

专题——热喷涂技术研究及应用

低压冷喷涂 Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层的工艺优化及其耐磨损性能研究

白杨^{1,2}, 王振华³, 李相波³, 李焰¹

(1. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 海洋化工研究院有限公司 海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛 266071;

3. 中船重工七二五所 海洋腐蚀与防护重点实验室, 山东 青岛 266237)

摘要: **目的** 为了获得优异耐磨损性能的冷喷涂铝基复合涂层。**方法** 采用低压冷喷涂技术在 Q235 碳钢上制备了新型耐磨蚀 Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 复合涂层, 利用三元二次正交试验方法结合曲面响应分析方法, 对影响涂层耐磨损性能的制备条件进行了研究。通过二次回归建立了相应的数学模型, 并对涂层的耐磨损性能与喷涂温度、送粉速率、Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比等 3 种因素的关系进行了探讨, 分析了它们对涂层耐磨性能的影响, 确定了涂层的最佳制备条件。**结果** 3 种因素对涂层耐磨损性能的影响显著性依次为: Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比>喷涂温度>送粉速率。耐磨涂层的最佳制备条件: 喷涂温度范围为 350~400 °C, 送粉速率为 38.20~46.44 g/min, Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比为 2~2.5。**结论** 最佳制备条件下的 Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层具有良好的耐磨损性能, 能够保证海洋油气装备的长效安全和服役可靠性, 涂层的磨损机制主要是 MoS₂ 的润滑作用以及和对偶件的氧化粘着磨损和磨粒磨损。

关键词: 冷喷涂; 铝基复合涂层; 正交试验; 曲面响应分析法; 耐磨性

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)09-0091-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.009

Process Optimization and Wear Resistance Behavior of Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ Coatings via Low-pressure Cold Spray Technology

BAI Yang^{1,2}, WANG Zhen-hua³, LI Xiang-bo³, LI Yan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. State Key Laboratory of Marine Coatings, Marine Chemical Research Institute Co., Ltd, Qingdao 266071, China;

3. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Material Research Institute, Qingdao 266237, China)

收稿日期: 2020-03-17; 修订日期: 2020-08-30

Received: 2020-03-17; Revised: 2020-08-30

基金项目: 中央高校基本科研专项资金项目 (No.18CX05021A); 山东省重点研发计划项目 (No.2017GHY15108); 山东省博士后创新项目以及青岛市博士后应用研究项目

Fund: Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.18CX05021A); Key Research and Development Program of Shandong Province of China (No.2017GHY15108); Postdoctoral Innovation in Shandong Province and Postdoctoral Applied Research Project of Qingdao of China

作者简介: 白杨 (1990—), 女, 博士, 主要研究方向为表面工程。

Biography: BAI Yang (1990—), Female, Doctor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 李焰 (1972—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。邮箱: yanlee@upc.edu.cn

Corresponding author: LI Yan (1972—), Male, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection. E-mail: yanlee@upc.edu.cn
引文格式: 白杨, 王振华, 李相波, 等. 低压冷喷涂 Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层的工艺优化及其耐磨损性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 91-100.

BAI Yang, WANG Zhen-hua, LI Xiang-bo, et al. Process optimization and wear resistance behavior of Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ coatings via low-pressure cold spray technology[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 91-100.

ABSTRACT: The work aims to obtain the cold spray aluminum-based composite coating with excellent wear resistance. Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ composite coatings were prepared on Q235 carbon steel by low-pressure cold spray (LPCS) technology. A ternary quadratic orthogonal test method combined with surface response analysis method was used to study the preparation parameters affecting the wear resistance of the coatings. The corresponding mathematical model was established through quadratic regression and the relationship between the coating wear resistance and the three factors (including spraying temperature, powder feeding rate and mass ratio of Al-Y alloy powder and MoS₂ powder) was discussed. Then, the effects of the three factors on coating wear resistance were analyzed and the optimal preparation conditions of coatings were determined. The effects of three factors on the coating wear resistance were as follows: the mass ratio of Al-Y alloy powders to MoS₂ powders > the spraying temperature > the powder feeding rate, and the optimal preparation conditions were as follows: the spraying temperature range of 350~400 °C, the powdering rate of 38.2~46.66 g/min and the mass ratio of Al-Y alloy powder and MoS₂ powder of 2~2.5. The Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ coating prepared under the best conditions has good wear resistance, which can ensure the long-term safety and service reliability of marine oil & gas equipment. The wear mechanism of coating mainly includes the lubrication of MoS₂ and the oxidation-adhesive wear and abrasive wear of matching parts.

KEY WORDS: cold spray technique; Al-based composite coating; ternary quadratic orthogonal experimental design; response surface analysis; wear resistance

低压冷喷涂技术作为一种经济、便携的表面涂层制备技术,它主要依靠动能而非热能实现固体粉末颗粒的沉积^[1-2]。在冷喷涂过程中,固体粉末通过De-Laval喷嘴向基底加速,当冲击速度超过颗粒变形的临界速度,颗粒将产生塑性变形并粘附在基底表面。在低压冷喷涂这一新工艺中,这种朝着更高颗粒速度、减少和控制喷涂材料热输入的方式得到了更好的发展。由于颗粒材料在整个沉积过程中的温度总是低于其本身的熔化温度,因此喷射中的颗粒不再熔化,颗粒材料本身的物理、化学性能能够较好地保留^[3-4]。低压冷喷涂可以有效地定义为固态沉积过程,与其他传统的热喷涂技术相比,它具有非常独特的特点,如低压冷喷涂涂层热影响残余应力更低,涂层的组织结构更致密^[5-9],能更好地对海洋油气装备的上层建筑形成长效防护。

目前,低压冷喷涂技术可以实现金属(Al、Cu、Zn、Ti、Fe)涂层的制备,还可以实现金属基复合材料、无机材料、有机材料等其他不同材料的沉积。此技术制备的具有较低熔点和屈服强度的金属铝涂层,已广泛应用于钢铁构件的防腐领域^[10-11]。一方面,金属铝涂层相对于钢材基体来说,腐蚀电位更低,它可作为牺牲阳极材料,为钢材基体提供阴极保护;另一方面,金属铝涂层还能起到屏蔽腐蚀介质的作用,阻挡腐蚀介质的浸入,使其无法与钢材基体发生反应,保护钢材基体免受腐蚀^[12]。目前,国内外关于低压冷喷涂铝涂层的研究热点主要集中在加入一定比例的增强相颗粒(Al₂O₃、SiC等陶瓷颗粒)来制备硬度和耐磨性更强的铝基复合涂层(Al-MMC),尤其是对Al-Al₂O₃涂层性能的研究报道较多^[13-18]。国内外研究表明,一方面,增强相颗粒的添加起到了夯实涂层的作用,不仅得到了更加致密的铝基复合涂层,还

使涂层的沉积效率提高了1/4;另一方面,添加增强相颗粒的铝基复合涂层的耐蚀性能并未受到影响,而其硬度和耐磨损性能要明显优于纯铝涂层^[19]。

众所周知,铝涂层的惰性或钝态在海洋环境中不稳定,易产生局部腐蚀而导致涂层体系失效,因此,如何对铝涂层进行改性,以提高其耐腐蚀性能,值得深入研究^[20-21]。此外,随着我国深海油气田的开发,高速相对运动、强摩擦、海水润滑环境等严苛服役条件对油气装备的防护提出了极高的要求。由于铝涂层自身的强度和硬度较低,存在着耐磨性严重不足的缺点,即使在加入适量的Al₂O₃增强相后,其摩擦学性能虽有明显提高,但仍不理想,这将难以保证装备的长效安全和服役可靠性。因此,如何提高深海钻机、平台和在线储卸装置等油气装备表面在海洋腐蚀环境中的耐磨损性能,以保证装备的长效安全和服役可靠性,是当前海洋油气工程所面临的关键、共性技术问题,亟需研究解决。

稀土作为铝涂层中重要的一种合金元素,不仅可以起到晶粒细化、除杂、优化涂层组织等作用^[22-23],还能降低涂层孔隙,增强涂层的耐蚀性,在铝涂层的开发中得到越来越多的应用。目前,通过添加稀土元素对铝涂层进行改性的研究报道已有很多^[22-25],已在等离子体镀膜技术、热喷涂技术、热浸镀技术、电镀技术等制备的铝涂层中得到了广泛的应用。MoS₂是一种典型的层状结构材料,因其具有类石墨烯似的物理化学性质,特别是其较低的生产成本、较好的润滑性能,引起了众多领域(物理、化学、材料等)研究人员的广泛关注^[26-29]。但在冷喷涂领域,加工生产稀土元素和MoS₂润滑剂改性的铝基复合涂层尚无相关报道,同时关于喷涂粉末的用量组合及喷涂工艺参数优化也无相关研究。因此,本工作通过添加润滑剂

MoS₂、Al-Y 中间合金粉对现有 Al-Al₂O₃ (体积占比为 30%) 涂层进行改性, 旨在提高新涂层的耐磨损和耐局部腐蚀性能; 采用三元二次正交回归试验方法分别对影响铝基复合涂层耐磨损性能的制备条件进行了探讨, 并通过二次回归建立了相应的数学模型, 并运用极值法和曲面响应法对涂层的制备条件进行了寻优, 确定了耐磨损性能最优时涂层的制备条件。

1 试验

1.1 原材料

所用喷涂粉末主要由 Al 粉 (北矿新材料科技有限公司, 纯度 97.5%)、硬质相 Al₂O₃ 陶瓷粉末 (湖南兆益热喷涂材料有限公司, 纯度 99.0%)、Al-Y 中间合金粉 (湖南兆益热喷涂材料有限公司, 纯度 99.0%) 和润滑相 MoS₂ 粉末 (上海在邦化工有限公司, 纯度 98.5%) 机械混合均匀得到。其中, Al₂O₃ 粉末体积分数为 30%。图 1 为喷涂原材料粉末的扫描电镜形貌图。可以看出, Al 粉和 Al-Y 合金粉均呈灰色球形,

粒径范围分别为 -10 ~ +30 μm 和 -5 ~ +44 μm; Al₂O₃ 颗粒呈不规则多面体状, 平均粒度在 20 μm 左右; MoS₂ 颗粒大多数呈片状多边形, 只含有少量尺寸较小的不规则颗粒, 粒径范围在 -20 ~ +50 μm。

1.2 涂层制备

采用低压冷喷涂设备 (DYMET 413, 奥伯尼斯克粉末中心, 俄罗斯) 在 Q235 碳钢基体表面进行涂层的制备。Q235 基体化学成分 (质量分数) 为: C 0.50%, Mn 0.41%, Fe 余量。主要包括以下几个步骤:

(a) 基体表面处理。采用喷砂机对 Q235 碳钢基体进行喷砂处理, 再使用丙酮、无水乙醇进行去油污的超声清洗, 最后放入真空干燥箱烘干, 备用。

(b) 喷涂粉末预处理。将配制好的喷涂粉末放入干燥箱中, 在 90 °C 的温度下干燥 35 min。

(c) 低压冷喷涂涂层制备。打开冷喷涂设备进行涂层的制备。用磁铁将基体固定在喷涂板上, 以压缩空气作为工作气体, 喷涂压力 0.68 MPa, 喷涂距离 25 mm, 喷涂温度和送粉速率见后文正交试验设计表。

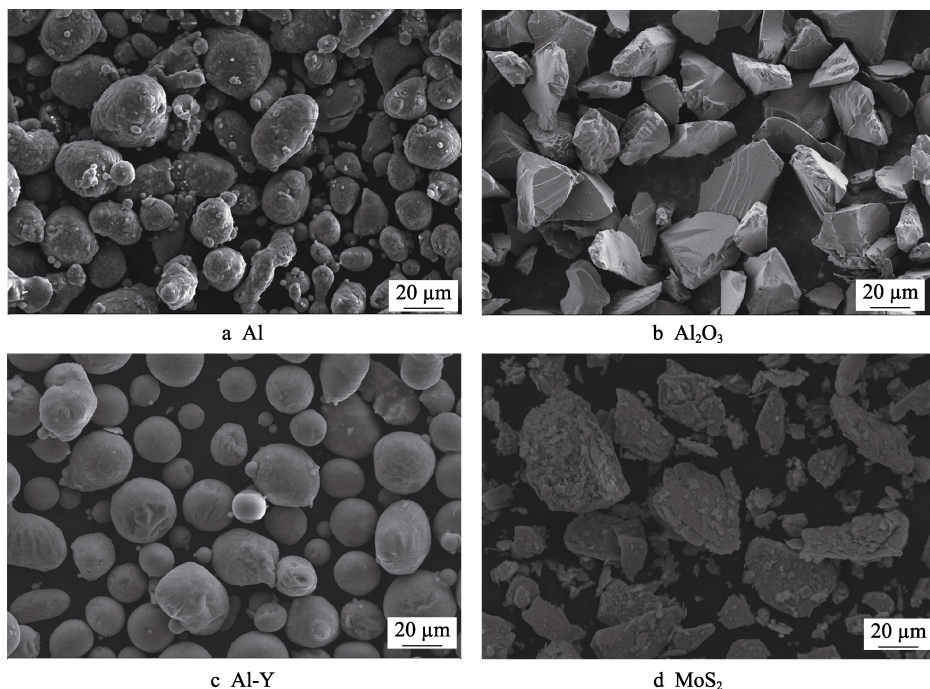


图 1 试验用粉末的 SEM 形貌图
Fig.1 SEM morphology of the powder

1.3 性能测试及组织观察

1.3.1 摩擦磨损性能测试

利用美国 CETR 公司生产的 UMT-3 型多功能摩擦磨损试验机进行线性往复摩擦磨损试验。采用球/盘接触方式, 将直径为 4 mm 的 GCr15 轴承钢球与尺寸为 20 mm×20 mm×3 mm 的涂层试样, 在干摩擦条件下进行摩擦磨损试验。试验参数为: 加载力 2 N, 相对运动速度 3 mm/s, 往返行程为 20 mm, 磨损 10 000

次。使用 JA5003 型电子分析天平 (上海精密仪器仪表有限公司生产) 称取磨损 10 000 次前后涂层试样的质量, 磨损后质量损失计算公式如下:

$$\Delta m = m_0 - m_1 \quad (1)$$

式中: m_0 和 m_1 分别为磨损前后试样的质量。

1.3.2 涂层微观组织分析

采用德国蔡司公司的 ULTRA55 场发射扫描电子显微镜观察喷涂粉末、磨损前后涂层表面形貌特征。

同时,采用配备的英国牛津 X-MAX 电制冷 EDS 能谱仪进行材料微观区域的成分分析。

2 结果及分析

2.1 试验设计与结果

根据前期预试验的结果,本文建立了 3 因素 5 水平的三元二次回归正交组合设计。这 3 个试验因素分别为喷涂温度 (X_1)、送粉速率 (X_2)、Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比 (X_3),其取值范围分别为:喷涂温度 250~450 ℃;送粉速率 3~9 档 (20.60~68.85 g/min);质量比 1.0~4.0。试验指标 (Y) 表示涂层的磨损失重。每个因素编码为 5 个水平^[30]: -1.215、-1、0、+1 和 +1.215。从预试验中获得的最佳参数被设置为每个因子的 0 水平,并在设计的中心 (0、0 和 0) 进行三次重复,以允许估计纯误差平方和。为便于统计分析,因素水平按以下公式进行编码^[31]:

$$Z_j = \frac{X_j - X_{j0}}{\Delta j} \quad (2)$$

其中, Z_j 表示因素 X_j 的编码值, X_{j0} 表示 X_j 的中心点, Δj 表示因素 X_j 的变化间距。

表 1 因子水平编码表
Tab.1 Factor level coding

Z_j	$X_1/^\circ\text{C}$	$X_2(\text{gear})$	X_3
Upper asterisk arm(γ)	450	9	4.0
Upper leve(+1)	400	8	3.5
Zero level(0)	350	6	2.5
Lower level(-1)	300	4	1.5
Lower asterisk arm(- γ)	250	3	1.0
Change interval(Δj)	50	2	1.0

Note: 9/8/6/4/3/2 gear is equal to 68.85/60.92/46.44/30.60/20.60/18.58 g/min, respectively.

由于因素数 $m=4$,可选用正交表 $L_8(2^7)$ 进行变换,二水平试验次数 $m_e=8$,星号试验次数为 $2m=8$,根据四元二次正交组合设计的要求,利用以下公式对相应编码进行二次项中心化处理:

$$Z'_{ji} = Z_{ji}^2 - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Z_{ji}^2 \quad (3)$$

其中, $Z'_{ji}(j=1, 2, \dots, m; i=1, 2, \dots, n)$ 表示二次项相应的编码, $Z_{ji}(j=1, 2, \dots, m; i=1, 2, \dots, n)$ 表示中心化处理之后的编码。试验方案见表 2。经过二次项中心化处理后的三元二次回归正交组合设计编码及其试验结果如表 3 所示。

表 2 正交回归试验设计
Tab.2 Orthogonal regression test design

No	Z_1	Z_2	Z_3	$X_1/^\circ\text{C}$	$X_2(\text{gear})$	X_3
1	1	1	1	400	8	3.5
2	1	1	-1	400	8	1.5
3	1	-1	1	400	4	3.5
4	1	-1	-1	400	4	1.5
5	-1	1	1	300	8	3.5
6	-1	1	-1	300	8	1.5
7	-1	-1	1	300	4	3.5
8	-1	-1	-1	300	4	1.5
9	1.215	0	0	450	6	2.5
10	-1.215	0	0	250	6	2.5
11	0	1.215	0	350	9	2.5
12	0	-1.215	0	350	3	2.5
13	0	0	1.215	350	6	4.0
14	0	0	-1.215	350	6	1.0
15	0	0	0	350	6	2.5

Note: 9/8/6/4/3/2 gear is equal to 68.85/60.92/46.44/30.60/20.60/18.58 g/min, respectively.

表 3 三元二次正交回归试验设计表及试验结果
Tab.3 Ternary quadratic orthogonal regression test design and test results

No	Z_1	Z_2	Z_3	Z_1Z_2	Z_1Z_3	Z_2Z_3	Z_1	Z_2	Z_3	Wear loss mass/mg
1	1	1	1	1	1	1	0.27	0.27	0.27	2.0
2	1	1	-1	1	-1	-1	0.27	0.27	0.27	0.6
3	1	-1	1	-1	1	-1	0.27	0.27	0.27	1.9
4	1	-1	-1	-1	-1	1	0.27	0.27	0.27	0.7
5	-1	1	1	-1	-1	1	0.27	0.27	0.27	2.0
6	-1	1	-1	-1	1	-1	0.27	0.27	0.27	1.5
7	-1	-1	1	1	-1	-1	0.27	0.27	0.27	2.3
8	-1	-1	-1	1	1	1	0.27	0.27	0.27	1.9
9	1.215	0	0	0	0	0	0.747	-0.73	-0.73	0.6
10	-1.215	0	0	0	0	0	0.747	-0.73	-0.73	1.4
11	0	1.215	0	0	0	0	-0.73	0.747	-0.73	1.5
12	0	-1.215	0	0	0	0	-0.73	0.747	-0.73	1.7
13	0	0	1.215	0	0	0	-0.73	-0.73	0.747	1.8
14	0	0	-1.215	0	0	0	-0.73	-0.73	0.747	0.6
15	0	0	0	0	0	0	-0.73	-0.73	-0.73	0.9

经计算机进行回归处理,得到磨损失重 Y 与上述各因素之间的回归关系式为:

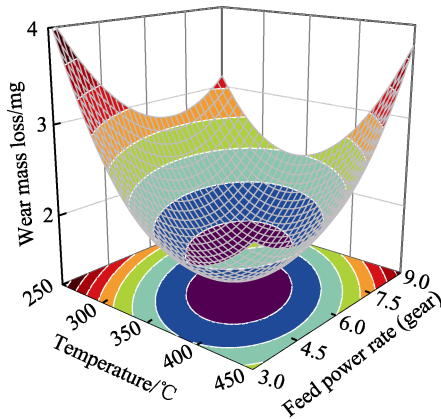
$$Y=1.45307-0.13568 Z_1-0.05871 Z_2-0.46181 Z_3-0.2 Z_1 Z_2+0.05 Z_1 Z_3-0.075 Z_2 Z_3+0.28269 Z_1^2+0.35040 Z_2^2+0.5535 Z_3^2 \quad (4)$$

表 4 为计算机输出得到方程(4)的方差分析结果。

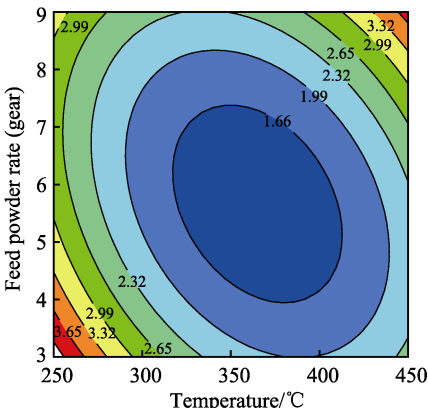
表 4 方差分析表
Tab.4 Variation analysis results

Differences source	SS	df	MS	F	Significant
Z_1	0.2016	1	0.2016	301.7367	**
Z_2	0.0378	1	0.0378	56.4953	**
Z_3	2.3359	1	2.3359	3495.8133	**
Z_{12}	0.3200	1	0.3200	478.9077	**
Z_{13}	0.0200	1	0.0200	29.9317	**
Z_{23}	0.0450	1	0.0450	67.3464	**
Z_1^2	0.3524	1	0.3524	527.3374	**
Z_2^2	0.5402	1	0.5402	808.5153	**
Z_3^2	1.3438	1	1.3438	2011.1756	**
Regression	5.1967	9	0.5774	7777.2595	**
Residual	0.0007	5	0.0001		
Sum	5.1973	14	0.3712		

Note: $F_{0.05}(1,5)=6.61$, $F_{0.01}(1,5)=16.26$, $F_{0.01}(9,5)=10.16$



a 三维曲面图



b 等高线图

图 2 喷涂温度 (X_1) 与送粉速率 (X_2) 对涂层耐磨性能影响

Fig.2 Effect of spraying temperature (X_1) and powder feeding rate (X_2) on the wear resistance of the coating: (a) three-dimensional surface; (b) contour map

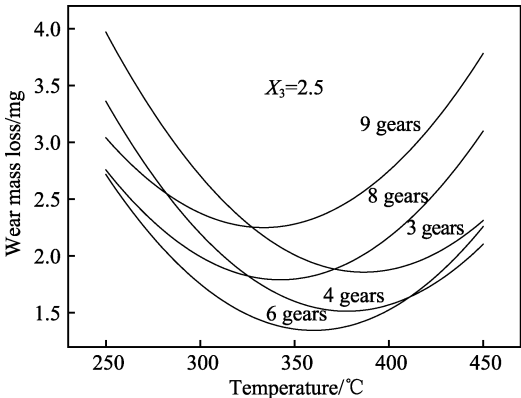


图 3 涂层磨损失重随喷涂温度的变化

Fig.3 Variation of wear mass loss of coating with spraying temperature

由表可知,所建立的回归方程以及各偏回归系数显著性良好,各因素对涂层耐磨损性能影响的主次顺序为: Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比>喷涂温度>送粉速率。对方程(4)进行二次项中心化和编码处理后,得到最终的回归方程:

$$Y=24.2996-0.0914 X_1-1.6281 X_2-1.7308 X_3+0.00011308 X_1^2+0.002 X_1 X_2-0.001 X_1 X_3+0.0876 X_2^2-0.0375 X_2 X_3+0.5535 X_3^2 \quad (5)$$

2.2 喷涂温度的影响

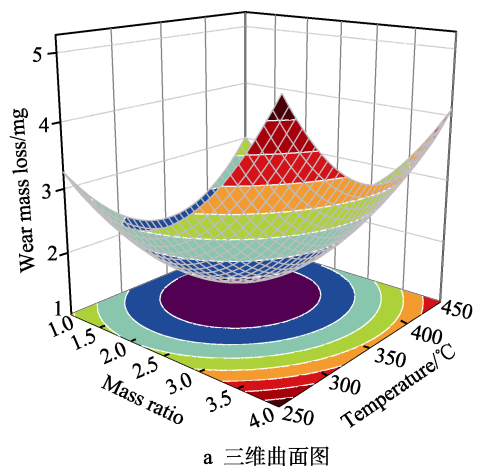
图 2 是当 Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比为 2.5 时,根据回归方程(5)获得的喷涂温度与送粉速率对涂层耐磨损性能的交互影响。从图中可以看出,响应三维曲面呈四周高、中间低的凹形,由此,我们可以判断在该范围区间内存在稳定点^[32-33]。稳定点在等高线中心椭圆区域内且为极小值点,其值小于 1.66 mg。当质量比为 2.5 时,不同送粉速率条件下,喷涂温度对涂层磨损失重的影响变化曲线如图 3 所示。可以看出,在送粉速率不变的情况下,磨损失重随着温度的升高而先减小后增大,这主要是因为温度过高,导致 MoS₂ 粉末部分烧损严重,MoS₂ 不能较好地发挥其本身固有的自润滑耐磨性能^[34-35]。

2.3 Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末质量比的影响

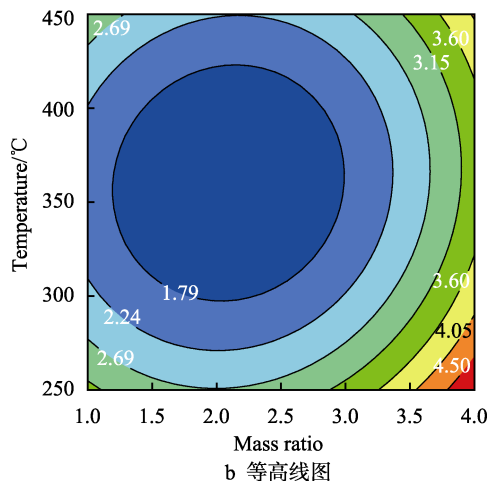
从图 4 中可以清楚地看到类似的凹形响应曲面,稳定点落在等高线图中心椭圆形区域内,且在该试验范围内存在极小值点,该点的极小值小于 1.79 mg。

根据回归方程(5),在送粉速率 (X_2) 为 6 档 (46.44 g/min) 不变的条件下,当喷涂温度 (X_1) 分别为 250、300、350、400、450 °C 时,质量比对涂层耐磨性能的影响如图 5 所示。可以看出,随着质量比的增加,涂层的磨损量呈现先降低后升高的趋势,尤其是当质量比在较低或较高水平时,涂层的磨损量变化较大。这主要是因为,当 Al-Y 合金粉与 MoS₂

粉末的质量比较低时,虽然 MoS_2 含量较多,但制备得到涂层的质量较差;当质量比较高时, MoS_2 含量较少,耐磨作用不明显。



a 三维曲面图



b 等高线图

图4 质量比 (X_3) 与喷涂温度 (X_1) 对涂层耐磨性能的影响

Fig.4 Effect of mass ratio (X_3) and spraying temperature (X_1) on the wear resistance of the coating: (a) three-dimensional surface; (b) contour map

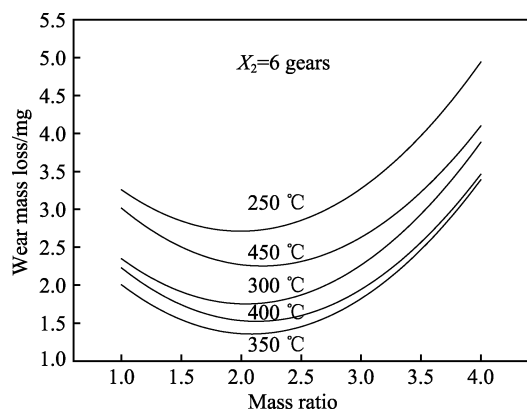
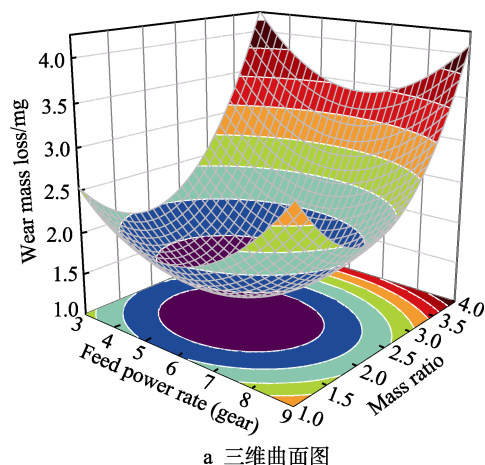


图5 涂层耐磨性能随质量配比的变化

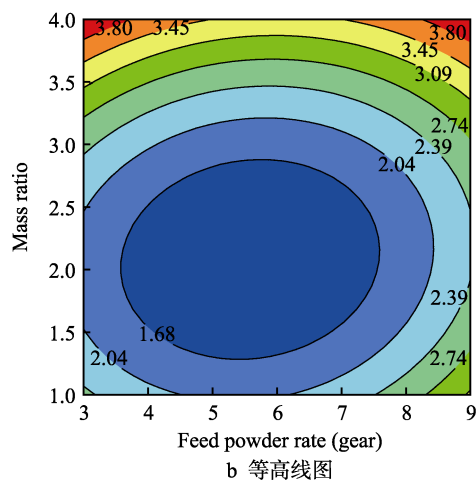
Fig.5 Variation of coating wear resistance with the mass ratio

2.4 送粉速率的影响

图6为喷涂温度 (X_1) 一定时,送粉速率 (X_2) 与质量比 (X_3) 的交互作用对涂层耐磨损性能影响的响应曲面图和等高线图。由图可知,送粉速率与质量比这两个因素的交互作用对涂层磨损失重的影响具有显著性。当送粉速率 46.44 g/min 左右,质量比 2.0 左右,喷涂温度 350 °C 时,涂层的磨损失重能达到极小值,且极小值小于 1.68 mg。



a 三维曲面图



b 等高线图

图6 送粉速率 (X_2) 与质量比 (X_3) 对涂层耐磨性能的影响

Fig.6 Effect of powder feeding rate (X_2) and mass ratio (X_3) on the wear resistance of the coating: (a) three-dimensional surface; (b) contour map

为了进一步研究送粉速率对涂层耐磨性能的影响,根据回归方程(5),令 $X_1=350$ °C, $X_3=1.0, 1.5, 2.5, 3.5, 4.0$, 得到涂层磨损失重随送粉速率的变化关系曲线,如图7所示。从图中可以看出,送粉速率与涂层磨损失重之间呈抛物线关系,即随着送粉速率的增加,涂层磨损失重先下降后升高。当送粉速率为 46.44 g/min 左右时,不同质量比涂层的磨损失重达到最低。

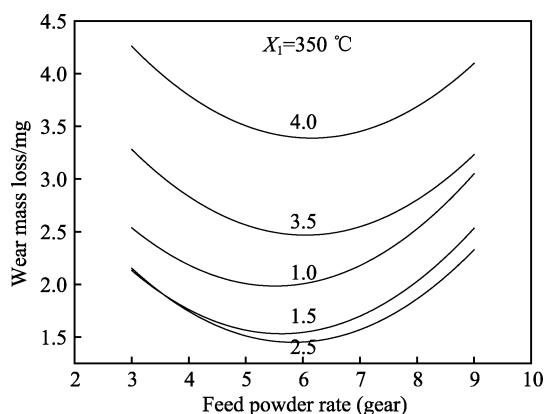


图 7 涂层磨损失重随送粉速率的变化

Fig.7 Variation of coating mass loss with the powder feeding rate

2.5 最优制备条件的确定与实验验证

2.5.1 回归模型的验证

根据回归方程(5),当极值条件 $\frac{\partial Y}{\partial X_1} = 0$ 、 $\frac{\partial Y}{\partial X_2} = 0$ 、

$\frac{\partial Y}{\partial X_3} = 0$ 时, 得到 $X_1 = 366$ °C, $X_2 = 5.6$ gear, $X_3 = 2.1$,

求出涂层的磨损失重 $Y = 1.3315$ mg, 这一点是极小值点。通过二次回归正交模型的建立和拟合性验证, 得到了耐磨损且失重较低的涂层制备条件, 即: 喷涂温度范围 350~400 °C, 送粉速率 5~6 档(38.2~46.44 g/min),

Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比 2~2.5。为了进一步验证涂层耐磨性回归方程的合理性, 采用 UMT-3 摩擦磨损试验机对在喷涂温度 360 °C、送粉速率 46.44 g/min、质量比 2.5 条件下制备得到的涂层(如图 8 所示)进行了耐磨损性能测试。通过测试得到涂层的磨损失重为 1.37 mg, 与通过回归方程(5)计算得到的结果相近, 两者的相对误差仅为 2.9%。

2.5.2 涂层的摩擦学性能

图 9a 所示为最佳制备条件下所得 Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 与 Al-Al₂O₃ 涂层试样的摩擦系数与时间的关系曲线。可以看出, 涂层与 GCr15 钢球($\phi 4$ mm)对磨时的摩擦过程主要分为磨合阶段、过渡阶段以及磨损稳定阶段^[36]: 磨合阶段为第 1 阶段, 涂层的摩擦系数随着滑动时间的延长而迅速上升^[37-38]; 过渡阶段为第 2 阶段, 涂层的摩擦系数随着滑动时间的延长, 呈先急剧降低后缓慢上升的趋势; 之后在较长时间内摩擦系数趋于平稳, 基本保持不变, 属于稳定磨损阶段。与此同时, 还能看出, Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层的摩擦系数明显低于 Al-Al₂O₃ 涂层试样的摩擦系数, 两种涂层试样磨损 10 000 次后的平均摩擦系数分别为 0.6732 和 0.4827。图 9b 为 Al-Al₂O₃ 和 Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层磨损 10 000 次后的磨损失重测量结果。可以看出, Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层试样的磨损失重比 Al-Al₂O₃ 涂层的磨损失重降低了 34%, 表现出了较好的耐磨损性能。

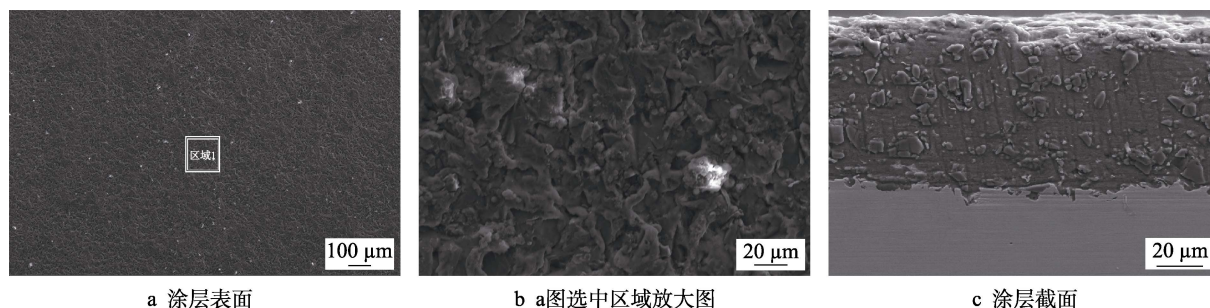


图 8 涂层表面和截面的 SEM 形貌图

Fig.8 SEM morphology of the coating surface and cross-section: (a) coating surface; (b) enlarged view of region 1; (c) coating cross-section

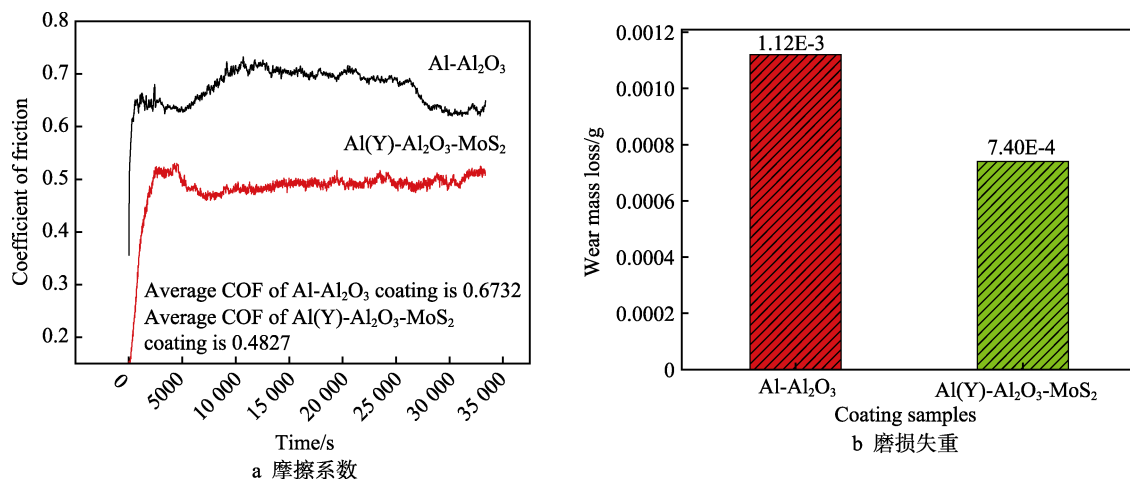


图 9 涂层的磨损特性

Fig.9 Wear characteristics of coating: (a) coefficient of friction; (b) wear mass loss

2.5.3 涂层的磨损机制

图 10 为最佳制备条件下 $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 与 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 涂层试样的磨损表面 SEM 形貌。由图可以看出, $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样的磨痕明显比 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 涂层试样的磨痕浅且窄。磨损 10 000 次后, $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 涂层表面存在宽且平滑的磨痕, 且涂层表面沿滑动方向出现较浅的犁沟。经能谱 (图 11) 测量可知, 该磨痕处的成分主要是 Fe 和 O 元素, 说明对磨件 GCr15 轴承钢球产生的磨屑在磨损面上积聚并氧化形成了稳定的氧化膜, 这与文献[39]中的结果一致。由此可知, $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的磨损机制主要是氧化磨损和粘着磨损。相较于 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 涂层试样, $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样磨损较轻, 磨损表面存在较浅的磨痕, 这与前面测得的磨损失重的结果相一致。通过能谱测试可知, 该磨痕处不仅有 Fe 和 O 元素, 还有 S/Mo

元素的存在, 说明 MoS_2 存在于摩擦层中。这种含有 MoS_2 的摩擦层避免了 $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样表面与对磨件 GCr15 轴承钢球的直接接触, 在摩擦过程中起到了润滑作用, 涂层的耐磨性能得到了显著提高。另一方面, 由于摩擦过程中产生的加工硬化以及摩擦热造成的表面氧化均导致摩擦表面形成了一定范围的高硬区, 这种高硬化区的形成进一步增强了 $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样表面的耐磨损性能。 $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样的磨损机制主要是 MoS_2 的润滑作用、与对偶件的氧化粘着磨损和脱落硬质相氧化铝的磨粒磨损。表 5 分别为 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样 (放大 $50\times$) 表面磨损前后的元素分析结果。从能谱测试结果中看出, 磨损后 $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ 涂层试样表面的 Fe 元素是磨损前的三倍, 也进一步说明, 对磨件 GCr15 轴承钢球与涂层试样表面发生了粘着磨损。

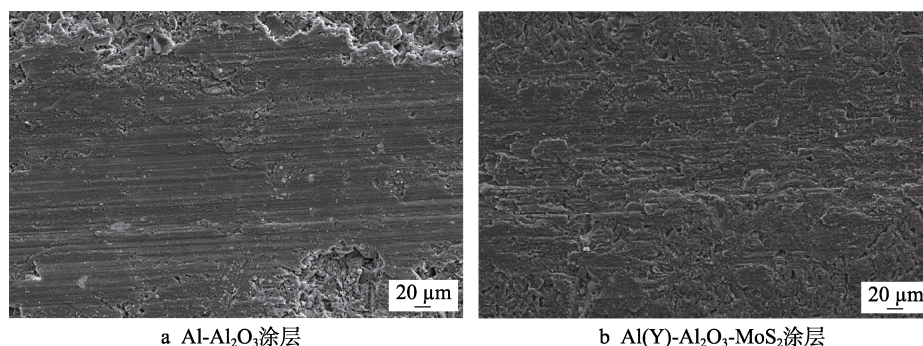


图 10 涂层的磨损表面 SEM 形貌图

Fig.10 SEM morphology of wear surface on coatings: (a) $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ coating; (b) $\text{Al(Y)-Al}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$ coating

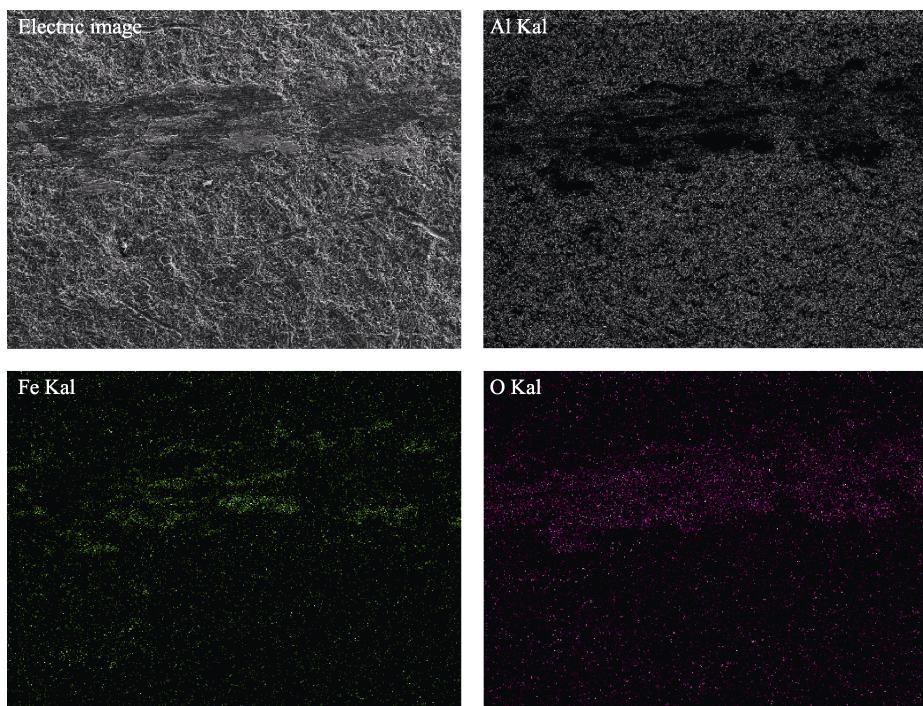


图 11 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 涂层的磨损表面 SEM 形貌及能谱分析

Fig.11 SEM morphology and EDS spectrum analysis of wear surface on $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ coating

表 5 涂层试样磨损前后的表面能谱分析
Tab.5 EDS analysis of coating specimens before and after wear

Samples	Elements	C	O	Al	Fe	S	Others
Al-Al ₂ O ₃	Non-worn	1.55	20.21	76.67	1.03	—	0.54
	Worn	0.88	21.87	69.47	6.64	0.18	0.96
Al(Y)-Al ₂ O ₃ -MoS ₂	Non-worn	1.24	22.68	74.50	0.96	0.62	0
	Worn	0.92	25.00	69.33	2.99	1.00	0.76

3 结论

1) 获得了喷涂温度、送粉速率、Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末质量比与低压冷喷涂 Al(Y)- Al₂O₃-MoS₂ 涂层耐磨损性能的二次回归数学模型： $Y=24.2996-0.0914 X_1-1.6281 X_2-1.7308 X_3+0.000 113 08 X_1^2+0.002 X_1X_2-0.001 X_1X_3+0.0876 X_2^2-0.0375 X_2X_3+0.5535 X_3^2$ 。

2) 分析了喷涂温度、送粉速率、Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比对涂层耐磨损性能的影响显著性：Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比>喷涂温度>送粉速率。

3) 通过二次回归正交模型的建立和拟合性验证，得到耐磨涂层的最佳制备条件：喷涂温度范围 350~400 ℃，送粉速率 38.2~46.44 g/min，Al-Y 合金粉与 MoS₂ 粉末的质量比 2~2.5。

4) 涂层的摩擦磨损性能研究表明，Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层的摩擦系数和磨损失重分别比 Al-Al₂O₃ 涂层降低了 28%和 34%，Al(Y)-Al₂O₃-MoS₂ 涂层的磨损机制主要是 MoS₂ 的润滑作用以及与对偶件的氧化粘着磨损和磨粒磨损。

参考文献：

[1] ASSADI H, KREYE H, GARTNER F, et al. Cold spraying—A materials perspective[J]. Acta materialia, 2016 (116): 382-407.

[2] 王存龙, 杨森, 马冰, 等. 冷喷涂技术及其在零件修复与功能涂层制备中的应用[J]. 焊接技术, 2013, 42(8): 1-4.

WANG Cun-long, YANG Sen, MA Bing, et al. Cold spray technology and its application in parts renewal and preparation of functional coating [J]. Welding technology, 2013, 42(8): 1-4.

[3] ROKNI M R, NUTT S R, WIDENER C A, et al. Review of relationship between particle deformation, coating microstructure, and properties in high-pressure cold spray[J]. Journal of thermal spray technology, 2017, 26(6): 1308-1355.

[4] 李文亚, 黄春杰, 余敏, 等. 冷喷涂制备复合材料涂层研究现状[J]. 材料工程, 2013(8): 1-10.

LI Wen-ya, HUANG Chun-jie, YU Min, et al. State of the art of cold spraying composite coatings[J]. Journal of materials engineering, 2013(8): 1-10.

[5] MORIDI A, HASSANI-GANGARAJ S M, GUAGLIANO M, et al. Cold spray coating: Review of material systems and future perspectives[J]. Surface engineering, 2014, 30(6): 369-395.

[6] BALA N, SINGH H, KARTHIKEYAN J, et al. Cold spray coating process for corrosion protection: A review[J]. Surface engineering, 2014, 30(6): 414-421.

[7] BALA N, SINGH H, PRAKASH S. Performance of cold sprayed Ni based coatings in actual boiler environment[J]. Surface and coatings technology, 2017, 318: 50-61.

[8] SILVA F S D, BEDOVA J, DOSTA S, et al. Corrosion characteristics of cold gas spray coatings of reinforced aluminum deposited onto carbon steel[J]. Corrosion science, 2017, 114: 57-71.

[9] 卜恒勇, 卢晨. 冷喷涂技术的研究现状及进展[J]. 材料工程, 2010(1): 94-98.

BU Heng-yong, LU Chen. Research and development of cold spray technology[J]. Journal of materials engineering, 2010(1): 94-98.

[10] HASSANI-GANGARAJ S M, MORIDI A, GUAGLIANO M. Critical review of corrosion protection by cold spray coatings[J]. Surface engineering, 2015, 31(11): 803-815.

[11] 刘德鑫, 石仲川, 张晓云, 等. ZM6 镁合金冷喷涂 Al 涂层结构与耐蚀性研究[J]. 材料工程, 2012(12): 50-54.

LIU De-xin, SHI Zhong-chuan, ZHANG Xiao-yun, et al. Structure and anticorrosion properties of cold sprayed Al coatings on ZM6 magnesium alloy[J]. Journal of materials engineering, 2012(12): 50-54.

[12] 邱善广. 低压冷喷涂铝涂层的防腐性能研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.

QIU Shan-guang. Research of anti-corrosion of Al coatings by low pressure cold spray technology[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.

[13] SHOCKLEY J M, DESCARTES S, VO P, et al. The influence of Al₂O₃ particle morphology on the coating formation and dry sliding wear behavior of cold sprayed Al-Al₂O₃ composites[J]. Surface and coatings technology, 2015, 270: 324-333.

[14] TAO Y S, XIONG T Y, SUN C, et al. Effect of α-Al₂O₃ on the properties of cold sprayed Al/α-Al₂O₃ composite coatings on AZ91D magnesium alloy[J]. Applied surface science, 2009, 256(1): 261-266.

[15] WINARTO W, PRIADI D, SOFYAN N, et al. Wear resistance and surface hardness of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by cold sprayed process[J]. Procedia engineering, 2017, 170: 108-112.

- [16] PEAT T, GALLOWAY A, TOUMPIS A, et al. The erosion performance of particle reinforced metal matrix composite coatings produced by co-deposition cold gas dynamic spraying[J]. *Applied surface science*, 2017, 396: 1623-1634.
- [17] BAI X, TANG J, GONG J, et al. Corrosion performance of Al-Al₂O₃ cold sprayed coatings on mild carbon steel pipe under thermal insulation[J]. *Chinese journal of chemical engineering*, 2017, 25(4): 533-539.
- [18] SPENCER K, FABIJANIC D M, ZHANG M X. The influence of Al₂O₃ reinforcement on the properties of stainless steel cold spray coatings[J]. *Surface coating technology*, 2012, 206(14): 3275-3282.
- [19] 卜恒勇. AZ91D 镁基体上冷喷涂 Al 及 Al-Mg₁₇Al₁₂ 复合涂层的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
BU Heng-yong. Investigation of cold sprayed aluminum and aluminum with intermetallic Mg₁₇Al₁₂ composite coatings on AZ91D magnesium substrate[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [20] FENG S, PINGZE Z, DONBO W, et al. Corrosion behavior of hot-dip Al-Zn coating doped with Si, Re, and Mg during exposure to sodium chloride containing environments[J]. *Materials and corrosion*, 2018, 69(6): 1-11.
- [21] ZHANG L, XU H, WANG Z, et al. Mechanical properties and corrosion behavior of Al/SiC composites[J]. *Journal of alloys & compounds*, 2016, 678: 23-30.
- [22] 刘谦, 肖宏清, 马世宁. 电弧喷涂防腐蚀涂层研究[J]. *表面技术*, 2004, 33(5): 15-16.
LIU Qian, XIAO Hong-qing, MA Shi-ning. Progress of arc spraying on anticorrosion coating[J]. *Surface technology*, 2004, 33(5): 15-16.
- [23] 李承宇, 严生贵, 王会阳, 等. 铝镁及稀土铝镁电弧喷涂涂层的耐腐蚀性能研究[J]. *热喷涂技术*, 2012, 4(4): 20-26.
LI Cheng-yu, YAN Sheng-gui, WANG Hui-yang, et al. Study of corrosion resistance of Al-Mg and Re-Al-Mg arc spraying coatings[J]. *Thermal spray technology*, 2012, 4(4): 20-26.
- [24] 孙伟. 碳钢热浸镀铝镀层的组织与性能及稀土改性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
SUN Wei. Research of microstructure properties and rare earth modification of hot-dipped aluminum on carbon steel[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2011.
- [25] 吴良文. AZ91D 镁合金表面磁控溅射 Al、Ti-Al-N、Al/Ti-Al-N 膜及其组织与性能研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2011.
WU Liang-wen. Investigation on microstructure and properties of Al, Ti-Al-N, Al/Ti-Al-N films fabricated on AZ91D magnesium alloy by magnetron sputtering[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2011.
- [26] GUPTA A, SAKTHIVEL T, SEAL S. Recent development in 2D materials beyond graphene[J]. *Progress in materials science*, 2015, 73: 44-126.
- [27] CASTELLANOS-GOMEZ A, BARKELID M, GOOSSENS A M, et al. Laser-thinning of MoS₂: On demand generation of a single-layer semiconductor[J]. *Nano letters*, 2012, 12(6): 3187-3192.
- [28] HE Zuo-li, QUE Wen-xiu. Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction[J]. *Applied materials today*, 2016(3): 23-56.
- [29] ZHAO X, LU Z, WU G, et al. Preparation and properties of DLC/MoS₂ multilayer coatings for high humidity tribology[J]. *Materials research express*, 2016, 3(6): 4248-4253.
- [30] 任露泉. 试验优化设计与分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003.
REN Lu-quan. Optimum design and analysis of experiment[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [31] LIN S, WANG L, JONES G, et al. Optimized extraction of calciummalate from eggshell treated by PEF and an absorption assessment in vitro[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2012, 50(5): 1327-1333.
- [32] MURALIDHAR R V, CHIRUMAMILA R R. A response surface approach for the comparison of lipase production by *Candida cylindracea* using two different carbon sources[J]. *Biochemical engineering journal*, 2001, 9(1): 17-23.
- [33] 杨玉娜. 响应曲面法优化 β-环糊精微球固化香精工艺的研究[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
YANG Yu-na. Study on optimization of β-cyclodextrin microspheres curing flavor with response surface methodology[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology, 2013.
- [34] ZHANG Y Y, DESCARTES S, VO P, et al. Cold-sprayed Cu-MoS₂ and its fretting wear behavior[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2016, 25(3): 473-482.
- [35] ZHANG Y Y, SHOCKLEY J M, VO P, et al. Tribological behavior of a cold-sprayed Cu-MoS₂ composite coating during dry sliding wear[J]. *Tribology letters*, 2016, 62(1): 9-21.
- [36] 赵振南, 林莉, 李喜孟, 等. 等离子喷涂陶瓷层的摩擦磨损性能及机理[J]. *材料保护*, 2010, 43(7): 50-52.
ZHAO Zhen-nan, LIN Li, LI Xi-meng, et al. Friction wear behavior and mechanism of plasma sprayed ceramic coatings[J]. *Journal of materials protection*, 2010, 43(7): 50-52.
- [37] FERVEL V, NORMAND B, CODDET C. Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃-based cermet coatings[J]. *Wear*, 1999, 230(1): 70-77.
- [38] PANTELIS D I, PSYLLAKI P, ALEXOPOULOS N. Tribological behaviour of plasma-sprayed Al₂O₃ coatings under severe wear conditions[J]. *Wear*, 2000, 237(2): 197-204.
- [39] 张捷, 楼翰一. 溅射 LDZ125 微晶涂层抗高温氧化行为[J]. *金属学报*, 1998, 34(6): 627-632.
ZHANG Jie, LOU Han-yi. Oxidation behavior of the sputtered microcrystalline coating of LDZ125 superalloy at high-temperature[J]. *Acta metallurgica sinica*, 1998, 34(6): 627-632.