

碳化钨涂层高温摩擦磨损行为

闫玉涛, 廉巨龙, 徐元军, 孙志礼

(东北大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 采用爆炸喷涂技术制备了碳化钨涂层, 利用 HT-1000 高温摩擦磨损试验机研究了碳化钨涂层高温下摩擦磨损性能, 通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射分析了涂层磨损表面形貌、元素分布和相结构。结果表明: 碳化钨涂层由雪花片状颗粒堆叠而成, 如山地形, 结合紧密。定温条件下, 摩擦因数随着试验温度升高而减小, 试验温度为 550 °C 时, 摩擦因数最小; 磨损量随着温度升高而增大, 550 °C 时, 磨损量由于配副材料的转移出现了负增加。温度低于 350 °C 时, 磨损表面具有撕裂、轻微黏着和磨粒磨损痕迹; 在 550 °C 时, 磨损表面发生了剥落、严重黏着和氧化磨损。连续升温条件下, 温度低于 300 °C 时, 摩擦因数较小, 在 350 ~ 550 °C 范围内, 摩擦因数波动较大; 磨损表面以剥层、黏着和氧化磨损为主。

关 键 词: 碳化钨涂层; 摩擦因数; 高温; 连续升温; 磨损机理

中图分类号: TH 117.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2014)06-0858-05

Friction and Wear Behaviors of WC Coatings at High Temperature

YAN Yu-tao, LIAN Ju-long, XU Yuan-jun, SUN Zhi-li

(School of Mechanical Engineering & Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.
Corresponding author: YAN Yu-tao, E-mail: ytyan@mail.neu.edu.cn)

Abstract: The WC coatings were prepared by the detonation gun spray technique. Their tribological properties at high temperature were investigated on a HT-1000 high temperature friction/wear tester. The worn surface and element distribution were analyzed by scanning electronic microscope (SEM). The phase structure was analyzed by X-ray diffraction. The results show that the WC coatings, heaped by the snowflake-like particles, are of the mountain ground shape. The bonding interface is very tight. Under definite temperature, the friction coefficient gradually diminishes with the temperature increase, and the minimum is achieved at 550 °C. The wear mass loss increases as the temperature increases, with minus addition appearing at 550 °C because of the material transfer. The worn surface shows laceration, slight adhesive wear and abrasive wear below 350 °C. However, the wear mechanism is the combination of desquamation, severe adhesive wear and oxidization wear at 550 °C. With the continuous temperature increase, the friction coefficient is balanced and lessens below 300 °C, which is larger and shows bigger fluctuation within the temperature range from 350 °C to 550 °C. The worn surface shows desquamation, adhesive wear and oxidation wear.

Key words: WC coatings; friction coefficient; high temperature; continuous heating-up; wear mechanism

爆炸喷涂技术是制备高质量的耐磨涂层最有效的喷涂技术之一^[1]。利用爆炸喷涂技术制备的碳化钨(WC)涂层, 具有结构紧凑、高硬度和弹性模量、良好的冲击性和韧性, 与基体的结合性和致密性很高, 有很高的耐磨性^[2-4]。碳化钨涂层作为

一种改善材料性能的有效手段广泛应用于航空航天、汽车、冶金、机械、水利等领域, 以增强基体金属的耐磨性能及磨损部件的修复^[5]。由于碳化钨熔点高、硬度大、摩擦因数低、耐磨性好, 成为硬质合金的主要成分。文献[6]研究了碳化钨涂层微

观结构对磨粒磨损耐磨性能的影响,粒径越大,耐磨性越差,残余应力对耐磨性影响成正比.文献[7]研究了碳化钨涂层高温微动磨损性能,温度高时,出现了局部的滑动摩擦区域和较低的稳定状态,微动磨损较低,涂层具有较好的耐磨性能.碳化钨的高熔点使其成为良好的耐高温材料,国内外对碳化钨涂层耐磨性能的研究较多^[8-9],但是在连续升温的条件下对碳化钨涂层的耐磨性研究还未见报道.本文利用爆炸喷涂技术制备碳化钨涂层,研究了温度变化对碳化钨涂层耐磨性能的影响,并在连续升温的条件下,对涂层进行耐磨性研究,分析其耐磨机理,为碳化钨涂层高温下的工程应用提供基础数据.

1 试 验

1.1 涂层制备

喷涂用原料粉末为株洲硬质合金有限公司生产的碳化钨-钴粉末,粒径为 10~15 μm,含钴为 15%,所用基体材料为 40CrNiMoA 圆盘试样,尺寸为 φ50 mm×10 mm,喷涂前对基体材料进行超声除油和喷砂处理.采用 DNB3 爆炸喷涂系统制备涂层,工艺参数为喷涂距离 170 mm,爆炸频率 6 次/min,送粉量 100 g/min,乙炔压力 0.1 MPa,流量 450 L/min,氧气压力 0.25 MPa,流量 50 L/min,丙烷压力 0.05 MPa,流量 6 L/min,氮气压力 0.2 MPa,流量 25 L/min,空气压力 0.2 MPa.制备好的涂层进行磨削加工,采用 THV-5 维氏硬度计测得涂层的显微硬度值为 HV 978.

1.2 磨损试验

摩擦磨损试验采用销-盘式滑动摩擦副在 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机上进行,上试件由 SG37A 材料制成圆柱销,尺寸为 φ4 mm×15 mm;下试件为制备好的碳化钨涂层圆盘.试验分为定温试验和连续升温试验,定温试验条件:试验载荷为 290 g,滑动速度为 350 mm/s,试验时间为 20 min,温度分别为 100 ℃,350 ℃,550 ℃,干摩擦.连续升温试验条件:试验载荷和滑动速度与定温试验条件相同,试验温度范围为 100~550 ℃,定点温度分别取 100 ℃,200 ℃,300 ℃,350 ℃,450 ℃和 550 ℃6 个试验点,每个试验点保温 10 min,干摩擦.每种试验条件下做 3 组试验,每组试验均采用新试件.试验前后,试件采用 SB4200DT 超声波清洗机在无水乙醇中清洗 10 min,再用热风吹干.摩擦因数通过测得的摩擦力矩经软件计算得到,采用精度为 0.1 mg 的 TG328A 光

电分析天平测量磨损前后的质量损失,取 3 次测试平均值.利用日本岛津 SSX-550 型扫描电子显微镜和能谱分析仪对试件的表面形貌及化学元素进行分析.采用荷兰 PW3040/60 型 X 射线衍射仪对磨损后的涂层进行物相分析.

2 结果与讨论

2.1 涂层性能分析

图 1 为涂层表面和截面形貌分析的 SEM 图.从图 1a 可以看出,其表面形貌如山地状,由于爆炸喷涂过程中熔融态粉末粒子的变形及铺展,扁平状粒子间搭接程度较高,但涂层表面存在一定数量的未熔颗粒,这种颗粒导致涂层表面存在一些孔隙.从图 1b 可以看出,涂层与基体分界线明显且结合紧密,涂层整体由雪花状的片状颗粒叠堆而成,说明结合方式主要以机械结合为主,这有利于提高碳化钨涂层的耐磨性能.

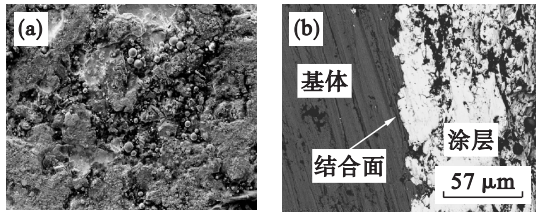


图 1 碳化钨涂层表面和截面 SEM 图像
Fig. 1 SEM images of WC coatings surface and section
(a) 涂层表面; (b) 截面.

2.2 摩擦磨损性能

图 2 为碳化钨涂层在 3 种不同定温试验条件下摩擦因数随时间的变化规律.从图 2 中可以看出,在 100 ℃,350 ℃和 550 ℃下,稳态的摩擦因数分别为 0.65,0.5 和 0.45,涂层的摩擦因数随着试验温度的升高有明显的下降趋势,表现出

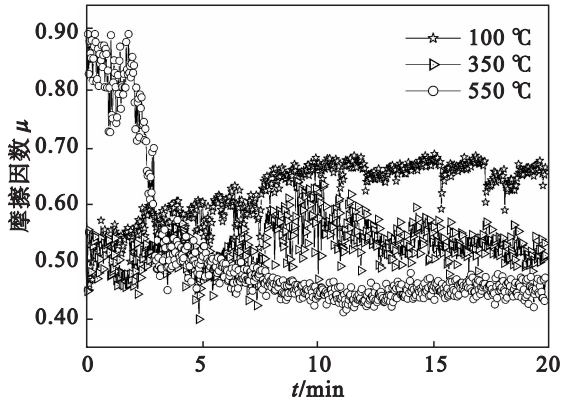


图 2 不同定温试验条件下摩擦因数随时间变化规律
Fig. 2 Variation of friction coefficient with time at different fixed temperatures

良好的减摩性能. 分析认为主要是因为是在大气环境下,随着试验温度的升高,涂层表面形成一层氧化膜,且温度越高,氧化膜越厚覆盖越完整,从而摩擦因数会向着减小的方向发展. 在 550 ℃下,碳化钨涂层在试验开始时的 2 min 内,摩擦因数出现较大波动,最大值达到 1.07,这可能是由于碳化钨颗粒硬度高于磨粒硬度,在摩擦初期,有少部分未熔的碳化钨颗粒在反复剪切力作用下处于游离状态,充当磨粒,使摩擦因数急剧上升. 随试验时间的推移,碳化钨涂层表面在高温下形成致密的氧化膜,且硬度较高,以至于摩擦因数较低.

图 3 为连续升温条件下摩擦因数随时间的变化规律. 可以看出,在由 100 ~ 300 ℃连续升温的过程中,碳化钨涂层保持较小的摩擦因数,表现出了良好的减摩性,在 300 ℃时继续升温,摩擦因数出现极大梯度的增大,在 450 ℃保温 10 min,摩擦因数一直保持较高值,其值在 1.0 ~ 1.1 之间波动,在达到 550 ℃时,摩擦因数出现逐渐减小的变化趋势. 由此可见,在连续升温试验过程中,碳化钨涂层在 300 ℃以下摩擦因数较小,具有良好的减摩性. 在 300 ~ 550 ℃之间,摩擦因数出现一定的波动且一直处于较大情况下. 这是由于随着长时间的磨损试验,少部分松动的碳化钨颗粒在摩擦副反复剪切作用下出现脱落,充当磨料,使得摩擦因数出现大幅度上升,最终会导致涂层的失效.

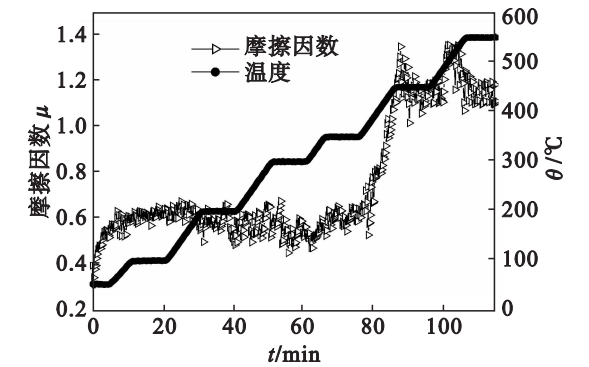


图 3 连续升温下摩擦因数随时间的变化规律
Fig. 3 Variation of friction coefficient with time in the situation of continuous heating-up

图 4 为在不同试验条件下碳化钨涂层的磨损量. 从图 4 中可以看出,在 100 ℃和 350 ℃时碳化钨涂层的磨损量小,分别为 0.4 mg 和 0.6 mg,350 ℃下的磨损量为 100 ℃的 1.5 倍,碳化钨涂层在 350 ℃以下表现出良好的耐磨性能. 在 550 ℃时,碳化钨涂层磨损后的质量增加了 6.1 mg,在高温下碳化钨涂层质量的增加来源于配副材料的转移,耐磨性减弱. 在连续升温条件下,碳化钨涂层磨损量增

加了 14.5 mg,其配副 SG37A 出现了较大的磨损,达到 4 mg. 结果表明,在 100 ℃和 350 ℃高温下,涂层具有良好的耐磨性能,在 550 ℃高温试验后,涂层表面可能发生了严重的黏着,并出现了配副材料的转移. 在连续变温条件下,涂层磨痕也发生了极严重的黏着磨损,磨损后质量的增加也是配副材料的转移和在高温下生成的氧化物.

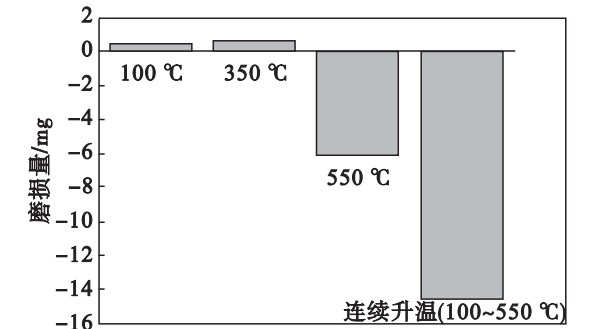


图 4 碳化钨涂层磨损量
Fig. 4 Wear mass loss of WC coatings

2.3 磨损机理探讨

不同温度下,碳化钨涂层磨痕形貌 SEM 照片如图 5 所示. 在 100 ℃条件下,碳化钨涂层表面有轻微的划痕沟、撕裂痕迹和较少的剥层,碳化钨涂层表面出现了白色的碳化钨颗粒,并有较少的表面层的剥落,碳化钨涂层主要表现为剥层和磨粒磨损(图 5a). 在 350 ℃条件下,碳化钨涂层表面出现褶皱,局部出现表面层的剥落,磨痕深度变深,但碳化钨涂层的磨损机制并未发生改变,仍然以涂层剥落和磨粒磨损为主(图 5b). 在 550 ℃条件下,磨损后表面出现了比较严重的块状脱落,试验中观察发现在磨痕的周围出现了一些淡蓝色物质,并有大量的黏着物附着在涂层表面,碳化钨涂层出现了较严重的断裂、黏着和氧化磨损现象,磨

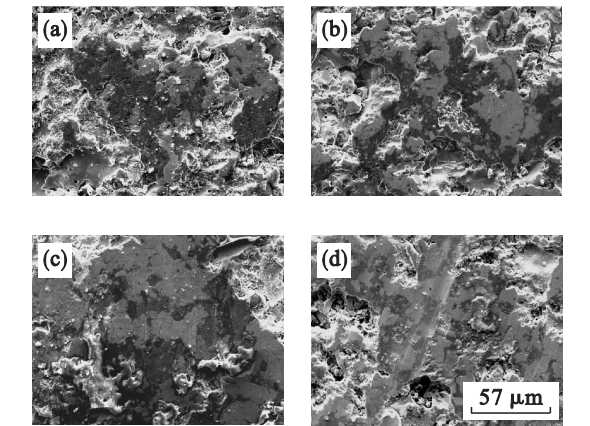


图 5 碳化钨涂层磨损表面形貌 SEM 照片
Fig. 5 SEM images of the WC coatings worn surface
(a)—100 ℃; (b)—350 ℃;
(c)—550 ℃; (d)—100 ~ 550 ℃.

损机理以黏着和断裂剥落为主,同时伴有氧化磨损(图 5c).从图 5d 可以看出,在连续升温条件下,磨损后的表面出现了大面积的片状剥落,这是由于经过长时间的磨损试验,碳化钨颗粒与基体结合不稳固,在磨粒的切削作用下产生些许微小裂纹,相邻的裂纹之间交叉导致发生成片脱落.并有大量的黏着物附着在涂层表面,出现了严重的黏着和氧化磨损现象,磨损机理为黏着磨损、片状剥落和氧化磨损.

图 6 为 550 ℃ 试验温度下碳化钨涂层磨损表面的能谱图.从图 6a,6b 中可以看出,W 元素分布致密,但局部出现断层.图 6c 中 Co 元素作为一种黏结剂均匀分布在涂层表面.图 6d ~ 6f 中 Cr,Fe,Ni 元素是来自摩擦配副材料转移物,图 6a 中白色斑迹为 Ni 元素富集区.由此可见,在 550 ℃ 高温下,涂层表面 W,Co 元素分布比较均匀,黏结相 Co 所形成的富集区中,碳化钨颗粒相间存在,将碳化钨颗粒紧紧黏结在一起,碳化钨涂层的整体耐磨性能得到了提高.但也有个别的黑色凹坑,在凹坑处出现 Fe 元素的富集,且发生了一定的黏着现象,这可能是涂层中暴露出来的表面凸峰或如山地起伏表面在与配副材料对磨时

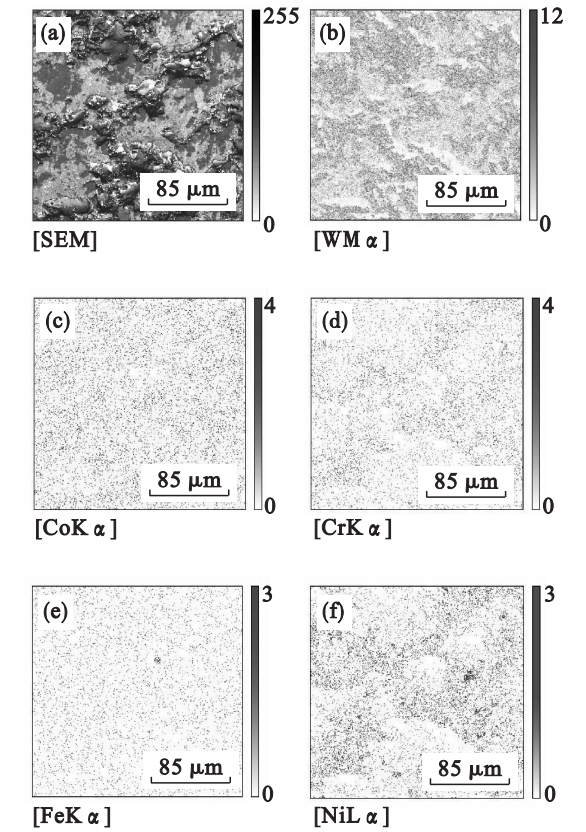


图 6 550 ℃ 下碳化钨涂层的元素分布图
Fig. 6 Element distribution in the WC coatings at 550 ℃
(a)—WC; (b)—W; (c)—Co;
(d)—Cr; (e)—Fe; (f)—Ni.

被局部剥落,涂层表面被逐渐磨平,配副材料填充在碳化钨涂层的颗粒中,增大了摩擦副间的实际接触面积,有利于减小摩擦因数,提高耐磨性能.

2.4 相结构分析

图 7 为爆炸喷涂碳化钨涂层磨损前后的 XRD 分析图谱.由图 7a 可知,涂层磨损前主要含有碳化钨、W₂C 两相和少量的 W 相.分析认为主要是由于碳化钨涂层在爆炸喷涂制备过程中,热源温度太高,增加了碳化钨脱碳的可能性.在喷涂过程中由于温度高,黏结相 Co 先于碳化钨融化,使碳化钨颗粒紧密覆盖在表面,使其具有良好的耐磨性^[10].由图 7b 可以看出,在 550 ℃ 试验温度下,磨损后涂层表面主要是 W, W₂C 和 WO₃ 相,分析可知,在高温摩擦磨损条件下,碳化钨涂层中的 W 颗粒发生了氧化,这与碳化钨涂层的减摩耐磨性能及其磨损机理的分析相对应.

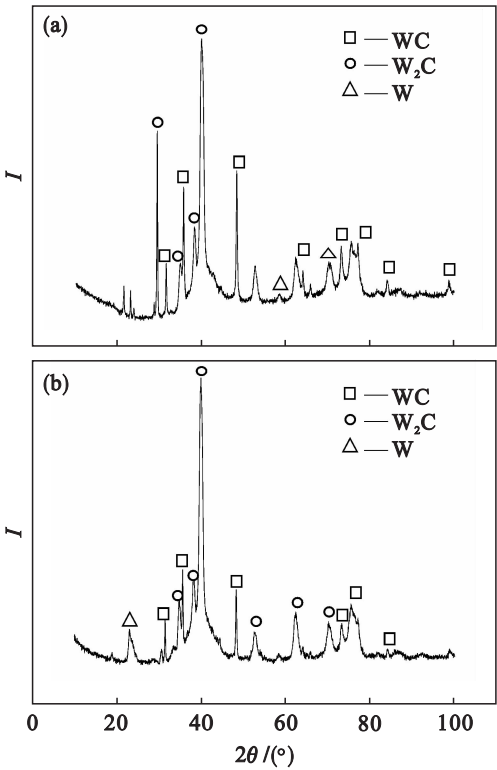


图 7 550 ℃ 下磨损前后碳化钨涂层的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD patterns of the WC coatings at 550 ℃ before and after wearing
(a)—磨损前; (b)—磨损后.

3 结 论

- 1) 制备的碳化钨涂层表面形貌如山地状,界面明显且结合紧密,涂层由以机械结合为主的雪花片状颗粒叠堆而成.
- 2) 定温条件下,摩擦因数随温度升高而减小,高温时碳化钨涂层减摩性能较好. 350 ℃ 以

下,碳化钨涂层表现出良好耐磨性;在 550 ℃,碳化钨涂层表面出现了配副材料的转移.连续升温下,碳化钨涂层出现了严重的配副材料转移.300 ℃以下,减摩性能较好;在 300 ~ 550 ℃之间,摩擦因数波动大,减摩性变差.

3) 350 ℃以下,涂层主要表现为磨粒磨损、撕裂和剥层;550 ℃时,涂层表面 W 颗粒发生严重高温氧化,主要表现为断裂剥落、黏着和氧化磨损.连续升温下,涂层主要表现为黏着磨损、剥落和氧化磨损.

参考文献:

[1] 杨德明. 爆炸喷涂碳化钨涂层工艺及性能研究[D]. 大连: 大连海事大学,2009.
(Yang De-ming. An investigation in processes and properties of detonation gun sprayed WC coatings[D]. Dalian: Dalian Maritime University,2009.)

[2] Guo J,Xu B S,Wang H D,*et al.* Characterization of WC/Co coatings on metal substrates[J]. *Materials Letters*,2007,61 (11/12):2454-2456.

[3] Guilemany J M,Miguel J M,Vizcaino S,*et al.* Role of three-body abrasion wear in the sliding wear behavior of WC-Co coatings obtained by thermal spraying [J]. *Surface and Coatings Technology*,2001,140(2):141-146.

(上接第 826 页)

3 结 论

1) 在钢铁企业中发电煤耗随着发电机组效率和工艺技术的提高逐年变化,折标煤当量系数已不能满足评估的要求,因此电力自产电折标煤系数应该采用等价系数计算较为合理.外购电比例与自产电节省成本、外购电消耗成本有很大的关系.

2) 在采用折标煤等价系数进行电力换算条件下,通用公式可以精确地找到钢铁企业自发电和外购电比例的经济点.对科学合理调度企业的电力分配、节省电费成本进而减少企业的生产成本,该系数具有重要的实践意义.

参考文献:

[1] Dutta G,Sinha G P,Roy P N. A linear programming model for distribution of electrical energy in a steel plant [J]. *International Transactions in Operational Research*,1994,1 (1):17-29.

[2] Ashok S. Peak-load management in steel plants[J]. *Applied Energy*,2006,83(5):413-424.

[3] Ostadi B,Moazzami D,Rezaie K. A non-linear programming model for optimization of the electrical energy consumption in

[4] Kumari K, Anand K, Bellacci M, *et al.* Effect of microstructure on abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-10Co-4Cr coatings[J]. *Wear*,2010,268 (11/12):1309-1319.

[5] Yang Q Q,Senda T,Obmori A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12% Co coatings[J]. *Wear*,2002,254(1):23-24.

[6] Liao H, Normand B, Coddet C. Influence of coating microstructure on the abrasive wear resistance of WC/Co cermet coatings[J]. *Surface and Coatings Technology*,2000,124(2/3):235-242.

[7] Liu H W,Xu X J,Zhu M H,*et al.* High temperature fretting wear behavior of WC-25Co coatings prepared by D-gun spraying on Ti-Al-Zr titanium alloy [J]. *Tribology International*,2011,44(11):1461-1470.

[8] Maiti A K, Mukhopadhyay N, Raman R. Effect of adding WC powder to the feedstock of WC-Co-Cr based HVOF [J]. *Surface and Coatings Technology*,2007,201(18):7781-7788.

[9] Alexander A B,Sergey A P,Alexey V Z. Influence of carbon content of WC-Co electrode materials on the wear resistance of electrospark coatings [J]. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*,2012,2(2):65-70.

[10] Lee C W,Han J H,Yoon J, *et al.* A study on powder mixing for high fracture toughness and wear resistance of WC-Co-Cr coatings sprayed by HVOF [J]. *Surface and Coatings Technology*,2010,204(14):2223-2229.

typical factory [J]. *Applied Mathematics and Computation*,2007,187(2):944-950.

[4] Zheng J,Du X H, Shi X Q. Research on short term load forecasting in steel enterprise [J]. *Power Demand Side Management*,2004,6(1):18-21.

[5] 林海英,李建荣,宣菊琴,等. 钢铁行业负荷特性及需求侧管理潜力分析[J]. 华东电力,2005,33(11):53-57.
(Lin Hai-ying, Li Jian-rong, Xuan Ju-qin, *et al.* Load characteristics and DSM potential of iron and steel industry[J]. *Journal of East China Electric Power*,2005,33(11):53-57.)

[6] Zhou D M,Li K, Li G D, *et al.* Design and realization of electric load management system in iron & steel enterprises [J]. *Power Demand Side Management*,2008,10(1):28-30.

[7] 周佃民. 钢铁企业发用电经济运行体系研究[D]. 上海:上海交通大学,2007.
(Zhou Dian-min. The research on the optimizing operation system for power supply and demand balancing in iron and steel complex [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007.)

[8] 盛刚,孙彦广,梁青艳. 钢铁企业电力负荷分析与预测模型的探讨[J]. 冶金自动化,2011,35(sup1):676-679.
(Sheng Gang, Sun Yan-guang, Liang Qing-yan. Research on electric load analysis and forecasting model for iron and steel industry [J]. *Journal of Metallurgical Industry Automation*, 2011,35(sup1):676-679.)

[9] Zhang Q,Ti W,Du T, *et al.* Coupling model of gas-steam-electricity and its application in steel works [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*,2011,62(3):753-758.