

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20170324001

# Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 复合涂层的制备及摩擦磨损性能

邓雯<sup>1,2</sup>, 赵晓琴<sup>1</sup>, 李双建<sup>1,2</sup>, 安宇龙<sup>1</sup>, 周惠娣<sup>1</sup>, 陈建敏<sup>1</sup>

(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 研究生院, 北京 100049)

**摘要:** 以大气等离子喷涂工艺制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷涂层为模板, 利用陶瓷涂层中存在的孔隙和微裂纹, 采用水热反应在其内部原位合成具有润滑特性的 MoS<sub>2</sub>, 制备出 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 的复合涂层。结果表明, 通过水热反应在陶瓷涂层原有的微观缺陷中成功合成了 MoS<sub>2</sub>, 合成的 MoS<sub>2</sub> 固体粉末呈类球形状, 并且这球状的粉末是由纳米片层状的 MoS<sub>2</sub> 搭建组成的。摩擦试验结果表明, 与纯 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层相比, 复合涂层中由于 MoS<sub>2</sub> 润滑膜的形成, 其摩擦因数和磨损率都显著降低, 且载荷越大, 复合涂层的摩擦性能越好。

**关键词:** 热喷涂; 原位合成; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>; 复合涂层; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442; TG115.58

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)05-0110-09

## Preparation and Tribological Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> Composite Coating

DENG Wen<sup>1,2</sup>, ZHAO Xiao-qin<sup>1</sup>, LI Shuang-jian<sup>1,2</sup>, AN Yu-long<sup>1</sup>, ZHOU Hui-di<sup>1</sup>, CHEN Jian-min<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

**Abstract:** Taking thermal sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings as templets, MoS<sub>2</sub> was in-situ synthesized in the pores and micro-cracks of ceramic coatings using a hydrothermal method coupled with vacuum impregnation to prepare Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> composite coatings. The result show that MoS<sub>2</sub> is successfully synthesized in the pores and micro-cracks of ceramic coatings through hydrothermal reaction, and the MoS<sub>2</sub> powders appear flowerlike, and are constructed with many ultrathin nano-sheets. The results of tribological test show that the composite coatings have lower friction coefficient and wear rates due to the formation of MoS<sub>2</sub> lubricating film on frictional surfaces compared with pure Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. The tribological property of composite coatings is better with the increase of the load.

**Keywords:** plasma spraying; in-suit synthesis; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub>; composite coatings; friction and wear

## 0 引言

大气等离子喷涂制备的氧化铝陶瓷涂层具有优异的化学稳定性、耐磨损以及隔热等性能, 是目前广泛应用的陶瓷涂层之一<sup>[1-3]</sup>; 但是大气等离子喷涂制备的涂层, 是由粉末经过高温等离子焰流形成的连续熔融液滴不断撞击到基材/涂层表面形成的, 涂层的微观结构比较复杂, 其中一个重

要的特征是涂层中不可避免地存在孔隙和微裂纹, 这些孔和裂纹的形成主要是由于喷涂过程中熔融粒子的急剧冷却、熔融粒子片层间的不完全接触、半熔融粒子的嵌入以及气流的影响等<sup>[4-6]</sup>, 这种多孔的结构缺陷不仅影响涂层的力学性能, 而且降低了陶瓷涂层的摩擦学性能<sup>[7-8]</sup>。由于摩擦磨损发生在材料的表面, 因此摩擦副接触界面的特征必然会影响其摩擦学性能; 目前关注较多的

收稿日期: 2017-03-24; 修回日期: 2017-05-31

网络出版日期: 2017-09-11 17:07; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170911.1707.022.html>

通讯作者: 陈建敏 (1959—), 男 (汉), 研究员, 博士; 研究方向: 表面工程技术与应用; E-mail: chenjm@licp.cas.cn

基金项目: 中国科学院西部之光青年创新促进会项目 (2014378)

Fund: Supported by Youth Innovation Promotion of West Light Foundation in Chinese Academy of Sciences (2014378)

引文格式: 邓雯, 赵晓琴, 李双建, 等. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 复合涂层的制备及摩擦磨损性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 110-118.

DENG W, ZHAO X Q, LI S J, et al. Preparation and tribological properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> composite coating[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 110-118.

摩擦界面特征主要包括: 接触表面的形貌、是否存在润滑膜和有无固体润滑剂等。其中, 在干摩擦条件下, 固体润滑剂的有效介入是减小摩擦的重要措施。因此, 如何保持摩擦界面较为持续的固体润滑是一个重要的研究课题。虽然添加润滑剂是减轻材料磨损最常用的方法, 但是一些常用的固体润滑剂(如石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯等)熔点较低, 大气等离子喷涂制备陶瓷涂层的喷涂功率高, 在喷涂过程中这些润滑剂很容易氧化失效, 因此很难直接通过喷涂制备出复配这种润滑剂的陶瓷涂层。为了解决这个问题, 常用的方法是使用金属 Ni 将润滑剂包覆起来, 通过喷涂粉末的复配, 制备出具有一定润滑特性的陶瓷复合涂层; 但是由于金属与陶瓷的相容性不好, 导致最终制备的涂层存在更多的孔隙和微裂纹, 从而使涂层的力学性能变得更差<sup>[9-11]</sup>。

如果借助某种工艺, 在喷涂后的陶瓷涂层中, 将相关润滑剂从涂层表面直接引入到涂层内部, 使陶瓷涂层和金属对偶在摩擦接触过程中能够形成有效的润滑, 这不仅可以显著降低摩擦副之间的磨损, 而且还可最大程度的保留所制备陶瓷涂层的原有性能。李兆峰等<sup>[12]</sup>将 MoS<sub>2</sub> 通过喷涂的方式填充到等离子喷涂制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层的表面孔隙, 结果表明涂层封孔后, 其摩擦因数和磨损率都明显降低; 中科院兰化所团队通过水热反应, 在热喷涂 ZrO<sub>2</sub> 涂层的孔隙和微裂纹中原位合成了具有润滑特性的 MoS<sub>2</sub>, 成功制得 ZrO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> 的复合涂层, 相比于纯 ZrO<sub>2</sub> 涂层, 复合涂层的摩擦性能有了显著的改善<sup>[13]</sup>。但就材料本身而言, ZrO<sub>2</sub> 基涂层主要应用于热防护和热障涂层, 而耐磨陶瓷涂层最广泛和成熟的应用是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 陶瓷涂层, 如在绝缘轴承中的应用, 但由于金属滚动面的硬度较低, 在轴承旋转过程中很容易产生磨损, 影响其性能和使用寿命。因此, 如果利用该方法也能有效改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层与金属配副的摩擦磨损性能, 这将对热喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层在摩擦学性能的提升和工程应用方面起到积极作用。

基于以上分析, 文中借助封孔剂封孔处理的原理<sup>[14-16]</sup>, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层表面及内部的孔隙和微裂纹中使用水热反应原位合成 MoS<sub>2</sub>, 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoS<sub>2</sub> 的复合涂层, 并对该复合涂层在不同载荷下

的摩擦磨损性能进行研究, 以实现陶瓷涂层与金属对偶之间的有效润滑, 改善 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的摩擦学性能, 降低涂层对金属配副的磨损。

## 1 试验部分

### 1.1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层的制备

以 316L 不锈钢为基体 (Φ24 mm×7.8 mm), 采用大气等离子喷涂技术制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 喷涂前对基体进行喷砂处理, 并超声清洗去除表面的油渍及其它杂质, 以提高涂层与基体的结合强度; 采用 APS-2000A 型等离子喷枪制备涂层, 先喷涂 NiCrAlY 过渡层, 以避免陶瓷涂层与不锈钢基体之间由于热膨胀系数不匹配而导致的剥落, 过渡层厚度约 100 μm; 再喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层, 涂层的厚度为 280~300 μm。优化后的喷涂参数见表 1。

表 1 等离子喷涂工艺参数

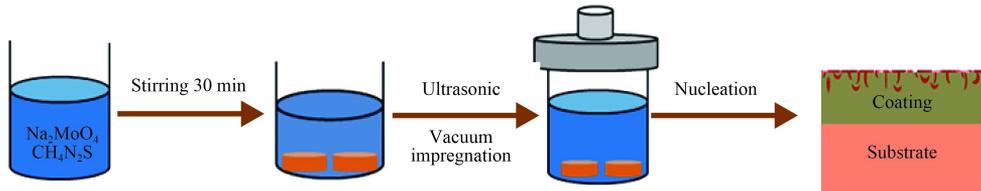
Table 1 Parameters of plasma spray

Parameters	NiCrAlY	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Argon gas flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	50	40
Power gas flow rate / (L·min <sup>-1</sup> )	10	8
Arc current / A	650	600
Voltage / V	65	60
Distance / mm	100	90

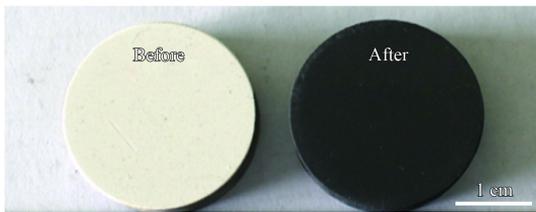
### 1.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层孔内原位合成 MoS<sub>2</sub>

在热喷涂 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层本身具有的微观缺陷中利用水热反应原位合成 MoS<sub>2</sub>。具体步骤如下: 用不同目数的 SiC 砂纸对喷涂态 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层进行抛光, 处理后涂层表面粗糙度为 (0.21±0.1) μm, 用丙酮超声清洗 30 min, 除去抛光带来的杂质。将 1.87 g 钼酸钠和 2.77 g 硫脲加入到一定量的去离子水中, 磁力搅拌 30 min 使固体充分溶解, 将抛光处理好的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层试样浸入到混合均匀的溶液中并超声 10 min, 然后将其放入真空箱中在 7.98 kPa 的真空压力下浸渍 10 min, 每个试样重复上面两个步骤 3 次, 使反应溶液尽可能多地通过涂层中的裂缝渗入到涂层内部的孔中; 然后将其转移到高压反应釜中(将试样平放到反应釜底部), 反应釜加热至 220 °C 反应 48 h 后, 随炉自然冷却至室温, 具体制备路线如图 1 所示。

反应结束后将试样取出, 可以发现经过上面的反应, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 涂层表面有黑色物质生成, 其表面

图1  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层制备原理图Fig.1 Schematic diagram of the formation mechanism for  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating

形貌如图2所示。同时,为了检测水热反应得到的粉末,将反应釜中剩余的溶液离心,再用去离子水和无水乙醇各清洗3次,将得到的固体粉末加热至  $120\text{ }^\circ\text{C}$  干燥 24 h,对粉末进行表征。

图2 水热反应前后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层表面的宏观形貌Fig.2 Macro morphology of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating before and after hydrothermal reaction

### 1.3 粉末及复合涂层结构与性能的表征

用 D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 以及 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 检测水热反应合成的固体粉末及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层的物相组成和结晶度;用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 TF20 型场发射透射电子显微镜 (TEM) 观察分析合成固体粉末的结构、形貌以及复合涂层截面和磨损表面的形貌等;用 LabRAM HR Evolution 型显微共焦拉曼光谱仪分析磨损表面的摩擦化学反应;用光学显微镜观察对偶球的磨损表面。

### 1.4 复合涂层的摩擦磨损试验

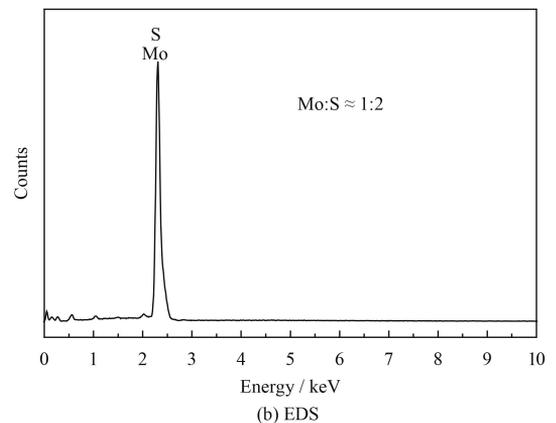
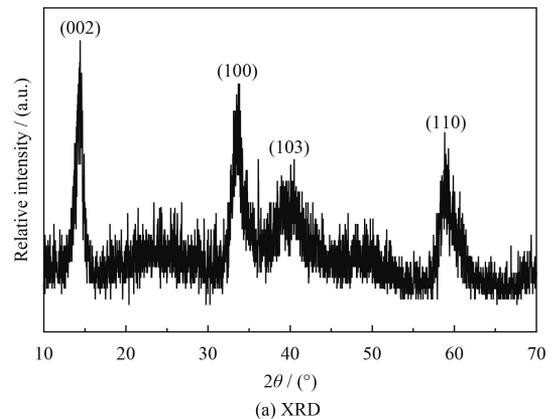
在 CSM 摩擦试验机上进行摩擦磨损试验,采用往复运动的摩擦形式,用  $\Phi 6\text{ mm}$  的不锈钢 (1Cr18Ni9Ti) 对偶球,试验温度为室温 ( $20\pm 2$ )  $^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $30\%\pm 5\%$ ,速度  $5\text{ cm/s}$ ,振幅  $2.5\text{ mm}$ ;试验过程中,摩擦因数曲线被连接在摩擦试验机上的电脑自动记录。用 Micro-XAM 三维轮廓仪测量涂层表面粗糙度以及试样的磨损体积,利用公式  $K=V/FL$  计算涂层的磨损率,其中,  $K$  是磨损率 ( $\text{mm}^3/\text{Nm}$ ),  $V$  是磨损体积 ( $\text{mm}^3$ ),  $F$  是载荷 (N),  $L$  是总的滑动距离 (m);利用公式  $V=\pi b^4/64R$

计算对偶球的磨损体积,其中,  $V$  是磨损体积 ( $\text{mm}^3$ ),  $b$  是磨痕的直径 (mm),  $R$  是对偶球的半径 (mm);为了减小试验误差,每种条件下的摩擦磨损测试重复 3 次,最后的数据是 3 次测试的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成 $\text{MoS}_2$ 粉末的特性

图3为水热反应合成  $\text{MoS}_2$  粉末的结晶度和纯度的 XRD 和 EDS 表征,从图3(a)的 XRD 谱图中可以看出,所有的峰都符合六方相  $\text{MoS}_2$  的特征峰 (JCPDS Card No. 37-1492),除此之外,没有

图3  $\text{MoS}_2$  粉末的 XRD 和 EDS 图谱Fig.3 XRD and EDS spectrum of  $\text{MoS}_2$  powders

其它杂质的特征峰在 XRD 谱图中被观察到。这也可以从图 3(b) 的 EDS 谱图中得到进一步地证实, 合成的粉末中只有 Mo 和 S 两种元素, 且 Mo 和 S 的原子数量比接近 1:2。

图 4 为合成固体粉末的 SEM 和 TEM 形貌, 从图 4(a) 中可以看出, 水热反应合成的  $\text{MoS}_2$  粉

末呈类球形状, 从区域“I”的放大图(图 4(b))中可以清晰地看到这些球形的粉末是由片层状的  $\text{MoS}_2$  搭建组成的; 并且这些  $\text{MoS}_2$  的片层非常薄, 厚度在 10 nm 左右, 错综交叉组成球状结构的  $\text{MoS}_2$  粉末(图 4(c))。由此可以得出, 通过水热反应成功合成了纯度较高且由片层结构组成的球形  $\text{MoS}_2$ 。

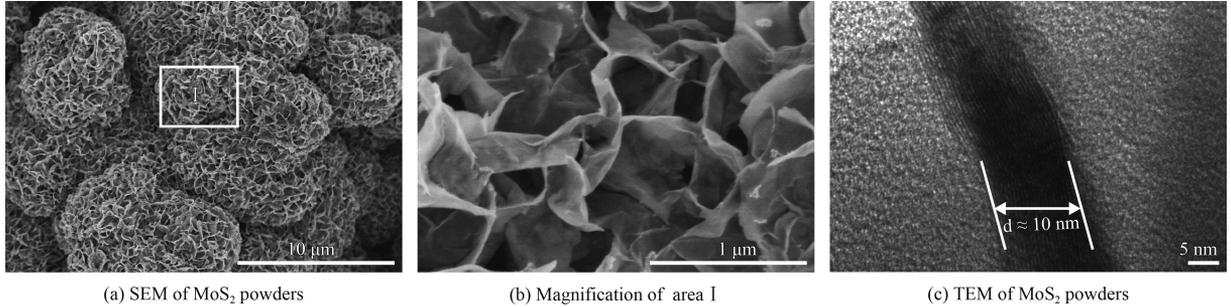


图 4 合成  $\text{MoS}_2$  粉末的 SEM 和 TEM 形貌图

Fig.4 SEM and TEM images of synthesized  $\text{MoS}_2$  powders

## 2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层的结构

图 5 为所制备复合涂层的 XRD 和 EDS 谱图, 从图 5(a) 中可以看出, 与纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层相比, 复合涂层中存在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  特征峰的同时还出现了  $\text{MoS}_2$  的特征峰, 但是复合涂层中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  峰强度有所减弱; 这表明使用原位合成法成功制得了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  的复合涂层, 这也可以从图 5(b) 的 EDS 能谱图中得到进一步的证实。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层的截面、断面形貌以及复合涂层截面的能谱分析如图 6 所示, 从图 6(a)(b) 中可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层中存在很多孔隙, 而复合涂层中的孔隙明显减少。此外, 从复合涂层的断面图中可以看到(图 6(c)), 涂层孔隙中的  $\text{MoS}_2$  也呈片层状, 这是由于涂层中裂纹和孔隙的空间有限, 这些  $\text{MoS}_2$  的纳米片层很难组成球状结构, 只能卷曲并互相连接的在涂层孔内生长。

从截面的放大图及相应的 EDS 能谱中可以发现(图 6(d)), 复合涂层的结构致密且在表面及内部检测到了 Mo 和 S 两种元素, 且 Mo 和 S 的原子数量比接近 1:2, 也就是说利用真空浸渍将反应溶液成功地渗入到涂层内部的孔中, 并利用水热反应在孔内合成了  $\text{MoS}_2$ , 由于反应釜中溶液蒸汽压(约  $2.6 \times 10^6$  Pa)的作用, 在涂层表面也吸附了 2~3  $\mu\text{m}$  厚的  $\text{MoS}_2$  层。以上结果表明利用水热反应工

艺, 在热喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层固有的微观缺陷中成功合成了具有润滑特性的  $\text{MoS}_2$ 。

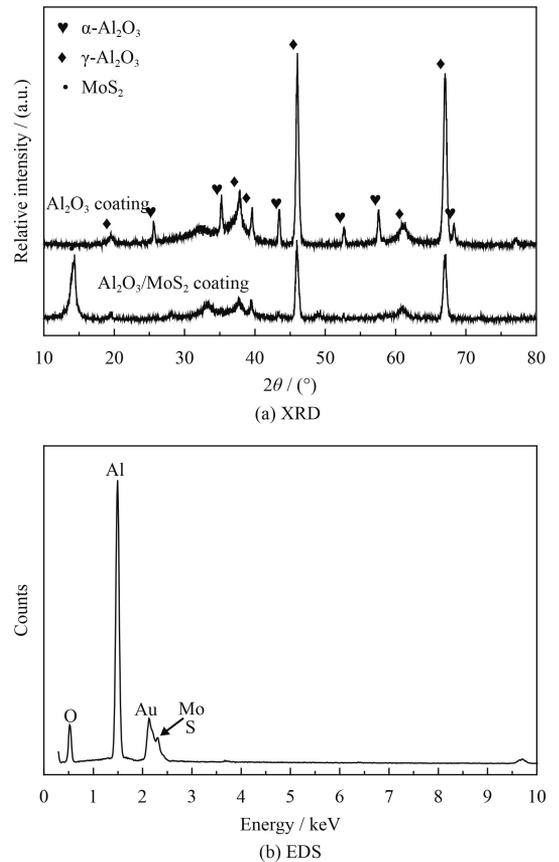


图 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层的 XRD 和 EDS 图谱  
Fig.5 XRD and EDS spectrum of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating

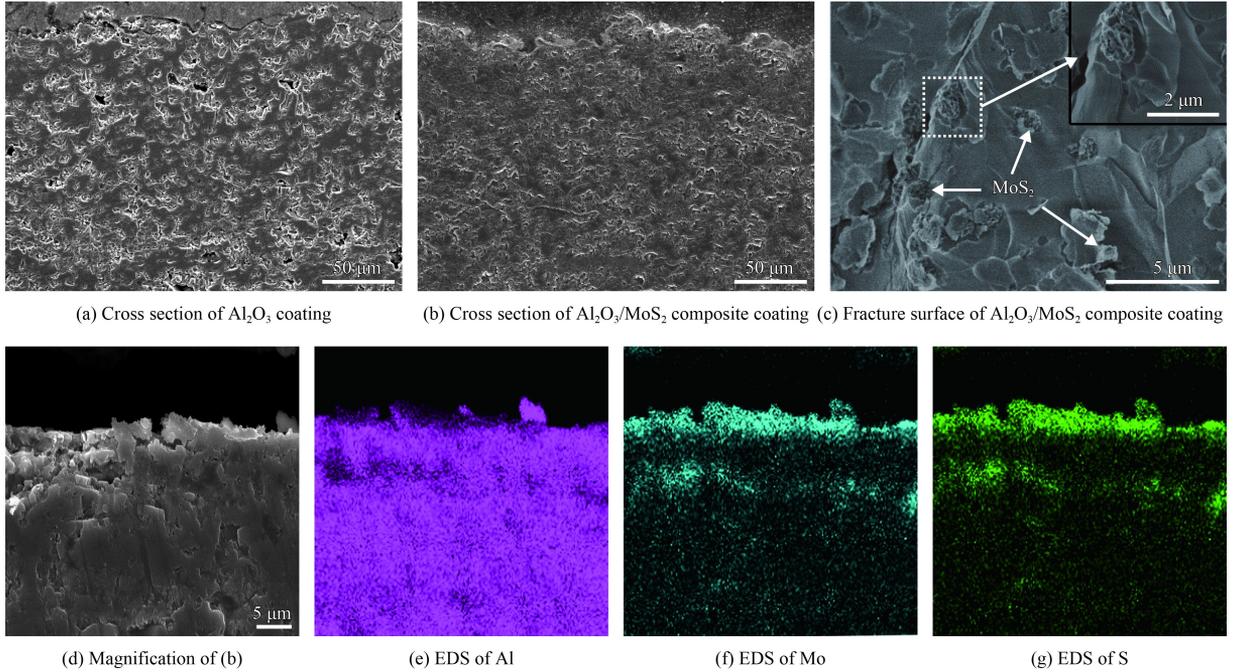


图6  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层截面和断面形貌以及复合涂层截面的元素分布

Fig.6 Morphologies and corresponding elemental mapping of cross section of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating and fracture surface of composite coating

### 2.3 摩擦磨损性能

为了分析复合涂层的摩擦学性能,对该涂层在不同载荷下的摩擦性能进行测试。摩擦测试前,用  $6.5\ \mu\text{m}$  (2 000 目) 的金相砂纸将复合涂层表面的  $\text{MoS}_2$  层轻轻擦掉,使其在摩擦开始时直接对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层进行摩擦。从图 7 的表面三维形貌中可以看出,经抛光处理后,纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层表面存在较多孔隙,表面比较粗糙(图 7(a)),而复合涂层表面非常致密,表面的孔隙几乎全被  $\text{MoS}_2$  填充(图 7(b))。

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层在不同载荷下的摩擦因数和磨损率如图 8 所示。从摩擦因数随滑动距离

变化的曲线中可以看出(图 8(a)),在相同的试验条件下,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的摩擦因数非常大( $\sim 0.78$ ),而复合涂层的摩擦因数明显降低,且在不同载荷下的摩擦因数都很小,平均摩擦因数在  $0.1\sim 0.17$ ,摩擦因数的大幅度减小归因于磨痕内  $\text{MoS}_2$  润滑膜的形成。复合涂层在  $5\ \text{N}$  载荷下,摩擦因数曲线不稳定,存在一定程度的波动;随着载荷的增大,摩擦因数曲线趋于平稳,当载荷增大到  $15\ \text{N}$  时,复合涂层具有非常低的摩擦因数( $\sim 0.1$ )。复合涂层在不同载荷下的磨损率见图 8(b),可以发现载荷从  $5\ \text{N}$  增大到  $15\ \text{N}$  时,复合涂层的磨损率从  $4.45\times 10^{-6}\ \text{mm}^3/\text{Nm}$  降至  $9.84\times 10^{-7}\ \text{mm}^3/\text{Nm}$ ,

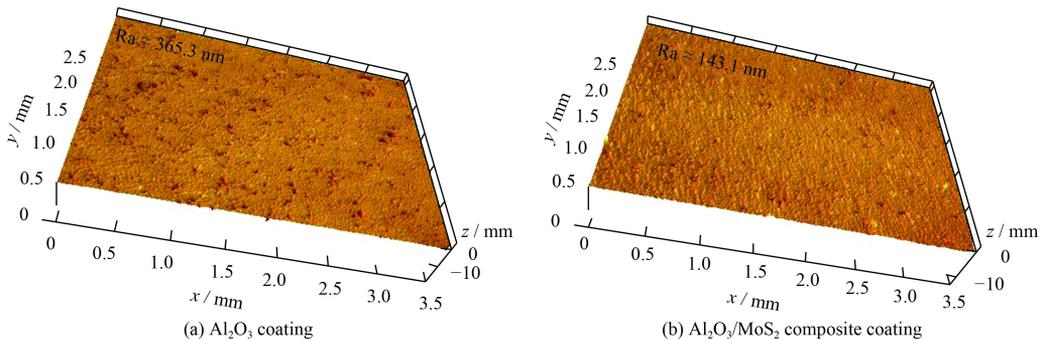


图7  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层抛光处理后的表面三维形貌

Fig.7 Three-dimensional topographies of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating after polishing

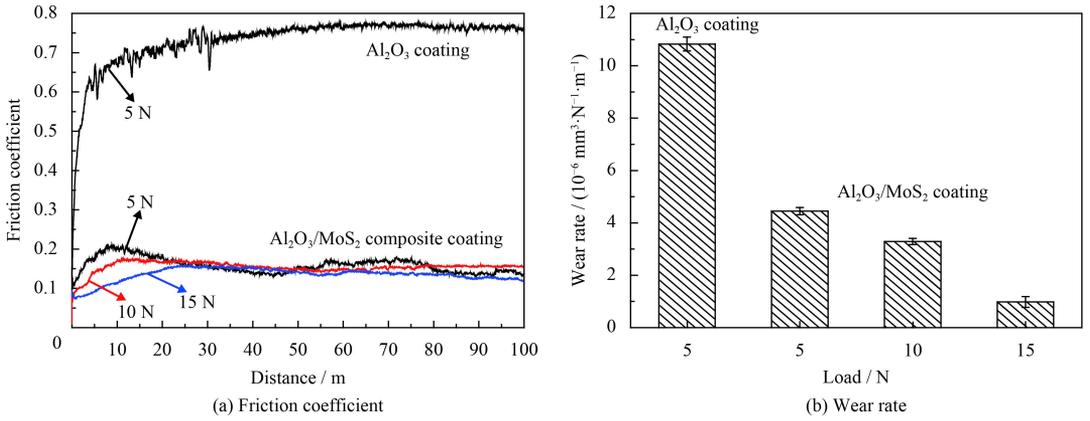


图 8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层在不同载荷下的摩擦因数和磨损率

Fig.8 Friction coefficient and wear rate of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating under different loads

而纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层在 5 N 载荷下的磨损率是  $1.083 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ , 比相同条件下复合涂层的磨损率高 2 倍多。

### 2.4 磨损机理分析

从图 9 的磨痕形貌可以看出, 相比于纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层 (图 9(a)), 复合涂层的磨痕表面相对比较光

滑, 且载荷越大, 磨痕表面越光滑, 这表明复合涂层在摩擦过程中, 磨痕内部  $\text{MoS}_2$  润滑膜的形成起到了很好的减摩润滑作用。金属对偶球与纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层组成的摩擦副中, 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的脆性较大, 在摩擦过程中发生脆性剥落, 产生剥落坑, 而金属材料较强的塑性变形以及摩擦过程

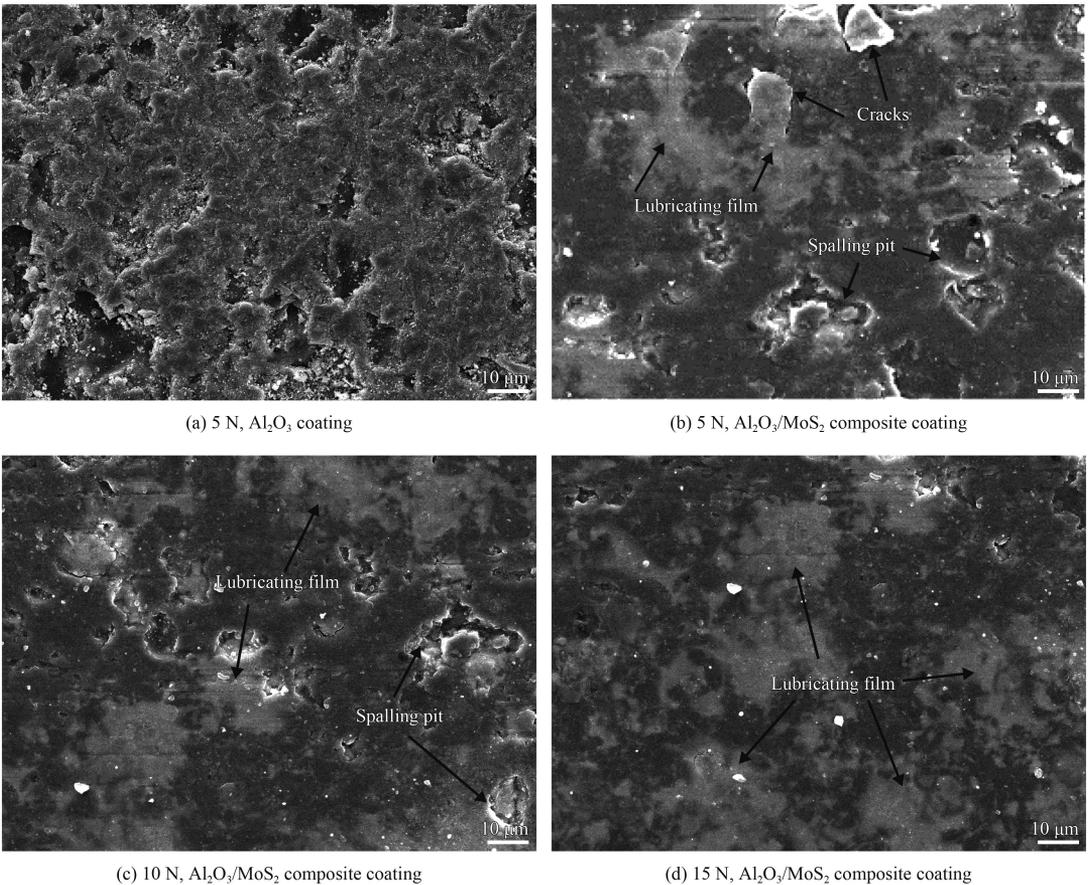


图 9  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层在不同载荷下磨损表面的 SEM 形貌

Fig.9 SEM images of the wear tracks of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating under different loads

中受剪切力作用使其发生了严重磨损,产生大量的磨屑,堆积在涂层表面(图9(a))。而复合涂层的磨痕表面有磨粒划过留下的痕迹,但是划痕较浅,表面相对比较光滑,特别是在15 N载荷下。此外,还可以发现当载荷较小时,复合涂层的磨痕表面有微裂纹存在,这些裂纹大多产生于 $\text{MoS}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间,这是因为 $\text{MoS}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 之间的结合较弱,摩擦过程中会萌生裂纹源,在摩擦力的作用下,裂纹发生扩展,最后形成薄片状的磨屑剥落下来,在摩擦面上形成剥落坑(图9(b)和(c));而在15 N的高载荷下,磨痕表面非常光滑,没有裂纹产生,有完整连续的 $\text{MoS}_2$ 润滑膜形成(图9(d)),这是由于载荷越大,摩擦面上产生的热量越多,越有利于润滑膜的形成。

为了检测磨痕表面物质的成分和结构,对复合涂层表面以及不同载荷下的磨痕表面进行拉曼光谱分析,结果如图10所示。为了进一步研究陶瓷涂层孔内合成 $\text{MoS}_2$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层以及金属配副

摩擦性能的改善,对不同载荷下对偶球的磨痕形貌进行光学显微镜分析,结果如图11所示。复合涂层表面存在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoS}_2$ 的特征峰<sup>[17-18]</sup>,而在磨痕表面存在 $\text{MoS}_2$ 特征峰的同时还检测到了 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{MoO}_3$ 的特征峰<sup>[19-22]</sup>,这是由于摩擦过程

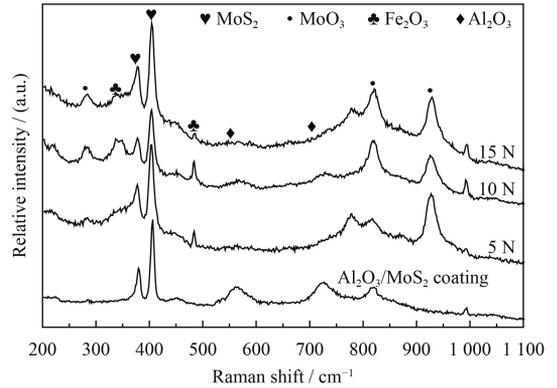
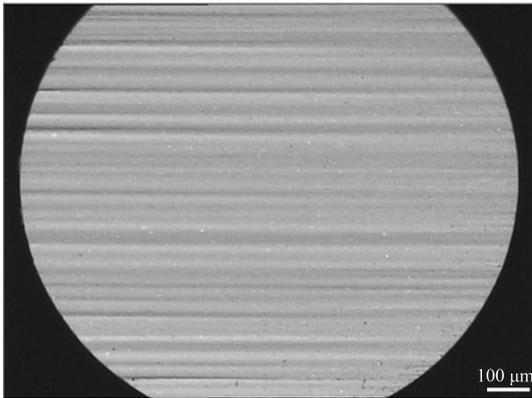


图10  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层表面以及不同载荷下磨痕表面的拉曼图谱

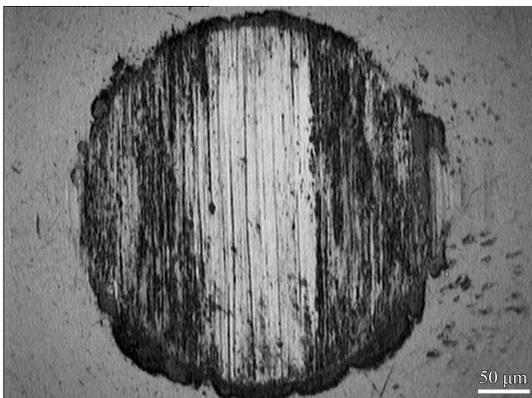
Fig.10 Raman spectra of the surface and worn surfaces of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating under different applied loads



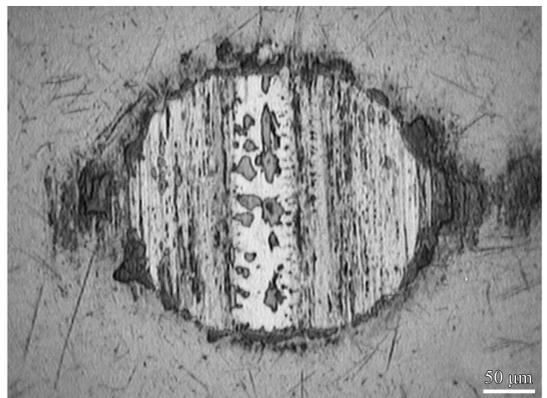
(a) 5 N,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating



(b) 5 N,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating



(c) 10 N,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating



(d) 15 N,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating

图11 与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$ 复合涂层在不同载荷下对磨时对偶球磨痕表面的光学谱图

Fig.11 Optical micrographs of the worn surfaces of the friction pairs sliding against  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating and  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  composite coating under different loads

中摩擦热的产生使铁和二硫化钼发生了氧化, 在摩擦力的作用下形成了氧化膜, 而一定厚度氧化膜的存在, 有利于降低摩擦配副的摩擦因数和磨损率, 防止黏着磨损。复合涂层较低的摩擦因数和磨损率主要归因于摩擦过程中  $\text{MoS}_2$  润滑层以及  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_3$  氧化层的形成; 而在 15 N 载荷下, 磨痕表面几乎检测不到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的特征峰, 这表明随着载荷的增大, 产生的摩擦热增多, 磨痕表面出现了更严重的氧化, 形成的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{MoO}_3$  的氧化层遮盖了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层; 同时氧化层的形成减少了不锈钢与涂层间的直接接触, 使复合涂层表现出优异的摩擦性能。

相比于纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层 (图 11(a)), 与复合涂层摩擦时对偶球的磨损体积明显减小, 其结果依次是:  $V_{(a)}=1.75\times 10^{-2} \text{ mm}^3$ ,  $V_{(b)}=5.53\times 10^{-4} \text{ mm}^3$ ,  $V_{(c)}=1.89\times 10^{-4} \text{ mm}^3$ ,  $V_{(d)}=6.62\times 10^{-5} \text{ mm}^3$ ; 可以看出, 与复合涂层摩擦时, 对偶球的磨损体积比与纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层摩擦时约小两个数量级, 且复合涂层随着载荷的增大, 对偶球的磨损体积反而减少, 这和前面计算得出的涂层的磨损率相对应 (图 8(b))。此外, 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层摩擦时, 对偶球的磨损表面有明显的犁沟, 这表明在摩擦过程中存在严重的磨粒磨损, 磨粒磨损在压应力的作用下又将引起黏着磨损。而与  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层摩擦时, 对偶球的磨损表面划痕较浅, 有  $\text{MoS}_2$  润滑膜黏附在对偶球的磨损表面, 且载荷越大润滑膜的黏附越多; 这是由于  $\text{MoS}_2$  为六方晶系层状结构, 载荷越大  $\text{MoS}_2$  转移膜的取向性就越好, 越容易发生层间滑移, 即载荷越大,  $\text{MoS}_2$  润滑膜越容易形成, 相应的摩擦因数和磨损率越低, 同时对金属对偶球的磨损也就越轻微。

### 3 结 论

采用大气等离子喷涂技术在 316L 不锈钢基体上制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层; 利用真空浸渍将反应溶液渗入到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层的微裂纹和孔隙中, 并利用水热反应在孔内原位合成  $\text{MoS}_2$ , 制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  的复合涂层; 并对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层的摩擦磨损性能进行测试, 得到以下结果。

(1) 利用水热反应合成了纯度较高且呈类球形状的  $\text{MoS}_2$  固体粉末, 并且这球状的粉末是由纳米片层状的  $\text{MoS}_2$  搭建组成的。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层与不锈钢球对磨时表现出严重的黏着磨损和磨粒磨损, 摩擦因数大, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层与不锈钢组成的摩擦配副, 表现出优异的摩擦学性能, 摩擦过程中磨痕表面形成了  $\text{MoS}_2$  润滑膜, 有效降低了涂层的摩擦因数和磨损率, 大幅减轻了金属的黏着磨损。

(3)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  涂层对金属对偶球的磨损十分严重, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2$  复合涂层对金属对偶的磨损显著减少, 且载荷越大, 涂层和金属对偶球的磨损越轻微。

### 参考文献

- [1] ABDEL-SAMAD A A, EL-BAHLOUL A M M, LUGSCHEIDER E, et al. A comparative study on thermally sprayed alumina based ceramic coatings[J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35(12): 3127-3130.
- [2] 王铀, 杨勇. 热喷涂纳米结构涂层的研究进展及在外军舰艇上的应用[J]. *中国表面工程*, 2008, 21(1): 6-15.  
WANG Y, YANG Y. Research progress of thermal sprayed nanostructured coatings and their application in foreign warships[J]. *China Surface Engineering*, 2008, 21(1): 6-15 (in Chinese).
- [3] 陈颢, 熊伟, 王永欣, 等. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  陶瓷涂层的显微组织及摩擦学性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2016, 21(3): 434-443.  
CHEN H, XIONG W, WANG Y X, et al. Microstructure and tribological properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coating deposited by plasma spraying[J]. *Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy*, 2016, 21(3): 434-443 (in Chinese).
- [4] WANG Z, KULKARNI A, DESHPANDE S, et al. Effects of pores and interfaces on effective properties of plasma sprayed zirconia coatings[J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(18): 5319-5334.
- [5] DU H, SHIN J H, LEE S W. Study on porosity of plasma-sprayed coatings by digital image analysis method[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2005, 14(4): 453-461.
- [6] 冯拉俊, 曹凯博, 雷阿利. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷涂层的工艺研究[J]. *中国表面工程*, 2005, 18(6): 45-48.  
FENG L J, CAO K B, LEI A L. Research on the process of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2005, 18(6): 45-48 (in Chinese).
- [7] HAO S, LI C J, YANG G J. Influence of deposition temperature on the microstructures and properties of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(1/2): 160-169.
- [8] 刘前, 王优强, 苏新勇, 等. 大气等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40\%TiO}_2$  涂层的组织与性能[J]. *中国表面工程*, 2014,

- 27(6): 135-140.
- LIU Q, WANG Y Q, SU X Y, et al. Structure and properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -40% $\text{TiO}_2$  coating prepared by atmospheric plasma spraying[J]. *China Surface Engineering*, 2014, 27(6): 135-140 (in Chinese).
- [9] CAI B, TAN Y F, HE L, et al. Tribological properties of TiC particles reinforced Ni-based alloy composite coatings[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1681-1688.
- [10] CZARNY R, PASZKOWSKI M. The influence of graphite solid additives,  $\text{MoS}_2$  and PTFE on changes in shear stress values in lubricating greases[J]. *Journal of Synthetic Lubrication*, 2007, 24(1): 19-29.
- [11] RAVINDRAN P, MANISEKAR K, NARAYANASAMY R, et al. Tribological behaviour of powder metallurgy-processed aluminium hybrid composites with the addition of graphite solid lubricant[J]. *Ceramics International*, 2013, 39(2): 1169-1182.
- [12] 李兆峰, 程德彬, 蒋鹏, 等. 等离子喷涂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ / $\text{MoS}_2$  陶瓷减摩耐磨涂层的结构与性能研究[J]. *润滑与密封*, 2011, 36(11): 93-96.
- LI Z F, CHEN D B, JIANG P, et al. Microstructure and properties of plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ / $\text{MoS}_2$  ceramic coatings[J]. *Lubrication Engineering*, 2011, 36(11): 93-96 (in Chinese).
- [13] DENG W, LI S J, LIU X, et al. A novel approach to fabricate hybrid materials with excellent tribological properties from spray-formed ceramic[J]. *Materials Letters*, 2017, 193: 199-202.
- [14] ZHANG J J, WANG Z H, LIN P H, et al. Effect of sealing treatment on corrosion resistance of plasma-sprayed NiCrAl/ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -8wt.%  $\text{TiO}_2$  coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(3): 508-513.
- [15] WANG Y, JIANG S L, ZHENG Y G, et al. Effect of porosity sealing treatments on the corrosion resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-sprayed Fe-based amorphous metallic coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 206: 1307-1318.
- [16] 阎瑞, 马世宁, 吴行. 耐高温涂层封孔剂的制备研究[J]. *中国表面工程*, 2003, 16(1): 13-19.
- YAN R, MA S N, WU H. Preparation and investigation of sealing reagent used in alloy coating at high temperature[J]. *China Surface Engineering*, 2003, 16(1): 13-19 (in Chinese).
- [17] GAUR APS, SAHOO S, AHMADI M, et al. Surface energy engineering for tunable wettability through controlled synthesis of  $\text{MoS}_2$ [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(8): 4314-4321.
- [18] YANG G J, LI C X, LI C J. Characterization of nonmelted particles and molten splats in plasma-sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings by a combination of scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis, and confocal Raman analysis[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012, 22: 131-137.
- [19] BERGWERFF J A, VISSER T, LELIVELD G, et al. Envisaging the physicochemical processes during the preparation of supported catalysts: Raman microscopy on the impregnation of Mo onto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  extrudates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(44): 14548-14556.
- [20] TU C S, CHEN C S, CHEN P Y, et al. Raman vibrations, domain structures, and photovoltaic effects in a-site la-modified  $\text{BiFeO}_3$  multiferroic ceramics[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2016, 99(2).
- [21] ASSIH T, AYRAL A, ABENOZA M, et al. Raman study of alumina gels[J]. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(9): 3326-3331.
- [22] SOUSA M H, TOURINHO F A, RUBIM J C, et al. Use of Raman micro-spectroscopy in the characterization of  $\text{MIIFe}_2\text{O}_4$  (M=Fe, Zn) electric double layer ferrofluids[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2000, 31(3): 185-191.

(责任编辑: 王文宇)