

等离子喷涂制备石墨烯/ $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ 自润滑涂层及其性能研究

冯彦寒^a, 方建华^a, 吴江^a, 欧忠文^b, 刘坪^a, 孙正^c

(陆军勤务学院 a.油料系 b.军事设施系 c.95696 部队, 重庆 401311)

摘要: **目的** 研究石墨烯和石墨对大气等离子喷涂制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ (AT-13) 陶瓷涂层力学性能和摩擦学性能的影响, 探究作用机理。 **方法** 采用大气等离子喷涂制备石墨烯质量分数为 1% 的石墨烯/AT-13 和石墨/AT-13 复合陶瓷涂层及纯 AT-13 涂层, 利用洛氏硬度计测试涂层的硬度, 并通过压痕周围情况反映涂层的断裂韧性, 采用往复摩擦磨损试验机进行摩擦学性能测试, 利用扫描电子显微镜观察涂层的微观形貌, 并用其自带的能谱仪 (EDS) 分析元素分布, 采用表面轮廓仪测量磨损表面形貌并计算磨损率, 用 X 射线衍射仪分析喷涂前后涂层的物相变化, 用拉曼光谱仪对喷涂前后石墨烯的结构变化进行表征。 **结果** 石墨烯/AT-13 涂层具有良好的力学性能和摩擦学性能, 其硬度提升了约 10%, 同时断裂韧性显著提升, 摩擦系数和磨损率最多下降了 13% 和 19%, 并且随着载荷的增大, 摩擦系数和磨损率呈下降趋势。石墨/AT-13 涂层的硬度增加了约 30%, 但是断裂韧性显著降低, 摩擦学性能的提升比较有限。石墨烯和石墨的加入都会改变 AT-13 涂层的物相组成和微观结构, 复合涂层中 Al_2O_3 相增多, Al_2TiO_5 相则相对减少, 同时复合涂层拥有更加致密的微观结构。此外拉曼光谱显示, 经历热喷涂后, 涂层中能够观察到石墨烯特征峰的存在, 但是其结构发生了一定程度的氧化破坏。 **结论** 石墨烯可以显著提升 AT-13 涂层的摩擦学性能和力学性能。

关键词: 石墨烯; 等离子喷涂; 陶瓷涂层; 摩擦学性能; 力学性能; 自润滑

中图分类号: TG174.4; TH140.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)12-0189-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.12.022

Preparation and Property Research of Graphene/ $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ Self-lubricating Coatings Fabricated by Plasma Spray

FENG Yan-han^a, FANG Jian-hua^a, WU Jiang^a, OU Zhong-wen^b, LIU Ping^a, SUN Zheng^c

(a.Department of Oil, b.Department of Military Installation, c.Unit 95696, Army Logistics University, Chongqing 401311, China)

ABSTRACT: The paper aims to research the effects of graphene and graphite on mechanical properties and tribology performance of $\text{Al}_2\text{O}_3+13\%\text{TiO}_2$ (AT-13) ceramic coating prepared by atmospheric plasma spray. Graphene /AT-13 and graphite (AT-13) composite coatings with 1% mass fraction and pure AT-13 coatings were prepared by atmospheric plasma spray. Rockwell apparatus was adopted to test the hardness of the coating. The breaking tenacity of the coating was judged based on

收稿日期: 2019-03-26; 修订日期: 2019-05-30

Received: 2019-03-26; Revised: 2019-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51375491); 重庆市自然科学基金 (2014JCYJAA50021, 2017JCYJAX0058)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51375491), and Natural Science Foundation of Chongqing (2014JCYJAA50021, 2017JCYJAX0058)

作者简介: 冯彦寒 (1992—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为陶瓷和金属自润滑涂层。

Biography: FENG Yan-han (1992—), Male, Master, Research focus: ceramics and metals self-lubricating coatings.

通讯作者: 方建华 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要从事新型润滑添加剂的研究。邮箱: fangjianhua71225@sina.com

Corresponding author: FANG Jian-hua (1971—), Male, Doctor, Professor, Research focus: novel lubricating additives. E-mail: fangjianhua71225@sina.com

situations around the indentation. Tribological and mechanical properties were tested with a reciprocating friction wear testing machine. The microstructure of the coatings was observed with a scanning electron microscope (SEM). Energy dispersive spectroscopy (EDS) was used to analyze element distribution and surface contourgraph was used to measure the topography of the wearing surface. The phase composition of the coatings was analyzed with an X-ray diffraction spectrum (XRD). The structure change of grapheme before and after spraying was characterized with raman spectrometer. Graphene exhibited an excellent performance as a nanofiller for enhancing the tribological and mechanical properties of the coatings. Friction coefficient and wear rate of the GN/AT-13 coatings declined for 13% and 19%, respectively; and the Rockwell hardness increased about 10%. Meanwhile, the friction coefficient and wear rate decreased with the increase of load. The Gpt/AT-13 coatings showed an improvement of 30% for the Rockwell hardness, but the fracture toughness decreased dramatically. Furthermore, the Gpt/AT-13 coatings exhibited a limited benefit for the tribological and mechanical properties. FESEM image of the GN/AT-13 and Gpt/AT-13 coatings showed a more uniform and compact microstructure in contrast to the lamellar structure of the AT-13 coatings. Graphene was confirmed to exist in the tribo-film of the wear scar, but the structure was damaged in a certain extent according to the EDS and Raman spectrum. Graphene can improve the tribological property and mechanical property of AT-13 coatings.

KEY WORDS: graphene; plasma spray; ceramic coating; tribological property; mechanical property; self-lubricating

摩擦磨损是造成能量损耗和零件失效的重要原因, 每年因此造成的能源浪费约占全球能源消耗的 23%^[1], 同时 60% 以上的机械零件失效是由于磨损造成的。如何提高机械零件的抗磨损性能, 始终是学术界和工业界致力于解决的问题。

2004 年石墨烯 (GN) 的出现为科研人员提供了一种全新的润滑材料, 得到了极大的关注。石墨烯呈现超薄的层状结构, 层间剪切强度极低, 且具有极高的弹性模量和抗拉强度。研究证明, 石墨烯作为添加剂可以显著提升陶瓷材料的力学性能与摩擦学性能^[2-3]。Llorente 等^[4]采用放电等离子烧结制备了石墨烯/SiC 复合陶瓷材料, 试验发现, 复合陶瓷的弹性模量和硬度有所降低, 但是断裂韧性、挠曲强度和摩擦学性能显著提升。Rutkowski 等^[6]研究了热压法制备的石墨烯/Si₃N₄ 复合陶瓷的性能, 发现添加 0.5% (质量分数) 石墨烯的复合陶瓷拥有最好的力学性能和摩擦学性能。Li 等^[7]采用等离子喷涂制备了石墨烯/ZrO₂ 复合涂层, 其磨损率最多下降了 50%, 摩擦系数最多下降 29%。Chen 等^[8]利用微弧氧化法制备了石墨烯/SiO₂ 复合薄膜, 这层薄膜可以有效提高基体表面的抗磨损和耐腐蚀性能。目前石墨烯-陶瓷复合材料的研究主要集中在块体材料, 涂层的研究相对较少, 这可能是受陶瓷涂层制备的工艺条件限制, 石墨烯-陶瓷复合涂层的制备与性能研究对于拓展陶瓷涂层的应用具有重要意义。

等离子喷涂制备的 Al₂O₃+13%TiO₂ (AT-13) 陶瓷涂层具有很高的硬度、良好的致密度和稳定的结合强度, 耐磨、耐高温、耐腐蚀和抗冲击性能突出, 广泛用作恶劣工作环境下的零件防护涂层。同时 AT-13 涂层存在自润滑性能差、极端工况下寿命短等问题, 国内外学者不断从制备工艺^[9-12]、纳米结构^[13-16]和制备复合涂层^[17-18]等方面入手, 努力提高 AT-13 涂层的

综合性能。本文重点研究了石墨烯对大气等离子喷涂 (APS) 制备的 AT-13 陶瓷涂层性能的影响, 试验结果显示, 石墨烯可以明显提升涂层的摩擦学性能和力学性能, 这对于工程应用中改善 AT-13 涂层的自润滑性能、承载能力和使用寿命等方面, 具有一定的参考价值。

1 实验与方法

1.1 涂层制备

石墨烯和高纯鳞片石墨购买自南京先丰纳米材料科技有限公司。石墨烯厚度为 3~10 nm, 粒径为 5~10 μm。高纯鳞片石墨呈颗粒状, 平均粒径约 10 μm。AT-13 喷涂粉 (含质量分数为 13% 的 TiO₂ 和 87% 的 Al₂O₃) 平均粒径约 30~45 μm, 其他试剂均为分析纯。取 1 g 石墨烯与 99 g AT-13 喷涂粉混合, 加入 500 mL 无水乙醇, 在超声浴中利用桨叶搅拌器剧烈搅拌 6 h, 80 °C 烘干 12 h, 得到 1% 的 GN+AT-13 混合粉末。使用等离子喷涂设备 (Sulzer Metco 7M) 在基体上喷涂复合涂层, 具体的喷涂参数见表 1。基体采用 304 不锈钢片, 尺寸为 25 mm×25 mm×5 mm。制备涂层前, 基体表面先经过喷砂和喷涂过渡层处

表 1 等离子喷涂参数
Tab.1 Parameters of plasma spray

Parameter	Value
Voltage	60 V
Current	500 A
Primary gas flow rate (Ar)	50~60 L/min
Carrier gas flow rate (N ₂)	8 L/min
Powder feeding rate	38 g/min
Spray distance	150 mm

理。喷砂压力约 0.7 MPa, 使用 24 目白刚玉砂。过渡层为 NiAl 合金, Ni、Al 质量比为 8:2。采用相同工艺制备石墨掺杂的复合涂层和纯 AT-13 涂层, 三种涂层分别命名为 GN/AT-13、Gpt/AT-13 和 AT-13 涂层。

1.2 表征与测试方法

摩擦学试验在往复式摩擦磨损试验机 (Rtec Instrument) 上进行, 采用球-盘摩擦副, 对偶摩擦副为直径 12.7 mm 的 Si₃N₄ 球, 试验载荷为 10、15、20、30 N, 往复频率为 20 Hz, 幅度为 3.5 mm, 时间为 60 min, 重复 3 次, 取平均值。摩擦系数直接由试验机软件得到。磨损率的计算公式为:

$$W = \frac{V}{FL} \quad (1)$$

式中: W 为磨损率, mm³/(N·m); V 为磨损体积, mm³; F 为法向载荷, N; L 为滑动距离, m。试验前, 涂层依次经过 200#、600#、1200# 和 2000# 金刚石砂纸打磨, 并使用金刚石研磨膏精细抛光至粗糙度 $Ra < 0.02 \mu\text{m}$ 。抛光后, 分别在石油醚和无水乙醇中超声清洗 30 min, 以除去涂层表面的污染物。

使用场发射扫描电子显微镜 (FESEM, JEOL JSM-7800F) 观察粉末和涂层的微观形貌。利用扫描电镜自带的能谱仪 (EDS) 分析元素分布情况。采用 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical X'Pert Powder, Cu 靶, K α 射线) 分析粉末和涂层物相组成。采用激光共聚焦拉曼光谱仪 (HORIBA LabRAM HR Evolution) 表征喷涂前后石墨烯的结构变化, 激发光波长为 532 nm。用表面轮廓仪 (Veeco Dektak 150) 测量磨损表面形貌, 计算磨损体积。使用洛氏硬度计

(华煜众信 R1404) 测量涂层的硬度, 加载力为 1470 N, 加载时间为 10 s, 每个样品测 8 个点, 取平均值。采用 GB/T 25995—2010 的方法测定涂层的显气孔率和表观密度, 测试所用涂层未经抛光和打磨处理。

2 结果与讨论

2.1 混合粉末与涂层的微观形貌

GN+AT-13 混合粉末的 FESEM 照片如图 1 所示。箭头所指的地方是石墨烯, 其中的插图是石墨烯的照片。石墨烯呈现出薄纱状, 较好地分散在 AT-13 粉末中, 没有发生明显的团聚。

抛光后涂层表面、断面及横截面的 FESEM 照片如图 2 所示, 其中图 2a、c、e 分别是 AT-13、Gpt/AT-13、GN/AT-13

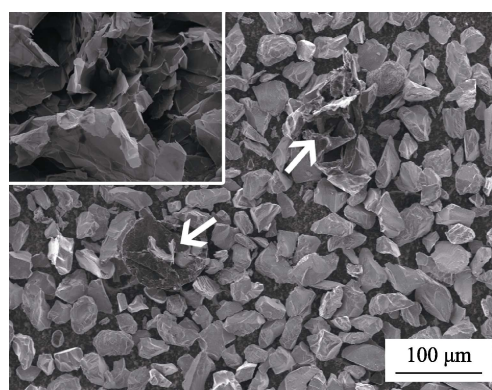


图 1 GN/AT-13 混合粉末的 FESEM 照片
Fig.1 FESEM image of GN/AT-13 mixed powder

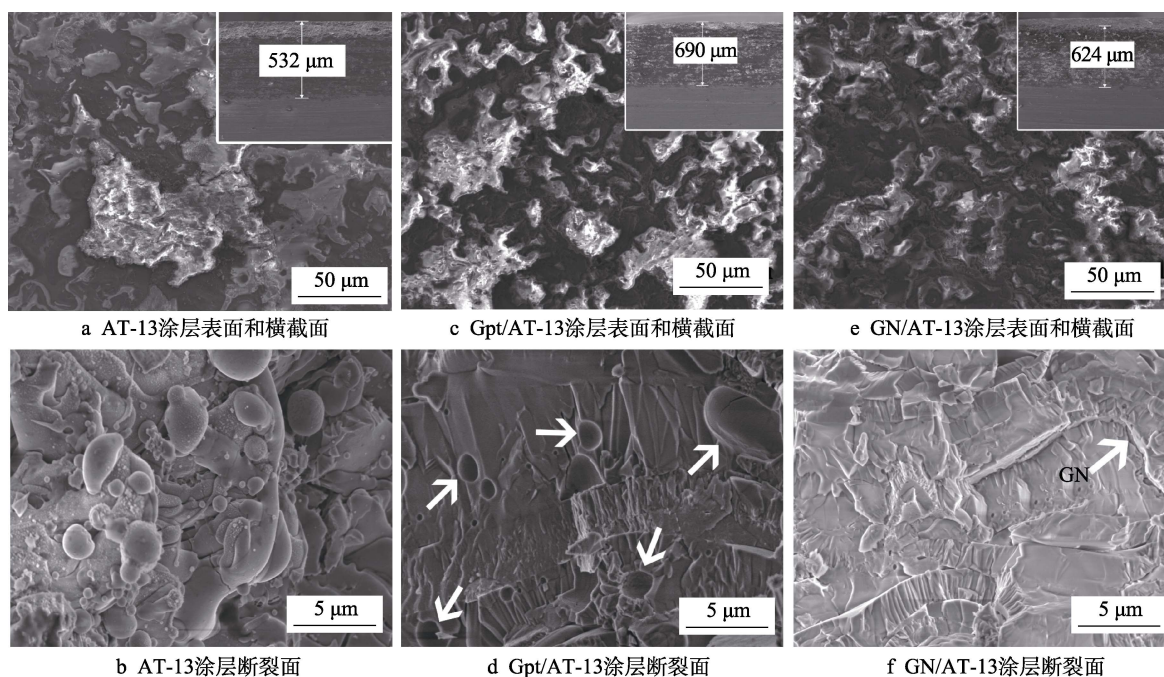


图 2 涂层表面、断面和横截面的 FESEM 图像

Fig.2 FESEM images of the polished surface: a) AT-13, c) Gpt/AT-13, e) GN/AT-13, and the illustrations are the cross-section images; b), d), f) are the fracture surface corresponding to the AT-13, Gpt/AT-13 and GN/AT-13 coatings respectively

和 GN/AT-13 涂层表面形貌照片,插图是相应涂层的横截面照片,图 2b、d、f 是其断裂表面的形貌照片。根据 EDS 的元素分布可知, Ti 元素主要分布于图 a、c、e 中明暗交界处几微米的范围内, Al 和 O 元素几乎分布在整个区域。这说明明暗两个区域可能是两种不同晶型的 Al_2O_3 , 而 Al_2TiO_5 存在于两种晶型交界处。AT-13 涂层表面出现了大块的明暗分布, Gpt/AT-13 涂层稍显均匀, GN/AT-13 涂层表面明暗分布最为均匀。这可能是涂层在基体表面重新结晶时, 石墨和石墨烯的存在阻止了不同晶型 Al_2O_3 的析出和聚集。横截面的照片显示, Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层比 AT-13 涂层略厚一些。这可能是由于石墨和石墨烯对涂层的沉积速率有影响, 也可能是抛光过程中涂层磨损率不同导致的。

从涂层断面照片可以看出, AT-13 涂层呈现出典型的等离子喷涂陶瓷涂层的层状结构, 且存在较多椭圆形液滴状颗粒, 这可能会导致涂层内应力较大, Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层则呈现出较为致密的结构。Gpt/AT-13 涂层的圆形凹坑可能是断裂时被拉出的石墨颗粒留下的(图 d 箭头处)。由于石墨呈较大的颗粒状, 无法嵌入涂层晶界, 因此和涂层的结合不紧密。石墨烯超薄的片状结构可以嵌入涂层晶界, 并与之紧密结合(图 f 箭头处), 而且石墨烯具有极高的强度和韧性。因此这种结构可以很好地分散应力, 阻止裂纹扩张, 起到增强增韧的作用。

涂层的显气孔率和表观密度(除去显气孔的质量体积比)见表 2。可以看出, Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层的显气孔率略有减小, 这一结果与涂层的断面形貌也相一致。据此推测, 石墨烯和石墨结构中的离域 π 电子可能与喷涂时熔融液滴中的金属离子(Al^{3+} 和 Ti^{4+})有一定的亲和作用, 两者发生浸润, 从而紧密结合, 因此 Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层拥有更致密的微观结构和更小的显气孔率。此外, Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层的密度要略低于 AT-13 涂层, 这可能是由于石墨烯和石墨的密度很小, 从而降低了涂层的密度。

表 2 涂层的显气孔率和表观密度
Tab.2 Apparent porosity and apparent density of the three kinds of coatings

	AT-13	Gpt/AT-13	GN/AT-13
Apparent porosity/%	6.52	6.43	6.13
Apparent density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.66	3.62	3.63

2.2 XRD 物相分析

AT-13 粉末和三种涂层的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看出, AT-13 粉末以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Al_2TiO_5 相为主, 存在少量金红石型 TiO_2 (衍射峰强度很弱, 图中未标注), 涂层中则新出现了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 且 Al_2TiO_5 的衍射峰强度明显增强。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的出现是由于等离子

喷涂温度极高, 熔融液滴重结晶时经历急速冷却过程(10^5 K 到室温), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的成核自由能低于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 因此出现大量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相^[15,19]。 Al_2TiO_5 衍射峰增强则是因为 Al_2O_3 与 TiO_2 在高温下反应生成了 Al_2TiO_5 ^[10]。此外, 通过对不同涂层衍射峰强度的对比可以发现, GN/AT-13 和 Gpt/AT-13 涂层中存在较多的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, AT-13 涂层中存在更多的 Al_2TiO_5 相。这说明石墨和石墨烯的存在会显著影响熔融液滴的重结晶过程, 这一作用机理还有待进一步研究。需要说明的是, GN/AT-13 和 Gpt/AT-13 涂层中并没有检出石墨的衍射峰, 这可能是由于涂层中的石墨和石墨烯含量低于 XRD 的检出限。

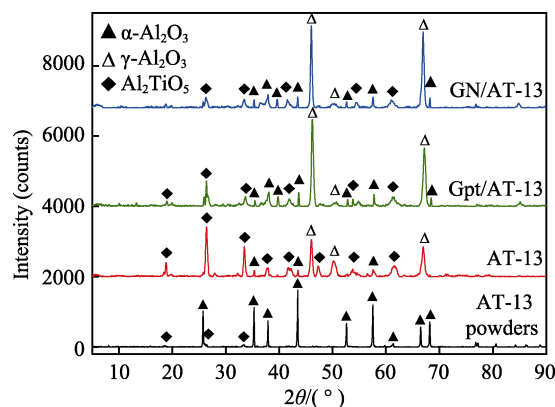


图 3 原始粉末和涂层的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of original powders and coatings

2.3 涂层的力学性能

涂层的洛氏硬度柱状图如图 4a 所示。可以看到, Gpt/AT-13 涂层的硬度最高, 达到了 52.31HRC, 其次是 GN/AT-13 涂层(44.05HRC), AT-13 涂层为 40.10HRC。涂层硬度的变化与物相组成和微观结构密切相关, 根据 XRD 的结果, Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层中生成的 Al_2TiO_5 较少, Al_2O_3 尤其是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成分更多, 因此有助于提高涂层硬度。同时, 图 b、d、f 的涂层断面照片也显示, Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层的微观结构更为紧密, 而 AT-13 涂层则显示出相对疏松的层状和液滴状结构, 这也可能是导致硬度差异的重要原因。

图 4b、c、d 分别为 AT-13、Gpt/AT-13 和 GN/AT-13 涂层洛氏压痕的 FESEM 照片。AT-13 涂层的压痕周围出现较多狭长的裂纹(图 4b 箭头处), 压痕上方出现部分破碎脱落; Gpt/AT-13 涂层压痕左侧出现了大块脱落, 且压痕周围出现了不同程度的破碎脱落; GN/AT-13 涂层的压痕周边则较为整齐, 没有明显的破碎脱落, 只在压痕周围产生了细小的裂纹。洛氏压痕周围的裂纹和破碎一定程度上反映涂层的断裂韧性与结合强度, 说明 GN/AT-13 涂层的结合强度和断裂韧性最佳, Gpt/AT-13 涂层最差。这显示出了石墨烯对陶瓷材料的“增强增韧”作用, 石墨烯超薄的层状

结构可以嵌入晶粒之间并与之紧密结合,极高的强度和韧性可以吸收和分散应力,阻止裂纹形成和扩张。颗粒状的石墨则无法与陶瓷晶粒紧密结合,不能起到

分散应力的作用,甚至会促进裂纹的扩张,并且石墨的加入提高了涂层的硬度,这同时也增大了涂层的脆性,因此 Gpt/AT-13 涂层的断裂韧性和结合强度最差。

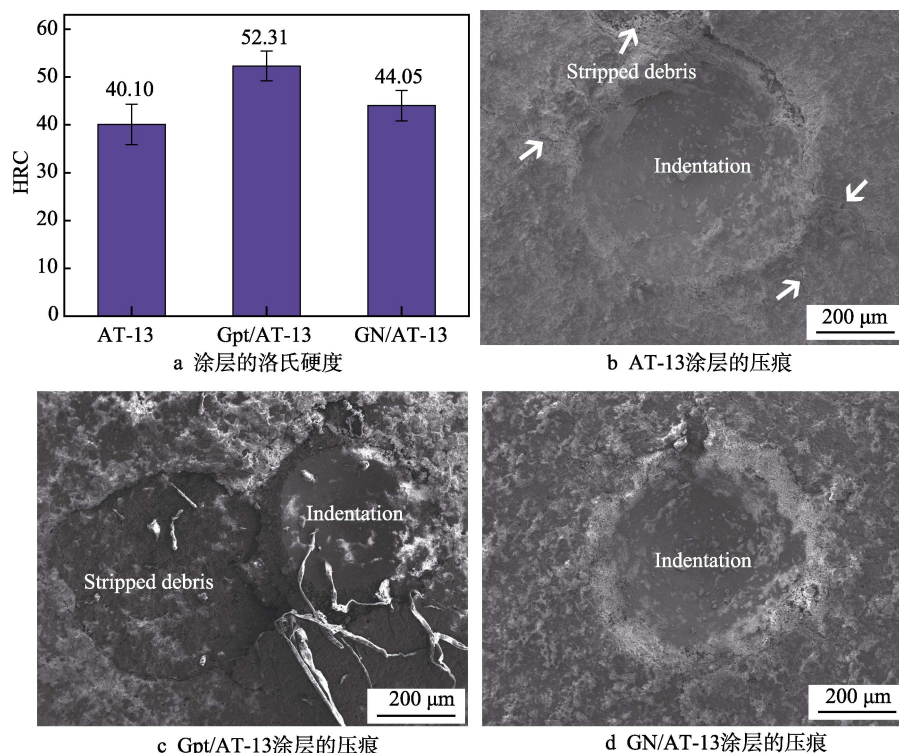


图 4 涂层的洛氏硬度和压痕的 FESEM 照片

Fig.4 Rockwell hardness of coatings a), and the FESEM images of the indentations corresponding to b) AT-13, c) Gpt/AT-13 and d) GN/AT-13 coatings respectively

2.4 涂层的摩擦学性能

三种涂层摩擦系数随载荷的变化如图 5a 所示。载荷为 10 N 时, GN/AT-13 和 Gpt/AT-13 涂层的摩擦系数均比 AT-13 涂层高。这是因为在低载荷下, 涂层磨损率很低, 石墨烯和石墨不足以从涂层中脱离, 此时石墨烯和石墨不仅无法在摩擦界面产生有效的润滑作用, 反而会增大涂层表面粗糙度, 导致摩擦系数升高。在 15、20 N 载荷下, 随着磨损量的增加, 涂

层内部的石墨烯和石墨逐渐被拉出, 在摩擦界面产生有效的润滑作用, 因此 GN/AT13 和 Gpt/AT-13 涂层的摩擦系数明显下降, 而 AT-13 涂层的摩擦系数随载荷变化不明显。当载荷达到 30 N 时, GN/AT-13 涂层的摩擦系数继续下降, 达到了 0.61, 相比 AT-13 涂层, 下降了约 13%, 而 Gpt/AT-13 涂层发生了严重的磨损断裂, 无法测得摩擦系数。

摩擦系数随时间的变化如图 5b 所示。GN/AT-13

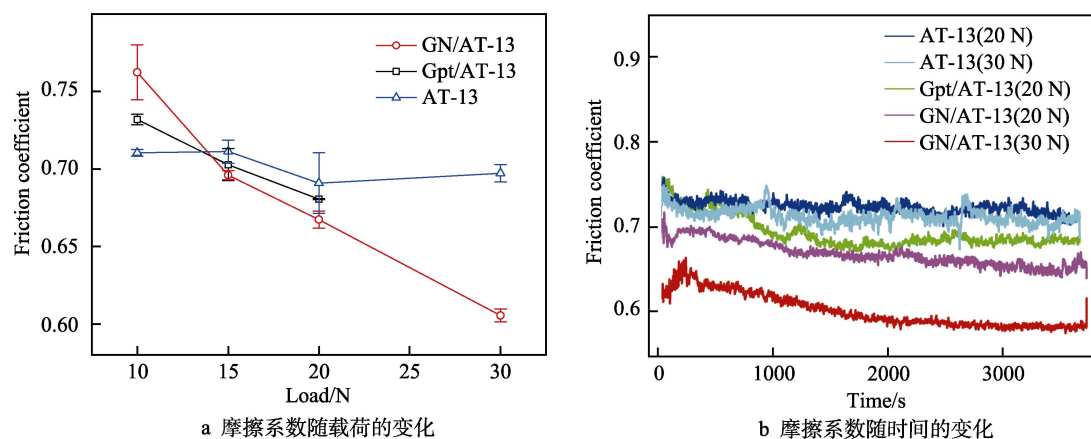


图 5 涂层的摩擦系数随载荷和时间的变化

Fig.5 Variation tendency of the coating friction coefficient: a) under different load and b) with time

涂层的摩擦系数在开始阶段快速升高,随后缓慢下降(箭头处),直至保持稳定。这是由于试验开始处于磨合阶段,摩擦界面的石墨烯较少,难以起到润滑作用。随着试验的进行,石墨烯在摩擦界面处形成了稳定的润滑膜,摩擦系数保持稳定。Gpt/AT-13 涂层初始阶段的摩擦系数也呈现下降趋势,但是波动幅度较大,说明石墨的润滑效果不够稳定。AT-13 涂层的摩擦系数在整个试验过程都有较大幅度波动,属于典型的干摩擦无润滑状态。

三种涂层在不同载荷下的磨损率柱状图如图 6 所示。由于 Gpt/AT-13 涂层在 30 N 载荷下发生磨损断裂,故没有给出相应的磨损率。载荷为 10 N 时,三种涂层磨损率都显著低于更高载荷下的磨损率,说明此时表面应力并未达到涂层的屈服极限。当载荷达到 15 N 时,磨损率迅速增加,发生明显的磨损。图 7a、b 分别是 AT-13 和 GN/AT-13 涂层 20 N 载荷下磨损处的 FESEM 照片,可以看到磨损表面并没有出现明显的裂纹和犁沟,磨损机制主要是塑性形变。鳞片

状磨屑主要由 Si、N、C 元素组成,说明磨屑主要成分是 Si_3N_4 和石墨烯形成的转移膜,其中 Si_3N_4 来自于对偶摩擦副。从图 6 还可以看出,GN/AT-13 涂层的磨损率在不同载荷下都是最低的,说明石墨烯可以有效提高涂层的抗磨损性能。

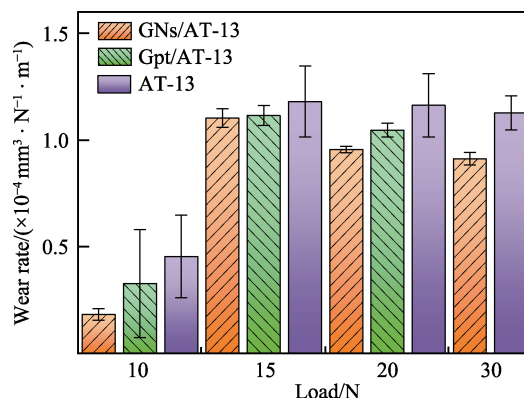
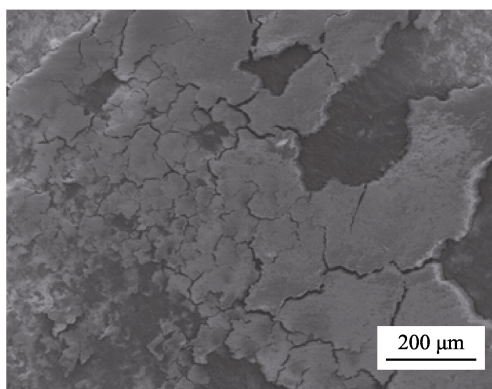
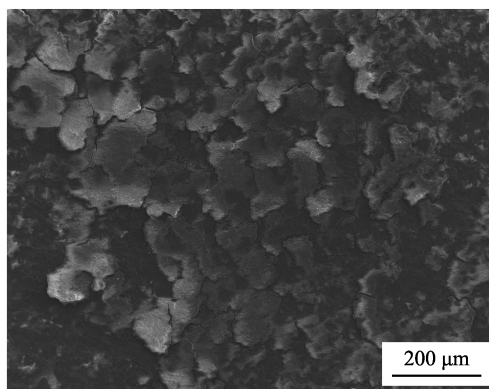


图6 涂层在不同载荷下的磨损率

Fig.6 Wear rate of coatings under different load



a AT-13涂层



b GN/AT-13涂层

图7 20 N 载荷下涂层磨痕的 FESEM 照片

Fig.7 FESEM image of wear scar under 20 N: a) AT-13 coating; b) GN/AT-13 coating

石墨烯和涂层磨痕表面的拉曼光谱图如图 8 所示。石墨烯在 1360、1580、2720 cm^{-1} 处出现了石墨结构典型的 D 峰、G 峰和 2D 峰, D 峰强度很弱, D 峰与 G 峰强度比 I_D/I_G 约为 0.02。AT-13 和 GN/AT-13

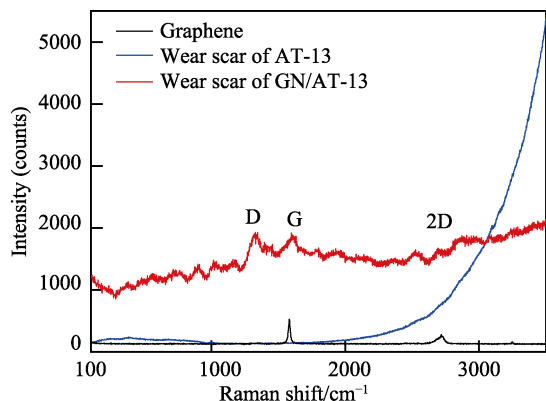


图8 磨痕的拉曼光谱图

Fig.8 Raman spectrum of wear scars

涂层的磨痕都出现了很强的背景荧光,但 GN/AT-13 涂层仍可以观察到石墨烯的 D 峰、G 峰和 2D 峰,说明磨痕表面存在石墨烯转移膜。去除背景荧光后,涂层磨痕处石墨烯的 I_D/I_G 接近于 1,而 I_D/I_G 值对应石墨烯的结构缺陷,值越小,结构缺陷越小^[20],这说明喷涂过程或是摩擦试验过程中石墨烯发生了部分氧化,产生了一定的结构缺陷。

综合以上试验结果,石墨烯的抗磨损减摩机制可以总结为两个方面:一是石墨烯在摩擦界面形成了转移膜,石墨烯具有极低的层间剪切强度和极高的韧性与强度,可以产生有效的润滑作用和表面应力分散作用,从而降低摩擦阻力,阻止涂层表面塑性形变的发生;另一方面,石墨烯提高了涂层的力学性能,石墨烯超薄的层状结构可以牢固嵌入涂层内部晶粒之间,增强涂层的断裂韧性和硬度,有效提高了涂层的承载能力。此外还可以发现,在较高载荷下,GN/AT-13 涂层的摩擦系数和磨损率均随载荷的增大而下降,这

一现象在其他研究石墨烯陶瓷复合材料的文献中也有报道^[21-22]。由此推测石墨烯的抗磨减摩性能很可能与摩擦界面温度密切相关, 随着载荷的增大, 摩擦界面温度必然上升, 从而使得石墨烯的抗磨减摩效果更加显著。这一推测还需要进一步的实验证实。

3 结论

1) 石墨烯可以提升 AT-13 涂层的抗磨减摩性能, 30 N 载荷下, 摩擦系数降低了 13%, 磨损率降低了 19%, 并且在一定范围内, 其抗磨减摩性能随法向载荷的增加有所提升。石墨对涂层抗磨减摩性能提升有限, 且承载能力较差, 高载荷下发生磨损断裂。

2) 石墨烯提高了 AT-13 涂层的硬度和断裂韧性。石墨可以显著提高涂层的硬度, 但会降低涂层的断裂韧性。

3) 石墨和石墨烯的加入显著改变了 AT-13 涂层的物相组成和微观结构。AT-13 涂层中 Al₂TiO₅ 相显著增加, 复合涂层中的 Al₂O₃ 成分较多, Al₂TiO₅ 较少。AT-13 涂层呈现出较为疏松的层状结构, 复合涂层的微观结构更为紧密, 且石墨烯可以牢固嵌入涂层晶粒之间, 难以被拉出, 而石墨与涂层的结合力较弱, 容易被拉出。

参考文献:

- [1] HOLMBERG K, ERDEMIR A. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions[J]. *Friction*, 2017, 5(3): 263-284.
- [2] 蒲吉斌, 王立平, 薛群基. 石墨烯摩擦学及石墨烯基复合润滑材料的研究进展[J]. *摩擦学学报*, 2014, 34(1): 93-112.
PU Ji-bin, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Progress of tribology of graphene and graphene-based composite lubricating materials[J]. *Tribology*, 2014, 34(1): 93-112.
- [3] PORWAL H, GRASSO S, REECE M J. Review of graphene-ceramic matrix composites[J]. *Advances in applied ceramics*, 2015, 112(8): 443-454.
- [4] LLORENTE J, ROMÁN-MANSO B, MIRANZO P, et al. Tribological performance under dry sliding conditions of graphene/silicon carbide composites[J]. *Journal of the european ceramic society*, 2016, 36(3): 429-435.
- [5] RUTKOWSKI P, STOBIEKSKI L, ZIENTARA D, et al. The influence of the graphene additive on mechanical properties and wear of hot-pressed Si₃N₄ matrix composites[J]. *Journal of the european ceramic society*, 2015, 35(1): 87-94.
- [6] LI H Q, XIE Y T, LI K, et al. Microstructure and wear behavior of graphene nanosheets-reinforced zirconia coating[J]. *Ceramics international*, 2014, 40(8): 12821-12829.
- [7] CHEN F, ZHANG Y L, ZHANG Y. Effect of graphene on micro-structure and properties of MAO coating prepared on Mg-Li alloy[J]. *International journal of electrochemical science*, 2017, 12(7): 6081-6091.
- [8] AGEORGES H, CTIBOR P. Comparison of the structure and wear resistance of Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings made by GSP and WSP plasma process with two different powders[J]. *Surface & coatings technology*, 2008, 202(18): 4362-4368.
- [9] ZHANG J J, WANG Z H, LIN P H, et al. Effect of vacuum annealing on the characteristics of plasma sprayed Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2012, 21(5): 782-791.
- [10] 华绍春, 王汉功, 汪刘应, 等. 微弧等离子喷涂 AT13 纳米涂层的工艺优化[J]. *无机材料学报*, 2007, 22(3): 560-564.
HUA Shao-chun, WANG Han-gong, WANG Liu-ying, et al. Optimization of the process parameters of nanostructured AT13 coatings prepared by micro-plasma spraying[J]. *Journal of inorganic materials*, 2007, 22(3): 560-564.
- [11] 张玉叶, 吴文贤, 李强, 等. 等离子喷涂纳米结构 AT13 基涂层工艺图的建立[J]. *表面技术*, 2008, 37(2): 64-66.
ZHANG Yu-ye, WU Wen-xian, LI Qiang, et al. Development of process maps for plasma sprayed nanostructured AT13-based ceramic coatings[J]. *Surface technology*, 2008, 37(2): 64-66.
- [12] LUO H, GOBERMAN D, SHAW L, et al. Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings[J]. *Materials science and engineering: A*, 2003, 346(1): 237-245.
- [13] TIAN W, WANG Y, YANG Y. Fretting wear behavior of conventional and nanostructured Al₂O₃-13wt.%TiO₂ coatings fabricated by plasma spray[J]. *Wear*, 2008, 265(11): 1700-1707.
- [14] DEJANG N, WATCHARAPASORN A, WIROJUPATUMP S, et al. Fabrication and properties of plasma-sprayed Al₂O₃/TiO₂ composite coatings: A role of nano-sized TiO₂ addition[J]. *Surface & coatings technology*, 2010, 204(9/10): 1651-1657.
- [15] GOBERMAN D, SOHN Y H, SHAW L, et al. Microstructure development of Al₂O₃-13wt.%TiO₂ plasma sprayed coatings derived from nanocrystalline powders[J]. *Acta materialia*, 2002, 50(5): 1141-1152.
- [16] 闫明明, 杜三明, 孔二雷, 等. 热处理对 10%Ni-AT13 涂层摩擦磨损性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2017(8): 110-115.
YAN Ming-ming, DU San-ming, KONG Er-lei, et al. Effect of heat treatment on friction and wear properties of 10% Ni-AT13 coating[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2017(8): 110-115.
- [17] 何俊波, 李春福, 姚梦佳, 等. 等离子喷涂 AT13/MoS₂ 复合涂层的摩擦学性能[J]. *金属热处理*, 2015(7): 99-102.
HE Jun-bo, LI Chun-fu, YAO Meng-jia, et al. Tribological performance of AT13/MoS₂ composite coating prepared by plasma spraying[J]. *Heat treatment of metals*, 2015(7): 99-102.
- [18] ZHAO X Q, AN Y L, HOU G L, et al. Friction and wear behavior of plasma-sprayed Al₂O₃-13wt.% TiO₂ coatings under the lubrication of liquid paraffin[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2014, 23(4): 666-675.
- [19] WANG J Z, MANGA K K, BAO Q L, et al. High-yield synthesis of few-layer graphene flakes through electrochemical expansion of graphite in propylene carbonate electrolyte[J]. *Journal of the american chemical society*, 2011, 133(23): 8888-8891.
- [20] BELMONTE M, RAMÍREZ C, GONZÁLEZ-JULIÁN J, et al. The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics[J]. *Carbon*, 2013, 61(11): 431-435.
- [21] WANG J A, CHENG Y, ZHANG Y, et al. Friction and wear behavior of microwave sintered Al₂O₃/TiC/GPLs ceramic sliding against bearing steel and their cutting performance in dry turning of hardened steel[J]. *Ceramics international*, 2017, 43(17): 14827-14835.