

大气等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层的组织与性能^{*}

刘 前¹, 王优强¹, 苏新勇², 董 宁¹, 黄兴保¹, 刘基凯²

(1. 青岛理工大学 机械工程学院, 山东 青岛 266033; 2. 青岛前进船厂, 山东 青岛 266001)

摘 要: 为提高舰船关键部件的耐磨损、抗腐蚀性能,开展了大气等离子喷涂氧化铝复合涂层技术研究。在 45 钢表面制备 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层,通过扫描电子显微镜、显微硬度计、电子天平、摩擦磨损试验机 etc 仪器设备,分析该涂层的显微结构,测其显微硬度、孔隙率等性能,研究其在干摩擦条件下的摩擦磨损性能。结果表明:涂层均匀致密,孔隙率为 1.86%,涂层与粘结层之间有明显的倒钩镶嵌结构; $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层的平均硬度为 687.2 $\text{HV}_{0.1}$,同时粘结层起到了硬度梯度作用;在干摩擦条件下,45 钢主要为严重的黏着磨损,而涂层的磨损主要以层状剥离为主,伴随着少量磨粒磨损,且磨损量低于 45 钢。在某舰艇主机正时齿轮密封失效部位表面使用 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层,大大提高了正时齿轮的使用寿命,为舰船关键部件的维修与再制造提供了技术支持和理论参考。

关键词: 大气等离子喷涂; $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)06-0135-06

Structure and Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ Coating Prepared by Atmospheric Plasma Spraying

LIU Qian¹, WANG You-qiang¹, SU Xin-yong², DONG Ning¹, HUANG Xing-bao¹, LIU Ji-kai²

(1. School of Mechanical Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, Shandong; 2. Forward Shipyard of Qingdao, Qingdao 266001, Shandong)

Abstract: In order to improve the performance of wear resistance and corrosion resistance of the vessel's key-important parts, the atmospheric plasma spraying aluminum oxide composite coating technology was studied. The $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ ceramic coating was prepared on the surface of 45 steel through atmospheric plasma spraying technology. The microstructure of the coating was analyzed and the microhardness and porosity were tested by scanning electron microscope, microhardness meter, electronic balance, and friction and wear testing machine, such as laboratory equipment and instrument. The performances of friction and wear of the coating were investigated in dry frictional condition. Results show that the coating is uniform density and low porosity of 1.86%. The barb mosaic structure appears between the coating and the bonding layer. The average microhardness of $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ coating is 687.2 $\text{HV}_{0.1}$. Bonding layer plays a very good effect of hardness gradient at the same time. Under the condition of dry friction, the wear mechanism of 45 steel is mainly adhesive wear, the coating is given priority to layered dissection, accompanied by a small amount of abrasive wear, and the wear is less than 45 steel. $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ coating was used on the surface of seal failure parts of timing gear in one vessel, the service life of the timing gear is significantly improved by the coating, which provide technical support and theoretical reference for repair and remanufacturing of the vessel's key-important parts.

Key words: atmospheric plasma spraying; $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ coating; friction and wear

0 引言

等离子喷涂技术因喷涂层致密、结合强度高、喷涂效率高、喷涂材料广泛、成本低等优点在表面工程中迅速发展。等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层是新型 Al_2O_3 基复合陶瓷涂层, TiO_2 粉末的加入有效的降低纯 Al_2O_3 涂层的脆性, 减少复合涂层的孔隙率, 提高强度、韧性和耐磨性^[1]。等离子喷涂在大型舰船传动轴和减速齿轮等关键部件的表面强化及维修与再制造中广泛应用^[2]。

由于舰船在高温、高湿、高盐雾的海洋环境中长时间远距离航行, 其关键部件极易损坏失效, 严重影响舰船的正常航行。在维修过程中发现, 关键部件表面出现磨损或腐蚀等失效现象, 因此关键部件的表面修复与强化就显得十分重要。前人大部分对纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 涂层的性能进行了研究^[3-6], 但 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层在机械零部件的维修与再制造中应用研究很少。文中采用大气等离子喷涂技术制备 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层, 分析了该涂层的微观结构, 测试了显

微硬度、气孔率等性能, 研究其在干摩擦条件下的摩擦磨损性能, 以便为舰船关键部件的绿色维修与再制造提供技术支持和理论参考。

1 试验

1.1 试样制备

采用 APS-2000A 型等离子喷涂设备, 选用 45 钢作为试样基体材料, 镍铝包覆型粉末 Ni/Al 作为粘结层材料, 使用粒径为 $15\sim 45\ \mu\text{m}$ 的球形粉末 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ (金红石型) 作为涂层材料。喷涂粉末前将陶瓷粉末放入烤炉中烘烤 $1\sim 1.5\ \text{h}$, 温度设定为 $100\sim 120\ ^\circ\text{C}$, 制备 $100\ \text{mm}\times 70\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$ 试样, 按照 GB/T12446-2006《金属材料 磨损试验方法 试环-试块滑动磨损试验》制备试环, 基体经预热加工, 丙酮去油, 钢砂比重大, 使用寿命长^[7], 因此采用钢砂按照表 1 的工艺对基体进行表面喷砂, 以增强涂层与基体间的结合强度, 按照表 2 的工艺参数对基体进行等离子喷涂, 粘结层厚度约为 $0.1\ \text{mm}$, 涂层厚度 $0.3\sim 0.5\ \text{mm}$ 。

表 1 喷砂处理工艺参数

Table 1 Parameters of the sandblasting

Grit	Size/mm	Sandblasting pressure/MPa	Sandblasting angle/ $^\circ$	Sandblasting distance/mm
Steel grit G18	1.00	0.6	90	100-150

表 2 等离子喷涂粘结层与涂层的工艺参数

Table 2 Parameters of the bonding layer and coating by plasma spraying

Parameter	Spraying voltage/	Spraying current/	Flow of the main air/	Spraying distance/
	V	A	($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	mm
Bonding layer	60	500	40	110
Coating	65	520	35	80

1.2 测试方法

1.2.1 显微组织分析

采用电火花数控线切割机床沿涂层垂直方向上切割取样, 用不同型号的砂纸打磨, 经磨抛机抛光后, 用无水乙醇超声波清洗 $20\ \text{min}$, 采用附带能量色散 X 射线分析仪的 S-3500N 型扫描电镜观察试样显微组织结构, 并测试其元素组成。

1.2.2 显微硬度测试

采用数字式显微硬度计测量沿涂层截面方向的显微硬度, 加载载荷为 $100\ \text{g}$, 加载时间为 $15\ \text{s}$, 分别测试截面涂层、粘结层、基体的显微硬度。

1.2.3 孔隙率测试

采用朱海玲^[8]等的改良法并结合 GB/T1966-1996 中的煮沸法测试涂层的孔隙率, 涂层孔隙率的取 3 次测量数据的平均值。

1.2.4 摩擦磨损试验

应用高速环块摩擦磨损试验机按照 GB/T12446-2006 进行涂层的摩擦磨损试验。在干摩擦的条件下, 涂层试环与橡胶对磨, 同时采用调质的 45 钢环作为对比环, 摩擦时间为 $2\ \text{h}$, 载荷为 $20\ \text{N}$, 超声波清洗 $20\ \text{min}$ 后, 用精度为 $0.1\ \text{mg}$ 的分析天平测量磨损量, 采用游标卡尺测量橡胶试

块前中后的磨痕宽度,取平均值。

由于试验条件所限,采用多功能摩擦磨损试验机,接触形式为点接触,摩擦方式为往复运动,对磨材料为 GCr15 钢球,在干摩擦条件下,分别测试涂层和 45 钢,在载荷为 2、3 和 4 N 时的摩擦因数,试验时间为 1 h,每组测 3 次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 显微组织

图 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层的微观形貌。由图 1 可看出,涂层较均匀致密有少量气孔,且呈现片层状堆积结构,由于喷涂气流量极快,部分颗粒未能完全融化,因此涂层出现完全、部分熔覆区且存在未熔颗粒,截面涂层显现出类似堆积岩纹理的明暗相间的区域。由图 1(b)可看出涂层与机体之间结合良好,无裂纹等明显缺陷,

截面各元素分布均匀,未发生偏聚和扩散现象。涂层与粘结层之间出现明显的倒钩镶嵌结构,在一定程度上提高涂层与基体的结合强度,保证涂层的质量和使用寿命。

2.2 显微硬度

一般地,材料的硬度越高,耐磨性越好,故常将硬度值作为衡量材料耐磨性的重要指标之一。图 2 为涂层沿截面厚度方向的显微硬度分布,由图可知,试样截面涂层平均硬度为 687.2 $\text{HV}_{0.1}$,是 45 钢基体硬度的 3 倍以上。而等离子喷涂纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 涂层硬度为 900~1 200 $\text{HV}_{0.1}^{[9]}$,两者相比, $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层硬度略有下降,使得 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层在保证耐磨性的前提下更易于磨削加工。粘结层硬度介于基体与涂层硬度之间,有很好的硬度梯度作用,减小内应力,可防止裂纹等缺陷的产生。

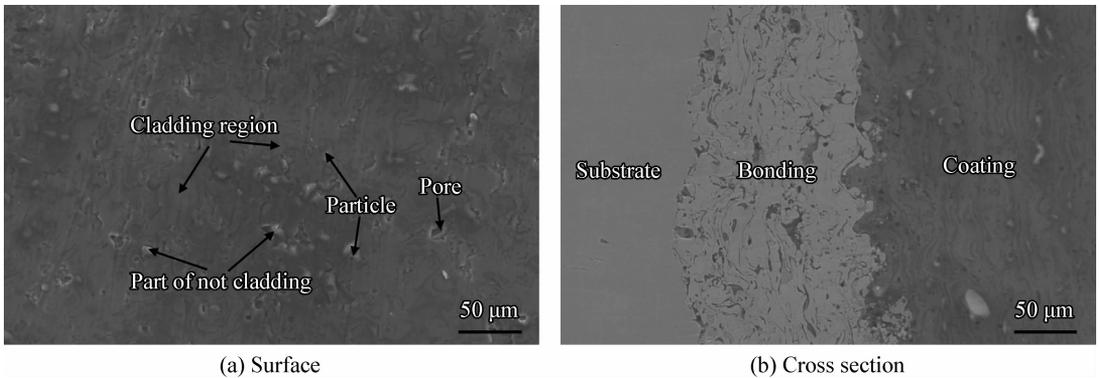


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层的微观形貌

Fig. 1 Morphologies of the $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ coating

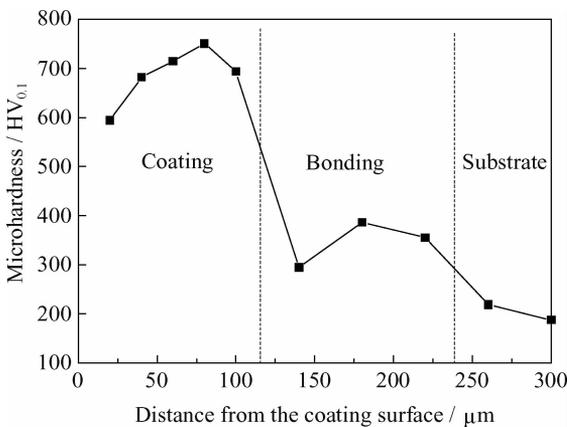


图 2 涂层沿截面的显微硬度分布

Fig. 2 Microhardness distribution of the coating along cross section

2.3 涂层孔隙率

在等离子喷涂过程中,颗粒经等离子焰流加热成为熔融或半熔融状态,并以较高速度沉积在基体或已成形的涂层上,这就不可避免出现孔隙。一般认为孔隙的形成主要由于以下原因^[10]: ①熔融颗粒打在先前沉积颗粒上面形成遮蔽效应;②相邻层间颗粒体积收缩及溶解的气体不能及时溢出;③变形颗粒的不完全重叠。孔隙率导致涂层使用过程中萌生裂纹,涂层后期使用过程中的失效模式及使用寿命受孔隙率的影响,因此,孔隙率也是衡量涂层质量的重要指标之一。

试验测试结果如下表 3,测得的孔隙率平均值为 1.86%,较低的孔隙率将有利于减少涂层使用中的微观断裂现象,有助于提高其使用寿命。

表3 涂层孔隙率测试结果

Table 3 Test results of the coating porosity

Coating sample	Dry weight, m_0/g	Liquid weight, m_1/g	Wet weight, m_3/g	Porosity, $P/\%$
1	0.471 4	0.156 0	0.473 9	1.60
2	0.665 9	0.199 7	0.669 9	2.00
3	0.747 5	0.217 7	0.751 8	1.98
Average				1.86

2.4 涂层摩擦磨损性能

图3为涂层及45钢与橡胶的干摩擦磨损表面SEM形貌。由图3(a)可以看出,涂层在干摩擦条件下,涂层接触面产生高温,对A、B、C区域进行能谱分析得,元素成分比例基本相同,可见涂层磨损时并未发生橡胶材料的熔融,但高温使涂层材料热软化导致硬度降低,涂层表面接触应力大,产生塑性变形,并在片状堆积层上出现显微裂纹,在进一步接触中,裂纹继续扩展,则出现层状剥离现象,剥离形成凹坑并露出含未熔颗粒的新表层如图3(b)。由于涂层中含有少量未熔颗粒,在磨损时,颗粒脱落,形成小面积磨粒磨

损,产生较小犁沟。

由图3(c)可以得到,45钢环磨损时其表面出现明显的灼烧痕迹且产生较深犁沟,图4为D、E两区域的能谱分析,D区域的含碳量要比E区高,说明摩擦热可使接触区产生表面闪温,造成接触区域少量橡胶材料熔融,形成严重的黏着磨损。

试验测得磨损量及磨痕宽度如表4所示,可以看出涂层试环的磨损量及试块磨痕宽度为0.001 g、6.91 mm,均小于45钢环,这就说明 $Al_2O_3-40\%TiO_2$ 涂层提高零部件的耐磨性能,同时降低对磨材料的磨损量。

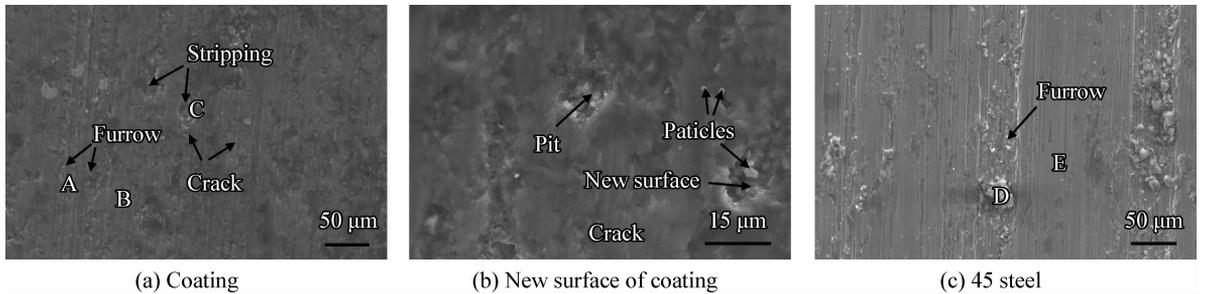


图3 干摩擦磨损表面形貌

Fig. 3 Surface morphologies of the dry friction and wear

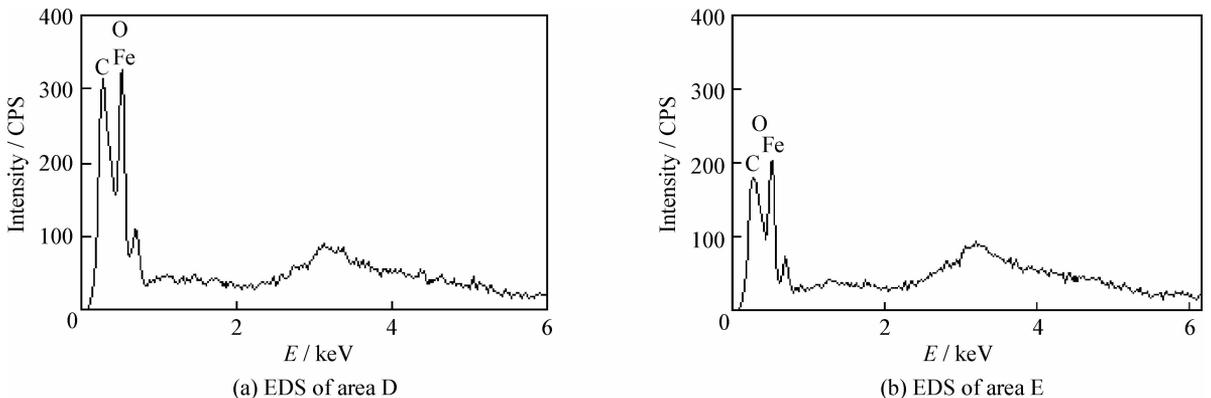


图4 D、E区域的元素成分分析

Fig. 4 Element composition analysis of the area D and E

表4 磨损量及磨痕宽度

Table 4 Wear volume and grinding crack width

Sample material	Wear volume/g	Average width/mm
Coating	0.001	6.91
45 steel	0.005	8.17

经上述分析认为,在干摩擦条件下,产生的热量未能及时释放,应力集中在涂层如孔隙等缺陷处或晶界处,容易萌生显微裂纹,这些裂纹沿着缺陷或晶界增长,形成网状裂纹。涂层具有片层状堆积结构,裂纹连接起来就形成了层状剥落坑。涂层中未熔颗粒在摩擦力及裂纹的共同作用下脱落,进入摩擦界面,形成三体磨粒磨损,由于涂层硬度较高,在磨损过程中,产生较小的犁沟。45钢磨损时产生的热量,使钢与橡胶发生化学反应,形成黏着磨损,由于磨屑与钢硬度相当,导致产生较深犁沟。因此涂层的磨损量及磨痕宽度均低于45钢。涂层的磨损主要以层状剥离为主,伴随着少量磨粒磨损,而45钢主要为严重的粘着磨损。

由于舰船泵轴类部件多采用调质的45钢制备,为证明涂层提高了45钢的耐磨性,因此选用调质的45钢作对比。 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层和45钢的摩擦因数与载荷的关系如图5所示。由图可以看出,在载荷为2、3和4N下,涂层的摩擦因数分别为0.54、0.52、0.53,而钢的则为0.58、0.57、0.55。可见,随着载荷的增加,摩擦因数随之下降。载荷的增加,使涂层与基体产生塑性变形,导致钢球与对磨试样的接触面积增大,摩擦因数变小。在相同条件下,涂层的摩擦因数比45钢小,说明涂层耐磨性比45钢好。在摩擦磨损过程中,由于涂层表面硬度较高,承载能力强,摩擦阻力较45钢小,因此表现较低的摩擦因数。

3 典型应用实例

舰艇主机正时齿轮的密封方式为骨架密封结构,密封部位基材为中碳钢。当发动机运行时,其密封部位始终处于运动摩擦状态,极易磨损失效。针对某舰艇主机正时齿轮密封部位的磨损失效,采用等离子喷涂技术在其表面,制备了厚度约为0.3~0.5mm的 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层,恢复原设计尺寸如图6所示,装机使用至今,运行效果良好,大大提高其使用寿命。

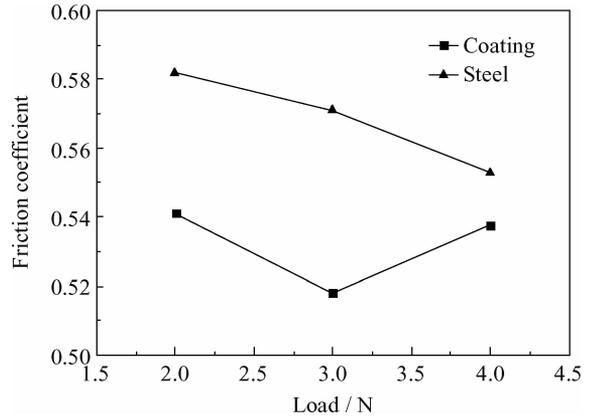


图5 不同载荷下 $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层的摩擦因数
Fig. 5 Friction coefficient of the $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ coating under different loads



图6 正时齿轮密封部位修复图

Fig. 6 Photograph of the timing gear sealing parts to repair

4 结论

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层均匀致密有少量未熔颗粒,孔隙率较低为1.86%,表面呈现片层状堆积结构,截面形成类堆积岩纹理的区域,涂层与粘结层之间有明显的倒钩镶嵌结构,提高了涂层与基体的结合强度。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3-40\%\text{TiO}_2$ 涂层的平均硬度为687.2 $\text{HV}_{0.1}$,与纳米涂层相比,其硬度降低,易于磨削加工,同时粘结层起到了硬度梯度作用。

(3) 干摩擦条件下,45钢表面出现灼烧痕迹,形成粘着磨损,而涂层的磨损主要为塑性变形和层状剥离,伴随着少量磨粒磨损,且磨损量明显低于45钢。

(4) 采用等离子喷涂技术,对某舰艇主机正时齿轮密封部位进行改性修复,恢复原尺寸,装

机使用至今,运行效果良好。

参考文献

- [1] Wang Y L, Jin Y S, Wen S Z. The analysis of the friction and wear mechanisms of plasma sprayed coating at 450 °C [J]. *Wear*, 1988, 128: 267-276.
- [2] 何龙, 谭业发, 屠义强, 等. 铝合金表面纳米 Al₂O₃-40% TiO₂复相陶瓷涂层力学与摩擦学性能 [J]. *机械工程学报*, 2013, 49(2): 79-86.
He L, Tan Y F, Tu Y Q, et al. Mechanical and tribological properties of nanostructured Al₂O₃-40% TiO₂ multi-phase ceramic coatings on the surfaces of aluminum alloy [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2013, 49(2): 79-86 (in Chinese).
- [3] 马建龙, 李国禄, 王海斗, 等. 超音速等离子喷涂工艺对纳米 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(2): 126-130.
Ma J L, Li G L, Wang H D, et al. Influence of supersonic plasma spraying process on nanostructure Al₂O₃-13%TiO₂ coating [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(2): 126-130 (in Chinese).
- [4] 张建新, 阎殿然, 何继宁, 等. 喷涂参数对 Al₂O₃-13wt% TiO₂ 纳米涂层组织和性能的影响 [J]. *材料热处理学报*, 2008, 29(2): 135-139.
Zhang J X, Yan D R, He J N, et al. Influence of plasma spray parameter on microstructure and properties of nanostructured Al₂O₃-13wt% TiO₂ coating [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2008, 29(2): 135-139 (in Chinese).
- [5] Luo H, Goberman D, Shaw L, et al. Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃-13wt% TiO₂ coatings [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2003, 346(1): 237-245.
- [6] Goberman D, Sohn Y H, Shaw L, et al. Microstructure development of Al₂O₃-13wt% TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders [J]. *Acta Materialia*, 2002, 50(5): 1141-52.
- [7] 徐滨士. 表面工程与维修 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1996.
Xu B S. *Surface engineering and maintenance* [M]. Beijing: China Machine Press, 1996.
- [8] 朱海玲, 陈沙鸥, 李达, 等. 测定陶瓷材料密度及其气孔率的方法 [J]. *理化检验: 物理分册*, 2006, 42(6): 289-291.
Zhu H L, Chen S O, Li D, et al. Measuring method for the density and the pore ratio of ceramic materials [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis Part A (Physical Testing)*, 2006, 42(6): 289-291 (in Chinese).
- [9] 邱英浩, 张建新, 阎殿然, 等. 等离子喷涂纳米 Al₂O₃/TiO₂ 涂层耐磨性的研究 [J]. *金属热处理*, 2005, 30(5): 4-7.
Di Y H, Zhang J X, Yan D R, et al. Friction and wear resistance of plasma sprayed Nano-Al₂O₃/TiO₂ coating [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2005, 30(5): 4-7 (in Chinese).
- [10] 张红松, 王富耻, 马壮, 等. 等离子涂层孔隙研究进展 [J]. *材料导报*, 2006, 20(7): 16-18.
Zhang H S, Wang F C, Ma Z, et al. Research development of pores in plasma sprayed coatings [J]. *Materials Review*, 2006, 20(7): 16-18 (in Chinese).

作者地址: 山东省青岛市市北区抚顺路11号 266033
青岛理工大学机械工程学院
Tel: (0532) 8507 1757
E-mail: 342809690@qq.com

(责任编辑: 常青)