

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20171229001

等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉末的 Sol-Gel 法制备

毛家玮¹, 丁思宇¹, 李永甲¹, 闵捷², 曾鲜¹, 程旭东¹

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 湖北工业大学太阳能高效利用及储能运行控制湖北省重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 传统热喷涂粉末由小颗粒粉体混合团聚制得, 流动性差、致密度低, 制得的涂层均匀性差、性能不稳定。以有机金属盐为原料, 采用溶胶-凝胶法及喷雾干燥法制备出氧化钛质量分数为 13% 的氧化铝-氧化钛(AT-13)复合前驱体粉末。采用 TG-DSC、XRD、FESEM、霍尔流量计研究了粉体反应机理、物相组成、微观结构及流动性能, 同时利用维氏硬度计、FESEM-EDS 对制得的涂层性能进行了分析比较。结果表明, 凝胶经喷雾干燥工艺后可获得球形 $\text{Ti}(\text{OH})_4/\text{AlOOH}$ 复合粉体, 直径约为 40 μm ; 与传统团聚粉体相比, 前驱体粉末流动性更为优异, 为 43 s/50 g; 由该粉末制得的涂层表面光滑、元素分布均匀、力学性能稳定、耐磨损性能优良, 平均显微硬度达 873.8 $\text{HV}_{0.3}$, 磨损量较团聚粉末涂层减少三分之一。

关键词: 等离子喷涂; AT-13 粉末; 溶胶-凝胶法; 喷雾干燥

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)03-0143-09

Preparation of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Composite Powder by Sol-Gel Method

MAO Jia-wei¹, DING Si-yu¹, LI Yong-jia¹, MIN Jie², ZENG Xian¹, CHENG Xu-dong¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070; 2. Collaborative Innovation Center for High-efficiency Utilization of Solar Energy, Hubei University of Technology, Wuhan 430070)

Abstract: Owing to poor liquidity and low density of traditional thermal spraying powder, the performance of the as-sprayed coating is poor and unreliable. Using aluminum isopropoxide and tetrabutyl titanate as raw materials, and ethanol/water as solvent, AT-13 precursor thermal spraying powder was prepared by sol-gel method and spray drying. TG-DSC, XRD, FESEM, and Holzer flowmeter were used to study the reaction mechanism, the phase composition and microstructure of the powder. Vickers hardness of the coatings were also analyzed and compared by FESEM-EDS. The results show that the spherical precursor powder is composed by $\text{Ti}(\text{OH})_4$ and AlOOH with a diameter of about 40 μm after spray drying. Compared with the commercial AT-13 powder, the flowability of the precursor powder is better for 43 s/50 g. The coating prepared by precursor powder appears smooth surface, uniform element distribution and stable mechanical performance. Its average microhardness reaches 873.8 $\text{HV}_{0.3}$ and the wear weight loss is 1/3 less than that of the agglomerated powder coating.

Keywords: plasma spraying; AT-13 powder; sol-gel method; spray drying

收稿日期: 2017-12-29; 修回日期: 2018-04-18

网络出版日期: 2018-05-09 10:05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180509.1005.034.html>

通讯作者: 曾鲜(1987—), 女(汉), 讲师, 博士; 研究方向: 热喷涂, 粉末冶金; E-mail: zengxian9925@163.com

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(173101003); 武汉理工大学研究生优秀学位论文培育项目(2016-YS-004)

Fund: Supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities (173101003) and Excellent Dissertation Cultivation Funds of Wuhan University of Technology (2016-YS-004)

引文格式: 毛家玮, 丁思宇, 李永甲, 等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 复合粉末的 Sol-Gel 法制备[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3): 143-151.

MAO J W, DING S Y, LI Y J, et al. Preparation of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite powder by sol-gel method[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(3): 143-151.

0 引言

Al₂O₃/TiO₂ 复合陶瓷涂层因其较高的结合强度和韧性、优异的防腐蚀和耐磨性能,广泛应用于船舶、纺织、机械、印刷等领域^[1-3]。其中,热喷涂 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层(AT-13 涂层)具有高硬度、低孔隙、抗剥落等优势^[4-5],目前已成功应用于潜艇、舰船的多个关键零部件的机械耐磨和腐蚀防护部位。

然而,普通原料粉体因其流动性差、质量小,飞行过程中动量衰减快,难以集束进入等离子焰流,且在喷涂过程中易发生烧损和晶粒生长等问题,不宜直接用于制备热喷涂涂层^[6]。目前制备 AT-13 热喷涂粉末多采用纳米级、微米级粉体作为原始粉体,使用前需经球磨混合、团聚造粒及后续热处理后,方可满足热喷涂工艺对粉体流动性、纯净度、松装密度、粒径分布等要求。上述过程中,机械混合并不足以使粉体充分混合,且热处理过程中需要大量能源及设备投入,使得制得的粉末具有均一性差、能耗高、成本高等问题。采用溶胶-凝胶法(Sol-Gel 法)可实现复合氧化物粉末的一步合成,所得产物具有粒径分布窄、均一性高、化学成分及纯度可控等优点^[6]。目前关于采用溶胶-凝胶法直接制备 AT-13 前驱体复合粉末作为热喷涂粉末的相关研究鲜见报道。

文中以异丙醇铝(Al(OC₃H₇)₃)、钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)为主要原料,采用溶胶-凝胶法及喷雾造粒法,在无表面活性剂的条件下,一步法制备了球形 AT-13 前驱体热喷涂粉末,并利用大气等离子喷涂(Atmospheric plasma spraying, APS)工艺在 316L 基材表面制备了 AT-13 陶瓷涂层。通过与传统的团聚造粒粉末及相同热喷涂工艺下的涂层进行对比,讨论并分析了不同制粉方法下,粉体特性(粉体显微结构、形貌、工艺性能)与涂层力学性能之间的内在联系。

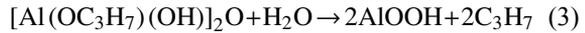
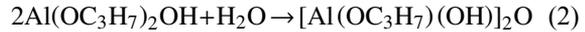
1 试验

1.1 样品制备

1.1.1 AT-13 溶胶制备

以异丙醇铝(Al(OC₃H₇)₃)、钛酸四丁酯(Ti(OC₄H₉)₄)作为铝源和钛源,用 Yoldas 法^[7]分步水解制备溶胶前驱体。制备过程如下:

将异丙醇铝、乙醇、去离子水、硝酸按照摩尔比 1 : 50 : 100 : 0.1 用电磁搅拌均匀混合后,在 80 ℃ 水浴条件下敞口搅拌 3 h 蒸出水解产物后继续冷凝回流 12 h,自然冷却后得到成分均匀、性状稳定的氧化铝溶胶前驱体。该过程主要包括水解和缩合两部分,反应式如下:



称取对应质量的钛酸四丁酯,以 1 : 50 的质量比与无水乙醇充分混合后装入分液漏斗,剧烈搅拌条件下以 3 s/滴的速率加入上述氧化铝前驱体溶胶内,滴加完毕后继续搅拌 2 h 得到复合溶胶。室温下陈化 1 d 后得到 AT-13 凝胶前驱体。

1.1.2 热喷涂粉体制备

将上述 AT-13 凝胶前驱体用胶磨机充分分散后,采用 LGP 型喷雾干燥塔对凝胶进行喷雾造粒,筛选粒度小于 45 μm 的粉末以备喷涂。其中喷雾造粒的主要工艺参数为:进风口温度 240 ℃,出风口温度 170 ℃;浆料送料速度 50 mL/min;雾化盘转速 30 000 r/min。

1.1.3 热喷涂涂层制备

基体材料规格为 30 mm×40 mm×1 mm 的 316L 不锈钢,其名义化学成分(质量分数,%)为 60~70Fe、16~18Cr、12~14Ni、2~3Mo 及少量的 Si、Mn、C 等。采用 APS-3000K 大气等离子喷涂设备配套 IRB2400-16 型机械臂完成喷涂工作,其中主要喷涂工艺参数如表 1 所示。喷涂前,采用 150 μm(100 目)的棕刚玉细砂对基体表面进行粗化处理,以提高涂层与基体之间的结合力。涂层为

表 1 等离子喷涂主要工艺参数

Table 1 Main parameters of APS process

Parameters	Bond coating	Top coating
Primary gas flow / (L·min ⁻¹)	Argon, 40	Argon, 45
Secondary gas flow / (L·min ⁻¹)	Hydrogen, 1	Hydrogen, 2
Current / A	420	500
Voltage / V	55	60
Spray distance / mm	100	90
Raster speed / (mm·s ⁻¹)	500	500
Feed rate (g·min ⁻¹)	25	35

双层结构, 粘结层材料为镍包铝 (KF-2, 北矿新材料科技有限公司), 陶瓷层材料为自制 AT-13 前驱体粉末和商品级 AT-13 团聚粉末 (PR5122, 先导 (益阳) 等离子粉末有限公司)。

1.2 结构表征及性能测试

利用 STA449F3 型同步热分析仪对造粒处理后的 AT-13 前驱体粉末进行热重-差热分析 (TG-DSC), 参数为室温~1450 °C, 升温速率 10 °C/min; 利用 D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对喷涂粉末及涂层物相组成进行表征; 根据 Scherrer 公式计算涂层晶粒尺寸:

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (4)$$

其中: D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度, K 为 Scherrer 常数 (0.89), λ 为 X 射线波长 (Cu $\text{K}\alpha_1$ 波长为 0.154 18 nm), β 为试样衍射峰的半高宽度, θ 为衍射角。

利用 FL4-1 型霍尔流速计, 按照 GB/T 1482—2010 标准测试团聚粉末的流动性; 利用附加 X-Max 50 X 射线能谱的 Zeiss Ultra Plus 型场发射扫描电镜 (FESEM) 对造粒粉末及涂层进行微观形貌及元素分布表征; 利用 EM-1500VP 型数字显微硬度计测量 AT-13 涂层截面的显微硬度, 加载载荷 3 N, 加载时间 3 s, 每个试样随机选取 25 个测试点, 要求任意 2 个测试点间中心距离不小于压痕对角线的 4 倍, 且与样品边缘距离不小于其压痕对角线的 2 倍。利用 UMT-3 摩擦磨损试验机对涂层进行大气环境常温往复干摩擦磨损试验, 摩擦副材料为 SiC 陶瓷球, 直径为 9.5 mm, 室温硬度 2 800 HV。根据循环次数分为 5 组, 分别设定为 10^2 、 10^3 、 10^4 、 10^5 、 10^6 次; 摩擦载荷为 10 N, 滑移行程为 10 mm, 频率为 10 Hz。用 FA2204 分析天平准确测定涂层磨损量。同一样品测定 5 次后取磨损量的平均值和标准差。

2 结果与讨论

2.1 前驱体粉末 TG-DSC 分析

图 1 是空气气氛下 AT-13 前驱体粉末的 TG-DSC 曲线, 粉末失重主要集中在室温到 500 °C 之间。85 °C 左右时, DSC 曲线上存在一个吸热峰 (Peak 1), 此温度对应于粉体表面物理吸附水的蒸

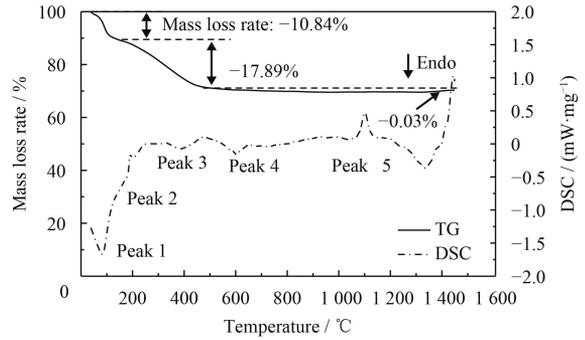
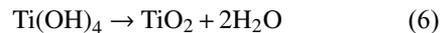
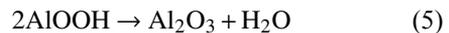


图 1 前驱体粉末的 TG-DSC 曲线

Fig.1 TG-DSC curves of precursor powder

发, 并导致粉体失重行为的发生。结合相关文献^[8-9]分析可知, 溶胶-凝胶前驱体造粒后所得的粉末主要成分为无定形的。

$\text{Ti}(\text{OH})_4$ 和拟薄水铝石 $\text{AlOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0.08 < n < 0.62$, 通常被认为是未结晶完全的勃姆石)。第二个吸热峰 (Peak 2) 发生在 200 °C 附近, 由拟薄水铝石晶粒间的片层结构水脱除形成勃姆石导致, 该峰较小, 表明片层结构水所占比例较小。250~500 °C 区间的峰对应样品分解形成 TiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及少量碳氢类物质的燃烧过程^[8], 反应方程式如式 (5)(6) 所示, 此时, AlOOH 及 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 吸收热量并产生 17.89% 的质量损失, 与理论值 17.76% 基本符合, 同时 DSC 曲线表明 390 °C 处存在一个较宽的吸热峰 (Peak 3), 与所得结论相符。



600 °C 处的吸热峰 (Peak 4) 对应氧化铝的相转变温度, 该温度下, 氧化铝由 γ 相转变为 δ 相; 随着温度的上升, 还可在图 1 中发现在 1 100 °C 处存在一个尖锐的放热峰 (Peak 5), 此时样品质量未发生变化, 表明在此温度下发生了氧化铝的 α 相变。通常认为, 氧化铝的 α 相变温度在 1 200 °C 左右, 大量工作表明^[9-11]在氧化铝中引入过渡金属离子如 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 In^{3+} 及 Ti^{4+} 或添加氟化物如 ZnF_2 可显著降低 α 相变温度。试验中 Ti^{4+} 离子及 TiO_2 晶种的引入, 使得 α 相变温度降低了约 100 °C, 有利于喷涂制得结构稳定的 α 相氧化铝涂层。由于无定形 TiO_2 向锐钛矿转变的热效应较小, 所以在图中未能看到明显的放热峰。

2.2 粉体性能研究

如图2所示,经喷雾造粒后,Sol-Gel法制得的粉体与传统团聚粉体在物相结构上有着显著不同。从XRD谱图可以看出:经240℃喷雾造粒后,凝胶体系的表面吸附水已经发生了脱除,得到的白色粉体经XRD分析后,与正交晶系勃姆石的衍射谱一致(JCPDS No.83-1505)。由此可认为Sol-Gel体系在喷雾干燥过程中发生了晶化,7个衍射峰对应的晶面分别为(020)、(120)、(031)、(200)、(151)、(231)、(251)。衍射峰的半峰宽度较大,强度较小,说明勃姆石晶体的晶化程度较低,该阶段处于晶核生长阶段。前驱体由溶胶凝胶经喷雾干燥快速制得,存在热处理时间短^[12]、铝/水比例低^[13]等问题,而TG-DSC图谱中Peak 2的存在显示片层结构水的存在^[14]。以上3个原因导致了生成的勃姆石结晶度较低,衍射峰发生宽化。钛酸四丁酯经水解、干燥后,由于未经高温煅烧晶化,其产物以无定形Ti(OH)₄为主,导致XRD图谱中未见Ti(OH)₄衍射峰。传统团聚粉体

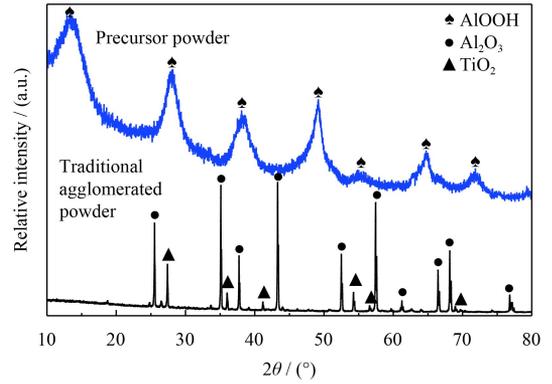
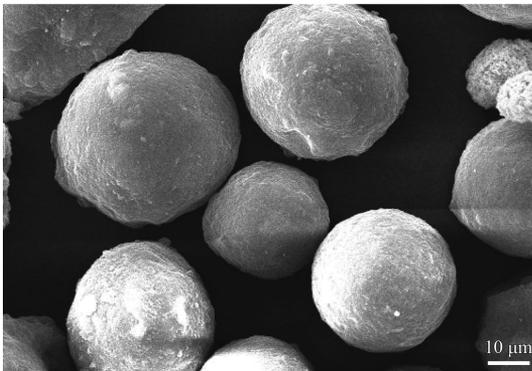


图2 前驱体粉末及传统团聚粉体的XRD图谱

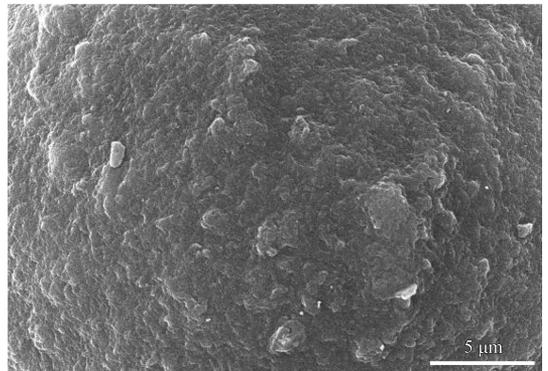
Fig.2 XRD patterns of precursor powder and traditional agglomerated powder

采用 α -Al₂O₃及金红石型TiO₂粉体作为原料,喷雾造粒过程中,复合粉体在粘结剂的作用下,仅发生团聚行为,350℃热处理烧去粘结剂后其物相并未发生显著变化。

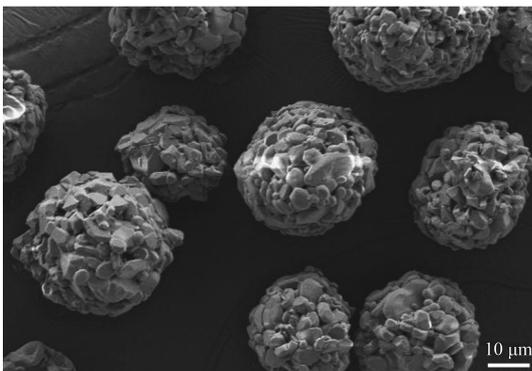
经喷雾干燥处理后的前驱体粉末、传统团聚粉体粉末形貌如图3所示。传统粉体造粒前,需在混合粉体中加入表面活性剂作为粘结剂,起到连



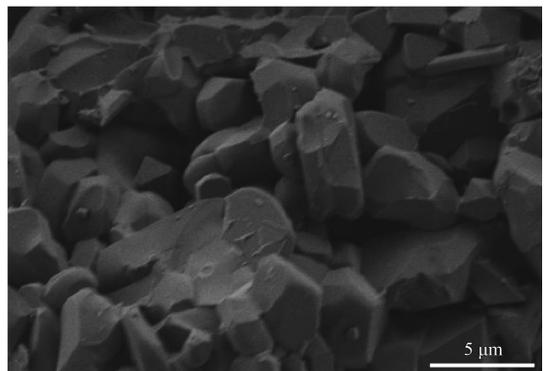
(a) Precursor powder (low magnification)



(b) Precursor powder (high magnification)



(c) Traditional agglomerated powder (low magnification)



(b) Traditional agglomerated powder (high magnification)

图3 前驱体粉末及传统团聚粉体微观形貌

Fig.3 Microstructure of precursor powder and traditional agglomerated powder

接原始颗粒、形成有序网络的作用;造粒后需进行热处理,期间,粘结剂受热发生热解,颗粒之间凭借形成的微弱烧结颈保证颗粒连接强度^[15];而溶胶经陈化交联后,颗粒之间形成有序的三维网络,使其无需添加粘结剂便能团聚形成大尺寸球体,这一特性有利于粉末的纯化及与工艺的简化。SEM 形貌显示,经喷雾造粒后,两种体系均能在表面张力的作用下^[16]自发有序形成大颗粒球形粉末且都具备较好的球形度,粉末直径约 40 μm,适用于 APS 工艺。

值得注意的是,凝胶团聚体粉末表面光滑、结构致密,高倍率下观察未发现明显空隙;而粉末团聚体则呈团簇状,且存在大量空隙结构及棱角。为对粉末工艺性进行评估,对两种粉末的流动性进行了测试。结果显示,前驱体粉末的流动性显著优于传统团聚粉末,50 g 测试粉末从测试漏斗中自由落下的时间由 56 s 降至 43 s。APS 工艺中,良好的球形和光滑的表面可保证粉末具有良好的流动性,使得进料率不会发生明显的波动,从而避免产生不均匀或多孔的涂层结构^[17]。与此同时,光滑的粒子表面不仅减少了管道与进料系统的磨损,还能显著降低粒子表面夹杂物的污染。

2.3 涂层结构与性能

综合观察两种涂层的表面形貌(图4),可发现粒子经熔融撞击后呈现出典型的扁平“薄饼”状和飞溅“花瓣”状结构。对比可发现,由前驱体粉末制得的涂层(PC涂层)表面光滑致密,且未见明显的裂纹,大尺寸颗粒熔融状态良好;而由传统团聚体粉末制得的涂层(AC涂层)表面孔隙较多,且存在微裂纹。孔隙的产生主要是由熔融或半熔融粒子与已经形成的涂层之间的不完全填充以及粒子之间的不完全结合引起^[18]。同时,未熔融颗粒的存在、熔融颗粒冷却过程中温度梯度及热膨胀系数失配等因素^[19]均会造成涂层表面应力的产生,进而发展形成微裂纹,应力作用下易扩展剥落,对涂层耐磨性能造成不良影响。两种涂层产生以上差异的原因主要是纳米陶瓷涂层晶粒细化和韧性提高所致^[20]。另外,未熔的纳米粒子还能诱导裂纹偏转,起到补强增韧作用^[21]。

图5为PC与AC的断面形貌及其垂直涂层方

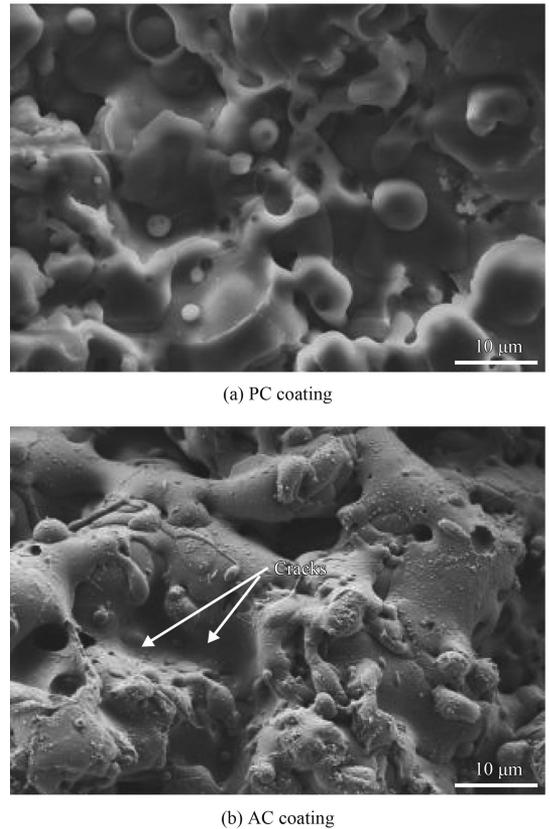


图4 不同粉末在同种工艺参数下制备的涂层表面形貌

Fig.4 Surface microstructure of the coatings prepared by precursor (PC coating) and traditional agglomerated powders (AC coating) deposited at same parameters

向的元素分布情况,扫描分析位置如左图直线所示。从图5(a)(c)可以看出,两种涂层整体均呈现出互相交错的波浪式层状堆叠结构。在热喷涂过程中,喷涂粉体需经焰流加热至熔融或半熔融状态后高速撞击基体表面,然后迅速在基体表面或已沉积涂层上铺展并快速凝固形成扁平粒子,大量扁平粒子自上而下逐层堆垛后最终形成这种典型的层状结构。两种 AT-13 涂层均未见到明显片层状结构,与粘结层结合良好。对比两者可知,PC涂层层间结合更为紧密,宏观上表现为涂层表面较为致密,这与后文中涂层显微硬度的测试结果一致。

图5(b)(d)分别为两种涂层界面的线扫描EDS图谱,扫描位置如左图直线所示,扫描方向为由基体到陶瓷层。从图中可看出,图谱可分为3个阶段,其中富铁区、富镍区、富铝区分别对应基体、Ni/Al 粘结层、AT-13 陶瓷层。对比两图可知,在相同工艺参数下,可观察到由前驱体粉末

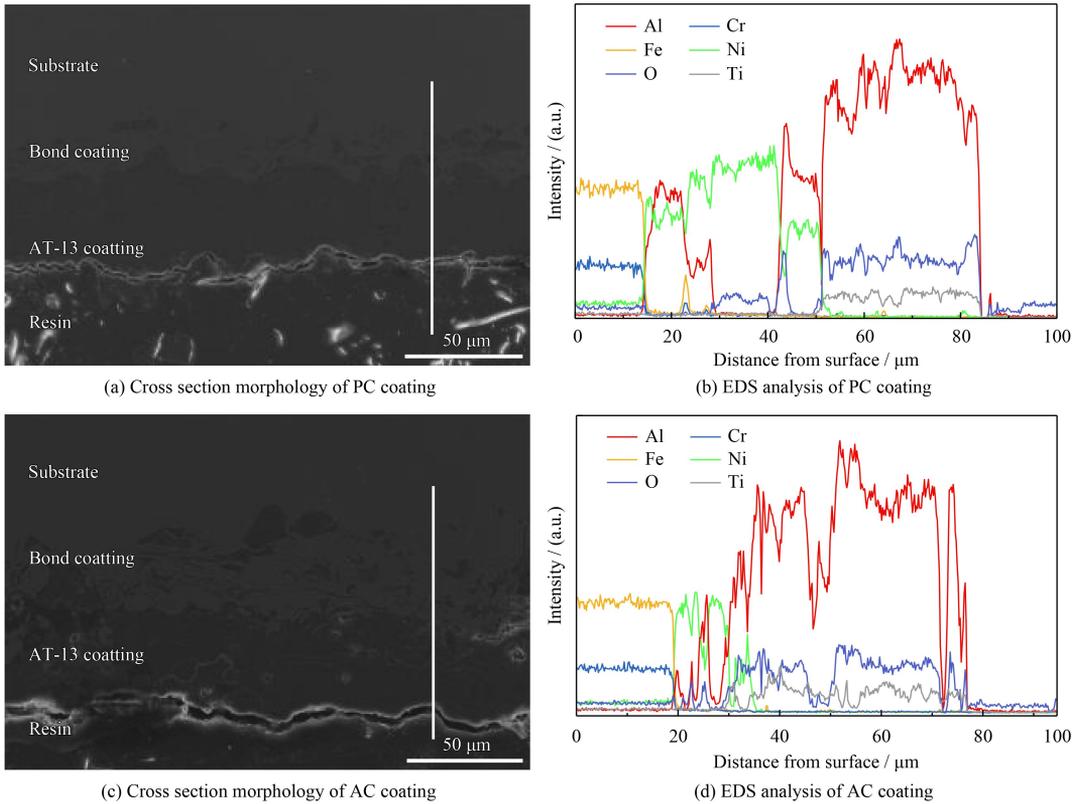


图5 PC和AC涂层的截面形貌和EDS图谱

Fig.5 Cross section morphologies and EDS analysis of PC and AC coating

制得的AT-13涂层成分均匀性及稳定性高于传统AT-13涂层, Al、Ti、O含量基本平稳, 未出现明显波动。EDS结果与实验结果及解释具有较好的吻合性, 弥散的 TiO_2 能对涂层起到补强增韧的作用, 由Sol-Gel法制得的粉体有利于制备成分分布更为均匀、机械性能更为优异的涂层。

利用X射线衍射仪对两种AT-13涂层的物相进行分析, 结果如图6所示。两种AT-13涂层主要由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和金红石型 TiO_2 组成。对比图2发现, 涂层中出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的新相。这主要是等离子火焰中的高温熔滴撞击基板后, 快速冷却凝固, 并形成了亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [22]; 而前驱体粉末中的勃姆石相经等离子焰流加热脱水后, 进一步相变产生 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

根据 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104)、(113)、(116)晶面, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (200)、(220)、(111)晶面, TiO_2 (301)晶面, 利用Scherrer公式计算涂层晶粒尺寸的大小, 并求其平均值, 结果如表2所示。由表2可得, 利用前驱体粉末制备涂层可有效降低涂层平均晶粒尺寸, 有利于涂层致密化及表面显微硬度的提升。

由于AT-13涂层内部随机分布着众多孔洞、裂纹等结构缺陷, 故其力学性能也具有随机分散的统计特性[23]。此时原始数据和平均值并不能用

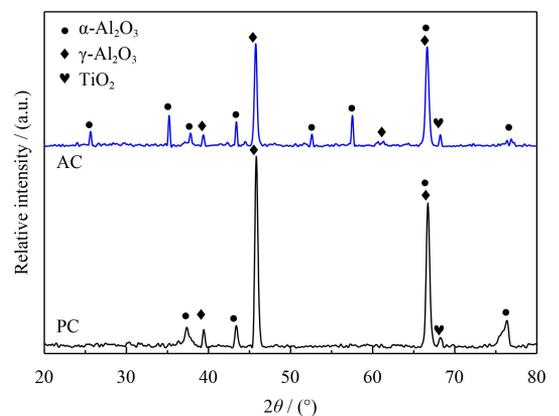


图6 AT-13涂层的XRD图谱

Fig.6 XRD patterns of AT-13 coatings

表2 AT-13涂层的平均晶粒尺寸

Coating	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Rutile TiO_2
PC	22.4±1.1	21.6±0.6	23.9±5.6
AC	30.2±2.6	32.2±3.6	34.5±4.9

作材料整体性能的直观评价。为描述材料内部的缺陷分布和整体性能, 可采用 Weibull 分布表示其概率累计密度分布:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F(H)} \right) \right] = \beta \ln(H) - \ln(\eta) \quad (7)$$

其中, β 和 η 分别为形状参数和尺度参数; 当样本数量低于 50 时, 累计密度函数可以表示为:

$$F_i = (i - 0.5) / n \quad (8)$$

通过绘制 $\ln(H) \sim \ln[-\ln(1-F)]$ 散点图, 并对离散点进行线性拟合, 可求出拟合直线的表达式。其中, 拟合函数的斜率在数值上等于形状参数 β , 该参数的大小可用于直观反映涂层缺陷分布及力学性能的离散情况, 是衡量涂层可靠性的重要指标; η 为尺度参数, 表示 63.2% 的数据分布在该值之下, 拟合函数在 X 轴上的截距等于 $\ln(\eta)$ 。

两种 AT-13 涂层显微硬度的 Weibull 分布如图 7 所示, 可发现 PC 涂层斜率高于 AC 涂层。涂层显微硬度分散性 (β) 越低, 说明涂层组织结构越均匀、性能越稳定, 而涂层中的空隙和裂纹的数量及分布、夹杂物的存在等因素都会影响涂层性能的稳定性; 与 AC 组相比, PC 组平均显微硬度有了明显的提高, 达到 873.8 HV, 可根据位错塞积理论提出的经验公式进行解释:

$$H = H_0 + \frac{K}{\sqrt{d}} \quad (9)$$

其中, H_0 和 K 均为常数, 而 PC 涂层的晶粒尺寸小于 AC 涂层, 故涂层硬度也相应提高。同

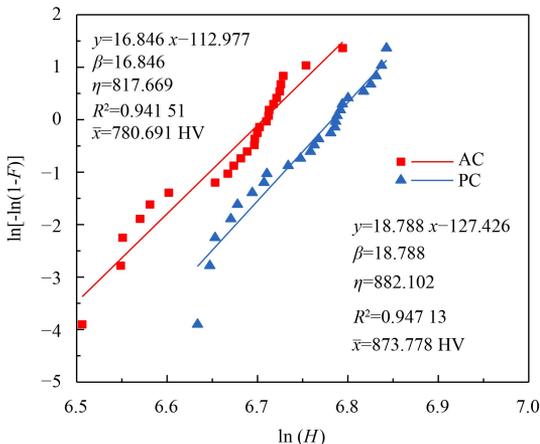


图7 涂层显微硬度 Weibull 分布曲线

Fig.7 Weibull distribution of microhardness of AT-13 coating

时, 涂层越致密, 涂层中的硬质相越多且分散程度越均匀, 就越有利于涂层显微硬度的提高。

图 8 显示了两种涂层在磨损载荷为 10 N 时的磨损失重和循环次数之间的关系曲线。可看出, 随着循环次数的指数增长, 10^5 次循环后两种涂层的磨损失重开始出现明显差别; 在相同测试条件下, 10^6 次循环后的 PC 的磨损失重为 3.13 mg, 仅为 AC 的 2/3, 这充分说明 PC 具有较为优异的耐磨性。

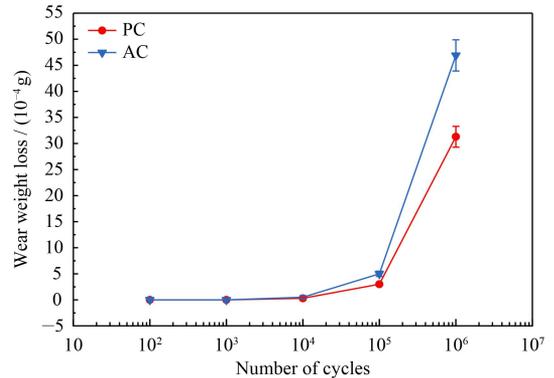
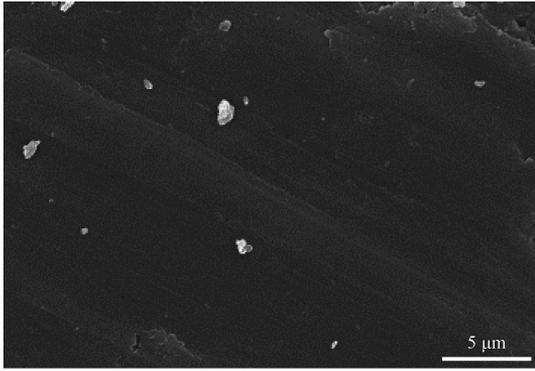


图8 不同循环次数下涂层的磨损失重

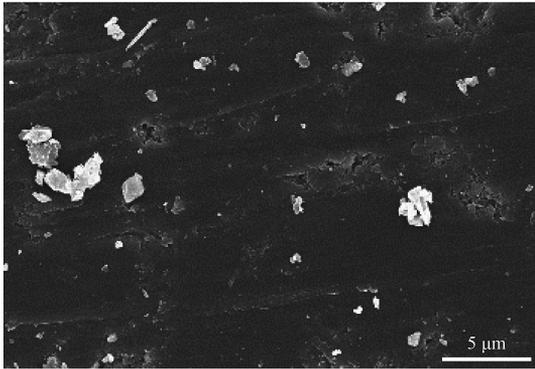
Fig.8 Wear weight loss of the coatings under different cycles

造成两种涂层耐磨性明显差异的原因可从喷涂粉体的形态差别得到解释: 传统团聚粉体由小尺寸颗粒堆叠团聚形成, 其中心和表面均存在不同程度的空隙 (图 3(c)), 较小的球体质量使得其在等离子焰流中无法获得足够的动能, 熔融颗粒在撞击基片时无法充分铺展形成致密的涂层, 涂层内聚力较小, 摩擦过程中易造成成片脱离, 导致严重磨损^[24-26]; 而前驱体粉体球体致密 (图 3(a)), 制得的涂层结构致密, 层片间结合紧密, 涂层内聚力提高, 导致涂层的耐磨损性能有了显著提高。

图 9 为两种涂层的磨痕 SEM 形貌, 从磨痕面形貌可以看出, 两种涂层的主要磨损机制均为以微切削和犁沟作用为特征的磨粒磨损, 其中 AC 涂层还伴有严重的剥落。对比两图可知, AC 涂层中存在较多孔隙和裂纹等缺陷, 导致内部层间有效结合较少, 结合强度低, 在磨损中易产生应力集中, 随之发生块状剥离, 从而在磨损过程中表现出更大的磨损失重; PC 的磨痕纹理细腻、表面光滑、磨屑尺寸小, 显示出更为优异的耐磨性能。



(a) PC coating



(b) AC coating

图9 10⁶次循环后涂层表面磨痕显微形貌

Fig.9 Micrographs of worn surfaces on the coatings after 10⁶ cycles

3 结论

(1) 采用 Sol-Gel 法制备的 AT-13 前驱体热喷涂粉末, 具有流动性好、球体致密、表面光滑的特点, 能较好的满足热喷涂工艺要求。

(2) 相比传统颗粒团聚粉体, 前驱体粉末制备的涂层组织更致密、成分分布更均匀、表面光滑无裂纹。涂层具有更高的显微硬度(平均显微硬度高达 873.8 HV_{0.3}) 和耐磨性能(磨损量较团聚粉末涂层减少三分之一)。

(3) Sol-Gel 法可用于合成多组分的复合粉体, 所得粉体具有纯度高、成分均匀、晶粒尺寸小等特点, 是一种具有较好应用前景的热喷涂粉体制备方法。

参考文献

- [1] AHN J, HWANG B, SONG E P, et al. Correlation of microstructure and wear resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings plasma sprayed with nanopowders[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37(6): 1851-61.
- [2] 易德亮, 冶银平, 周惠娣, 等. 氧化铝-氧化钛纳米粉末的形

貌、微结构和晶型转变[J]. 纳米科技, 2010, 7(2): 67-71.

YI D L, YE Y P, ZHOU H D, et al. Evolution of the morphology, microstructures, and phase transformation of the Al₂O₃-TiO₂ oxides[J]. Nanoscience and Nanotechnology, 2010, 7(2): 67-71 (in Chinese).

- [3] 许哲峰, 荣菊, 于晓华, 等. 铝基钛坯涂层的制备及其高温抗氧化性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2017, 46(7): 1961-1965.
- XU Z F, RONG J, YU X H, et al. Preparation of Al-based coatings of titanium ingot and its high temperature oxidation resistance[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(7): 1961-1965 (in Chinese).
- [4] JORDAN E H, GELL M, SOHN Y H, et al. Fabrication and evaluation of plasma sprayed nanostructured alumina-titania coatings with superior properties[J]. Materials Science & Engineering A, 2001, 301(1): 80-89.
- [5] LIMA R S, MARPLE B R. Superior performance of high-velocity oxyfuel-sprayed nanostructured TiO₂ in comparison to air plasma-sprayed conventional Al₂O₃-13TiO₂[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(3): 397-404.
- [6] SHAW L L, GOBERMAN D, REN R, et al. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions[J]. Surface & Coatings Technology, 2000, 130(1): 1-8.
- [7] YOLDAS B E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃[J]. Journal of Materials Science, 1975, 10(11): 1856-1860.
- [8] MISHRA D, ANAND S, PANDA R K, et al. Effect of anions during hydrothermal preparation of boehmites[J]. Materials Letters, 2002, 53(3): 133-7.
- [9] 张梁, 崔崇, 王雄, 等. 混合溶剂热法制备一维勃姆石纳米棒[J]. 人工晶体学报, 2011, 40(4): 892-897.
- ZHANG L, CUI C, WANG X, et al. Preparation of one-dimensional boehmite nanorods by mixed-solvothermal route[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2011, 40(4): 892-897 (in Chinese).
- [10] TRUEBA M, TRASATTI S P. γ -alumina as a support for catalysts: A review of fundamental aspects[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2005(17): 3393-3403.
- [11] ŽIVKOVICŽ, ŠTRBAC N, ŠEST K J. Influence of fluorides on polymorphous transformation of α -Al₂O₃ formation[J]. Thermochemica Acta, 1995, 266: 293-300.
- [12] 夏春晖, 沈智奇, 张兆响, 等. 勃姆石的合成、表征及其生长过程研究[J]. 当代化工, 2014(5): 665-668.
- XIA C H, SHEN Z Q, ZHANG Z X, et al. Study on the synthesis, characterization and growth process of boehmite[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014(5): 665-668 (in Chinese).

- [13] AND R W H, PINNAVAIA T J. Nanoparticle assembly of mesoporous AlOOH (Boehmite)[J]. *Chemistry of Materials*, 2003, 15(1): 78-82.
- [14] 苗壮, 史建公, 郝建薇, 等. 拟薄水铝石的胶溶性与结构的关系[J]. *石油学报(石油加工)*, 2016, 32(3): 493-500.
MIAO Z, SHI J G, HAO J W, et al. Relationship between peptization and structure of pseudo-boehmite[J]. *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, 2016, 32(3): 493-500 (in Chinese).
- [15] 林锋, 蒋显亮, 任先京, 等. 喷雾干燥 YPSZ 纳米结构热喷涂粉末材料制备及表征[J]. *功能材料*, 2005, 36(11): 1769-1771.
LIN F, JIANG X L, REN X J, et al. Spray-drying of nano-structured YPSZ particles for thermal spraying[J]. *Journal of Functional Materials*, 2005, 36(11): 1769-1771 (in Chinese).
- [16] 任平, 官建国, 甘治平, 等. 空心微球的制备和研究进展[J]. *材料导报*, 2004, 18(S1): 200-203.
REN P, GUAN J G, GAN Z P, et al. Preparation and research progress of hollow microspheres[J]. *Materials Review*, 2004, 18(S1): 200-203 (in Chinese).
- [17] 郭双全, 冯云彪, 葛昌纯, 等. 热喷涂粉末的制备技术[J]. *材料导报*, 2010, 24(S2): 196-200.
GUO S Q, FENG Y B, GE C C, et al. Preparation technology of powders used for thermal spraying[J]. *Materials Review*, 2010, 24(S2): 196-200 (in Chinese).
- [18] 龚志强, 吴子健, 刘焱飞, 等. 高能高速等离子喷涂纳米 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层的显微组织与性能[J]. *粉末冶金工业*, 2011, 21(1): 25-28.
GONG Z Q, WU Z J, LIU Y F, et al. Microstructure and properties of high velocity plasma sprayed nano-structured Al₂O₃-13wt%TiO₂ coating[J]. *Powder Metallurgy Industry*, 2011, 21(1): 25-28 (in Chinese).
- [19] 杨红亮, 李新梅, 张景. 等离子喷涂 Al₂O₃-13%TiO₂ 涂层组织和冲蚀性能的研究[J]. *铸造技术*, 2017(7): 1602-1604.
YANG H L, LI X M, ZHANG J. Research on microstructure and erosion performance of plasma sprayed Al₂O₃-13%TiO₂ coatings[J]. *Foundry Technology*, 2017(7): 1602-1604 (in Chinese).
- [20] 官文彪, 孙大千, 孙喜兵, 等. 等离子喷涂纳米团聚体粉末的熔化特性研究[J]. *材料热处理学报*, 2007, 28(4): 125-129.
GONG W B, SUN D Q, SUN X B, et al. Study on melting characteristics of plasma-sprayed nanometer agglomerated powders[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2007, 28(4): 125-129 (in Chinese).
- [21] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 21-23.
XU B S. Nano surface engineering[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 21-23 (in Chinese).
- [22] CHEN Y D, YANG Y, CHU Z H, et al. Microstructure and properties of Al₂O₃-ZrO₂ composite coatings prepared by air plasma spraying[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 431(15): 93-100.
- [23] 赵文明, 王俊, 翟长生, 等. 纳米复合涂层 ZrO₂/0.05w(Al₂O₃) 力学性能的 Weibull 分布特性[J]. *中国表面工程*, 2005, 18(4): 13-17.
ZHAO W M, WANG J, ZHAI C S, et al. The Weibull distribution of microhardness and microstructure of ZrO₂/0.5w(Al₂O₃) plasma sprayed coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2005, 18(4): 13-17 (in Chinese).
- [24] 易德亮, 冶银平, 尹斌, 等. 等离子喷涂 Al₂O₃/TiO₂ 纳米复合涂层的制备、结构及摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*, 2011, 31(4): 362-368.
YI D L, YE Y P, YIN B, et al. Preparation, structures and tribological properties of plasma sprayed Al₂O₃/TiO₂ nanocomposite coatings[J]. *Tribology*, 2011, 31(4): 362-368 (in Chinese).
- [25] 易德亮, 冶银平, 刘光, 等. 等离子喷涂 Al₂O₃-30%TiO₂ 微米/纳米复合涂层的结构与耐磨性能[J]. *材料工程*, 2012(5): 24-29.
YI D L, YE Y P, LIU G, et al. Structure and wear properties of plasma sprayed Al₂O₃-30%TiO₂ micro/nano-composite coatings[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(5): 24-29 (in Chinese).
- [26] 邓春明, 周克崧, 刘敏, 等. 大气等离子喷涂 Al₂O₃-3%TiO₂ 涂层的性能[J]. *中国表面工程*, 2005, 18(4): 13-17.
DENG C M, ZHOU K S, LIU M, et al. Properties of air plasma sprayed Al₂O₃-3%TiO₂ coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2005, 18(4): 13-17 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)