

两种 WC 基涂层在 600 °C 下的摩擦学性能 *

侯国梁^{1,2}, 安宇龙¹, 陈 杰^{1,2}, 陈建敏¹, 周惠娣¹, 赵晓琴¹, 杨 杰^{1,2}

(1. 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; 2. 中国科学院北京研究生院, 北京 100049)

摘 要: 采用超音速火焰喷涂技术制备了 WC-(W,Cr)₂C-Ni 和 WC-17Co 两种涂层, 评价了两种涂层在高低温快速交变条件下的热震性能, 并使用 SRV 摩擦磨损试验机考察了两种涂层从室温到 600 °C 时与 Si₃N₄ 球配副时的摩擦磨损性能。结果表明: WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的抗热震性能远优于 WC-17Co 涂层; WC-17Co 涂层虽具有较低的磨损率, 但是高温下涂层中产生大量裂纹及发生因严重氧化而导致的硬度下降, 表明该涂层不适于作为 400 °C 以上的耐磨材料; 尽管 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的磨损率比 WC-17Co 涂层大, 但仍属于微量磨损, 且其具有优异的抗高温氧化性能和抗热震性能, 所以该涂层非常适于作为高温或宽温域下的耐磨材料。

关键词: 超音速火焰喷涂; WC-17Co 涂层; WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层; 热震性能; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)06-0061-07

Tribological Behavior of Two Types of WC-based Coatings at 600 °C

HOU Guo-liang^{1,2}, AN Yu-long¹, CHEN Jie^{1,2}, CHEN Jian-min¹, ZHOU Hui-di¹,
ZHAO Xiao-qin¹, YANG Jie^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: WC-17Co and WC-(W,Cr)₂C-Ni coatings were prepared by high velocity oxy-fuel (HVOF) spraying. The thermal shock resistance of the coatings under rapidly alternate high and low temperatures was measured. Moreover, the friction and wear behavior of the coatings sliding against Si₃N₄ ball up to 600 °C was investigated using a SRV friction and wear tester. Results show that the thermal shock resistance of WC-(W,Cr)₂C-Ni coating is far superior to that of WC-17Co coating. WC-17Co coating has lower wear rate, however, severe cracks appear in the coating and largely decrease its hardness owing to serious oxidization, which show that this coating can not be used as wear resistant material above 400 °C. Though WC-(W,Cr)₂C-Ni coating possesses larger wear rate, it still show the feature of “mild wear” over the whole temperature range. Moreover, the high temperature oxidization resistance and thermal shock resistance of WC-(W,Cr)₂C-Ni coating are superior; thus it is very suitable for wear resistant material at high temperature or over a wide temperature range.

Key words: HVOF; WC-17Co coating; WC-(W,Cr)₂C-Ni coating; thermal shock performance; friction and wear

0 引 言

超音速火焰喷涂技术(HVOF)具有焰流温

度较低且速度较高的特点^[1-2], 所以通过此技术制备的 WC-Co 涂层具有低孔隙率、高硬度及与基材结合较好的优点^[3-4]。但是 WC-Co 涂层在高

收稿日期: 2012-09-06; **修回日期:** 2012-10-17; **基金项目:** * 国家自然科学基金创新研究群体科学基金(50421502); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(YYYJ-0913)

作者简介: 侯国梁(1987—), 男(汉), 山东菏泽人, 博士生; **研究方向:** 摩擦磨损与表面技术

网络出版日期: 2012-11-28 16:17; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20121128.1617.007.html>

引文格式: 侯国梁, 安宇龙, 陈杰, 等. 两种 WC 基涂层在 600 °C 下的摩擦学性能 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(6): 61-67.

温下较易氧化,致使这种涂层在高于 540 ℃ 的环境中无法使用^[5]。近几年来,一种新的具有良好抗高温氧化性的 WC 基金属陶瓷涂层——WC-(W,Cr)₂C-Ni引起了人们的极大关注。制备这种涂层的喂料粉末是 WC-(W,Cr)₂C-Ni 粉,它可通过多种方法得到,如烧结 W、C 和 NiCr 混合粉末^[6],烧结 WC、Cr₃C₂ 和 Ni 混合粉末^[7]以及烧结 WC、Cr 和 Ni 混合粉末等^[8]。在超音速火焰喷涂过程中,由于扁平粒子中发生了强烈的冶金反应,WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层中形成了独具特色的 WC(核)-Cr₃C₂(内壳)-(W,Cr)₂C(外壳)的显微结构。这种结构可以极大地保护 WC 硬质相在高温下避免发生氧化分解,从而使 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层在 800 ℃ 下仍然具有优异的机械性能^[8]。

目前,人们对这种涂层摩擦学性能的研究主要集中于室温和高温环境中,对其从低温到高温升温过程中摩擦学性能的研究鲜有报道。由于许多摩擦磨损发生在升温过程或高温交变过程中,所以研究这一涂层从低温到高温连续升温过程中的摩擦学问题具有重大科学和工程意义。另外,在高低温交变过程中,部分涂层还会因与基材的热膨胀系数差别较大导致涂层开裂剥落而提前失效,所以热震性能的好坏也是涂层能否在高温下使用的重要指标。鉴于此,文中使用超音速火焰喷涂技术制备了 WC-17Co 和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层,对比考察了两种涂层的热震性能和从室温到 600 ℃ 连续升温过程中的摩擦学性能,以期为两种涂层的工程应用提供试验数据和理论依据。

1 试验部分

1.1 涂层制备

采用 DJ-2700 型超音速火焰喷涂系统(美国 Sulzer-metco 公司)分别在 45 mm×45 mm×5 mm Q235B 低碳钢和 Φ 24 mm×7.7 mm 1Cr18Ni9Ti 不锈钢上制备 WC-17Co 和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层。由 IRB 2400 型机械手(瑞典 ABB 公司)执行喷涂过程,喷涂参数见表 1。喷涂喂料为 15~45 μm 团聚烧结的 WC-17Co 和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 粉末(赣州章源钨业新材料有限公司提供)。涂层厚度约为 250~300 μm。

表 1 超音速火焰喷涂参数
Table 1 Parameters for HVOF spraying

Parameters	Value
Oxygen flow/(m ³ ·h ⁻¹)	16.8
Natural gas flow/(m ³ ·h ⁻¹)	7.8
Air flow/(m ³ ·h ⁻¹)	24.5
Powder feed rate/(g·min ⁻¹)	25
Gun speed/(mm·s ⁻¹)	800
Spraying distance/cm	25

1.2 热震性能测试

利用 LAC 马弗炉提供 600 ℃ 高温环境,使用自来水(约为 20 ℃)提供低温环境。测试涂层热震性能过程如下:(a) 把表面分别涂覆了 WC-17Co 和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的 Q235B 低碳钢基材置于已升至 600 ℃ 的马弗炉中,保温 3 min;(b) 迅速取出马弗炉中的样品快速置于温度约为 20 ℃ 的水中;(c) 反复重复(a)和(b)过程,直至可以明显对比出两种涂层的热震性能差异,并有效评价出两种涂层热震性能的优劣。

1.3 摩擦磨损性能测试

采用 SRV-IV(Optimol, Germany)摩擦磨损试验机以球盘接触的方式评价两种涂层在升温过程中的滑动摩擦磨损性能。上试样为 Si₃N₄ 球(Φ 10 mm, 1 700 HV),下试样为表面覆有涂层的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢。摩擦磨损实验开始前,使用各级水砂纸把下试样打磨到 7.9 mm,然后使用金刚石碾磨膏把涂层表面抛光至镜面(Ra≤0.1 μm)。滑动摩擦磨损的测试条件如下:载荷 30 N,频率 15 Hz,振幅 1 mm,温度 20~600 ℃,时间 30 min。磨损体积由三维表面轮廓仪(ADE Corporation, Massachusetts, USA)测出。磨损率由下列公式计算得出:

$$K = V/SF$$

其中 V 是磨损体积,mm³;S 是总滑动距离,m;F 是载荷,N。摩擦系数和磨损率均为 3 次实验结果的平均值。

1.4 涂层表征

在 MH-5-VM 型显微硬度仪上测试涂层表面的显微硬度,载荷 300 g,持续时间 10 s。采用 D/Max-2400 X 射线衍射仪(XRD)分析

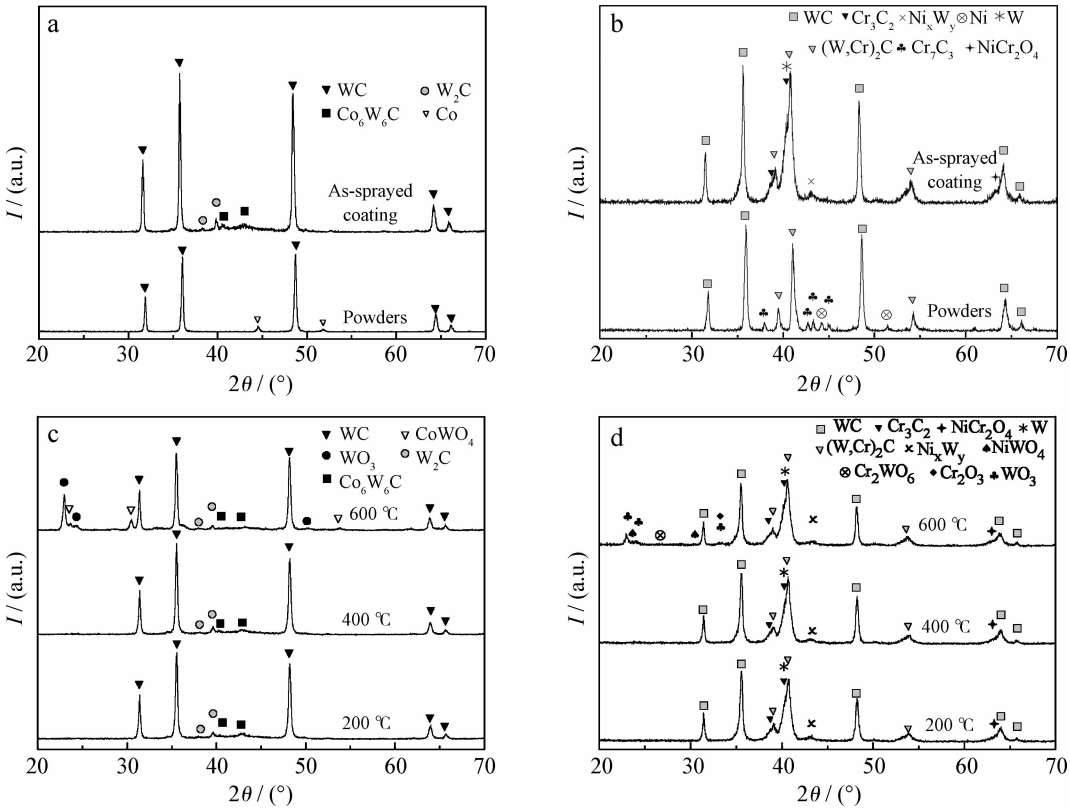
WC-17Co和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 粉末和相应涂层的相组成。使用 JSM-5600LV 扫描电镜 (SEM) 观察涂层的磨损表面和截面形貌。

2 结果与讨论

2.1 粉末与涂层的相组成

图 1(a)、(b)给出了两种粉末及 HVOF 喷涂制备的相应涂层的 XRD 图谱。从图中可看出：WC-17Co 粉末在喷涂过程中，WC 相发生部分氧化分解，生成了 W₂C 相。WC-(W,Cr)₂C-Ni 粉末在喷涂过程中同样发生较为强烈的冶金反应，致使 Cr₇C₃ 相消失而 Cr₃C₂ 相和 W 相产生，生成的 Cr₃C₂ 相包覆在 WC 颗粒外围，结合最外

层的 (W,Cr)₂C 形成了 WC(核)-Cr₃C₂(内壳)-(W,Cr)₂C(外壳)的特殊显微结构，大大提高了该涂层的抗高温氧化性能^[8]。这种优异的耐高温氧化性能同样体现在涂层经历高温摩擦实验后相组成的改变，即：温度低于 400 ℃ 时，涂层的相组成基本没有明显变化；600 ℃ 时，涂层中也仅仅生成了少量的 WO₃、NiWO₄ 和 Cr₂WO₆ 相 (见图 1(d))。但是在相同的实验条件下，WC-17Co 涂层的抗高温氧化性较差，即：温度低于 400 ℃ 时，涂层的相组成没有明显变化；但 600 ℃ 时，涂层中因氧化而生成了大量的 WO₃ 和 CoWO₄ 相 (见图 1(c))，这与 Lutz-Michael Berger 的研究结果^[9]一致。



(a) WC-17Co coating before tests (b) WC-(W,Cr)₂C-Ni coating before tests
(c) WC-17Co coating after tests (d) WC-(W,Cr)₂C-Ni coating after tests

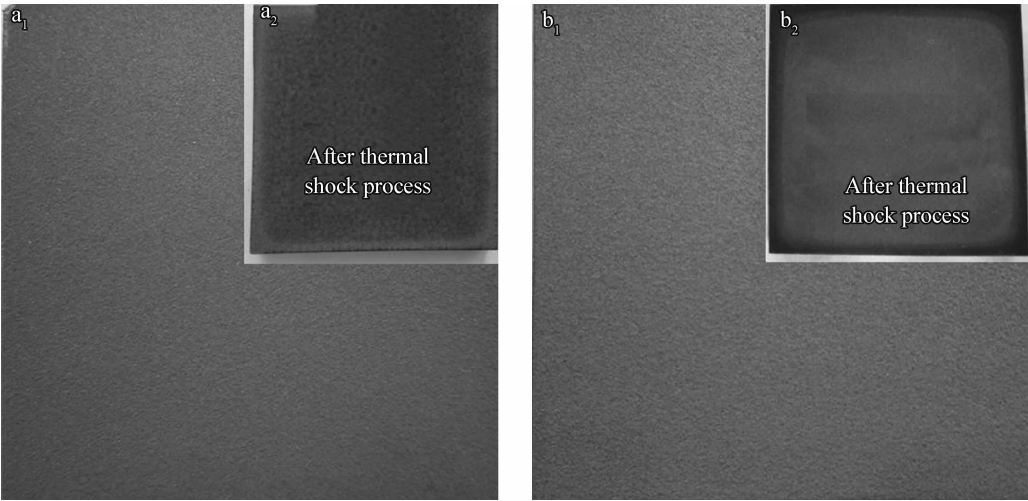
图 1 WC-17Co 和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 在不同温度摩擦试验前后的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of WC-17Co and WC-(W,Cr)₂C-Ni coating before and after sliding tests at different temperatures

2.2 涂层的热震性能

WC-17Co 涂层经 25 次热震循环后，涂层的边缘就已经产生了明显的裂纹 (见图 2(a))；而 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层直到完成 206 次热震循环后，涂层中仍然没有明显裂纹产生 (图 2(b))，

说明 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层抗热震性能要远优于 WC-17Co 涂层。这主要是由于在 600 ℃ 时，WC-17Co 涂层的抗高温氧化性较差 (图 1(c))，造成涂层中大量具有较大热膨胀系数的 Co 金属基质被氧化成了热膨胀系数较小的 CoWO₄ 陶瓷相，



WC-17Co coating before (a_1) and after 25 times (a_2) thermal shock process
WC-(W, Cr)₂C-Ni coating before (b_1) and after 206 times (b_2) thermal shock process

图 2 WC-17Co 和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层热震前后的照片

Fig. 2 Photographs of WC-17Co and WC-(W,Cr)₂C-Ni coatings before and after thermal shock process

最终导致涂层与金属基材的热膨胀系数差别加大。

2.3 涂层的显微硬度

不同温度摩擦试验后两种涂层的显微硬度变化见图 3。从图中可以看出,400 ℃ 以前,两种涂层的显微硬度基本没有变化;而在 600 ℃ 时,WC-17Co 涂层的显微硬度明显降低,主要是由于涂层表面部分的 WC 硬质颗粒被氧化成较软且显微组织较为蓬松的微米氧化物颗粒(如软质相 WO₃ 和 CoWO₄);但 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的显微硬度升高,主要是因为该涂层具有优异的抗高温氧化性能,使得涂层中的 WC 硬质相较好地保存下来,另外涂层中生成的少量氧化物颗

粒具有纳米尺寸且显微组织致密,可以有效提高涂层的显微硬度^[8]。

2.4 涂层的摩擦磨损性能

图 4 给出了两种涂层在升温过程中的摩擦系数变化,两种涂层的摩擦因数都随温度升高而逐渐增大至 400 ℃,而当温度升至 600 ℃ 时又有所下降。这主要是由于随着温度的升高,对偶球与涂层冷焊点增多,剪切强度增大,从而导致摩擦因数逐渐变大^[10]。然而当温度达到 600 ℃ 时,WC-17Co 涂层中生成了 WO₃ 高温自润滑相^[11],WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层中生成了 WO₃ 和 Cr₂O₃

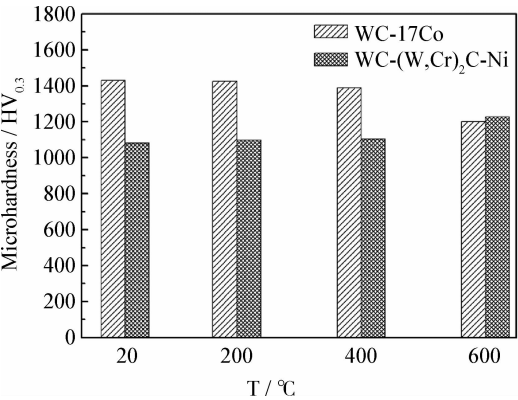


图 3 不同温度摩擦实验后两种涂层的显微硬度
Fig. 3 Microhardness of the two coatings after sliding tests at different temperatures

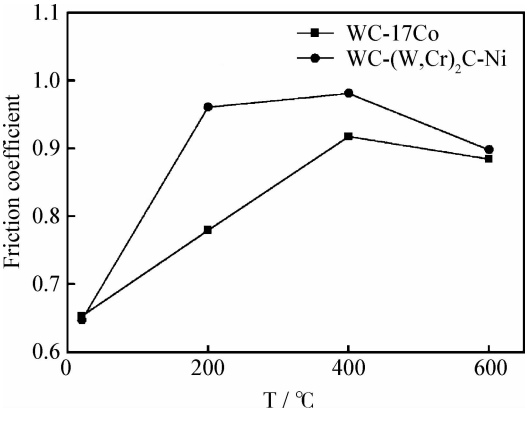


图 4 两种涂层在不同温度下的摩擦因数
Fig. 4 Friction coefficients of the two coatings at different temperatures

高温自润滑相^[12], 所以两种涂层在此温度下的摩擦系数都有一定程度的下降。

图 5 给出了两种涂层在不同温度下的磨损率。由图可知, 两种涂层的磨损率都在 200 ℃ 有最小值, 之后随温度升高而变大。这主要是由于当温度升高时, 摩擦磨损过程中产生的磨屑在高温烧结及高压的作用下重新结合在一起, 进而在涂层磨损表面生成一层摩擦膜(见图 6), 这层摩擦膜可对其下面覆盖的涂层起到一定的保护作用, 因此 200 ℃ 涂层的磨损率相对于室温反而下降, 这与 Yang Q 等报道的结果^[13]一致。但是随着温度的进一步升高, 粘着磨损急剧增加, 所以涂层的磨损率快速增大。WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的硬度虽然在 600 ℃ 时有一定的提高, 但是由于发生严重的粘着磨损, 所以此温度下涂层的磨损率仍然变大。另外, 尽管两种涂层在 600 ℃ 时有相似的表面显微硬度, 但是在较短高温摩擦试

验时间内形成的影响硬度的氧化物厚度较薄, 内部未氧化的涂层仍然保持着各自原有的机械性能, 所以氧化较为严重的 WC-17Co 涂层的磨损率甚至比 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层低。

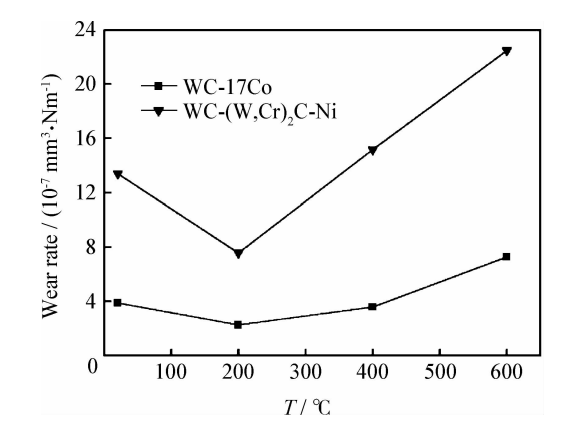


图 5 两种涂层在不同温度下的磨损率

Fig. 5 Wear rates of two coatings at different temperatures

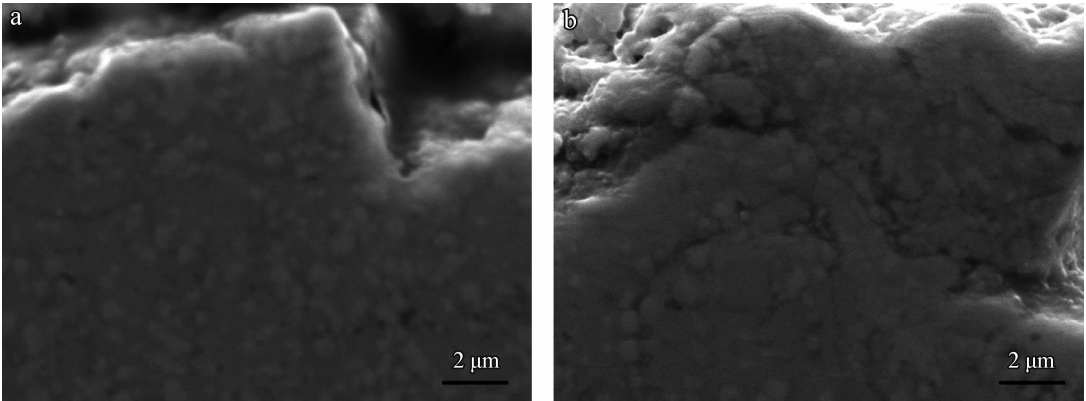


图 6 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层在 20 ℃ (a) 和 200 ℃ (b) 时磨损截面的 SEM 照片

Fig. 6 Cross-section SEM Micrographs of WC-(W,Cr)₂C-Ni coating after sliding tests at 20 ℃ (a) and 200 ℃ (b)

两种涂层在不同温度下的表面磨损形貌见图 7。从室温到 400 ℃, WC-17Co 涂层的磨痕都比 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层轻微, 这和前者具有较高硬度密切相关。然而在 400 ℃, WC-17Co 涂层的磨痕中出现了明显裂纹。可能的原因是该涂层的抗热震性能较差, 虽然此温度下没有明显的氧化物产生, 但是在较高摩擦力和剪切力的作用下, 磨痕中仍然比较容易出现裂纹, 这些裂纹的产生极可能造成涂层在实际使用过程中因提前剥落而失效。600 ℃ 时, WC-17Co 涂层的磨痕中出现了较深的犁沟, 说明该涂层的表面硬度明显下降, 这和涂层的显微硬度测试结果一致。另外涂层中还出现了因和不锈钢基材热膨胀系

数差别较大而产生的大量裂纹, 同样它们极可能导致涂层大面积剥落而失效。然而在 600 ℃ 时, WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层不仅磨痕中没有产生较深的犁沟, 磨痕及未磨区域也没有出现裂纹, 这和涂层表面显微硬度的提高及该涂层具有优异的抗热震性能是分不开的。

综合考虑两种涂层的抗高温氧化性能、热震性能、机械性能和摩擦学性能, 可以发现: 虽然 WC-17Co 涂层从室温到 600 ℃ 都比 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的磨损率低, 但是该涂层的抗高温性能和热震性能较差, 造成其高温下的显微硬度显著下降且涂层中极易生成大量可导致其提前失效的裂纹, 所以 WC-17Co 涂层不适作为

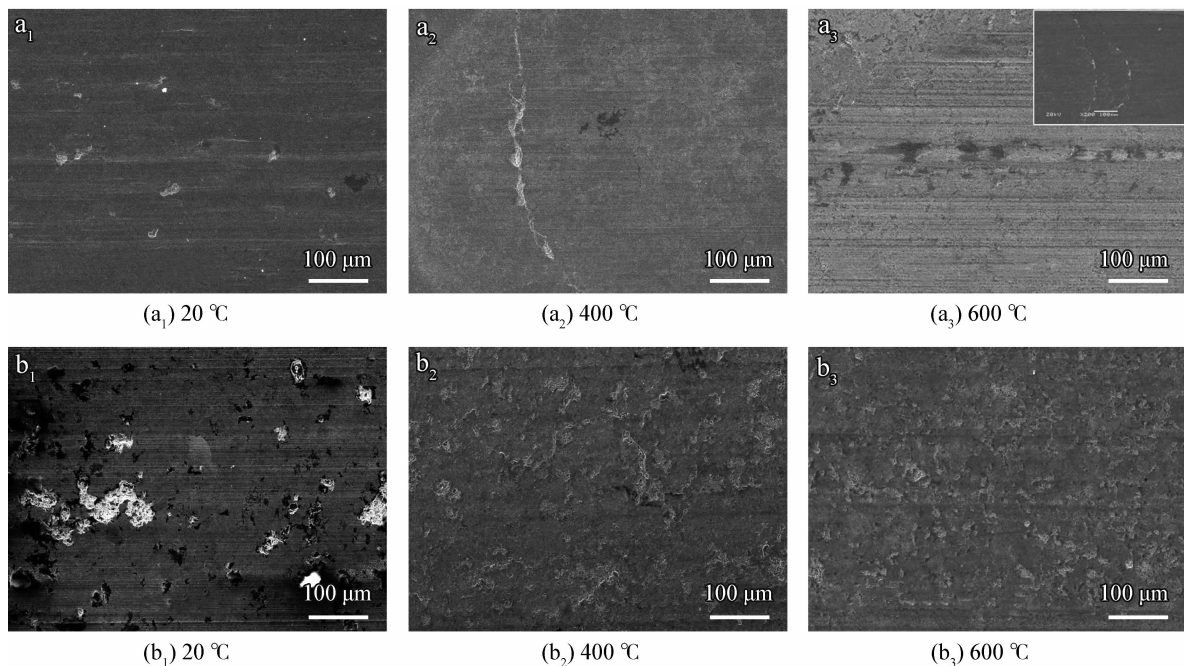


图 7 WC-17Co 涂层(a)和 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层(b)在摩擦实验后磨痕表面的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of worn surface of WC-17Co coating (a) and WC-(W,Cr)₂C-Ni coating (b) after sliding tests

400 °C 以上的耐磨材料。尽管 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的磨损率比 WC-17Co 涂层大,但仍属于微量磨损^[14],且其具有优异的抗高温氧化性能和抗热震性能,所以非常适于作为高温或宽温域下的耐磨材料。

3 结 论

(1) WC-17Co 涂层的抗高温氧化性较差,致使涂层中热膨胀系数较大的 Co 金属基质被氧化成了大量的热膨胀系数较小的 CoWO₄ 陶瓷相,最终导致 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的抗热震性能远优于 WC-17Co 涂层。

(2) 600 °C 时,WC-17Co 涂层的显微硬度由于其表面部分 WC 硬质颗粒被氧化成了较软的显微组织和较为蓬松的微米氧化物颗粒而下降;WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层的显微硬度由于表面中的 WC 硬质相较好地保存了下来,且生成了少量具有增强作用的显微组织致密的纳米氧化物颗粒而提高。

(3) WC-17Co 涂层由于具有较差的抗热震性能和抗高温氧化性能,导致其在高温下的机械性能严重下降,所以不适用作 400 °C 以上的耐磨材料;而 WC-(W,Cr)₂C-Ni 涂层具有优异的抗热震性能和抗高温氧化性能,且高温下生成的致

密纳米氧化物颗粒有利于提高涂层的机械性能,所以适于作为高温或宽温域耐磨材料。

参考文献

- [1] 周正,姚海华,高峰,等. Cr₂₃C₆-NiCr 涂层制备及其高温氧化行为 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 19-23.
- [2] 沃尔夫冈·铁尔曼,罗蔚峰,音果·鲍曼,等. 冲压模具热喷涂涂层的优化 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(4): 1-14.
- [3] Li C J, Yang G J, Gao P H, et al. Characterization of nanostructured WC-Co deposited by cold spraying [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16 (5/6): 1011-20.
- [4] 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.
- [5] Zhao L D, Zwick J, Lugscheider E. HVOF spraying of Al₂O₃-dispersion-strengthened NiCr powders [J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 182(1): 72-77.
- [6] Pelton J F, Koffsky Jr J M. Process of Flame spraying a tungsten carbide-chromium carbide-nickel coating, and article produced thereby [P]. US: granted. 1963. 01.
- [7] Berger L M, Saaro S, Naumann T, et al. Microstructure and properties of HVOF-sprayed WC-(W,Cr)₂C-Ni coatings [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2008, 17 (3): 395-403.
- [8] Hou G L, Zhou H D, An Y L, et al. Microstructure and high-temperature friction and wear behavior of WC-(W,Cr)₂C-Ni coating prepared by high velocity oxy-fuel spraying [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 206

(1): 82-94.

[9] Berger L M. Hardmetals as thermal spray coatings [J]. Powder Metallurgy, 2007, 50(3): 205-214.

[10] Cho T Y, Yoon J H, Cho J Y, et al. Surface properties and tensile bond strength of HVOF thermal spray coatings of WC-Co powder onto the surface of 420J2 steel and the bond coats of Ni, NiCr, and Ni/NiCr [J]. Surface and Coatings Technology, 2009, 203(20/21): 3250-3.

[11] Berger L, Woydt M, Saaro S. Comparison of self-mated hard-metal coatings under dry sliding conditions up to 600 ℃ [J]. Wear, 2009, 266(3/4): 406-416.

[12] Yin B, Liu G, Zhou H D, et al. Sliding wear behavior of HVOF-sprayed Cr₃C₂-NiCr/CeO₂ composite coatings at elevated temperature up to 800 A degrees C [J]. Tribology Letters, 2010, 37(2): 463-475.

[13] Yang Q, Senda T, Hirose A. Sliding wear behavior of WC-12% Co coatings at elevated temperatures [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4208-12.

[14] Yang Q Q, Senda T, Ohmori A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings [J]. Wear, 2003, 254(1/2): 23-34.

作者地址: 兰州市天水中路 18 号
中国科学院兰州化学物理研究所
Tel: (0931) 4968 284
E-mail: houguoliang415514@163.com

730000

• 本刊讯 •

《中国表面工程》影响因子逐年提升

根据中国科学技术信息研究所于 2012 年 12 月 7 日发布的中国科技期刊引证报告(核心板)的相关数据显示,《中国表面工程》影响因子由 2010 年的 0.421 增加至 0.500,总被引频次由 361 次增至 407 次,在入选的 1988 种中国科技核心期刊中总排名第 603 位,在机械工程类学科 64 种期刊中综合排名第 10,在中国机械工程学会主办的 36 种期刊中排名第二,仅列于《机械工程学报》之后(相关学科排名与扩展版数据一致)。

另据中国知网公布的 2012 版《中国学术期刊影响因子年报》的最新数据显示,期刊的基金论文比保持在 0.61 左右,期刊综合影响因子学科平均值由 2010 年的 0.429 上升至 0.519,增加幅度为 20.98%;统计年的被引频次由 2010 年的 70 次增至 111 次,增加幅度为 58.57%,统计年的下载量的增加幅度为 49.65%。

根据不同的评价体系显示,《中国表面工程》的影响因子和被引频次在逐年提升。多年来,《中国表面工程》一直致力于高质量出刊,期刊载文量不断增加,内容日益丰富,保持影响力逐步上升,仅 2012 年本刊就荣获中文核心期刊(北大版)和第二届中国精品科技期刊奖。期刊的进步离不开广大编委、专家、作者和读者的支持和帮助,在此表示深深地感谢。编辑部将继续努力,秉承优良传统,提高质量水平和核心竞争力,更好地为作者和读者服务。

(编辑部 供稿)