

钛合金表面等离子喷涂 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷 涂层的高温摩擦磨损性能

周志强¹, 郝娇山^{1*}, 宋文文¹, 孙德恩², 李黎¹, 蒋永兵¹, 张健¹

(1.重庆川仪调节阀有限公司, 重庆 400707; 2.西南大学 材料与能源学院, 重庆 400715)

摘要: 目的 研究温度对钛合金表面 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层摩擦磨损性能的影响, 探讨涂层在高温下的摩擦磨损机理。方法 采用大气等离子喷涂技术(APS)在 TC4 钛合金表面制备 Al_2O_3 -40% TiO_2 (AT40) 陶瓷涂层。采用扫描电子显微镜(SEM)和能量分散谱仪(EDS), 对 AT40 陶瓷涂层中的微观形貌和物相进行定性分析。借助维氏显微硬度计, 研究 AT40 陶瓷涂层在常温下的截面显微硬度分布规律, 以及高温下的显微硬度。采用多功能摩擦磨损试验机, 测试 AT40 陶瓷涂层在 200、350、500 °C 下的摩擦磨损性能, 并进行原位在线自动 3D 形貌表征。结果 AT40 陶瓷涂层呈典型的热喷涂层状结构, 各相分布均匀, 涂层结构致密, 平均显微硬度相较于 TC4 钛合金基材提高了 81%。AT40 陶瓷涂层在 200、350、500 °C 下的高温硬度分别为 513HV0.3、463HV0.3、448HV0.3。在 200、350 °C 时, AT40 陶瓷涂层的平均摩擦系数分别为 0.18 ± 0.02 和 0.38 ± 0.03 , 磨损率分别为 $(7.8 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $(37.2 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 涂层具有优异的抗高温摩擦磨损性能。500 °C 时, 涂层的平均摩擦系数和磨损率分别为 0.77 ± 0.02 和 $(134.4 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 磨痕深度和磨损体积大幅增加, 耐磨性能降低。结论 AT40 陶瓷涂层在 200 °C 和 350 °C 的磨损机制主要为微区脆性断裂, 在 500 °C 时的磨损机制表现为裂纹扩展引起的分层剥落和轻微磨料磨损。

关键词: 钛合金表面; 等离子喷涂; Al_2O_3 -40% TiO_2 涂层; 高温摩擦磨损

中图分类号: TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)12-0351-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.12.029

High Temperature Tribological and Wear Properties of Plasma Sprayed Al_2O_3 -40% TiO_2 Ceramic Coating on Titanium Alloy

ZHOU Zhi-qiang¹, HAO Jiao-shan^{1*}, SONG Wen-wen¹, SUN De-en²,
LI Li¹, JIANG Yong-bing¹, ZHANG Jian¹

(1. Chongqing Chuanyi Control Valve Co., Ltd., Chongqing 400707, China;

2. School of Materials and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China)

ABSTRACT: Atmospheric plasma spraying (APS) is an advanced surface modification technology, which can improve surface

收稿日期: 2022-10-17; 修订日期: 2023-05-17

Received: 2022-10-17; Revised: 2023-05-17

基金项目: 国家重点研发计划项目(2018YFB2004100)

Fund: National Key R&D Program (2018YFB2004100)

引文格式: 周志强, 郝娇山, 宋文文, 等. 钛合金表面等离子喷涂 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层的高温摩擦磨损性能[J]. 表面技术, 2023, 52(12): 351-359.

ZHOU Zhi-qiang, HAO Jiao-shan, SONG Wen-wen, et al. High Temperature Tribological and Wear Properties of Plasma Sprayed Al_2O_3 -40% TiO_2 Ceramic Coating on Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2023, 52(12): 351-359.

*通信作者 (Corresponding author)

properties of titanium alloy without changing the substrate material, such as wear resistance, corrosion resistance, oxidation resistance and other properties. Many researchers have studied the abrasion resistance and corrosion resistance of Al_2O_3 -13% TiO_2 coating prepared by APS on titanium alloy at room temperature. However, temperature has an important effect on the performance of oxide ceramic coatings and related researches are rarely reported. The work aims to study the effect of temperature on the friction and wear properties of Al_2O_3 -40% TiO_2 (AT40) ceramic coating and explore the friction and wear mechanism of the coating at high temperature.

Commercially available HasC-276(NiMo16Cr15Fe6W4, wt.%) powders and Al_2O_3 -40% TiO_2 (wt.%) with a nominal particle size distribution of $-45+15\ \mu\text{m}$ and $-35+5\ \mu\text{m}$ were prepared as spray powder, respectively. Plain TC4 (Ti-6Al-4V, wt.%) titanium alloy plates (30 mm \times 15 mm \times 8 mm) were used as substrate materials. Prior to APS spraying, the substrates were sand blasted with corundum grit (50~70 mesh) in order to improve the bonding strength between coating and substrate. The coatings were deposited by atmospheric spraying equipment (PRAXAIR 3710M, America) manipulated with a robot (ABB, Sweden).

The plasma deposition process was carried out with optimal process parameters. The HasC-276 layer acted as bonder coating in order to reduce the difference in mechanical properties between TC4 substrate and ceramic coating, which reduced the crack sensitivity and improved the adhesion. The spray thickness of HasC-276 layer and AT40 coating was about 100 μm and 250-300 μm , respectively.

AT40 coating samples were cut with wire cutting and the cross section and surface were polished to a smooth surface with R_a of (0.15 \pm 0.02) μm . The friction and wear properties of AT40 ceramic coating were tested on a multi-function friction wear tester (MFT-5000, China) at 200 $^\circ\text{C}$, 350 $^\circ\text{C}$ and 500 $^\circ\text{C}$ and as well as the in-situ online automatic 3D morphology characterization. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were used to qualitatively analyze the micro morphology and phase of AT40 ceramic coating. The section micro-hardness distribution of AT40 ceramic coating at room temperature and at high temperature was studied with the Vickers micro-hardness tester.

The results show that the AT40 ceramic coating presents a typical thermal spraying layered structure, with uniform distribution of all phases and dense coating structure. The average micro-hardness is 81% higher than that of the TC4 titanium alloy substrate. The high temperature hardness of AT40 ceramic coating at 200, 350 and 500 $^\circ\text{C}$ is 513, 463 and 448HV_{0.3} respectively. At 200 $^\circ\text{C}$ and 350 $^\circ\text{C}$, the average friction coefficient of AT40 ceramic coating is 0.18 \pm 0.02 and 0.38 \pm 0.03 respectively, and the wear rate is (7.8 \pm 0.01) $\times 10^{-5}\ \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ and (37.2 \pm 0.01) $\times 10^{-5}\ \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ respectively and the coating shows excellent high temperature friction and wear resistance. At 500 $^\circ\text{C}$, the average friction coefficient and wear rate of the coating are 0.77 \pm 0.02 and (134.4 \pm 0.01) $\times 10^{-5}\ \text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ respectively, the wear scar depth and wear volume increase significantly, and the wear resistance decreases.

A few small holes and micro-cracks are observed on the surface morphology of AT40 as-sprayed coating, which acts as initial-cracking. During the high temperature wear process, the surface of AT40 coating under the action of friction and compressive stress will generate high local stress, which will cause these initial micro-crack to grow and expand along the oxide structure boundary and the holes of the coating and generate longitudinal through cracks, forming micro brittle fracture. The wear mechanism of AT40 ceramic coating is mainly micro brittle fracture at 200 $^\circ\text{C}$ and 350 $^\circ\text{C}$.

Moreover, with the temperature increasing to 500 $^\circ\text{C}$, the thermal stress inside the coating is the major factor that promotes the crack propagation. It causes the coating to delaminate and peel off, forming peeling pits and wear debris. These peeled particles remain on the surface of the sample and will be crushed to fine debris. These pulled out debris will act as abrasive particles leading to the three-body abrasive wear. Many wear grooves, micro-cracking, wear debris and pores are obviously observed on the worn surface of the AT40 coating at 500 $^\circ\text{C}$ indicating that delamination and peeling caused by crack propagation and slight abrasive wear are the main wear mechanism.

KEY WORDS: titanium alloy surface; plasma spraying; Al_2O_3 -40% TiO_2 coating; high temperature friction and wear

钛合金具有密度低、比强度高、耐腐蚀性能优异及耐疲劳性能好等优点, 广泛应用于航空航天、石油化工等领域^[1]。但钛合金硬度较低、耐磨性能较差、

高温易氧化, 在使用过程中表面易发生磨损, 限制了钛合金在各领域的进一步应用。在工程应用中, 改善钛合金表面耐磨性能的主要手段是利用表面硬化技

术对钛合金表面进行强化与防护, 通过等离子喷涂、激光熔覆等技术手段在其表面制备一层耐磨涂层, 以改善钛合金性能, 延长使役寿命, 并降低成本^[2-4]。其中, 大气等离子喷涂技术具有成本低、效率高、涂层致密且结合强度高优点, 广泛应用于高熔点陶瓷涂层的制备^[5-6]。 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷涂层作为应用较广泛的传统耐磨涂层, 具有优异的强韧比、抗冲蚀能、抗热震性能, 在不锈钢基体、铝合金、镁合金基体表面的室温、高温摩擦磨损机理和性能等方面受到广泛关注^[2,7-10], 可以明显改善合金的耐磨性^[11-12]。何龙等^[13]研究表明, 纳米 Al_2O_3 -40% TiO_2 涂层比微米 Al_2O_3 -40% TiO_2 涂层的微观结构更致密。田博等^[14]研究发现, 随 Al_2O_3 - TiO_2 涂层中 TiO_2 含量的增加, 涂层孔隙率减少, 结合强度增大。易德亮等^[15]提出当 TiO_2 含量的增加时, 涂层的磨损率先降低、后增加。然而, 关于大气等离子喷涂 Al_2O_3 - TiO_2 涂层应用于钛合金表面的研究较少。李新芽等^[16]研究发现, 在钛合金表面等离子喷涂纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层的耐磨性能和高温抗氧化性能均优于微米 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层, 与 Tian 等^[17]的结论相同。Richard 等^[18]研究表明, 在钛合金表面等离子喷涂 Al_2O_3 -13% TiO_2 陶瓷涂层, 可有效改善钛合金的耐磨性能。关于在钛合金表面制备 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层在高温下的摩擦磨损性能的研究罕有报道。

本文采用大气等离子喷涂的方法在钛合金表面制备了 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层, 研究其微观结构及 200、350、500 °C 下的高温摩擦磨损性能, 为钛合金表面喷涂 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层的高温摩擦磨损性能研究提供试验依据和理论支撑。

1 试验

采用美国 PRAXAIR 3710M 等离子喷涂系统制备 HasC-276 过渡涂层及 Al_2O_3 -40% TiO_2 (AT40) 陶瓷涂层, 喷枪型号为 SG100 型, 送粉器型号为 1264 型, HF-2210 型等离子喷涂专用电源。涂层基体材料为 TC4 钛合金, 成分见表 1, 尺寸规格为 30 mm×15 mm×8 mm。喷涂材料为 Al_2O_3 -40% TiO_2 粉末和 Has C-276 粉末, 粒径范围处于(-35+5) μm , 成分见表 2 和表 3。喷涂过渡层是为了减小 TC4 基体与陶瓷涂层之间的物化性质和力学性能的差异, 降低热应力和裂纹敏感性, 提高基体与陶瓷涂层之间的结合强度。喷涂前, 将涂层粉末置于真空干燥箱中, 保持 80 °C 干燥处理

3 h。首先对基体进行除油、清洗和喷砂等预处理, 喷砂材料为棕刚玉, 粒径为 0.5~1.0 mm, 喷砂压强为 0.5 MPa, 粗化 TC4 钛合金基材表面, 以增加涂层与 TC4 基体的结合强度, 同时去除基体表面油污和氧化膜。本研究中所采用的大气等离子喷涂工艺参数见表 4。HasC-276 过渡涂层及 AT40 陶瓷涂层喷涂厚度分别为 100 μm 和 250 μm 。

表 1 TC4 化学成分
Tab.1 Chemical composition of 316L stainless steel
wt./%

Elements	Al	V	C	Fe	Ti
Content	6.21	4.13	0.03	0.04	Bal.

表 2 Al_2O_3 -40% TiO_2 粉末化学成分
Tab.2 Chemical composition of Al_2O_3 -40% TiO_2 powder
wt./%

Oxides	Al_2O_3	TiO_2
Content	60	40

表 3 Has C-276 粉末化学成分
Tab.3 Chemical composition of Has C-276 powder
wt./%

Elements	Fe	Cr	Mo	W	Co	Ni
Content	5.01	16.22	16.02	4.15	2.44	Bal.

采用 Navo NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜观察涂层微观形貌, 结合 Quantax-200 EDX 能谱扫描进行涂层成分分析。采用 Axio Observer 3 m 科研级金相显微镜观察涂层截面的显微组织, 并通过 Image Pro Plus 软件计算 3 个不同视场的孔隙率, 取其平均值。采用 INNOVATEST FALCON 500 维氏硬度测量仪检测涂层的显微硬度, 载荷为 300 g, 加载时间为 15 s, 不同层厚位置取 3 个硬度值。利用高温维氏硬度计 (HVZHT-30) 检测涂层在高温下的显微硬度, 载荷为 500 g, 加载时间 10 s, 每个温度下取 3 个硬度值。

由于等离子喷涂形成的涂层表面粗糙, 采用线切割工艺制备涂层截面试样, 经过热镶嵌、粗磨、精磨、抛光和清洗, 使得涂层表面粗糙度达到 $Ra < 0.2 \mu\text{m}$ 。使用 MFT-5000 多功能摩擦磨损试验机测试 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层在高温下的摩擦磨损性能, 并进行原位在线自动 3D 形貌表征。摩擦副为 9.5 mm 氮化硅磨球, 载荷为 20 N, 干摩擦往复运动, 频率为 2 Hz,

表 4 APS 喷涂工艺参数
Tab.4 Process parameters of APS

Coating	E/V	I/A	Argon flow/(L·min ⁻¹)	Hydrogen flow/(L·min ⁻¹)	Spraying distance/mm	Powder feed rate/(g·min ⁻¹)
Has C-276	60	650	55	6	120	130
AT40	60	680	55	6	100	130

行程为 5 mm, 试验温度分别为 200、350、500 °C, 磨损测试时间 30 min, 实时记录加载力及摩擦系数, 并对磨痕进行实时高速拍照, 高温摩擦磨损试验过程如图 1 所示。试验结束后, 采用 Navo NanoSEM 450 场发射扫描电子显微镜观察磨痕截面形貌。

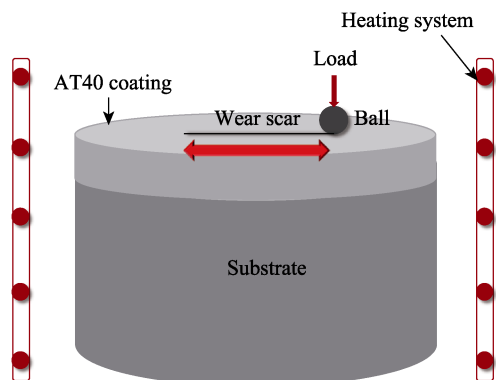


图 1 高温摩擦磨损试验过程
Fig.1 Schematic diagram of friction and wear test process at high temperature

2 结果与分析

2.1 微观形貌

AT40 涂层喷涂态表面形貌及选区放大图如图 2 所示。可以看出, 涂层表面凹凸不平, 呈现片层状堆叠的状态, 不均匀地分布着少量孔洞以及半熔颗粒,

还有在喷涂过程中熔滴发生溅射形成的小颗粒。该涂层主要由大量熔融区和少量半熔或未熔颗粒构成。在大气等离子喷涂过程中, 熔融液滴在未完全熔化的颗粒及已沉积的涂层上重叠、沉积、铺展, 在涂层的表面铺展呈现出凹凸不平的浪花状。微裂纹的形成主要是由于高温熔滴瞬时冷却凝固产生的拉(收缩)应力、熔滴高速撞击已凝固涂层表面产生的撞击力以及涂层形成过程中形成的热应力无法释放^[19]。

AT40 涂层截面研磨抛光后的截面形貌如图 3 所示。可以看出, 从表到里由镶嵌料层、 Al_2O_3 -40% TiO_2 涂层、Has C-276 过渡层以及基体组成, Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层厚度为 0.16~0.20 mm, 过渡层厚度为 0.08~0.12 mm。涂层与过渡层厚度均匀、结构致密, 陶瓷涂层与过渡层之间、过渡层与基体之间凹凸不平的表面相互嵌合, 形成机械钉扎效应^[20], 提高了界面之间的结合强度。在等离子喷涂过程中, 熔滴中因溶解焰流周围空气, 形成了细小的孔隙, 而未充分熔化的粉末颗粒、熔滴飞溅及层间叠加的不完全重叠则在过渡层与基体之间的界面上形成了较大的孔隙^[21]。在过渡层内部也存在一些孔洞和微裂纹, 没有明显的未熔化颗粒。粉末在高温等离子焰中受热熔化, 并高速撞向基体的过程中, 大部分粉末粒子被加热到了熔融状态, 熔滴在撞击基体时, 发生了充分的扁平化, 并逐层堆垛起来。涂层各相均匀分布, 为热喷涂涂层经典的长条状层状堆积结构, 由浅色相区域和深色相区域构成。

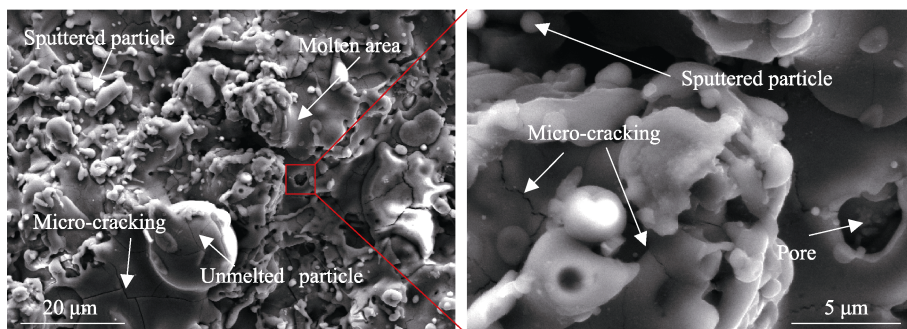


图 2 AT40 陶瓷涂层的表面形貌
Fig.2 Surface morphology of AT40 ceramic coating

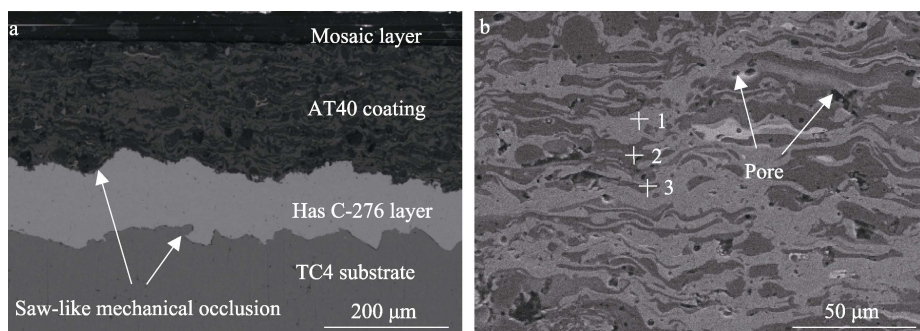


图 3 AT40 陶瓷涂层截面形貌 (a) 和高倍图 (b)
Fig.3 Section morphology (a) and magnification diagram (b) of AT40 ceramic coating

图 3b 中涂层截面组织的 EDS 能谱如图 4 所示。可以看出, 涂层浅色区域内的 Ti 含量和 O 含量较高, 部分深色区域的 Al、O 和 Ti 含量较高, 部分深色区域的 Al、O 含量较高, 而 Ti 含量少。根据 Yang 等^[2]学者的研究文献, 等离子喷涂 Al_2O_3 -40% TiO_2 涂层的相主要是 Al_2TiO_5 相, 还含有少量 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 、Rutile- TiO_2 、Brookite- TiO_2 。 Al_2O_3 和 TiO_2 的熔点分别是 2 054 °C 和 1 857 °C^[19]。

等离子喷涂的焰流温度高, 当其温度高于 2 054 °C 时, 熔融的 TiO_2 和 Al_2O_3 具备更好的热力学动力条件, 发生化学反应生成的 Al_2TiO_5 具有良好的耐热冲击、耐蚀、耐磨性能^[22]。部分 α - Al_2O_3 瞬间冷却凝固, 导致熔体颗粒过冷, 发生晶型转变, 生成亚稳态的 γ - Al_2O_3 , 其临界成核自由能较低, 所以更易形核, 且形核数量较多^[23], 而残留的未熔或半熔的 α - Al_2O_3 颗粒未发生相变, 以球形包裹物的形式存在于涂层中^[24]。在此过程中, Al_2O_3 和 TiO_2 也可能发生固溶^[25]。因此, 涂层中长条层片状的浅色相为 TiO_2 , 深色相为 Al_2TiO_5 、 α - Al_2O_3 、 γ - Al_2O_3 。

2.2 力学性能

陶瓷涂层的显微硬度对其在高温下的耐磨性能有着重要的影响。AT40 陶瓷涂层在室温下的截面显

微硬度如图 5a 所示。可以发现, 室温下, TC4 基体材料的硬度约为 320HV0.3, 在接近结合界面区域时, TC4 基体的硬度值略有增加。这是由于在喷涂过程中飞行粒子对 TC4 基体的高速冲击造成的形变强化效应^[19]。Has C-276 过渡层的平均显微硬度约为 380HV0.3, AT40 陶瓷涂层的平均显微硬度为 580HV0.3, 硬度值相较于 TC4 基材提高了 81%。另外, 大气等离子喷涂技术制备的过渡层和表面工作层的显微硬度均呈现先升高后降低、涂层中心部位硬度值达到最高的趋势。这可能是与在喷涂该涂层尾声过程中的枪距相对变短, 粉末加速距离缩短有关。

AT40 涂层在 200、350、500 °C 高温下的显微硬度如图 5b 所示。随温度的升高, AT40 陶瓷涂层的显微硬度有降低的趋势, 平均显微硬度值由 513HV0.3 降低至 448HV0.3。然而, AT40 陶瓷涂层在 500 °C 时的显微硬度仍然是显著高于钛合金基材。通常, 硬度表示材料局部抵抗外部硬物压入材料表面的能力, 涂层的显微硬度值越高, 说明涂层的耐磨性越好^[16]。

从 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层在不同温度下的磨痕三维形貌 (见图 6) 可以看出, 在 200 °C 时, 涂层表面磨痕极其轻微, 平均磨损深度仅为 0.353 μm , 表面 AT40 陶瓷涂层在此温度下具有优异的耐高温磨损性能。当温度升至 350 °C 时, 涂层表面开始出现轻微

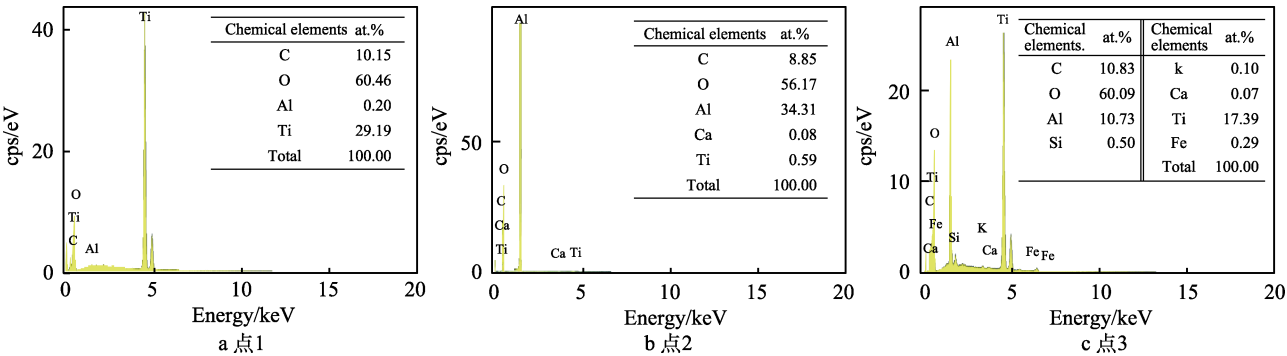


图 4 图 3b 中 AT40 陶瓷涂层截面的 EDS 能谱
Fig.4 EDS energy spectra of AT40 ceramic coating section at (a) point 1, (b) point 2 and (c) point 3 in Fig.3b

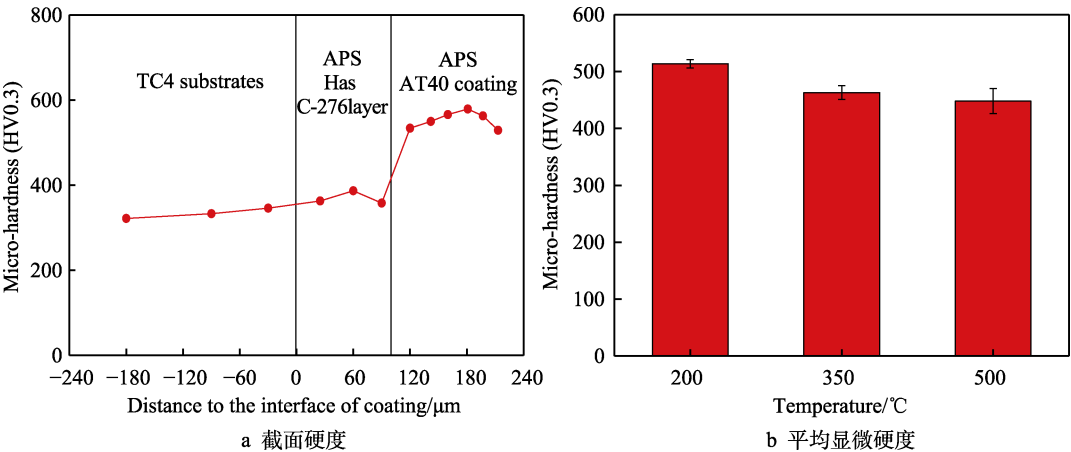


图 5 AT40 陶瓷涂层的截面硬度及在高温下的平均显微硬度
Fig.5 Section hardness (a) and average micro-hardness (b) of AT40 ceramic coating at different temperature

的“犁沟”状磨痕,平均磨损深度为 $4.551\ \mu\text{m}$;当温度升至 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,涂层表面的磨痕宽度和深度迅速变大,平均磨损深度达到了 $47.712\ \mu\text{m}$ 。

AT40 涂层在高温下的磨痕投影面积、平均磨痕深度和磨损量对比如图 7 所示。在 $200\ ^\circ\text{C}$ 和 $350\ ^\circ\text{C}$ 时,AT40 涂层表面磨痕的平均深度分别为 0.353 、 $4.551\ \mu\text{m}$,对应的磨痕投影面积分别为 2.26 、 $3.06\ \text{mm}^2$ 。 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,涂层表面磨痕的平均深度增加到 $47.712\ \mu\text{m}$,磨痕投影面积增大到 $10.11\ \text{mm}^2$,磨损体积从 $0.028\ \text{mm}^3$

显著增加到 $0.484\ \text{mm}^3$ 。因此, Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层在 $350\ ^\circ\text{C}$ 以下具有优异的高温耐磨性能,温度到达 $500\ ^\circ\text{C}$ 时,涂层的抗高温摩擦磨损性能降低明显。

Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层在不同温度下的摩擦系数和磨损率的变化如图 8 所示。AT40 涂层在 200 、 $350\ ^\circ\text{C}$ 下的平均摩擦系数分别为 0.18 ± 0.02 和 0.38 ± 0.03 ,低于室温下工业钛合金的平均摩擦系数 (0.5)。这是由于涂层表面一些未熔 Al_2O_3 颗粒可以起到微轴

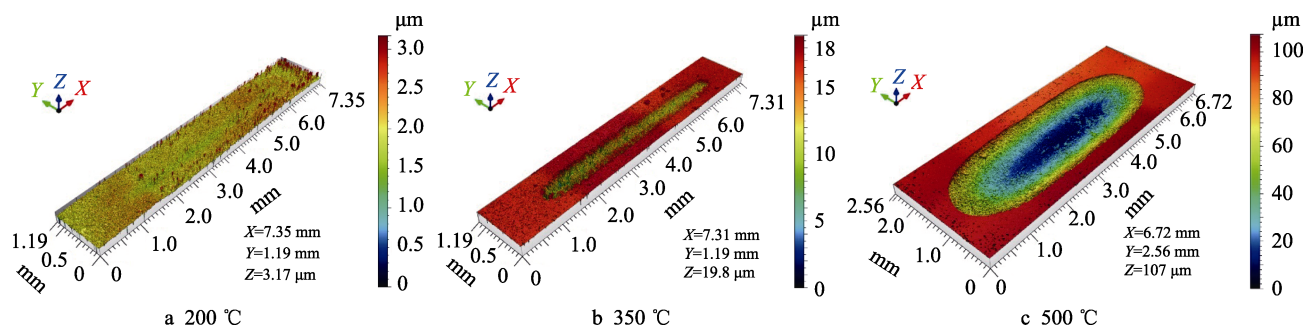


图 6 AT40 陶瓷涂层在不同温度下的磨痕三维形貌

Fig.6 Three-dimensional morphology of AT40 ceramic coatings at different temperature

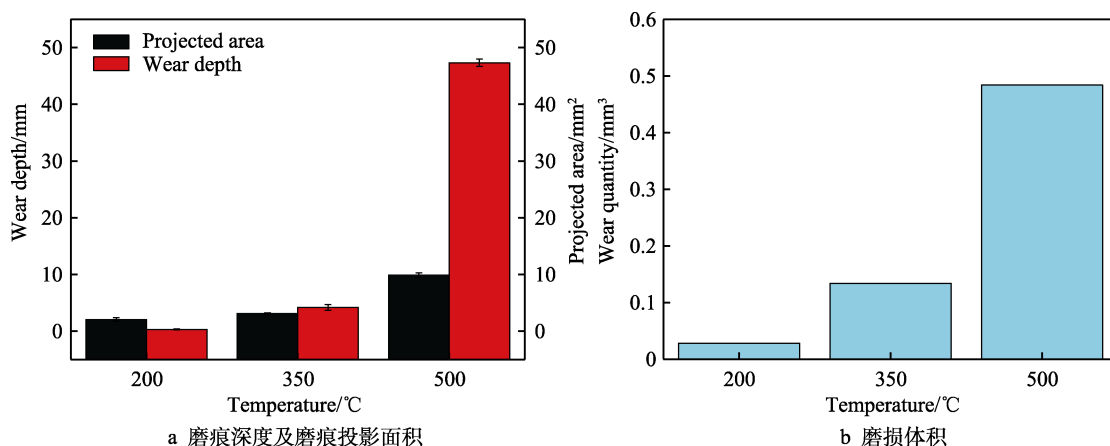


图 7 AT40 陶瓷涂层在不同温度下的磨痕深度、磨痕投影面积和磨损体积

Fig.7 Wear depth and projected area of wear (a) and wear volume (b) of AT40 ceramic coatings at different temperature

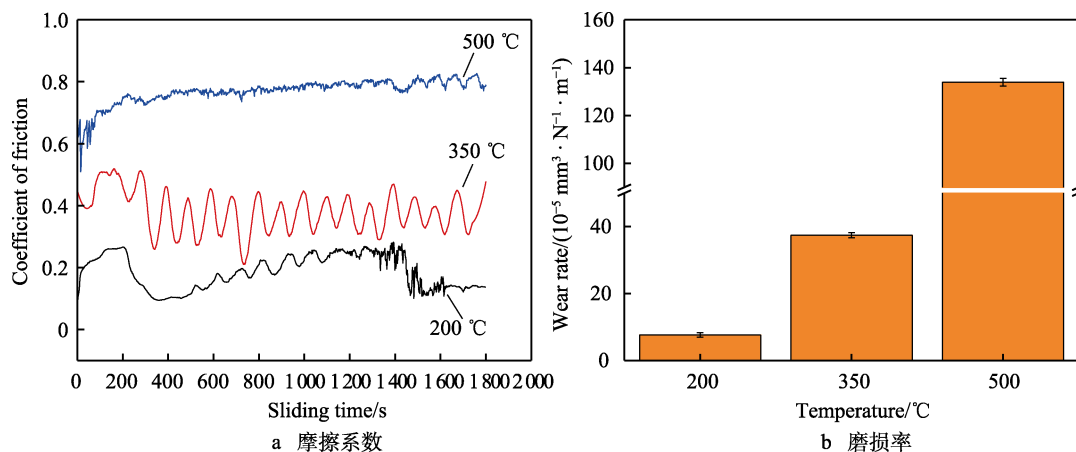


图 8 AT40 陶瓷涂层在不同温度下的摩擦系数和磨损率

Fig.8 Friction coefficients (a) and wear rate (b) of AT40 ceramic coatings at different temperature

承的作用^[26-27], 从而减小了涂层与摩擦副的接触面积。从图 8a 可以看出, 随着试验温度的升高, 涂层的平均摩擦系数逐渐增大, 500 °C 时, 涂层平均摩擦系数增大到 0.77 ± 0.02 。这是因为在摩擦磨损试验过程中, 随着温度的升高, 涂层的硬度呈现逐渐下降的趋势, 喷涂产生的微裂纹迅速扩展, 导致陶瓷涂层内部不同堆片之间的黏结强度下降, 涂层局部剥落, 增加了涂层表面的粗糙度, 使得摩擦阻力增大^[17]。同时, 从图 6 可以看出, 随着温度的升高, 氮化硅磨球嵌入涂层的体积增大, 涂层与对磨副的接触面积大幅增加, 导致摩擦系数不断增大。与图 6 的磨损三维形貌和图 7 的磨损体积相对应, 随着温度的升高, 磨损率逐渐呈现逐渐增大的趋势。200、350 °C 时, 涂层的磨损率分别为 $(7.8 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $(37.2 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 涂层具有优异的抗高温摩擦磨损性能。500 °C 时, 涂层的磨损率增大到 $(134.4 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 涂层在此温度下的耐磨性能降低。

2.3 磨损机理分析

AT40 陶瓷涂层经过高温摩擦磨损试验后的磨痕截面形貌如图 9 所示。从图 9a、b 可以看出, AT40 磨痕较窄、较浅, 涂层截面平整, 整体涂层没有发生明显的塑性变形, 在宏观尺度上难以分辨磨痕的整体形貌, 说明 AT40 涂层在 200 °C 和 350 °C 下具有优异的抗高温摩擦磨损性能。从图 9c 可以看出, AT40 陶瓷涂层在经过 500 °C 高温摩擦磨损试验后, 存在明

显的弧状截面磨痕及剥落的磨屑, 磨痕底部有大量的纵向裂纹贯穿层状涂层。AT40 陶瓷涂层在 500 °C 摩擦磨损试验后的表面形貌如图 10 所示。可以看出, 摩擦磨损试验后涂层的表面“犁沟”状磨痕比较明显, 有大量的曲折裂纹, 没有明显的沿相扩展的痕迹, 存在大量的黑色孔洞即剥落坑。这是由于涂层在热应力、压应力和摩擦力的共同作用下, 裂纹扩展导致涂层剥落^[28]。涂层的剥落与物相不存在明显的关系, 深色相 (TiO_2) 和浅色相 (Al_2TiO_5 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) 均发生剥落, 表现为脆性断裂。

AT40 陶瓷涂层在高温下的摩擦磨损原理如图 11 所示。涂层由主要由浅色相 TiO_2 和深色相 Al_2TiO_5 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 组成, 各相之间结合致密, 含有少量的细小孔洞和初始微裂纹等缺陷。在高温摩擦磨损过程中, 受到摩擦力及压应力作用的 AT40 涂层表面会产生较高的局部应力, 导致这些初始微裂纹沿着涂层的层边界、孔洞等处增长、扩展, 并生成纵向贯穿裂纹, 形成微区脆性断裂。当温度升高至 500 °C 时, 涂层内部的热应力促使裂纹进一步扩展, 导致涂层分层剥落, 形成剥落坑和磨屑, 而这些剥落的颗粒残留在试样表面, 在摩擦力的作用下, 被压碎形成细小的磨粒, 在磨球与涂层之间形成轻微的“三体磨料磨损”^[5], 从而出现“犁沟”状磨痕。因此, AT40 陶瓷涂层在 200 °C 和 350 °C 的磨损机制主要为微区脆性断裂, 在 500 °C 时的磨损机制表现为裂纹扩展引起的分层剥落和轻微磨料磨损。

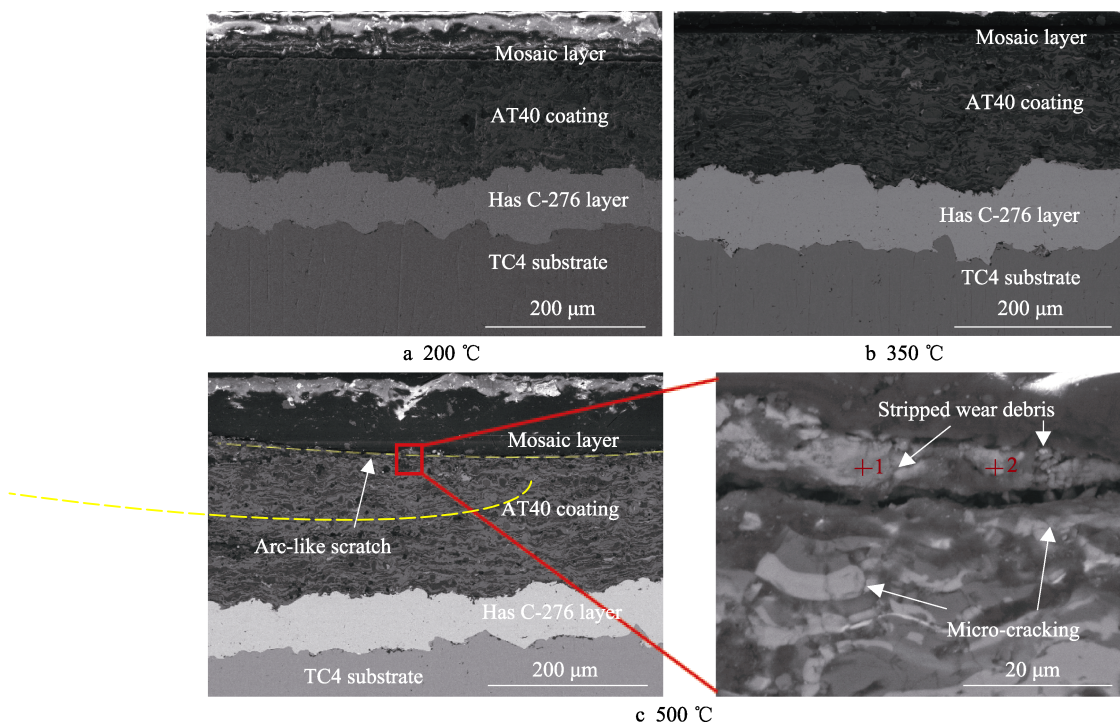


图 9 AT40 陶瓷涂层在不同温度下的磨痕横截面形貌
Fig.9 Cross-sectional morphology of AT40 ceramic coating after friction and wear test at different temperature

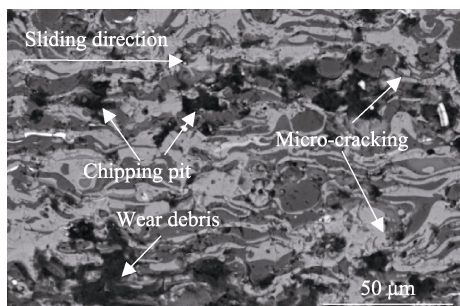


图 10 AT40 陶瓷涂层在 500 °C 下的磨痕表面形貌
Fig.10 Surface morphology of AT40 ceramic coating after friction and wear test at 500 °C

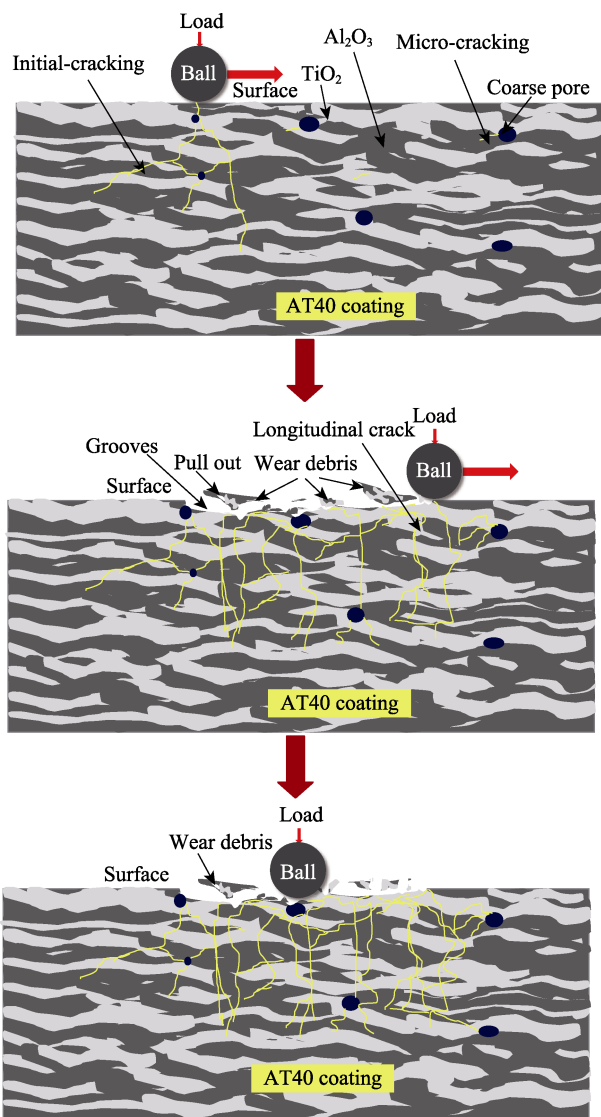


图 11 AT40 涂层在干摩擦条件下的摩擦磨损原理
Fig.11 Schematic diagram of friction and wear mechanism for AT40 coating under dry friction condition

3 结论

采用大气等离子喷涂技术制备了 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层,研究了 AT40 陶瓷涂层的微观形貌、力学

性能及高温摩擦磨损性能,并给出了涂层高温摩擦磨损过程模型。结果表明:

1) AT40 陶瓷涂层呈典型的热喷涂层状结构,各相分布均匀,结构致密,相比于钛合金基体,平均显微硬度提高了约 81%。AT40 陶瓷涂层在 200、350、500 °C 下的高温硬度分别为 513HV0.3、463HV0.3、448HV0.3。

2) 随着温度的升高,AT40 陶瓷涂层的平均摩擦系数逐渐增大。200 °C 和 350 °C 时,涂层的平均摩擦系数分别为 0.18 ± 0.02 和 0.38 ± 0.03 ,磨损率分别为 $(7.8 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 和 $(37.2 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,涂层具有优异的抗高温摩擦磨损性能。500 °C 时,涂层的平均摩擦系数和磨损率分别为 0.77 ± 0.02 和 $(134.4 \pm 0.01) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,磨痕深度和磨损体积大幅增加,耐磨性能降低。

3) 大气等离子喷涂技术制备的 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷涂层,含有少量的细小孔洞和初始微裂纹等缺陷,在高温摩擦磨损过程中,这些初始微裂纹沿着涂层的层边界、孔洞等处增长、扩展,并生成纵向贯穿裂纹,形成微区脆性断裂。当温度升至 500 °C 时,涂层内部的热应力促使裂纹进一步扩展,导致涂层分层剥落,形成剥落坑和磨屑,磨屑在磨球与涂层之间形成“三体磨料磨损”。AT40 陶瓷涂层在 200 °C 和 350 °C 的磨损机制主要为微区脆性断裂,在 500 °C 时的磨损机制表现为裂纹扩展引起的分层剥落和轻微磨料磨损。

参考文献:

- [1] 王欣, 罗学昆, 宇波, 等. 航空航天用钛合金表面工程技术研究进展[J]. 航空制造技术, 2022, 65(4): 14-24.
WANG X, LUO X K, YU B, et al. Research Progress on Surface Engineering Technology of Aerospace Titanium Alloys[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2022, 65(4): 14-24.
- [2] YANG K, LI J Q, WANG Q Y, et al. Effect of Laser Remelting on Microstructure and Wear Resistance of Plasma Sprayed Al_2O_3 -40% TiO_2 Coating[J]. Wear, 2019, 426/427: 314-318.
- [3] BAI H Q, ZHONG L S, KANG L, et al. A Review on Wear-Resistant Coating with High Hardness and High Toughness on the Surface of Titanium Alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 882: 160645.
- [4] 周志杰, 许磊, 杜彦斌, 等. 钢表面激光熔覆铁/镍基合金熔覆层的组织与性能研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2021, 38(2): 69-74.
ZHOU Zhi-jie, XU Lei, DU Yan-bin, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding Fe/Ni Base Alloy Coating on 20Cr13 Surface Steel[J]. Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition), 2021, 38(2): 69-74.

- [5] 叶辉, 李强, 魏振毅, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 涂层在干摩擦条件下的磨损机制转变图[J]. 摩擦学报, 2009, 29(3): 246-250.
YE H, LI Q, WEI Z Y, et al. The Wear Mechanisms Transition Map of Plasma Sprayed Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 Coating under Dry Sliding[J]. Tribology, 2009, 29(3): 246-250.
- [6] 王少鹏, 李争显, 杜继红. 钛合金表面等离子喷涂涂层材料的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(5): 93-97.
WANG S P, LI Z X, DU J H. Research Progress in Plasma Spray Coating Materials on the Titanium Alloy Substrates[J]. Surface Technology, 2013, 42(5): 93-97.
- [7] 王超, 宋仁国. 等离子喷涂纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 陶瓷复合涂层高温氧化和热震性能研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(14): 145-147.
WANG C, SONG R G. High Temperature Oxidation and Thermal Shock of Plasma Sprayed Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Ceramic Coating[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(14): 145-147.
- [8] 张彬. 等离子喷涂 Al_2O_3 - TiO_2 涂层工艺与摩擦学性能研究[D]. 北京: 机械科学研究总院, 2013.
ZHANG B. Study on the Process and Tribological Properties of Plasma Sprayed Al_2O_3 - TiO_2 Coating[D]. Beijing: Academy of Machinery Science and Technology, 2013.
- [9] 宋仁国, 王超, 卢果. 等离子喷涂 Al_2O_3 -40% TiO_2 陶瓷复合层的微观结构及耐磨性能[J]. 材料保护, 2012, 45(8): 58-59.
SONG R G, WANG C, LU G. Microstructure and Wear Resistance of Plasma Sprayed Al_2O_3 -40% TiO_2 Ceramic Composite Coatings[J]. Materials Protection, 2012, 45(8): 58-59.
- [10] 李兴成, 陈菊芳. 镁合金表面等离子喷涂 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷涂层的耐腐蚀性研究[J]. 表面技术, 2012, 41(2): 20-22.
LI X C, CHEN J F. Research on Corrosion Resistance of Al_2O_3 - TiO_2 Ceramic Coating Prepared by Plasma Spraying on Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2012, 41(2): 20-22.
- [11] UTU I D, MARGINEAN G, HULKA I, et al. Properties of the Thermally Sprayed Al_2O_3 - TiO_2 Coatings Deposited on Titanium Substrate[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015, 51: 118-123.
- [12] 任靖日, 金石三. Al_2O_3 -40% TiO_2 和 Cr_2O_3 等离子喷涂层的摩擦磨损特性[J]. 摩擦学报, 2000, 20(1): 18-21.
REN J R, KIM S S. Friction and Wear Characteristics of Plasma Sprayed Al_2O_3 -40% TiO_2 and Cr_2O_3 Coatings on Aluminum Alloy[J]. Tribology, 2000, 20(1): 18-21.
- [13] 何龙, 谭业发, 屠义强, 等. 铝合金表面纳米 Al_2O_3 -40% TiO_2 复相陶瓷涂层力学与摩擦学性能[J]. 机械工程学报, 2013, 49(2): 79-86.
HE L, TAN Y F, TU Y Q, et al. Mechanical and Tribological Properties of Nanostructured Al_2O_3 -40% TiO_2 Multiphase Ceramic Coatings on the Surfaces of Aluminum Alloy[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2013, 49(2): 79-86.
- [14] 田博, 丁庆军, 赵盖, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 - TiO_2 陶瓷涂层摩擦学性能研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(22): 142-144.
TIAN B, DING Q J, ZHAO G, et al. Tribological Behavior of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Coatings[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(22): 142-144.
- [15] 易德亮, 冶银平, 尹斌, 等. 等离子喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 纳米复合涂层的制备、结构及摩擦学性能[J]. 摩擦学报, 2011, 31(4): 362-368.
YI D L, YE Y P, YIN B, et al. Preparation, Structures and Tribological Properties of Plasma Sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ Nanocomposite Coatings[J]. Tribology, 2011, 31(4): 362-368.
- [16] 李新芽, 邵红红, 张保森, 等. 等离子喷涂微、纳米 Al_2O_3 -13% TiO_2 涂层的高温摩擦磨损特性[J]. 材料保护, 2019, 52(10): 1-7.
LI X Y, SHAO H H, ZHANG B S, et al. High-Temperature Tribological Properties of Plasma Sprayed Al_2O_3 -13% TiO_2 Coatings with Microstructured and Nanostructured Feedstocks[J]. Materials Protection, 2019, 52(10): 1-7.
- [17] TIAN W, WANG Y, YANG Y. Fretting Wear Behavior of Conventional and Nanostructured Al_2O_3 -13wt% TiO_2 Coatings Fabricated by Plasma Spray[J]. Wear, 2008, 265(11/12): 1700-1707.
- [18] RICHARD C, KOWANDY C, LANDOULSI J, et al. Corrosion and Wear Behavior of Thermally Sprayed Nano Ceramic Coatings on Commercially Pure Titanium and Ti-13Nb-13Zr Substrates[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010, 28(1): 115-123.
- [19] RICHTER A, BERGER L M, SOHN Y J, et al. Impact of Al_2O_3 -40wt.% TiO_2 Feedstock Powder Characteristics on the Sprayability, Microstructure and Mechanical Properties of Plasma Sprayed Coatings[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(16): 5391-5402.
- [20] 刘慧敏, 王洪斌, 杨滨, 等. 原位 TiC 颗粒对喷射成形铝合金组织的影响[J]. 北京科技大学学报, 2003, 25(4): 337-340.
LIU H M, WANG H B, YANG B, et al. Effect of In-Situ TiC Particles on Microstructure of Spray-Deposited 7075 Alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 25(4): 337-340.
- [21] 李新芽. 钛合金等离子喷涂 Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 涂层制备及摩擦学性能研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
LI X Y. Fabrication of Plasma Sprayed Al_2O_3 -13wt.% TiO_2 Coating on Titanium Alloy and Its Tribological Properties[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019.
- [22] ZHAO J L, LI J L, ZHANG X F, et al. Fabrication of Porous Al_2TiO_5 - Al_2O_3 Ceramics Using Al_2O_3 Hollow Spheres Coated with TiO_2 Sol[J]. Ceramics International, 2022, 48(19): 27349-27359.