

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20211019002

Cr₂O₃对Al₂O₃-Cr₂O₃涂层干滑动摩擦磨损行为的影响*

勾俊峰¹ 杨鑫¹ 张世宏² 杨阳² 张小锋³
王冠¹ 刘江文⁴ 王铀⁵ 张永康¹

- (1. 广东工业大学机电工程学院 广州 510006;
2. 安徽工业大学先进金属材料绿色制备与表面技术教育部重点实验室 马鞍山 243000;
3. 广东省科学院新材料研究所现代材料表面工程技术国家工程实验室 广州 510650;
4. 广东工业大学省部共建精密电子制造技术与装备国家重点实验室 广州 510006;
5. 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150001)

摘要: Cr₂O₃对Al₂O₃-Cr₂O₃复合涂层与高硬度陶瓷接触时的摩擦磨损行为及磨损机制的影响尚未揭示。采用大气等离子喷涂的方法制备Cr₂O₃含量不同的Al₂O₃-Cr₂O₃复合涂层以研究Cr₂O₃的影响机制。试验结果表明:Cr₂O₃明显减少了涂层的微观孔隙;复合涂层中α-Al₂O₃/γ-Al₂O₃的相对含量比明显高于Al₂O₃涂层中的37%;Al₂O₃-40%Cr₂O₃涂层的硬度与Al₂O₃涂层相比提高了48%,断裂韧性是Al₂O₃涂层的2倍多;当载荷为5 N、10 N和15 N时,Al₂O₃-40%Cr₂O₃复合涂层的摩擦因数最低,磨损率依次降低60%、85%和79%。但是当载荷为20 N时,Al₂O₃-20%Cr₂O₃复合涂层的摩擦因数最低,磨损率降低了50%。微观脆性断裂是涂层的主要磨损机制。复合涂层耐滑动磨损性能与Cr₂O₃含量及磨损条件是密切相关的。微观结构、硬度、断裂韧性、导热系数等是影响Al₂O₃-Cr₂O₃复合涂层耐磨损性能的重要因素。研究结果可为高耐磨性Al₂O₃基涂层的设计和应用提供指导。

关键词: 大气等离子喷涂; Al₂O₃-Cr₂O₃复合涂层; 摩擦因数; 耐磨损性能

中图分类号: TG174

Dry Sliding Wear Behaviour of Al₂O₃-Cr₂O₃ Coatings with Different Contents of Cr₂O₃

GOU Junfeng¹ YANG Xin¹ ZHANG Shihong² YANG Yang² ZHANG Xiaofeng³
WANG Guan¹ LIU Jiangwen⁴ WANG You⁵ ZHANG Yongkang¹

- (1. School of Electromechanical Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
2. Key Laboratory of Green Fabrication and Surface Technology of Advanced Metal Materials, Ministry of Education, Anhui University of Technology, Ma' anshan 243002, China;
3. National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China;
4. State Key Laboratory of Precision Electronic Manufacturing Technology and Equipment, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;
5. School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The effect of Cr₂O₃ on the friction and wear behaviour and wear mechanism of Al₂O₃-Cr₂O₃ composite coating sliding

* 国家自然科学基金(52175387)、广东省科学院百名青年(2020GDASYL-20200104030)和防城港科技计划(AB20014009)资助项目。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (52175387), Guangdong Academy of Sciences Program (2020GDASYL-20200104030), and Fangchenggang Science and Technology Program (AB20014009).

20211019 收到初稿, 20220209 收到修改稿

against ceramic ball with high hardness is still unknown. Atmospheric plasma spraying is used to deposit Al_2O_3 - Cr_2O_3 composite coatings with different contents of Cr_2O_3 to reveal its influential mechanism. The experimental results show that Cr_2O_3 decreases the voids in the coating obviously. The relative α - Al_2O_3 / γ - Al_2O_3 content ratios in the composite coatings are larger than 37%. The micro-hardness of Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 composite coating increases by 48% compared with Al_2O_3 coating, the fracture toughness of which is twice as large as that of Al_2O_3 coating. Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 composite coating has lower friction factor and wear rates when the wear loads are 5 N, 10 N and 15 N than Al_2O_3 coating, their wear rates decrease by 60%, 85% and 79% compared with those of Al_2O_3 coating. But when the wear load is 20 N, Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 composite coating has lower friction factor than Al_2O_3 coating, its wear rate decreases by 50% compared with that of Al_2O_3 coating. The main wear mechanism of the coatings is micro-fracture. The wear resistance of the composite coating is determined by the content of Cr_2O_3 and wear condition. Microstructure, hardness, fracture toughness and coefficient of thermal conductivity are important factors affecting the wear resistance of Al_2O_3 - Cr_2O_3 composite coating. The research results can provide guidance for the design and application of Al_2O_3 -based coating with high wear resistance.

Keywords: atmospheric plasma spraying; Al_2O_3 - Cr_2O_3 composite coatings; friction factor; wear resistance

0 前言

随着科学技术的进步, 航空航天、海洋工程、地面工程等领域的装备在不断更新换代, 很多关键零部件的使用环境越来越苛刻, 需要在抗高温、耐磨损和耐腐蚀等方面具备更高的使用性能^[1-3]。在一些极端环境条件下, 制备零部件所用基体材料的性能已经限制了装备技术参数的进一步提高。表面工程技术能够在保证零部件基体材料性能的基础上进一步提高其使用性能^[4]。热喷涂是一类重要的表面工程技术, 具有高效、低成本的优势, 能够在金属或者非金属基体上沉积不同成分的防护涂层, 提高零部件使用寿命^[5]。大气等离子喷涂技术的射流温度高, 熔滴运动速度快, 涂层较为致密, 是制备高性能陶瓷涂层的重要方法^[6]。

Al_2O_3 具有优异的电绝缘性能、高的化学稳定性、硬度、耐磨性和耐腐蚀性^[7]。因此, Al_2O_3 被用作功能涂层或者防护涂层, 以提高金属基体的绝缘性能、耐磨损性和耐腐蚀性等。尽管 Al_2O_3 涂层具有诸多优势, 但是 Al_2O_3 自身相稳定性差的问题限制了它的应用。 α - Al_2O_3 是 Al_2O_3 的高温稳定相, 但是在喷涂过程中由于熔滴的非平衡凝固, 最终在涂层中形成大量的亚稳 Al_2O_3 相^[8]。 γ - Al_2O_3 是最为常见的 Al_2O_3 亚稳相, γ - Al_2O_3 的密度和热导率均低于 α - Al_2O_3 , 比热容高于 α - Al_2O_3 ^[9-10]。因此, α - Al_2O_3 和 γ - Al_2O_3 之间的相变会引起涂层内应力场和导热系数的变化, 降低涂层的力学性能、抗热震

性能和耐磨损性能等^[11]。

科研人员通过在 Al_2O_3 涂层中添加不同的氧化物来改善涂层的性能。DEJANG 等^[12]制备了 Al_2O_3 - TiO_2 复合涂层, 发现纳米 TiO_2 提高了 Al_2O_3 涂层的断裂韧性和耐磨性, 但是不能稳定 α - Al_2O_3 相。在 Al_2O_3 涂层中引入 ZrO_2 , 同样是提高了涂层的断裂韧性, 但是对于稳定 α - Al_2O_3 相没有显示出较为明显的作用^[13]。 Cr_2O_3 是一种重要的耐磨耐腐蚀涂层材料, 具有和 α - Al_2O_3 相同的晶体结构^[14]。通过在 Al_2O_3 涂层中添加一定含量的 Cr_2O_3 , 可以有效稳定涂层中的 α - Al_2O_3 相^[15]。

ZHAO 等^[15]研究 Cr_2O_3 含量对 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层晶体结构和线膨胀系数的影响, 发现 Cr_2O_3 在 Al_2O_3 中的固溶导致 Al_2O_3 晶体在 c 轴方向发生明显的晶格畸变, 降低了其线膨胀系数。YANG 等^[16]研究发现, Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层比 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 涂层具有更好的综合力学性能, 主要归因于复合涂层内高的层间结合以及低的孔隙率。在此基础上, YANG 等^[17]进一步研究 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层与石墨对磨时的耐滑动磨损性能, 发现 Cr_2O_3 含量为 90% 时, 复合涂层的耐磨性更好。以上相关研究揭示了 Cr_2O_3 含量对复合涂层相结构、力学性能和耐滑动磨损性能的影响, 但是仍然存在一些问题有待进一步研究。目前有关 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层的研究中 Cr_2O_3 的成分变化梯度较大, Cr_2O_3 含量较高, 不能系统地评价 Cr_2O_3 含量对富 Al_2O_3 的 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层结构和力学性能的影响。此外, 对富 Al_2O_3 的 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层与高硬

度陶瓷件对磨时的摩擦磨损行为的研究非常有限,尤其是有关 Cr_2O_3 含量梯度增加对 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层与陶瓷对磨时的耐滑动磨损性能的影响规律还未见详细报道。

基于上述问题,鉴于 Al_2O_3 优异的综合性能,本文设计并制备富 Al_2O_3 的 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合涂层。通过机械混粉的方法制备 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合粉体;采用大气等离子喷涂的方法制备涂层;采用滑动磨损试验机研究涂层的摩擦磨损行为。研究 Cr_2O_3 含量梯度增加对复合涂层微观结构、力学性能和干滑动摩擦磨损行为的影响,优化 Cr_2O_3 含量,揭示涂

层磨损机制,为制备高耐磨性复合涂层提供理论指导。

1 试验材料和试验方法

1.1 复合粉体和涂层的制备

试验所用粉体材料为商用 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 (需泽材料科技有限公司,纯度 99.9%),均采用机械破碎的方法造粒。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 原料粉体形貌如图 1 所示,均为不规则的多边形颗粒。 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的粉体粒径均介于 15~55 μm 。

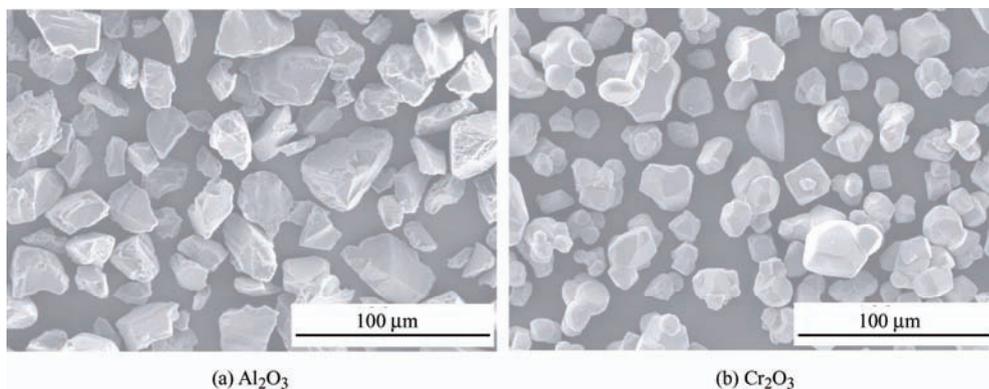


图 1 原始粉体形貌

Fig. 1 Morphology of the raw powders

按照重量比例称取 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 ,装入不锈钢球磨罐,放入全方位行星磨机,利用机械混粉的方法制备 Cr_2O_3 含量不同的 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合粉体。控制球磨机转速为 100~200 r/min,混粉时间 120 min,最终制备得到复合粉体。试验所用复合粉体的具体成分如表 1 所示。

表 1 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合粉体成分 (质量分数 / wt.%)

Table 1 Composition of Al_2O_3 - Cr_2O_3 composite powders (wt.%)

Sample number	Al_2O_3	Cr_2O_3
1	100	0
2	80	20
3	70	30
4	60	40

为分析复合粉体中各组分的分布情况,对 Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 复合粉体进行面扫描分析,结果如图 2 所示。从图中可以看出,复合粉体颗粒形

貌与原始粉体相比没有变化,仍为不规则多边形。从面扫描元素分布图上可以看出,Al 元素和 Cr 元素的分布比较均匀,说明 Cr_2O_3 均匀分布在 Al_2O_3 粉体中,所制备的复合粉体具有较好的成分分布。

采用配备 F4MB-XL 喷枪的 Sulzer Metco 大气等离子喷涂系统制备涂层。基体采用尺寸为 $\phi 30\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 的 304 不锈钢圆片,喷涂前基体表面经过喷砂和超声清洗处理。黏结层为镍基涂层,利用商用 40~105 μm 的 NiCrAlY 粉体制备,黏结层厚度控制到 80 μm 。黏结层厚度的选择主要依据何艳玲等^[14]对等离子喷涂 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 涂层的研究内容和张健等^[18]关于 Al_2O_3 基复合涂层的研究内容。面层利用表 1 给出的 Al_2O_3 和 Al_2O_3 - Cr_2O_3 复合粉体制备,面层厚度控制到 200 μm 。为了避免面层厚度变化对涂层结合强度及耐磨性能的影响,本文所有面层的厚度均控制到 200 μm 。黏结层和面层喷涂参数如表 2 所示。

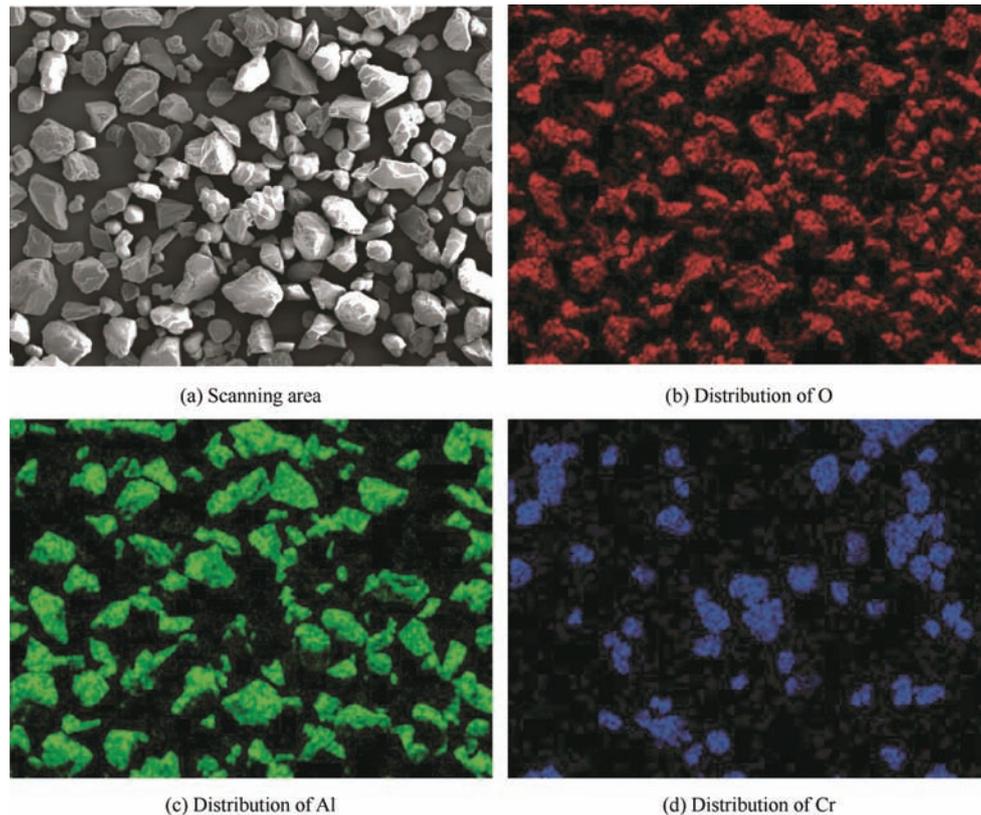
图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40\%Cr}_2\text{O}_3$ 复合粉体的形貌以及成分分布Fig. 2 Morphology and composition distribution of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40\%Cr}_2\text{O}_3$ composite powder

表 2 喷涂参数

Table 2 Thermal spraying parameters

Coatings	Primary gas / (L / min)	Current / A	Voltage / V	Powder feed rate / (g / min)	Projection distance / mm
Bond coating	40	500	60	30-50	80-120
Top coating	45	600	60	30-50	80-120

1.2 试验方法

采用扫描电子显微镜观察粉体和涂层的微观形貌。采用 X 射线衍射仪测试涂层物相组成, 扫描 2θ 范围为 $10^\circ\sim 70^\circ$, 扫描速率 $6^\circ/\text{min}$ 。采用激光共聚焦显微镜测试不同涂层的表面粗糙度。采用维氏显微硬度计测试涂层硬度, 加载载荷 300 g, 加载时间和保载时间均为 15 s。观察压痕形貌, 利用式 (1) 计算涂层断裂韧性^[19]。

$$K_c = 0.0515 \frac{P}{c^{1.5}} \quad (1)$$

式中, K_c 为断裂韧性 ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$), P 为载荷 (N), c 为裂纹长度 (m)。尽管涂层结合强度是影响涂层摩擦磨损行为的一个因素, 但是本文摩擦磨损试验所用载荷较小, 涂层结合强度对其摩擦磨损行为

的影响可以忽略, 因而有关涂层结合强度的研究不在本文中给出。

采用 Rtec 公司 MFT-5000 型多功能摩擦磨损试验机测试涂层的滑动摩擦磨损性能, 载荷从低到高分别设定为 5 N、10 N、15 N 和 20 N, 滑动时间为 20 min, 滑动半径为 4 mm, 滑动速率为 0.168 m/s 。对磨球为直径 5 mm 的 ZrO_2 球。图 3 所示为球-盘滑动摩擦磨损测试示意图。试样绕着中心轴线转动, 对磨球相对静止。磨损试验机利用电脑进行控制。利用激光共聚焦显微镜测试涂层磨痕截面积, 计算得到磨损体积。利用磨损体积与载荷和滑动行程的比值计算比磨损率。每种涂层在每种载荷条件下至少测试 3 个试样, 最终的磨损率是 3 次测试的平均值。采用扫描电子显微镜观察涂层磨痕形貌, 分析涂层的磨损机制。

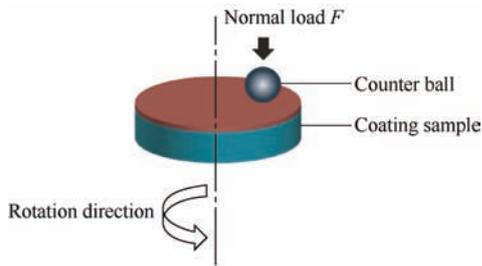


图3 涂层滑动磨损测试示意图

Fig. 3 Schematic diagram of wear test

2 结果与讨论

2.1 涂层形貌和物相组成

图4显示了各种不同涂层的表面形貌。在喷涂过程中,粉体颗粒在等离子焰流作用下发生融化,熔融

的颗粒在目标基体表面铺展,凝固形成片层状的颗粒,片层相互搭接形成涂层。涂层表面是凹凸不平的,这主要是由片层无规则搭接导致的。涂层表面的小颗粒是熔融颗粒在沉积过程中发生飞溅造成的。此外,在涂层表面存在较为明显的微裂纹,这是沉积涂层过程中形成的热应力造成的^[20]。在涂层表面,尤其是片层搭接的地方,存在较多的孔洞。涂层表面孔洞的形成主要是由粉体颗粒的不完全熔融和铺展导致的。另外,在片层内存在孔隙,这主要是由吸附气体的溢出导致的。在 Al_2O_3 涂层表面的片层内存在较多的孔隙(图4a)。但是,在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层表面片层内的孔隙明显较少,说明 Cr_2O_3 对涂层孔隙有明显的影。具有较高比重的 Cr_2O_3 在 Al_2O_3 中固溶,提高了涂层的体密度,最终提高了涂层的致密性^[21]。此外,在涂层表面未观察到明显的未熔颗粒。

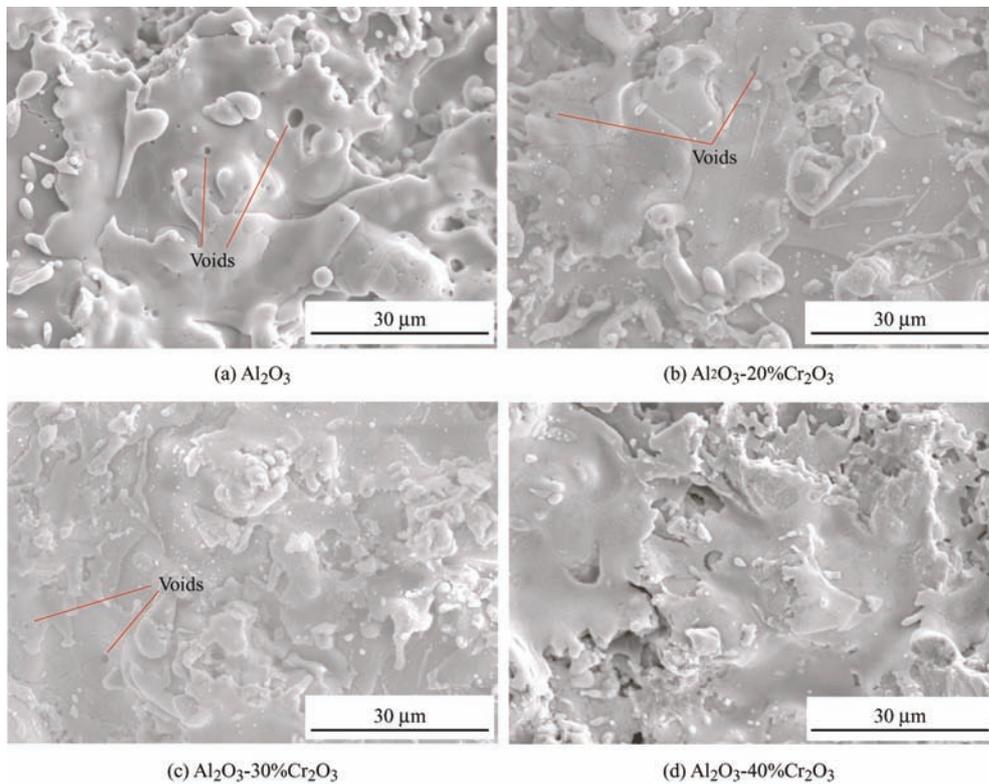


图4 不同涂层表面形貌

Fig. 4 Morphology of the coatings

表3中给出不同涂层的表面粗糙度。 Al_2O_3 涂层的表面粗糙度低于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层的表面粗糙度。复合涂层的表面粗糙度均在误差范围内,即

Cr_2O_3 对复合涂层表面粗糙度没有影响。涂层的表面粗糙度会影响到涂层的摩擦行为。

表3 各种涂层的表面粗糙度

Table 3 Surface roughness of the coatings

Coatings	Al_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20%Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30%Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40%Cr}_2\text{O}_3$
Surface roughness	5.7 ± 0.3	6.4 ± 0.6	6.3 ± 0.5	6.5 ± 0.3

图 5 所示是 Cr_2O_3 含量不同的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层的 XRD 图。 Al_2O_3 涂层主要是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相组成。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层主要是由 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 Cr_2O_3 相组成。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的最强衍射峰属于 (104) 晶面, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的最强衍射峰属于 (400) 晶面。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (202) 晶面的衍射峰与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (400) 晶面的衍射峰接近, 但是前者强度非常弱。因此, 可以利用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (104) 晶面衍射峰的相对强度和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相 (400) 晶面衍射峰的相对强度近似分析 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量的变化^[7]。 Al_2O_3 涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的相对含量比为 37%, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的相对含量比分别为 59%、47% 和 43%, 均明显高于 37%, 说明 Cr_2O_3 可以起到稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的作用, 这与 YANG 等的研究结果是一致的^[16]。

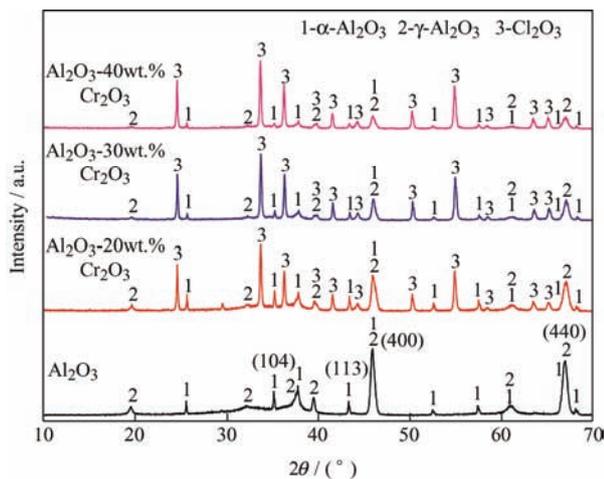


图 5 不同涂层的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of the coatings

Cr_2O_3 与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以完全相互固溶, 晶体结构不发生改变, 这是 Cr_2O_3 稳定 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的重要机制^[22]。喷涂过程中, Al_2O_3 和 Cr_2O_3 熔滴凝固形成的片层彼此搭接, 在两者的界面会发生扩散形成 $\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ 固溶体相^[23]。此外, 在 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 的界面存在一定的取向关系, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 可以在 Cr_2O_3 上凝固形核^[24]。由于固溶体的晶体结构和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的晶体结构相同, 因而其衍射峰位与 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰位很难区分。等离子喷涂过程中熔滴颗粒具有高的冷却速度, 元素的扩散速度和时间有限, 因而形成固溶体的量是有限的。通过 XRD 标准卡片和测

得的衍射峰强度的对比, 推测可能形成的固溶体是 $\text{Al}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_3$ 固溶体。

2.2 涂层的力学性能

图 6 给出 Cr_2O_3 含量不同的涂层的截面显微硬度。明显地, Cr_2O_3 的加入提高了涂层的硬度。 Al_2O_3 涂层的硬度为 $927.3 \pm 80.1 \text{ HV}_{300}$ 。随着 Cr_2O_3 含量的增大, 涂层的硬度梯度增大。这主要是因为 Cr_2O_3 的硬度高于 Al_2O_3 。 Cr_2O_3 含量为 40% 时, 复合涂层的硬度与 Al_2O_3 涂层相比提高 48%。

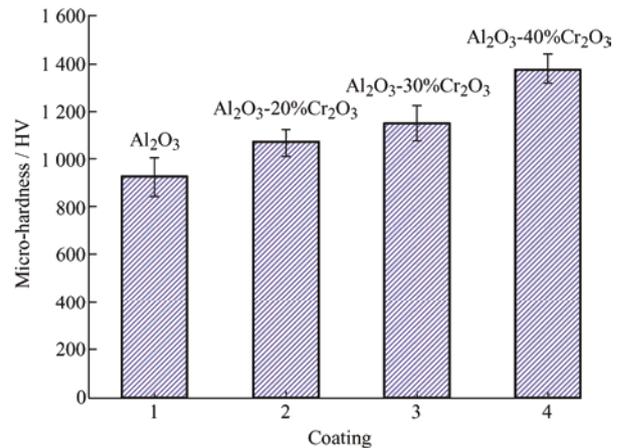


图 6 不同涂层的显微硬度

Fig. 6 Micro-hardness of the coatings

当 Cr_2O_3 含量低于 40% 时, 复合涂层的断裂韧性随着 Cr_2O_3 含量的升高而降低^[11]。利用压痕法计算得到 Al_2O_3 涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40%Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层的断裂韧性分别为 $2.2 \pm 0.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 和 $4.5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, 后者的断裂韧性是前者的 2 倍多。这与 YANG 等^[11]的研究结果是一致的。 Cr_2O_3 含量较低时 ($< 10 \text{ mol}\%$), 由于加热收缩效应, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合材料的致密性有可能降低^[21]。这有可能降低涂层的性能。图 7 进一步给出 Al_2O_3 涂层和 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-40%Cr}_2\text{O}_3$ 涂层的压痕形貌。 Al_2O_3 涂层压痕对角线上的裂纹长度明显长于复合涂层压痕对角线上的裂纹长度。因此, 在相同载荷条件下, 复合涂层具有更高的抗裂纹扩展能力。试验发现, 当 Cr_2O_3 含量为 30% 时, 在 300 g 载荷作用下, 压痕产生的裂纹长度明显长于 Al_2O_3 涂层上压痕产生的裂纹长度, 说明涂层抗裂纹扩展的能力较弱。

Cr_2O_3 含量对复合涂层硬度和断裂韧性的影响进一步会导致涂层摩擦学性能的改变。

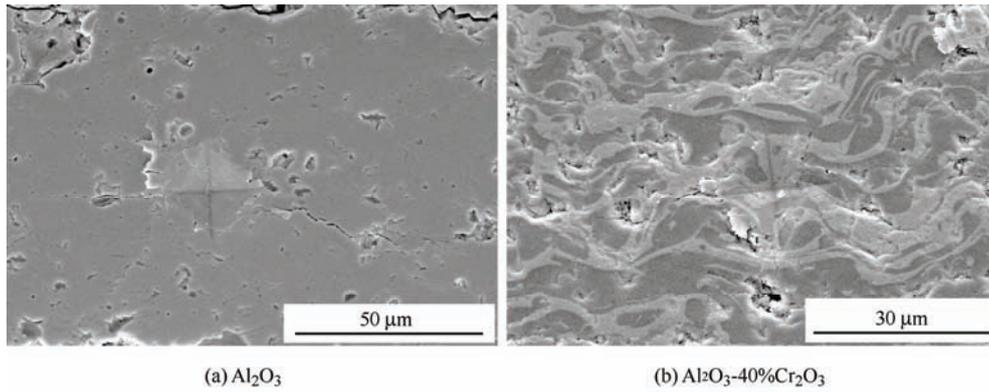


图7 涂层的压痕形貌

Fig. 7 Morphology of the indentations in the coatings

2.3 滑动磨损试验结果

图8所示是涂层在不同载荷条件下的摩擦因数随着滑动时间的变化曲线。摩擦因数曲线包括磨合期和稳定期。在磨合期,涂层与对磨球之间的滑动摩擦因数快速增大;在稳定期,涂层摩擦因数较为平稳。当载荷为5 N时,涂层摩擦因数的波动幅度较小。当载荷增大时,涂层摩擦因数的波动较大,尤其是当Cr₂O₃含量为40%时,摩擦因数曲线有明显起伏。涂层摩擦因数曲线上的波动除了与设备振

动有关外,摩擦副接触表面上微观结构的变化同样会导致其摩擦因数的起伏^[25]。随着Cr₂O₃含量的增大,复合涂层表面的微观不均匀性增加,导致摩擦因数明显波动。一般地,低的涂层表面粗糙度会导致低的摩擦因数^[26]。从图8可以发现,尽管Al₂O₃涂层的表面粗糙度较低,但是Al₂O₃涂层的摩擦因数偏大。这主要是因为涂层起始表面粗糙度主要影响磨合期的摩擦因数变化。当摩擦进入稳定期时,涂层的表面粗糙度由于磨损的原因会发生明显的变化。

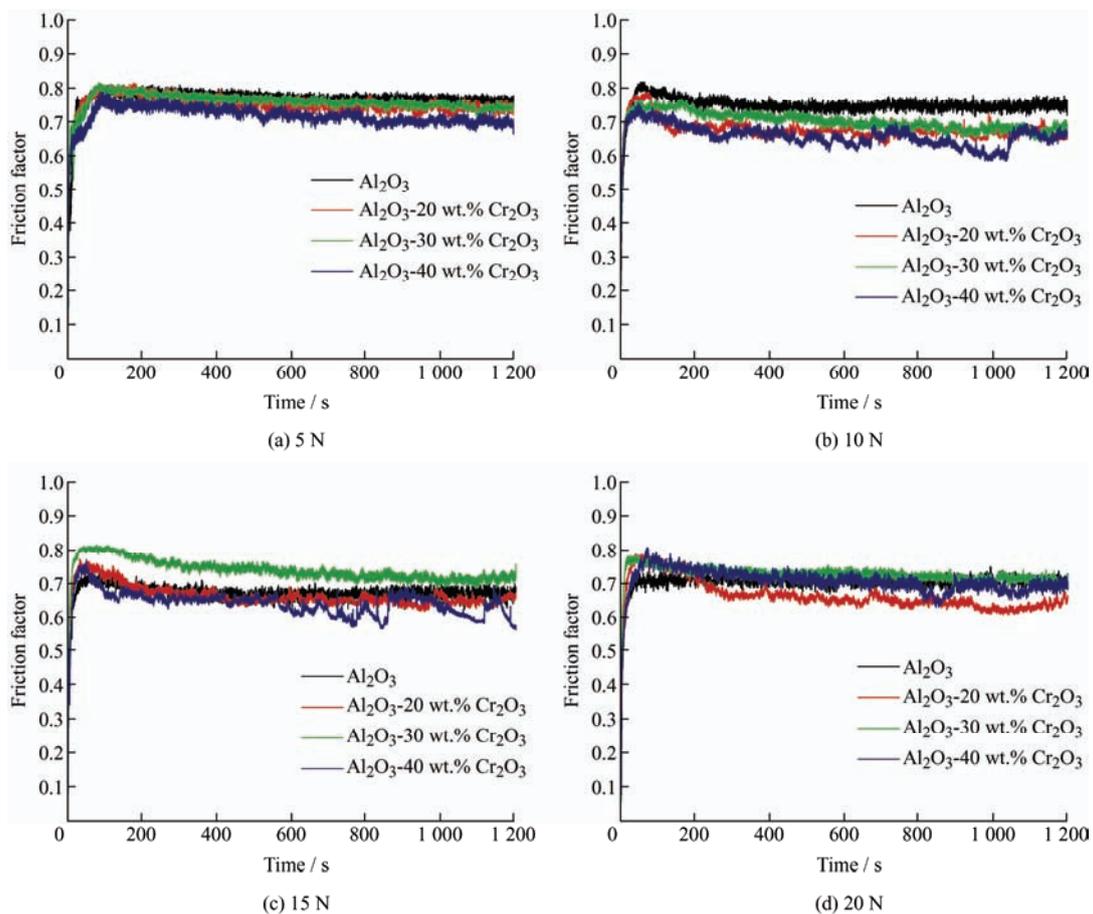


图8 涂层在不同载荷下的摩擦因数曲线

Fig. 8 Friction factor curve of the coatings with respect to sliding time at different normal loads

涂层磨合期摩擦因数的平均值如图 9 所示。 Cr_2O_3 含量和载荷对涂层的平均摩擦因数有明显的影响。 Al_2O_3 涂层、 Al_2O_3 -30% Cr_2O_3 复合涂层和 Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 复合涂层的平均摩擦因数随着载荷的增大先减小后增大。 Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 复合涂层的平均摩擦因数随着载荷的增大梯度降低。

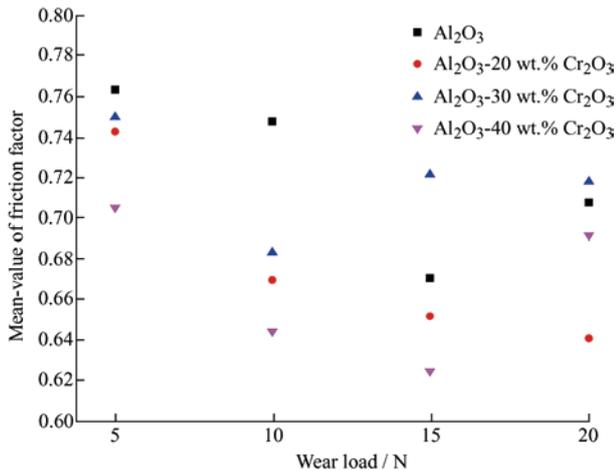


图 9 不同涂层的平均摩擦因数

Fig. 9 Mean-value of the steady friction factor of the coatings

在载荷为 5 N、10 N 和 15 N 时, Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 复合涂层的平均摩擦因数最小; 在载荷为 20 N 时, Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 复合涂层的平均摩擦因数最小。载荷为 5 N 和 10 N 时, Al_2O_3 涂层的平均摩擦因数最大; 载荷为 15 N 和 20 N 时, Al_2O_3 -30% Cr_2O_3 涂层的平均摩擦因数最大。总的来说, 加入 Cr_2O_3 可以明显降低涂层的摩擦因数, 但是 Cr_2O_3 对涂层摩擦因数的影响与载荷及其含量是相关的。当载荷较低时, 高的 Cr_2O_3 含量有利于摩擦因数的降低; 当载荷较高时, 较低含量的 Cr_2O_3 有利于摩擦因数的降低。

图 10 显示了涂层磨损率随着载荷的变化趋势。载荷为 5 N、10 N、15 N 和 20 N 时, Al_2O_3 涂层的磨损率分别为 $(6.8 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 、 $(9.5 \pm 0.9) \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 、 $(5.7 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-4} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。当载荷低于 15 N 时, 相同载荷条件下, Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 复合涂层的磨损率与 Al_2O_3 涂层相比分别降低 60%、85%、79% 和 21%, 耐磨性最好。但是, 当载荷为 20 N 时, Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 复合涂层的磨损率与 Al_2O_3 涂层相比降低了 50%, 耐磨性最好。明显地, Cr_2O_3 提高了 Al_2O_3 涂层在较高载荷条件下的耐磨性能。但是, 在不同载荷条件下, 复合涂层的耐磨性能具有明显差异。复合涂层中, Al_2O_3 -30% Cr_2O_3 涂层的磨损率相对较高, 耐磨性最差。

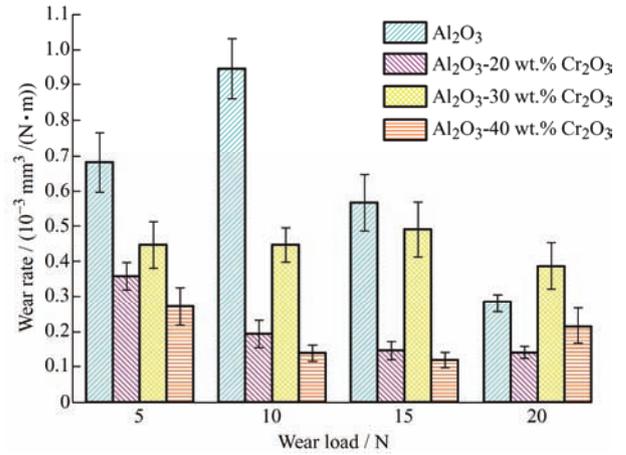


图 10 不同涂层的磨损率随着载荷的变化

Fig. 10 Wear rate of the coatings at different normal loads

在 Cr_2O_3 含量一定时, 涂层磨损率随着载荷增大有不同的变化趋势。对于 Al_2O_3 涂层来说, 随着载荷的增大, 磨损率先增大后减小; 对于 Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 复合涂层来说, 随着载荷的增大, 磨损率降低; 对于 Al_2O_3 -30% Cr_2O_3 复合涂层来说, 磨损率波动不大; 对于 Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 复合涂层来说, 磨损率随着载荷的增大而降低, 但是当载荷为 20 N, 磨损率略有升高。通过对图 9 和图 10 的分析可以得出: 与高硬度的氧化锆对磨, 涂层摩擦因数和磨损率随着载荷的变化是一致的, 高的摩擦因数意味着高的磨损率。

图 11 所示是 Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 和 Al_2O_3 -30% Cr_2O_3 复合涂层在载荷为 10 N 条件下的磨痕形貌。涂层磨痕表面是凹凸不平的, 存在微观断裂区和较完整片层区。涂层的主要磨损机制是微观脆性断裂, 在片层边缘可以观察到明显的微观断裂痕迹。在磨痕凹坑区域可以观察到断裂的由片层形成的磨屑。 Al_2O_3 -30% Cr_2O_3 复合涂层的磨痕明显比 Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 复合涂层的磨痕宽, 进一步说明前者的磨损量较大, 这与磨损体积的检测结果是相一致的。

涂层的主要磨损机制是相同的, 其磨损率随着载荷的变化是由其微观结构和力学性能决定的。 Cr_2O_3 提高了涂层的硬度和致密性, 减少了裂纹萌生源, 使得复合涂层具有相对较高的耐磨性能。对于 Al_2O_3 -40% Cr_2O_3 复合涂层来说, 其优异的耐磨性主要归因于其高的硬度和断裂韧性。对于 Al_2O_3 -20% Cr_2O_3 涂层来说, 其优异的耐磨性能主要归因于涂层的高硬度和高致密性。复合涂层中, 当 Cr_2O_3 含量为 30% 时, 尽管涂层较为致密, 但是涂层的耐磨性较差, 这主要归因于涂层低的断裂韧性和强度^[11]。此外, 涂层中较高含量的亚稳 Al_2O_3 相

也不利于其耐磨性的提高。 Cr_2O_3 提高了涂层在较高载荷状态下的耐磨损性能。但是, 当 Cr_2O_3 含量为 20% 时, 复合涂层在 20 N 条件下的耐磨损性能是最优的。首先, 较高含量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有利于其耐磨性的提高。其次, 这还可能由 Al_2O_3 和 Cr_2O_3 自身

的热传导系数差异引起的^[27]。涂层在摩擦过程中会产生大量的热量, 导致局部温度升高。 Al_2O_3 的热传导系数高于 Cr_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层更利于摩擦热的传导, 抑制了局部温度升高导致的相变。因而, 在高载荷条件下, 其具有更好的耐磨损性能。

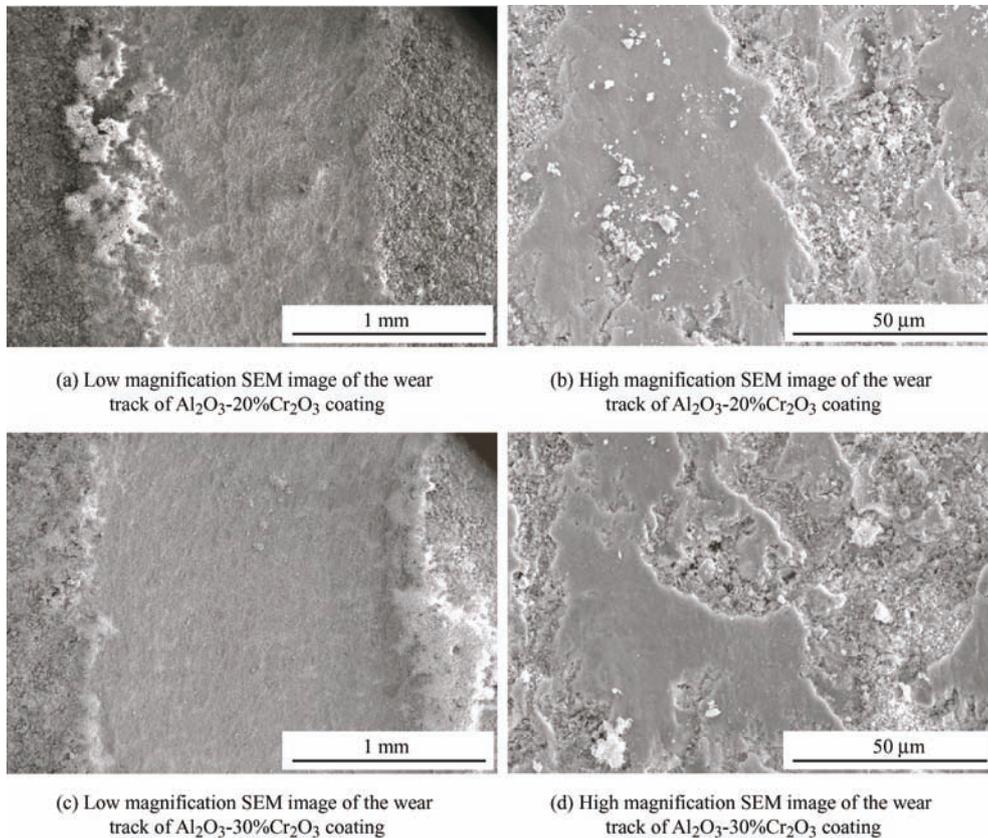


图 11 涂层在载荷为 10 N 时的磨痕形貌

Fig. 11 Wear track of the coatings sliding at normal load of 10 N

3 结论

重点研究 Cr_2O_3 含量和载荷对 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层与高硬度 ZrO_2 陶瓷球对磨时的摩擦磨损行为, 得到如下主要结论:

(1) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层的摩擦因数和耐磨损性能与磨损条件和 Cr_2O_3 含量是相关的。载荷较低时, 较高含量的 Cr_2O_3 可以降低涂层的摩擦因数, 提高其耐磨性; 载荷较高时, 较低含量的 Cr_2O_3 可以降低涂层的摩擦因数, 提高其耐磨性。

(2) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层高的耐磨性主要归因于其高的硬度和断裂韧性。较低含量的亚稳 Al_2O_3 相和高的导热系数同样有利于复合涂层耐磨性的改善。

(3) Al_2O_3 涂层及 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 复合涂层与高硬度陶瓷球对磨时的主要磨损机制是微观脆性断裂。 Cr_2O_3 对复合涂层的磨损机制没有明显影响。

参 考 文 献

- [1] HU Dengwen, LIU Yan, CHEN Hui, et al. Microstructure and properties of Ta-reinforced NiCuBSi+WC composite coating deposited on 5Cr5MoSiV1 steel substrate by laser cladding[J]. Optics & Laser Technology, 2021, 142: 107210.
- [2] 马壮, 张学勤, 刘玲. 环境障涂层的发展瓶颈及应对措施[J]. 中国表面工程, 2020, 33(5): 99-114.
MA Zhuang, ZHANG Xueqin, LIU Ling. Restrictions and corresponding solutions of environmental barrier coatings[J]. China Surface Engineering, 2020, 33(5): 99-114. (in Chinese)
- [3] 伍小军, 杨亚良. 海洋工程重防腐涂料的要求及应用[J]. 涂层与防护, 2021, 42(1): 8-10, 14. (in Chinese)
WU Xiaojun, YANG Yaliang. Requirement and application of heavy-duty anticorrosive coatings for

- marine engineerings[J]. Coating and Protection, 2021, 42(1): 8-10, 14. (in Chinese)
- [4] 徐滨士, 谭俊, 陈建敏. 表面工程领域科学技术发展[J]. 中国表面工程, 2011, 24(2): 1-12.
- XU Binshi, TAN Jun, CHEN Jianmin. Science and technology development of surface engineering[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(2): 1-12. (in Chinese)
- [5] VARDELLE Armelle, MOREAU Christian, AKEDO Jun, et al. The 2016 thermal spray roadmap[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2016, 25(8): 1376-1440.
- [6] 杨明, 李玉花, 李明. 热障涂层制备方法的研究现状[J]. 湖北理工学院学报, 2021, 37(3): 33-38.
- YANG Ming, LI Yuhua, LI Ming. Research review of thermal barrier coatings preparation methods[J]. Journal of Hubei Polytechnic University, 2021, 37(3): 33-38. (in Chinese)
- [7] DHAKAR Balmukund, CHATTERJEE Satyajit, SABIRUDDIN Kazi. Influence of process parameters on the formation of phases and mechanical properties of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ coatings[J]. Materials Research Innovations, 2017, 21(6): 367-376.
- [8] RICO Álvaro, SALAZAR Alicia, RODRIGUEZ Jesus, et al. Optimization of atmospheric low-power plasma spraying process parameters of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50wt}\%\text{Cr}_2\text{O}_3$ coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 354: 281-296.
- [9] AKBARZADEH Alireza, AHMADLOUYDARAB Majid, NIAEI Aligholi. Capabilities of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and bentonite dry powders used in flat plate solar collector for thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2021, 173: 704-720.
- [10] SEREBRYAKOVA Marina, ZAIKOVSKII Alexey, SAKHAPOV Salavat, et al. Thermal conductivity of nanofluids based on hollow $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanoparticles, and the influence of interfacial thermal resistance[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2017, 108: 1314-1319.
- [11] YANG Kai, ZHOU Xiaming, ZHAO Huayu, et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite coatings produced by atmospheric plasma spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206(6): 1362-1371.
- [12] DEJANG Nuchjira, WATCHARAPASORN Anucha, WIROJUPATUMP Sittichai, et al. Fabrication and properties of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ composite coatings: A role of nano-sized TiO_2 addition[J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(9): 1651-1657.
- [13] CHEN Yida, YANG Yong, CHU Zhenhua, et al. Microstructure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite coatings prepared by air plasma spraying[J]. Applied Surface Science, 2018, 431: 93-100.
- [14] 何艳玲, 王引真. 等离子喷涂 Al_2O_3 与 Cr_2O_3 涂层性能的研究[J]. 表面技术, 2000, 29(4): 13-15.
- HE Yanling, WANG Yinzen. Study on the properties of plasma sprayed Al_2O_3 and Cr_2O_3 coatings[J]. Surface Technology, 2000, 29(4): 13-15. (in Chinese)
- [15] ZHAO Pengda, ZHAO Huizhong, YU Jun, et al. Crystal structure and properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ solid solutions with different Cr_2O_3 contents[J]. Ceramics International, 2018, 44(2): 1356-1361.
- [16] YANG Kai, FENG Jingwei, ZHOU Xiaming, et al. Microstructural characterization and strengthening-toughening mechanism of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2012, 21(5): 1011-1024.
- [17] YANG Kai, ZHOU Xiaming, LIU Chenguang, et al. Sliding wear performance of plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ composite coatings against graphite under severe conditions[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(7): 1154-1162.
- [18] 张健, 勾俊峰, 刘赛月, 等. 纳米 Si_3N_4 和喂料等离子处理对等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ 涂层抗热震性能的影响[J]. 材料保护, 2018, 51(7): 43-46, 62.
- ZHANG Jian, GOU Junfeng, LIU Saiyue, et al. Effects of nano Si_3N_4 and plasma treatment on thermal shock behavior of plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YSZ}$ coatings[J]. Materials Protection, 2018, 51(7): 43-46, 62. (in Chinese)
- [19] SERGEJEV Fjodor, ANTONOV Maksim. Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides[J]. Proc Estonian Acad Sci Eng, 2006, 12(4): 388-398.
- [20] 汪倡, 庞学佳, 高宗鸿, 等. YSZ 纤维增强等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}$ 涂层耐磨性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(4): 563-568.
- WANG Chang, PANG Xuejia, GAO Zonghong, et al. Wear resistance of YSZ fibers reinforced $\text{Al}_2\text{O}_3/8\text{YSZ}$ coatings prepared by atmosphere plasma spraying[J]. Materials Reports, 2018, 32(4): 563-568. (in Chinese)
- [21] NATH Mithun, KUMAR Pawan, MALDHURE Atul, et al. Anomalous densification behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ system[J]. Materials Characterization, 2016, 111: 8-13.
- [22] STAHR Carl Christoph, SAARO Sabine, BERGER Lutz Michael, et al. Dependence of the stabilization of

- α -alumina on the spray process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5): 822-830.
- [23] KAKAZEY Mykola, VLASOVA Marina, MÁRQUEZ AGUILAR Pedro Antonio, et al. Laser surface solutionizing and crystallization of Al_2O_3 - Cr_2O_3 [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009, 6(2): 335-343.
- [24] CAI Jun, XU Bajin, LING Guoping. Observation on the Interface of α - Al_2O_3 / Cr_2O_3 : Prepared by oxidation of $Al_{45}Cr_7$ [J]. Applied Surface Science, 2013, 268: 111-116.
- [25] 吴刊选, 刘增家, 郑韶先, 等. 界面调控对类金刚石碳基薄膜 / 铜摩擦副摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2019, 39(2): 197-205.
- WU Kanxuan, LIU Zengjia, ZHENG Shaoxian, et al. Effects of interface tailoring on tribological properties of diamond-like carbon based film / Cu system[J]. Tribology, 2019, 39(2): 197-205. (in Chinese)
- [26] KATO Koji. Wear in relation to friction — A review[J]. Wear, 2000, 241(2): 151-157.
- [27] TAO Shunyan, YIN Zhijian, ZHOU Xiaming, et al. Sliding wear characteristics of plasma-sprayed Al_2O_3 and Cr_2O_3 coatings against copper alloy under severe conditions[J]. Tribology International, 2010, 43(1): 69-75.
-
- 作者简介: 勾俊峰, 男, 1987 年出生, 博士, 讲师。主要研究方向为耐磨耐腐蚀涂层。
E-mail: goujunfeng@gdut.edu.cn
- 刘江文 (通信作者), 男, 1980 年出生, 博士, 副教授, 硕士研究生导师。主要研究方向为电加工、电火花涂层。
E-mail: fejlwliu@scut.edu.cn
- 王铀, 男, 1954 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师。主要研究方向为热喷涂、纳米改性及摩擦磨损。
E-mail: wangyou@hit.edu.cn



(上接第 175 页)

- [13] TANG L, MAO C J, JIA W J, et al. The effect of novel composite pretreatment on performances of plasma nitrided layer[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(5): 9531-9536.
- [14] KERTSCHER R, BRUNATTO S F. On the kinetics of nitride and diffusion layer growth in niobium plasma nitriding[J]. Surface and Coatings Technology, 2020, 401: 126-130.
- [15] LU Y Y, MA H, LI D, et al. Enhanced plasma nitriding efficiency and properties by severe plastic deformation pretreatment for 316 L austenitic stainless steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 1742-1746.
-
- 作者简介: 麻恒, 女, 1995 年出生, 硕士。主要研究方向为金属材料表面改性。
E-mail: 1962694190@qq.com
- 胡静 (通信作者), 女, 1966 年出生, 博士, 教授。主要研究方向为金属材料表面改性。
E-mail: jinghoo@126.com