

# 等离子喷涂复合陶瓷涂层及其耐磨性能\*

李先强

李剑锋 丁传贤

(中国纺织大学, 上海 200051) (中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200051)

章宗城 张平余

(中国科学院兰州化学物理研究所 730000, 兰州)

**摘要:** 用等离子喷涂技术制取了 $\text{Mo}+\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2+\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2+\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{NiCr}$ 和 $\text{MoS}_2+\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{NiCr}$ 复合涂层。利用SEM、XRD、和XPS等技术, 观察和分析了涂层的显微结构和喷涂过程中的物相变化及添加成分对涂层耐磨性能的影响。在MM-200型磨损试验机上测定了涂层的滑动摩擦系数和磨损率。结果表明:  $\text{Mo}$ 、 $\text{MoS}_2$ 与 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 的结合性能较好,  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 在 $\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{NiCr}$ 涂层的气孔和裂纹处偏聚; 添加 $\text{MoS}_2$ 对 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 涂层的物相组成有明显的影晌; 适量的 $\text{Mo}$ 、 $\text{MoS}_2$ 加入 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 中,可以降低涂层的摩擦系数和磨损率;而 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 加入 $\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{NiCr}$ 中,对涂层的摩擦磨损性能影响不大。

**关键词:** 等离子喷涂, 复合陶瓷涂层, 摩擦磨损

**中图分类号:** TQ63

## 1 前言

等离子喷涂技术是获得新材料的有效方法之一, 是将金属或陶瓷粉末通过非转移型等离子弧焰流中, 加热到熔化或半熔化状态, 以高速喷射沉积到经过预先处理的基材表面, 形成一种具有特殊性能的涂层<sup>[1]</sup>。使原始材料(主要是金属材料)具有耐磨损、抗腐蚀、高温耐热、氧化保护、红外辐射、化工催化、生物相容等各种功能<sup>[2~4]</sup>。等离子喷涂涂层材料已在各个工业领域获得了广泛应用, 耐磨陶瓷涂层是其最重要的应用之一<sup>[5]</sup>。制备具有高温耐磨、自润滑和高结合强度的复合涂层是当前发展耐磨陶瓷涂层的热门课题<sup>[6~8]</sup>。在热喷涂氧化物和碳化物陶瓷涂层中,  $\text{Mo}$ 作为减磨材料日益受到人们的重视<sup>[9]</sup>。 $\text{MoS}_2$ 是应用广泛的固体润滑材料。 $\text{TiO}_2$ 具有较低的弹性模量和剪切强度, 作为添加成分加入到 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和 $\text{ZrO}_2$ 涂层中, 可以明显提高它们的耐磨性能<sup>[10, 11]</sup>。本工作的目的在于, 以简便的机械混合方式在 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ 粉中添加不同含量的 $\text{Mo}$ 和 $\text{MoS}_2$ , 在 $\text{Cr}_3\text{C}_2-\text{NiCr}$ 粉中添加不同含量的 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{MoS}_2$ , 制备成复合粉末, 然后制得相应的等离子喷涂涂层。分析和讨论添加成分对涂层显微结构、物相组成

\* 国家自然科学基金、中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放实验室资助项目。

项目编号: 59332061

收稿日期: 1996-03-06

以及耐磨性能的影响。

## 2 实验部分

### 2.1 涂层制备

实验用粉末均为商品材料,其中  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (以下简称 AT)的组成为 90wt% $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 10wt% $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ (以下简称 CN)的组成为 75wt% $\text{Cr}_3\text{C}_2$  和 25wt%NiCr。粉末原料的特性列述于表 1。

表 1 粉末颗粒尺寸和物相组成

粉末	平均粒径( $\mu\text{m}$ )	主要物相成分	生产厂家
Mo	60~80	Mo	珠州硬质合金厂
$\text{MoS}_2$	<5	$\text{MoS}_2$	上海胶体化工厂
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	60~80	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Metco 公司
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	60~120	$\text{Cr}_3\text{C}_2$ , Ni, Cr	上海第二耐火材料厂
$\text{TiO}_2$	60~120	$\text{TiO}_2$ (金红石)	上海达华特种涂料厂

将表 1 列述的粉末,以机械混合的方法制备混合粉末,混合粉末的组成见表 2。由郑州纺织机械厂采用 Metco-2000 型等离子喷涂设备制取涂层。

表 2 混合粉末组成(wt%)

序号	AT1	AT2	AT3	AT4	CN1	CN2	CN3	CN4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	100	90	70	90				
$\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$					100	95	90	95
Mo		10	30					
$\text{MoS}_2$				10				5
$\text{TiO}_2$						5	10	

### 2.2 涂层结构和成分分析

涂层的显微结构、物相分析和元素化学状态分析分别采用 EPMA-8705 电子探针型扫描电镜、日本理学 RAX-10X 射线衍射仪和 PHI550ESCA-AES 多功能能谱仪。

### 2.3 磨损试验

磨损试验是在 MM-200 型试验机上进行的,采用块-环试验结构,见图 1。环状不锈钢试样尺寸为  $\phi_{\text{外}} 40\text{mm} \sim \phi_{\text{内}} 16\text{mm} \times 10\text{mm}$ 。在圆环外缘喷涂涂层,并经研磨抛光,表面粗糙度小于  $0.3\mu\text{m}$ 。块状试样尺寸  $30\text{mm} \times 7\text{mm} \times 6\text{mm}$ ,与涂层 AT1~AT4 对磨的是 1Cr18Ni9Ti 不锈钢条块试样,与涂层 CN1~CN4 对磨的是  $\text{TiO}_2$  涂层条块试样。条块试样的表面粗糙度均小于  $0.1\mu\text{m}$ 。试验在室温、大气、干摩擦条件下进行,试验载荷  $P=100\text{N}$ 、滑动速度  $V=200\text{r}/\text{min}$ 。磨损失重采用 TG328B 电光分析天平称重,称重前试样在 CQ50 超声波清洗器中用丙酮清洗 10~15min,并在空气中干燥 10min。

## 3 结果与讨论

### 3.1 涂层的物相分析

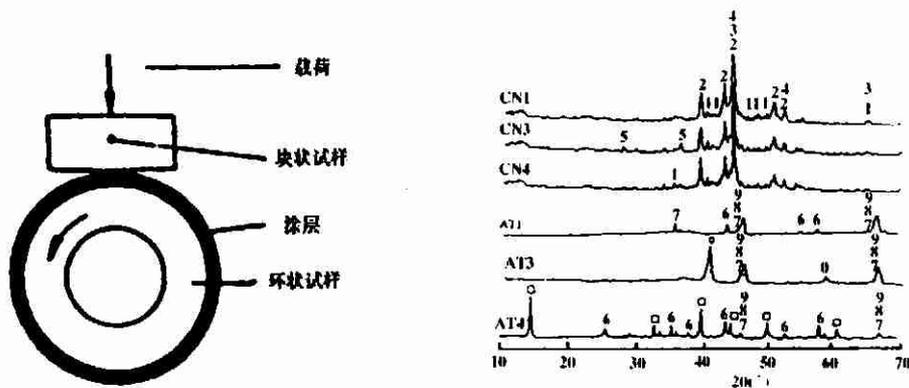


图 1 摩擦磨损试验块环接触结构示意图

图 2 涂层的 XRD 谱

涂层的物相分析结果见图 2。由图 2 可以看出: 在喷涂过程中, AT 基涂层中发生了  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的物相转变。这是由于熔融  $\text{Al}_2\text{O}_3$  颗粒淬冷所致。CN 基涂层则发生了  $\text{Cr}_3\text{C}_2 \Rightarrow \text{Cr}_7\text{C}_3$  的物相转变。值得注意的是, 与 AT1 涂层的 XRD 谱相比较, 添加  $\text{MoS}_2$  的 AT4 涂层的 XRD 谱上,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  与  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰相对强度已发生明显变化,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的相对强度明显增强。由于  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量的增加能够提高  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  涂层的耐磨性能, 因此, 进一步研究加入  $\text{MoS}_2$  对  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  涂层物相组成的影响将是一个非常有意义的课题。

### 3.2 涂层的显微结构

图 3 是涂层的 SEM 照片。由图 3 可知, 涂层具有明显的层状结构, 包含着众多的气孔微裂纹。Mo 加入 AT 中, Mo 与 AT 结合良好, 呈条片状分布于涂层之中。在 Mo 与 AT 结合部位, 涂层中的气孔和微裂纹明显减少。因此, 加入 Mo 后, 涂层的显微结构得到了改善。图 3 (c) 是 AT 加  $\text{MoS}_2$  涂层的表面形貌。可以看出: 涂层表面细密、气孔很少, 并且有一层不连续的塑性薄膜, 可能是在抛光过程中,  $\text{MoS}_2$  在涂层表面富集而形成的润滑膜。



(a) AT2 涂层剖面

(b) AT3 涂层剖面

(c) AT4 涂层表面

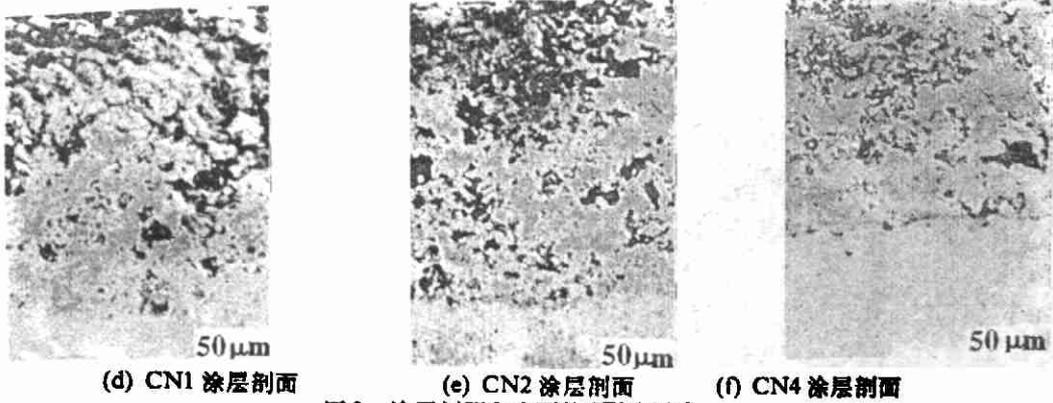


图3 涂层剖面 and 表面的 SEM 照片

图3 (d)、(e)和(f)分别是CN1、CN2和CN4涂层剖面的显微结构。可以看出：添加成分沿涂层中的气孔和微裂纹等处沉积，与基底粉结合不好，分布不均匀，与纯的碳化铬涂层相比，涂层的气孔率有所增高。

### 3.3 摩擦磨损试验结果

图4是摩擦副的滑动摩擦系数和磨损率。结果显示：在AT基涂层系列中，AT3/不锈钢和AT4/不锈钢有较低的摩擦系数和磨损率，其中又以AT4/不锈钢摩擦副的摩擦磨损性能最好。这表明，适量的Mo和MoS<sub>2</sub>加入AT中，可以降低涂层的摩擦系数和磨损率。在CN基涂层系列中，添加成分对涂层的摩擦性能无明显影响，复合涂层的磨损率略有升高。

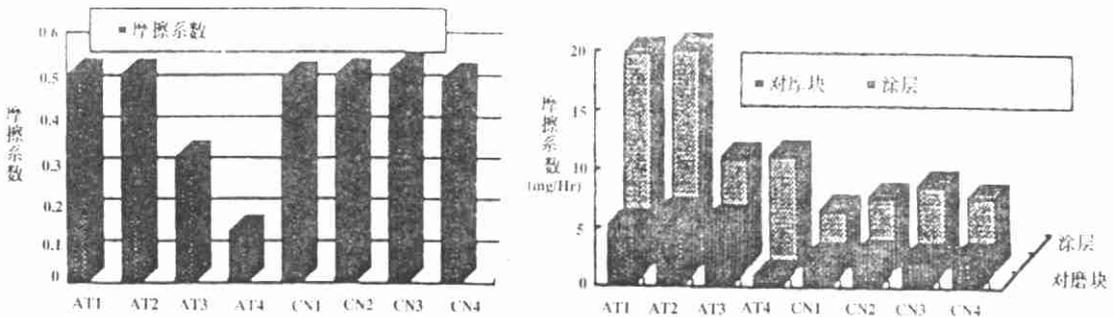
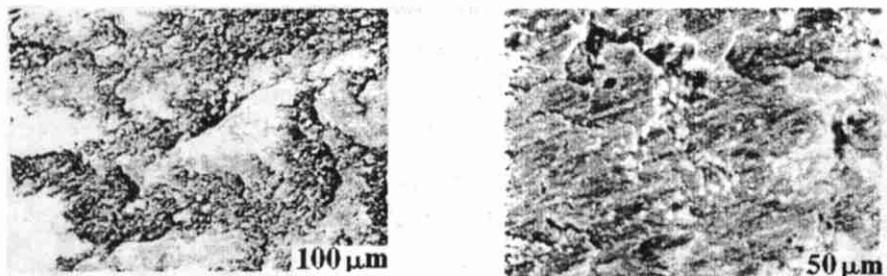


图4 摩擦副的摩擦系数和磨损率

### 3.4 磨损机理探讨

图5是涂层表面磨痕的SEM照片。图5(a)是AT3涂层摩擦表面磨痕，应用XPS对Mo+AT涂层/不锈钢摩擦副摩擦表面进行分析，结果发现：在摩擦副表面，元素Mo以MoO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>的形式存在，见图6。这表明，在摩擦过程中，涂层表面的Mo发生了氧化，在摩擦副表面形成了具有保护和润滑作用的氧化膜，从而降低摩擦副的摩擦系数和磨损率。这与文献<sup>[12-13]</sup>所报道的MoO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>具有润滑效果的结果相一致。MoS<sub>2</sub>+AT涂层磨痕的XRD分析结果显示：与未磨损的原始涂层的XRD衍射谱(图2)相比，α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>衍射峰对MoS<sub>2</sub>衍射峰的相对强度减弱(见图7)，这表明在摩擦过程中，MoS<sub>2</sub>涂抹在摩擦表面起到润滑作用，使涂层具有较低的摩擦系数和磨损率。CN1涂

层的磨痕形貌见图5(b), CN1涂层与 $TiO_2$ 对磨后, 在其表面生成了一层 $TiO_2$ 的转移层, CN1涂层的磨损主要表现为转移层的粘着磨损而导致的断裂脱落。加入 $TiO_2$ 和 $MoS_2$ 后, CN系列涂层的磨损机理未发生改变, 而磨损率稍有增大。 $TiO_2$ 和 $MoS_2$ 易在CN基涂层中的气孔处偏聚(图3(d)、(e)和(f)), 有可能降低了涂层的层间结合力, 致使涂层的磨损率有所增大。



(a) AT3 涂层表面磨痕

(b) CN1 涂层表面磨痕

图5 部分涂层表面磨痕的SEM照片

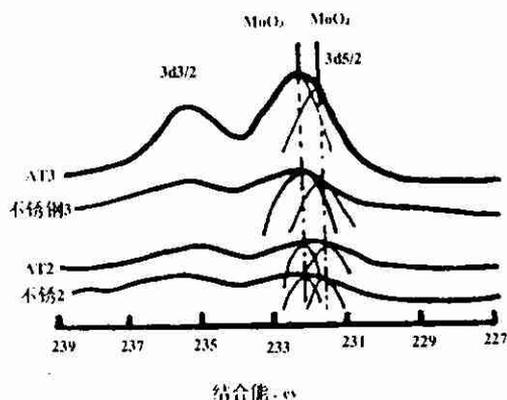
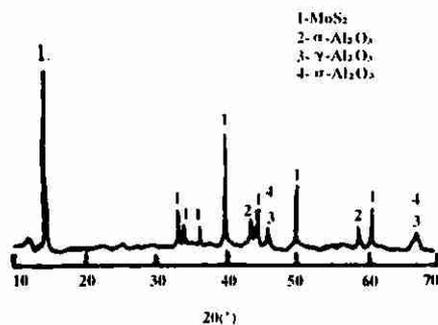


图6 Mo+AT涂层/不锈钢磨痕Mo元素XPS谱峰

图7  $MoS_2$ +AT涂层磨痕XRD谱

## 4 结论

1) 等离子喷涂  $Mo+Al_2O_3-TiO_2$  和  $MoS_2+Al_2O_3-TiO_2$  涂层中, Mo 和  $MoS_2$  与  $Al_2O_3-TiO_2$  的结合性能较好;  $TiO_2+Cr_3C_2-NiCr$  和  $MoS_2+Cr_3C_2-NiCr$  涂层中,  $TiO_2$  和  $MoS_2$  易在涂层中的气孔和裂纹处偏聚。

2) 在喷涂过程中,  $Al_2O_3-TiO_2$  和  $Cr_3C_2$  发生了物相转变。加入  $MoS_2$  后,  $Al_2O_3-TiO_2$  涂层中出现了明显的高温亚稳相。

3) 适量的 Mo 和  $MoS_2$  加入  $Al_2O_3-TiO_2$  中, 可以降低涂层的摩擦系数和磨损率;  $TiO_2$  和  $MoS_2$  加入  $Cr_3C_2-NiCr$  中, 对涂层的摩擦磨损性能影响不大。

## 参 考 文 献

- 1 王震林, 韩勇, 许晋生. 等离子喷涂技术及应用, 北京: 纺织工业出版社, 1992.
- 2 Smith R W, Novak R. Powder Metallurgy International, 1991(3): 147-155.
- 3 Smith R W, Novak R. Powder Metallurgy International, 1991(4): 231-237.
- 4 丁传贤, 张叶方. 表面工程, 1994(4):1-7
- 5 Geiger G. American Society Bulletin, 1992; 71(10): 1479-1481
- 6 Jost HP. Journal of Japanese Society of Tribologists, 1992(37):2-3
- 7 Kvernes I, Lugscheider E, Lindblow Y. 2nd European Symposium on Engineering Ceramics, London, 1987: 61-78
- 8 Stenberg T H, Niemi K J, Vuoristo P M J, Vuorinen J E, Mantyla T A, Tianinan T J. Proceedings of Int. Thermal Spray Conf. '95, Kobe, 1995: 1145-1150.
- 9 国外热喷涂专利汇编, 广州有色金属研究院, 1994.
- 10 金元生, 夏为民, 程华. 清华大学学报(自然科学版), 1992; 32(5):17-25.
- 11 Barbezat G, Nicoll A R, Sickinger A. Wear, 1993(162-164): 529-537.
- 12 松永正久(日), 固体润滑手册, 北京:机械工业出版社, 1986:197-198.
- 13 Wayne S F. Tribology Trances. 1994; 137(3): 636-640.

## Plasma sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , and $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$ based coatings and their wear characteristics

Li Xianqiang, Li Jianfeng<sup>1</sup>, Ding Chuanxian<sup>1</sup>, Zhang Zongcheng and Zhang Pingyu<sup>2</sup>

(China Textile University. <sup>1</sup>Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences.)

(<sup>2</sup>Laboratory of solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences.)

**Abstract:**  $\text{Mo+Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{MoS}_2\text{+Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{+Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  and  $\text{MoS}_2\text{+Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coatings were deposited by means of plasma spraying. The microstructures and crystallographic phases of the coatings were examined employing SEM, XRD and XPS respectively. The sliding friction coefficients and wear mass losses of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  based coatings against stainless steel and  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  based coatings against plasma sprayed  $\text{TiO}_2$  coating were measured using MM-200 wear tester. The effect of coating compositions on their wear characteristics were discussed. The results obtained show that Mo and  $\text{MoS}_2$  adhered to  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  affect the crystallographic phase and improve wear characteristics of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  coating. However,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{MoS}_2$  accumulate at pores and cracks and have no obvious influences on the wear characteristics of  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coating.

**Keywords:** plasma spraying, Mo,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ceramic coating, friction and wear