



冷喷涂自敏发光高铝青铜复合涂层及其摩擦磨损性能

唐丽芳¹, 李文生¹, 何 玲¹, 胡春霞^{1,2}, 赵文杰¹, 翟海民¹

(1. 兰州理工大学 有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州工业学院 材料工程学院, 兰州 730050)

摘 要: 利用冷空气动力喷涂(冷喷涂)工艺在 45#钢材上分别制备高铝青铜涂层、 SrAl_2O_4 掺杂和 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层。采用 SEM 分析复合涂层表面、界面组织结构; 采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机对涂层进行常温干摩擦试验。研究 SrAl_2O_4 掺杂和 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂分别对高铝青铜冷喷涂涂层沉积特性、显微组织以及摩擦磨损性能的影响, 并检测了自敏发光复合涂层的宏观指示效应。结果表明: 溶胶-凝胶法能够制备具有核-壳结构 SiO_2 - SrAl_2O_4 包覆粉体, 形成的 SiO_2 壳层结构较好地改善了粉体表面形貌, 使得包覆粉体表面较为平整圆润, 硬度增大; SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜涂层表面平整, 具有最优的摩擦磨损性能, 发光指示效应较明显。

关键词: 冷喷涂; 高铝青铜; 铝酸锶; SiO_2 包覆; 摩擦; 磨损

文章编号: 1004-0609(2019)-05-0931-11

中图分类号: TG178

文献标志码: A

铝青铜具有优良的物理、力学及耐磨^[1]、耐腐蚀^[2]性能, 已被广泛应用于制造高应力工作环境下的耐磨零部件。国内外许多学者将铝青铜引入涂覆领域, 制备的铝青铜涂层在金属模具、海水淡化等设备中有着广泛的应用^[3-5]。然而, 对于那些基体昂贵的或难以拆装的大型部件, 如何及时发现磨损并采取有效补救措施, 避免设备报废是工程技术人员长期关注的一个研究课题。研究人员又将发光粉引入功能涂层, 制备功能-指示涂层, 以期通过荧(磷)光指示效应实现对涂层摩擦磨损状况的在线监测。

FELDSTEIN^[6]制备了电化学镀镍复合发光涂层, 将磷光颗粒添入复合涂层中使其在紫外光照射下产生发光效应, 用于涂层磨损监测。何玲等^[7]通过电化学沉积法制备三基色镍基自敏复合涂层, 并对其发光性能进行了研究。MURATORE 等^[8]将铟和钕掺杂的经氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)层用作传感器嵌入涂层, 该涂层主要分为两个传感器层和两个 MoS_2 层, 用于检测涂层磨损深度。张咪娜等^[9]采用真空热压烧结将高铝青铜减摩耐磨合金粉末与稀土磷光粉($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 和 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$)复合, 制备了

新型耐磨发黄绿光的复合涂层, 实现了经紫外灯激发照射, 磨损后磨损部位能否发光以快速检测涂层是否存在的目的。但复合涂层发光性能与发光粉末相比大幅度降低, HE 等^[10]将初始电子浓度和能级结构引入磷光复合涂层中 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 发光猝灭机理模型, 认为接触猝灭是影响热压烧结涂层发光性能的主要因素。闫旺等^[11]利用溶胶-凝胶法将 SiO_2 包覆到磷光粉(SrAl_2O_4)表面, 包覆后的粉末形状变得更为圆润, 研究了包覆工艺与包覆效果对磷光复合涂层发光性能及摩擦磨损性能的影响。

与传统的铝青铜涂层制备方法相比, 冷喷涂温度低、对基体热影响小、对发光粉温度猝灭小、涂层致密度高。将硬质颗粒加入铜合金, 可以提高冷喷涂层沉积率、致密度、硬度、降低孔隙率^[12-14], 且喷涂粉末的形状和构成对制得的复合涂层的结构和力学性能有很大的影响。而磷光粉在冷喷涂过程中因受机械外力和同金属接触可能发生机械猝灭^[15-17]和金属接触猝灭^[10, 18-19]。本文采用冷喷涂技术, 制备高铝青铜涂层、 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层。研究硬质颗粒 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆

基金项目: 国家国际科技合作项目(2016YFE0111400); 国家自然科学基金项目(51674130); 甘肃省重点研发计划项目(17YF1WA159)

收稿日期: 2018-04-28; **修订日期:** 2018-11-30

通信作者: 李文生, 教授, 博士; 电话: 13919250687; E-mail: liws@lut.edu.cn

SrAl₂O₄ 的掺杂对冷喷涂高铝青铜涂层微观结构、显微硬度、发光指示效应及摩擦磨损性能的影响,探讨 SiO₂ 包覆对高铝青铜涂层摩擦磨损性能的影响机制。

1 实验

1.1 试验材料及试样制备

高铝青铜合金粉末(化学成分如表 1 所示),由兰州理工大学合金粉末责任有限公司采用快速凝固双流高压气雾水冷技术^[20]制备;筛选粒径 35~50 μm 高铝青铜合金粉末(如图 1(a)所示),用 KSL1100X 型马弗炉加热到 400 ℃保温 2 h 再随炉冷却,为混粉和喷涂待用。

表 1 高铝青铜合金粉末成分

Table 1 Composition of Cu-14Al-X alloy powder	
Element	Mass fraction/%
Cu	70~80
Al	12.0~14.0
Fe	2~4
Mn	0.8~2.0
Ni	0.5~2.0
Co	0.5~2.5
Others	0.5~2.0

发光材料选用稀土离子 Eu²⁺、Dy³⁺激活的商用铝酸锶(SrAl₂O₄:Eu²⁺,Dy³⁺)磷光粉,粒径范围约 7.5~41.8 μm,形貌如图 1(b)所示。采用溶胶凝胶法在磷光粉 SrAl₂O₄ 表面包覆一层 SiO₂ 膜层,具体包覆过程以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,无水乙醇(EtOH)、蒸馏水、稀硝酸为包覆材料。按 10%的包覆比将正硅酸乙酯、无水乙醇、蒸馏水按体积比 1:3:5 比例混合均匀,并滴加一定量的稀硝酸调节混合溶液的 pH 为 4,然后用磁力搅拌器搅拌 25 min,使得溶液混合充分,陈化 2 h 形成透明溶胶。再将磷光粉加入该溶胶中继续搅拌,在 70 ℃温度下发生反应,时间控制在 40 min,在磷光粉颗粒表面形成适当厚度的凝胶包覆层。包覆实验完成后将凝胶包覆颗粒在 300 ℃煅烧 5 h 脱水去碳,获得纯 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 磷光粉,形貌如图 1(c)所示。

将高铝青铜合金粉末分别与磷光粉 SrAl₂O₄ 和 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 均按体积比 7:3 量取^[18],用 TD-2 型三维涡旋混料机混合 4 h 后,获得 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜混合粉以及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜混合

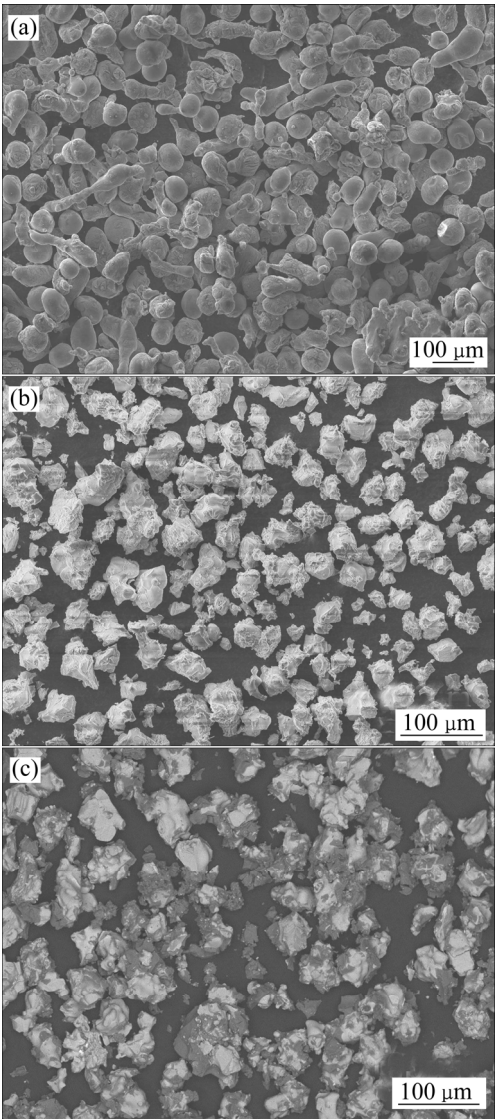


图 1 喷涂粉末 SEM 形貌
Fig.1 SEM images of spray powders: (a) Powders of Cu-14Al-X; (b) Powders of SrAl₂O₄; (c) Powders of SiO₂ coated SrAl₂O₄

粉,为喷涂待用。
喷涂基材选用 45#钢,喷涂前用酒精清洗去除油污,随后对其表面进行喷砂处理以除去表面的氧化膜而提高表面活性,并增大表面粗糙度。喷砂工艺为:以棕刚玉为砂料,其粒度分布范围约 100~200 μm,压缩空气压力为 0.7 MPa,喷砂角度为 90°,距离为 50 mm,喷砂处理后基体表面粗糙度 R_a 约为 32.964 μm。涂层制备采用白俄罗斯国立技术大学“科技园区”发明的 GDU-3-15 型冷喷涂设备(冷喷涂工艺参数如表 2 所示),分别制备高铝青铜涂层、SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层以及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层。

表 2 冷喷涂工艺参数

Table 2 Process parameters of cold spraying

Parameter	Value
Powder feed rate/(r·min ⁻¹)	0.5
Temperature/°C	493–510
Spray distance/mm	30
Pressure/MPa	1.2
Moving speed of gun/(mm·min ⁻¹)	400

1.2 检测与分析

采用 HBRVU-187.5 型布洛维光学硬度计测量粉末、基体及涂层显微硬度; 采用岛津万能力学试验机测试各涂层结合强度; 采用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机对涂层进行常温干摩擦试验, 摩擦件为冷喷涂涂层(d 20 mm×5 mm), 对摩件为 SUS 304 不锈钢球(d 6 mm), 具体摩擦磨损试验参数见表 3; 采用 MT-500 探针式材料表面磨痕测量仪测量复合涂层磨损量, 通过式(1)计算得到磨损率(W); 采用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)对冷喷涂层表/界面及摩擦磨损形貌进行观察; 结合能谱仪(EDS)对冷喷涂层磨痕表面元素成分分析; 采用 D/MAX2500PC 型 X 射线衍射仪进行简单定量物相分析; 摩擦试验前后, 将 SrAl₂O₄ 及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层分别置于暗室, 经 254 nm 波长紫外光激发 60 s 后撤去光源, 采用数码相机拍摄涂层宏观发光照片; 采用 Image Pro 6.0 软件定量金相法分析磷光粉包覆前后复合涂层中磷光粒子的沉积率; 采用 F97 Pro 荧光分光光度计测定包覆前/后 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 粉末和磷光复合涂层发射光谱。

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

式中: V 为磨损体积; F 为正压力; S 为总滑动距离。

表 3 摩擦磨损试验工艺参数

Table 3 Process parameters of friction and wear test

Parameter	Value
Positive pressure/N	5
Wear time/min	10
Friction radius/mm	3
Sliding speed/(m·s ⁻¹)	0.5
Temperature/°C	25

2 实验结果

2.1 包覆前后磷光粉物相组成

图 2 所示为 SrAl₂O₄ 及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 磷光粉的 XRD 谱。包覆后磷光粉衍射峰形状和宽度未发生太大变化。物相主相仍是 SrAl₂O₄, 与 JCPDS (NO.74-794)标准卡片吻合, 属于六方晶系, 这说明 SiO₂ 包覆不影响晶体结构。在 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 磷光粉体的 XRD 谱中未发现 SiO₂ 相, 说明包覆后形成 SiO₂ 在 SrAl₂O₄ 表面只有范德华力的物理作用, 没有新的化学键和结构生成, 包覆的 SiO₂ 为无定形态^[19]。

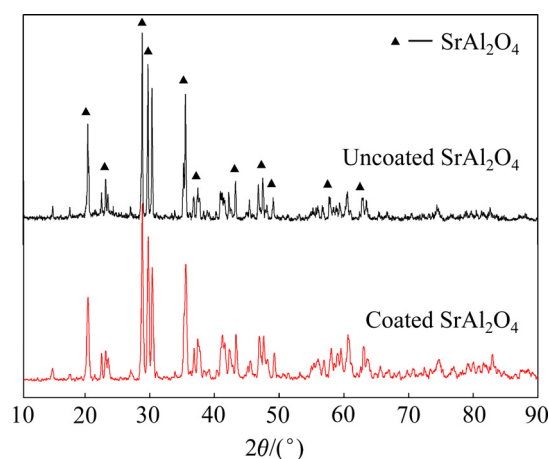


图 2 包覆前后磷光粉 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of phosphor powders

2.2 涂层组织结构及力学性能

图 3 所示为高铝青铜涂层、SrAl₂O₄ 掺杂及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层表面形貌。如图 3(a)所示, 高铝青铜涂层中箭头所指区域层片状结构明显, 涂层表面存在较浅的层片脱落现象。如图 3(b) 所示, SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜发光自敏复合涂层表面不够平整, 存在少量凹坑和凸起颗粒。如图 3(c)所示, SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层中未出现明显的凹坑与凸起颗粒, 也未发现明显的层片状结构, 涂层表面平整、致密。

表 4 所列为测得的高铝青铜、SrAl₂O₄、SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 粉末、喷涂基体及各涂层显微硬度和结合强度。喷涂基体硬度最小, 高铝青铜、SrAl₂O₄、SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 硬度依次增大, 喷涂粉末与基体之间形成了硬颗粒/软基板关系。SrAl₂O₄ 掺杂的自敏发光复合涂层硬度和结合强度均较高铝青铜涂层高, 经 SiO₂ 包覆工艺改善后的 SrAl₂O₄ 嵌入基体更深不易被拔出,

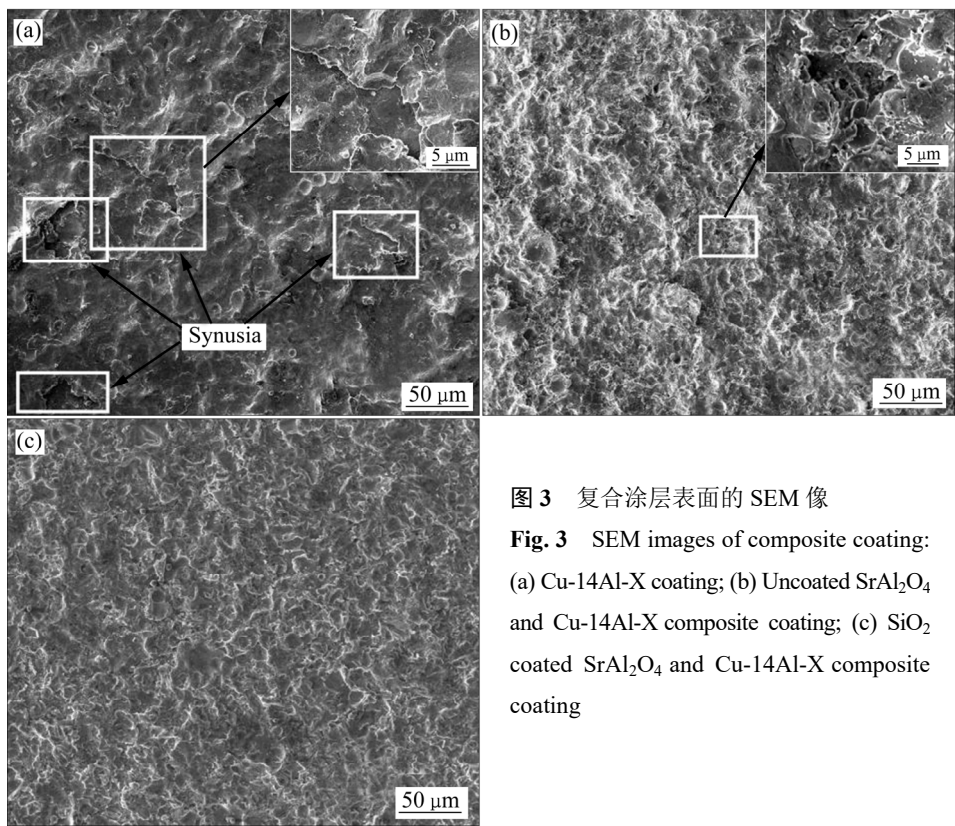


图3 复合涂层表面的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of composite coating: (a) Cu-14Al-X coating; (b) Uncoated SrAl₂O₄ and Cu-14Al-X composite coating; (c) SiO₂ coated SrAl₂O₄ and Cu-14Al-X composite coating

表 4 粉末、基体及涂层显微硬度

Table 4 Microhardness of powders, substrate and coatings

Sample(Region)	Microhardness (HV)	Bonding strength/MPa
45 [#] steel substrate	180–230	—
Cu-14Al-X particle	237.5	—
Cu-14Al-X coating	277.5	8.33
Uncoated SrAl ₂ O ₄ particle	395	—
Uncoated SrAl ₂ O ₄ composite coating	337.5	19.68
Coated SrAl ₂ O ₄ particle	575	—
Coated SrAl ₂ O ₄ composite coating	502.5	28.12

增大了结合强度。SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层硬度和结合强度最大。

2.3 涂层摩擦磨损性能

图 4 所示为高铝青铜涂层、SrAl₂O₄ 及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层在常温干摩擦试验条件下与 SUS 304 不锈钢球对摩时摩擦因数随时间变化曲线。掺杂 SrAl₂O₄ 及 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 颗粒的自敏发光复合涂层和高铝青铜涂层相比，摩擦因数略有增加，但其随着时间延续变化较稳定。而高铝青铜涂层摩擦因数在 0~3.5 min 过程有一个较为稳定的缓慢增长过程，在 3.5~4 min 过程又有一个相对较大的增幅，然后随时间的延续变化不明显，逐渐趋于

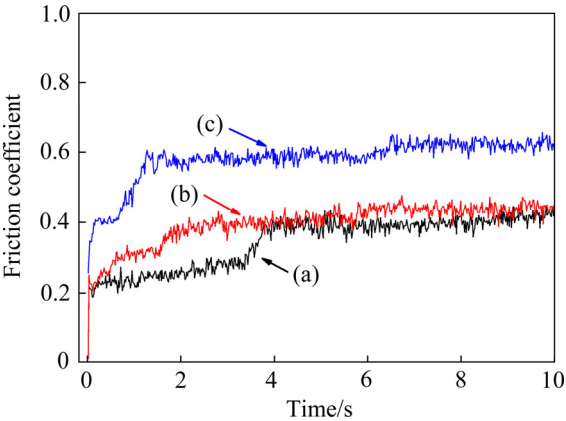


图4 涂层摩擦因数随时间的变化曲线

Fig. 4 Change curves of friction coefficient of coatings with time: (a) Cu-14Al-X coating; (b) Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ coating; (c) Cu-14Al-X/ SiO₂ coated SrAl₂O₄ coating

稳定。掺杂 SrAl_2O_4 与掺杂 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 自敏发光复合涂层的摩擦因数变化规律相似,摩擦因数平均值约为 0.40 和 0.58,随时间的延续,其变化也不明显。

图 5 所示为高铝青铜涂层、 SrAl_2O_4 掺杂及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层在常温干摩擦条件下与 SUS 304 不锈钢球对摩的磨损率。高铝青铜涂层磨损率最大,约 1.73 (数量级为 $10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$)。 SrAl_2O_4 掺杂的自敏发光复合涂层磨损率约为 1.53。 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂的自敏发光复合涂层磨损率最小,约为 1.27。

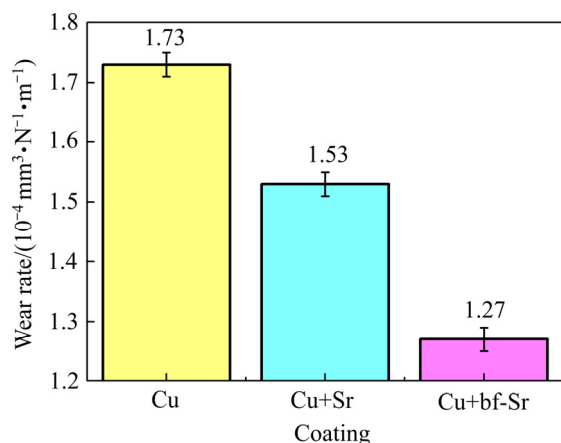


图 5 涂层磨损率

Fig. 5 Wears rate of coatings

3 分析与讨论

3.1 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂对涂层组织和结构的影响

如图 3 所示,各涂层表面形貌中,高铝青铜涂层表面存在较多层片结构,原因在于冷喷涂过程中高铝青铜合金粉的夯实作用已达到极限,缺少硬质颗粒的钉扎作用,后续喷涂的粉末已经不能很好地沉积上去,所以以层状剥落的形式存在。而 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜发光自敏复合涂层中凹坑的出现是由于高速运动的粉末颗粒在发生相互碰撞过程中有一些颗粒被撞击碎裂,部分碎渣飞溅出去无法沉积在涂层表面,同时还有一部分粉末颗粒尽管没有发生破碎现象,但与已沉积涂层表面高速撞击后,由于撞击速度过大而发生反弹,从而在涂层表面以凹坑的形式显现出来^[21]。与以上两种涂层相比, SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层表面形貌得到较大程度改善,涂层表面平整、致密,未出现明显的层状剥落和凹坑(见图 3(c))。由于包覆的 SiO_2 硬质壳层具有良好的增强增韧

作用,赋予包覆后涂层抗冲蚀和抗冲击的优良性能^[22],使得包覆后 SrAl_2O_4 颗粒与已沉积涂层结合良好,表面更加平整致密。

如图 6 所示,高铝青铜涂层、 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层横截面形貌。从图 6(a)可看出,高铝青铜涂层内部结合以及涂层与基板之间结合致密度不够好,有间隙存在。图 6(b)和(c)中, SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自

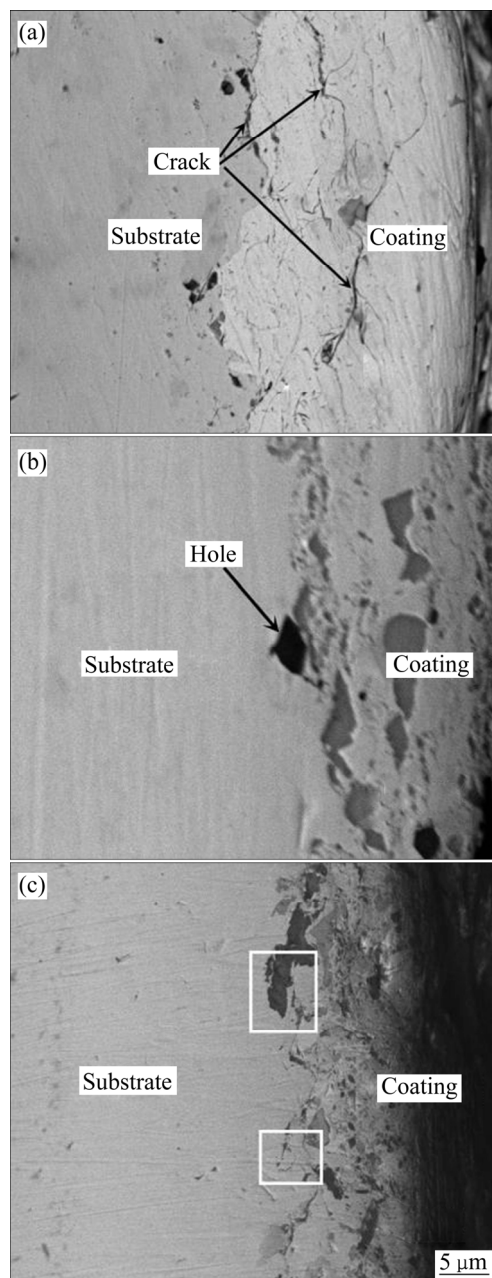


图 6 复合涂层横截面形貌

Fig. 6 Interface topographies of composite coating: (a) Cu-14Al-X coating; (b) Uncoated SrAl_2O_4 and Cu-14Al-X composite coating; (c) SiO_2 coated SrAl_2O_4 and Cu-14Al-X composite coating

敏发光复合涂层界面结合较好,层状结构明显,而在未包覆 SrAl_2O_4 掺杂的涂层与基板的结合处存在少量孔洞。由于 SrAl_2O_4 和 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 硬质颗粒对高铝青铜涂层金属相的撞击作用提高了高铝青铜粉末的塑性变形程度,增加了粉末之间的机械咬合程度^[14],使涂层变得更加致密。研究者^[23]认为相同基板时,喷涂粉末颗粒硬度(见表4)越大,沉积层与基板界面明显更粗糙,弹坑深度更大(如图6(c)所示),颗粒的变形程度依次减小。而高铝青铜粉末硬度与45#钢基板硬度相差较小,未形成明显的硬颗粒/软基板关系,喷涂颗粒与基板之间咬合现象不明显,涂层沉积效果欠佳。同时未包覆铝酸锶颗粒变形程度不充分或部分在变形过程中发生破碎而飞溅,所以铝酸锶颗粒/基板的界面处容易形成孔洞,如图6(b)中箭头标识,从而涂层致密性下降。而包覆后的铝酸锶颗粒硬度增大,在冷喷涂过程中与45#钢基板接触发生高速碰撞,基板发生严重形变,界面粗糙度增大,涂层与基板相互接触的面积增大,两者更容易形成机械咬合和互锁(如图6(c)白框内所示),涂层界面结合更好。

3.2 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂对涂层摩擦磨损性能的影响

如图4所示,由各涂层摩擦因数曲线可见,摩擦初期 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层摩擦因数较小,稳定后摩擦因数大于高铝青铜涂层。因为摩擦初期,对磨件首先与自敏发光复合涂层表面硬质磷光粒子接触,较小的接触面积使得载荷作用对摩擦表面的剪切应力相对较小,因而摩擦因数较小。随着摩擦继续进行,对磨件与涂层表面实际接触面积逐渐增大,相应的表面剪切应力逐渐增大,使得磷光粒子掺杂的自敏发光复合涂层摩擦因数逐渐增加。磷光颗粒作为硬质相提高了涂层硬度,增加了摩擦表面的变形抗力,因而稳定后的摩擦因数较高。而高铝青铜涂层在摩擦过程中,摩擦表面被不断地碾压并产生变形,致使该区域产生加工硬化现象^[24],最后在涂层表面形成了相对光滑的支撑面,使摩擦因数保持较低值并最终趋于稳定。

经典摩擦学理论^[25]认为,硬度可以作为衡量材料摩擦性能的一项指标,在一定程度上可以表示对塑性变形的抗力,高的硬度是保持高的耐磨性的必要条件。Rabinowicz 模型^[26]表达式如下:

$$W = \frac{\tan \theta}{\pi} \cdot \frac{L}{H} \quad (2)$$

式中: W 为磨损率; L 为载荷; H 为被磨材料硬度;

θ 为磨料圆锥体夹角。

根据 Rabinowicz 模型可知,磨损率与硬度成反比,在相同摩擦条件下, SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层耐磨性最好, SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层耐磨性次之,高铝青铜涂层的耐磨性最差,与表4中的硬度匹配。

图7所示涂层摩擦磨损形貌。图7(a)和(b)所示为高铝青铜涂层磨损表面不同放大倍数形貌。由图7(a)和(b)可见,涂层摩擦磨损部位发生严重塑性变形,白色框区域存在剥落现象,其剥落块以及磨屑被反复碾压后呈层片状粘附在磨痕表面,呈现粘着、疲劳磨损特征。由图7(c)~(f)可见,磷光粒子掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层摩擦表面磨粒较多,磨痕较浅。首先,因为高铝青铜合金固溶体具有较高的强度,可使磷光粉掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层复合相粘结力增大,在摩擦过程中,磷光颗粒不易被拔出脱落,从而使涂层具备优良耐磨性。其次,部分硬质磷光颗粒在磨损过程中起到承载作用,能阻碍合金基体的相对移动,起到降低磷光复合涂层磨损率作用。另外,经EDS能谱分析可知,在对磨过程中,部分 SiO_2 包覆层在摩擦过程剥离表面,以磨屑形式存在于摩擦表面与对磨件之间。溶胶-凝胶法包覆上的微纳米 SiO_2 ^[27] 包覆层具有表面效应, SiO_2 富集在磨损表面并形成边界润滑膜,对磨损表面起到修复作用,并产生滑动摩擦效应,涂层摩擦因数较稳定,自敏发光复合涂层的摩擦学性能显著提高^[28-29]。因此, SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层摩擦因数更稳定,耐磨性更好。

3.3 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂对涂层发光性能以及指示效应影响

图8所示为 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层在经过充分磨损、局部涂层消失后的发光照片。图8(a)和(c)所示为涂层在摩擦前宏观发光照片,经紫外灯照射,磷光复合涂层发出黄绿色光,与涂层荧光显微发光相一致,磷光颗粒均匀分布于高铝青铜基质材料中。图8(b)和(d)所示为涂层在摩擦后宏观发光照片,当摩擦试验结束,发光自敏涂层局部被磨掉后,在紫外灯照射下,涂层磨损部分发光现象消失呈现出黑色划痕。对比图8(b)和(d)可发现,经 SiO_2 包覆后的自敏发光复合涂层在紫外灯照射下发出的黄绿色光强度更高,指示效果更好。

图9所示为 SrAl_2O_4 及 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层发射光谱。由图9可知,包覆前后涂层拥有相同的发射光谱,发射主峰位置并未

发生移动。且 SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层发光强度有了明显提高, 与图 8 中(c)和(d)所示复合涂层宏观发光拥有相同的规律。这是因为磷光粒子在冷喷涂过程中的沉积效应不同, 经 Image Pro Plus 6.0 软件定量金相法计算, 包覆前后涂层中正常发光的磷光粒子分别占涂层表面积的 6.8% 和 8.6%。另外, 利用溶胶凝胶法包覆的 SiO_2 膜层比 MAPS+PMMA^[30] 有机复合包覆法厚度更薄更均匀, 能保持较

好的发光强度, 同时又较好地保护了磷光粉 SrAl_2O_4 , 使其有效避免了因相互撞击发生机械猝灭和与金属粒子接触发生接触猝灭的问题, 如图 9 所示, 包覆后自敏发光涂层发光强度较未包覆时高。因此, SiO_2 包覆 SrAl_2O_4 掺杂高铝青铜自敏发光复合涂层发光强度明显增大, 发光指示性能更优。同时, 图 8(d) 中涂层表面磨痕更连续均匀, 也能说明包覆的 SiO_2 有助于改善自敏发光复合涂层的摩擦学性能。

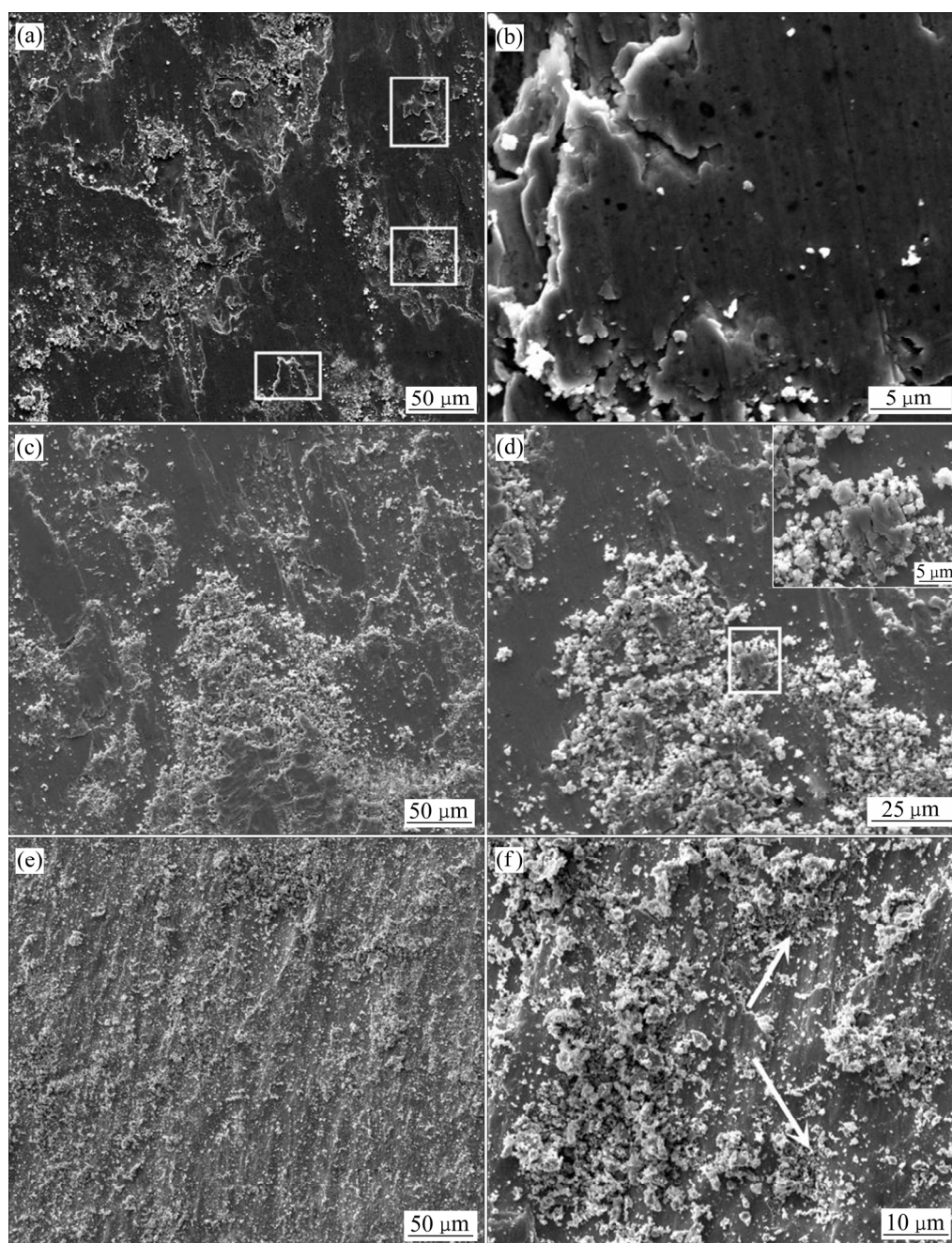


图 7 复合涂层摩擦磨损形貌

Fig. 7 SEM images of friction and wear of composite coating: (a), (b) Cu-14Al-X coating; (c), (d) Uncoated SrAl_2O_4 and Cu-14Al-X composite coating; (e), (f) SiO_2 Coated SrAl_2O_4 and Cu-14Al-X composite coating

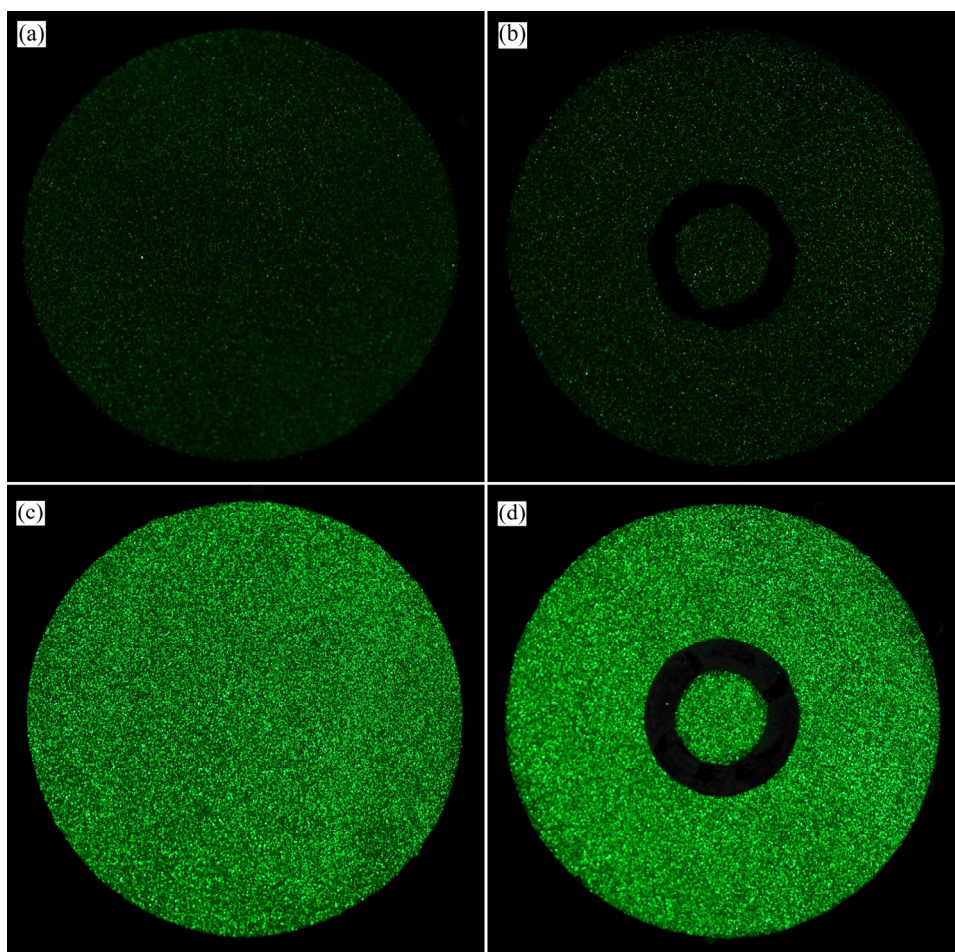


图8 自敏发光复合涂层摩擦前后宏观发光指示

Fig. 8 Macro light of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating: (a) Uncoated; (b) Macroscopic luminescence image after friction of Fig. 7(a); (c) Coated; (d) Macroscopic luminescence image after friction of Fig. 7(c)

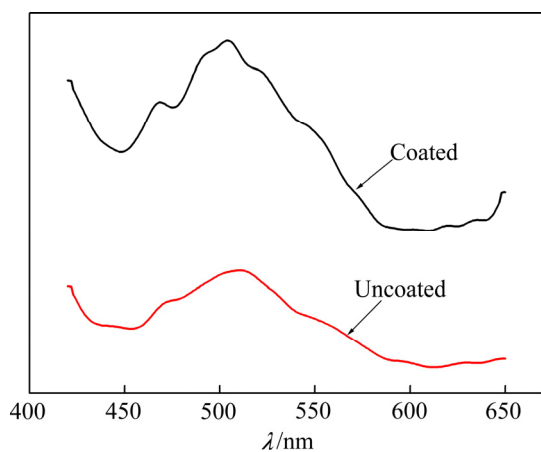


图9 磷光复合涂层发射光谱

Fig. 9 Emission spectrum of Cu-14Al-X/SrAl₂O₄ composite coating

4 结论

1) 采用溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 磷

光粉表面圆润、硬度大,使得冷喷涂涂层界面粗糙度增大,与基体接触面积增大,形成机械咬合与互锁,界面结合强度提高。

2) SiO₂ 包覆 SrAl₂O₄ 掺杂自敏发光复合涂层硬度提高,摩擦面变形抗力增大,摩擦因数较高。SrAl₂O₄ 表面包覆的 SiO₂ 在摩擦过程中形成边界润滑膜,产生滑动摩擦效应,起到修复和稳定摩擦作用,磨损率减小。

3) 包覆的 SiO₂ 无定型膜具有良好的透光性,在冷喷涂涂层制备过程中对 SrAl₂O₄ 起到防破碎和金属接触猝灭的作用,复合涂层发光指示效应最佳。

REFERENCES

- [1] 金玉花, 路 阳, 李文生, 王智平. 热处理对复杂铝青铜摩擦磨损特性的影响[J]. 铸造设备研究, 2005(6): 11-13, 49.
JIN Yu-hua, LU Yang, LI Wen-sheng, WANG Zhi-ping. Effects of heat treatment on friction and wear properties of

- aluminium-bronze[J]. Research Studies on Foundry Equipment, 2005(6): 11–13, 49.
- [2] BARIK R C, WHARTON J A, WOOD R J K, TAN K S, STOKES K R. Erosion and erosion-corrosion performance of cast and thermally sprayed nickel-aluminium bronze[J]. Wear, 2005, 259(1/6): 230–242.
- [3] 刘舒婕, 李文生, 杨效田, 何玲, 王大锋, 何艳艳. 热扩散对高铝青铜等离子喷焊层组织及摩擦性能的影响[J]. 中国有色金属报, 2016, 26(7): 1487–1497.
- LIU Shu-jie, LI Wen-sheng, YANG Xiao-tian, HE Ling, WANG Da-feng, HE Yan-yan. Effect of thermal diffusion on microstructure and wear behaviors of plasma spray welded high Al bronze coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(7): 1487–1497.
- [4] RAJAKUMAR S, BALASUBRAMAN-IAN V. Corrosion performance of friction surfaced nickel aluminium bronze (NAB) alloy under erosion corrosion and salt fog environment[J]. Corrosion Engineering Science & Technology, 2018, 53(Sup1): 1–6.
- [5] 何艳艳, 李文生, 吴学军, 王大锋, 杨效田, 何玲. 元素扩散对高铝青铜喷焊层显微组织及摩擦性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(1): 143–149.
- HE Yan-yan, LI Wen-sheng, WU Xue-jun, WANG Da-feng, YANG Xiao-tian, HE Ling. Effects of element diffusion on microstructure and friction behavior of high-aluminum bronze plasma spray coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2015, 25(1): 143–149.
- [6] FELDSTEIN M D. Composite coatings with light-emitting properties[J]. Metal Finishing, 1999, 97(2): 87–90.
- [7] 何玲, 李乾坤, 李文生, 崔帅. 三基色镍基自敏复合涂层的制备及其性能研究[J]. 无机材料学报, 2017, 32(1): 56–62.
- HE Ling, LI Qian-kun, LI Weng-sheng, CUI Shuai. Synthesis and properties of self-sensitization luminescent composite coatings[J]. Journal of Inorganic Materials, 2017, 32(1): 56–62.
- [8] MURATORE C, CLARKE D R, JONES J G, VOEVODINC A A. Smart tribological coatings with wear sensing capability[J]. Wear, 2008, 265(5/6): 913–920.
- [9] 李文生, 张咪娜, 何玲, 杨效田, 吴学军. 新型减摩耐磨自敏监测复合涂层及其发光性能[J]. 焊接学报, 2016, 37(4): 73–76.
- LI Wen-sheng, ZHANG Mi-na, HE Ling, YANG Xian-tian, WU Xue-jun. Novel antifriction and wear-resistant composite coating with self-sensing detection and its luminescent properties[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2016, 37(4): 73–76.
- [10] HE L, WU X, LI W S, WANG S C, LI Q K. Metal contact quenching mechanism of sintered $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ composite coating[J]. Journal of Materials Science Materials in Electronics, 2017, 28(9): 14483–14488.
- [11] 闫旺, 李文生, 何玲, 安国升, 胡春霞. 磷光粉表面包覆对铜基磷光复合材料发光及摩擦性能影响[J]. 材料导报, 2016, 30(22): 26–30.
- YAN Wang, LI Wen-sheng, HE Ling, AN Guo-sheng, HU Chun-xia. Enhanced luminescence and wear resistance of copper matrix phosphorescent composite with surface-coated phosphors[J]. Materials Review, 2016, 30(22): 26–30.
- [12] 周海滨, 姚萍屏, 肖叶龙, 张忠义, 凌凌寒, 贡太敏, 赵林, 左晓婷. SiC 颗粒强化铜基粉末冶金摩擦材料的表面形貌特征及磨损机理[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(9): 2272–2279.
- ZHOU Hai-bin, YAO Ping-ping, XIAO Ye-long, ZHANG Zhong-yi, CHEN Ling-han, GONG Tai-min, ZHAO Lin, ZUO Xiao-ting. Topographical characteristics and wear mechanism of copper-based powder metallurgy friction materials reinforced by SiC particle[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(9): 2272–2279.
- [13] IRISSOU E, LEGOUX J G, ARSENAULT B, MOREAU C. Investigation of Al- Al_2O_3 cold spray coating formation and properties[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(5/6): 661–668.
- [14] KOIVULUOTO H, VUORISTO P. Effect of powder type and composition on structure and mechanical properties of $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ coatings prepared by using low-pressure cold spray process[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2010, 19(5): 1081–1092.
- [15] MARZBANRAD B, JAHED H, TOYSERKANI E. On the evolution of substrate's residual stress during cold spray process A parametric study[J]. Materials & Design, 2018, 138: 90–102.
- [16] TU D, XU C N, FUJIO Y, YOSHIDA A. Mechanism of mechanical quenching and mechanoluminescence in phosphorescent $\text{CaZnOS}:\text{Cu}$ [J]. Light: Science & Applications, 2015, 4(11): e356.
- [17] TU D, XU C N. Lifetime-based measurement of mechanical load using mechanical-quenching of $\text{CaZnOS}:\text{Cu}$ [J]. Journal-Ceramic Society Japan, 2017, 125(6): 438–440.
- [18] WU Y, WU H R, WANG M L, SONG Q L, DING M X, HOU X Y. Metal-induced photoluminescence quenching in thin

- organic films originating from noncontact energy transfer between single molecule and atom[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(15): 154105.
- [19] 曹雨虹. 基于量子点的荧光猝灭效应检测金属离子[D]. 保定: 河北大学, 2015.
- CAO Yu-hong. The detection of metal ions based on the fluorescence quenching of quantum dots[D]. Baoding: Hebei University, 2015.
- [20] 路 阳, 王智平, 李文生, 苏义祥, 许建林, 金玉花, 朱小武. 铝青铜合金及其制备方法: 中国, CN1629350[P]. 2005-06-22.
- LU Yang, WANG Zhi-ping, LI Wen-sheng, SU Yi-xiang, XU Jian-ling, JING Yu-hua, ZHU Xiao-wu. Aluminum bronze alloy and its preparation method: China, CN1629350[P]. 2005-06-22.
- [21] YIN S, SUO X K, SU J Q, GUO ZW, LIAO H L, WANG X F. Effects of substrate hardness and spray angle on the deposition behavior of cold-sprayed Ti particles[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(1/2): 76–83.
- [22] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 容敏智, 章明秋. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 II: 性能测试[J]. *复合材料学报*, 2007, 24(3): 45–51.
- ZHOU Tong-hui, RUAN Wen-hong, WANG Yue-lin, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization II: Performance characterization[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2007, 24(3): 45–51.
- [23] 巫湘坤, 周香林, 崔 华, 张济山. 多颗粒沉积模型预测铜和铝冷喷涂层微观形貌[J]. *北京科技大学学报*, 2012, 34(12): 1391–1399.
- WU Xiang-kun, ZHOU Xiang-lin, CUI Hua, ZHANG Ji-shan. Morphology prediction of cold-sprayed Cu and Al coatings through multi-particles deposition simulation[J]. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 2012, 34(12): 1391–1399.
- [24] 李文生. 新型高铝青铜的研制及其摩擦磨损腐蚀磨损机理研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2006.
- LI Wen-sheng. Preparation wear and corrosive wear properties of a novel aluminum bronze[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2006.
- [25] LI Y, NGAI T L, XIA W. Mechanical, friction and wear behaviors of a novel high-strength wear-resisting aluminum bronze[J]. *Wear*, 1996, 197(1/2): 130–136.
- [26] 赫罗绍夫 M M, 巴比契夫 M A. 金属的磨损[M]. 胡绍衣. 北京: 机械工业出版社, 1966: 96–101.
- KHRUSHEV M M, BABITCHEV M A. *Wear of metals*[M]. HU Shao-yi. Beijing: China Machine Press, 1996: 96–101.
- [27] 李 渊, 伍 方, 赵文杰, 李 赫, 金 谷, 乌学东, 薛群基. 微纳米二氧化硅颗粒协同改性丙烯酸树脂的摩擦学性能[J]. *润滑与密封*, 2015, 40(11): 11–18.
- LI Yuan, WU Fang, ZHAO Wen-jie, LI HE, JIN Gu, WU Xue-dong, XUE Qun-ji. Tribological performance of acrylic resin coatings modified by micro/nano-SiO₂ particles[J]. *Lubrication Engineering*, 2015, 40(11): 11–18.
- [28] SHI H, LIU F, YANG L, HAN E. Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO₂ and SiO₂[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62(4): 359–368.
- [29] KANG Y K, CHEN X H, SONG S Y, YU L G, ZHANG P Y. Friction and wear behavior of nanosilica-filled epoxy resin composite coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(17): 6384–6390.
- [30] 孙文周, 陈宇红. 燃烧法制备 SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ 长余辉发光粉体的有机包覆研究[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(7): 133–135.
- SUNG Wen-zhou, CHENG Yu-hong. Surface organic encapsulation on SrAl₂O₄:Eu²⁺, Dy³⁺ long persistence phosphor synthesized by combustion synthesis method[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(7): 133–135.

Friction and wear properties of cold spray self-sensitization luminescent/Cu-14Al-X composite coating

TANG Li-fang¹, LI Wen-sheng¹, HE Ling¹, HU Chun-xia^{1,2}, ZHAO Wen-jie¹, ZHAI Hai-min¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Engineering, Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: High aluminum bronze(Cu-14Al-X) coating, SrAl_2O_4 doped and SiO_2 coated SrAl_2O_4 doped high aluminum bronze self sensitized luminescence composite coatings were prepared on the 45[#] steel substrate by cold spraying technique. The surface and interface structure of the composite coatings were analyzed by SEM, and the dry friction test of the coatings was carried out by HT-1000 type high temperature friction and wear tester. Consequently, the effects of SrAl_2O_4 doping and SiO_2 coated SrAl_2O_4 doping on the deposition characteristics, coating micro-structure and tribological properties of high aluminum bronze coating were investigated, and the macro indicator effect of the self sensitized luminescent composite coating was detected. The results indicate that the SiO_2 shell structure prepared by sol-gel method can optimize the surface morphology of the SiO_2 - SrAl_2O_4 coating powders for more smooth and round shape, and increases the hardness of composite coating. The surface of SiO_2 coated SrAl_2O_4 doped high aluminum bronze coating also has the best friction and wear properties, and the luminous indication effect is more obvious.

Key words: cold spray; high aluminum bronze; SrAl_2O_4 ; SiO_2 encapsulation; friction; wear

Foundation item: Project(2016YFE0111400) supported by the National Science and Technology Cooperation of China; Project(51674130) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (17YF1WA159) supported by the Key Research and Development of Gansu Province, China

Received date: 2018-04-28; **Accepted date:** 2018-11-30

Corresponding author: LI Wen-sheng; Tel: +86-13919250687; E-mail: liws@lut.edu.cn

(编辑 何学锋)