

超音速火焰喷涂 WC-Co 与 NiCr-Cr₂C₃ 涂层磨损性能研究

Study on Wear Resistance of WC-Co and NiCr-Cr₂C₃ Coatings Sprayed by HVOF

简中华, 马 壮, 曹素红, 王富耻, 王全胜
(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

JIAN Zhong-hua, MA Zhuang, CAO Su-hong,
WANG Fu-chi, WANG Quan-sheng (School of Materials
Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

摘要: 采用超音速火焰喷涂(HVOF)工艺制备了 WC-Co 和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层, 测定了涂层孔隙率、显微硬度及油润滑下摩擦磨损过程中涂层材料失重, 得出涂层摩擦系数随时间的变化关系, 分析了涂层摩擦磨损机理。结果表明, WC-Co 和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层致密, 孔隙率分别为 1.29% 和 1.08%, 显微硬度分别为 1140HV_{0.3} 和 950HV_{0.3}。两种涂层均在摩擦时间 25min 时进入稳定磨损阶段, 稳定摩擦系数均为 0.1, 涂层摩擦失重极小。油润滑下 WC-Co 涂层的摩擦磨损方式主要以为接触疲劳为主, 伴随轻微的粘着磨损和磨粒磨损; NiCr-Cr₂C₃ 涂层碳化物的剥落和表面划痕较为明显, 表面裂纹明显增多。

关键词: 超音速火焰喷涂; WC-Co; NiCr-Cr₂C₃; 摩擦系数

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)07-0021-04

Abstract: WC-Co and NiCr-Cr₂C₃ coatings were prepared on 45 steel substrate by means of high velocity oxy-fuel spraying (HVOF). Coating porosity, micro-hardness and loss of coating in the sliding wear test with lubricant were studied. Profiles of the sliding wear coefficients were described and the wear mechanisms of coatings were discussed as well. The results show that both of coatings are compact and the porosities are 1.29% and 1.08%, the hardness of two coatings are 1140HV and 950HV under the press of 300 gram. Abrasion of two coatings are stable and friction coefficient are both 0.1 when the time is beyond 25 minutes. The main abrasion modes of WC-Co coatings are the fatigue desquamation and the micro cutting and adhesive wear. Carbide flake and scratches of NiCr-Cr₂C₃ coating are serious and micro cracks are enhanced greatly.

Key words: high velocity oxy-fuel spraying; WC-Co; NiCr-Cr₂C₃; friction coefficient

超音速火焰喷涂(High Velocity Oxy-Fuel Spraying, HVOF)焰流温度较低(3000℃左右)、速度高(可达 2000m/s), 喷涂粒子可获得的更大动能, 形成的涂层致密, 氧化物含量低, 结合强度高, 因此在制备金属陶瓷涂层方面得到了广泛的应用, 特别适用于喷涂 WC-Co, NiCr-Cr₂C₃ 等易受热分解的碳化物金属陶瓷材料^[1-3]。目前, WC-Co, NiCr-Cr₂C₃ 等碳化物金属陶瓷已广泛应用于制造耐磨涂层以提高零部件的使用寿命, 在机械、冶金等行业中的有着广泛的应用前景, 如高速轴类零件、泵类密封件、柱塞件、轧辊等工件表面都需要高耐磨性的材料^[4-6]。

本工作主要针对 HVOF 工艺制备的 WC-Co 和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层的耐磨性能进行研究, 分析其在油润

滑情况下的磨损行为及耐磨机理, 为进一步提高其使用性能提供依据。

1 实验方法

热喷涂基体材料选用 45 钢, 机械加工成圆环形, 外径 40mm, 内径 16mm, 厚度 10mm。涂层材料选用 Co 含量为 12% (质量分数, 下同) 的 WC-Co 和 NiCr 含量为 25% 的 NiCr-Cr₂C₃。喷涂设备采用 PRAIX-TAFA 公司的 JP-5000 型超音速火焰喷涂设备, 喷涂时燃料为航空煤油, 氧气为助燃气。在试样外环面制备涂层时, 首先在基体上喷涂 NiCoCrAlY 金属底层, 再喷涂 WC-Co 及 NiCr-Cr₂C₃ 涂层。喷涂时燃料压力

为 1.2MPa , 流量 $21\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 氧气压力 1.5MPa , 流量 $57\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 粉末流量 $5\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$, 喷涂距离 380mm 。得到涂层经金刚石砂轮抛光后厚度分别为 0.35mm 和 0.25mm 。

本工作磨损实验主要采用油润滑摩擦磨损的方式, 实验在 MM-200 型磨损实验机上进行, 实验原理如图 1 所示。图中下环分别喷涂 WC-Co 及 NiCr-Cr₂C₃ 涂层, 以 200r/min 的速度转动, 上环静止, 材料为淬火后经低温回火的 45 钢, 硬度为 HRC52~55。实验中载荷为 400N , 实验时间为 1.5h 。实验过程中润滑油使用 32 号机油, 涂层试样下四分之一浸入润滑油中, 使涂层试样转动时涂层表面能够始终有油膜润滑。测定摩擦力矩并通过公式(1)计算摩擦系数。

$$\mu = T / (R \times P) \quad (1)$$

式中: T 为摩擦力矩; R 为下试样的半径; P 为试样所承受垂直负荷。

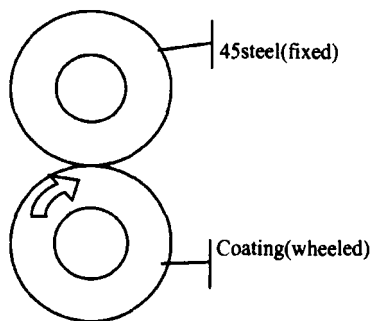


图 1 摩擦实验原理图

Fig. 1 The sketch of friction test

采用精度为 0.1mg 的 DT-100 光电天平测定油摩擦前后 WC-Co 及 NiCr-Cr₂C₃ 涂层试样质量。采用 Olympus-PEM 金相显微镜及 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜观察涂层组织和磨损实验后涂层表面形貌。采用 LM700AT 型显微硬度仪测定 WC-Co 及 NiCr-Cr₂C₃ 涂层显微硬度, 测试载荷 300g , 采用 Ix32 图像分析系统测量涂层孔隙, 显微硬度和涂层孔隙率分别取 5 组测量数据的平均值。

2 结果分析

2.1 涂层组织及基本性能

图 2 为摩擦前 WC-Co 涂层的截面与表面形貌。由图 2a 可见, WC-Co 涂层与基体结合紧密, 界面处缺陷较少, 涂层孔隙较少。由图 2b 可见, WC-Co 颗粒间搭接较为紧密, 其组织特征为连续的基体相金属 Co 上分布着形状较为规则的 WC 陶瓷颗粒。实验测得涂层平均孔隙率达 1.29% , 涂层横截面显微硬度达

$1140\text{HV}_{0.3}$ 。WC-Co 涂层致密的组织结构和较高的硬度主要是因为 HVOF 喷涂射流速度较高, 颗粒以较大的动能高速撞击基体, 铺展变形更充分, 同时粘结相金属 Co 熔化比较充分, 颗粒间结合紧密, 减少了涂层孔隙。WC-Co 涂层的高硬度主要是由于 HVOF 射流温度较低, 可有效缓解喷涂时 WC 的分解, 保持其高硬度特征。

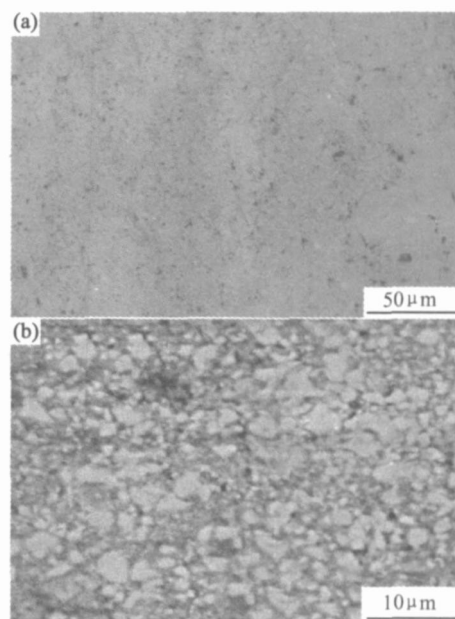


图 2 WC-Co 涂层原始形貌

(a) 涂层界面形貌; (b) 涂层表面形貌

Fig. 2 Morphologies of WC-Co coating before friction test

(a) section morphologies of coating;

(b) surface morphologies of coating

图 3 示出了 NiCr-Cr₂C₃ 涂层截面及表面形貌。由图 3 可以看出, NiCr-Cr₂C₃ 涂层组织结构特征与 WC-Co 涂层基本一致, 涂层与基体结合质量较高, 界面不明显, 涂层组织致密, 基体相 NiCr 上均匀分布着 Cr₂C₃ 陶瓷颗粒。实验测得涂层平均孔隙率为 1.08% , 与 WC-Co 涂层孔隙率相当, 而截面显微硬度为 $950\text{HV}_{0.3}$, NiCr-Cr₂C₃ 涂层显微硬度较 WC-Co 涂层略低, 主要是由于 WC-Co 涂层中陶瓷相 WC 含量相对较高, 且其硬度高于 Cr₂C₃ 陶瓷。

2.2 摩擦系数

表 1 给出了 WC-Co 涂层和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层摩擦前后质量变化情况。由表中数值可以看出, 摩擦后 WC-Co 涂层平均失重为 0.00043g , NiCr-Cr₂C₃ 涂层的平均失重为 0.00063g , 两种涂层油润滑下质量损失接近。WC-Co 涂层较高的硬度使得其摩擦磨损程度较 NiCr-Cr₂C₃ 涂层稍轻, 质量损失较少。

图 4 为 WC-Co 涂层和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层油润滑下

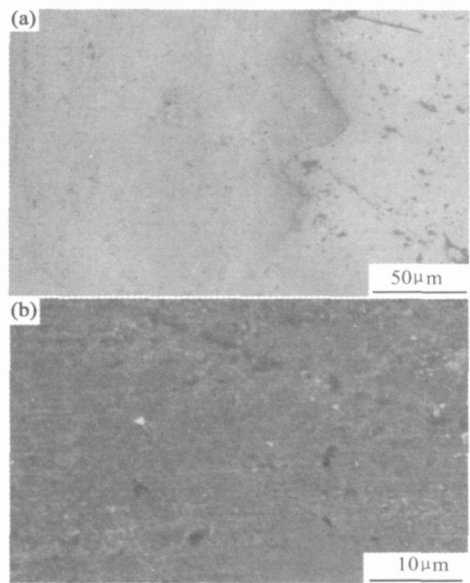


图 3 NiCr Cr₂C₃ 涂层原始形貌
(a) 涂层界面形貌; (b) 涂层表面形貌

Fig. 3 Morphologies of NiCr Cr₂C₃ coating

before friction test (a) section morphologies of coating;
(b) surface morphologies of coating

摩擦系数随时间变化关系, 如图 4 所示, WC-Co 涂层和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层油润滑下摩擦系数经过两个阶段的变化, 第一阶段摩擦系数在 0.08~0.15 之间变动, 第二阶段为稳定磨损阶段, 摩擦系数稳定在 0.10。

表 1 摩擦后涂层试样失重

Table 1 Mass loss of coatings after friction test

Coating type	No	Mass before test / g	Mass after test / g	Mass loss / g
WC-Co	1	86.2288	86.2219	0.0007
	2	86.2835	86.2783	0.0002
	3	86.3871	86.3831	0.0004
NiCr-Cr ₂ C ₃	1	84.5478	84.5382	0.0008
	2	84.5623	84.5543	0.0006
	3	84.5115	84.5036	0.0005

从图 4 中曲线变化形式可以看出, WC-Co 涂层摩擦系数随时间延长先减小, 之后略有增大, 进而趋于稳定, 而 NiCr-Cr₂C₃ 涂层则是先增大后减小, 而后趋于稳定。WC-Co 涂层初始摩擦系数略高于 NiCr-Cr₂C₃ 涂层。摩擦系数的大小与涂层硬度、涂层表面形貌以及涂层与摩擦副对偶件间的接触形式有关^[7]。WC-Co 涂层显微硬度达 1140HV_{0.3}, 涂层致密, 硬质陶瓷 WC 颗粒在 Co 基体相中嵌合强度高, 因此可以有效地抵抗 45 钢摩擦副表面上微观凸起和磨屑颗粒的压入及其犁削作用, 使摩擦阻力较大, 因而其初始摩擦系数比涂层 NiCr-Cr₂C₃ 的略高。

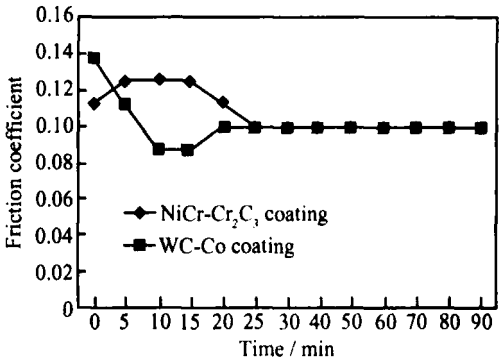


图 4 摩擦系数随时间变化

Fig. 4 Curves of friction coefficient with time of coatings

WC-Co 涂层摩擦系数随摩擦时间先减小后增大, 其原因可能是摩擦开始阶段 WC-Co 涂层与 45 钢摩擦表面被足够厚润滑油分开, 使相对表面微凸起顶部减少接触, 摩擦阻力及摩擦系数均减小; 而后随着涂层与 45 钢摩擦时间的延长, 摩擦过程中产生的热量使接触表面温度升高, 润滑油膜变薄, 以至 WC-Co 涂层表面微凸体穿过油膜而与 45 钢发生相互接触, 导致粘着磨损。NiCr-Cr₂C₃ 涂层的摩擦系数随摩擦时间呈先增大减小后减小进而稳定的趋势, 其主要原因在于 NiCr-Cr₂C₃ 涂层硬度比 WC 略低, 与 45 钢摩擦时首先处于“跑合”阶段, 其表面结合较弱的微凸起以微切削方式剥落, 第二阶段为过渡阶段, 摩擦系数随摩擦时间的延长而缓慢降低, 表明润滑油已起到减少 NiCr-Cr₂C₃ 涂层与摩擦副对偶件间摩擦的作用。WC-Co 涂层和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层在摩擦时间持续至 25min 左右, 均进入稳定磨损阶段, 摩擦系数基本保持稳定且比较接近, 两涂层稳定摩擦后其耐磨性相似。

2.3 磨损机理

图 5 为 WC-Co 涂层摩擦后的表面形貌。由图 5a 可见, 其表面未出现涂层的大面积剥落, 涂层存在粒子剥落, 由此引起的划痕深度较浅, 表明 WC-Co 涂层在油润滑情况下摩擦时磨损方式以接触疲劳为主, 伴随轻微的粘着磨损和磨粒磨损。图 5b 为 WC-Co 涂层表面的剥蚀形貌, 形成此形貌的主要原因是 WC-Co 涂层与 45 钢摩擦副发生相互接触时, 作用在涂层上的正向应力和切向应力使涂层表面微凸起发生微量弹性和塑性变形, 使之与摩擦副的接触面积增大。尽管涂层与摩擦副间存在润滑油膜, 但涂层微观表面的增大使油膜表面边界膜被拉长(张开), 直至破裂, 从而形成涂层-45 钢金属的粘结。此外, 高的剪切应力导致高的局部加热, 使表面膜变薄, 吸附力减弱, 在反复摩擦过程中, WC-Co 涂层表面因承受疲劳作用和粘着而出现磨损。

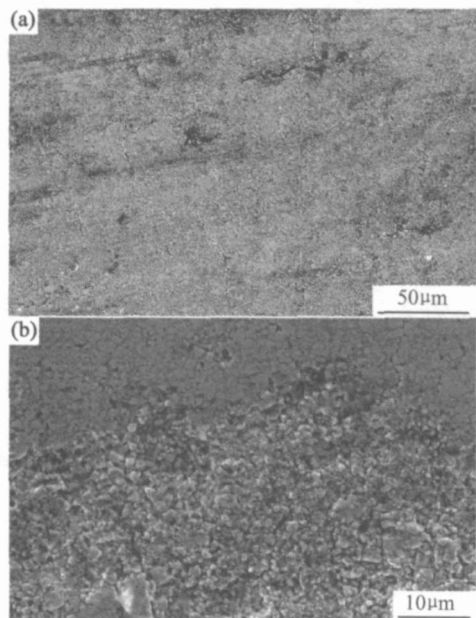


图 5 WC-Co 涂层摩擦形貌

Fig. 5 SEM of WC-Co coating after friction test

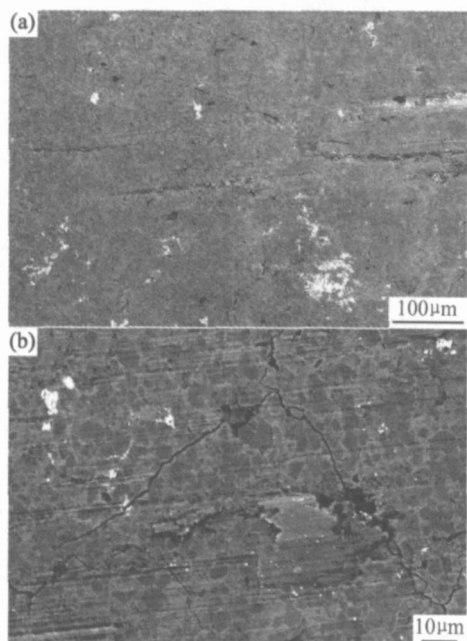
图 6 NiCr-Cr₂C₃ 涂层摩擦形貌Fig. 6 SEM of NiCr-Cr₂C₃ coating after friction test

图 6 为 NiCr-Cr₂C₃ 涂层摩擦后的表面形貌。由图 6a 可见, 摩擦后 NiCr-Cr₂C₃ 涂层无大面积剥落, 但存在局部剥蚀坑, 且表面的划痕也较 WC-Co 涂层明显。这主要是由 NiCr-Cr₂C₃ 涂层微观硬度较低, 在摩擦力作用下颗粒相对容易剥落, 且剥落的颗粒易造成较深较大的划痕。由图 6b 可见, NiCr-Cr₂C₃ 涂层油

润滑摩擦后表面裂纹明显增多。裂纹的萌生点和扩展方向及其在接触面的所在位置, 取决于磨损与裂纹这二种破坏机制的竞争。图 6b 中裂纹有一定延伸, 且在裂纹均穿越凹坑。分析认为, 这主要是由于裂纹扩展的速度高于沿深度方向上涂层粘着磨损的速度, 裂纹由表面磨损处(凹坑)在涂层内迅速扩展延伸。

3 结论

(1) HVOF 制备得到的 WC-Co 和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层组织密致, 平均孔隙率分别为 1.29% 和 1.08%, 显微硬度为 1140HV_{0.3} 和 950HV_{0.3}。

(2) WC-Co 和 NiCr-Cr₂C₃ 涂层均在摩擦时间 25min 时进入稳定磨损阶段, 稳定摩擦系数均为 0.1, 经 1.5h 摩擦后两种涂层失重量仅为 0.00043g 和 0.00063g。

(3) 油润滑下 WC-Co 涂层的摩擦磨损方式主要以为接触疲劳为主, 伴随轻微的粘着磨损和磨粒磨损; NiCr-Cr₂C₃ 涂层碳化物的剥落和表面划痕较为明显, 表面裂纹明显增多。

参考文献

- [1] 纪岗昌, 王豫跃, 李长久, 等. HVOF 喷涂 Cr₃C₂NiCr 涂层的磨粒磨损性能[J]. 焊接学报, 2000, 21(3): 89-92.
- [2] 王海军, 蔡江, 韩志海. 超音速等离子与 HVOF 喷涂 WC-Co 涂层的冲蚀磨损性能研究[J]. 材料工程, 2005, (4): 50-54.
- [3] 潘继岗, 樊自拴, 孙冬柏, 等. 超音速火焰喷涂 Fe 基非晶合金涂层的性能研究[J]. 材料工程, 2005, (9): 53-55.
- [4] 查柏林, 王汉功, 徐可为. 硬密封球阀耐冲蚀陶瓷涂层研究[J]. 润滑与密封, 2005, 70(4): 24-26.
- [5] 张展宇, 常宇, 薛海霞, 等. NiCrCrC 超音速火焰喷涂的涂层性能[J]. 焊接, 2004, (12): 25-28.
- [6] LUGSCHEIDER E, REMER P, HERBEST C. NiCr-CrC and NiCrTiC high wear resistant coatings for protective applications in steam turbines [A]. OHMARI A. Proceedings of ITSC95[C]. Osaka, Japan: Japan High Temperature Society, 1995. 235-240.
- [7] 朱子新, 徐滨士, 马世宁, 等. 高速电弧喷涂 Fe-Al-WC 复合涂层的摩擦学特性[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(3): 174-178.

收稿日期: 2006-05-08; 修订日期: 2006-11-20

作者简介: 简中华(1971-), 男, 博士研究生, 主要研究等离子喷涂和特种复合材料表面改性, 联系地址: 北京理工大学材料科学与工程学院 马壮转(100081)。