

摩擦磨损与润滑

等离子喷涂 Al_2O_3 涂层与高硬配副的
摩擦学性能研究李荣泽^{1,2}, 赵晓琴², 段文山¹, 安宇龙^{2,3}, 周惠娣^{2,3}, 陈建敏^{2,3}

(1.西北师范大学 物理与电子工程学院, 兰州 730070; 2.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; 3.中国科学院大学 材料与光电研究中心, 北京 100049)

摘要: **目的** 研究大气等离子喷涂 Al_2O_3 涂层在高硬配副下的摩擦磨损行为。**方法** 通过大气等离子喷涂 (APS) 制备了厚度约为 380 μm 的 Al_2O_3 涂层, 利用纳米压痕仪测量了 Al_2O_3 涂层和两种摩擦副的硬度和弹性模量。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 对喷涂粉末、涂层以及磨痕的相结构和形貌进行了表征分析, 通过 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 分析了涂层磨痕中对偶元素的转移。另外, 还通过 CSM 摩擦机系统地研究了该涂层的摩擦磨损行为。借助 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析了磨痕中的化学组成。**结果** 制备的 Al_2O_3 涂层主要以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主, 且存在一定孔隙, 并出现层状结构。在摩擦实验中发现, 在同一摩擦副下, Al_2O_3 涂层的摩擦系数随着载荷的增加而逐渐降低, 磨损率随之增大。由于摩擦配副力学性能的差异, 使 Al_2O_3 涂层表现出不同的摩擦磨损行为。以 Si_3N_4 为摩擦副时, Al_2O_3 涂层的摩擦系数较小, 但磨损率大, 磨损机制主要是磨粒磨损和粘着磨损。在摩擦过程中, Si_3N_4 对偶副会与空气中的水反应, 生成少量具有润滑效果的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 胶体。以 WC 为摩擦副时, Al_2O_3 涂层的摩擦系数大, 但磨损率低, 磨损机制主要是粘着磨损和磨粒磨损, 并伴有疲劳磨损。在摩擦过程中, 由于产生了摩擦热, Al_2O_3 涂层磨痕表面的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相, 摩擦配副的硬度和弹性模量越大, 摩擦系数越高, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的转变也越多。**结论** 因高硬度的 Si_3N_4 和 WC 对偶球拥有不同的力学性能, 对大气等离子喷涂制备的 Al_2O_3 涂层的摩擦磨损机理有显著的影响, 并且在摩擦过程中, 涂层磨痕内的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相会向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变。

关键词: Al_2O_3 涂层; 大气等离子喷涂; 摩擦学性能; Si_3N_4 对偶球; WC 对偶球**中图分类号:** TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)09-0184-12**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.09.019Study on Tribological Properties of Plasma Thermal Spraying Al_2O_3
Coating Sliding against Counterparts with High HardnessLI Rong-ze^{1,2}, ZHAO Xiao-qin², DUAN Wen-shan¹, AN Yu-long^{2,3}, ZHOU Hui-di^{2,3}, CHEN Jian-min^{2,3}

(1. School of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences,

收稿日期: 2020-11-17; 修订日期: 2021-01-29

Received: 2020-11-17; Revised: 2021-01-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51975556, 42065005)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51975556, 42065005)

作者简介: 李荣泽 (1996—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为凝聚态理论与材料物理。

Biography: LI Rong-ze (1996—), Male, Master, Research focus: condensed matter theory and material physics.

通讯作者: 段文山 (1962—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为凝聚态理论与材料物理。

Corresponding author: DUAN Wen-shan (1962—), Male, Doctor, Professor, Research focus: condensed matter theory and material physics.

引文格式: 李荣泽, 赵晓琴, 段文山, 等. 等离子喷涂 Al_2O_3 涂层与高硬配副的摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2021, 50(9): 184-195.LI Rong-ze, ZHAO Xiao-qin, DUAN Wen-shan, et al. Study on tribological properties of plasma thermal spraying Al_2O_3 coating sliding against counterparts with high hardness[J]. Surface technology, 2021, 50(9): 184-195.

Lanzhou 730000, China; 3. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

ABSTRACT: This paper aims to study the friction and wear behavior of Al_2O_3 coating with atmospheric plasma spraying under high hardness. The Al_2O_3 coating was prepared by atmospheric plasma spraying (APS) with a thickness of 380 μm . Besides, the phase structure and morphology of the powder and as-sprayed coating were characterized by X-ray diffractometer (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The X-ray energy dispersive spectrometer (EDS) was employed to analyze the transfer of grinding crack elements, while Al_2O_3 coating and two kinds of hardness and elastic modulus of friction pair were measured with the help of the nano indentation apparatus. In addition, the friction and wear behavior of the coating was systematically studied by the CSM friction machine. The chemical composition of the wear marks was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The Al_2O_3 coating was mainly composed of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase, with a large number of pores and layered structure. In the friction experiment, it is found that under the same friction pair, the friction coefficient of Al_2O_3 coating decreased gradually with the increase of load, and the wear rate increased. Due to the differences in mechanical properties of friction pairs, Al_2O_3 coatings exhibited different frictional wear behaviors. When the friction pair was Si_3N_4 , the friction coefficient of Al_2O_3 coating was small, but the wear rate was large. The friction mechanism was mainly abrasive wear and adhesive wear. At the same time, Si_3N_4 reacted with water in the air to form $\text{Si}(\text{OH})_4$ colloid with lubricating effect during the friction process. When the friction pair was WC, the friction coefficient was large, but the wear rate was low. The friction mechanism was mainly adhesive wear and abrasive wear, accompanied by fatigue wear. The $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase inversion occurred in Al_2O_3 coating on the surface of wear trace due to friction heat. The higher the friction coefficient was, the greater the hardness and elastic modulus of the friction pair was, and the more serious the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase inversion was. The high hardness of Si_3N_4 and WC dual spheres has a significant effect on the friction and wear mechanism of Al_2O_3 coating prepared by atmospheric plasma spraying, and the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in the wear marks will change to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ during the friction process.

KEY WORDS: Al_2O_3 coating; atmospheric plasma spraying; tribological property; Si_3N_4 dual ball; WC dual ball

机械零部件的失效大部分是由摩擦磨损所致,而零部件的关键部位失效可能会造成很严重的后果^[1-3],因此材料的耐磨性对机械系统的可靠性具有重要影响。随着先进表面改性技术的发展,在金属基材表面制备高性能的功能涂层,可以改善金属的摩擦学性能,使金属的使用寿命得到很大提升。陶瓷材料由于具有优异的化学和物理性能,在机械工程领域发挥着越来越重要的作用,人们也越来越重视对陶瓷涂层摩擦磨损性能的研究^[4-7]。 Al_2O_3 涂层具有熔点高、硬度大、耐磨损、抗氧化等特点,在较为恶劣的环境下仍表现出优异的耐磨性能^[8-9],被广泛用作耐磨涂层。在金属表面制备 Al_2O_3 陶瓷涂层的方法有很多,如电弧喷涂、激光熔覆、等离子喷涂等^[10-13]。其中,等离子喷涂技术因具有焰流温度高、对基体热影响小、涂层厚度可控、喷涂材料种类广等优点,成为制备高熔点涂层材料常用的方法^[14]。

然而机械部件的安全耐用性以及能耗和摩擦配副的力学性能密切相关,材料在不同摩擦配副下表现出不同的摩擦学特性^[15]。谢红梅等^[16]分别以 GCr15、 Si_3N_4 作为摩擦配副,研究了 TiN 薄膜的摩擦学性能,结果表明,由于摩擦配副硬度的差异, TiN 薄膜表现出不同的摩擦学特征。与较硬的 Si_3N_4 对偶摩擦时,磨损机制主要是磨粒磨损;而与 GCr15 摩擦时, TiN 薄膜表面几乎没有磨损,但是 GCr15 对偶的磨损严

重。郑邵先等^[17]研究了真空和 CO_2 环境下,以 Al 和 ZrO_2 为摩擦副时类金刚石(DLC)薄膜的摩擦性能,研究发现, DLC 与 ZrO_2 配副的摩擦性能均优于与 Al 配副。R. Radhika 等^[18]指出,在海水中,类石墨碳膜与 Si_3N_4 摩擦时,其摩擦系数和磨损率要低于与 SiC、WC、 Al_2O_3 和 ZrO_2 摩擦时的摩擦系数和磨损率。

在各种不同工况条件下,零部件的摩擦配副材质也是不尽相同,摩擦配副的选择受到实际工况的影响,如温度、材质硬度、腐蚀介质等。如一些设备的零部件不仅会受到严重的磨粒磨损,还会受环境影响的腐蚀磨损,而采用高硬度的材料作为摩擦配件可以减少腐蚀磨损,这是解决这一问题行之有效的方法。而一般情况下,陶瓷材料具有硬度大、耐腐蚀等特点,因此很有必要研究高硬配副下 Al_2O_3 涂层的摩擦学性能。在本文中,用大气等离子喷涂工艺制备了 Al_2O_3 涂层,探究了以 Si_3N_4 和 WC 为对偶,在载荷为 1、3、5 N 下的摩擦学性能,着重讨论了 Al_2O_3 涂层与不同摩擦配副在不同载荷下的磨损机理。

1 实验

1.1 涂层制备

喷涂粉末采用 Al_2O_3 (15~45 μm , Metco 105NS,

USA), 基材选用 316L 不锈钢 ($\phi 25\text{ mm} \times 7.8\text{ mm}$)。喷涂前, 首先对金属基材进行喷砂处理, 然后将其放入丙酮中超声清洗 10 min。该处理是为了增强熔融粒子与金属基材的机械咬合, 从而提高涂层与金属基材的结合强度。

由于陶瓷涂层和金属基材的热膨胀系数有较大差异, 为了改善陶瓷涂层与金属基材之间的结合力, 首先, 利用超音速火焰喷涂设备 (HVOF, DJ-2700, USA) 在 316L 不锈钢表面喷涂一层 NiCoCrAlTaY (Ni-23Co-20Cr-8Al-4Ta-0.6Y, Gas Atomized, 33~43 μm , Amdry 997, Sulzer Metco, USA) 金属过渡层, 过渡层厚度约 100 μm , 喷涂参数见表 1。然后, 再用等离子喷涂系统 (APS, UnicoatPro, USA) 喷涂制备 Al_2O_3 陶瓷涂层, 所制备陶瓷涂层的厚度约为 320~400 μm , 具体的喷涂参数见表 2。

表 1 超音速火焰喷涂 NiCoCrAlTaY 参数

Tab.1 Parameters of supersonic flame spraying NiCoCrAlTaY

Parameter	Value
Oxygen flow rate/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	19.8
Natural gas flow/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	13.5
The air flow/($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	18.7
Spraying distance/cm	27.5
The speed of the spray gun/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	800
Spray angle/($^\circ$)	90
Feeding rate/($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	25

表 2 大气等离子喷涂 Al_2O_3 参数

Tab.2 Parameters for APS spraying Al_2O_3

Parameter	Value
Arc current/A	520
Voltage/V	65
Primary gas flow rate(Ar)/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	35
Secondary gas flow rate(H_2)/($\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$)	8
Powder feeding rate/($\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$)	25
Spray distance/cm	10
Spray speed/($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	200
Spray angle/($^\circ$)	90

1.2 Al_2O_3 涂层的组织与性能

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5601LV, Japan) 观察粉末和涂层的微观结构以及磨痕表面的组织形貌, 同时采用 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 表征磨痕表面元素分布及元素含量。利用聚焦离子束 (FIB, Heliosnanolab 600) 制备了涂层的截面样品。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D/Max-2400, Germany) 表征了喷涂粉末与涂层的物相组成。用三维轮廓仪 (MicroXAM-800, USA) 测量了涂层的表面粗糙度和磨痕的三维形貌。使用纳米压痕仪 (CSM, NHT02-

05987, Swiss) 测量了 Al_2O_3 涂层以及摩擦副的硬度和弹性模量。利用奥林巴斯光学显微镜 (OLYMPUS, Japan) 对磨擦副磨损形貌进行表征。磨痕内部的分用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, PHI7502, USA) 进行表征。

1.3 摩擦磨损测试

用 CSM 摩擦试验机 (CSM, Anton Paar, Switzerland) 对涂层的摩擦学性能进行测试, 摩擦方式为球-盘往复摩擦。测试前, 首先使用磨抛机对喷涂态的 Al_2O_3 涂层进行抛光处理, 然后将抛光好的涂层放入丙酮中, 超声清洗 10 min。

摩擦测试条件为: 在大气环境下, 分别以 Si_3N_4 球 ($\phi 6\text{ mm}$) 和 WC 球 ($\phi 6\text{ mm}$) 作为摩擦对偶配副; 载荷为 1、3、5 N; 摩擦轨迹为线性往复运动, 速度 7 cm/s, 振幅 2.5 mm, 滑动距离 200 m; 环境湿度约为 (31 \pm 5)%。

在不同磨损条件下, Al_2O_3 涂层的磨损率 (K) 可由公式 (1) 计算。

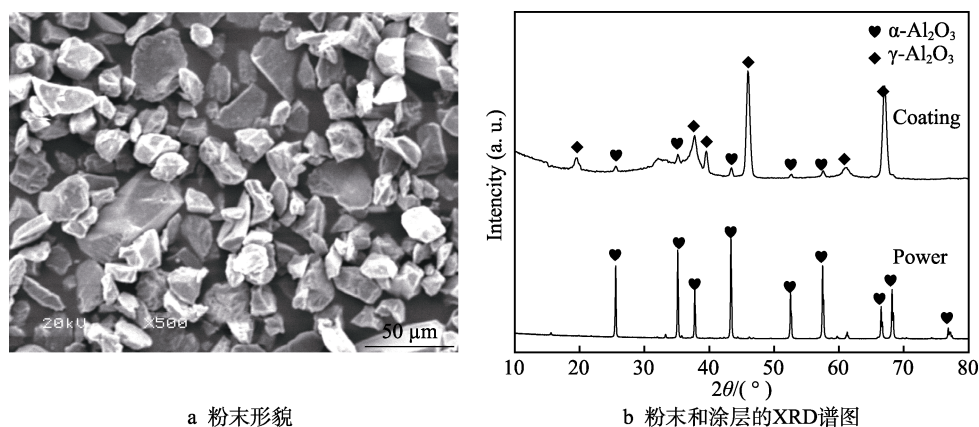
$$K = \frac{\Delta V}{F \cdot L} \quad (1)$$

式中: 磨损体积 ΔV 由非接触式三维轮廓仪测得, mm^3 ; F 是施加的载荷, N; L 是摩擦距离, m。

2 结果与讨论

2.1 涂层的组织与结构分析

图 1 是 Al_2O_3 粉末的 SEM 形貌和 Al_2O_3 粉末、涂层的 XRD 谱图。从图 1a 中可以看出, 喷涂所用的 Al_2O_3 粉末呈现出无规则的块状形貌, 粒径为 15~45 μm , 粒径相对较小。由于等离子喷涂过程中焰流温度可达上万摄氏度, 当小粒径粉末通过焰流时, 粉末能够很好地熔融, 继而沉积在基材表面, 使涂层的致密度提高。从图 1b 可以看出, Al_2O_3 粉末和其涂层的 XRD 图谱存在差异, 两种图谱的差异说明, Al_2O_3 粉末在等离子喷涂过程中发生了相变。 Al_2O_3 粉末中的物相几乎都为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 没有其他物相的特征峰, 但是 Al_2O_3 涂层的 XRD 图谱中不仅存在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的衍射峰, 而且还有衍射强度较强的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 衍射峰。这是由于在大气等离子喷涂过程中, 等离子焰流的温度远高于陶瓷粉末的熔点和相变温度, 导致熔融的 Al_2O_3 粉末液滴在沉积形成涂层的过程中, 其相结构发生了变化。另外, 在喷涂过程中, 高温粒子遇到金属基材会急速冷却凝固, 使熔体处于过冷状态, 满足从熔体中均匀成核的条件^[19]。由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型相比于 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶型, 其临界成核自由能更低, 根据 Gibbs 自由能判据, 在等离子喷涂过程中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相更易形核, 因此以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相为主的 Al_2O_3 粉末作为喷涂材料, 经过等离子喷涂所形成的 Al_2O_3 涂层中, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 成为了涂层的主要物相。



a 粉末形貌

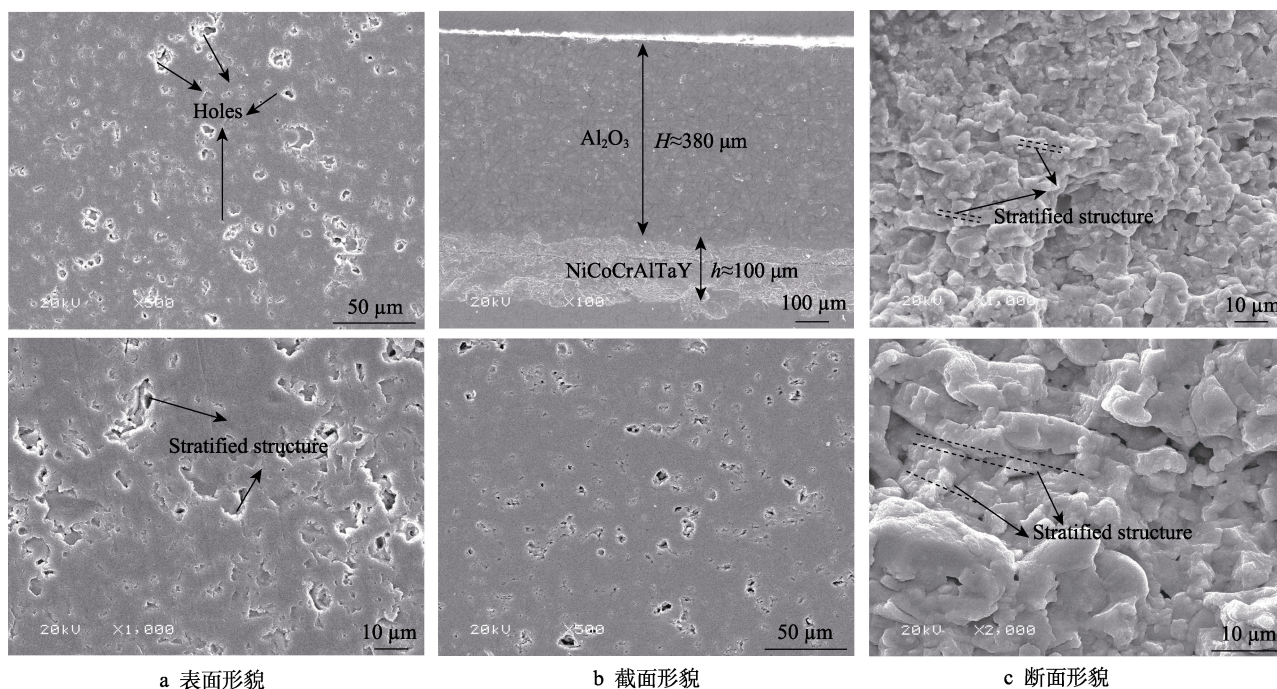
b 粉末和涂层的XRD谱图

图 1 Al_2O_3 粉末的 SEM 形貌以及粉末和涂层的 XRD 谱图Fig.1 (a) SEM morphology of Al_2O_3 powder and (b) XRD patterns of powder and coating

2.2 涂层的微观结构

图 2a 为 Al_2O_3 涂层抛光后的表面形貌(抛光后, Al_2O_3 涂层的表面粗糙度约 $(68.06 \pm 9.84) \text{ nm}$), 涂层表面存在一定孔隙, 从放大的表面形貌图发现, 孔隙中存在片层结构。这是由于喷涂过程中, 高温的熔融粒子加速撞击到前序沉积的涂层后, 发生变形, 并急速冷却凝固、铺展, 最后形成层状结构^[20-21]。利用 Image J 金相分析软件对涂层内不同区域进行分析, 得出所制

备 Al_2O_3 涂层的平均孔隙率为 $(8.39 \pm 2.62)\%$, 说明在此喷涂参数下制备的涂层较为致密。图 2b 为 Al_2O_3 涂层的截面形貌, 可以看出 Al_2O_3 涂层与金属过渡层结合紧密, 但从 Al_2O_3 涂层的截面放大图像中同样可以看见, 涂层内存在一些孔隙。图 2c 为 Al_2O_3 涂层的断面形貌, Al_2O_3 涂层发生了脆性断裂, 且涂层断面也呈现出层状结构, 这与涂层表面孔隙的内部存在层状结构相对应。



a 表面形貌

b 截面形貌

c 断面形貌

图 2 Al_2O_3 涂层的 SEM 图Fig.2 SEM of Al_2O_3 coating: a) as-sprayed surface; b) cross-section; c) fracture surface

2.3 力学性能分析

一般而言, 较高的硬度和弹性模量可以赋予材料优异的耐磨性能, 采用纳米压痕仪分别表征了 Al_2O_3 涂层、 Si_3N_4 和 WC 两种对偶球的力学性能(见表 3)。对偶球的硬度和弹性模量均高于 Al_2O_3 涂层, 这是由

于喷涂制备的 Al_2O_3 涂层中存在孔隙和微裂纹, 这些不可避免的缺陷使涂层整体结构变得疏松, 涂层承载能力降低, 致使涂层硬度降低。摩擦配副的硬度和弹性模量对材料的摩擦学性能也会产生显著的影响。有文献表明^[22-24], 对偶材料的硬度和弹性模量越高, 材料摩擦表面越难发生犁沟损伤。另外, 涂层与摩擦配

表3 Al_2O_3 涂层、 Si_3N_4 和 WC 对偶球的力学性能
Tab.3 Mechanical properties of Al_2O_3 coating, Si_3N_4 and WC dual spheres

Performance	Al_2O_3 coating	Si_3N_4 dual spheres	WC dual spheres
Hardness/GPa	15.29	23.13	28.98
Modulus of elasticity/GPa	228.17	300	470.43

副的硬度差也会影响涂层和摩擦副的磨损情况,当涂层与硬度相近的摩擦副相对滑动时,涂层和摩擦副容易相互划伤,并且会产生运动滞涩和卡滞,使涂层和摩擦副表面都会产生很严重的磨损。当硬度差较大时,硬度较小的一方会发生塑性变形,使实际接触面积增加,进而减少磨损,增强耐磨性能。

2.4 摩擦磨损性能分析

图3为 Al_2O_3 涂层与不同对偶球在不同载荷下摩擦的摩擦系数曲线。如图3a所示,在不同载荷下, Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 对磨时的摩擦系数变化曲线具有相似的趋势,即在起初阶段,摩擦系数存在明显的波动。这是因为此时摩擦表面产生了少量的磨屑,随着摩擦时间的延长,摩擦表面产生的磨屑逐渐增多,在法向力的作用下,硬质磨屑被压入摩擦表面,引起摩擦系数波动,经过一定次数的循环摩擦后,磨屑的产生和溢出保持平衡状态,摩擦系数也就逐步趋于稳

定。在不同载荷下摩擦时,摩擦系数也有所不同,随着载荷的增加, Al_2O_3 涂层的摩擦系数逐渐减小。这是因为当两个接触物体相互运动时,摩擦总是发生在一部分接触点上,随着载荷的增大,摩擦副之间的接触面积逐渐增大,发生摩擦的接触点数目和各接触点尺寸也将随之增加。最初是接触点尺寸增加,随后载荷增加,主要引起接触点数目增加。在一般情况下,摩擦表面均处于弹塑性接触状态,由于实际接触面积与载荷呈非线性关系,使摩擦系数随着载荷的增加而降低。而 Al_2O_3 涂层的磨损率随载荷的变化与其摩擦系数的变化正好相反,即随着载荷的增加, Al_2O_3 涂层磨损率逐渐增大。其中,在载荷为3、5 N时, Al_2O_3 涂层的磨损率分别为 3.44×10^{-5} 、 $3.66 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,约是载荷为1 N时 Al_2O_3 涂层磨损率($1.65 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)的2倍。

当 Al_2O_3 涂层与WC球(图3b)对磨时,摩擦系数经过一段跑合期后,逐渐趋于稳定,但是与 Si_3N_4 对偶摩擦相比, Al_2O_3 涂层与WC对偶摩擦时的跑合期相对较长。即使在摩擦稳定阶段,随着摩擦载荷的改变,摩擦系数也表现出很大的差异,特别是在1 N的载荷下,摩擦系数很大,达到1.08左右。这是由于在小载荷下,样品表面大量的硬质凹坑和凸峰会阻碍陶瓷球的滑动,导致产生较高的摩擦系数。在相同载荷下, Al_2O_3 涂层与WC对磨时的磨损率与 Si_3N_4

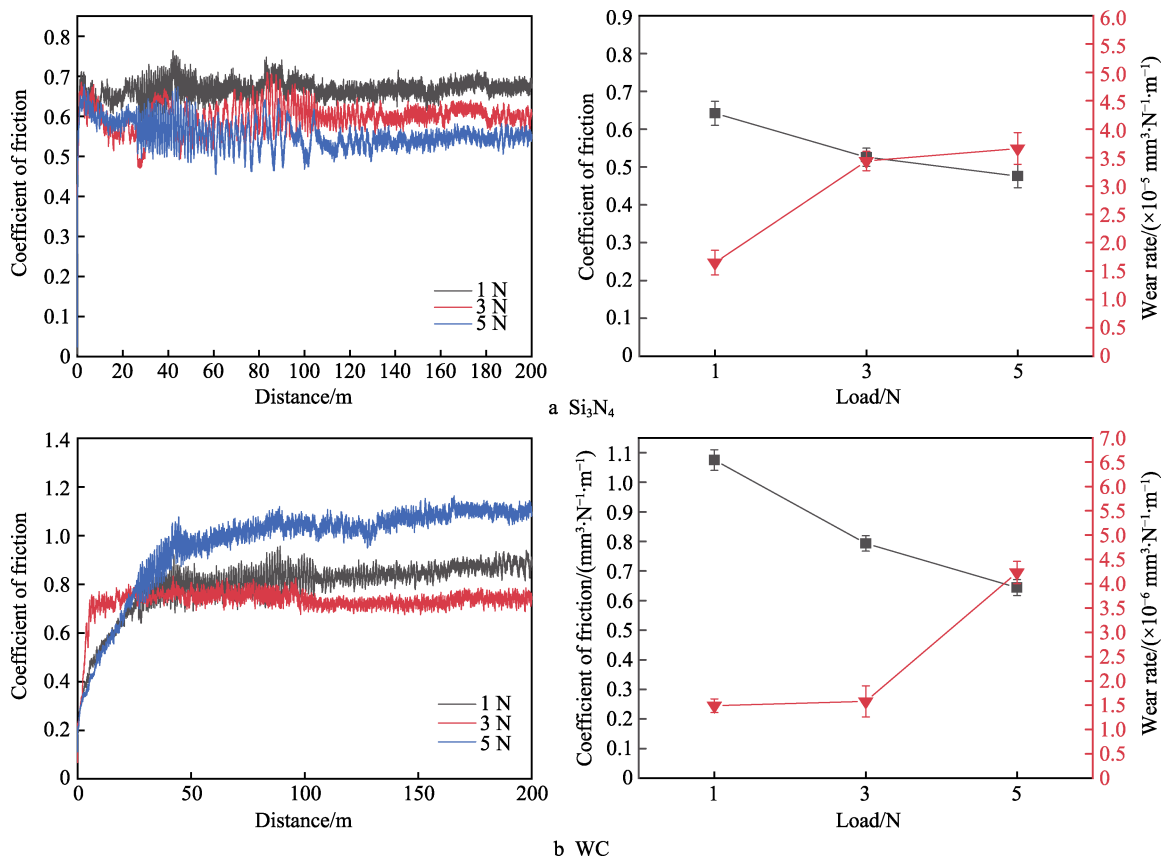


图3 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 和 WC 对偶在不同载荷下的摩擦系数和磨损率
Fig.3 Friction coefficient of Al_2O_3 coating with Si_3N_4 and WC under different loads

作为摩擦副时的磨损率相差 1 个数量级, 即涂层与 WC 球在 1、3、5 N 的载荷下摩擦后, 其磨损率分别为 1.49×10^{-6} 、 1.58×10^{-6} 、 $4.23 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

由于不同硬度的对偶材料, 其力学性能存在一定的差异, Al_2O_3 涂层与其摩擦时, 摩擦系数和磨损率也存在着很大差异。原因主要是, WC 的硬度和弹性模量比 Si_3N_4 大, 当 Al_2O_3 涂层与 WC 摩擦时, 较硬的 WC 对 Al_2O_3 涂层的切削作用更明显, 当 WC 在 Al_2O_3 涂层上相对滑动时, 涂层表面会很快破裂, 形成很多硬质磨屑, 摩擦面凹凸不平, 使 Al_2O_3 涂层的摩擦系数变大。同时, WC 拥有高的硬度和弹性模量,

在摩擦过程中, WC 对偶球的磨损体积较小, 这说明 WC 与 Al_2O_3 涂层的接触摩擦面积也小, 所以与 WC 对偶摩擦时, Al_2O_3 涂层表现出较小的磨损率。

2.5 摩擦磨损机理分析

为了比较分析 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 和 WC 两种对偶在不同载荷下磨痕的形貌和深度, 采用三维轮廓仪测量了磨痕的三维形貌, 如图 4 所示。从涂层的三维轮廓和截面轮廓图中可以看出, 磨痕的深度和形貌与磨损率相对应。在与 Si_3N_4 对偶摩擦时 (图 4a—4c), 磨痕表面出现很明显的犁沟, 这与对偶硬度和弹性模

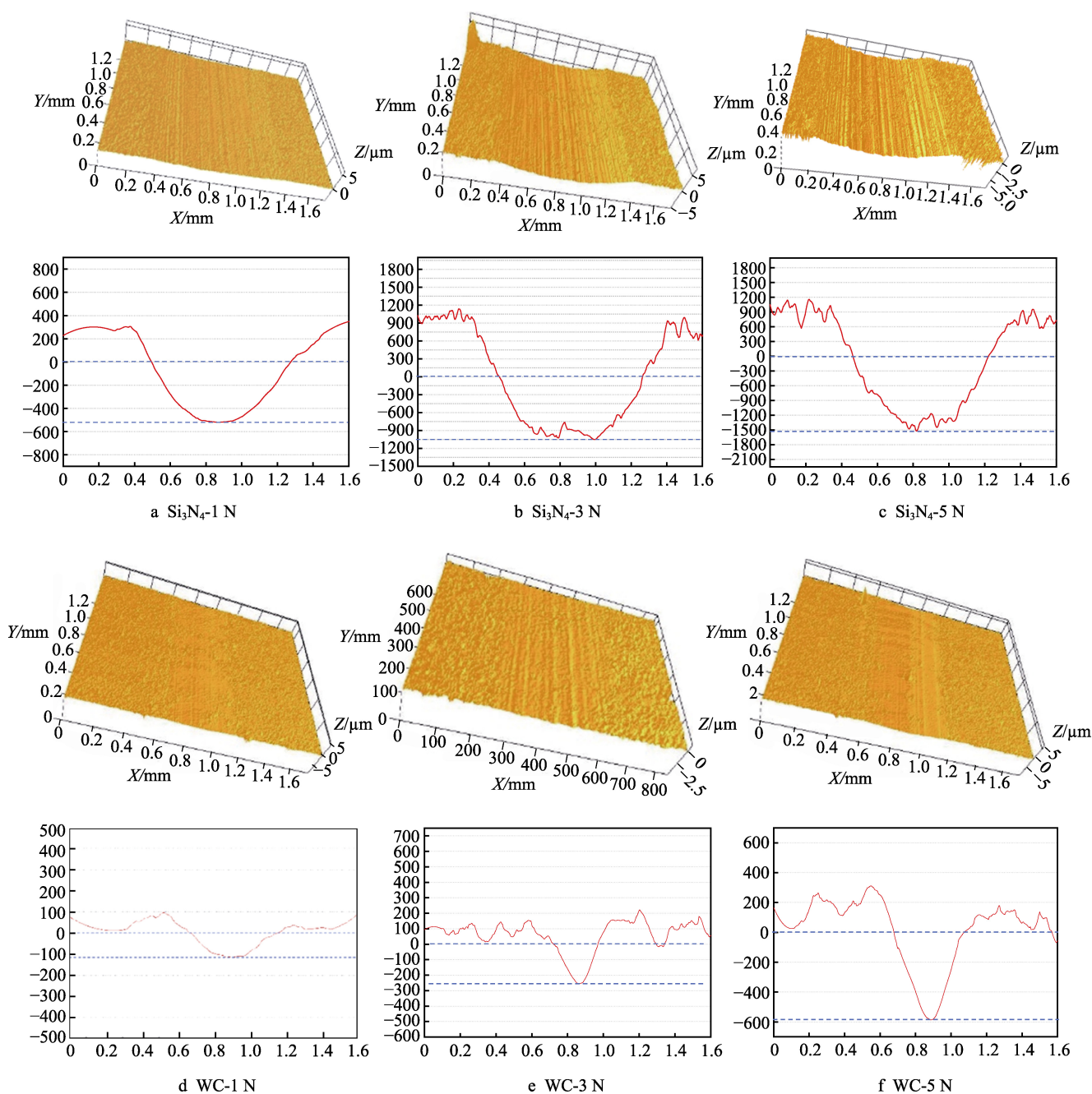


图 4 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球和 WC 球摩擦时磨痕的三维形貌及截面轮廓图

Fig.4 The 3D morphology of the wear surface and the corresponding section profile of Al_2O_3 coating when it is rubbed against Si_3N_4 and WC ball

量有关,并且随着载荷的增加,犁沟的深度和数量明显增多,表明随着载荷的增加,磨粒磨损逐渐加剧。从 Al_2O_3 涂层与 WC 对偶摩擦时磨痕的三维形貌以及相应的磨痕截面(图 4d—4f)中可以发现,在相同载荷下,与 WC 对偶摩擦时的磨痕宽度是与 Si_3N_4 对偶摩擦时的 1/2,磨痕深度约是与 Si_3N_4 摩擦时的 1/3,并且随着载荷的增大,磨痕的宽度和深度也在增加。

为更好地说明 Al_2O_3 涂层与不同摩擦副对磨时的磨损机理,用 SEM 分别观察了涂层的磨痕形貌。图 5 是 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球摩擦时磨痕表面的 SEM 形貌图。从图中可以看出,在不同载荷条件下,涂层表面磨痕宽度和深度的变化情况与图 4 中的磨痕三维

形貌和磨痕截面轮廓基本是一致的,即 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球配副摩擦时,随着摩擦载荷的增大, Si_3N_4 对偶球发生了严重磨损。从图 5 中还可以看出,随着摩擦载荷的增大, Al_2O_3 涂层磨痕表面的凸起明显减少,同时从其对应的放大图中看出,剥落坑明显增多,更加说明随着摩擦载荷的增大,摩擦副之间的磨粒磨损越来越严重。用 X 射线能量色散谱仪(EDS)分析了磨痕表面 Si 元素的转移情况,见表 4。结果显示,涂层的磨痕表面残留着 Si_3N_4 对偶球中的 Si 元素,并且随着载荷的增大, Al_2O_3 涂层磨痕中的 Si 元素含量也明显上升。这就说明, Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球摩擦时,随着载荷的增大,摩擦副之间的粘着磨损越来越严重。

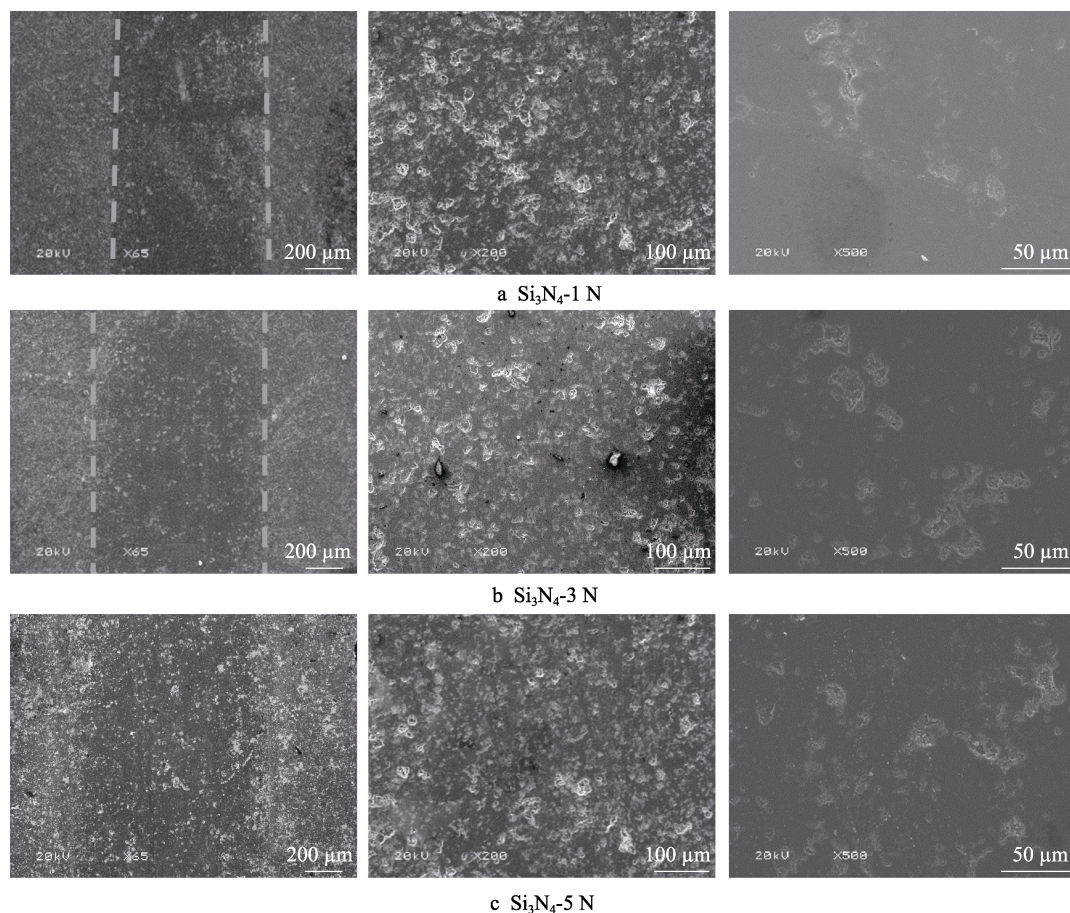


图 5 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球摩擦时磨痕表面的 SEM 形貌图
Fig.5 SEM morphology of the grinding surface of Al_2O_3 coating with Si_3N_4 ball

表 4 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球摩擦时磨痕表面的元素转移分析
Tab.4 Element transfer on the surface of wear mark when Al_2O_3 coating is rubbed against Si_3N_4 ball

Load/N	Si element transfer/(wt.%)
1	2.08
3	2.33
5	3.0

图 6 是 Al_2O_3 涂层与 WC 球摩擦时磨痕表面的 SEM 形貌。与 WC 球摩擦时,涂层所形成的磨痕宽

度很窄,约为与 Si_3N_4 球摩擦形成的磨痕宽度的 1/2,同样,磨痕宽度也随摩擦载荷的增大而明显增大。从对应的 SEM 图中可以发现, Al_2O_3 涂层与 WC 球在不同载荷下摩擦后所形成的磨痕中,不仅有剥落坑的存在,而且有很多微裂纹出现,且随着载荷的增大,这样的微裂纹数量也增多。这些微裂纹在摩擦过程中,会沿着结合较弱的地方继续扩展,导致涂层在摩擦过程中发生片状剥落,因此裂纹数目越多,其磨损也就越严重。这表明 Al_2O_3 涂层与 WC 球摩擦时,涂层不仅发生了磨粒磨损,同时还伴随着疲劳磨损。由 EDS

测得磨痕表面的元素转移含量(表 5)可发现, Al₂O₃ 涂层的磨痕表面也残留了大量的 WC 对偶球成分,随着摩擦载荷的增大, W 元素转移至涂层磨痕中的量也逐渐增多。相比与 Si₃N₄ 球摩擦时的元素转移, WC 球在摩擦过程中转移明显更多。这就表明, Al₂O₃ 涂层与 WC 摩擦时,摩擦配副之间发生了严重的粘着磨损。

为探究摩擦过程中 Al₂O₃ 涂层与 Si₃N₄ 和 WC 球摩擦后,所形成磨痕表面化学成分的变化,使用 XPS

分析了 Al₂O₃ 涂层磨痕表面元素的化学状态。图 7 为 Al₂O₃ 涂层磨损表面 Si 和 W 元素的 XPS 光谱。对于 WC 摩擦副而言,在磨痕表面未发现其他摩擦产物,只有粘着在 Al₂O₃ 涂层表面的 WC 对偶成分。而对 Si₃N₄ 摩擦副的磨痕表面进行检测,发现了 SiO₂ 的特征峰,这是由于 Si₃N₄ 在摩擦时与空气中的水发生如下反应^[25]:

Si₃N₄+6H₂O=3SiO₂+4NH₃

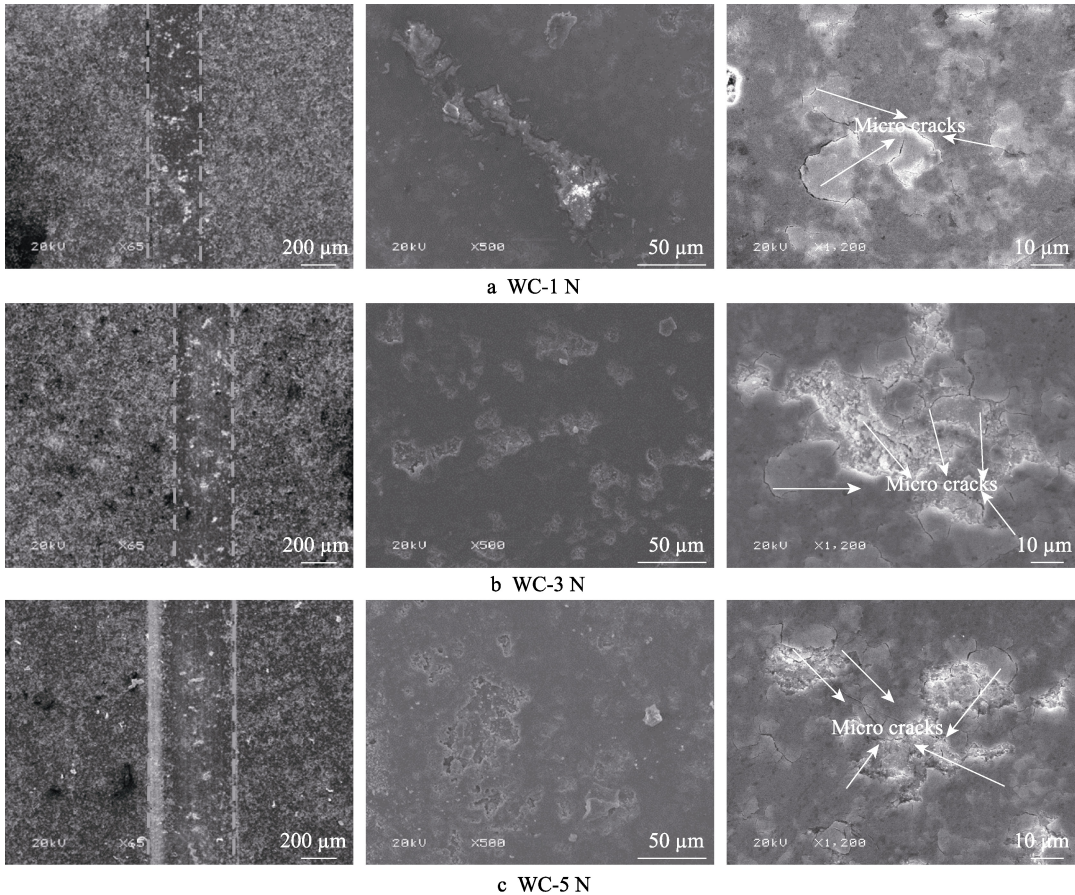


图 6 Al₂O₃ 涂层与 WC 球摩擦时磨痕表面的 SEM 形貌
Fig.6 SEM morphology of the grinding surface of Al₂O₃ coating with WC ball

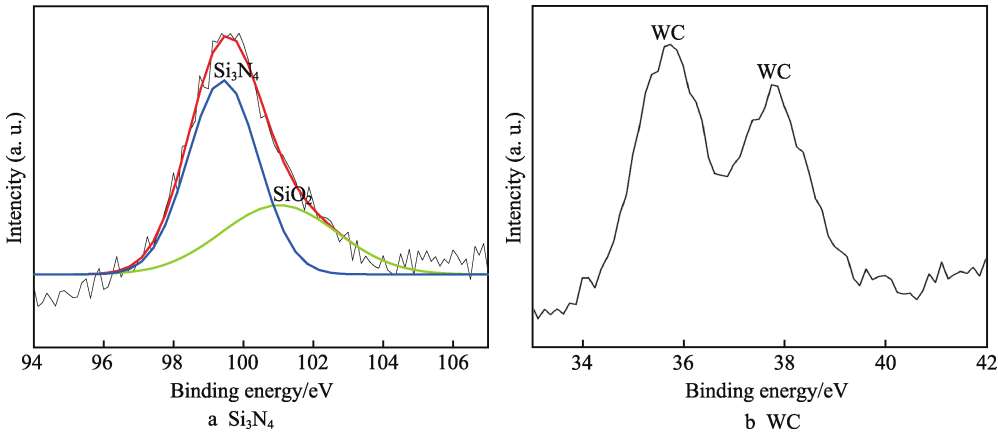


图 7 Al₂O₃ 涂层与 Si₃N₄ 和 WC 球摩擦后磨痕表面的特征元素 XPS 能谱图
Fig.7 XPS energy spectrum of characteristic elements on the surface of wear marks of Al₂O₃ coating after friction with Si₃N₄ and WC ball

表 5 Al_2O_3 涂层与 WC 球摩擦时磨痕表面的元素转移
Tab.5 Element transfer on the surface of wear mark when Al_2O_3 coating is rubbed against WC ball

Load/N	Si element transfer/(wt.%)
1	12.87
3	15.13
5	15.57

在一些文献中^[26-27],也报道了反应形成的 SiO_2 可以进一步与 H_2O 发生反应,生成具有良好润滑性能的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 胶体。这一现象也就很好地解释了在相同摩擦载荷下, Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 对偶摩擦时的摩擦系数比与 WC 对偶摩擦时低的原因。当然,在摩擦过程中,该化学反应的速率很低,需要较长的一段摩擦距离和时间才能产生足量的 $\text{Si}(\text{OH})_4$,由于反应缓慢,产生的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 可能还未大量形成,就在摩擦力的作

用下脱落。

由于涂层与对偶是以点对点的方式直接接触,在摩擦过程中, Al_2O_3 涂层与对偶球的接触点会产生很高的温度,可能达几百甚至上千摄氏度。摩擦热的产生会引起涂层表面局部温度升高,在磨痕周围会产生温度梯度。随着温度的上升,材料表面会发生塑性变形、二次结晶和固态相变^[28]。有文献研究发现^[29-30],当达到一定温度时,亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相会向稳定的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变。图 8 给出了 Al_2O_3 涂层及其与 Si_3N_4 和 WC 球摩擦后磨痕表面 Al 元素的 XPS 光谱,为了说明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在摩擦过程中的转变,用公式(2)计算出了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的百分含量 ω 。

$$\omega = \frac{V_\alpha}{V_\alpha + V_\gamma} \quad (2)$$

式中: V_α 、 V_γ 分别是用高斯拟合出的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的峰面积。结果表明, Al_2O_3 涂层表面

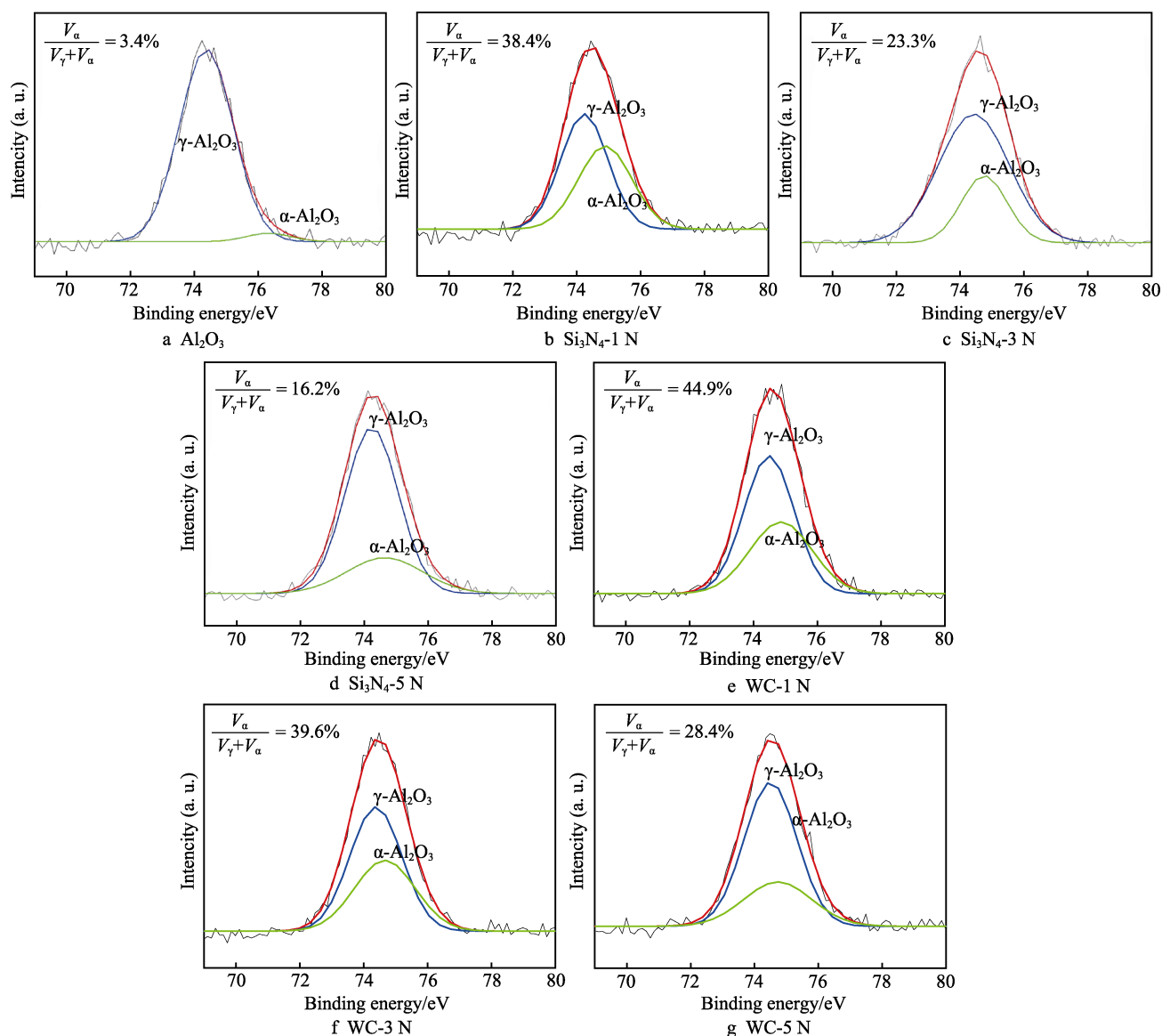


图 8 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 和 WC 球摩擦后磨痕表面 Al 元素的 XPS 光谱

Fig.8 XPS spectra of Al element on the surface of wear marks after friction of Al_2O_3 coating with Si_3N_4 and WC ball

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量 (以质量分数计) 很少, 约为 3.4%, 但 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 、WC 对偶球摩擦后, 磨痕表面 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量明显增多。

在不同载荷下, Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球摩擦后, 磨痕表面 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量 (以质量分数计) 分别为 38.4%、23.3%、16.2%; 与 WC 球摩擦后, 磨痕表面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量 (以质量分数计) 为 44.9%、39.6%、28.4%。从以上结果可以看出, 随着载荷的增加, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 到 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变逐渐减少; 在相同载荷下, Al_2O_3 涂层与不同摩擦副摩擦后, 磨痕表面的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量也不相同, 与 Si_3N_4 球摩擦后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量明显少于与 WC 球摩擦后的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量。这主要是因为, 载荷越大, 涂层与对偶球的接触面积增加, 产生的摩擦温度降低, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的转变减少。在相同载荷下, 由于 WC 对偶的硬度和弹性模量比 Si_3N_4 对偶大, 在摩擦过程中, 不仅经历了严重的粘着磨损、磨粒磨损, 而且经历了疲劳磨损, 这都使摩擦表面产生大量的摩擦热, 导致大量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变。摩擦过程中的温度转变可以由公式 (3) 表示^[31]。

$$T - T_0 = \frac{\alpha \mu W g v}{J \pi r} \sqrt{\frac{1}{2 \sigma k r}} \quad (3)$$

式中: T 为摩擦表面温度; T_0 为摩擦表面周围温度; k 为热导率; r 为半径; W 为载荷; J 为热功; μ 为摩擦系数; v 为速度; σ 为冷却系数; g 重力加速度; α 为常数。从以上公式可得, 摩擦系数越大, 产生的摩擦热越多, 越多的摩擦热导致摩擦接触面温度越高, 而越高的温度就越有利于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。

图 9 为 Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球和 WC 球配副摩擦后, 两种对偶球的磨痕形貌。可以看出, 对偶球的摩擦表面都出现了明显的犁沟, 这表明两种对偶在摩擦过程中都存在磨粒磨损。从图 9a、b、c 可以看出, Si_3N_4 对偶球的磨斑表面有明显的单向划痕, 且随着载荷的增加, 磨斑表面的划痕逐渐加深, 即随着载荷的增大, 磨粒磨损加剧。从图 9d、e、f 可以看出, 在相同载荷下, WC 对偶球比 Si_3N_4 对偶球的磨斑小得多, 这正是因为 WC 比 Si_3N_4 具有更高的硬度和弹性模量, 使 WC 球在摩擦过程中的磨损并不严重。

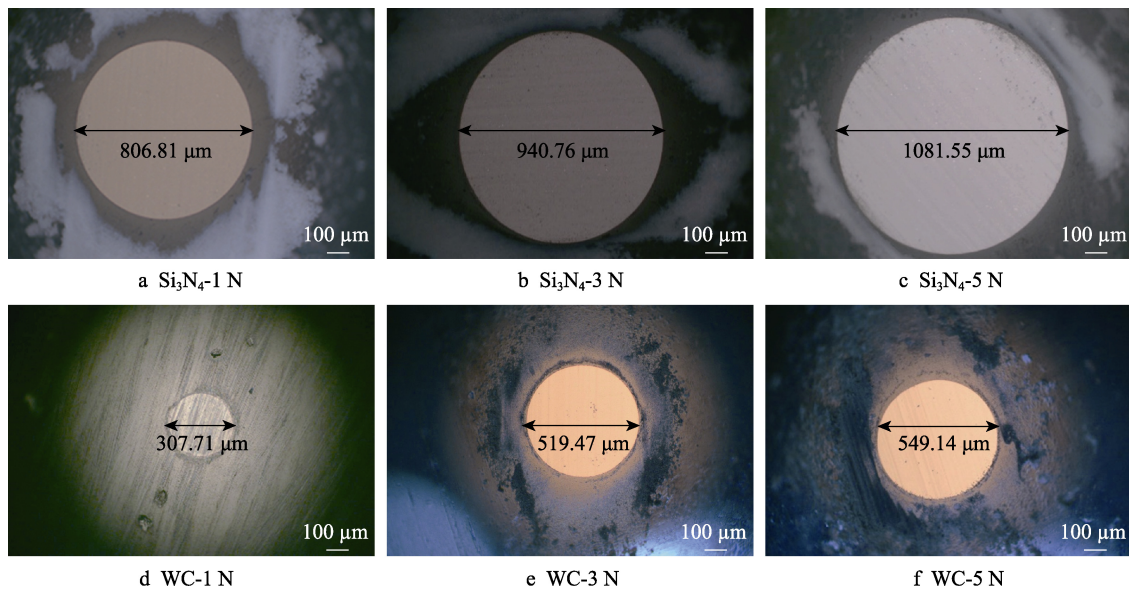


图 9 对偶球磨痕表面的光学形貌

Fig.9 The optical micrographs of the worn surfaces of the friction pairs

3 结论

利用大气等离子喷涂工艺 (APS) 在 316L 不锈钢上制备了 Al_2O_3 涂层, 对 Al_2O_3 涂层的微观结构进行了表征。在大气环境下, 系统地研究了涂层与 Si_3N_4 和 WC 两种高硬对偶配副的摩擦学特性, 即在不同载荷下的滑动摩擦及涂层的摩擦磨损行为。主要结论如下:

1) 喷涂制备的 Al_2O_3 涂层具有典型的层状结构, 且涂层中存在一定的缺陷和孔隙。涂层的主要物相为亚稳态的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 涂层硬度约为 15.29 GPa。

2) Al_2O_3 涂层分别与 Si_3N_4 和 WC 球摩擦时, 随着载荷的增大, 其摩擦系数均逐渐降低, 但 Al_2O_3 涂层的磨损率均升高。由于摩擦对偶硬度和弹性模量的差异, Al_2O_3 涂层与 Si_3N_4 球摩擦时, 涂层表现出严重的磨粒磨损并伴有粘着磨损的特征, 并且在摩擦过程中, 因 Si_3N_4 与空气中的水发生化学反应, 生成一定的 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 胶体, 使得该配副之间的摩擦系数低于涂层与 WC 对偶摩擦时的摩擦系数; 而 Al_2O_3 涂层与 WC 对偶摩擦时, 涂层以粘着磨损和磨粒磨损为主, 并伴有疲劳磨损, 涂层磨痕中粘附了一定的 W 元素。

3) Al_2O_3 涂层分别与 Si_3N_4 和 WC 球摩擦时, 由

于摩擦热的产生, Al_2O_3 涂层磨痕表面的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相均会部分转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相。对偶的硬度和弹性模量越大, 摩擦配对之间的摩擦系数越高, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相转变为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相的趋势越明显。同时, 摩擦对偶的硬度和弹性模量对其耐磨性有重要的影响, 即对偶的硬度和弹性模量越高, 与 Al_2O_3 涂层摩擦时表现出的耐磨性也越好。

参考文献

- [1] MURATORE C, VOEVODIN A A. Chameleon coatings: Adaptive surfaces to reduce friction and wear in extreme environments[J]. Annual review of materials research, 2009, 39(1): 297-324.
- [2] AHMED R, ALI O, FAISAL N H, et al. Sliding wear investigation of suspension sprayed WC-Co nanocomposite coatings[J]. Wear, 2015, 322-323: 133-150.
- [3] MURRAY J W, RANCE G A, XU Fang, et al. Alumina-graphene nanocomposite coatings fabricated by suspension high velocity oxy-fuel thermal spraying for ultra-low-wear[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1819-1828.
- [4] 屈晓斌, 陈建敏, 周惠娣, 等. 材料的磨损失效及其预防研究现状与发展趋势[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(2): 187-192.
QU Xiao-bin, CHEN Jian-min, ZHOU Hui-di, et al. Current state and development trend of the research on material wear failure and failure prevention[J]. Tribology, 1999, 19(2): 187-192.
- [5] ABDEL-SAMAD A A, EL-BAHLOUL A M M, LUGSCHEIDER E, et al. A comparative study on thermally sprayed alumina based ceramic coatings[J]. Journal of materials science, 2000, 35(12): 3127-3130.
- [6] 李津津, 雒建斌. 人类摆脱摩擦困扰的新技术——超滑技术[J]. 自然杂志, 2014, 36(4): 248-255.
LI Jin-jin, LUO Jian-bin. New technology for human getting rid of friction: Superlubricity[J]. Chinese journal of nature, 2014, 36(4): 248-255.
- [7] CHALIAMPALIAS D, VOURLIAS G, PAVLIDOU E, et al. High temperature oxidation and corrosion in marine environments of thermal spray deposited coatings[J]. Applied surface science, 2008, 255(5): 3104-3111.
- [8] BHUSAL S, ZHANG Cheng, BUSTILLOS J, et al. A computational approach for predicting microstructure and mechanical properties of plasma sprayed ceramic coatings from powder to bulk[J]. Surface and coatings technology, 2019, 374: 1-11.
- [9] ZAKARIA M Y, SULONG A B, MUHAMAD N, et al. Incorporation of wollastonite bioactive ceramic with titanium for medical applications: An overview[J]. Materials science and engineering: C, 2019, 97: 884-895.
- [10] 乔宁宁. 电弧喷涂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ 多芯复合粉芯丝材制备技术研究[D]. 天津: 中国民航大学, 2014.
QIAO Ning-ning. Study on preparing technique of arc spraying $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ multi-cored composite wire[D]. Tianjin: Civil Aviation University of China, 2014.
- [11] 李明喜, 何宜柱, 孙国雄. 纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 基合金复合材料激光熔覆层组织[J]. 中国激光, 2004, 31(9): 1149-1152.
LI Ming-xi, HE Yi-zhu, SUN Guo-xiong. Al_2O_3 nanocrystalline/Ni-based alloy composite coatings produced by laser cladding[J]. Chinese journal of lasers, 2004, 31(9): 1149-1152.
- [12] 张曼莉, 邱长军, 蒋艳林, 等. 激光原位合成 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合陶瓷涂层组织结构与性能[J]. 材料工程, 2018, 46(2): 57-65.
ZHANG Man-li, QIU Chang-jun, JIANG Yan-lin, et al. Microstructure and properties of laser in situ synthesized $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite ceramic coating[J]. Journal of materials engineering, 2018, 46(2): 57-65.
- [13] DENG Wen, LI Shuang-jian, HOU Guo-liang, et al. Comparative study on wear behavior of plasma sprayed Al_2O_3 coatings sliding against different counterparts[J]. Ceramics international, 2017, 43(9): 6976-6986.
- [14] HOU Guo-liang, AN Yu-long, ZHAO Xiao-qin, et al. Improving interfacial, mechanical and tribological properties of alumina coatings on Al alloy by plasma arc heat-treatment of substrate[J]. Applied surface science, 2017, 411: 53-66.
- [15] LV Ming-da, ZHANG Guang-jun, GENG Hui-yuan. Effect of spraying power on the microstructure and thermoelectric performance of plasma sprayed higher manganese silicides films[J]. Surface and coatings technology, 2019, 363: 152-160.
- [16] 谢红梅, 张碧云, 卢春灿, 等. 金属和陶瓷配副件条件下 TiN 薄膜的摩擦学特性[J]. 表面技术, 2008, 37(3): 9-11.
XIE Hong-mei, ZHANG Bi-yun, LU Chun-can, et al. Investigation on tribological properties of TiN films at different counterparts[J]. Surface technology, 2008, 37(3): 9-11.
- [17] 郑韶先, 李强, 霍磊. CO_2 环境下 DLC 与不同对偶的摩擦学机理分析[J]. 兰州理工大学学报, 2019, 45(5): 6-11.
ZHENG Shao-xian, LI Qiang, HUO Lei. Tribological mechanism analysis of DLC film and its different matings in CO_2 environment[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2019, 45(5): 6-11.
- [18] RADHIKA R, KUMAR N, PANDIAN R, et al. Structural transformation and friction behavior in turbostratic graphite sliding against Si_3N_4 , SiC and Al_2O_3 balls[J]. Surface and coatings technology, 2014, 253: 300-306.
- [19] SAREMI M, AFRASIABI A, KOBAYASHI A. Microstructural analysis of YSZ and YSZ/ Al_2O_3 plasma sprayed

- thermal barrier coatings after high temperature oxidation[J]. *Surface and coatings technology*, 2008, 202(14): 3233-3238.
- [20] PANTELIS D I, PSYLLAKI P, ALEXOPOULOS N. Tribological behaviour of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings under severe wear conditions[J]. *Wear*, 2000, 237(2): 197-204.
- [21] LIU Xiao-mei, HE Ding-yong, WANG Yi-ming, et al. The influence of spray parameters on the characteristics of hydroxyapatite in-flight particles, splats and coatings by micro-plasma spraying[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2018, 27(4): 667-679.
- [22] 苏庆德. WC- Al_2O_3 复合材料在不同工况下的摩擦磨损性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2020.
SU Qing-de. Investigation on the tribological properties of the WC- Al_2O_3 composites under different working conditions[D]. Shanghai: Donghua University, 2020.
- [23] 石磊, 赵齐, 罗成, 等. Cu 含量和烧结温度对 Fe-Cu 基粉末冶金复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2020, 34(2): 137-150.
SHI Lei, ZHAO Qi, LUO Cheng, et al. Effect of copper content and sintering temperature on friction and wear properties of powder-metallurgical Fe-Cu based composites[J]. *Chinese journal of materials research*, 2020, 34(2): 137-150.
- [24] 郭卫, 张丽苹, 柴蓉霞, 等. 销盘硬度对铁基合金摩擦磨损性能影响的研究[J]. *热加工工艺*, 2019, 48(4): 87-91.
GUO Wei, ZHANG Li-ping, CHAI Rong-xia, et al. Study on effects of pin-disc hardness on friction and wear properties of Fe-based alloys[J]. *Hot working technology*, 2019, 48(4): 87-91.
- [25] WANG Chun-ting., YE Yu-wei., GUAN Xiao-yan, et al. An analysis of tribological performance on Cr/GLC film coupling with Si_3N_4 , SiC, WC, Al_2O_3 and ZrO_2 in seawater[J]. *Tribology international*. 2016, 96: 77-86
- [26] 张凯, 范敬辉, 马艳, 等. 表面处理方式对纳米 SiO_2/PS 复合粒子粒径及分布的影响[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2008, 6(5): 25-29.
ZHANG Kai, FAN Jing-hui, MA Yan, et al. Effect of surface treatment methods on size and size distribution of nano- SiO_2/PS composite particles[J]. *Chemical propellants & polymeric materials*, 2008, 6(5): 25-29.
- [27] LI Jin-jin, ZHANG Chen-hui, SUN Liang, et al. Tribocchemistry and superlubricity induced by hydrogen ions[J]. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*, 2012, 28(45): 15816-15823.
- [28] 史建公, 苏海霞, 张新军, 等. 稀土元素对氧化铝性能影响的研究进展[J]. *中外能源*, 2020, 25(5): 68-86.
SHI Jian-gong, SU Hai-xia, ZHANG Xin-jun, et al. Research progress in the influence of rare earth elements on properties of alumina[J]. *Sino-global energy*, 2020, 25(5): 68-86.
- [29] 沈丹阳, 黄翔, 甄冠胜, 等. 纳米氧化铝粉体的绿色合成及其物相转变控制研究[J]. *材料开发与应用*, 2013, 28(1): 56-61.
SHEN Dan-yang, HUANG Xiang, ZHEN Guan-sheng, et al. Green synthesis of nanocrystalline alumina and influence of Barium and titanium oxides on its phase transformation[J]. *Development and application of materials*, 2013, 28(1): 56-61.
- [30] 甄冠胜, 黄翔, 王同昆. 纳米级氧化铝及掺钡氧化铝的物相转变[J]. *中国粉体技术*, 2013, 19(3): 18-22.
ZHEN Guan-sheng, HUANG Xiang, WANG Tong-kun. Phase transition of nanoscale pure and Ba^{2+} doped alumina[J]. *China powder science and technology*, 2013, 19(3): 18-22.
- [31] BOWDEN F P, TABOR D, The friction and lubrication of solids[M]. New York: Oxford University Press, 2001.