

doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.05.019

热喷涂铝青铜涂层的制备与微动磨损行为^{*}

杨 杰^{1,2}, 安宇龙¹, 侯国梁^{1,2}, 陈 杰^{1,2}, 刘 宁^{1,2}, 周惠娣¹, 陈建敏¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂在不锈钢表面制备铝青铜涂层, 并考察涂层的显微组织、相组成以及微动磨损行为。结果表明, 在微动初期涂层接触区内发生轻微损伤, 表现为犁沟和粘着; 随微动循环次数的增加, 层状剥离和氧化成为涂层接触区内的主要损伤形式。超音速火焰喷涂涂层具有更高的致密度和硬度, 提高了涂层抗粘着及犁削的性能, 故在试验初期表现出较小的摩擦因数和磨损体积; 但在微动损伤机制随循环次数增大转变为层状剥离和氧化后, 大气等离子喷涂涂层具有更小的摩擦因数和磨损体积。这可能是由于大气等离子喷涂涂层具有更高含量的 α 相, 提高了涂层的韧性抑制了脆性断裂。此外, 磨痕内形成的致密氧化层和由应变强化得到的致密化组织减缓了涂层的进一步磨损和氧化。

关键词: 微动磨损; 铝青铜; 大气等离子喷涂; 超音速火焰喷涂

中图分类号: TG174.442; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)05-0105-05

Fretting Behaviors of Aluminum Bronze Coatings Prepared by APS and HVOF Spraying Technology

YANG Jie^{1,2}, AN Yu-long¹, HOU Guo-liang^{1,2}, CHEN Jie^{1,2}, LIU Ning^{1,2}, ZHOU Hui-di¹, CHEN Jian-min¹
(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049)

Abstract: Aluminum bronze coatings were prepared on 1Cr18Ni9Ti stainless steel by atmosphere plasma spraying (APS) and high velocity oxy-fuel spraying (HVOF). The microstructure, phase compositions and fretting wear behavior of the coatings were studied. Results show that the main damage of the coatings is plough and slight adhere during the early stage and lamellar stripping and oxidation become the dominate damage mechanism, with increasing fretting cycles. In addition, the HVOF-spraying coating has higher density and hardness, which enhance the resistance against adhesion and plough; therefore it performs better fretting resistance during initial test. But, after the fretting damage converted to lamellar stripping and oxidation, the APS coating performs lower friction coefficient and volume loss. This should be attributed to its higher content of α -phase that enhances the toughness of the coating and suppresses the brittle fracture between splats. Besides, dense oxide layer and strain hardened microstructure relieve the oxidation and wear of the APS coating.

Key words: fretting wear; aluminum bronze; atmosphere plasma spraying; high velocity oxy-fuel spraying

0 引 言

飞机、船舶、核电站等设备在运行中往往存在剧烈振动, 造成设备连接件发生振幅极小的位

移, 在接触压力的作用下, 会造成设备的磨损, 即微动磨损。微动磨损会造成连接件的松动、咬合、降低构件疲劳寿命等形式的结构性失效^[1-2]。

收稿日期: 2012-09-10; **修回日期:** 2012-09-24; **基金项目:** * 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(50421502); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(YYYJ-0913)

作者简介: 杨杰(1988—), 男(汉), 河南洛阳人, 硕士; **研究方向:** 磨损与表面技术

网络出版日期: 2012-09-28 20:27; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120928.2027.001.html>

引文格式: 杨杰, 安宇龙, 侯国梁, 等. 热喷涂铝青铜涂层的制备与微动磨损行为 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(5): 105-109.

铝青铜涂层是一种重要的铜基防护涂层,有着优良的机械性能,在金属模具、海水淡化等设备中有着广泛的应用^[3-4]。而在航天航空、核电站等存在严重微动磨损设备中,热喷涂铝青铜涂层以其良好的减摩性和限制疲劳裂纹的性能被用于改善设备抗微动磨损性能^[5]。

文中分别采用大气等离子喷涂、超音速火焰喷涂工艺制备铝青铜涂层,并通过摩擦因数、磨损体积和磨痕形貌的分析,探讨热喷涂铝青铜涂层的微动磨损机理。

1 试验

1.1 涂层制备

试验所用基底材料为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢(硬度 $HV \leq 200$),喷涂粉末原料为商业粉末 51F-NS(Sulzer Metco);粉末组成(质量分数/%)为 9.5 Al, 1 Fe, 余量 Cu;粒径分布为 10~53 μm 。

采用 APS-2000A 和 DJ-2700 喷涂设备分别制备了大气等离子喷涂涂层和超音速火焰喷涂涂层。喷涂前对不锈钢基底进行喷砂粗化增大表面粗糙度,以提高涂层与基底的结合强度。随后在丙酮中超声清洗 5 min 并预热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 开始喷涂。喷涂过程中控制涂层温度不超过 200 $^{\circ}\text{C}$ 。喷涂参数见表 1。

表 1 大气等离子与超音速喷涂参数

Table 1 The parameters of APS and HVOF

Spraying process	APS
Voltage (V)	60
Current (A)	400
Primary gas (L/min)	40
Powder feed (g/min)	20
Carrier gas (L/min)	7
Spraying distance (mm)	10
Spraying process	HVOF
Oxygen (L/min)	280
Fuel gas(L/min)	130
Compressed air (L/min)	408
Powder feed (g/min)	25
Carrier gas (L/min)	15
Spraying distance (mm)	25

1.2 涂层表征

使用 D/Max-2400 粉末 X 射线衍射仪表征

涂层的金相组成,扫描范围为 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$,扫描步长 0.02 $^{\circ}$ 。采用 MH-5-VM 型显微硬度仪测量涂层表面显微硬度,载荷为 200 N,持续时间为 10 s,并选取 10 个硬度值求取平均值。采用 JSM-5600L 型扫描电子显微镜观察涂层截面形貌。

1.3 涂层的微动摩擦试验

试验采用 Optimal SRV-IV 型球盘式摩擦试验机。对偶使用 304(0Cr18Ni9Ti) 不锈钢球,直径为 9.525 mm。试验振幅为 50 μm ,频率为 25 Hz,载荷为 20 N,微动循环周次分别为 150, 1 500, 7 500, 15 000, 30 000, 45 000 次。每组试验进行三组平行试验。试验过程中保持环境温度(20 \pm 1) $^{\circ}\text{C}$,环境湿度(30 \pm 2)%。微动摩擦试验后,涂层在丙酮中超声清洗后由 Micro-XAM 型非接触式三维表面轮廓仪测量磨损体积,并由扫描电子显微镜观察磨痕。

2 结果与讨论

2.1 涂层的金相、显微组织与硬度

图 1 为喷涂粉末和两种涂层的 XRD 图谱。从图中可以看出,喷涂粉末与两种涂层的金相组成均为 $\alpha + \beta'$ 相。其中, α 相为铜的固溶体,属面心立方,硬度较低但塑性良好; β' 相为 Cu_3Al 为基的固溶体,具有斜方晶系的点阵结构,属硬脆相,在温度低于 325 $^{\circ}\text{C}$ 下稳定^[6]。从衍射峰的相对强度可以看出,等离子喷涂涂层中 α 相相对含量明显高于喷涂粉末和超音速喷涂涂层。这是因为等离子喷涂所具有的超高的焰流温度使得喷涂粉末熔融程度更高,而在熔融液滴中铝原子在

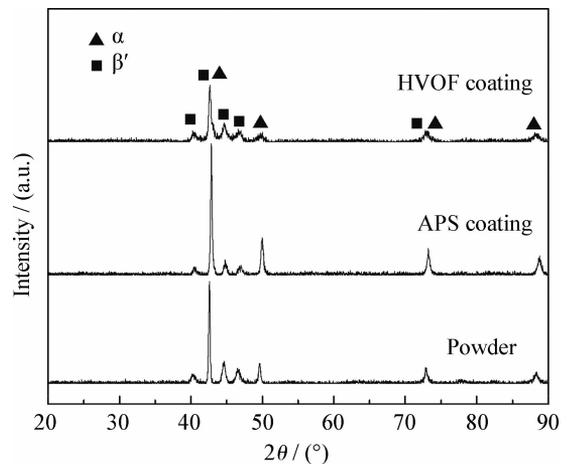
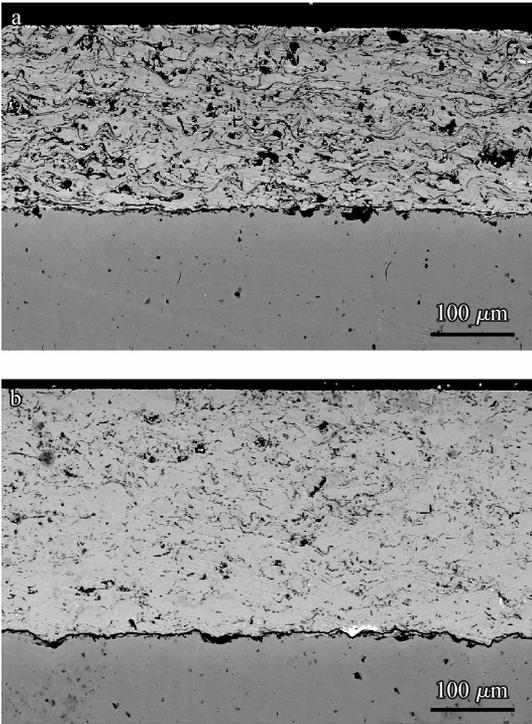


图 1 喷涂粉末与涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the spraying powder and coatings

铜基质中有更高的扩散速率和溶解度。此外, 等离子喷涂具有超高的冷却速度 ($>10^6$ K/s)^[7], 利于保持高温下的铝在铜基质中的高固溶度, 从而得到 α 相相对含量更高的组织。

图 2 是两种涂层断面的扫面电镜照片。从图中可以看出, 两种涂层均呈层状组织, 且存在微裂纹和氧化带。由于超音速喷涂过程中, 粉末颗粒速度远高于大气等离子喷涂, 故在焰流中停留时间短而氧化轻微, 高速颗粒撞击基底产生钉扎作用, 故涂层显微组织更加致密。而大气等离子喷涂的超高焰流温度可能造成部分粉末颗粒过热, 加之粉末颗粒速度相对较低, 因而涂层显微组织不如超音速喷涂涂层致密。



(a) APS coating (b) HVOF coating

图 2 涂层截面电镜照片

Fig. 2 SEM photos of the cross-section of the coatings

等离子喷涂涂层表面的显微硬度 $HV_{0.2} = 161 \pm 20$, 而超音速喷涂涂层表面的显微硬度 $HV_{0.2} = 330 \pm 14$ 。超音速喷涂涂层更加致密的显微组织, 以及硬质 β' 相相对含量较高, 使其具有更高的硬度。

2.2 涂层的微动摩擦学性能

图 3 是两种涂层与不锈钢球配副时摩擦因数随微动循环周次的变化曲线。在 1 500 次微动

循环周次内, 两种涂层摩擦因数均直线上升, 但超音速喷涂涂层摩擦因数较小; 之后, 超音速喷涂涂层摩擦因数平稳上升, 而等离子喷涂涂层保持平稳但略有下降, 在 15 000 次循环周次后, 两种涂层跑合结束。进入稳定期后, 超音速喷涂涂层摩擦因数存在较大波动, 而等离子喷涂涂层始终保持平稳。

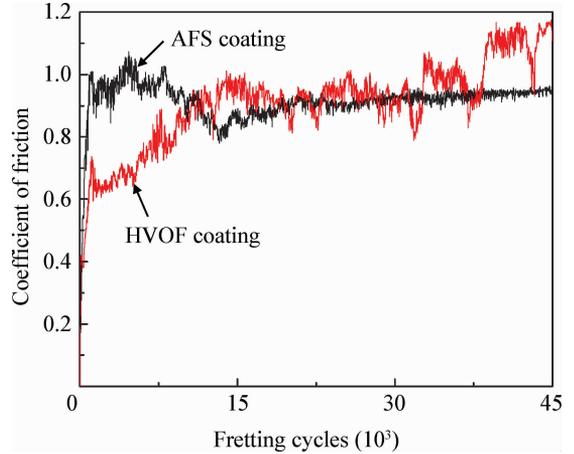


图 3 两种涂层的摩擦因数随微动循环次数的变化曲线
Fig. 3 Variation of coefficient of friction of the two coatings against fretting cycles

图 4 是两种涂层在微动条件下磨损体积随循环周次的变化曲线。从图中可以看出, 在微动试验初期, 超音速喷涂涂层磨损体积略小于等离子喷涂涂层, 但在 15 000 次微动循环周次后, 即摩擦因数进入平稳期后, 等离子喷涂涂层的磨损体积显著小于超音速喷涂涂层。

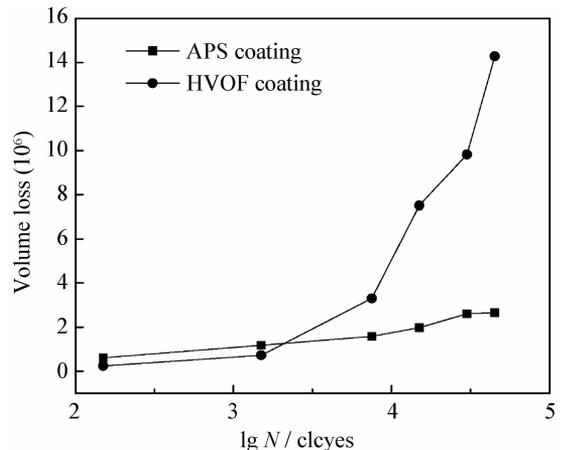
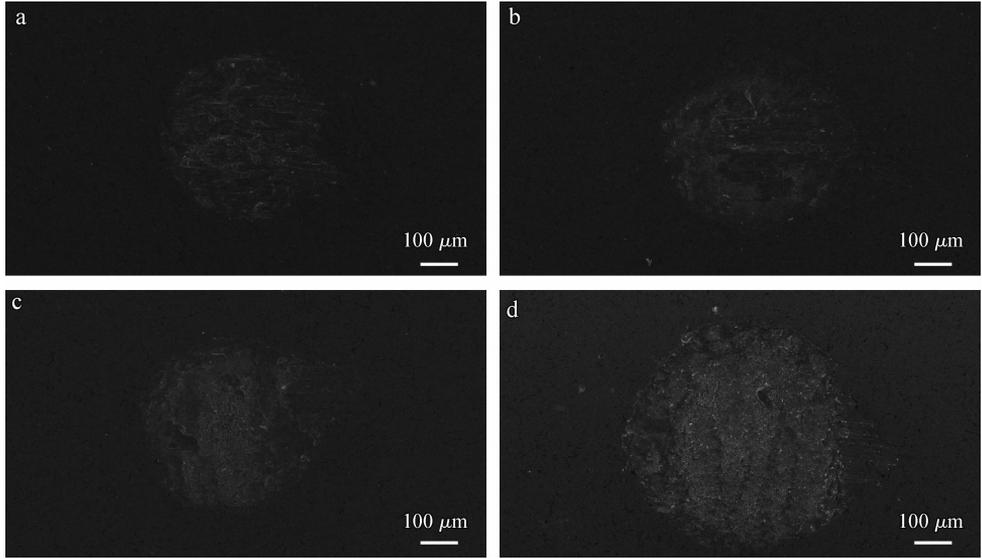


图 4 两种涂层磨损体积随微动循环周次对数的变化曲线
Fig. 4 Variation of wear volume of coatings against the logarithm of fretting cycles

图5和图6是两种涂层在不同微动循环周次下磨痕的SEM照片。从图中可以看出,在150次微动循环下,磨痕内均发生塑性变形,且存在粘着和犁沟,而超音速喷涂涂层更高的硬度使得涂层对粘着和犁削有更高的抗力^[8-9],因此摩擦因数和磨损体积均小于等离子喷涂涂层。在1500次微动循环下,等离子喷涂涂层磨痕边缘出现氧化,而超音速喷涂涂层磨痕边缘发生脆性断裂。这是由于超音速喷涂涂层中脆性 β' 相含量较高,

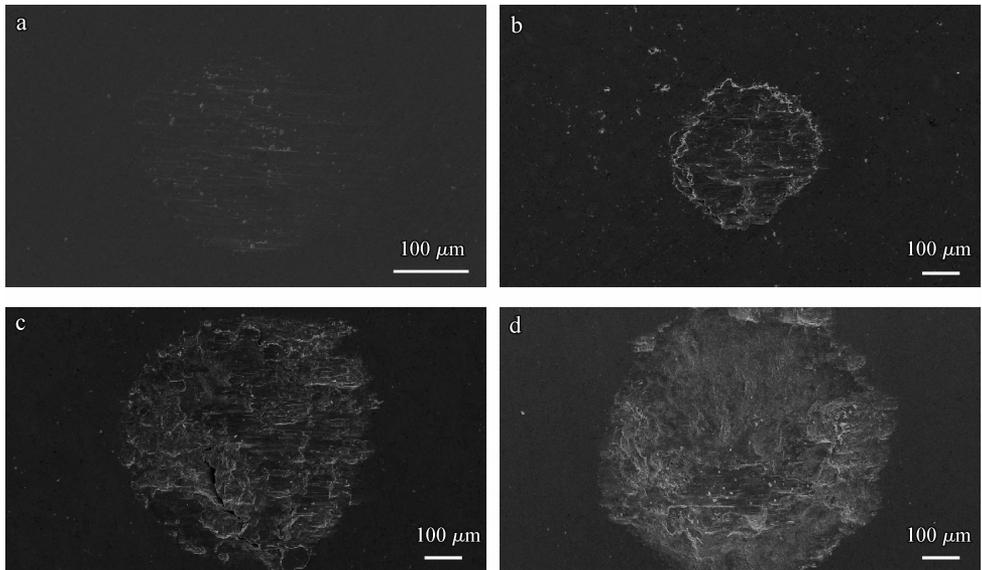
在微动条件下磨痕边缘容易成为应力集中处而萌生疲劳裂纹,进而引起断裂。而等离子喷涂涂层更高含量的 α 相提高了涂层韧性,抑制了脆性断裂。在 1.5×10^4 至 4.5×10^4 次微动循环周次的稳定期中,等离子喷涂涂层磨痕内形成了致密氧化层,磨痕平整。而超音速喷涂涂层磨痕显著大于等离子喷涂涂层,且磨痕内存在扁平粒子剥落留下的深坑,这可能是由于超音速喷涂涂层脆性大,在微动作用下扁平粒子容易断裂^[10]。



(a) 150 cycles (b) 1 500 cycles (c) 15 000 cycles (d) 45 000 cycles

图5 大气等离子喷涂涂层在不同微动循环周次下的磨痕形貌

Fig. 5 The wear scars of the APS coating under different fretting cycles

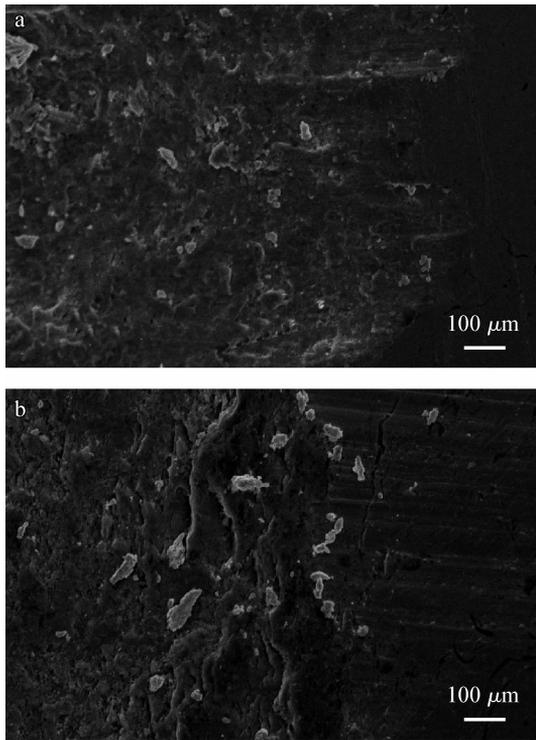


(a) 150 cycles (b) 1 500 cycles (c) 15 000 cycles (d) 45 000 cycles

图6 超音速喷涂涂层在不同微动循环周次下的磨痕形貌

Fig. 6 The wear scars of the HVOF coating under different fretting cycles

图7示出了两种涂层在 4.5×10^4 次微动循环下磨痕边缘的高倍扫描电镜照片。从图中可以看出,等离子喷涂涂层发生显著塑性变形,其显微组织由于应变而致密化;超音速喷涂涂层则存在扁平粒子的断裂层离。造成以上差别的原因可能是等离子喷涂涂层更高含量的 α 相起到了良好的嵌藏作用,保护了氧化层,且其良好的韧性也抑制了扁平粒子的脆性断裂,使其在稳定期内保持了稳定的摩擦因数和较小的磨损体积。而超音速喷涂涂层的高硬度使其对氧化层的支撑作用较差,而脆性 β' 相的含量较高,涂层扁平粒子搭接处容易发生脆性断裂,这也是其磨损体积在稳定期内显著大于等离子喷涂涂层,摩擦因数存在较大波动的原因。



(a) APS coating (b) HVOF coating

图7 两种涂层磨痕边缘的高倍电镜照片

Fig. 7 SEM photos of edge of wear scars of the two coatings

3 结论

大气等离子喷涂制备的铝青铜涂层中塑性 α 相相对含量高于喷涂粉末和超音速火焰喷涂制备

的涂层;而超音速火焰喷涂制备的涂层更加致密,氧化轻微,硬度显著高于等离子喷涂制备的涂层。在微动条件下,等离子喷涂涂层磨痕内致密氧化层的形成和通过塑性变形强化组织,使得涂层在稳定期具有稳定的摩擦因数,且磨损体积显著小于超音速喷涂涂层;而超音速喷涂铝青铜涂层虽然具有更高的硬度和致密度,但仅在试验初期表现出较小的摩擦因数和磨损体积,在稳定期涂层发生疲劳磨损,表现为扁平粒子的断裂层离,因此摩擦因数产生较大波动,且磨损体积显著增大。

参考文献

- [1] Hager C H, Sanders J H, Sharma S. Unlubricated gross slip fretting wear of metallic plasma-sprayed coatings for Ti6Al4V surfaces [J]. *Wear*, 2008, 265(3/4): 439-451.
- [2] Fouvry S, Fridrici V, Langlade C, Kapsa P, et al. Palliatives in fretting: a dynamical approach [J]. *Tribology International*, 2006, 30(10): 1005-15.
- [3] 路阳,王玉波,杨效田,等. 稀土元素对 Cu14AlX 涂层组织和摩擦性能的影响 [J]. *中国表面工程*, 2012, 25(2): 49-55.
- [4] 李岩,王文先,崔泽琴,等. 镁合金表面激光制备镍铝青铜涂层 [J]. *中国表面工程*, 2011, 24(1): 44-48.
- [5] 杨文言,邵天敏,刘会刚. 铝青铜涂层微动磨损特性的扫描电镜观察 [J]. *电子显微学报*, 1998, 17(5): 597-598.
- [6] Schwetzke R, Kreye H. Cavitation erosion of HVOF coatings [J]. *Thermal Spray, Practical Solutions for Engineering Problems (ASM International)*, 1996: 153-158.
- [7] Davis J R. *Handbook of thermal spray technology* [M]. ASM International, 2004: 3-13.
- [8] Shaw M C. Dimensional analysis for wear systems [J]. *Wear*, 1977, 43(2): 263-266.
- [9] Miguel J M, Guilemany J M, Dosta S. Effect of the spraying process on the microstructure and tribological properties of bronze-alumina composite coatings [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 2184-90.
- [10] Suh N P. An overview of the delamination theory of wear [J]. *Wear*, 1977, 44(1): 1-16.

作者地址:甘肃省兰州市城关区天水中路18号 730000

Tel: (0931) 4968 284

E-mail: yangjie6532@163.com