doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2013.02.006

# 添加氧化镧的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> 等离子喷涂涂层 高速摩擦磨损性能 \*

王延彦<sup>a</sup>,杜三明<sup>a,b</sup>,肖宏滨<sup>b</sup>,张永振<sup>b</sup>

(河南科技大学 a. 材料科学与工程学院 b. 河南省材料摩擦学重点实验室,河南 洛阳 471023)

**摘** 要:以添加了少量氧化镧的团聚纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% TiO<sub>2</sub> 粉末为原料,利用等离子喷涂技术制备了纳米 陶瓷涂层。在 MMS-1G 型高速摩擦磨损试验机进行了摩擦磨损试验,利用扫描电镜和能谱仪对磨损表面进 行了表征。结果表明:涂层组织呈现出典型的层状结构特征,界面结合良好。在高速摩擦磨损试验中,随着 载荷的增加,涂层摩擦因数下降,而涂层微裂纹扩展引起涂层剥落,导致磨损率升高。

关键词: 等离子喷涂; 纳米涂层; 摩擦因数; 磨损率

中图分类号: TG174.442; TG115.58 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2013)02-0035-05

# High-speed Tribological Properties of the Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> Coating Added La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Plasma Spraying

WANG Yan-yan<sup>a</sup>, DU San-ming<sup>a,b</sup>, XIAO Hong-bin<sup>b</sup>, ZHANG Yong-zhen<sup>b</sup>

(a. School of Materials Science and Engineering, b. Key Laboratory for Materials Tribology of Henan Province, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, Henan)

**Abstract:** The nano-ceramic coating was prepared by plasma spraying with nano  $Al_2O_3 - 13\%$  TiO<sub>2</sub> powders as raw material added a small amount of  $La_2O_3$ . The friction properties were tested on the MMS-1G high-speed friction and wear tester, and the morphology was observed after wear by scanning electron microscopy. The results showed that the coatings exhibit typical layered structure and have a good bonding interface. In the high-speed friction and wear test, the coating friction coefficient is decreases with the increase of the load, and the expansion of micro-crack causes the coating to peel off, leading the wear rate to increase.

Key words: plasma spraying; nano coating; friction coefficient; wear rate

## 0 引 言

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 系陶瓷涂层是等离子喷涂氧化 物陶瓷中应用最广的喷涂材料,热喷涂纳米结构 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层具有十分优异的强韧性能、 耐磨抗蚀性能、抗热震性能及良好的可加工性能, 展现出诱人的应用前景:主要用于耐磨、抗蚀、耐 高温、抗热震、抗冲击,要求绝热性能好,要求高的 强度和韧性的涂层系统<sup>[1]</sup>。例如在火力发电、钢 铁冶炼、水泥建材、矿山机械等行业中广泛用到的 风机叶轮及排粉叶轮等设备部件磨损严重,使用 寿命较短,而运用热喷涂技术对工件进行表面处 理或局部周期性修复有望明显改善设备耐磨性 能,提高经济效益。

目前,利用热喷涂制备的涂层质量不易控制, 涂层中存在裂纹和剥落等缺陷,研究表明,稀土元 素的特殊结构有助于降低陶瓷涂层气孔率,提高

**收稿日期**: 2012-10-22; 修回日期: 2013-03-22; 基金项目: \*国家自然科学基金(51175149);河南省教育厅自然科学研究 (2011A430012)

作者简介:王延彦(1986-),男(汉),河北新乡人,硕士生;研究方向:材料干摩擦学及表面技术

网络出版日期: 2013-03-26 16:02; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20130326.1602.007.html 引文格式: 王延彦, 杜三明, 肖宏滨, 等. 添加氧化镧的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> 等离子喷涂涂层高速摩擦磨损性能[J].中国表面工程,

2013, 26(2): 35-39.

致密度,提高涂层结合强度及耐磨性能[2-4]。

另外,稀土氧化物可作为高温高速条件下的 润滑材料,具有良好的摩擦磨损性能<sup>[5]</sup>。目前,稀 土材料与纳米涂层相结合的摩擦学研究较少,特 别是在高速条件下陶瓷涂层的摩擦磨损性能。

为了把涂层缺陷的影响降到最小,因此文中 设计在纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层中加入了 稀土氧化物,并初步探索了 3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的稀土加 入量对摩擦磨损性能的影响。

1 试验材料与方法

#### 1.1 涂层试样的制备

涂层和底层的制备采用 ZB-80 型等离子喷 涂机,喷枪为自制的 ZB-80Q 喷枪。底层材料为 镍包覆铝复合粉末,纳米涂层材料为上海大豪纳 米材料喷涂有限公司生产的团聚纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13%TiO<sub>2</sub> 粉末(以下简称 NAT13),粒径约为 38~ 75 μm;La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末是规格 4N 的高纯试剂,将其加 入团聚纳米粉中,二者在混料机中混合 24 h 备 用。打底层厚度约为 0.1 mm,纳米涂层厚度约 为 0.3 mm(涂层厚度通过喷枪扫过次数控制)。 基体材料为 20 钢,将试样表面先进行喷砂处理, 用丙酮清洗后进行喷涂作业。等离子喷涂工艺参 数如表 1 所示。

#### 表1等离子喷涂工艺参数

Table 1 Process parameters of plasma spraying

Parameters	Ni/Al-coating	Nano-coating
Current/A	510	516
Voltage/V	50	80
$H_2/(L \cdot min^{-1})$	1.0	1.6
$Ar/(L \cdot min^{-1})$	60	35
Feed rate/(g • min <sup>-1</sup> )	14.2	6.8



# 1.2 摩擦磨损试验 摩擦磨损试验在 MMS-1G 型高温高速摩擦 磨损试验机上进行,该设备可用于评价金属、非金 属及复合材料等在高温、高速条件下的摩擦磨损

特性,可测环境温度范围为室温~800 ℃,载荷范 围为10~450 N,最高线速度为100 m/s,摩擦力 矩由计算机收集记录。高速摩擦磨损试验摩擦副 为GCr15 环,试样经线切割线加工后与销底座组 合在一起,摩擦副接触方式为销-盘式。试验用 速度为25 m/s,载荷分别5、10、15、20 和25 N。

# 1.3 纳米粉末及涂层的表征

采用 JSM-5160LV 型扫描电镜(SEM)观察 了涂层磨损前后表面的微观形貌,并用其附带的 能谱仪(EDS)分析了涂层及磨痕的化学成分。

## 2 试验结果与分析

#### 2.1 涂层的组织结构

图1为团聚后的NAT13粉末颗粒形貌及能 谱分析。从图1(a)中可以看出,经过造粒后的纳 米颗粒团聚为微米级颗粒,并且大部分呈球状,粒 径大小分布在40~60 µm之间,图1(c)显示,这 些颗粒由纳米级颗粒构成。图1(b)为原始粉末 的化学成分能谱分析。原始纳米颗粒的再造粒增 加了喷涂粉粒流动性,团聚后可以有效的用于等 离子喷涂。

图 2 为喷涂后纳米涂层微观形貌。由图 2(a) 看到,团聚纳米粉末经等离子弧加热后高速撞击 到基体表面形成扁平状层状结构,熔融粒子交错 叠加,表面存在突起及孔洞。纳米涂层由未熔或 半熔纳米颗粒与完全熔融粒子铺展共同质净化界 面的作用<sup>[6]</sup>。图 2(b)显示了涂层截面形貌。熔融



(a) Morphology of nanostructured agglomerated powders(SEM) (b) EDS of point A (c) Structure of nanostructured agglomerated powders(TEM)

图 1 团聚后 NAT13 粉末颗粒形貌及能谱分析

Fig. 1 Morphologies and EDS analysis of agglomerated NAT13 powders

粒子凝固后边缘界面明显,稀土的添加起到阻止晶 界扩展,细化晶粒和消除杂貌,白色区域为 Ni/Al 底层,灰色区域为涂层工作层,部分黑色区域为气 孔、微裂纹及层间界面。可以看出:由熔融或半熔 融颗粒铺展叠加形成的涂层呈现出波浪形层状结 构,涂层内部存在未熔颗粒、气孔以及微裂纹,颗 粒熔滴铺展均匀致密,层间结合良好。工作涂层 与底层材料结合良好,两种材料的颗粒交互熔融 在一起,形成结构紧凑的机械咬合和更能提高涂 层结合强度的冶金结合。



(a) Surface (b) Cross-section图 2 纳米涂层微观形貌Fig. 2 Micro-morphologies of the nano-coating

#### 2.2 涂层的高速摩擦磨损性能

图 3 为不同载荷条件下涂层的摩擦因数及磨 损率曲线。由图可知,NAT13 涂层的摩擦因数 高于 NAT13-3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的摩擦因数,添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的涂层随着载荷由 10 N增加到 25 N 而逐 渐减小,未添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层基本上也呈现上述趋 势。喷涂后存在的未熔颗粒在涂层中分布均匀, 随着载荷的增加,细小的陶瓷颗粒形成磨屑,由于 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的作用,磨屑更加细化、圆整,在涂层与摩 擦副之间形成滚珠作用<sup>[6]</sup>,使得两涂层摩擦因数 降低。另外,载荷的升高使纳米陶瓷涂层在于对 磨盘的摩擦热升高,配副材料在高温下逐渐软化 并粘着于涂层表面,在载荷作用下,涂层表面压实 并逐渐光滑(见图 4),从而降低涂层摩擦因数。 而 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的添加降低了涂层在干摩擦运动过程 中的摩因系数,起到润滑的作用,使得添加 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 摩擦因数更低。



图 3 不同载荷下涂层的摩擦因数及磨损率 (25 m/s) Fig. 3 Friction coefficient and wear rate of the coating at different load (25 m/s)

从图 3(b)中可以看出,在线速度为 25 m/s, 载荷小于 25 N条件下,NAT13-3%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层 的磨损率曲线斜率较小,曲线平稳无明显波动,当 载荷为 25 N时,涂层的体积磨损率急剧升高。反 观 NAT13 涂层,载荷小于 20 N时涂层磨损率逐 渐降低,再次增大载荷时磨损率升高。这是由于 涂层摩擦因数大,在摩擦过程中涂层表面切向摩 擦力较大,摩擦温度急剧升高摩擦副软化,不足以 使陶瓷涂层产生磨耗。 如图 4 所示 NAT13-3%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层磨损表 面形貌及能谱分析,对比图 4(a) (c),载荷为 10 N 时涂层磨损面积小于载荷为 25 N 时涂层表面 磨损面积。放大两图得到图 4(b) (d)磨损形貌, 图 4(b)中的涂层表面较为平整有碾压的痕迹,并 且存在微裂纹以及少量剥落坑,图 4(d)表面较之 图 4(b)磨损、剥落明显,并存在涂层局部断裂现 象。图 5 是对图 4(b)中 B 点的能谱分析显示,磨 损表面含有大量的 Fe,其中夹杂了少量涂层材料 各主要元素, 而少量 La 元素的加入并没有在 EDS 中突出表现出来。涂层在摩擦磨损过程中, 与涂层对磨的 GCr15 环产生磨屑并转移至涂层 表面,涂层和转移层在反复摩擦作用下产生疲劳 剥落。涂层内部及表面气孔边缘存在残留热应 力,当涂层表面受力小于 25 N时, 气孔周围发生 微裂纹扩展, 磨损发生在较薄的单位厚度, 少量的 剥落现象存在于微小的局部区域, 摩擦接触表面 粘着层得以保留。



(a) 10 N
(b) Enlargement of (a)
(c) 25 N
(d) Enlargement of (c)
图 4 涂层表面磨损形貌及 EDS
Fig. 4 Morphologies and EDS analysis of the coating



图 5 图 4(b)中 B 点的 EDS Fig. 5 EDS of point B in figure 4(b)

由于纳米涂层的特殊微观结构和稀土氧化物 的作用,涂层中存在较少的气孔和微裂纹,随着载 荷的继续增大,涂层内层内和层间微裂纹发生横 向和纵向两个方向的扩展,易使涂层片状粒子发 生断裂,涂层中的残余应力得到释放从而产生了 涂层剥落<sup>[8]</sup>,在以上两种剥落的共同作用下,涂层 磨损率在 25 N 载荷时有了较明显的升高。

涂层磨损机理为摩擦磨损过程中存在摩擦副 材料的转移,对磨环粘着磨损严重,涂层上的磨屑 层产生疲劳剥落,纳米陶瓷层由微观断裂引起 剥落。

#### 3 结 论

(1) 采用等离子喷涂制备的 NAT13-3% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层界面结合良好,涂层表面平整致密,摩 擦因数低于 NAT 涂层,耐磨性能优于 NAT 涂层。

(2) 在高速摩擦条件下,NAT13-3%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的磨损机制是涂层微裂纹扩展,局部剥落和 粘着磨损。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入起到高温润滑的作用, 减摩效果明显。

## 参考文献

- [1] 龚志强,吴子健,吕艳红,等.等离子喷涂纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13% TiO<sub>2</sub> 涂层的研究现状和展望 [J].热喷涂技术,2010,2
  (2):1-10.
- [2] 颜建辉,张厚安,唐思文.氧化镧掺杂对等离子喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-40% TiO<sub>2</sub> 涂层组织和耐磨性能的影响 [J]. 润滑与密封,2008,33(4):81-84.
- [3] Zhang Z Y, Liu X C, Han B L, et al. Rare earth effect on the microstructure and wear resistance of Ni-based coatings
  [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 454-455:

194-202.

- [4] Sharma S P, Dwivedi D K, Jain P K. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure, hardness and abrasive wear behavior of flame sprayed Ni based coatings [J]. Wear, 2009, 267: 853-859.
- [5] 何忠义,刘棉铃,章家立,等.稀土在高温摩擦中的应用研 究概况[J].华东交通大学学报,2001,18(1):62-65.
- [6] 穆柏春,孙旭东.稀土对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷烧结温度、显微组织和 力学性能的影响[J].中国稀土学报,2002,20(12):104 -107.
- [7] 卢林,马壮,王富耻,等.等离子喷涂纳米和微米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 涂层摩擦磨损性能研究 [J].北京理工大学学报, 2010,30(7):878-882.
- [8] 濮春欢,徐滨士,王海斗,等.干摩擦条件下 3Cr13 涂层的 加速磨损机理研究 [J].摩擦学学报,2009,29(4):368 -373.

**作者地址:**河南省洛阳市洛龙区开元大道 263 号 471023 河南科技大学 315 信箱 Tel: (0379) 6423 1723 E-mail: lovingwyy@163.com

## 2013年全国表面保护技术交流会将在嘉兴举行

中国腐蚀与防护学会涂料涂装及表面保护专业委员会举办的全国表面保护技术研讨会是学会每两年召开一次的系列会议。第十七届全国表面保护技术交流会将于 2013 年 8 月 7~9 日在浙江嘉兴召 开。会议主题为高性能防腐蚀涂装及表面保护技术的应用与发展。

征文内容:① 高性能防腐蚀涂装技术的应用和发展(汽车及工程机械涂装材料及工艺技术);② 节 能减排技术在功能性表面保护技术领域的应用;③ 轻合金表面防护技术及高温防护;④ 海洋钢结构及 舰船防腐设计及应用;⑤ 核电、风电和太阳能领域表面保护技术的新进展;⑥表面前处理技术、涂装技 术、施工规范、涂层检测等;⑦ 石化腐蚀与防护、阴极保护工程化应用、缓蚀及防锈等技术;⑧ 喷涂、喷 焊等涂层工艺材料及设备;⑨ 表面保护技术工程应用的需求和建议等。

论文以 word 格式投稿至 cscpcsp@163. com,投稿截止日期为 2013 年 6 月 30 日。 联系人:刘兰轩(027-83615793,15807139679);汪洋(027-83615793)。

(摘自中国机械工程学会表面工程分会 网)