

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2019.11.001

# 喷涂距离对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 涂层组织与干摩擦性能的影响

王晓辉, 李新梅\*, 张 景

(新疆大学 机械工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830047)

**摘要:** 采用大气等离子喷涂(APS)方法在 Q235 钢基体上制备了不同喷涂距离的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13 wt %  $\text{TiO}_2$  涂层。研究了喷涂距离对涂层  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相质量分数、涂层截面显微硬度、孔隙率、沉积厚度的影响, 并对涂层进行干摩擦磨损实验, 分析了涂层磨损失效机理。随着喷涂距离的增加,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相向  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相转化增多, 涂层沉积厚度呈下降趋势。喷涂距离为 130 mm 时, 涂层综合性能最优; 沉积厚度为 285  $\mu\text{m}$ , 截面显微硬度为 1172  $\text{HV}_{0.2}$ , 孔隙率为 3.4 %, 涂层耐磨性能最佳, 磨损失效主要以显微犁削为主。喷涂距离为 110 mm 时涂层熔融程度不足, 犁沟效应明显, 喷涂距离为 150 mm 时  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  相较多, 脆性断裂显著。

**关键词:** 大气等离子喷涂; 显微硬度; 干摩擦磨损; 显微犁削; 犁沟效应

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

## Effect of Spray Distance on Microstructure and Wear Properties of $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ Coating

WANG Xiaohui, LI Xinmei\*, ZHANG Jing

(School of Mechanical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China)

**Abstract:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13 wt %  $\text{TiO}_2$  coatings with different spraying distances were prepared on Q235 steel substrates by atmospheric plasma spraying (APS). Systematically investigations of the mass fraction of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , micro-hardness, porosity and deposition thickness of the coatings in different spraying distances were carried out. The dry friction and wear experiments were studied and the wear failure mechanism of the coatings was analyzed. The results showed that with the increase of spraying distance, the phase transformation from  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was increased, and the deposition thickness of the coating was decreased. When the spraying distance was 130 mm, the coating had the best comprehensive properties. When the deposition thickness was 285  $\mu\text{m}$ , the micro-hardness of the cross section was 1172  $\text{HV}_{0.2}$ , and the porosity was 3.4 %, the wear loss of the coating was the least. The main wear failure of coating was micro-ploughing. When the spraying distance was 110 mm, the fusion of coatings was insufficient and ploughing effect was obvious. When the spraying distance was 150 mm, the phase of

收稿日期: 2019-05-15

修回日期: 2019-06-28

作者简介: 王晓辉(1991-), 男, 硕士, email: 2534991506@qq.com

通信作者: 李新梅, email: lxmj2009@126.com

基金项目: 国家自然科学基金(51865055; 51561029)

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  was increased and brittle fracture was obvious.

**Keywords:** atmospheric plasma spraying; micro-hardness; dry friction and wear; micro-ploughing; ploughing effect

腐蚀和磨损是造成机电产品提前失效的主要原因,机电产品制造和使用中30%的能源直接消耗于摩擦磨损。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ 涂层是目前常用的耐磨涂层之一,具有优异的耐磨、耐蚀、绝缘性等综合性能,在常见磨损零部件上的应用十分广泛<sup>[1-2]</sup>。等离子喷涂是采用刚性非转移型等离子弧作为热源,将金属或非金属粉末加热到熔化或半熔化状态,喷射到经过预处理的工件表面,沉积凝固形成牢固的覆盖层<sup>[3]</sup>。在喷涂过程中,不同喷涂距离下粉体在等离子弧中的滞留时间不同,在粒子烧熔温度和粒子飞行速度两个层面影响到涂层质量,对涂层性能影响较大。不同热喷涂材料的导热性、熔点、热容等热学性能以及液态下流动性和浸润性等不尽相同,涂层达到理想状态时所需要的温度和喷涂速度也不相同,所以针对不同喷涂材料的喷涂距离参数优化十分必要。目前喷涂距离对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13 wt % $\text{TiO}_2$ 性能的影响较少,本文通过制备不同喷涂距离下粒径为20~40  $\mu\text{m}$ 的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13 wt % $\text{TiO}_2$ 陶瓷涂层,探讨不同喷涂距离对涂层显微硬度、沉积厚度、孔隙率的影响。对涂层作干摩擦滑动磨损实验,分析喷涂距离对干摩擦磨损性能的影响,结合磨损形貌分析涂层磨损失效机理,为制备和优化耐干摩擦磨损涂层提供参考。

## 1 实验

### 1.1 涂层制备

基体采用Q235钢,涂层组织结构检测采用 $\phi 20\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 试样,磨损实验采用 $8\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 30\text{ mm}$ 试样。采用600目砂纸打磨表面后浸入丙酮溶液中超声波除油30 min,取出后鼓风机低温吹干,采用喷砂枪垂直喷射试样表面进行表面预处理,喷砂10 s。沙粒为46目棕刚玉,空气压缩机压

力为0.6 MPa。黏结层粉体采用微米结构包覆型Ni/Al粉末,粒径为45~105  $\mu\text{m}$ ,由质量分数为20%的Al和80%的Ni组成。陶瓷层粉体为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13 wt % $\text{TiO}_2$ 复合陶瓷粉末,陶瓷粉末粒径20~40  $\mu\text{m}$ ,松比为2.3  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,硬度为60~70 HRC。粉末XRD图谱如图1所示,粉体成分主要为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和锐钛矿,还含有少量非化学计量比形式存在的 $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 。喷涂距离参数设定为110~150 mm,过渡层与陶瓷层其余工艺参数如表1所示。等离子喷涂设备为上海大豪纳米材料喷涂有限公司的DH-2080等离子喷涂系统,喷嘴为孔径6 mm的圆柱形喷嘴。

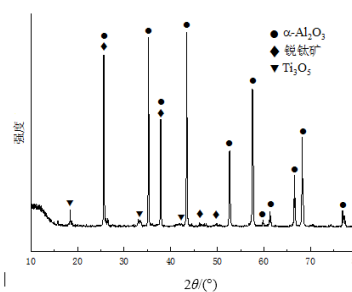


图1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13 wt % $\text{TiO}_2$ 粉末XRD图

### 1.2 涂层的分析与表征

采用D&Advance型号XRD衍射仪和OXFORD-2000型能谱仪测定涂层物相及成分,采用RIR法计算 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相质量分数。采用LEO-1430VP型扫描电子显微镜分析表面及截面形貌和沉积厚度。采用LECO公司的IA32定量分析软件对涂层截面孔隙率进行定量分析。采用HXD-1000TB维氏硬度仪测定涂层显微硬度。磨损实验采用M-2000型磨损试验机在室温无润滑条件下对涂层进行干摩擦滑动磨损实验,摩擦副为GCr15钢淬火处理,硬度为60~62 HRC,加载力80 N,磨损30 min,摩擦行

表1 等离子喷涂工艺参数

参数	Ar气流量/ ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$\text{H}_2$ 气流量/ ( $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ )	送份速率/ ( $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ )	电流/A	喷涂角度/ ( $^\circ$ )	喷枪移动速度/ ( $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
Ni/Al	2500	100	62	350	90	60
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -13wt% $\text{TiO}_2$	1800	100	62	450	90	60

程为750 m。分别测量其失重情况和摩擦系数。采用型号FA2004精度为0.1 mg的电子天平称量试样的磨损失重情况。磨损方式为环-块摩擦磨损,试样与摩擦副的接触形式示意图如图2所示。

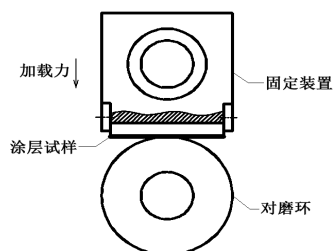


图2 试样与摩擦副的接触形式示意图

## 2 结果与分析

### 2.1 喷涂距离对涂层相结构的影响

不同喷涂距离下涂层XRD图谱如图3所示。涂层物相为 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 和少量的Rutile- $\text{TiO}_2$ 。喷涂送料主要是 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,在喷涂过程中在等离子弧高温作用下大部分 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔化,在急剧冷却的过程中发生非平衡结晶转变, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相转变为亚稳态相 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[4]</sup>。由于低界面能的 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相的存在,部分 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 熔滴在凝固过程中优先成核并得到保留<sup>[5]</sup>。喷涂过程中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 发生固溶,产生了 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 固溶体相<sup>[6]</sup>。其余 $\text{TiO}_2$ 在高温作用下转化为金红石。随着喷涂距离的增加, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相向 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相转化增多, $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 相衍射峰趋于明显,结晶度缓慢增加。

图4为不同喷涂距离下涂层截面形貌。涂层层间由板条结构构成,是由单个熔化的粒子变形沉积凝固形成,为典型的层状结构。随着喷涂距离的增大,板条结构略显宽大,喷距为130 mm时最为清晰,显示涂层熔融程度较好。涂层形貌分为深灰色和浅白色,结合XRD物相分析可知深灰色区域为 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,浅色条状为 $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 相,这和文献<sup>[6]</sup>分析结果一致。喷涂距离较小时粒子速度高,涂层层间堆叠致密。喷涂距离增大时熔滴速度降低,撞击时速度较小,不能充分变形、摊平,会导致涂层孔隙率提高。图4(a) 110 mm涂层截面形貌中有明显孔洞,这是由于粒子飞行速度较大而滞留时间短,烧熔不充分并快速堆叠形成的。在图4(b)、图4(e)中有裂纹和开裂现象,这是由于 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 热膨胀系数较高, $\alpha=8.4\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,对应力集中和开裂敏感造成的。涂层

截面结构SEM图如图4(f)所示,基体与过渡层之间、过渡层与涂层之间有明显的界面,过渡层厚度在100  $\mu\text{m}$ 左右,陶瓷涂层在200  $\mu\text{m}$ 以上。

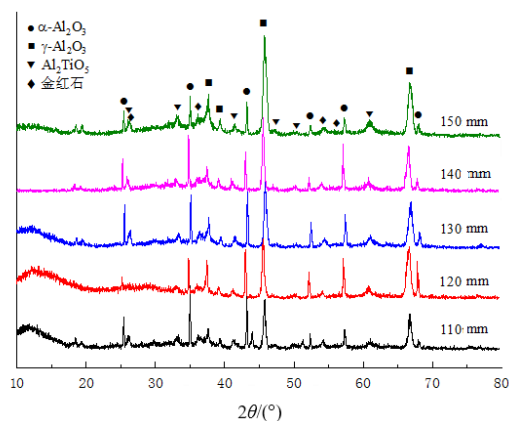


图3 不同喷涂距离下涂层XRD图谱

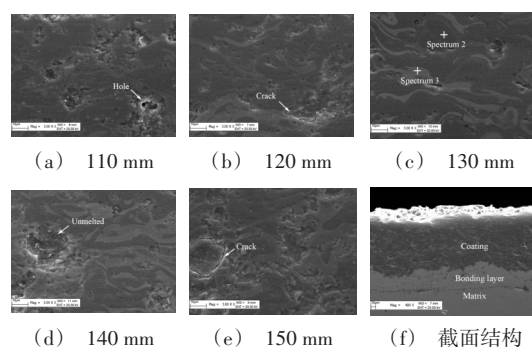


图4 不同喷涂距离下涂层截面形貌

### 2.2 喷涂距离对涂层的组织结构与力学性能的影响

图5(a)为不同喷涂距离下涂层截面显微硬度。随着喷涂距离的增加,涂层截面显微硬度先增加后减小。在130 mm时硬度达到1172  $\text{HV}_{0.2}$ 。喷涂距离在110~130 mm缓慢增加,喷涂距离大于130 mm时,涂层硬度下降较为明显。涂层 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相质量分数如图5(b)所示,随着喷涂距离的增加, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相逐渐减少,140 mm和150 mm涂层 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相含量较少,分别为38.6%和28.2%,且硬度较差,说明 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为硬质相其对含量的减少会降低涂层硬度。图6为不同喷涂距离对涂层沉积厚度和孔隙率的影响关系图。涂层沉积厚度随喷涂距离逐渐下降,距离为110 mm时涂层沉积厚度较大,达到312  $\mu\text{m}$ ,150 mm时最薄,为185  $\mu\text{m}$ ,在大于130 mm时下降较快。当喷涂距离增大时,离喷嘴出口越

远,颗粒流的分散现象会越严重<sup>[7]</sup>,使得涂层沉积效率逐渐降低。孔隙率随喷涂距离先减小后增加,在130 mm时孔隙率最低,为3.4%,喷涂距离大于130 mm时,涂层孔隙率增加较为明显。喷涂距离为150 mm时孔隙率最高,为8.1%。喷涂距离为130 mm时综合性能最佳,此时粒子温度与速度匹配较好, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ 粉末烧熔充分,力学性能较好。当喷涂距离大于130 mm涂层堆叠疏松,孔隙率增加,使得涂层硬度下降。同时滞留时间增加烧熔增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 增多, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是低温稳定相,立方晶系,属于亚稳态尖晶石结构,其排列有一定的择优取向性,会增加涂层内的孔隙率,降低涂层力学性能<sup>[8]</sup>。同时由于粉体材料的热膨胀系数的不同在一定程度上会形成组织应力。

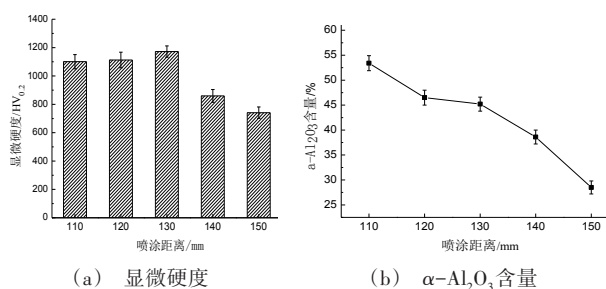


图5 不同喷涂距离下涂层截面显微硬度和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量

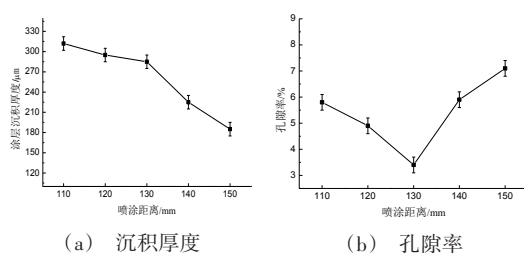


图6 不同喷涂距离下涂层沉积厚度

### 2.3 喷涂距离对涂层干摩擦磨损性能的影响

对涂层进行线接触干摩擦滑动磨损实验。由于磨损受诸多工况环境的影响较多,为减少偶然性因素的影响,磨损实验分为两组,分别用#1和#2表示。图7所示为不同喷涂距离下涂层和对磨环磨损损失重情况。显示喷涂距离为130 mm涂层磨损失重量最少,两次测试平均磨损量为4.75 mg,耐磨损性能最佳。涂层耐磨性强弱依次为130、120、140、110、150 mm。110 mm涂层对磨环失重量最多,为10.1 mg,150 mm涂层对磨环失重量最少,为

6.7 mg。130 mm涂层磨损失重和对磨环磨损失重相差较大,这可能与涂层硬度较大有关。涂层磨损阶段摩擦系数如图8所示。130 mm涂层摩擦系数较为稳定,为0.260,140 mm涂层摩擦系数最低,为0.245。150 mm涂层摩擦系数最高,为0.310。摩擦系数较高时涂层磨损失重量较大。

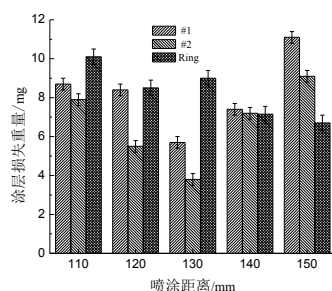


图7 不同喷涂距离下涂层磨损失重

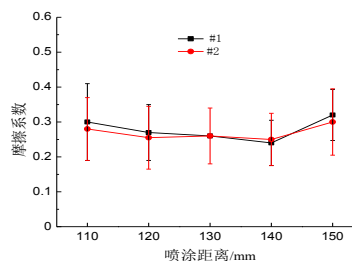


图8 不同喷涂距离下涂层摩擦系数

图9为不同喷涂距离下涂层磨损形貌,不同喷涂距离下涂层磨损形貌差异较大。110 mm涂层磨损形貌中局部有犁沟效应<sup>[9]</sup>,犁沟细小且清晰,微裂纹较多,颗粒形貌清晰可见,局部存在疲劳失效形式,由未熔融颗粒剥落划擦产生犁沟,颗粒形貌较多,显示粉体熔融不足。120 mm涂层磨损形貌较好,相对110 mm涂层,犁沟减少,颗粒增多但熔融较好,存在较多裂纹,局部为扩展裂纹。130 mm涂层形貌整体较为光整,微磨痕较多,局部微观切削显著,位错增殖比较严重,显示涂层韧性较好,颗粒清晰可见且熔合最佳,涂层失效形式为显微犁削。140 mm涂层形貌十分光整,层片结构明显,磨损失效形式为犁沟效应和显微犁削。150 mm涂层磨损形貌中无明显颗粒形貌,涂层脆性断裂,失效明显,失效形式为微观切削引起的脆性断裂。

通过涂层磨损失重分析得出喷涂距离110~130 mm时涂层耐磨损性能逐渐增加,大于130 mm时涂层耐磨损性能开始下降。110~150 mm涂层磨损形貌中颗粒逐渐减少,到140 mm和150 mm时颗粒几乎不见,证明随着喷涂距离的增大,粉体熔



融越充分。140 mm 和 150 mm 涂层失重量整体较大,涂层 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相较多,硬度较小,导致耐磨性能差。110~130 mm 时涂层耐磨性逐渐增加,从磨损形貌上看,颗粒数量减少,但铺展和熔融程度逐渐增加,可见提高粉体熔融程度时涂层耐磨性能增强。

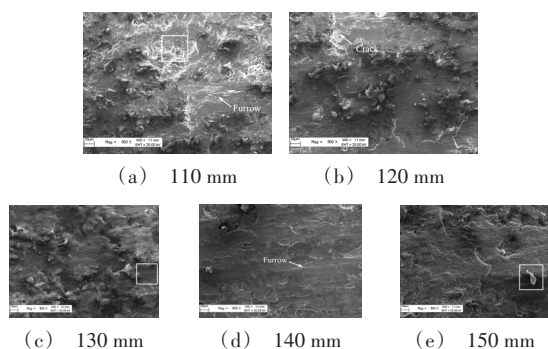


图9 不同喷涂距离下涂层磨损形貌

喷涂距离为 110 mm 和 120 mm 时涂层硬度较好,但耐粉体熔融程度略显不足。喷涂距离小,熔化程度不足,颗粒易于剥落划擦产生犁沟,涂层堆叠较快,易形成孔洞,空隙处易产生应力集中,一定程度上会降低涂层耐磨性能。同时 110 mm 和 120 mm 涂层磨损形貌相对其他涂层有较多的裂纹,这可能与相变应力有关, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 晶格为六方紧密堆积, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为面心立方堆积,在 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 向 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 转化中会产生 10% 左右的体积膨胀<sup>[10]</sup>,由于涂层堆叠较快,涂层致密,应力不易均匀化,使得磨损过程中层间微小孔隙和机械结合区域易出现微裂纹扩展。当喷涂距离增大时烧熔增加,撞击速度减小,堆叠疏松,易于相变应力的均匀化,在相变产生的体积膨胀和应力均匀化的过程中使得 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 间原子扩散增加,增加了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相向 $\text{TiO}_2$ 相固溶, $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ 相结晶度提高,相层逐渐宽化,提高了涂层质量,裂纹减少,至喷涂距离为 130 mm 时则无明显裂纹。130 mm 涂层显微硬度高,耐磨性能最佳。喷涂距离大于 130 mm 时粒子撞击速度较小,涂层堆叠铺展欠佳,孔隙率高, $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相增多,涂层脆性增加,使耐磨性能下降。

### 3 结论

(1) 随喷涂距离的增加,涂层截面显微硬度先增加后快速下降, $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相对含量较少时涂层硬度下降明显;涂层沉积效率逐渐降低;孔隙率先减小

后增加。喷涂距离为 130 mm 时涂层综合性能最优。

(2) 涂层耐磨性依次为 130、120、140、110、150 mm。喷涂距离过大和过小都会影响涂层的耐磨性能。110 mm 涂层熔融较差,颗粒易于剥落划擦产生犁沟。150 mm 涂层 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相较多,磨损形貌脆性断裂显著。130 mm 涂层耐磨性能最佳,磨损失效以显微犁削为主。

(3) 喷涂距离较小时粉体熔融不足,堆叠速度较大,易形成孔洞,降低耐磨性;喷涂距离较大时,粒子撞击速度较低,涂层堆叠铺展欠佳,孔隙率高,熔融程度增加使得 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 相增多,涂层脆性增加,耐磨性不足。

### 参考文献

- [1] 成志芳,马壮,卢林,等. 离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ 涂层显微组织形貌分析[J]. 表面技术, 2012, 41(3): 9-11.
- [2] Abdul Rahim M S, Nor H S, Salmiah K, et al. Impact of plasma spray variables parameters on mechanical and wear behaviour of plasma sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3%wt $\text{TiO}_2$  coating in abrasion and erosion application[J]. Procedia Engineering, 2012, 41: 1689-1695.
- [3] Eun P S, Jeehoon A, Sunghak L, et al. Kim. Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 8 wt% $\text{TiO}_2$  coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 22(15): 3625-3662.
- [4] 翁鹏翔,郭平,郑振环,等.  $\text{TiO}_2$ 含量对等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 涂层物相组成和力学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2017, 40(1): 15-19.
- [5] 陈颖,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.
- [6] 文魁,刘敏,余志明,等. 喷嘴形状对 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3% $\text{TiO}_2$ 粒子扁平化及其涂层性能的影响[J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 49-55.
- [7] 张建锋,陈智君,姚建华. 喷涂距离对冷喷涂Al涂层性能的影响[J]. 金属热处理, 2014, 39(6): 88-90.
- [8] 徐心洁,贺毅,马东林,等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ 复合陶瓷涂层的组织及热氧化性能的研究[J]. 表面技术, 2010, 39(1): 15-19.
- [9] Shen Y H, Tao H J, Lin Y B, et al. Fabrication and wear resistance of  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings by micro-arc oxidation[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2017, 46(1): 2-27.
- [10] 张志刚,缪强,梁文萍,等. 喷涂功率对等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$ 涂层的影响研究[J]. 热处理, 2015, 30(1): 15-19.