

# 等离子喷涂氧化铝-碳纤维复合涂层的 结构及耐磨性能\*

赵 岩<sup>1,2</sup>, 吴志生<sup>1</sup>, 李 华<sup>2</sup>

(1. 太原科技大学 材料学院 太原 030024; 2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 表面事业部, 浙江 宁波 315201)

**摘 要:** 采用机械球磨方法制备了短线碳纤维, 并与氧化铝粉末充分混合, 利用等离子喷涂工艺制备了碳纤维质量分数为 4% 的复合涂层。利用场发射扫描电镜、拉曼光谱、X 射线衍射、拉伸试验、摩擦磨损试验等对复合涂层的结构和性能进行了表征和测试分析。结果表明, 碳纤维在等离子喷涂过程中较好地保持了原有结构和形貌, 主要存在于氧化铝扁平粒子界面, 碳纤维的加入使氧化铝涂层与基体之间的结合强度增加了 38%, 复合涂层耐磨性能比纯氧化铝涂层提高了 64%, 摩擦系数降低了 50%。涂层耐磨性能的改善主要归功于参与磨损的碳纤维本身优异的润滑性能及其对氧化铝扁平粒子界面的结合作用, 该复合涂层在低载荷摩擦磨损环境中具有潜在的应用价值。

**关键词:** 等离子喷涂; 碳纤维; 复合涂层; 耐磨性

**中图分类号:** TG174.442; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2013)02-0029-06

## Microstructure and Anti-wear Properties of Plasma Sprayed Alumina-carbon Fiber Coatings

ZHAO Yan<sup>1,2</sup>, WU Zhi-sheng<sup>1</sup>, LI Hua<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024; 2. Division of Surface Engineering, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang)

**Abstract:** Short carbon-fibers were prepared by ball milling method and were subsequently mixed with alumina powders. The composite powders (4% carbon fiber) were plasma sprayed to form coatings. Microstructure and properties of the composite coatings were examined by field emission SEM, Raman spectroscopy, XRD, tensile adhesive test and wear test. Results show that carbon fibers remain almost intact after spraying, revealing their even distribution in the coatings. The presence of the carbon fibers at the interfaces between alumina splats result in enhanced adhesion by 38%. The coatings with addition of 4% carbon fibers show that the anti-wear performances significantly increases by 64% and the wear coefficient decreases by 50%. The improved anti-wear behavior is presumably attributed to the lubrication characteristics of carbon fiber and enhanced alumina splats' interfaces. This study gives clear insight into anti-wear applications of the coatings.

**Key words:** plasma spray; carbon fiber; composite coating; wear resistance

## 0 引 言

陶瓷材料大多具有相对较低的断裂韧性与强

度, 存在高温下机械性能降低以及较差的抗蠕变、疲劳及热震等问题, 所以研究人员一直致力于开发抗高温、耐磨和耐蚀的高性能陶瓷材料, 以满足

收稿日期: 2012-12-31; 修回日期: 2013-03-06; 基金项目: \* 中国科学院“百人计划”项目

作者简介: 赵岩(1983-), 女(汉), 山东莱州人, 硕士生; 研究方向: 热喷涂技术

网络出版日期: 2013-03-22 17:35; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130322.1735.006.html>

引文格式: 赵岩, 吴志生, 李华. 等离子喷涂氧化铝-碳纤维复合涂层的结构及耐磨性能 [J]. 中国表面工程, 2013, 26(2): 29-34.

燃汽轮机、航空航天和汽车等各种高端应用领域的需求<sup>[1-2]</sup>。研究表明,在陶瓷基体晶界掺入微米尺度的颗粒、薄片、晶须和纤维等第二相填充物可以起到偏转裂纹或者是阻碍裂纹扩展提供桥接单元,从而实现强化陶瓷材料的目的。氧化铝作为一种典型的陶瓷材料,由于具有优异的物理化学特性,作为保护层,其等离子喷涂涂层已被广泛应用于许多领域,但提高涂层的耐磨性和高温稳定性一直是目前研发的目标。在氧化铝涂层中添加强化相预期可以显著改善涂层性能。而作为典型的增强材料,碳纤维具有高的强度与刚度,同时具有一般碳材料的特性,如优异的高温性能、耐摩擦、导热等,被认为是最具潜力的增强材料。近年来,很多学者对碳纳米管及等离子喷涂制备其增强复合涂层进行了深入研究<sup>[3-6]</sup>。而与纳米碳纤维及纳米碳管相对应并具有宏观增强媒介功能的碳纤维,具有突出的力学及物理性能,且成本低廉,产业化历史久远<sup>[7]</sup>。然而利用等离子喷涂工艺制备短碳纤维-陶瓷复合涂层的工艺鲜有报道。

文中采用球磨的方法获得适于喷涂的碳纤维,并将其与氧化铝粉末进行混合,继而采用大气等离子喷涂工艺,制备复合涂层,并利用场发射扫描电镜(SEM)等手段对涂层结构进行表征,对涂层的性能如结合强度、耐磨性能等进行了测试。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 喷涂材料

使用氧化铝粉末(北京桑尧科技开发有限公司)粒径为 20~40  $\mu\text{m}$ ,纯度 $\geq 99\%$ 。初始质量分数 4%的碳纤维长线  $\Phi 6 \mu\text{m}$ ,基体采用 304 不锈钢,尺寸为 2.5 mm $\times$ 20 mm $\times$ 40 mm。喷涂前用丙酮对基体表面进行祛除油污清洗,并采用 A60 棕刚玉砂进行标明喷砂处理,保证涂层与基体的良好结合。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 复合粉末制备

碳纤维被预剪至的 1 cm,在乙醇介质中被球磨至 10  $\mu\text{m}$  左右。球磨采用低速行星轮球磨机(QM-3SP4 南京大学仪器制造厂),配用氧化铝研磨罐与球,球磨的参数通过 SEM 观察统计球磨后碳纤维长度分布进行调整,球料比为 50:1,转速为 350 r/min,球磨 10 h。湿磨碳纤维经干燥后与氧化铝粉末按质量比 4:96 在球磨罐中进行机械

混合制备质量分数为 4%碳纤维与氧化铝复合粉末,为避免碳纤维尺寸的进一步改变,混粉过程不再加入研磨球,于 200 r/min 转速下混合 30 min。

#### 1.2.2 复合涂层制备

利用大气等离子喷涂(APS-2000,北京航空制造研究所)沉积涂层,采用普通 PQ-1S 喷枪,喷涂工艺参数如表 1 所示。

表 1 等离子喷涂工艺参数  
Table 1 Plasma spray parameters

Parameters	Values
Voltage	50 V
Current	600 A
Main gas(Ar)	42 L/min
Secondary gas(H <sub>2</sub> )	12 L/min
Powder carrier gas(Ar)	4 L/min
The rate of powder delivery	20 g/min
Spray distance	10 cm

### 1.3 涂层组织及相组成测定

涂层及粉末微观形貌分析采用 FEI Quanta FEG250 场发射扫描电镜进行表征,能谱分析用 EDAX 型能谱仪进行。涂层物相分析采用德国 Bruker AXS 型 X 射线衍射仪,利用铜 K $\alpha$  射线,扫描速度为 0.1 $^\circ$ /s。碳纤维结构用共聚焦拉曼光谱仪(Ranishaw)进行测算,该探测采用波长为 633 nm 激光器,功率衰减为 1%。

### 1.4 涂层性能测试

涂层硬度采用 MVS-1000D 显微硬度计进行测试,载荷为 2.94 N(300 g),加载时间为 15 s,每个磨抛后的涂层截面样品取 15 个数据点。结合强度测试按照 ASTM-C633-79 标准,对偶件粘结使用 E7 环氧树脂胶,采用 Instron5567 万能材料试验机,加载速率为 1 mm/min,每组 5 个试样。涂层的摩擦性能使用球盘式摩擦磨损试验机(JLTB-02,韩国 J&L 科技公司)进行测试。试验在室温下进行,对磨球为  $\Phi 5$  mm 的氮化硅球,转速 300 r/min(相当于线速度 158 m/s),测试距离 500 m,测试载荷为 30 N,每个涂层样品重复测试 3 次。磨损体积采用如下公式进行估算:

$$V = \frac{\pi W^3}{64R} \quad (1)$$

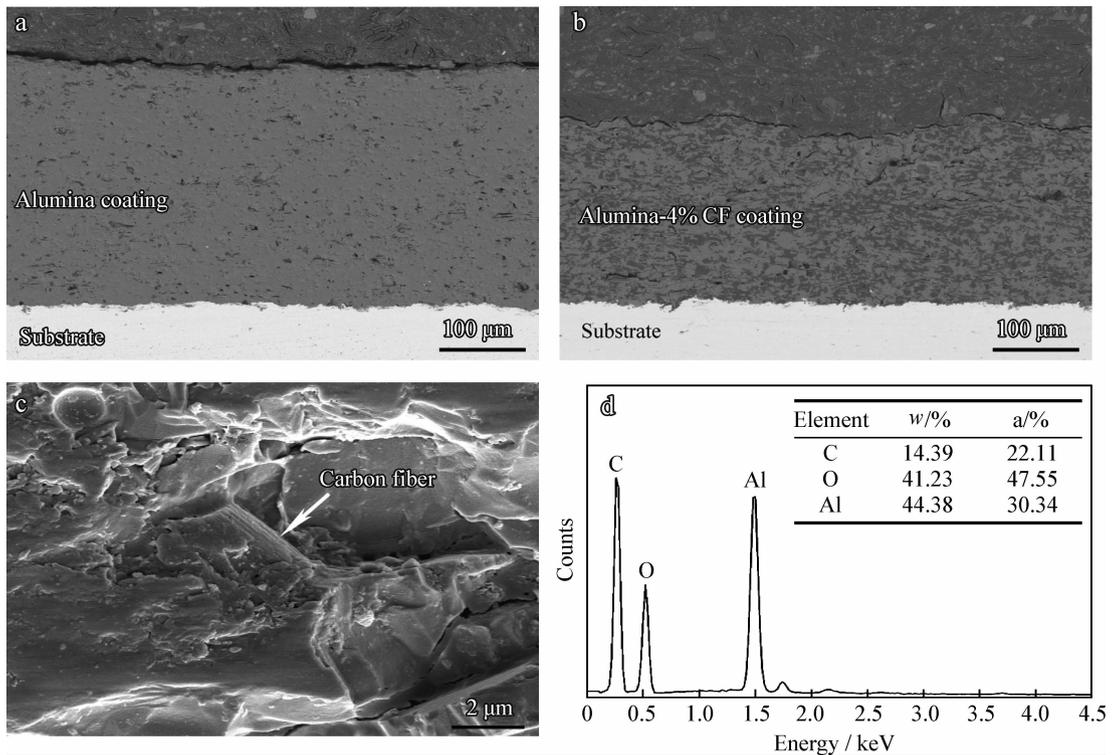
其中, $V$ ,磨损体积, $\text{mm}^3$ ; $W$ ,磨痕宽度, $\text{mm}$ ; $R$ ,对磨球半径, $\text{mm}$ 。磨痕宽度通过 SEM 测量。

## 2 结果与分析

### 2.1 涂层组织形貌及相组成

图 1 为氧化铝和氧化铝-4%碳纤维复合涂层断面 SEM 照片。可以看到氧化铝涂层中明显的层状结构,层间还存在明显的缺陷如微裂纹和气孔。此外,在涂层中也发现了未熔氧化铝颗粒夹杂,其周边存在许多孔洞,这些区域是粒子结合

的薄弱部位。在氧化铝与碳纤维复合涂层的断裂处,涂层中碳纤维颗粒被包覆于氧化铝扁平粒子之间,且在碳纤维颗粒断裂拔出后留下了孔洞(图 1(c)),该区域的能谱图(图 1(d))也表明了复合成分的存在。虽然复合涂层的结构缺陷依然是气孔、微裂纹、层间界面以及外部夹杂等,但碳纤维的加入,已经在一定程度上改善了氧化铝扁平粒子的界面结合(图 1(b))。由于碳纤维存在于氧化铝扁平粒子之间,涂层的结构表征表明碳纤维已经被熔化的氧化铝充分浸润包覆,熔合较好。



(a) Alumina coating (b) Alumina-4%CF coating (c) Fractured cross-section of alumina-4%CF coating showing clearly presence of carbon fiber (d) EDS results of (c)

图 1 涂层横截面形貌和 EDS 分析结果

Fig. 1 Cross-sectional morphologies and EDS results of the coatings

图 2 为氧化铝涂层和氧化铝碳纤维复合涂层的物相组成。XRD 图谱表明纯氧化铝涂层及氧化铝-碳纤维复合涂层主要由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  构成。涂层显微硬度如表 2 所示,从涂层显微硬度结果可知,碳纤维的添加改善了氧化铝涂层的硬度,与碳纤维在氧化铝涂层内部(氧化铝扁平粒子界面)的均匀分布密切相关。

### 2.2 涂层结合强度

图 3 为样品拉伸失效断面照片,在目前的喷涂条件下(未经系统喷涂参数优化,对喷涂参数的

正交回归优化正在进行之中),纯氧化铝涂层的结合强度为 7.1 MPa,而碳纤维的加入使涂层结合强度值增加了 38%,达到了 9.8 MPa(见表 2)。涂层拉伸后断裂处的宏观照片(图 3)显示拉伸断裂主要发生在涂层与基体的界面。早期 Berndt 等<sup>[8]</sup>的研究表明,热喷涂短纤维增强涂层由于形成了包含碳纤维的复合结构,在解决了粉末流动性问题的基础上所制备的复合涂层与基体的结合强度也显著高于相同喷涂条件下沉积的纯氧化铝涂层,与文中结果一致。已有研究结果表明,对于

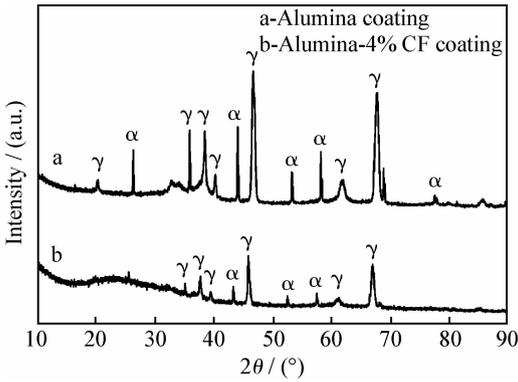


图2 氧化铝及氧化铝-4%碳纤维复合涂层 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of the alumina coating and alumina-4% carbon fiber composite coating

表2 涂层显微硬度和结合强度

Table 2 Microhardness and adhesive strength of the coatings

Coating	Hardness/HV <sub>0.3</sub>	Adhesive strength/MPa
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	796±75	7.1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4% CF	800±80	9.8

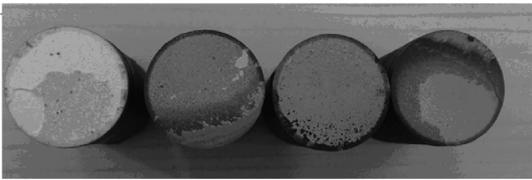


图3 样品拉伸断裂面(最左侧样品为对偶样)  
Fig. 3 Fractured surface of the coating samples after the tensile test

大多数热喷涂涂层,涂层的拉伸失效与涂层第一层的结合情况密切相关。对于热喷涂涂层,扁平粒子间的结合率一般在30%左右。普遍认为扁平粒子间弱结合是导致涂层失效的最主要原因之一,而扁平粒子间弱结合主要源于喷涂过程中气体卷入所形成的气孔等因素<sup>[9]</sup>。结构表征表明碳纤维明显改善了氧化铝扁平粒子界面结合状态,最终提高扁平粒子界面结合强度。喷涂参数优化和复合粉末制备工艺的改进将进一步提高涂层的整体性能。

### 2.3 涂层耐磨性能

通过球盘式摩擦试验对涂层在不同载荷条件下的磨损率、摩擦因数进行了测定,结果如表3所示,并对摩擦机制进行了分析。

表3 涂层初始表面粗糙度、摩擦因数以及磨损体积

Table 3 Surface roughness, friction coefficient and volume loss of the coatings

Coatings	Friction coefficient	Wear volume/mm <sup>3</sup>	Ra/μm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.597	0.166	1.6±0.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4% CF	0.297	0.054	1.8±0.4

图4为氧化铝、氧化铝-4%碳纤维涂层的动态摩擦因数变化曲线。摩擦试验在涂层喷涂态表面进行,初始摩擦因数较高继而随涂层表面粗糙度降低而陡降。经测量,在30 N载荷下,含碳纤维复合涂层摩擦因数下降较为显著。结果表明纯氧化铝涂层的摩擦因数为0.597,而氧化铝-4%碳纤维涂层摩擦因数仅为0.297,碳纤维的加入显著地降低了涂层的摩擦因数。为探讨摩擦因数降低的机制,对涂层的磨损形貌进行了分析。

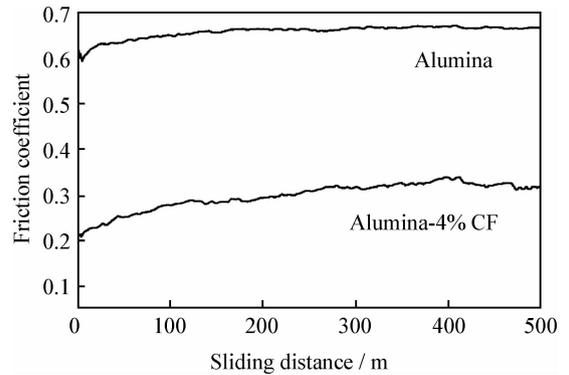
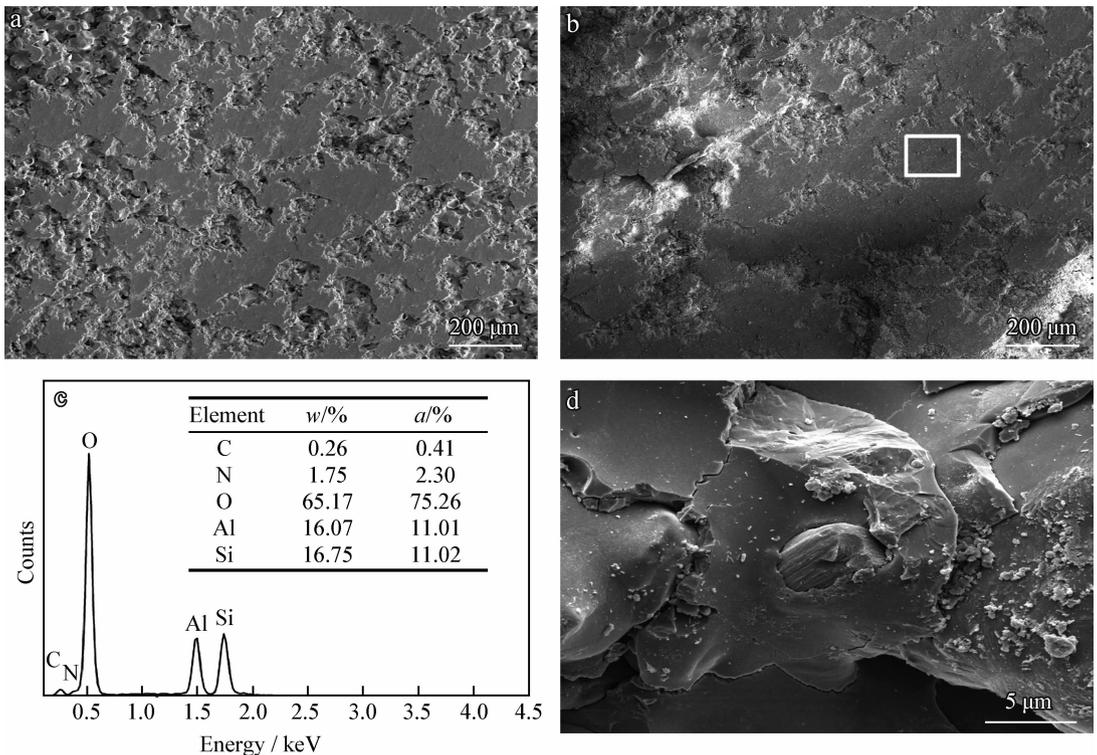


图4 氧化铝和氧化铝碳纤维复合涂层动态摩擦因数曲线  
Fig. 4 Dynamic friction coefficient curves of the pure alumina and alumina-4%CF coatings

图5为磨痕表面SEM形貌和EDS分析结果,可以看出,相对于含碳纤维复合涂层,氧化铝涂层的光滑磨痕区域较少且不连续,这与纯氧化铝涂层较高的摩擦因数一致。含碳纤维复合涂层的光滑磨痕区域的能谱分析表明,存在大量的铝、硅和氧,这说明由于氧化铝基涂层的剧烈摩擦作用,使摩擦对之间发生了明显的物质转移。在潮湿环境下,氮化硅球在摩擦过程中可以被氧化而形成二氧化硅,起到降低摩擦因数的作用。同时在SEM照片中观察到了破损断裂的碳纤维颗粒(图5(d)),碳纤维已经被氧化铝扁平粒子很好地包覆,并与氧化铝一起参与磨擦磨损过程,同时在磨损过程中发生了断裂,变为更加细小的颗粒。碳材料本

身是一种很好的固体润滑材料,在涂层表面存在的碳纤维可以有效降低摩擦因数。目前关于等离子喷涂含短碳纤维陶瓷复合涂层的研究鲜有报道,当前研究热点更集中于等离子喷涂纳米碳管/纤维复合涂层,如研究显示短碳纤维颗粒复合涂层能够有效地降低涂层摩擦因数<sup>[10]</sup>,但由于纳米碳纤维长度受到等离子喷涂工艺的限制,不能够像纳米碳管那样有效发挥长径比的优势,因而强化效果有限。对于等离子喷涂氧化铝陶瓷这种以扁平粒子逐层堆积形成层状多孔结构为主要特征的材料,主要的失效机制在于扁平粒子边界连接处及空隙周围的解离断裂。而碳纤维的加入一方面起到润滑作用,极大地降低了涂层的摩擦因数;另一方面,由于反复的摩擦割削的作用,微米级的碳纤维颗粒转变为尺寸更加细小(1~2  $\mu\text{m}$  甚至更

小)的颗粒弥散分布在固结的薄膜中,对于几微米厚度的润滑薄膜起到强化的作用,阻止裂纹扩展,同时碳纤维能够有效阻碍氧化铝扁平粒子在载荷及摩擦切削下的剥离。尽管碳纤维的有效长度较短,所起作用有限,摩擦磨损导致碳纤维的拔出仍消耗较多的能量,从而提高涂层的耐磨性能。磨损体积计算结果表明,含碳纤维的复合涂层磨损体积为 0.054  $\text{mm}^3$ ,明显低于纯氧化铝涂层的 0.166  $\text{mm}^3$ ,耐磨性提高了 64%。陶瓷材料具有较高的硬度,因此具有很好的耐磨性,但其耐磨性又受到本身固有脆性的限制,其磨损失效机制表现为晶粒的拔出和断裂。从图 5(d)中已经可以看出,除扁平粒子的脱落外,氧化铝扁平粒子发生了内部局部断裂,导致包覆的碳纤维显露出来参与磨削。



(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -4%CF coating (c) Element analysis of the selected area in (b) (d) Carbon fiber participated in the wear track

图 5 涂层磨损表面形貌和 EDS 分析结果

Fig. 5 Worn surface morphologies of the coatings after the wear test and EDS results

为进一步明确碳纤维在喷涂前后的结构变化,通过拉曼光谱对其结构进行了表征(见图 6)。摩擦试验前后 D 峰和 G 峰的位置以及  $I_D/I_G$  列于表 4。结果表明磨损表面  $I_D/I_G$  数值略有增加,说明在接触应力作用下的摩擦过程中,碳纤维

破损缺陷浓度增加。磨痕表面光滑薄膜的形成防止了碳纤维在摩擦过程中的进一步氧化,保持了其有效的增韧结构。正是这种结构的存在有可能使裂纹的扩展以及扁平粒子的剥离增强了阻力,进而增强其耐磨性。而涂层显微硬度结果已经表

明4%碳纤维的添加对涂层的显微硬度影响不明显(表2)。所以,碳纤维的添加对涂层耐磨性能改善的贡献主要来自于碳纤维本身优异的润滑性能及其对氧化铝扁平粒子界面的结合。

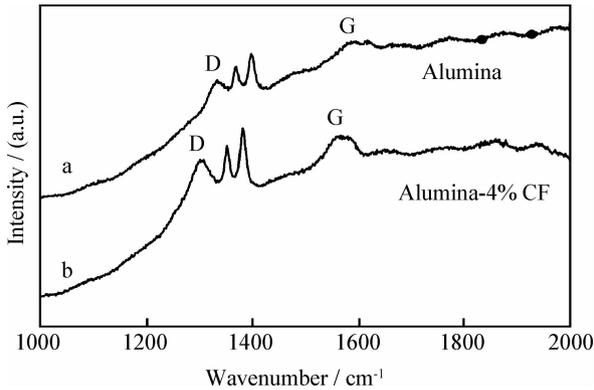


图6 涂层磨损表面的拉曼光谱曲线

Fig. 6 Raman spectra of the worn of the coatings

表4 涂层磨损表面碳纤维拉曼光谱D峰和G峰位置及强度比

Table 4 Position of the peaks D and G in the Raman spectra and the intensity ratio of peak D to peak G of the carbon fiber located on the worn surface

	Peak D/ cm <sup>-1</sup>	Peak G/ cm <sup>-1</sup>	$I_D/I_G$
Unworn surface	1 310	1 580	0.829
Worn surface	1 327	1 590	0.834

### 3 结论

(1) 用大气等离子喷涂工艺制备含碳纤维的氧化铝复合涂层,碳纤维较好地保留了原有结构特征,并改善了氧化铝扁平粒子的界面结合状态。

(2) 在30 N载荷下,含质量分数为4%碳纤维复合涂层的耐磨性提高了64%,而摩擦因数降低了50%。

(3) 采用机械球磨法制备短碳纤维并利用其

制备复合粉末,试验表明碳纤维在氧化铝粉末中均匀分散,说明此法是一种适当、简洁且有效的方法,但是粉末的流动性是一个挑战,喷涂的效率较低,从加工工艺的角度而言,该复合涂层的制备方法还有很大的改善空间。

### 参考文献

- [1] Pfender E. Thermal plasma technology: where do we stand and where are we going [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1999, 19: 1-31.
- [2] 安家财,杜三明,肖宏滨,等. 等离子喷涂 ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层的摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(1): 20-24.
- [3] 吕艳红,武旭升,刘焱飞,等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiB<sub>2</sub> 复合陶瓷涂层制备及耐液锌腐蚀性能 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 30-33.
- [4] Balani K, Rao B S, Chen Y, et al. Role of powder treatment and carbon nanotube dispersion in the fracture toughening of plasma sprayed aluminum oxide-carbon nanotube nanocomposite [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2007(7): 3553-62.
- [5] Balani K, Zhang T, Karakoti A, et al. In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma-sprayed aluminum oxide nanocomposite coating [J]. Acta Materialia, 2008, 56: 571-579.
- [6] Balani K, Agarwal A. Process map for plasma sprayed aluminum oxide-carbon nanotube nanocomposite coatings [J]. Surface Coating Technology, 2008, 202: 4270-7.
- [7] Chand S. Review carbon fibers for composites [J]. Journal of Materials Science, 2000, 36: 1303-13.
- [8] Berndt C C, Yi J H. The manufacture and microstructure of fiber reinforced thermally sprayed coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 1989, 37: 89-110.
- [9] 李长久,大森明,荒田吉明. 等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层内粒子间结合的研究 [J]. 西安交通大学学报, 1994(4): 1-6.
- [10] Keshri A K, Agarwal. A wear behavior of plasma-sprayed carbon nanotube-reinforced aluminum oxide coating in marine and high-temperature environments [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2011, 20: 1217-30.

作者地址: 浙江省宁波市镇海区庄市大道 519 号 315201  
中国科学院宁波材料技术与工程研究所表面事业部  
Tel: (0574) 8668 6224  
E-mail: lihua@nimte.ac.cn