

爆炸喷涂 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层的摩擦磨损性能

张 松¹, 张开祥¹, 胡 方¹, 张春华¹, 颜永根²

(1 沈阳工业大学 材料科学与工程学院, 沈阳 110870 2 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

摘 要: 为进一步提高爆炸喷涂 WC-12Co涂层的耐磨性, 在 WC-12Co合金粉末中添加不同比例的 MoS₂ 粉末, 利用爆炸喷涂技术在 Q235钢表面制备了系列 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层。采用金相显微镜、扫描电子显微镜、X射线衍射仪、显微硬度计及摩擦磨损试验机对 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层的微观组织形貌、结构、显微硬度、摩擦磨损性能进行了研究。结果表明, MoS₂ 均匀的分布于复合涂层中, 当 MoS₂ 含量为 2% 时, 复合涂层的硬度、致密度变化不大, 但摩擦系数和磨损率大幅度下降, 分别为 WC-12Co涂层的 50% 和 36%。随着 MoS₂ 含量的增加, 复合涂层的摩擦系数和磨损率均呈上升趋势。

关键词: 爆炸喷涂; WC-12Co/MoS₂ 复合涂层; 磨损性能

中图分类号: TG 174.442 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2010)12-0049-04



张 松

0 序 言

爆炸喷涂是在燃料和氧气燃烧条件下将熔化或半熔化状态的粉末高速喷涂到工件表面的一种表面改性技术, 已经广泛应用于许多领域, 诸如航空, 航天, 石油, 冶金, 机械等行业^[1]。与其它热喷涂涂层相比, 爆炸喷涂涂层的结合强度和硬度高, 耐磨性好, 孔隙率低。目前, 常用的爆炸喷涂涂层主要是 WC-C 涂层, 文献[2-4]对热喷涂 WC-C 涂层粉末的特点、工艺条件、结构参数与耐磨性能之间的关系进行了系统研究。有关纳米 WC-C 涂层的性能存在争议, 研究人员对纳米 WC-C 涂层的耐磨性能进行了报道^[5-9], 结果表明, 纳米 WC-C 涂层的滑动磨损和磨料磨损性能较普通 WC-C 涂层差。在改善材料耐磨性的诸多方法中, 加入固体润滑剂可有效降低涂层的摩擦因素, 减少材料的磨损量^[7]。固体减磨剂的种类很多, 有晶体为层状结构的石墨、MoS₂、WS₂、MoS₂、WS₂、BN 等, 有质地较软的金属, 如银、铅、锡、铟等, 有金属氧化物、氟化物、磷酸盐等。而在喷涂粉末中, 使用自润滑剂以改善热喷涂涂层耐磨性的报道相对较少, 主要是由于人们对热喷涂过程中自润滑剂在涂层中的存在形式表示质疑。MoS₂ 是较常用的自润滑添加剂, 其在高温有氧

环境下容易分解, 同时会产生大量的 SO₂ 气体, 使得喷涂涂层的孔隙率增加, 虽然孔隙有利于存储润滑剂, 降低涂层的摩擦系数, 但是较大的孔隙率与涂层中未熔软质 MoS₂ 相的影响, 易导致涂层的硬度和结合强度降低。资料显示^[8], MoS₂ 在金属基减磨材料中最佳含量为 2% ~ 6%, 一般不超过 10%。文献[9]报道了爆炸喷涂 WC-12Co/MoS₂-N 复合涂层的研究结果。文中在选择优化爆炸喷涂工艺参数的条件下, 制备了 WC-12Co/MoS₂ 系列复合涂层, 重点研究自润滑添加剂 MoS₂ 对 WC-12Co 改性层组织形貌、硬度、摩擦磨损性能的影响规律, 进一步提高爆炸喷涂 WC-12Co 涂层的性能, 为扩大其工程应用范围奠定理论基础。

1 试验方法

基体材料为 Q235 钢, 样品尺寸为 50 mm × 25 mm × 5 mm。爆炸喷涂用 WC-12Co 及 MoS₂ 粉末为商业纯度, 粒度均为 320 目。爆炸喷涂采用不同比例的 WC-12Co+MoS₂ 粉末, 用精度为万分之一的光电分析天平称量一定比例的 WC-12Co 和 MoS₂ 粉末, 采用 QM-SB 行星式球磨机选择优化湿法混料工艺进行混料。将混合好的粉末取出, 放入表面皿置入烘箱中烘干, 烘干温度为 100 °C, 烘干时间为 1 h。

采用俄罗斯“OB”型爆炸喷涂设备进行涂层制备, 此爆炸喷涂系统使用氮气作为送粉气和清扫气,

氧气和乙炔作为热源气体。喷涂前, Q235钢基材样品表面采用 320号金相砂纸打磨, 而后用粒度为 320 μm 的白刚玉砂在 6~8 个大气压下对样品表面进行喷砂处理, 随后将试样安装在与喷枪轴线垂直并能水平调节移动的样品台上进行爆炸喷涂。根据文献[6], 选择适宜的喷涂工艺参数, 喷涂距离为 120 mm, 所用气体体积比为 $\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_2=76:72$

涂层组织形貌分析样品沿截面磨制, 采用 50~100 mL HCl+5 mL 30% H_2O_2 腐蚀剂刻蚀样品, 用 Olynpx BX60 图像分析系统及 S-3400N 扫描电镜观察样品截面组织形貌。采用日本理学 D/max-2500型 X射线衍射仪进行复合涂层相结构分析, X射线衍射条件为 $\text{CuK}\alpha$ 衍射, 衍射束石墨单射化, 管电压 50 kV 管电流 200 mA 扫描速度 $1.5^\circ/\text{min}$ 扫描范围 $20^\circ\sim85^\circ$ 。采用 Shimadzu FM-700 型显微硬度计测定涂层截面的显微硬度, 载荷 2.94 N 加载时间为 15 s, 每块试样平行选取 3 个测试点, 然后取平均值。采用环块磨损试验机测定涂层耐磨损性能。磨损样品尺寸为 19 mm $\times$ 10 mm $\times$ 9.7 mm, 喷涂面尺寸为 19 mm $\times$ 10 mm, 试验前将试样表面用金相砂纸打磨并抛光。对磨摩擦副选用 YG8 (WC-8Co 热压烧结硬质合金环, 其规格为 $\phi 50\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 其硬度大于 89 HRA) 选取磨损试验机转速为 400 r/min 载荷为 29.4 N 总行程选取 30 000 r。采用精度为万分之一的光电分析天平测定磨损样品失重, 从而评定涂层的耐磨性, 并用扫描电镜观察磨损样品表面形貌, 分析磨损失效机制。

2 试验结果与分析

2.1 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层的组织及结构

图 1 为含有不同比例 MoS₂ 的 WC-12Co/MoS₂ 涂层截面组织形貌。可以看出, 几种涂层的显微组织基本相似, 涂层组织较为致密, 涂层内部孔隙率较低。图中白亮色块状相为 WC 颗粒, WC 颗粒边缘比较清晰, 具有不规则的外形, 并呈河流状分布于粘结相 Co 基体上, 其尺寸大约为 2~10 μm 。涂层组织中还存在尺寸较大的条状相和气孔, 这是由于 WC-12Co 粉末在喷涂过程中被加热至半熔化状态, 而后被加速到较高的速度, 加速的粒子与基体表面撞击后形成了典型热喷涂涂层的组织结构^[10]。从图 1 中还可以看出, 涂层中尺寸较大的 WC 颗粒出现了破碎现象, 这是由于 WC 颗粒为硬脆相, 爆炸喷涂过程中粉末颗粒的速度较高, 在与基体相撞时, WC 颗粒受到较大的冲击力导致其破碎, 图 1 b~d 中的出现黑色条状相为未熔化的 MoS₂ 与普通 WC-12Co

涂层相比较, WC-12Co/MoS₂ 涂层的显微组织变化不大, 亦呈带状分布, 但其致密度略有下降。研究发现, 随着 MoS₂ 含量的增加, 在爆炸喷涂过程中 MoS₂ 分解所产生的 SO_2 等气体增多, 涂层冷凝过程中这些气体不能及时溢出, 容易形成气孔, 使得 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层组织中黑色孔隙逐渐增多、致密性逐渐降低。同时随喷涂粉末中 MoS₂ 含量的增加, WC-12Co/MoS₂ 复合涂层组织中深灰色条状未熔相 MoS₂ 数量增多, 在金相观察时 MoS₂ 相难以与涂层中的孔隙区分开。图 2 为 WC-12Co/MoS₂

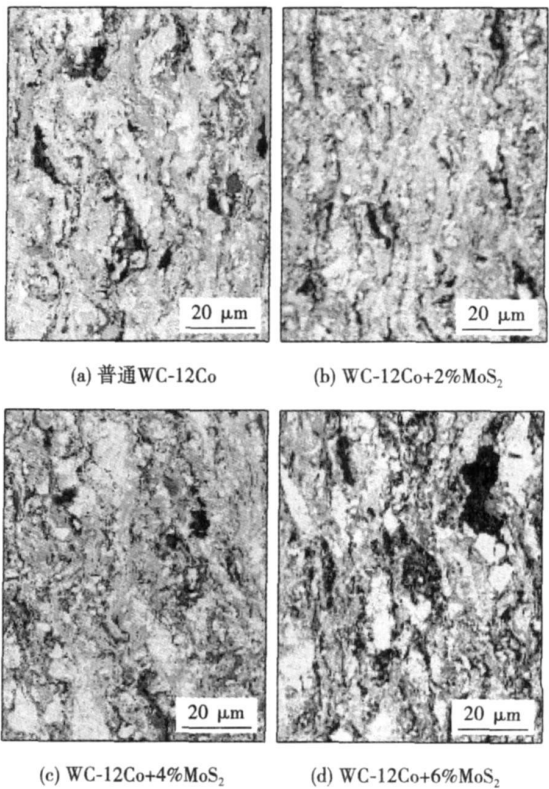


图 1 涂层截面组织 SEM 形貌
Fig. 1 Coating cross-section SEM micrograph

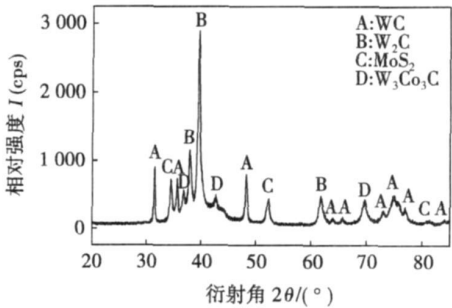


图 2 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层 X 射线衍射谱
Fig. 2 XRD patterns of WC-12Co/MoS₂ composite coating

复合涂层 X射线衍射谱,改性涂层主要由 WC、W₂C、MoS₂ 及 W₃C₃C 相组成。

2.2 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层的显微硬度

图 3 为 MoS₂ 含量对复合涂层硬度的影响。可以看出,随着合金粉末中 MoS₂ 的增加,涂层的硬度呈现下降的趋势。在此试验条件下,原始粉末中 MoS₂ 的加入量大于 2% 时,其复合涂层的硬度明显低于普通 WC-12Co 涂层。研究表明,涂层的硬度主要取决于两个因素的综合作用。一是材料的致密性,二是材料的相组成。当涂层粉末中 MoS₂ 含量较低时,由于添加的 MoS₂ 量较少,在粉末喷涂沉积过程中 MoS₂ 大多沉积在颗粒之间或层内间隙位置,因而对 WC-12Co 涂层的硬度影响不大。复合涂层粉末中随 MoS₂ 含量的增加,涂层的致密度降低,同时 MoS₂ 与涂层中其它组成相相比呈现为软相,因而涂层的硬度降低。

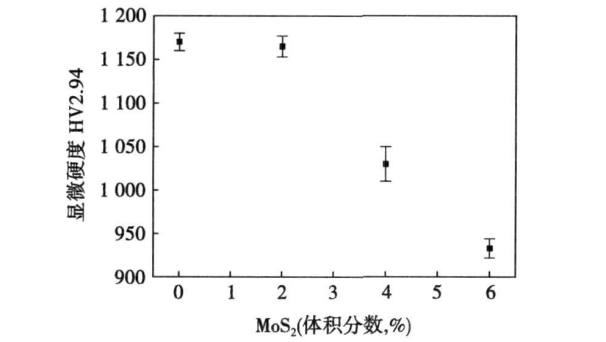


图 3 MoS₂ 含量对 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层硬度的影响
Fig. 3 Hardness of WC-12Co/MoS₂ composite coatings

2.3 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层的摩擦磨损性能

图 4 为 WC-12Co 及 WC-12Co/MoS₂ 系列复合涂层的摩擦系数曲线。试样 1、试样 2、试样 3、试样 4 分别为 WC-12Co 普通涂层及含有 2%、4%、6% MoS₂ 复合涂层样品。表 1 为 MoS₂ 含量对 WC-12Co 涂层磨损率的影响。研究发现,当 MoS₂ 含量为 2% 时涂层的摩擦系数为普通涂层的 50%,磨损率为普通涂层的 36%。随着 MoS₂ 含量的增加,涂层的摩擦系数和磨损率均呈上升趋势,但从图 4 中曲线 c、曲线 d 可知,涂层的摩擦系数不是一直平稳地升高,偶尔也发生大幅度波动,涂层中 MoS₂ 的含量越高,出现这种情况的几率越大。分析表明,当涂层中 MoS₂ 的含量为 2% 时,涂层的显微组织、硬度和普通涂层相近,MoS₂ 在涂层中的分布比较均匀,磨损过程中由于 MoS₂ 的润滑作用,在两体摩擦表面不断形成一层连续均匀的薄膜,同时涂层中少量的孔洞在滑动摩擦过程中会起到储存润滑剂的作用,从而使涂

层的耐磨性得到改善。当 MoS₂ 含量增加时,MoS₂ 在涂层中容易团聚,造成涂层组织分布不均匀,同时孔隙率增加,涂层的硬度明显降低,使得涂层的耐磨性能下降。在磨损过程中,剥落的 MoS₂ 对后续摩擦的润滑作用呈现随机性,使涂层摩擦系数迅速增加,且波动较大。虽然试样 4 摩擦系数高于试样 3 但两种涂层显微组织比较相近,其磨损率相差不大。

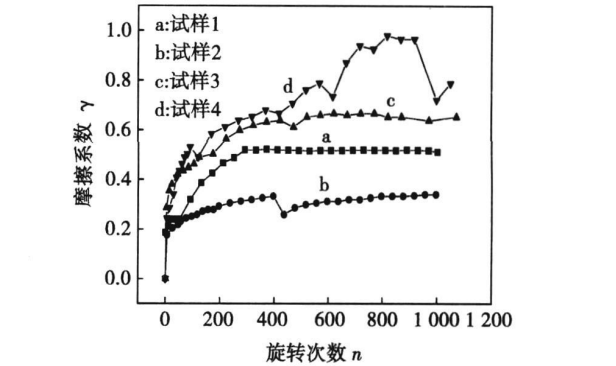


图 4 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层摩擦系数曲线
Fig. 4 Friction coefficient curves of WC-12Co/MoS₂ composite coatings

表 1 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层磨损率
Table 1 Wear rate of WC-12Co/MoS₂ composite coatings

样 品	磨损率 δ / (10 ⁻⁵ mg N ⁻¹ · m ⁻¹)
WC-12Co	1.19
WC-12Co+2MoS ₂	0.43
WC-12Co+4MoS ₂	1.54
WC-12Co+6MoS ₂	1.64

2.4 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层的磨损机制

在环块磨损条件下,对于曲面接触问题常用赫兹接触理论来解释,该理论认为圆柱与平面相接触,其最终接触区为矩形。磨损区由磨损前区、过渡区及磨损后区 3 个区域构成,磨损前区的磨损程度高于磨损后区,过渡区的磨损程度介于这两个区之间。图 5 为磨损样品表面形貌。WC-12Co/MoS₂ 涂层在环块磨损条件下,其磨损主要表现为粘着磨损。从图 5 b 可以看出,含 2% MoS₂ 复合涂层经磨损后,并没有出现明显的擦伤现象,只是在磨损区出现轻微的划痕,说明 WC-12Co/MoS₂ 涂层具有较好的抗磨损性能。

在磨损试验初期,硬质合金环与试样块在法向应力作用下,首先呈近似线性接触,此时对磨摩擦副的表面状态较好,所以磨损初期测得的摩擦系数较小。随着磨损的不断进行,涂层中 Co 元素粘结相和 W 颗粒硬质相不断转移,摩擦副间的磨损状态发

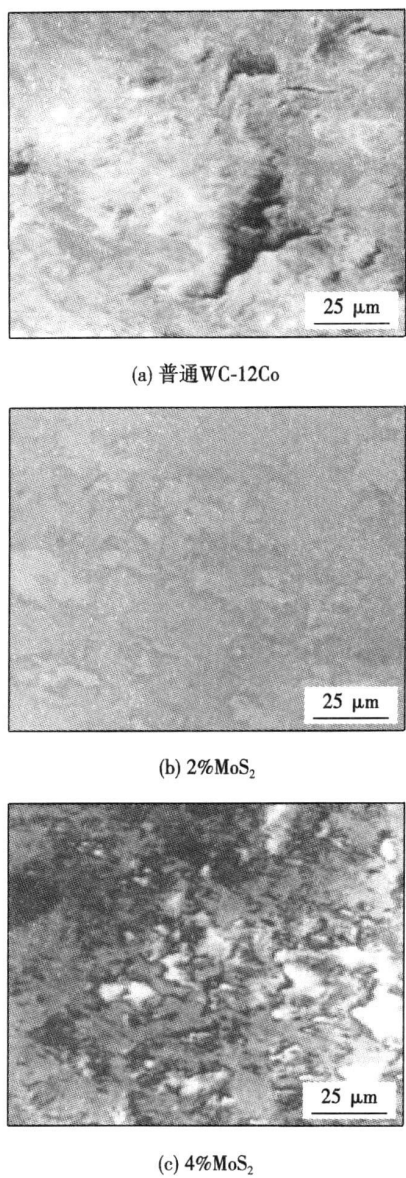


图 5 磨损样品表面 SEM 形貌

Fig 5 SEM morphologies of wear surface samples

生变化, 碎化或剥落的硬质 WC 颗粒参与了摩擦磨损过程, 从而使磨损前区出现擦伤。由于所使用的对磨摩擦副硬质合金环具有较高硬度, 剪切发生在涂层试样的亚表层, 导致试样表面出现擦伤, 并在硬质合金环表面形成粘着物, 随着磨损的继续进行, 合金环表面软的粘着物降低了对涂层的磨损程度, 并且此粘着物在应力的作用下, 易被碾压在试样表面, 发生金属转移现象。含 2% MoS₂ 涂层由于具有较高的硬度和致密的涂层组织, 在磨损过程中, 涂层粘结相损失很少, 硬质 WC 颗粒与基体保持着良好的结合力, 可以观察到磨损样品表面仍存在大量凸出于涂层表面的 WC 颗粒, 这种大的 WC 颗粒在磨损中起到了硬质耐磨质点的作用, 使得涂层表现出较低的摩擦系数及磨损率。

3 结 论

- (1) 在优化工艺参数的条件下, 利用爆炸喷涂技术在 Q235 钢表面制备出 WC-12Co/MoS₂ 复合涂层。
- (2) 当涂层中 MoS₂ 含量为 2% 时, MoS₂ 均匀分散于涂层中, 涂层组织致密均匀, 主要由 WC、W₂C、MoS₂ 及 W₃C₃C 组成。
- (3) 与普通 WC-12Co 爆炸喷涂层相比, 含有 2% MoS₂ 复合涂层的摩擦系数约为普通涂层的 50%, 磨损率为普通涂层的 36%, 表明在 WC-12Co 爆炸喷涂材料中添加适量的 MoS₂ 润滑剂可显著改善涂层摩擦磨损性能。

参考文献:

[1] Saravanan P, Selvarajan V, Rao D S, et al. Influence of process variables on the quality of detonation gun sprayed alumina coatings [J]. Surface Coatings Technology, 2000, 123 (1): 44—54

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

[3] Mateos J, Cuevas JM, Fernandez E, et al. Tribological behaviour of plasma sprayed WC coatings with and without laser remelting [J]. Wear, 2000, 239 (2): 274—281

[4] Hao D, Wei G H, Jiangang L, et al. Influence of process variables on the qualities of detonation gun sprayed WC-Co coatings [J]. Materials Science and Engineering, 2005, 408: 202—210

[5] Jia K, Fischer T E. Sliding wear of conventional and nanostructural cemented carbides [J]. Wear, 1997, 203—204: 310—318

[6] 许磊, 张春华, 张松, 等. 爆炸喷涂纳米 WC-Co 涂层的研究 [J]. 材料保护, 2004, 37 (8): 14—16

Xu Lei, Zhang Chunhua, Zhang Song, et al. Detonation spraying nano WC-Co coatings [J]. Materials Protection, 2004, 37 (8): 14—16

[7] Stewart D A, Shihway P H, McCarney D G. Mechanics of friction in self lubricating composite materials I: mechanics of second phase deformation and motion [J]. Wear, 1993, 166 (1): 41—48

[8] 石森森. 固体润滑技术 [M]. 北京: 中国石油出版社, 1998

[9] Hao D, Chao S, Wei G H, et al. Structure, mechanical and sliding wear properties of WC-Co/MoS₂-Ni coatings by detonation gun spray [J]. Materials Science and Engineering, 2007, 445—446: 122—134

[10] Changjun L, Ohmori A, Hamada Y. Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings [J]. Journal of Materials Science, 1996, 31: 785—794

作者简介: 张松, 女, 1963 年出生, 博士, 教授。主要研究材料表面改性及激光先进制造技术。发表论文 90 余篇。
Email: songzhang_sx@yahoo.com.cn

WANG Feng, SONG Yongjun, ZHANG Jun (College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). P37—40, 44

Abstract: The influence of welding parameters (pressure and current) on the size of nugget and heat affect zone is obtained by analysing the microstructure of the nugget of the high-strength aluminum spot welding; the correlation between the parameters and the microstructure is obtained too; and the detailed influence of the little variation of the welding parameters and the less distinct change of the signals on welding nugget quality is observed, which lay a foundation for the further study of precise control of the spot welding process. The building model and the simulation of spot welding are achieved through finite element analysis software SYSWELD, and the relationship between the electrode pressure, welding current and nugget size is studied respectively.

Key words: high-strength aluminum spot welding; microstructure analyzing; finite element simulation

Testing study on SW-CCT diagram of 12Cr1MoV steel
HU Yanhua, CHEN Furong, XIE Ruijun, LI Haitao (College of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China). P41—44

Abstract: Temperature was selected as variable to study phase transformation in weld metal of 12Cr1MoV steel and realized in-situ detection of temperature in weld metal. The maximum temperature and cooling rates during welding were acquired to form the simulation technology of 12Cr1MoV steel in weld metal, and the SW-CCT diagram of 12Cr1MoV steel were obtained by the thermal simulation equipment with extracted cooling rates. When the average cooling rate of $t_{8/5}$ is under $1.7^\circ\text{C}/\text{s}$, the microstructure in weld metal of 12Cr1MoV steel is ferrite (F) + Pearlite (P) + bainite (B); under $4.7^\circ\text{C}/\text{s}$, the microstructure is P + B; under $33^\circ\text{C}/\text{s}$, the microstructure is B; over $33^\circ\text{C}/\text{s}$, the microstructure is martensite (M). The optical microstructures of typical cooling rates are coincident with the test results of SW-CCT. The Vickers hardness increases with the increasing of cooling rates.

Key words: 12Cr1MoV steel; weld metal; SW-CCT diagram

Experimental investigation on controlling welding hot crack with welding with trailing rotating extrusion
LI Jun, YANG Jianguo, TAN Xing, FANG Hongyuan (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). P45—48

Abstract: The basic principle of welding with trailing rotating extrusion (WTRE) and its control effect in mitigating welding distortion are introduced. The impact of WTRE on welding hot crack of 2Al2Ti aluminum alloy is investigated and analyzed. Experimental results show that with proper technological parameters, WTRE can inhibit the initiation and propagation of welding hot cracks effectively. The distance between extrusion tool and welding torch as well as the vertical force acting on the weldment are key technological parameters determining the control effect of welding hot cracking. WTRE method controls welding hot crack based on the binding to hot cracks at arc starting

end and the restraint action to externally expanded deformation of weldments.

Key words: welding with trailing rotating extrusion; aluminum alloy; welding; hot crack

Frictional and wear performance of WC-12Co/MoS₂ composite coatings by detonation gun sprayed
ZHANG Song, ZHANG Kaixiang, HU Fang, ZHANG Chunhua, YAN Yonggang¹ (1 School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China; 2 Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China). P49—52

Abstract: To further improving the wear resistance of the WC-12Co coatings, different proportions of MoS₂ powders were added into the WC-12Co powders and a series of the WC-12Co/MoS₂ composite coatings were prepared on the Q235 steel by detonation gun spraying. The morphology, microstructure, microhardness, friction and wear performance, and wear behavior of the WC-12Co/MoS₂ composite coatings were investigated by optical microscope, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness tester and wear tester separately. The results showed that the MoS₂ powders were evenly dispersed in the WC-12Co coatings. When the content of MoS₂ was 2% (wt%), the hardness and density of WC-12Co/MoS₂ composite coating were changed little, but the friction coefficient and wear rate were significantly decreased by 50% and 33% in contrast with those of the WC-12Co coatings, respectively. Both of the friction coefficient and wear rate of the WC-12Co/MoS₂ composite coatings were risen gradually by further increased the content of MoS₂ in the WC-12Co coating.

Key words: detonation gun spraying; WC-12Co; MoS₂ composite coatings; wear performance

Fabrication of Fe-Ti-Mo-C composite coating by laser cladding
WANG Xinhong², ZHANG Min, ZOU Zengda, QU Shiyao (1 Key Laboratory for Liquid-Solid Structural Evolution and Processing of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250061, China; 2 Institute of Thermal Science and Technology, Shandong University, Jinan 250061, China; 3 School of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China). P53—56

Abstract: Fe-Ti-Mo-C composite coatings were deposited on the steel by laser melting mixture of Fe-Ti-FeMo and graphite powders. The phase structure and microstructure of the coatings were investigated by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscope and electron probe microanalyzer. Meanwhile, the microhardness and wear properties of the coatings were also tested by means of micro Vickers and block-on-ring wear testing machine. The results showed that (Ti, Mo) C multiple carbides were formed during laser cladding process. (Ti, Mo) C carbide has typically faceted feature, but the lattice pattern of (Ti, Mo) C carbide is somewhat less than that of TiC. With an increasing of addition of FeMo, the microhardness and wear resistance of the coatings increased, but the crack resistance of the coatings decreased.

Key words: multiple carbide; laser cladding; microstructure; wear properties