

超音速火焰喷涂涂层的摩擦磨损性能研究

邓春明^{1,2}, 刘敏², 周克崧², 宋进兵², 伍超群^{1,2}

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院材料表面中心, 广东 广州 510651)

[摘要] 采用划痕分析和干砂粒/橡胶轮磨损测试, 主要研究了超音速火焰喷涂 (High-Velocity-Air-Fuel, 简称 HVOF) WC 涂层与 Al-Ni-Cu 合金的摩擦磨损性能, 并且与电镀硬铬的性能进行了对比。结果表明, HVOF WC 涂层和 Al-Ni-Cu 合金都发生微量磨损, 而电镀硬铬层中发生明显的增重, 同时导致 Al-Ni-Cu 合金大量磨损。在与 Al-Ni-Cu 合金对磨中, HVOF WC 涂层的磨损机理为磨粒磨损, 而电镀硬铬为粘着磨损。滚动接触疲劳磨损对涂层均有作用。

[关键词] HVOF WC 涂层; Al-Ni-Cu 合金; 磨损; 电镀铬

[中图分类号] TH117.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)01-0022-03

Study on the Friction and Wear Behavior of HVOF Coatings

DENG Chun-ming^{1,2}, LIU Min², ZHOU Ke-shong², SONG Jin-bing², WU Cao-qun^{1,2}

(1. Material and Energy Resources College, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Material Surface Center, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

[Abstract] The friction wear behavior for WC-17Co and WC-10C10-4Cr coatings as well as EHC coating against Al-Ni-Bronze were examined. The results show that there is a slight mass loss for both HVOF coatings and the similar mass loss was obtained on the Al-Ni-Bronze. On the other side, obvious mass gain on the EHC coating and a great mass loss on the Al-Ni-Bronze are found for the EHC coating. The wear mechanism for HVOF WC and EHC is governed by grit wear and adhesive wear respectively. The mechanism of contact fatigue wear for all the three coatings take effects.

[Key words] HVOF coatings; Al-Ni-Bronze; Wear behavior; EHC

0 引言

许多高应力部件的表面强化是采用电镀硬铬工艺提高其耐磨性, 该工艺简单, 且镀层与基体结合性能良好, 具有良好的耐腐蚀和耐磨损性能。然而, 其制备工艺决定了电镀铬在技术上和环保上存在明显的缺陷。电镀硬铬中因氢脆而存在较大的残余拉应力, 导致镀层中有微裂纹, 影响了镀层的性能。电镀铬在其寿命周期内排放出致癌物质 Cr^{6+} 则是限制其发展的重要原因。为此, 人们提出了超音速火焰喷涂 (HVOF/HVOF)、电镀 Ni(Co)-P、化学镀和 CVD 等方法作为电镀硬铬替代技术^[1]。根据材料处理后进行疲劳和抗腐蚀等性能的评价, 认为 HVOF/HVOF 是替代电镀硬铬的很好方法^[2]。

众多的研究表明^[3-4]: HVOF 在制备 WC 或 Cr_2C_3 等金属陶瓷涂层方面具有明显的优势, 制备的 WC/Co 涂层具有较高的致密度和硬度等特点, 而且涂层和基体结合强度高。为提高 WC/Co 涂层的耐腐蚀性能, 常引入少量 Cr。关于 HVOF WC 涂层摩擦磨损性能的研究已有不少报道^[5-7]。与 HVOF 不同的是, HVOF 是以压缩空气中的氧气作为助燃剂, 它具有火焰温度低、WC 相脱碳少、粒子速度高和涂层中残余应力低等特点。

本文采用 HVOF 工艺分别制备 WC/17Co 和 WC/10Co4Cr 涂层, 研究了涂层的干砂粒橡胶轮磨损性能以及在航空液压油润滑下涂层与铝镍铜合金的摩擦磨损性能, 并和电镀硬铬的性能进行了对比。

1 试验方法

1.1 试样制备

尺寸分别为 $45\text{mm} \times 25\text{mm} \times 8\text{mm}$ 的 300M 钢块和 $\phi 45\text{mm} \times 10\text{mm}$ 的 300M 钢环经超声除油、喷砂预处理, 然后采用 Unique Coat 超音速火焰喷涂系统制备 WC/17Co 和 WC/10Co4Cr 涂层。粉末原料均为 H. C. Stark 公司所生产, 粉末的制备工艺为团聚、烧结, 其粒径范围为 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 。喷涂工艺为: 主燃气压力 0.54MPa, 次燃气压力 0.40MPa, 空气压力 0.59MPa, 喷距为 0.15m。涂层厚度为 $100\mu\text{m}$ 左右, 涂层研磨抛光至厚度为 $75\mu\text{m}$ 左右, $\text{Ra}0.2\mu\text{m}$ 。电镀硬铬层委托外加工, 涂层厚度也为 $75\mu\text{m}$ 左右。铝镍铜合金的主要成分是: 10% Al、5% Ni、3.5% Fe 和其余为铜。

1.2 试验方法

采用 W6X-97 划痕分析仪进行划痕测试, 金刚石压头的移动速度为 4mm/min , 加载速率为 100N/min , 载荷从 0 逐渐增加至 60N。采用干砂粒/橡胶轮磨损评价涂层的砂粒磨损性能, 试验示意图如图 1 所示。其试验条件为: 直径为 178mm 的橡胶轮

[收稿日期] 2006-09-06

[作者简介] 邓春明 (1976-) 男, 江西黎川人, 在读博士, 主要从事热喷涂方面的研究。

以240r/min顺时针转动,胶轮邵氏硬度分别为50°、60°、70°,砝码理论质量为1kg,施加正压力39.2N,砂粒流量为170g/min。

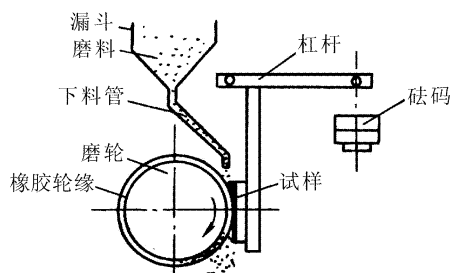


图1 干砂粒/橡胶轮磨损试验机示意图
Figure 1 Schematic diagram of dry sand / rubber wheel wear testing apparatus

采用MMW-1型立式万能摩擦磨损试验机测量在航空液压油润滑条件下涂层与铝镍铜合金的摩擦因数。将铝镍铜合金线切割成尺寸为13mm×10mm×7mm,抛光到0.2μm以下,按图2所示在航空液压油润滑下分别以42.1、127.4、279.3N载荷与有涂层的环进行摩擦磨损测试,环线速度为0.52m/s;采用精度为0.1mg分析天平测量环和块磨损前后的质量,计算涂层和铝镍铜合金的体积磨损量。

采用带有Thermo Noran能谱仪的JSL 5910扫描电镜对涂层和铝镍铜合金的磨损表面和剖面进行显微分析。

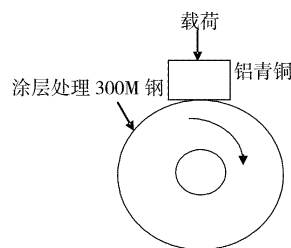


图2 涂层处理环和铝镍铜合金摩擦磨损示意图
Figure 2 Schematic diagram of friction and wear testing for coated ring and Al-Ni-Bronze alloy

2 结果与讨论

2.1 涂层划痕分析

三种涂层的划痕测试(见图3)表明:在金刚石压头载荷作用下,WC/17Co和WC/10Co4Cr涂层中存在均匀的细小裂纹,这与图中对应的声信号微峰一致。电镀硬铬由于硬度较低,划痕中出现较深的沟槽。在电镀硬铬划痕中除了观察到均匀的裂纹,还发现有大裂纹横穿过划痕,导致涂层部分剥落,其声信号也出现明显的杂乱峰。电镀硬铬中因存在较大的拉应力而产生微裂纹,在高应力的作用下,裂纹容易在这些微裂纹中快速扩展,呈现明显的脆性断裂。

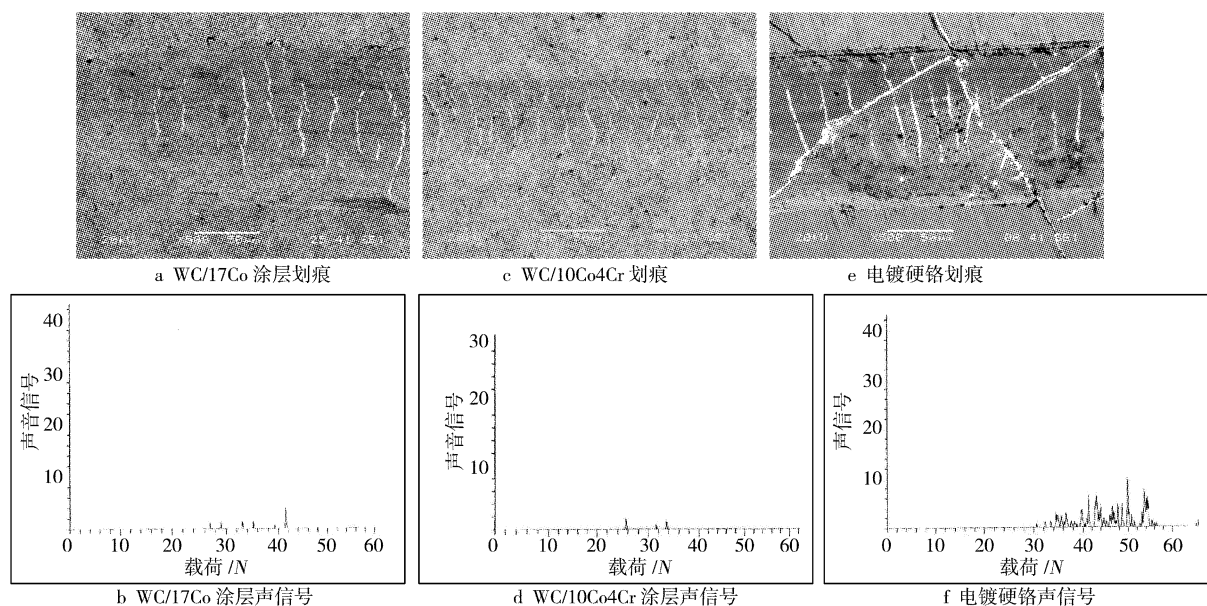


图3 3种涂层的划痕测试及声信号
Figure 3 Scratch testing for three coatings and their sound signals

2.2 涂层的耐磨性

图4为3种涂层在不同橡胶轮硬度下的干砂粒体积磨损量,表明WC/17Co和WC/10Co4Cr涂层的体积磨损量几乎相同,为电镀铬磨损量的1/10~1/5;随着橡胶轮硬度的增加,WC/17Co和WC/10Co4Cr涂层的磨损量略有增加。当橡胶轮硬度为50°、60°时,电镀铬的磨损量相差不大,但当橡胶轮硬度达70°时,电镀铬的磨损量翻倍。涂层的硬度差异是导致磨损量不同的主要原因。本试验中WC/17Co和WC/10Co4Cr的显

微硬度 HV_{300} 分别为1150和1165,远高于电镀铬的879。

2.3 涂层与铝镍铜合金摩擦磨损分析

2.3.1 涂层和铝镍铜合金的磨损量

不同载荷下3种涂层与铝镍铜合金的磨损量如图5所示。由图可知,在相同的载荷下,Al-Ni-Cu合金与电镀硬铬对磨时的体积磨损量远高于与WC/17Co和WC/10Co4Cr对磨时的磨损量,同时电镀硬铬的质量明显增加,表明电镀硬铬造成铝镍铜合金磨损的同时,铝镍铜合金向电镀硬铬中发生明显的质量转移。

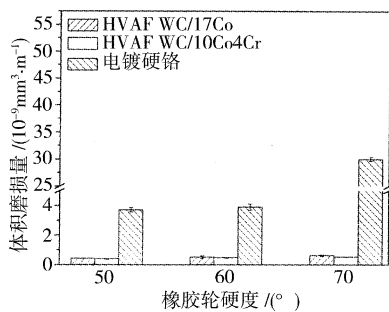


图4 3种涂层的干砂粒磨损

Figure 4 Wear loss for three coatings in dry sand wear

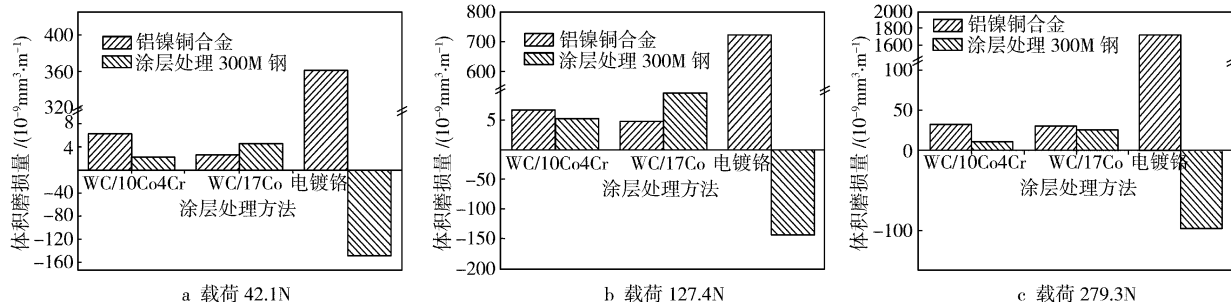


图5 涂层与其对磨材料铝镍铜合金的磨损

Figure 5 Wear loss for coatings and their Al-Ni-Bronze counterparts

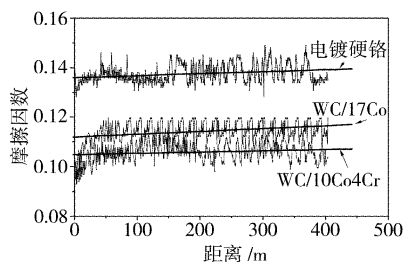


图6 液压油润滑下涂层与铝镍铜合金的摩擦因数

Figure 6 Friction coefficients for coatings against Al-Ni-Bronze alloy lubricated by hydraulic oil

磨痕中存在较浅的划痕,而在铝镍铜合金磨损表面发现有大量粒径约 $1\mu\text{m}$ 的白色颗粒(如图7中箭头所示)。WC/10Co4Cr 的磨痕与 WC/17Co 类似。能谱分析表明:这些白色颗粒为 WC。WC/17Co 和 WC/10Co4Cr 涂层中磨损形成的 WC 磨粒镶嵌在 Al-Ni-Cu 合金表面上,减轻了铝镍铜合金的磨损,同时造成 HVOF WC 涂层的磨损。电镀硬铬和 Al-Ni-Cu 合金的磨痕中都观察到有明显的“犁沟”,与 WC/17Co 和 WC/10Co4Cr 涂层不同的是,在 Al-Ni-Cu 合金表面几乎观察不到有明显的电镀硬铬中的铬存在。

HVOF WC/17Co 涂层和铝镍铜合金的剖面形貌如图8所示。WC/17Co 涂层在次表面存在明显的裂纹,并且出现部分的剥落(如图8c中箭头所示)。这与涂层滚动接触疲劳有关^[8],而与其对磨的铝镍铜合金的磨痕面比较平整。结合图7中的磨痕形貌,表明 HVOF WC/17Co 涂层与铝镍铜合金主要为磨粒磨损。电镀硬铬剖面形貌中发现有明显的脆性崩裂,与其自身存在的微裂纹有关,这也进一步验证了划痕分析的结论。对磨的铝镍铜合金中发现大量的凹坑,表明电镀硬铬和铝镍铜合金为

三种载荷下 WC/17Co 和 WC/10Co4Cr 涂层的磨损量相近,二者的对磨材料 Al-Ni-Cu 合金的体积磨损量也相近。

在 279.3N 载荷下,观察到电镀硬铬和铝镍铜合金对磨时因摩擦生热而导致试样出现明显的温升,而在该载荷下, HVOF WC 涂层与铝镍铜合金没有明显的温升。这可能和涂层与 Al-Ni-Cu 合金的摩擦因数有关。航空液压油润滑下涂层与铝镍铜合金的摩擦因数如图6所示。电镀硬铬与铝镍铜合金的摩擦因数为 0.137~0.14,高于 WC/17Co 和 WC/10Co4Cr 与铝镍铜合金的摩擦因数(前者为 0.112~0.115,后者为 0.105~0.107)。

2.3.2 摩擦磨损分析

涂层和铝镍铜合金的磨痕形貌如图7所示。WC/17Co 的

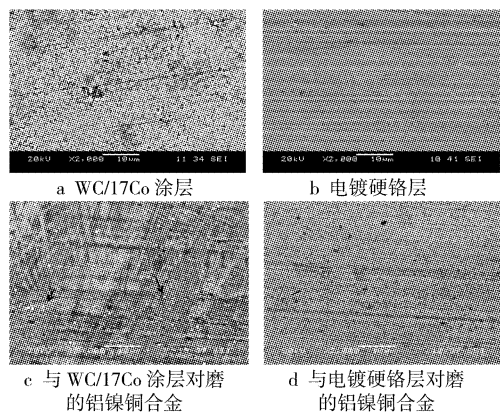


图7 涂层与其对磨的铝镍铜合金的磨痕

Figure 7 Morphology of wear track for coatings and their Al-Ni-Bronze counterparts

粘着磨损,导致铝镍铜合金发生明显的失重,同时,从铝镍铜合金剖面观察到磨损剥落后的铝镍铜合金颗粒重新粘接在铝镍铜合金上,如图9中箭头所示。

3 结 论

1) 划痕分析表明:HVOF WC 涂层出现均匀的细小裂纹,而电镀硬铬中除了观察到均匀的裂纹,还发现有大裂纹穿过划痕,导致涂层部分剥落,呈现明显的脆性断裂。

2) 干砂粒磨损试验表明:HVOF WC 涂层的体积磨损量仅为电镀硬铬的 1/10~1/5,橡胶轮硬度对 HVOF WC 涂层耐磨性没有的影响,但在高硬度下对电镀硬铬的耐磨性有重大影响。

3) 航空液压油润滑下摩擦磨损试验表明:在三种载荷下,

(下转第 55 页)

表 2 阳极氧化层的组成与溅射时间的关系

Table 2 Component of anodic oxidation layer changed with sputter time

测试	溅射条件	Ti 的价态	组成
表面 XPS 窄区谱	未溅射	+4	100 % 的 TiO_2
表面 XPS 窄区谱	$U/I: 5\text{kV}/30\mu\text{A}$, 溅射时间: 3 min	+4, +3, +2	27.5 % TiO_2 、41.5 % Ti_2O_3 、 31 % TiO
表面 XPS 窄区谱	$U/I: 5\text{kV}/30\mu\text{A}$, 溅射时间: 5 min	+4, +3, +2	21.6 % TiO_2 、45.8 % Ti_2O_3 、 32.6 % TiO

3 结 论

1) 钛膜表面阳极氧化在工艺上是可行的,且工艺简单,操作方便。

2) 钛膜表面阳极氧化层为彩色膜,且平整、光滑、均匀,与基体金属结合牢固。

3) 阳极氧化层钛的主要价态为 +4、+3 和 +2 价,主要成分含 TiO_2 、 Ti_2O_3 和 TiO 。

4) 其它条件相同时,随着电压、 H_2SO_4 浓度和时间的增加,阳极氧化层的厚度明显变厚。

[参 考 文 献]

[1] 刘文科,曹小华,彭述明,等. 钛阳极氧化层的表征[A]. 材料科学

(上接第 24 页)

铝镍铜合金与电镀硬铬对磨时的体积磨损量明显高于与 HVOF WC 涂层对磨的体积磨损量,导致电镀硬铬有明显的质量增加;由于电镀硬铬与铝镍铜合金摩擦因数高,在高载荷下摩擦磨损下很容易升温。

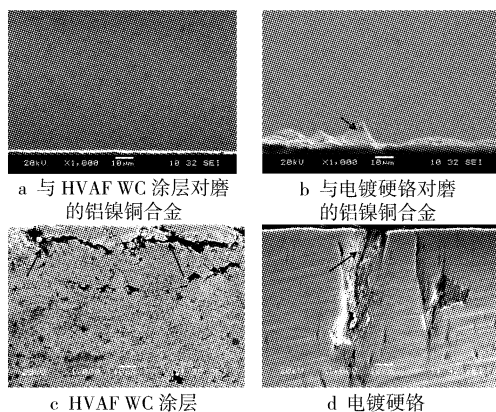


图 8 HVOF WC 涂层、电镀硬铬和与其对磨的铝镍铜合金的剖面形貌
Figure 8 SEM cross-section for HVOF WC coatings and their

Al-Ni-Bronze counterparts

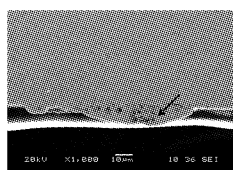


图 9 与电镀硬铬对磨的铝镍铜合金剖面图
Figure 9 SEM cross-section for Al-Ni-Bronze
against electrolytic hard chrome

与工程·科技学术论文(2005)[C]. 北京:原子能出版社, 2005. 108-113

- [2] Theodore M. Pochily, Schenectady, Worthington E Parker, et al. Process for anodizing titanium surface[P]. US Pat: 3338805. 1967-08-29.
- [3] Jacques André Chevalier, La Residence d Orsay, Rue Aristide Briand, et al. Titanium or titanium alloys having an anodized surface layer and method of forming[P]. United States: 3840442, 1974-10-08.
- [4] TSO、TC20、SC11 N214, 加拿大咨询委员会“钛和钛合金阳极氧化处理标准第二稿”[S].
- [5] 彭仁明,陈前. 钛合金彩色阳极氧化及其抗接触腐蚀性[A]. 钛科学与工程·第六届全国钛及钛合金学术交流会文集[C]. 北京:原子能出版社, 1987. 275-281
- [6] 刘文科,曹小华,彭述明,等. 表面有阳极氧化层的钛吸氘动力学[J]. 同位素, 2003, 16(3/4): 155-159
- [7] Parkansky N, Alterkop B, Goldsmith S, et al. Effect of transverse current injection during air annealing on the formation of oxidation in thin Ti films[J]. Journal of Applied Physics, 1999, 85(1): 498-500
- [8] Yoshio Okabe E, Takanobu Fujihana, Masaya Iwaki, et al. Characterization of oxide layers induced by oxygen ion implantation into Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta and W[J]. Surface and Coatings Technology, 1994, 66: 384-388
- [9] Rinner M, Gerlach J, Ensinger W. Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O_2 -Plasma immersion ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132: 111-116

4) HVOF WC 涂层磨损的 WC 颗粒镶嵌在铝镍铜合金上,减轻了合金的磨损,同时造成 WC 涂层的磨损,其磨损机理主要为磨粒磨损;电镀硬铬与铝镍铜合金磨损时,铝镍铜合金的磨损中存在一些凹坑,同时发现磨损的合金颗粒重新粘结在铝镍铜合金上,其磨损机理主要为粘着磨损。滚动接触疲劳磨损对 HVOF WC 涂层和电镀硬铬均有作用。

[参 考 文 献]

- [1] Sartwell B D, Bretz P E. HVOF thermal spray coatings replace hard chrome [J]. Advanced Materials Processes, 1999, 156(2): 25-28
- [2] Dorfman M R, Nestler M, Nicoll A. Hard chromium coatings outdated [J]. Sulzer Technical Review, 1997, (1): 20-23
- [3] Qiao Yunfei. Mechanical and tribological properties of thermally sprayed WC-Co coatings[D]. New Jersey: Steven Institute of Technology, 2001. 56-57
- [4] Voorwald H J C. Souza R C. Evaluation of WC-17Co and WC-10Co-4Cr thermal spray coatings by HVOF on the fatigue and corrosion strength of AISI 4340 steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, (190): 155-164
- [5] Reignier C, Sturgeon A, Lee D, et al. HVOF sprayed WC/CoCr as a generic coating type for replacement of hard chrome plating [A]. Proceedings of the International Thermal Spray Conference [C]. Essen, Germany: ASM International, 2002. 151-157
- [6] Dorfman M R, Nestler M, Nicoll A. Hard chromium coatings outdated [J]. Sulzer Technical Review, 1997, (1): 20-23
- [7] Murthy J K N, Venkataraman B. Abrasive wear behaviours of WC-CoCr and Cr_3C_2 -20(NiCr) deposited by HVOF and detonation spray processes[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, (200): 592-600
- [8] Ahmed R., Hadfield M. Wear of high-velocity oxy-fuel (HVOF)-coated cones in rolling contact [J]. Wear, 1997, (203/204): 98-106