

表面摩擦磨损与润滑

热喷涂金属基防滑耐磨涂层的研究进展

吴庆丹¹, 肖金坤¹, 张嘎², 张超¹

(1.扬州大学 机械工程学院, 扬州 225127; 2.中科院兰州所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 采用热喷涂技术制备的金属基防滑涂层能有效增强材料表面间的摩擦阻力, 同时在耐磨及防腐等方面表现出良好的性能, 在工业生产、海洋平台及船舶甲板等领域有广泛应用。相对于高分子防滑涂层, 金属基涂层具有使用寿命长、摩擦系数稳定、不使用有毒溶剂等优点。首先介绍了金属基防滑涂层的防滑原理、制备工艺及特点, 分别阐述了四类金属基 (Al 基、Fe 基、NiCr 基和 Co 基) 防滑涂层的研究现状及其应用背景, 分析喷涂工艺参数、粉末参数、服役环境等因素对涂层摩擦学行为的影响规律。作为防滑涂层, Al 基涂层具有良好的耐腐蚀性能且价格相对低廉; Fe 基、NiCr 基均表现出较好的抗高温磨损性能及耐蚀性能, 但 Fe 基非晶涂层成本偏高; Co 基涂层的低温耐磨性较优越。在实际应用中需要根据服役条件选择防滑材料, 再根据材料本身特性选取相应的喷涂工艺。最后提出新型防滑材料、涂层制备技术及先进表征技术应是今后金属基防滑涂层的重点研究方向。

关键词: 热喷涂; 金属基; 涂层; 防滑; 耐磨

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)04-0251-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.04.037

Thermal Sprayed Metal-based Non-skid Wear-resistant Coatings

WU Qing-dan¹, XIAO JIN-kun¹, ZHANG Ga², ZHANG Chao¹

(1.School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Metal-based non-skid coatings prepared by adopting thermal spraying technology can effectively enhance frictional resistance between material surfaces, and show excellent performance in terms of wear resistance and corrosion prevention, hence they are widely used in fields of industrial production, offshore platform and ship deck. Compared with polymer macromolecular non-skid coatings, metal-based coatings have such advantages as long service life, stable friction coefficient and no toxic solvent. Firstly, anti-skid principle, preparation technology and characteristics of the metal-based non-skid coatings were introduced. Research status and application background of four types of metal base (Al-based, Fe-based, NiCr-based and Co-based) were illustrated. Law of influence of such factors as spraying process parameters, powder parameters and service environment on tribological behavior of the coatings was analyzed. As non-skid coatings, Al-based coatings feature in good corro-

收稿日期: 2017-11-04; 修订日期: 2017-12-17

Received: 2017-11-04; Revised: 2017-12-17

基金项目: 江苏省海洋科技项目 (HY2017-10); 扬州市杰出青年基金 (ZR2017018); 扬州大学大学生科创项目 (x20170374)

Fund: Supported by the Jiangsu Marine Science and Technology Project (HY2017-10); Yangzhou Outstanding Youth Fund (ZR2017018) and Yangzhou University Students Innovation Project (x20170374)

作者简介: 吴庆丹 (1991—), 女, 硕士研究生, 研究方向为热喷涂金属基涂层。

Biography: WU Qing-dan (1991—), Female, Master graduate student, Research focus: thermal sprayed metal matrix coatings.

通讯作者: 张超 (1981—), 男, 博士, 教授, 博导, 研究方向为主要研究方向为热喷涂功能与结构涂层。

Corresponding author: ZHANG Chao (1981—), Male, Ph. D., Professor, Doctoral tutor, Research focus: thermal sprayed function and structure coatings.

sion resistance and low price; Fe-based and NiCr-based coatings show good high temperature corrosion resistance and erosion resistance; but Fe-based amorphous coatings are at high cost; and Co-based coatings exhibit excellent low temperature corrosion resistance. In practical application, antiskid materials are selected according to service conditions, and spraying technologies are selected according to characteristics of the material itself. Finally, it was proposed that new non-skid materials, coating preparation technology and advanced characterization techniques would be focused research directions of metal-based non-skid coatings in the future.

KEY WORDS: thermal spray; metal base; coating; non-skid; wear resistance

防滑涂层通过增强材料接触表面的摩擦阻力达到防滑目的,接触摩擦阻力的大小与两个物体接触表面状况(如粗糙度、压力)、配副材料的选择等密切相关。防滑原理有粗糙表面凹凸处的物理咬合、切削作用、粘滞作用等。配副材料的选择对防滑性能十分重要,通常硬-硬施加载荷后咬合力比较大,软-软结合的后接触面积大、范德华力大,硬-软施加载荷后接触面产生犁削效应。涂层防滑性能的好坏可用涂层的摩擦系数来定量表征,按照摩擦副相对运动的速度一般分为静态防滑系数和动态防滑系数,按照摩擦副的接触类型一般分为干态、水湿态和油润滑状态下的防滑系数^[1]。我国国家标准、美国军标等相关规定中提出平面牵引法和平面滑动法是常用的测量静摩擦系数和动摩擦系数的方法。表 1 给出了摩擦系数安全等级的划分。但在一些特殊场合,如甲板漆的摩擦系数应在 0.7 以上,以确保人员和设备的安全,且要有较高的水湿态和油润态摩擦系数,并满足抗冲蚀性能、耐腐蚀的要求^[2-3]。

表 1 美国材料与测试学会 (ASTM)
提供的摩擦系数安全等级^[2]

Tab.1 The safety level of friction coefficient provided by
American Society for materials and testing (ASTM)^[2]

防滑系数	<0.4	0.4~0.5	0.5~0.6	>0.6
安全等级	非常危险	危险	基本安全	非常安全

在工程实践中,利用摩擦传递动力或防止滑动的应用非常广泛,如工业生产中各种依靠摩擦传动的起重运输机械、爬壁机器人、车用离合器和刹车片等^[4]。船舶及海上钻井平台也需要提高工作接触面上的摩擦系数,以确保操作人员和机械装备的安全^[5-7]。高分子聚合物涂层以及金属基涂层是常用的防滑涂层。采用热喷涂技术制备的金属基防滑涂层作为一种功能涂层,可以增强材料表面的摩擦系数和硬度,起到防滑耐磨等作用。热喷涂技术是利用热源将粉末、丝材或棒材加热至熔融或半熔融状态,在基体表面形成结构与功能涂层的一类表面技术^[8],具有喷涂材料广泛、基体形状与尺寸不受限制、涂层厚度易控制、工

艺操作简单、效率高等特点,能够实现零部件的表面强化、修复及改性^[9]。金属基防滑涂层作为无机防滑涂层中的一类,相较于高分子聚合物防滑涂层,具有寿命长、摩擦系数稳定、不使用毒性有机溶剂以及更好的抗磨损和抗高温氧化性能^[10-11]。20 世纪六七十年代,采用热喷涂铝酸镍防滑涂层的 CVA-59 号航母偏流板经起飞飞机 4200 架次,其中 1119 架次经受了燃气喷射气流的作用,只有少量点蚀并可进一步使用。20 世纪 90 年代初,美国 NKF 工程公司曾用热喷涂方法把含 SiC 的铝线材料涂覆到舰载飞机的钢质甲板表面,与此同时, Duralcan 90/10 铝基防滑涂层也相继进入了试验阶段,并在美国海军 5 艘舰船上进行了实践,取得满意的效果^[12]。我国全军装备维修表面工程研究中心采用铝基氧化铝金属陶瓷复合粉芯丝材,成功制备了一种舰船钢板用防滑涂层,在海军某潜艇上应用表明,防滑复合涂层体系的性能优良^[13]。

近年来,由于广泛的需求,金属基防滑涂层得到了迅猛发展,现代船舶及海洋装备对防滑性能提出了更高要求,很多研究者正在从事金属陶瓷复合涂层和非晶合金等防滑涂层的研究和应用,以 NiCr-Cr₃C₂ 为代表的金属基涂层已被广泛应用于船舶及海洋平台等场合^[14-16]。在汽车工业中,防滑涂层有重要的应用价值,如汽车离合器、刹车片等部位喷涂防滑耐磨涂层,不仅可以提高汽车的刹车性能,还能有效延长零部件的使用寿命。

1 热喷涂技术

热喷涂技术能够改变零部件表面特性,使材料表面获得不同于基体的性能,如更好的耐磨、耐蚀、抗氧化和润滑等性能。热喷涂技术可喷涂材料的范围极广(金属、陶瓷、高分子聚合物),尤其在金属基防滑涂层制备方面有着广泛应用。目前应用较广的是火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂、爆炸喷涂和超音速火焰喷涂等技术,图 1 是常用热喷涂工艺的粒子温度范围和速度范围^[17]。

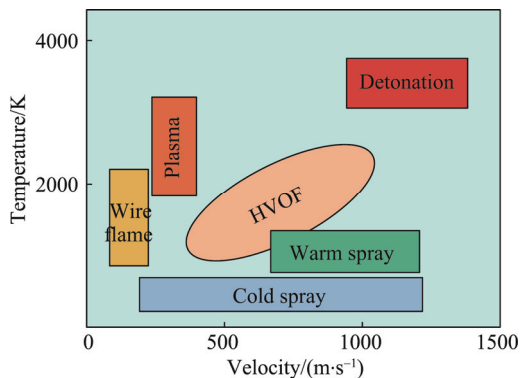


图 1 不同热喷涂技术的火焰温度及粒子可达到的速度^[17]

Fig.1 Flame temperature of different thermal spray methods and obtainable particle velocity range^[17]

粉末火焰喷涂以燃烧火焰为热源,操作简单、投资少,但焰流温度较低,粒子飞行速度较小,仅适用于熔点较低的金属或合金。涂层常含有半熔化颗粒,孔隙率较高,氧化比较严重,致密度较低^[18]。双丝电弧喷涂以两根金属丝材在喷枪端部短路产生的电弧为热源,使用压缩气体将熔化的金属丝雾化,并迅速喷射到基体表面形成涂层。由于电弧喷涂具有很高的能量密度,从而使熔化粒子获得较高的温度和速度^[19]。电弧喷涂技术符合室外作业要求,可进行大面积喷涂作业,因此在工程实际中应用较广。等离子喷涂由于等离子弧温度高(约 15 000 °C),粒子速度达 300~400 m/s,适于喷涂高熔点材料。与前两种方法相比,等离子喷涂的涂层孔隙率低,结合强度高,喷涂效率高,因此在航空、冶金、机械、车辆等领域得到广泛应用^[20]。

爆炸喷涂于 20 世纪 50 年代问世,它通过爆炸燃烧产生的高速热气流将粉末粒子加热到塑性或熔化状态,并使粉末粒子加速喷射到基体表面形成涂层,其涂层结合强度高、孔隙率低^[21],但喷涂噪音大,对基体形状要求高,设备成本和使用成本较高,其应用也受到了限制。超音速火焰喷涂于 20 世纪 80 年代研发成功,该方法喷涂的粒子温度低、飞行速度快,涂层孔隙率低、氧化程度低、结合强度高,可有效解决硬质合金涂层沉积过程中的脱碳问题,逐渐成为一种应用广泛的热喷涂技术^[22-23]。

因此在涂层制备过程中,应针对不同材料体系,采用不同热喷涂技术,通过控制试验参数,以获得最佳的涂层结构及其服役性能。

2 金属基防滑涂层

金属基防滑涂层包括合金、非晶和金属基复合涂层。金属基复合涂层中的陶瓷相通常采用烧结破碎法、包覆法和雾化法制备而成,通过喷涂,和金属基

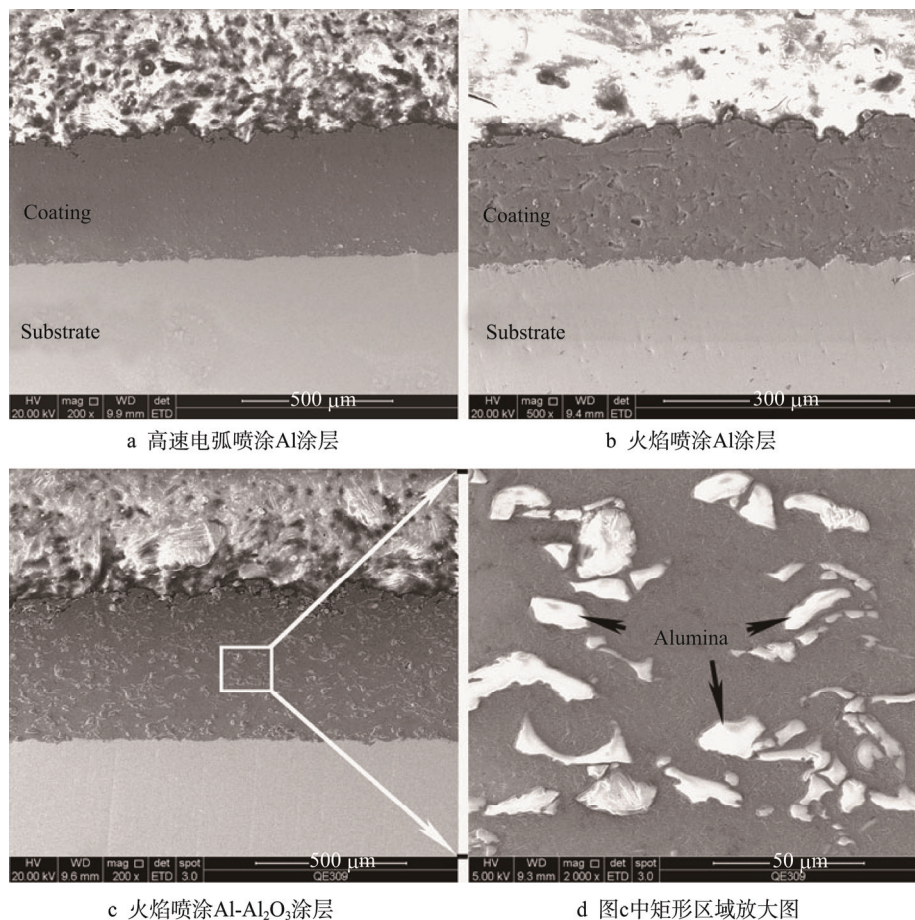
材料形成复合涂层。涂层除了满足防滑性能外,还需具备较好的耐磨性能,以确保涂层的使用寿命长,在一些特殊场合还需要具备良好的耐腐蚀性能,因此在研究中常侧重于涂层的上述性能分析。国内外学者对于金属基防滑涂层的材料体系、喷涂工艺以及应用条件等方面进行了大量研究。

2.1 Al 基防滑涂层

铝基防滑涂层因其较好的耐腐蚀性能,多用于桥梁、船舶、海洋平台等一些腐蚀性较强的环境中。对于高强度桥梁栓接面,电弧喷涂铝丝材可有效增强接触面的抗滑移系数,具有良好的抗老化性能,即使是进行油漆封闭后的涂层,也能满足连接面的抗滑移系数要求^[24-25]。但纯铝丝材的耐磨性相对较差,导致使用寿命受到限制。粉芯丝材的出现有效增强了铝基涂层的性能,同时解决了复合丝材冶炼和拉丝的难题,与纯铝丝材相比,粉芯丝材可添加陶瓷颗粒、碳化物等增强相,丝材外皮经轧制、拉拔后,表面光滑、刚度好,具有良好的工艺稳定性,涂层防滑综合性能得到提高。刘谦等^[26]制备了电弧喷涂 Al-Al₂O₃ 复合粉芯丝材涂层,在对偶材料为钢时,涂层的摩擦系数达到 0.75~0.80;对偶材料为橡胶时,封孔后涂层的摩擦系数达到 0.85 以上。靳生等^[27]制备了 Al-Al₂O₃ 复合粉芯丝材涂层,在以 45#钢为对偶件的环块干摩擦试验中,测得涂层的摩擦系数可稳定在 0.68 左右。

热喷涂 Al 基防滑涂层的优势在于涂层中生成了 Al₂O₃ 增强相,复合粉末中的 α -Al₂O₃ 相在沉积过程中快速冷却转化为 γ -Al₂O₃ 相, γ -Al₂O₃ 相能够增强涂层的耐磨和防滑性能^[28-29]。氧化铝的硬度高、耐磨耐腐蚀性能好,因此常在纯铝粉末中添加氧化铝颗粒。Huang 等^[30]研究发现 Al₂O₃ 添加量为 20wt% 时,Al-Al₂O₃ 复合涂层的抗磨耐蚀性能最好,在盐雾腐蚀过程中,由于弥散强化的 Al₂O₃ 骨架结构切断了氯离子进入涂层内部的通道(如图 2),从而减缓了腐蚀的进程,相比纯铝涂层能够提高和稳定摩擦系数。

相同防滑材料摩擦系数产生的差异,除喷涂工艺的因素外,还取决于对偶件材料以及施加的载荷大小。前文所述的涂层在不同条件下均显示出较高的防滑系数,证明了 Al 基作为防滑涂层的优势。事实上,铝基涂层即使添加氧化铝增强相,在高速条件下,其耐磨性仍稍逊于铁基、钴基涂层,但其防腐性能极为优越,在海水腐蚀环境下可以生成一层致密的钝化膜,这对钢结构起到缓蚀作用。此外,铝基材料多做粉芯丝材用于电弧喷涂,喷涂成本低,效率高,操作方便,可用于户外施工,广泛用于贮水容器、船体和闸门等。因此在提高 Al 基涂层的耐磨损性能方面还有很多工作要做。

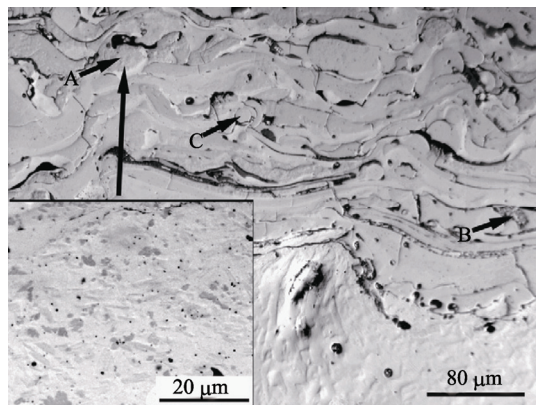
图 2 火焰喷涂和高速电弧喷涂 Al 和 Al-Al₂O₃ 涂层的扫描电镜照片^[30]Fig.2 Cross-sectional FE-SEM views of the Al and Al-Al₂O₃ coatings deposited by flame spray and high velocity arc spray^[30]

2.2 Fe 基防滑涂层

Fe 基合金粉末以 Fe、Cr、B、Si、C、Mo 等元素为主，喷涂态涂层为典型的层状结构（图 3^[31]），主要存在硬质相（Fe、Cr）、Fe₂B、Fe₃B、Cr₂B 等）、氧化物以及非晶相。非晶相的形成需要具有较大的过冷液相区、较低的玻璃化转变温度，因此相对于其他金属基材料，Fe 的非晶形成能力较高^[32]，在热喷涂快速冷却过程中更易形成非晶相。非晶涂层是 Fe 基防滑涂层重要的组成部分和重点研究方向。目前，非晶合金涂层作为新一代高性能防滑涂层，因其高强度、高耐磨耐蚀等物理化学性能，越来越受到国内外研究人员的青睐。因此，采用先进的热喷涂技术制备非晶防滑涂层是金属基防滑涂层发展的重要方向之一^[33-34]。

非晶合金没有位错和晶面，若使材料产生变形或断裂，须施加更大的外力，有着不同于常规合金的特殊性能，因此非晶相的形成对于提高涂层耐磨耐蚀性能有着积极的作用。热喷涂技术由于其快速冷却的特点，被广泛运用于制备非晶涂层。控制各元素的添加量以控制涂层非晶相的形成，如 SAM 系列非晶合金添加少量 Cr 元素（4at%）能够有效提高合金的耐腐

蚀性能，但过量添加反而会引起晶化^[35]。超音速火焰喷涂过程中，燃油与氧气的比例会影响涂层的结晶程度，当燃油与氧气的比例较大时（火焰温度较高），粒子完全熔融并快速冷却沉积到基体上形成非晶相；当燃油与氧气比例较小时（火焰温度较低），涂层中会出现结晶相^[36]。热处理能够使涂层中的非晶相再结晶形成硬质相，获得更加致密的涂层组织。研究发现，涂层在 600 °C 左右经过热处理后会获得最优的性能，此时的涂层硬度可达到 1275 HV_{0.3}^[31,37]。

图 3 电弧喷涂 Fe 基涂层的横截面显微结构^[31]Fig.3 Cross-sectional microstructure of the Fe-based coating^[31]

通常基材(如不锈钢)的显微硬度只有约 200 HV, 而 Fe 基涂层的硬度可以达到 1000 HV 以上。WU 等^[38]采用爆炸喷涂技术制备的 $\text{Fe}_{51.33}\text{Cr}_{14.9}\text{Mo}_{25.67}\text{Y}_{3.4}\text{C}_{3.44}\text{B}_{1.26}$ 非晶涂层, 硬度为 1095.6 HV, 涂层孔隙率低于 2.1%, 在室温球盘摩擦实验中获得比 Q235 基体更加稳定的摩擦系数, 载荷为 20 N 时的摩擦系数可达到 0.7, 涂层的耐磨性是基体材料的 5 倍左右, 涂层的主要失效机制是磨粒磨损和层状剥落。上述磨损机制也是 Fe 基涂层常见的磨损机制, 涂层表面由于摩擦形成的摩擦膜不断地产生、磨损、剥落, 在一定程度上起到保护涂层的作用, 即使在高温摩擦条件下仍表现出较好的防滑耐磨性能^[39-40]。除 Fe 基粉末外, 有研究者采用电弧喷涂技术喷涂 Fe 基粉芯丝材制备防滑涂层, 即使在 600 °C 的高温环境下仍具有较高的防滑系数(约 0.6)^[41-42]。

选用合适的喷涂工艺、控制喷涂参数以及原始粉末对获得性能优异的涂层至关重要。当喷涂过程中粒子的速度和温度较低时, 涂层易萌生大的孔洞和微裂纹, 影响涂层寿命^[43]。铁基粉末颗粒越小, 则涂层的孔隙率越低, 裂纹越少, 涂层的结合强度和硬度提高, 涂层的耐磨性能增强^[44]。研究人员发现, 喷涂工艺对铁基涂层磨损率的影响较大, 而对涂层摩擦系数的影响相对较小^[39, 45-46]。由于喷涂工艺改变了涂层的组织结构, 影响涂层的层间结合力, 导致磨损率变化较大, 而涂层的摩擦系数与接触摩擦阻力的大小、两个物体接触表面状况、配副材料的选择等密切相关, 因而喷涂工艺对防滑系数的影响相对较弱。

铁基涂层作为防滑涂层的优点在于其特殊的非晶形成能力, 涂层具有较高的硬度, 尤其高温抗磨损及抗腐蚀性能较为突出, 研究的关键是如何控制其非晶相的形成, 减小涂层的孔隙率。此外, Fe 基非晶粉末造价高, 如何降低制粉成本, 提高喷涂中粉末沉积效率也是值得关注的地方。

2.3 NiCr 基防滑涂层

NiCr 合金具有良好的耐热耐蚀性, 常与一些硬质相(如 TiB_2 、WC、 Al_2O_3 等)形成复合涂层, 在防滑涂层的应用中, NiCr- Cr_3C_2 涂层的应用最广泛。 Cr_3C_2 在金属碳化物中的抗氧化能力最强, 涂层在保持高摩擦系数的同时, 在高温条件下依然能够保持相当高的硬度和耐蚀耐磨性能。NiCr- Cr_3C_2 金属陶瓷涂层具有硬度高、孔隙率低、断裂韧性高、抗高温氧化及循环氧化性好等优点, 在低温和高温条件下均保持高摩擦系数, 表现出良好的摩擦学性能, 被广泛用作海洋环境防滑耐磨防腐涂层^[47-48]。

涂层在满足防滑系数要求的前提下应具备较长的使用寿命, 在 NiCr 基防滑涂层中加入稀土氧化物(La_2O_3 或 CeO_2)能大幅提高涂层的耐磨损性能。

Zhang 等^[49]采用超音速等离子喷涂制备了稀土氧化物 La_2O_3 和 CeO_2 含量不同的 NiCr- Cr_3C_2 涂层, 摩擦系数在 0.6~0.7 之间, 相比原涂层的磨损率($2.0 \times 10^9 \mu\text{m}^3$), 其磨损率几乎为零。稀土元素容易与氧反应形成稀土氧化物, 可以增加晶核数量, Ce_2O_3 和 CeCrO_3 相会阻碍晶粒生长, 达到细化晶粒、致密涂层组织的作用, 提高涂层的耐磨及抗氧化性能, 但对涂层防滑系数的影响较小^[49-50]。Zhou 等^[51]在以氧化铝为对磨球的高温球磨试验中发现, 添加了 WC 颗粒的 NiCr 基涂层具有很高的摩擦系数, 并且在 450 °C 时磨损率仅为原来的五分之一。Matikainen 等^[52]的研究也证实了 WC 颗粒的加入会增强涂层的摩擦系数, NiCoCr- Cr_3C_2 -WC 涂层的室温干摩擦系数为 0.7。Liu 等^[53]发现 Al_2O_3 能够提高 NiCr 合金的力学和摩擦学性能, 从室温到 600 °C 温度范围内, NiCr- Al_2O_3 涂层都显示出较高的摩擦系数(0.5~0.8), 但 Al_2O_3 含量过高会引起涂层脆性断裂, 降低耐磨性。

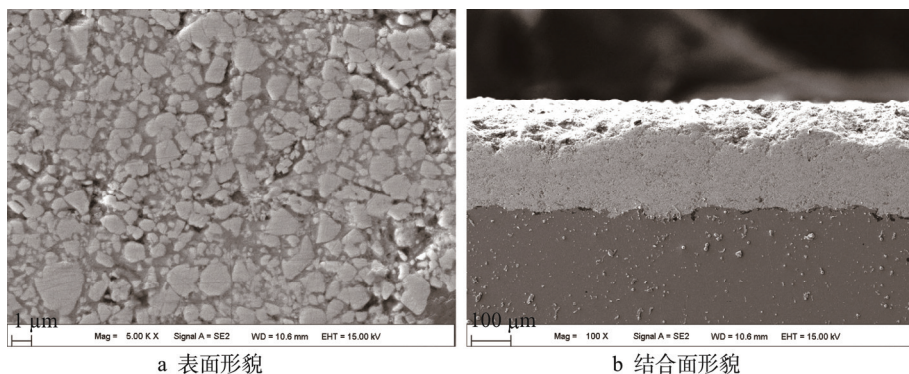
为了有效增强防滑涂层在海水中的耐腐蚀性能, Bai 等^[54-55]制备了一种新型双层防滑涂层, 在 NiCr- Cr_3C_2 涂层与基体间采用低压冷喷涂技术喷涂 Ni-Zn- Al_2O_3 中间层, 克服了单层涂层中气孔、微裂纹和层状结构作为渠道引起界面腐蚀, 造成涂层起皮的缺点。双层涂层中, 腐蚀产物在中间层的形成可以起到进一步阻挡腐蚀介质的作用, 从而抑制腐蚀。在摩擦试验中, 涂层显示出优异的性能, 无论在干磨还是盐雾条件下, 涂层的摩擦系数均在 0.9 以上, 表现出极好的防滑性能。

适当的热处理可以改善涂层的摩擦学性能^[56-57]。Gariboldi 等^[58]在研究热处理对 NiCr- Cr_3C_2 涂层(采用 HVOF 技术制备)摩擦学性能的影响中发现, 涂层在 400 °C 保温 100 h 的条件下, 其综合性能最好, 摩擦系数约为 0.55, 略低于喷涂态涂层, 但热处理后的涂层磨损率比喷涂态的涂层减少 80%。热处理会提高涂层层间凝聚力, 减小涂层孔隙率。另一方面, 适当的热处理会改变涂层的相结构, 影响涂层的磨损机制。

因此添加新的组元及后处理是 NiCr 基涂层未来研究的重点, 并且在粘结相与硬质相的添加比例方面应做进一步研究。

2.4 Co 基防滑涂层

Co 本身硬度较低, 是最理想的粘结剂, 作为防滑涂层需要加入 W、Cr、C、氮化物、碳化物等物质, 以增强涂层的耐磨性能, 适当地加入 Cr 能减轻喷涂粉末在喷涂熔化过程中的氧化程度, 氮化物及碳化物添加可增强涂层硬度。Co 基涂层作为防滑涂层, 应用最广泛的是 WC-Co 防滑涂层^[59-61], 图 4 是典型的超音速火焰喷涂 WC-12Co 涂层结构。WC 在 1250 °C

图 4 HVOF 喷涂 WC-12Co 涂层界面形貌^[62]Fig.4 Surface-interface morphologies of HVOF-sprayed WC-12Co coating^[62]

会发生脱碳, 形成脆性的 Co-W-C 三元相、 W_2C 相和较软的 W 相, 导致涂层耐磨性下降^[62]。因此, Co 基涂层在低温摩擦环境中表现出极好的耐磨性能。超音速火焰喷涂技术因其喷涂温度较低, 粒子受热时间短, 能有效减轻 WC 的分解脱碳。

粉末的粒径对涂层摩擦学性能也有至关重要的影响, 碳化物颗粒越小, 脱碳现象越严重^[63-64], 制备致密的涂层并同时减少脱碳现象对于研究者来说是一项挑战。Yuan 等^[65]在 HVOF 制备的 WC-Co 涂层中加入亚微米 WC-Co 颗粒, 添加 WC 颗粒的质量分数为 3% 和 5% 时, 涂层的显微硬度和滑动耐磨性得到了提高。Ma 等^[66]也得到了相同结论。这是由于复合涂层增强了扁平粒子间的结合, 减少了微裂纹的产生, 且能够有效改变应力状态, 抑制裂纹扩展, 使涂层的致密度高、结合强度高、断裂韧性好。

涂层的服役条件(如温度、气氛、载荷)是影响涂层寿命的重要因素之一。Geng 等^[67]研究发现, 在 600 °C 以下, WC-Co 涂层都可以作为耐磨涂层使用, 当摩擦环境温度超过 600 °C 时, 涂层发生严重氧化, 生成大量多孔结构的 WO_3 、 $CoWO_4$ 、 CoO 等相, 不利于涂层的耐磨性。但在氩气环境中(缺氧环境下), WC-Co 涂层不适宜作耐磨涂层, 原因是气氛中缺少氧元素, 摩擦过程不能产生保护涂层的摩擦膜, 会导致涂层磨损严重。而 Wesmann 等^[63]研究认为 WC-10Co-4Cr 涂层在氮气中的磨损率比在空气中低得多, 在 200 °C 的空气氛围中, 摩擦系数最高达到 1.0。Jin 等^[68]研究了 40、80 和 120 N 载荷下超音速喷涂 WC-12Co 涂层的摩擦性能, 结果表明, 随着载荷的增加, 涂层的摩擦系数增加, 磨损严重。涂层在负载 40 和 80 N 时的磨损机理为磨粒磨损, 而 120 N 负荷下的磨损机制是脆性断裂。

在涂层中添加 MoS_2 -Ni、稀土氧化物(La_2O_3 或 CeO_2) 等能有效减小涂层的磨损量。WC-Co 涂层随着 MoS_2 -Ni 质量分数的增加, 摩擦系数降低, 磨损率随之降低, 但 MoS_2 -Ni 添加量达到 7.2% 时, 涂层磨

损率骤增, 甚至超过纯 WC-Co 涂层, 因此 MoS_2 -Ni 对涂层性能有重要影响^[69]。Zhang 等^[70]研究了不同含量 La_2O_3 或 CeO_2 稀土氧化物对 CoCrW 涂层摩擦学性能的影响, 稀土氧化物能改善涂层表面粗糙度, 提高显微硬度, 添加 2% La_2O_3 或 2% CeO_2 , 可使涂层获得较高摩擦系数的同时, 具有较低的磨损率。

因此在研发涂层时, 应找出最优材料和最适当的添加量, 以获得最优的涂层性能。对于 Co 基涂层, 如何控制硬质相的分解应是重点研究问题。

3 热喷涂防滑涂层的展望

热喷涂技术的持续进步促进了防滑涂层技术的工业应用, 热喷涂技术为防滑装备提供了低成本、高效益的解决方案。在防滑材料方面, 需要开发新材料体系, 优化材料配方, 在提高涂层性能的同时降低成本, 将材料体系标准化、系列化。在涂层制备工艺方面, 以提高涂层性能为目的, 针对特定材料体系, 通过研发和选择合适的喷涂方法, 优化前处理与喷涂参数, 有效增强涂层与基体、涂层内部的结合强度, 以解决涂层沉积过程中的问题, 如硬质合金脱碳化问题、非晶涂层金属玻璃形成能力。另外热喷涂技术也存在一个比较严重的缺陷, 其施工、维护、修补只能采取热喷涂方式进行, 需要专业施工人员, 不利于在紧急状态下实施, 应提高制备工艺的自动化程度, 向着高速、高效喷涂发展, 开发出方便、实用、移动式的喷涂设备。服役条件对涂层寿命有较大影响, 因此在防滑耐磨涂层性能表征方面, 应在考虑实际使用的工况条件, 以获得更加贴近工程实际的防滑与耐磨数据, 实现防滑数据的在线测量。

国内热喷涂防滑涂层的研究与发达国家仍有差距, 提高涂层制备效率、降低制备成本、制备出符合实际工况要求的防滑涂层, 仍然是今后一段时间亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] 朱万章. 摩擦与防滑涂料[J]. 涂料工业, 2002(8): 34-46.
ZHU Wan-zhang. Friction and Anti-slip Coatings[J]. Paint and Coating Industry, 2002(8): 34-46.
- [2] 宋世红, 张学卿. 防滑涂料概论[J]. 中国涂料, 2009, 24(7): 60-63.
SONG Shi-hong, ZHANG Xue-qing. Summary on the Anti-skid Coatings[J]. China Coatings, 2009, 24(7): 60-63.
- [3] 张学卿, 张卫国, 李旭朝. 防滑涂料的发展概况[J]. 现代涂料与涂装, 2002(3): 10-12.
ZHANG Xue-qing, ZHANG Wei-guo, LI Xu-zhao. Development of Anti-skid Coatings[J]. Coatings and Painting, 2002(3): 10-12.
- [4] BEZZAZI M, KHAMLI CHI A, IABBOURI A, et al. Experimental Characterization of Frictional Behaviour of Clutch Facings Using Pin-on-Disk Machine[J]. Materials and Design, 2007, 28(7): 2148-2153.
- [5] 白杨, 邢路阔, 李相波, 等. 海洋环境防滑涂层技术研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(6): 540-542.
BAI Yang, XING Lu-kuo, LI Xiang-bo, et al. Research Progress of Anti-skid Coating Technology in Marine Environment[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(6): 540-542.
- [6] ZHANG X N, LIU T, LIU C, et al. Research on Skid Resistance of Asphalt Pavement Based on Three-dimensional Laser-scanning Technology and Pressure-sensitive Film[J]. Construction and Building Materials, 2014, 69: 49-59.
- [7] HADIWARDYO S P, SINAGA E S, FIKRI H. The Influence of Buton Asphalt Additive on Skid Resistance Based on Penetration Index and Temperature[J]. Constr Build Mater, 2013, 42: 5-10.
- [8] 徐滨士, 李长久, 刘世参. 表面工程与热喷涂技术及其发展[J]. 中国表面工程, 1998, 11(1): 3-9.
XU Bin-shi, LI Chang-jiu, LIU Shi-can. Surface Engineering and Thermal Spraying Technology and Their Developments[J]. China Surface Engineering, 1998, 11(1): 3-9.
- [9] 张伟, 郭永明, 陈永雄. 热喷涂技术在产品再制造领域的应用及发展趋势[J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 1-10.
ZHANG Wei, GUO Yong-ming, CHEN Yong-xiong. Application and Future Development of Thermal Spraying Technologies for Remanufacturing Engineering[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(6): 1-10.
- [10] SUN Z X, GUO Z L, CHEN K F. Newly Research Progress in the Antiskid Coatings for Flight Deck[J]. Shanghai Coatings, 2011, 49: 28-30.
- [11] SU J X, WANG Z P. Properties of Ni-Al Anti-skid Coatings[J]. Trans. China Weld Inst, 2013, 34: 454.
- [12] 郑劲东. 国外舰载飞机甲板用防滑涂层的研究与进展[J]. 舰船科学技术, 2003, 25(5): 87-89.
ZHENG Jin-dong. Development and Progress in Nonskid Coatings for Aircraft Carrier Decks[J]. Ship Science and Technology, 2003, 25(5): 87-89.
- [13] 杨春海. 舰船钢板高速电弧喷涂防滑丝材研制成功[J]. 中国表面工程, 2000(1): 31.
YANG Chun-hai. Development of High Speed Arc Spraying Anti-slip Wire for Ship Plate[J]. China Surface Engineering, 2000(1): 31.
- [14] SHABANA, SARCAR M M M, KAMALUDDIN S K. Tribological and Corrosion Behavior of HVOF Sprayed WC-Co, NiCrBSi and Cr₃C₂-NiCr Coatings and Analysis Using Design of Experiments[J]. Materials Today, 2015, 2(4-5): 2654-2665.
- [15] PILEGGI R, TULUI M, STOCCHI D, et al. Tribo-corrosion Behaviour of Chromium Carbide Based Coatings Deposited by HVOF[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 268: 247-251.
- [16] MATTHEWS S, JAMES B, HYLAND M. The Role of Microstructure in the High Temperature Oxidation Mechanism of Cr₃C₂-NiCr Composite Coatings[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1172-1180.
- [17] KURODA S, KAWAKITA J, WATANABE M, et al. Warm Spraying a Novel Coating Process Based on High-velocity Impact of Solid Particles[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2008, 9(3): 1-17.
- [18] TIKKANEN J J, GROSS K A, BERNDT C C, et al. Characteristics of the Liquid Flame Spray Process[J]. Surface and Coatings Technology, 1997, 90(3): 210-216.
- [19] 徐滨士, 马世宁, 时小军. 面向 21 世纪的电弧喷涂技术[J]. 设备管理与维修, 1998(7): 19-21.
XU Bin-shi, MA Shi-ning, SHI Xiao-jun. Arc Spraying Technology for Twenty-first Century[J]. Plant Maintenance Engineering, 1998(7): 19-21.
- [20] BEAUVAIS S, GUIPONT V, JEANDIN M, et al. Process-Microstructure-Property Relationships in Controlled Atmosphere Plasma Spraying of Ceramics[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 183(2-3): 204-211.
- [21] 许磊, 张春华, 张松, 等. 爆炸喷涂研究的现状及趋势[J]. 金属热处理, 2004, 29(2): 21-24.
XU Lei, ZHANG Chun-hua, ZHANG Song, et al. Present State and Trend of Detonation Gun Spray[J]. Heat Treatment of Metal, 2004, 29(2): 21-24.
- [22] WIELAGE B, WANK W, POKHMURSKA H, et al. Development and Trends in HVOF Spraying Technology[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 2032-2037.
- [23] 鲍君峰, 崔颖, 侯玉柏, 等. 超音速热喷涂技术的发展与现状[J]. 热喷涂技术, 2011, 3(4): 18-21.
BAO Jun-feng, CUI Ying, HOU Yu-bai, et al. Development and Present Situation of Supersonic Thermal Spraying Technology[J]. Thermal Spray Technology, 2011, 3(4): 18-21.
- [24] 刘宪军, 李东文. 电弧喷涂铁路钢桥栓接面防滑耐蚀涂层的试验研究[J]. 铁道工程学报, 2000(2): 44-46.
LIU Xian-jun, LI Dong-wen. Research on Arc Sprayed Al

- Coating for Anti-corrosion and Anti-sliding Bolting Surface Coating of Railway Steel Bridge[J]. Journal of Railway Engineering Society, 2000(2): 44-46.
- [25] 李修良. 对防滑栓接面的复合涂层抗滑移系数的探讨[J]. 铁道建筑, 2007(11): 20-21.
LI Xiu-liang. Study on the Anti Slip Bolted Composite Coating Anti Sliding Coefficient[J]. Railway Engineering, 2007(11): 20-21.
- [26] 刘谦, 马世宁, 李长青. 新型防滑防腐耐磨复合涂层制备工艺[J]. 新技术新工艺, 2003(8): 43-44.
LIU Qian, MA Shi-ning, LI Chang-qing. The Processing Technology of a New Non-skidding Anticorrosion[J]. New Technology and New Process, 2003(8): 43-44.
- [27] 靳生, 刘谦, 戴庆荣. 电弧喷涂制备 Al-Al₂O₃ 耐磨防滑涂层工艺优化和摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2003(2): 10-12.
JIN Sheng, LIU Qian, DAI Qing-rong. Study on the Tribological Properties and Optimized Parameters of Non-skidding Coating Produced by Arc Spraying[J]. China Surface Engineering, 2003(2): 10-12.
- [28] SONG B, DONG S J, LIAO Han-lin, et al. Microstructure and Wear resistance of FeAl/Al₂O₃ Intermetallic[J]. Surface and Coatings Technology, 2015, 268: 24-29.
- [29] SAHAB A R M, SAAD N H, KASOLANG S, et al. Impact of Plasma Spray Variables Parameters on Mechanical and Wear Behaviour of Plasma Sprayed Al₂O₃+3wt.% TiO₂ Coating in Abrasion and Erosion Application[J]. International Symposium on Robotics and Intelligent Sensors, 2012, 41: 1689-1695.
- [30] HUANG J, LIU Y, YUAN J H, et al. Al-Al₂O₃ Composite Coating Deposited by Flame Spraying for Marine Applications: Alumina Skeleton Enhances Anti-corrosion and Wear Performances[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(4): 676-683.
- [31] FU B Y, HE D Y, ZHAO L D. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Fe-based Amorphous Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 480: 422-427.
- [32] PANG S J, ZHANG T, ASAMI A, et al. Synthesis of Fe-Cr-Mo-C-B-P Bulk Metallic Glasses with High Corrosion Resistance[J]. Acta Materialia, 2002, 50: 489-497.
- [33] CHRISTOPHER A C, HUFNAGEL T C, RAMAMURTY U. Mechanical Behavior of Amorphous Alloys[J]. Acta Materialia, 2007, 55(12): 4067-4109.
- [34] 姜超平, 刘王强. 热喷涂 Fe 基非晶涂层耐腐蚀性与孔隙率研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(5): 238-243.
JIANG Chao-ping, LIU Wang-qiang. Porosity and Corrosion Resistance of Fe-based Amorphous Coatings Prepared by Thermal Spraying[J]. Surface Technology, 2017, 46(5): 238-243.
- [35] 马浩然. Fe 基非晶涂层的制备及其耐磨防腐性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2016.
MA Hao-ran. Fabrication, Corrosion and Wear Properties of Fe-based Amorphous Coatings[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.
- [36] MOVAHEDI B, ENAYATI M H, WONG C C. Structural and Thermal Behavior of Fe-Cr-Mo-P-B-C-Si Amorphous and Nanocrystalline HVOF Coatings[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(5): 1093-1099.
- [37] JIANG C P, XING Y Z, HAO J M, et al. Effects of Heat-treatment on Crystallization and Wear Property of Plasma Sprayed Fe-based Amorphous Coatings[J]. Journal of Wuhan University of Technology Materials Science, 2013, 28(4): 643-646.
- [38] WU H, LAN X D, LIU Y, et al. Fabrication, Tribological and Corrosion Behaviors of Detonation Gun Sprayed Fe-based Metallic Glass Coating[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1629-1637.
- [39] BOLELLI G, MILANTI A, LUSVARGHI L, et al. Wear and Impact Behaviour of High Velocity Air-fuel Sprayed Fe-Cr-Ni-B-C Alloy Coatings[J]. Tribology International, 2016, 95: 372-390.
- [40] SEGU D Z, CHOI T H, KIM S S. Sliding Wear Behavior of Fe-based Bulk Metallic Glass at High Temperature[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 2012, 26(11): 3565-3570.
- [41] XU B S, ZHANG W, XU W P. Influence of Oxides on High Velocity Arc Sprayed Fe-Al/Cr₃C₂ Composite Coatings[J]. Journal of Central South University of Technology, 2005, 12(3): 259-262.
- [42] 张秀英, 定勇, 曹轶, 等. 耐磨防滑热喷涂粉芯线材的研究[J]. 机械工程材料, 2000, 24(5): 37-39.
ZHANG Xiu-ying, DING Yong, CAO Yi, et al. Study on the Wear-Resistant and Anti-skid Thermal Spraying Cored Wires[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2000, 24(5): 37-39.
- [43] MA R B, DONG L H, WANG H D, et al. Response Surface Regression Analysis on FeCrBSi Particle in-flight Properties by Plasma Spray[J]. Frontiers of Mechanical Engineering, 2016, 11(3): 1-8.
- [44] ZHANG H, XIE Y T, HUANG L P, et al. Effect of Feedstock Particle Sizes on Wear Resistance of Plasma Sprayed Fe-based Amorphous Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2014, 258: 495-502.
- [45] 吴庆丹, 刘黎明, 徐海峰, 等. 火焰喷涂和等离子喷涂 FeCrBSi 涂层及其防滑和耐磨性能研究[J]. 表面技术, 2017, 46(7): 104-109.
WU Qing-dan, LIU Li-ming, XU Hai-feng, et al. Flame Sprayed and Atmospheric Plasma Sprayed FeCrBSi Coatings and Their Skid and Wear Resistance[J]. Surface Technology, 2017, 46(7): 104-109.
- [46] ZHOU Y Y, MA G Z, WANG H D, et al. Microstructures and Tribological Properties of Fe-based Amorphous Metallic Coatings Deposited via Supersonic Plasma Spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(6): 1257-1267.
- [47] ZAVAREH M A, SARHAN A A D M, RAZAK B B, et

- al. The Tribological and Electrochemical Behavior of HVOF-sprayed Cr_3C_2 -NiCr Ceramic Coating on Carbon Steel[J]. *Ceramics International*, 2015, 41: 5387-5396.
- [48] MOJENA M R, OROZCO M S, FALS H C, et al. Influence of Fracture Toughness and Microhardness on the Erosive Wear of Cermet Coatings Deposited by Thermal Spray[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2017, 48(5): 2511-2518.
- [49] ZHANG Z Y, LU X C, LUO J B. Tribological Properties of Rare Earth Oxide Added Cr_3C_2 -NiCr Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253: 4377-4385.
- [50] KUMAR S, MUDGAL D, SINGH S, et al. Effect of CeO_2 in Cr_3C_2 -NiCr Coating on Superni 600 at High Temperature[J]. *Procedia Materials Science*, 2014, 6: 939-949.
- [51] ZHOU W Z, ZHOU K S, LI Y X, et al. High Temperature Wear Performance of HVOF-sprayed Cr_3C_2 /WC/NiCo-CrMo and Cr_3C_2 -NiCr Hard Metal Coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 33-44.
- [52] MATIKAINEN V, BOLELLI G, KOIVULUOTO H, et al. Sliding Wear Behaviour of HVOF and HVOF Sprayed Cr_3C_2 -based Coatings[J]. *Wear*, 2017, 388-389: 57-71.
- [53] LIU F, JIA J H, YI G W, et al. Mechanical and Tribological Properties of NiCr- Al_2O_3 Composites at Elevated Temperatures[J]. *Tribology International*, 2015, 84: 1-8.
- [54] BAI Yang, LI Xiang-bo, XING Lu-kuo, et al. A Novel Non-skid Composite Coating with Higher Corrosion Resistance[J]. *Ceramics International*, 2017, 43: 15095-15106.
- [55] BAI Y, LI X B, XING L K, et al. Effect of Salt Spray Corrosion on Tribological Properties of HVOF Sprayed NiCr- Cr_3C_2 Coating with Intermediate Layer[J]. *Journal of Wuhan University of Technology Materials Science*, 2017, 32(2): 292-298.
- [56] JANKA L, NORPOTH J, TRACHE R, et al. Influence of Heat Treatment on the Abrasive Wear Resistance of a Cr_3C_2 /NiCr Coating Deposited by an Ethene-fuelled HVOF Spray Process[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 291: 444-451.
- [57] ROVATTI L, GARIBOLDI E, LECIS N, et al. Influence of Long Heat Treatments on Hardness and Tribological Behaviour of HVOF Sprayed WC-CoCr and Cr_3C_2 -25NiCr Coatings[J]. *Materials Science Forum*, 2016, 879: 1613-1617.
- [58] GARIBOLDI E, ROVATTI L, LECIS N, et al. Tribological and Mechanical Behaviour of Cr_3C_2 -NiCr Thermally Sprayed Coatings after Prolonged Aging[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 305: 83-92.
- [59] SUN W C, ZHANG P, ZHANG F, et al. Influence of Heat Treatment on Corrosion Resistance of High-velocity Oxygen-fuel Sprayed WC-17Co Coatings on 42CrMo Steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2015, 24(9): 3218-3227.
- [60] FU D F, XIONG H Q, WANG Q. Microstructure Evolution and Its Effect on the Wear Performance of HVOF-sprayed Conventional WC-Co Coating[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(10): 4352-4358.
- [61] ROBERT J K W. Tribology of Thermal Sprayed WC-Co Coatings[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010(28): 82-94.
- [62] CHO T Y, YOON J H, KIM K S, et al. A Study on HVOF Coatings of Micron and Nano WC-Co Powders[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2008, 202: 5556-5559.
- [63] WESMANN J A R, ESPALLAIGAS N. Effect of Atmosphere, Temperature and Carbide Size on the Sliding Friction of Self-mated HVOF WC-CoCr Contacts[J]. *Tribology International*, 2016, 101: 301-313.
- [64] LI C J, YANG G J. Relationships Between Feedstock Structure, Particle Parameter, Coating Deposition, Microstructure and Properties for Thermally Sprayed Conventional and Nanostructured WC-Co[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, 39: 2-17.
- [65] YUAN J H, MA C W, YANG S L, et al. Improving the Wear Resistance of HVOF Sprayed WC-Co Coatings by Adding Submicron-sized WC Particles at the Splats' Interfaces[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2016, 285: 17-23.
- [66] MA N, GUO L, CHENG Z X, et al. Improvement on Mechanical Properties and Wear Resistance of HVOF Sprayed WC-12Co Coatings by Optimizing Feedstock Structure[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 320: 364-371.
- [67] GENG Z, LI S, DUAN D L, et al. Wear Behaviour of WC-Co HVOF Coatings at Different Temperatures in Air and Argon[J]. *Wear*, 2015, 330-331: 348-353.
- [68] JIN Y F, KONG W C, SHENG T Y, et al. Effect of Load on Friction-wear Behavior of HVOF-sprayed WC-12Co Coatings[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2017, 26(7): 3465-3473.
- [69] DU H, CUN C, HUA W G, et al. Structure, Mechanical and Sliding Wear Properties of WC-Co/ MoS_2 -Ni Coatings by Detonation Gun Spray[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2007, 445-446: 122-134.
- [70] ZHANG Z Y, LU X C, LUO J B. Tribological Properties of La_2O_3 and CeO_2 Doped CoCrW Coatings Deposited by Supersonic Plasma Spraying[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, 52(23): 3292-3298.