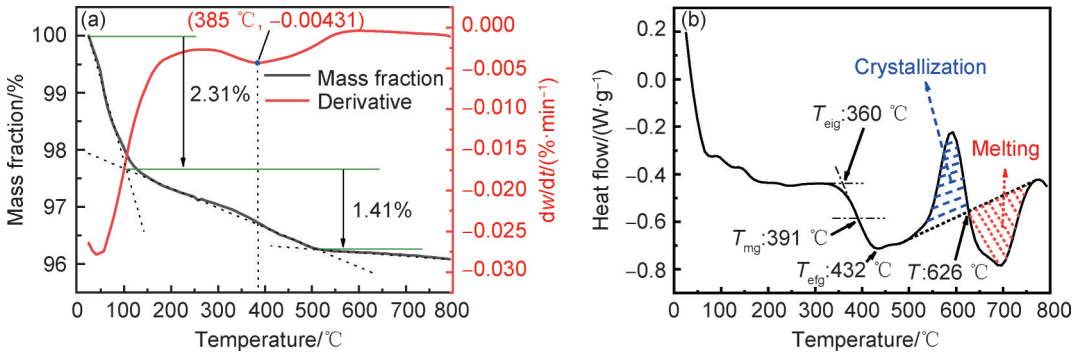


图2　硼酸盐玻璃热分析实验结果　(a)TG-DTG；(b)DSC

Fig.2　Thermal analysis experiment results of borate glass　(a)TG-DTG；(b)DSC

在750 ℃完全熔融。因此，使用这种低熔点玻璃加入高温润滑涂层中，可以使得锆合金坯料在加热过程中从600 ℃开始表面就逐渐形成一层熔融玻璃黏附层，起到隔热、抗氧化、润滑的作用。

2.2 PVA改性硅酸盐的化学结构表征

润滑剂浆料与锆合金的润湿性会影响其在基体表面形成涂层的均匀和完整性，从而影响涂层的结合力、热防护性能和润滑性能。为了提高润滑浆料与金属表面的润湿性，使用PVA对硅酸钠黏结剂进行改性。

改性前后硅酸钠的红外吸收光谱如图3所示。PVA在约3300 cm^{-1}处为O—H伸缩振动峰，在约2900 cm^{-1}处为CH_2伸缩振动峰。改性以后的PVA-Na_2SiO_3在几处均出现了PVA所具有的特征峰，由于交联反应部分羟基发生反应，导致特征峰强度降低。

此外，可以看到Na_2SiO_3中的Si—O—Si键的伸缩振动峰在943 cm^{-1}附近；而PVA中C—O—C键的伸缩振动峰位于1083 cm^{-1}处[25]。将两者结合到一起后，PVA-Na_2SiO_3在979 cm^{-1}处产生新峰，介于Si—O—Si键和C—O—C键之间，应当归属于C—O—Si键，即PVA与硅酸钠之间发生化学作用生成了由C—O—Si键形成的交联结构[26]。

图4为PVA-Na_2SiO_3的X射线光电子能谱。XPS全谱可以看出，改性后的主要元素为C、O、Si、Na，与改性所用物质元素一致。图2(b)的C1s光谱中，

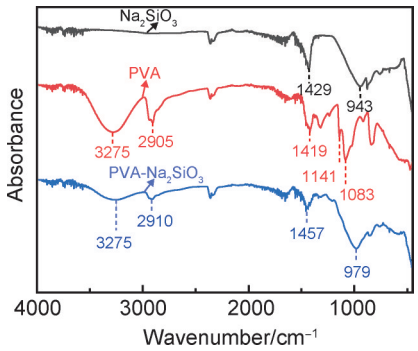


图3 PVA-Na_2SiO_3的FTIR谱图

Fig.3 FTIR spectra of PVA-Na_2SiO_3

284.7、286.2 eV处的两个峰分别归属于碳链C—C和C—O基团。图4(c)O1s的光谱中531.2 eV和532.5 eV两个峰分别对应C—O和Si—O键。从图4(d) PVA改性Na_2SiO_3的Si2p光谱中可以看到，102.0 eV的峰归属于Si原子的$2p_{1/2}$，而在102.9 eV出现了C—O—Si的化学结构的特征峰[27]。由此推断，硅酸钠水解生成的硅酸($Si(OH)_4$)与PVA中的羟基反应形成C—O—Si化学结构[28]，其反应机理如图5所示。结果与FTIR光谱一致，进一步证明PVA与Na_2SiO_3发生化学键结合形成交联的网状结构。

2.3 PVA改性硅酸盐对润滑涂层的润湿性影响

本研究按照表2所示的配比制备了四种浆料，各自的接触角实验结果如图6所示。四组样品中硅酸钠黏结剂含量均相同，主要考察PVA对硅酸钠的改性以

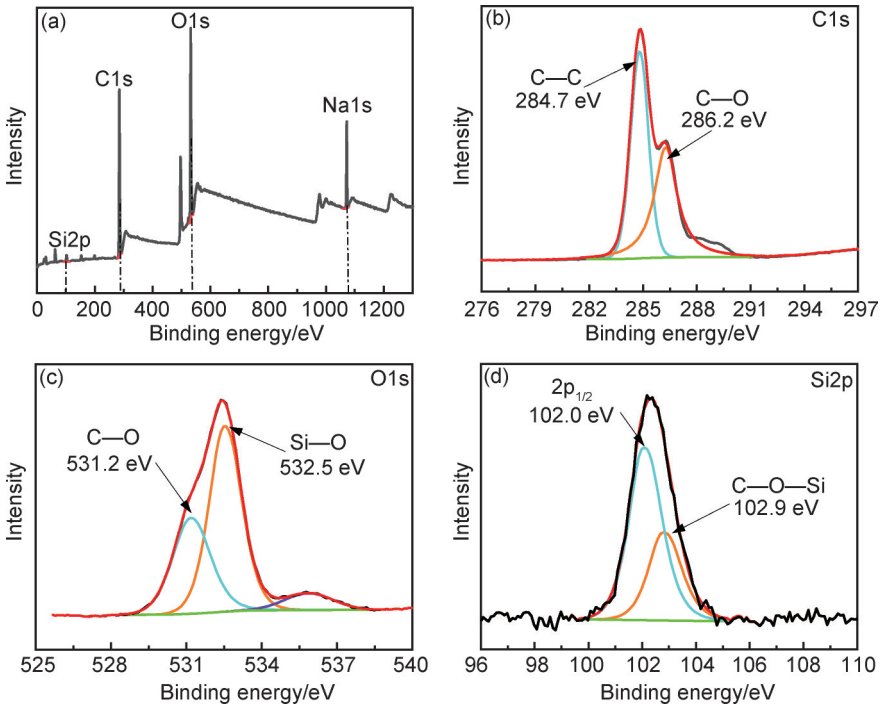


图4 PVA-Na_2SiO_3的XPS图 (a)全总谱；(b)C元素；(c)O元素；(d)Si元素

Fig.4 XPS spectra of PVA-Na_2SiO_3 (a)survey spectrum；(b)C element；(c)O element；(d)Si element

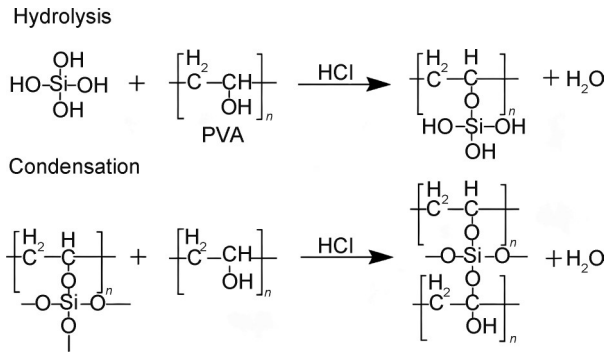


图5　PVA-Na_2SiO_3 反应机理示意图

Fig.5　Schematic diagram of PVA-Na_2SiO_3 reaction mechanism

及二维固体润滑添加剂对接触角的影响。从图6(a)可知，仅含有玻璃粉和硅酸钠的浆料G1与锆合金表面的接触角为53.6°，而图6(b)中使用PVA对硅酸钠改性后，G2样品的接触角降低至46.4°。图6(c)为在浆料G1中加入一定含量MoS_2和石墨得到的G3样品，其接触角升高到63.6°，说明含二维固体润滑添加剂的浆料更需要改善润湿性，否则无法在锆合金表面顺利铺展。相比之下，图6(d)中PVA改性硅酸钠和玻璃粉的浆料中加入同样含量的MoS_2和石墨获得的G4样品，具有最佳的润湿性，接触角低至42.5°。根据PVA对硅酸钠改性的化学式看到，PVA所携带的大量极性羟基基团更容易与金属表面相互作用，能够降低液体的表面张力，使得润滑剂浆料与锆合金表面的润湿性提高，促进浆料在锆合金表面铺展，提高涂层的致密性和完整性。

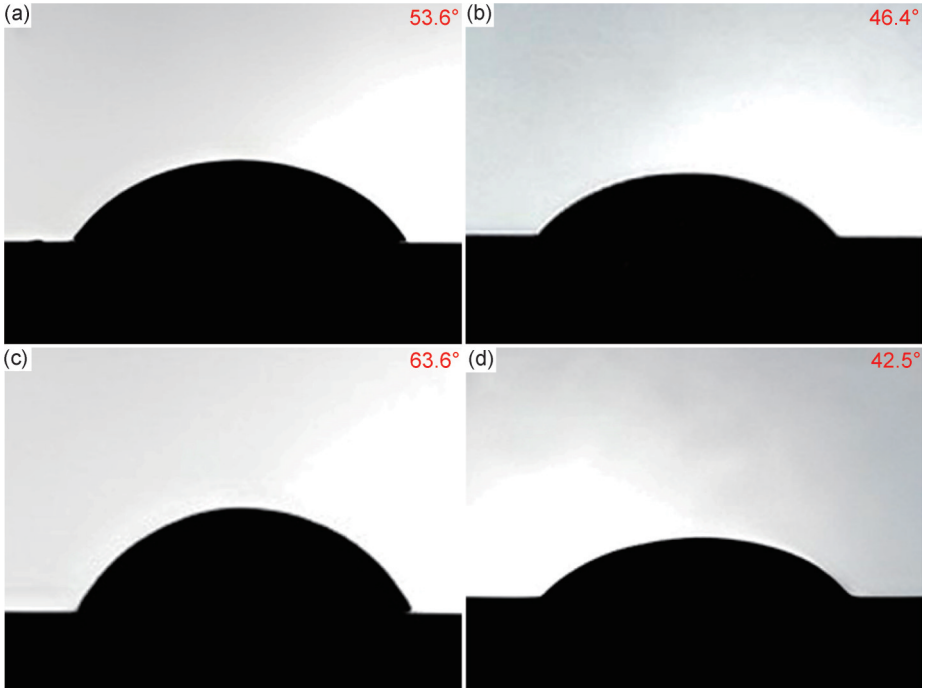


图6　四种浆料在锆合金表面的接触角　(a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

Fig.6　Contact angles of four slurries on surface of zirconium alloy　(a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

2.4　PVA改性硅酸盐对润滑涂层的力学性能表征

图7分别为G1、G2、G3、G4四组涂层的宏观形貌图。从图中可以看出，G1涂层呈现偏白的玻璃镜面状态，主要由于硼酸盐玻璃沉积在基底，硅酸钠黏结剂分布于上表面。而G2的涂层更加光洁、平整，没有明显分层现象，说明PVA有利于改善涂层的分散性，使涂层的致密均匀性得到提升。G3涂层由于二维润滑材料的加入，黏度增大，浆料中存在气泡，表面分布不均并且存在部分凸起，结合图5说明含二维固体润滑添加剂的浆料更需要改善浆料与金属基底的润湿性。G4涂层平整度显著改善，可以发现进行PVA改性硅酸钠后有利于玻璃粉和二维润滑材料的分散，提高涂层的表面致密性和平整度。

图8为G1、G2、G3、G4四组涂层的SEM图。G1涂层中的硼酸盐玻璃与硅酸钠分散较均匀平整，无大颗粒团聚。G2在G1基础进行PVA酸化改性，涂层表面出现了细小的改性反应物针状结晶。G3涂层在微观下可以看见片状二维润滑材料在其中均匀分布，而G4涂层不仅有着均匀分布的石墨、二硫化钼还有着更大的针状结晶。

为考察涂层结合力，参考GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试验》标准，计算脱落面积占总面积的比例来衡量涂层的结合力性能。划格法后润滑涂层形貌如图9所示。从图9可以看出，G1和G3涂层的划

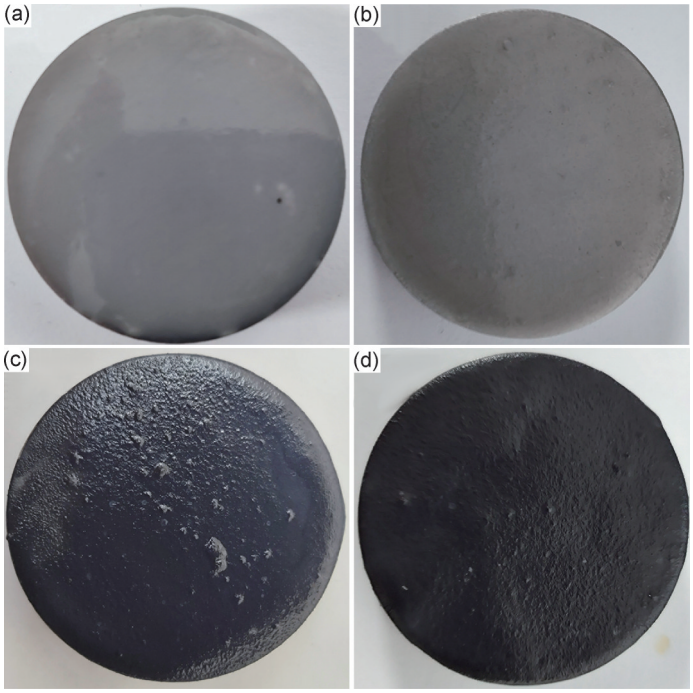


图7 不同成分配比涂层形貌图 (a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

Fig.7 Topography of coatings with different component ratios (a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

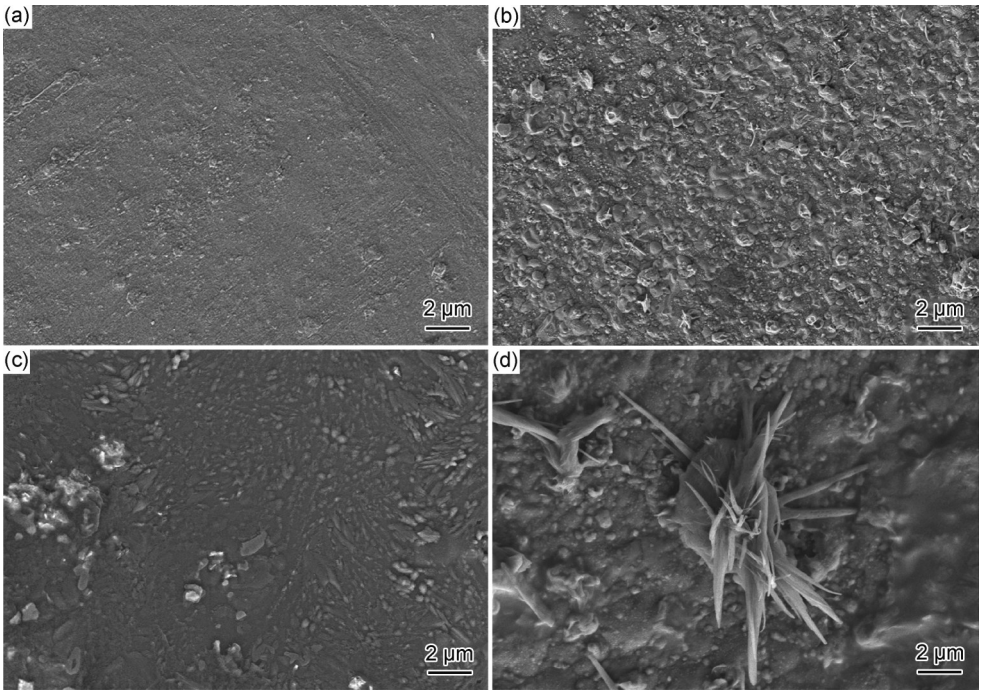


图8 不同成分配比涂层SEM形貌图 (a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

Fig.8 SEM morphologies of different composition coatings (a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

格边缘线出现局部脱落,脱落情况较严重,而进行了PVA改性硅酸钠的G2和G4涂层脱落情况明显下降。先后对以上四个涂层进行显微硬度测量和涂层脱落率测量,结果如图10所示。可知仅含有玻璃粉和硅酸钠的浆料G1涂层的显微硬度为92$HV_{0.1}$,脱落率为42.5%。而PVA酸化改性硅酸钠后的G2涂层的显微硬度升高至138$HV_{0.1}$,脱落率显著降低到8.0%。添加二维润滑材料的G3涂层的显微硬度和脱落率与G1相比也有所改善,但仍然不够理想。而相比之下G4涂层与G1相比显微硬度提高了62.8%,脱落率降低了78.4%,说明PVA改性硅酸钠对涂层显微硬度和脱落率的改善十分关键,可有效提高涂层的力学性能。

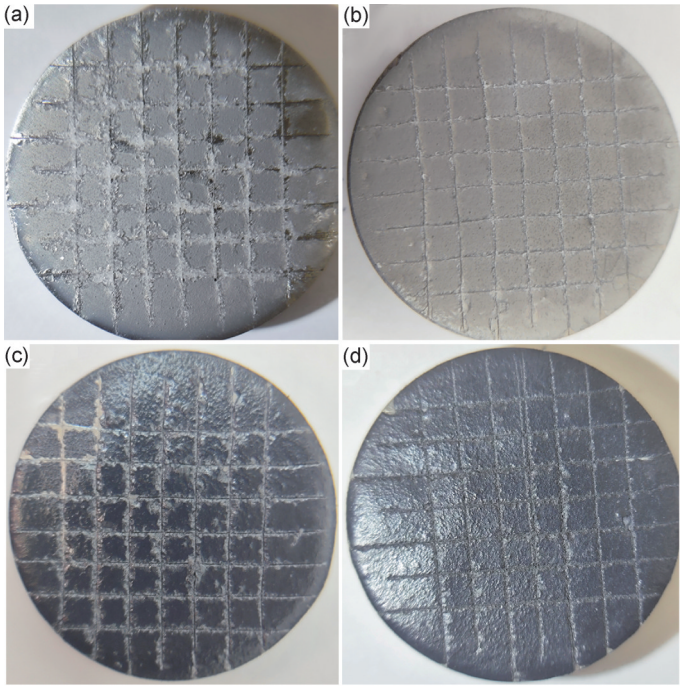


图9　划格法后润滑涂层形貌　(a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

Fig.9　Morphology of lubricating coating after grid method　(a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

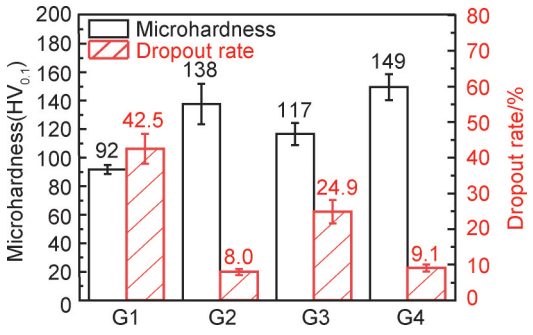


图10　涂层力学性能图

Fig.10　Mechanical properties of coating

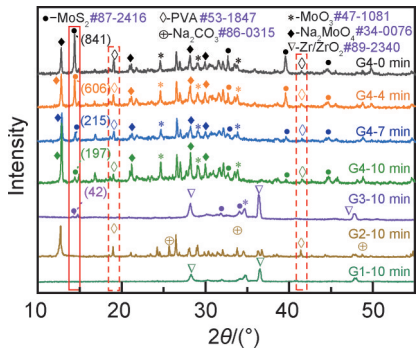


图11　涂层700 ℃不同保温时间下的XRD谱图

Fig.11　XRD patterns of coating at 700 ℃ with different holding time

2.5　PVA改性对润滑涂层的高温抗氧化性能影响

对涂覆G4配方的Zr-4合金圆盘以8 ℃/min的加热速度随炉加热至700 ℃并进行保温处理，保温时间分别为：0、4、7、10 min。经XRD测试分析其物相变化，探究其高温氧化情况，并和G1、G2、G3涂层在700 ℃保温10 min的试样做对比，如图11所示。从图中可以看出，G4涂层加热至700 ℃后在冷却下来的样品中，依然能够检测到较强的MoS_2的衍射峰。随着保温时间增加，G4涂层中代表MoS_2的14.3°位置的峰高度逐渐降低，保温10 min后相较于保温0 min时的峰高度下降了76.6%。MoS_2在高温时氧化成了具有挥发性质的MoO_3，因此不同保温时间的MoO_3衍射峰信号强度变化不大。此外，Mo元素与玻璃粉中的Na_2O或者硅酸钠黏结剂会发生高温反应，生成了Na_2MoO_4。Na_2MoO_4在700 ℃会熔融成为液态，在一定程度上可以与高温下熔融的硼酸盐玻璃协同增强涂层的流动性和覆盖完整性，从而实现高温下的有效润滑。

相比之下，G3涂层在高温下残留的MoS_2更少，同样条件下，G3涂层中MoS_2的信号强度仅为G4涂层的1/5。并且涂层没有钼酸钠的生成，而是与G1同样出现了明显的氧化锆的衍射峰。这是由于G1、G3涂层的黏结剂没有经过PVA改性，涂层本身不够致密且与锆合金基底的结合程度较差，二硫化钼和锆合金表面直接暴露在高温空气中，发生较为严重的氧化。

此外，G2在2θ=26°、34°、42°处检测到Na_2CO_3特征衍射峰。G2、G4在700 ℃后仍然在2θ=19°、41°处检测到了PVA的特征衍射峰，这是由于PVA-Na_2SiO_3中的C—O—Si的网状结构降低氧气透过

率[28]，并且与熔融态硼酸盐玻璃协同作用，隔绝氧气减缓PVA的氧化分解。这说明PVA改性硅酸钠黏结剂与硼酸盐玻璃协同作用能够显著提高涂层的高温抗氧化性能。

2.6 涂层的高温摩擦学性能

为评价润滑涂层的润滑性，对其进行700 ℃高温球盘摩擦实验，不同配方的摩擦因数随时间曲线如图12所示。对照G1和G2可以看出，单纯添加硼酸盐玻璃粉的情况下，无论使用硅酸钠还是PVA改性硅酸钠都不能实现有效润滑，并且摩擦因数随着摩擦时间增加反而越来越大。在G1涂层中加入石墨、MoS_2以后得到G3涂层，涂层的摩擦因数则不会随时间而增加，整体趋于平缓，平均约为0.41。而对于使用PVA改性硅酸钠黏结剂的固体润滑涂层G4，摩擦因数显著降低，通过发挥石墨和MoS_2的协同润滑性能，摩擦因数最低点可达0.06，并且前200 s以内摩擦因数都在0.2以下。与现有锆合金加工润滑涂层[16]的高温摩擦因数处于0.19～0.25区间相比，本研究获得G4涂层的高温润滑性能更佳。总体来看，PVA改性硅酸钠黏结剂后，能减少硼酸盐玻璃、石墨、MoS_2等之间的空隙，从而提高涂层的致密度和各种填料的热稳定性，极大降低氧气透过率，使得涂层能够在高温下维持一段时间较好的润滑性能。在锆合金挤压中，一根坯料的挤压时间通常为2 min以内，因此本研究中G4涂层能够在锆合金热挤压工艺中发挥润滑作用。

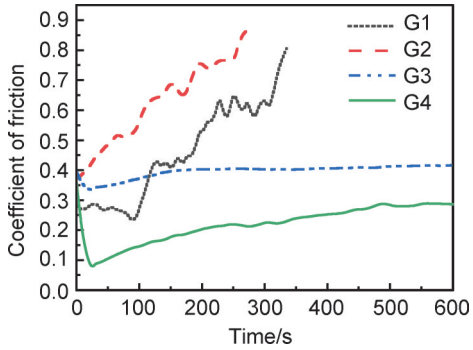


图12 不同涂层700 ℃的高温摩擦因数

Fig.12 High temperature friction coefficients of different coatings at 700 ℃

四种润滑涂层摩擦实验后的磨痕表面如图13所示。从图中可以看到，G2涂层的磨痕比G1涂层更宽。结合摩擦因数结果可知，PVA改性后的硅酸钠黏结剂虽然其抗氧化防护性能有所提升，但是本身的润滑性能不佳。在硅酸钠粘接玻璃涂层中加入石墨和MoS_2以后，G3涂层的磨痕宽度446 μm，相比G1有微小降低，说明此时二维固体润滑材料在高温下基本失效，无法发挥作用；而使用PVA改性硅酸钠的G4涂层的磨痕宽度大幅下降，约为244 μm，比未改性的G3涂层小了45%。说明PVA改性硅酸的防氧化性能能够使二维固体润滑材料在700 ℃下发挥润滑性能，具有最低的摩擦因数和最低的磨痕宽度。

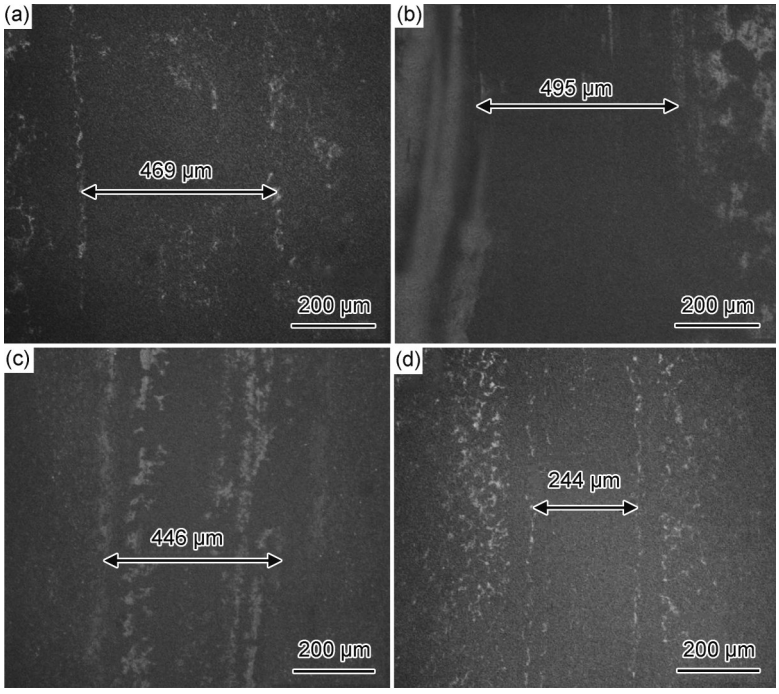


图13 四种涂层的磨痕光学显微图 (a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

Fig.13 Optical microscopic images of wear tracks of four coatings (a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

为了进一步研究润滑涂层高温摩擦机理，对磨痕内部进行SEM观察和EDS能谱研究，如图14所示。从图14(a)，(c)中可看出，未改性的硅酸盐涂层在经历高温熔融后经冷却形成了块状结晶，而图14(b)中PVA改性硅酸钠作为黏结剂时，磨痕内生成了针状结晶，根据C、O、Na元素分布判断该针状晶的成分是Na_2CO_3，与G2的XRD谱图相照应，碳酸钠熔点高达851 ℃，这可能也是G2涂层的摩擦学性能比G1涂层更差的原因。从图14(d)可以看出，G4涂层经过高温球盘摩擦实验后，涂层中仍有较高的S、Mo元素含量，即仍有二硫化钼参与润滑。并且G4涂层也生成了少量含钠的针状晶体，对比图11可知此时应该为Na_2MoO_4，熔点约为700 ℃，不会阻碍涂层的高温润滑。

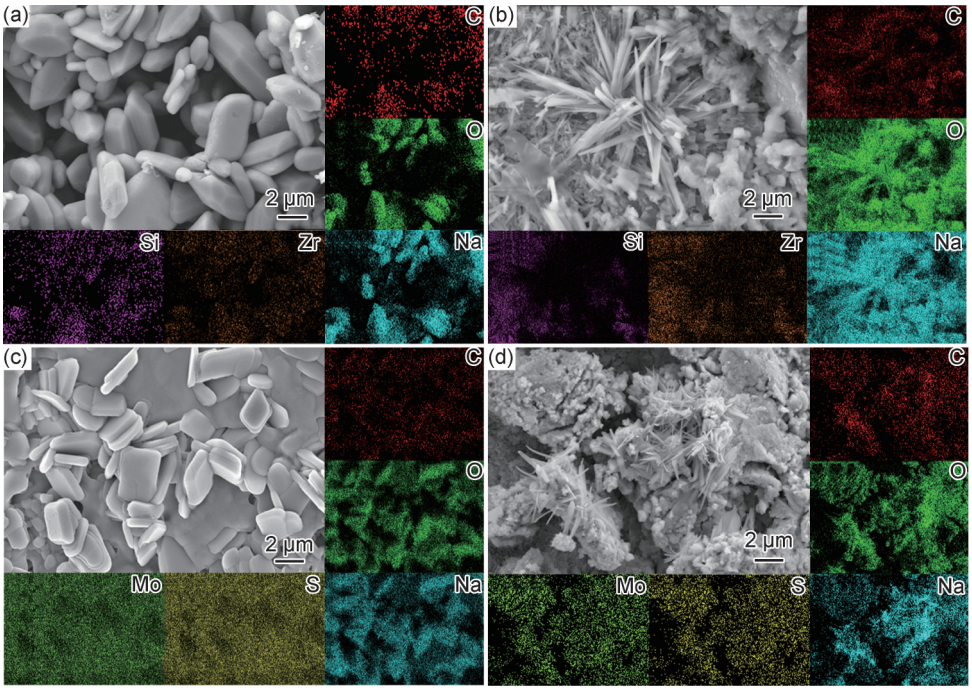


图14　四种涂层磨痕内EDS图　(a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

Fig.14　EDS spectra of four coating wear marks　(a)G1;(b)G2;(c)G3;(d)G4

分析磨痕内的物相组成可以得到摩擦时的机理，在基体表面PVA改性硅酸钠形成的C—O—Si网络可以形成不透气性保护膜在到达加热目标温度前防止石墨、二硫化钼氧化，而且防止锆合金基体氧化。摩擦时，玻璃粉在高温下形成的熔融态本身具有一定润滑能力，再加上未被氧化的二维层状润滑材料MoS_2、石墨，从而实现优良的高温润滑性能。

3　结论

(1)使用PVA在酸性条件下对硅酸钠进行改性，使得浆料与锆合金表面的接触角降低了33.2%，能够顺利铺展，有助于形成更加致密和结合良好的涂层；显微硬度升高了62.8%，脱落率降低了78.4%，优良的力学性能更能满足涂层应用需求。

(2)使用PVA-Na_2SiO_3获得的固体润滑涂层G4具有更好的热防护性，700 ℃下保温10 min后涂层内主要含有MoS_2、MoO_3和Na_2MoO_4。而使用未改性硅酸钠制备的涂层G3的抗氧化性能不佳，高温后基本没有MoS_2，甚至使锆合金基体被氧化。

(3)700 ℃高温摩擦情况下涂层G4在硼酸盐玻璃、石墨、MoS_2的协同作用下获得较低摩擦因数，并且在前200 s内始终低于0.2，说明PVA改性后硅酸盐基润滑涂层具有更好的抗氧化性和高温润滑性，适合用于锆合金热挤压等工况的润滑。

参考文献

[1]　赵成昆. 中国核电发展现状与展望[J]. 核动力工程, 2018, 39(5): 1-3.
ZHAO C K. Development status and outlook for nuclear power in China[J]. Nuclear Power Engineering, 2018, 39(5): 1-3.

[2]　王旭峰, 李中奎, 周军, 等. 锆合金在核工业中的应用及研究进展[J]. 热加工工艺, 2012, 41(2): 71-74.
WANG X F, LI Z K, ZHOU J, et al. Application and research progress of zirconium alloy in nuclear industry[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(2): 71-74.

[3] 荆云海，张明祥，王伟，等. 40MN锆挤压机挤压工艺研究[J]. 重型机械，2015(2)：35-37.
JING Y H，ZHANG M X，WANG W，et al. Study on extrusion process of zirconium alloy[J]. Heavy Machinery，2015(2)：35-37.

[4] 张立波，权晓惠，荆云海，等. 锆合金挤压技术研究与应用[J]. 重型机械，2015(6)：11-13.
ZHANG L B，QUAN X H，JING Y H，et al. Application research on extrusion technology of zirconium alloy[J]. Heavy Machinery，2015(6)：11-13.

[5] BERMAN D，ERDEMIR A，SUMANT A V. Approaches for achieving superlubricity in two-dimensional materials[J]. ACS Nano，2018，12(3)：2122-2137.

[6] 周艳霞，庞祖高，栗育琴，等. 温挤压加工中润滑剂与冷却方式研究[J]. 锻压技术，2009，34(3)：6-9.
ZHOU Y X，PANG Z G，LI Y Q，et al. Study on lubricants and cooling method for warm extrusion[J]. Forging & Stamping Technology，2009，34(3)：6-9.

[7] VOEVODIN A A，MURATORE C，AOUADI S M. Hard coatings with high temperature adaptive lubrication and contact thermal management：review[J]. Surface and Coatings Technology，2014，257：247-265.

[8] ZHU S，CHENG J，QIAO Z，et al. High temperature solid-lubricating materials：a review[J]. Tribology International，2019，133：206-223.

[9] MAZUMDER S，METSELAAR H S C，SUKIMAN N L，et al. An overview of fluoride-based solid lubricants in sliding contacts[J]. Journal of the European Ceramic Society，2020，40(15)：4974-4996.

[10] WAN S，TIEU A K，XIA Y，et al. An overview of inorganic polymer as potential lubricant additive for high temperature tribology[J]. Tribology International，2016，102：620-635.

[11] XIAO Z，TAN F，WANG W，et al. Oxidation protection of commercial-purity titanium by Na_2O-CaO-SiO_2 and Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2 glass-ceramic coatings[J]. Ceramics International，2015，41(1)：325-331.

[12] FAN Q，ZHOU D，YANG L，et al. Study on the oxidation resistance and tribological behavior of glass lubricants used in hot extrusion of commercial purity titanium[J]. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，2018，559：251-257.

[13] LIU C. Lubrication behavior of the glass lubricated hot extrusion process[J]. Journal of Mechanical Engineering，2011，47(20)：127.

[14] 金峰，倪嘉，张志豪，等. 钛合金挤压用含NaCl新型玻璃润滑剂的黏-温特性、热腐蚀及热障性能[J]. 工程科学学报，2018，40(6)：721-728.
JIN F，NI J，ZHANG Z H，et al. Viscosity-temperature characteristics，hot corrosion，and thermal barrier properties of new glass lubricants containing NaCl for the extrusion of titanium alloys[J]. Chinese Journal of Engineering，2018，40(6)：721-728.

[15] TA T D，TRAN B H，TIEU K. Tribochemistry and lubrication of alkaline glass lubricants in hot steel manufacturing[J]. Lubricants，2020，8(7)：70.

[16] 赵帆，赵乙丞，齐鹏，等. 锆合金热挤压用防护润滑剂的试制与性能[J]. 工程科学学报，2021，43(2)：232-238.
ZHAO F，ZHAO Y C，QI P，et al. Trial manufacture and properties of protective lubricants for hot extrusion of zirconium alloy[J]. Chinese Journal of Engineering，2021，43(2)：232-238.

[17] MACHMUDAH S，WINARDI S，WAHYUDIONO，et al. Formation of fine particles from curcumin/PVP by the supercritical antisolvent process with a coaxial nozzle[J]. ACS Omega，2020，5(12)：6705-6714.

[18] 魏书静，黄赟，查刘生. 改善聚乙烯醇薄膜耐水性的研究进展[J]. 化工进展，2017，36(7)：2540-2546.
WEI S J，HUANG Y，ZHA L S. Research progress on improving water-resistance of poly(vinyl alcohol) film[J]. Chemical Industry and Engineering Progress，2017，36(7)：2540-2546.

[19] KOTOKY T，DOLUI S K. Synthesis and characterisation of polyvinyl alcohol (PVA)/silica hybrid composites derived through the sol-gel method in aqueous medium：effect of acid content，silica content and viscosity of PVA on the dispersion characteristics of silica and the physical properties of the composites[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology，2004，29(2)：107-114.

[20] 许丽，张定邦，王莉. 聚乙烯醇与硅酸钠交联制备成型活性炭[J]. 材料科学与工程学报，2020，38(5)：756-761.
XU L，ZHANG D B，WANG L. Preparation of shaped activated carbon by cross linking of polyvinyl alcohol and sodium silicate[J]. Journal of Materials Science and Engineering，2020，38(5)：756-761.

[21] DONG S S，WU F，CHEN L，et al. Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite with enhanced thermal stability using PEtVIm-Br as stabilizer and compatibilizer[J]. Polymer Degradation and Stability，2016，131：42-52.

[22] 邓雨希，关鹏飞，左迎峰，等. 基于互穿交联结构的PVA-硅酸钠杂化改性杨木的制备与性能[J]. 材料导报，2021，35(10)：10221-10226.
DENG Y X，GUAN P F，ZUO Y F，et al. Preparation and properties of PVA-sodium silicate hybrid modified poplar with interpenetrating and cross-linking structure[J]. Materials Reports，2021，35(10)：10221-10226.

[23] 高原，王一童，王庆娟，等. 锆合金表面MoS_2基粘结固体润滑涂层的润滑及失效机理研究[J]. 中国材料进展，2021，40(11)：911-916.
GAO Y，WANG Y T，WANG Q J，et al. Lubrication and failure mechanism of MoS_2-based bonded solid lubricating coatings on zirconium alloy surface[J]. Materials China，2021，40(11)：911-916.

[24] 刘小青，何峰，房玉，等. 硼硅酸盐玻璃中减少B_2O_3挥发的工艺研究[J]. 武汉理工大学学报，2013，35(5)：13-17.
LIU X Q，HE F，FANG Y，et al. Technical researches on volatilization reduction of B_2O_3 in borosilicate glasses[J]. Journal of Wuhan University of Technology，2013，35(5)：13-17.

[25] SUGIURA K，HASHIMOTO M，MATSUZAWA S，et al. Influence of degree of crystallinity and syndiotacticity on infrared

spectra of solid PVA[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82(5): 1291-1298.

[26] BI X, ZHANG Y, LI P, et al. Building bridging structures and crystallization reinforcement in sodium silicate-modified poplar by dimethylol dihydroxyethylene urea[J]. Wood Science and Technology, 2022, 56(5): 1487-1508.

[27] 李萍, 吴义强, 吕建雄, 等. XPS和FTIR分析仿生呼吸法对硅酸盐改性杉木浸渍效果的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(5): 1430-1435.
LI P, WU Y Q, LÜ J X, et al. Effect of biomimetic respiration method on the impregnation effect of silicate modified Chinese fir by XPS and FTIR analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(5): 1430-1435.

[28] 彭建祥, 朱小尧, 孙世东, 等. 纳米SiO_2复合PVA/竹纤维素膜的制备[J]. 塑料工业, 2021, 49(11): 29-33.
PENG J X, ZHU X Y, SUN S D, et al. Preparation of nano-SiO_2 composite PVA/bamboo cellulose film[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(11): 29-33.

基金项目:陕西省重点研发计划项目资助(2024GX-YBXM-205)
收稿日期:2023-09-19;**录用日期**:2024-05-21

通讯作者:高原(1988—),男,副教授,博士,研究方向为材料加工摩擦学,联系地址:西安市碑林区雁塔路13号西安建筑科技大学冶金工程学院(710055),E-mail: yuan-gao@xauat.edu.cn

(本文责编:齐书涵)