

WC-Al₂O₃ 复合材料摩擦磨损性能

骆伟岚, 刘秀蕊, 董威威, 朱世根*

(东华大学 机械工程学院 纺织装备教育部工程研究中心, 上海 201620)

摘要: 在 HT-1000 型高温摩擦磨损实验仪上采用球面接触形式对 WC-Al₂O₃ 复合材料进行滑动摩擦磨损实验, 研究了 WC-Al₂O₃ 复合材料从常温 25 ℃ 到 600 ℃ 温度条件下的摩擦磨损特性, 并与 WC-6Co 进行对比。采用 SEM、超景深显微镜及 XRD 对磨痕表面微观形貌及物相进行观察和分析。结果表明, 在常温时, WC-Al₂O₃ 复合材料的摩擦系数较小, 摩擦磨损性能较好。当温度升至 600 ℃ 时, WC-Al₂O₃ 复合材料磨痕表面逐渐有氧化物生成, 摩擦系数减小, 磨损机制由低温下的磨粒磨损为主转化为氧化磨损, WC-Al₂O₃ 复合材料摩擦磨损性能较差。

关键词: 摩擦磨损; WC-Al₂O₃; WC-6Co; 微观形貌; 磨损机制

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)11-2584-07

硬质合金具有高硬度、高强度、高弹性模量、低热膨胀系数、强耐磨及耐腐蚀等优异性能, 在切削刀具、开采工具、石油及钻采等领域占据着重要的地位^[1-4]。然而, Co 是一种稀有、昂贵且不可再生的资源^[5-6], 研制成本低且兼具高硬度及高韧性的 WC 基硬质合金具有现实的应用意义。东华大学^[7-8]经过努力制备出了一种不含 Co 的 WC-Al₂O₃ 复合硬质材料, 到目前为止, 已对 WC-Al₂O₃ 硬质合金复合材料的力学性能进行了研究, 而对 WC-Al₂O₃ 摩擦学性能尚未进行过研究, 为此, 本文作者拟采用摩擦磨损实验方法, 对其常温及高温下的摩擦系数、磨损量及磨损表面形貌和化学成分进行分析与观察, 旨在揭示常温及高温条件下 WC-Al₂O₃ 复合材料的摩擦磨损特性, 以及 WC-Al₂O₃ 硬质合金复合材料在常温和高温条件下的摩擦磨损机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

将纯度为 99.9% 的 WC 粉末(平均粒度 75 μm, 密度 15.6 g/cm³) 与商用 α-Al₂O₃ (纯度 99.5%, 密度 4.0 g/cm³, 平均粒度 150 μm) 配成 WC-40vol%

Al₂O₃ 的复合粉末, 在 QM-1SP4 行星式球磨机内球磨 50 h 得到纳米级粉末。

在 ZT-40-20Y 型真空热压烧结炉内对其进行热压烧结(温度 1 540 ℃、保温时间 90 min、轴向压力 39.6 MPa、真空度 0.13 Pa), 制成 WC-Al₂O₃ 块体试样(直径×厚度为 15 mm×5 mm)。对试样表面进行粗磨-精磨-抛光, 使其表面粗糙度达到 0.1 μm 以下, 用 HV-50Z 型维氏硬度计测量硬度, 载荷为 294 N, 保压 10 s, 取 10 次测量结果的平均值; 断裂韧性由压痕裂纹长度根据 Shetty 公式估算, 取 10 次测量的平均值; 用 Archimedes 原理测量致密度; 测得复合材料的硬度为 18.56 GPa, 致密度和断裂韧性为 98.9% 和 10.41 MPa·m^{1/2}。随后采用无水乙醇超声波清洗 10 min, 去除表面杂质, 满足实验要求, 烘干以备实验。

1.2 实验方法

本实验在 HT-1000 型高温摩擦磨损实验机上进行, 实验选用的匹配副材料为常用的 WC-6Co 硬质合金, 该材料由株洲硬质合金厂生产, 并通过实验测得硬度为 15.57 GPa, 致密度和断裂韧性为 95.9% 和 12.3 MPa·m^{1/2}。根据实验要求, 炉内试样分别在常温和 200、400、500、600 ℃ 条件

收稿日期: 2015-11-11; 录用日期: 2015-12-29; 网络出版时间: 2016-01-08 09:56

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160108.0956.006.html

基金项目: 上海市重点学科建设项目(BO62)

通讯作者: 朱世根, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为金属成型与强化。 E-mail: sgzhu@dhu.edu.cn

引用格式: 骆伟岚, 刘秀蕊, 董威威, 等. WC-Al₂O₃ 复合材料摩擦磨损性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(11): 2584-2590.

LUO Y L, LIU X R, DONG W W, et al. Friction and wear properties of WC-Al₂O₃ composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(11): 2584-2590 (in Chinese).

下进行摩擦磨损实验。通过加载杆施加实验所需载荷 P , 实验时间 t 通过摩擦试验机软件来设定, 不同温度下 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 摩擦磨损实验参数如表 1 所示。同时由电机驱动被测试样转动, 使被测试样与对偶面进行摩擦, 摩擦力 F 由实验机实时测出, 摩擦系数根据公式 $\mu = F/P$ 得出, 摩擦系数取实验结果的平均值。选取精度为 0.1 mg 的电子称测量实验前后样品质量, 前后的质量差为实验过程中的磨损量, 磨损量取 10 次测量的平均值。

采用 VHX-1000 型超景深显微镜及日本 S-4800 型场发射扫描电镜(FE-SEM)观察和分析试样表面磨损形貌, 并利用日本 Rigaku D/Max-2550PC 型 X 衍射仪(XRD)检测及分析磨痕表面生成物。

表 1 不同温度下 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 摩擦磨损实验参数
Table 1 Experimental parameters of WC-Al₂O₃ and WC-6Co friction and wear at different temperature

No.	Temperature/ ℃	Slip velocity/ (m · min ⁻¹)	Load/ N	Time/ min
1	25	21	10	180
	200			240
	400			300
	500			90
2	600	21	5	90
	600			90

2 结果与讨论

2.1 常温摩擦磨损性能

图 1(a)为常温下 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 的摩擦系数随时间的变化。当载荷 P 、转速 v 相同时, 2 种材料摩擦 180、240、300 min 后, 随着滑动时间的延长, 2 种材料的摩擦系数都有小幅度的上升, WC-Al₂O₃ 的摩擦系数均小于 WC-6Co, 因为随着摩擦时间的延长, 增大了接触面的粗糙程度, 从而增大摩擦阻力和摩擦系数。

图 1(b)为常温下 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 的磨损量随时间的变化。在转速与载荷一定的条件下, 2 种复合材料的磨损量随磨损时间的延长而增大, WC-6Co 硬质合金的磨损量大于 WC-Al₂O₃ 复合材料。常温条件下 WC-Al₂O₃ 复合材料与 WC-6Co 相比具有较高的硬度, WC-Al₂O₃ 的常温耐磨性较好。

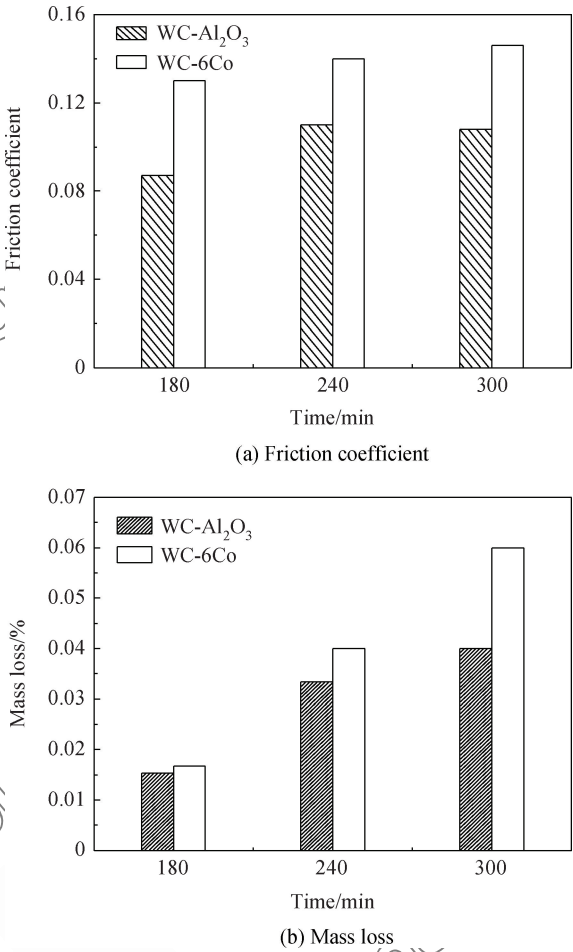


图 1 常温下 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 的摩擦系数与磨损量随时间的变化 ($P=10\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

Fig. 1 Friction coefficients and wear mass loss of WC-Al₂O₃ and WC-6Co change with time at room temperature ($P=10\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

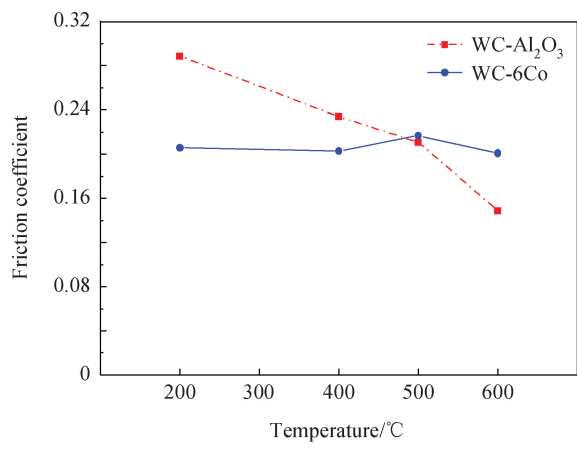
2.2 高温摩擦磨损性能

图 2(a)为 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 的摩擦系数随温度的变化。当载荷、转动速度相同时, WC-Al₂O₃ 摩擦系数随温度的上升而减小。WC-6Co 硬质合金的摩擦系数在 500 °C 以前均低于 WC-Al₂O₃, 500 °C 以后摩擦系数逐渐高于 WC-Al₂O₃, 随温度变化趋势不明显。

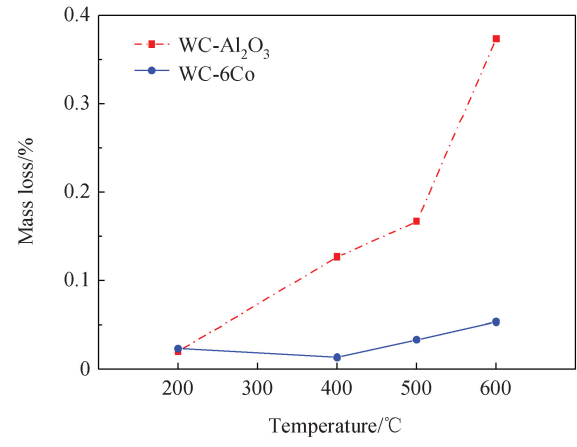
图 2(b)为 WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 的磨损量随温度的变化。在 200 °C 时, WC-6Co 的磨损量略高于 WC-Al₂O₃, 但随着温度的上升 WC-Al₂O₃ 复合材料的磨损量也随之增大(从 0.003~0.056 g), 而 WC-6Co 的磨损量随着温度的升高变化不明显, 磨损量较小。

2.3 磨损机制

图 3 为常温时, 在滑动速度及载荷一定的条件



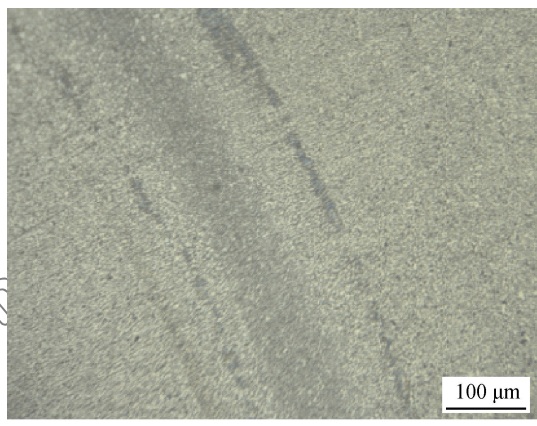
(a) Friction coefficient



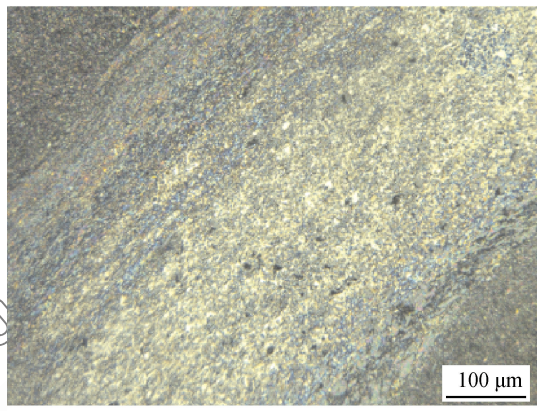
(b) Mass loss

图2 WC-Al₂O₃及WC-6Co的摩擦系数和磨损量随温度的变化
($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

Fig. 2 Friction coefficients and mass loss of WC-Al₂O₃ and WC-6Co change with temperature ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)



(a) WC-Al₂O₃



(b) WC-6Co

图3 常温下WC-Al₂O₃及WC-6Co的磨损表面形貌图
($P=10\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

Fig. 3 Wear surface morphology of WC-Al₂O₃ and WC-6Co at room temperature ($P=10\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

下, WC-Al₂O₃和WC-6Co在摩擦300 min后的磨损表面微观形貌图。从图3(b)可以看出, WC-6Co磨损表面出现了一定数量的微小孔洞, 这是由于其表面受循环、交变压力的作用, 使得WC-6Co表面发生塑性变形, 产生微小裂纹, 使表面硬质相颗粒WC脱落, 形成点蚀。WC-Al₂O₃复合材料的硬度高于WC-6Co, 致使其在常温下不容易发生磨损, 磨损性能优于WC-6Co。

图4为在高温磨损后, 利用Rigaku D/Max-2550PC型衍射仪检测及分析WC-Al₂O₃与WC-6Co的磨擦表面在600℃时的XRD图。WC-Al₂O₃磨擦表面(见图4(a))出现了较强的WO₃衍射峰, 而WC的峰较弱, 这表明复合材料中的硬质相WC已经发生氧化反应被分解。WC-6Co(见图4(b))也同样在磨损过后出现了较强的WO₃衍射峰, 但不

同的是WC的峰相对于WC-Al₂O₃中WC的衍射峰较强, 表明WC-6Co中的硬质相WC分解的少, 由图4(b)中的CoWO₄的衍射峰则说明Co在高温条件下也发生了氧化反应。

WC-Al₂O₃在摩擦后发生氧化反应, 致使表面覆有氧化膜, 摩擦过程中基体承受载荷, 而摩擦则在氧化膜上进行, 由于WC的氧化产物WO₃的弹性模量及其硬度低于基体材料, 所以容易导致附在基体材料的氧化膜被破坏^[9-12]。破坏后露在空气中的新的基体又与周围环境作用形成新的氧化膜, 这种周而复始的破坏与形成, 从而引起试样表面磨损加剧, 磨损量随着温度的升高而增大。由于Co的氧化温度为350℃, WC的氧化温度为500℃, 所以WC-6Co首先生成Co的氧化物, 但是Co的氧化物有利于抑制WO₃的形成^[13-17], 保持WC-6Co在高温条件下的摩擦性能。

图 5 为在温度 200、400、600 °C 下, 滑动速度为 21 m/min、载荷 $P=5\text{ N}$ 的条件下, WC-Al₂O₃ 和 WC-6Co 试样磨损表面形貌图。温度为 200 °C 时, WC-Al₂O₃ 及 WC-6Co 接触面的磨损不明显, 当温度升至 400 °C 时, WC-Al₂O₃ 接触面已经形成了一定厚度的氧化膜, 磨痕表面氧化膜在滑动过程中被破坏, 露出新的基体, 2 种材料的接触表面由于脱落的硬相颗粒随着滑移方向形成了一定数量的划痕, 表明在此温度下, WC-Al₂O₃ 磨损机制是氧化磨损兼磨粒磨损, WC-6Co 以磨粒磨损为主。随着温度上升至 600 °C 时, WC-Al₂O₃ 和 WC-6Co 均发生不同程度的氧化反应, 此时磨损机制主要以氧化磨损为主。

在 600 °C 条件下, 当载荷、速度一定时, 采用 S-4800 型场发射扫描电镜 (FE-SEM) 观察和分析 WC-Al₂O₃ 复合材料与 WC-6Co 硬质合金的磨损表面, 图 6 为其磨损形貌的 SEM 图片。图 6(a) 和图 6(c) 为 WC-Al₂O₃ 在 600 °C 磨损过后的 SEM 图片, WC-Al₂O₃ 在高温时摩擦面的 WC 发生氧化反应生成 WO₃, Al₂O₃ 间的结合强度降低, 在摩擦力的作用, WO₃ 和 Al₂O₃ 从摩擦副排出, 又重新露出基体, 基体中的 WC 又与氧气作用, 如此循环往复, 导致磨痕中央出现较深的沟槽。同时基体在受到摩擦力和压应力的作用下, 晶粒产生裂纹, 在摩擦过程中发生破碎。图 6(b) 和图 6(d) 为 WC-6Co

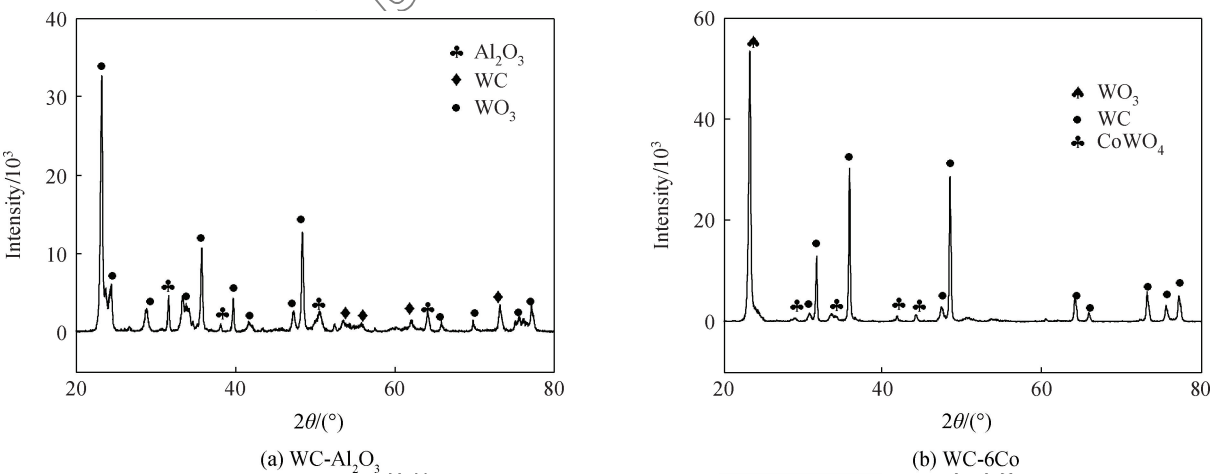


图 4 600 °C 摩擦后 WC-Al₂O₃ 和 WC-6Co 摩擦表面 XRD 谱图 ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)
Fig. 4 XRD patterns of WC-Al₂O₃ and WC-6Co surface after friction at 600 °C ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

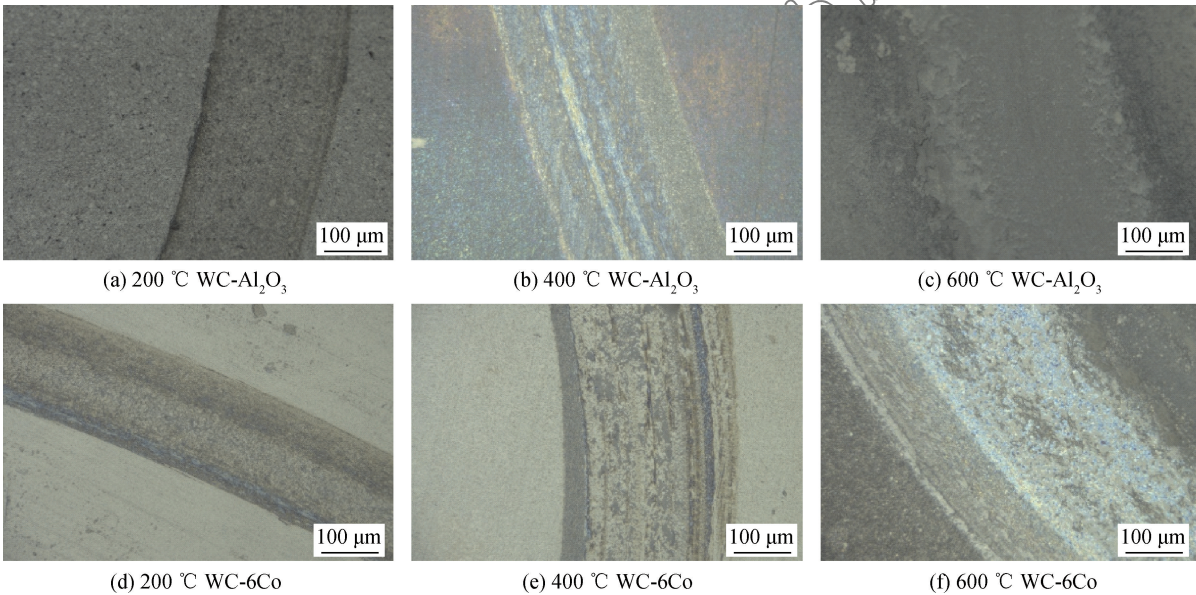


图 5 不同温度下 WC-Al₂O₃ 和 WC-6Co 磨损表面形貌 ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)
Fig. 5 Wear surface morphologies of WC-Al₂O₃ and WC-6Co at different temperatures ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

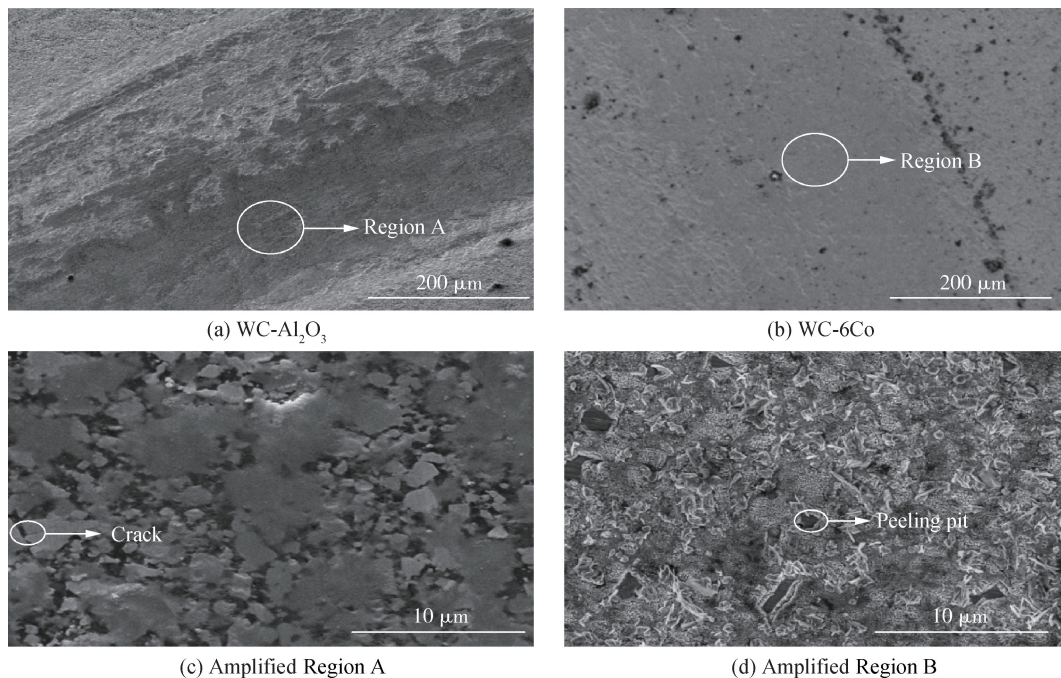


图6 600 °C时 WC-Al₂O₃ 和 WC-6Co 磨损表面的 SEM 图片 ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

Fig. 6 Wear surface SEM image of WC-Al₂O₃ and WC-6Co at 600 °C ($P=5\text{ N}$, $v=21\text{ m/min}$)

在相同条件下磨损后摩擦面的 SEM 图片, 其表面的磨痕深度较 WC-Al₂O₃ 的小, 由图中可以看出摩擦面由 2 部分构成, 一部分为布满一定数量的凹坑的基体, 另外一部分为附在基体表面的破碎氧化膜。一般认为, 由于粘结相 Co 的硬度较 WC 要小, 在磨损初始阶段, 由于载荷的作用粘结相 Co 发生塑性变形, 并在摩擦力的作用下从摩擦表面析出, 导致 WC 失去粘结相的支撑, 摩擦表面强度降低^[18-19]。同时由于 Co 的析出留下一定数量的空隙, 致使摩擦表面产生大量晶间裂纹, 在摩擦过程中摩擦表面受到切向应力和压应力的双重作用, 引起微裂纹之间的相互作用并沿着晶界扩展, 致使结合强度较小的 WC 硬质相从磨擦表面拔出留下剥落坑。随着磨损过程的进行, 由图 4(b) 可知 WC 跟 Co 在 600 °C 发生不同程度的氧化反应, 生成氧化膜附在基体表面, 由于 WO₃ 的硬度和弹性模量较小, 在摩擦过程中氧化膜遭到破坏。

3 结 论

(1) 温度对 WC-Al₂O₃ 的摩擦学行为具有较大影响。

(2) 常温下, 兼具高硬度及高断裂韧性的 WC-Al₂O₃ 摩擦系数较小, 接触面磨损随时间的延长变

化不明显, 摩擦磨损性能较好。

(3) 温度升高, WC-Al₂O₃ 中的硬质相 WC 被氧化, 磨损机制由较低温度下的磨粒磨损逐渐转变为氧化磨损为主的磨损机制。WC-6Co 中由于 Co 的氧化物抑制 WC 氧化, 整个温升过程中, 磨损机制以磨粒磨损为主伴随轻微的氧化磨损。

参考文献:

- [1] 艾兴. 高速切削加工技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2003.
AI X. High speed machining technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2003 (in Chinese).
- [2] 李忠科, 张宇, 张春飞, 等. 高速硬切削技术及刀具的合理选择[J]. 工具技术, 2007, 41(1): 89-92.
LI Z K, ZHANG Y, ZHANG C F, et al. High-speed hard cutting technology and reasonable selection of its cutting tools [J]. Tool Engineering, 2007, 41(1): 89-92 (in Chinese).
- [3] 姚福新, 李长河. 高速切削加工刀具材料[J]. 精密制造与自动化, 2010(1): 5-23.
YAO F X, LI C H. Tool material of high speed machining [J]. Precise Manufacturing and Automation, 2010(1): 5-23 (in Chinese).
- [4] 张辉, 邓建新, 颜培, 等. 硬质合金刀具材料摩擦磨损的研究现状及展望[J]. 制造技术与机床, 2011(1): 50-53.
ZHANG H, DENG J X, YAN P, et al. Development and perspective of friction and wear behavior of cemented carbides

- tool material[J]. *Manufacturing Technology & Machine Tool*, 2011(1): 50-53 (in Chinese).
- [5] 欧朝霞. 钴含量及晶粒度对硬质合金冲击疲劳性能的影响[J]. *硬质合金*, 2008, 25(1): 37-41.
- OU Z X. The impact of Co content and grain size to fatigue properties of cemented carbide[J]. *Cemented Carbide*, 2008, 25(1): 37-41 (in Chinese).
- [6] 曹异生. 世界钴工业现状及前景展望[J]. *矿产资源*, 2007, 42: 30-34.
- CAO Y S. The cobalt of world industrial status and prospects[J]. *Mineral Resources*, 2007, 42: 30-34 (in Chinese).
- [7] 李潜, 瞿海霞. 烧结温度对 WC-Al₂O₃ 复合材料显微组织和力学性能的影响[J]. *材料热处理技术*, 2012(24): 140-143.
- LI Q, QU H X. Effects of sintering temperature on micro-structure and mechanical properties of WC-Al₂O₃ composite[J]. *Material & Heat Treatment*, 2012(24): 140-143 (in Chinese).
- [8] 裴杨, 朱世根, 瞿海霞. WC-40%Al₂O₃ 复合粉末二步热压烧结[J]. *复合材料学报*, 2013, 30(6): 127-135.
- PEI Y, ZHU S G, QU H X. Two-step-pressing sintering of composite WC-40%Al₂O₃ compacts[J]. *Acta Materialae Compositae Sinica*, 2013, 30(6): 127-135 (in Chinese).
- [9] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 2版. 北京: 清华大学出版社, 2002: 284-285.
- WEN S Z, HUANG P. Principles of tribology[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2002: 284-285 (in Chinese).
- [10] 黄亮, 易丹青. 干摩擦条件下 WC-Ni/SiC 摩擦副的摩擦磨损性能研究[J]. *润滑与密封*, 2008, 33(3): 82-85.
- HUANG L, YI D Q. Friction and wear and wear properties of WC-Ni cemented carbide sliding against SiC ceramics on dry condition[J]. *Lubrication Engineering*, 2008, 33(3): 82-85 (in Chinese).
- [11] 张辉, 邓建新, 李桂玉. 晶粒尺寸对 WC 硬质合金刀具材料摩擦磨损性能的影响[J]. *工具技术*, 2010(1): 9-12.
- ZHANG H, DENG J X, LI G Y. Effect of WC grain size on friction and wear behavior of wc cemented carbide tool material[J]. *Tool Engineering*, 2010(1): 9-12 (in Chinese).
- [12] 潘永智, 艾兴, 赵军, 等. 超细晶粒硬质合金的高速摩擦磨损特性研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(1): 78-82.
- PAN Y Z, AI X, ZHAO J, et al. Research of high-speed friction and wear characteristics of ultra-fine grain carbide[J]. *Tribology*, 2008, 28(1): 78-82 (in Chinese).
- [13] ALLEN C, SHEEN M, WILLAMS J, et al. The wear of ultrafine WC-Co hard metals[J]. *Wear*, 2001, 250(1-12): 604-610.
- [14] SATIO H, IWABUCHI A, SHIMIZU T. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide[J]. *Wear*, 2006, 261(2): 126-132.
- [15] JAWAID A, CHEHARON C H, ABDULLAH A. Tool wear characteristics in turning of titanium alloy Ti-6246[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999, 92-93: 329-334.
- [16] 耿哲, 段德利, 刘阳, 等. 超音速火焰喷涂 WC-Co 层的高温氧化对摩擦磨损性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 2013, 33(4): 329-336.
- GENG Z, DUAN D L, LIU Y, et al. The effect of oxidation at elevated temperature on tribological behavior of WC-Co HVOF spraying coatings[J]. *Tribology*, 2013, 33(4): 329-336 (in Chinese).
- [17] GEE M G, GANT A, ROEBUCK B. Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals[J]. *Wear*, 2007, 263(1-6): 137-146.
- [18] LUYCKX S. High temperature hardness of WC-Co-Ru[J]. *Journal of Material Science Letters*, 2002, 21: 1681-1682.
- [19] JIA K, FISCHER T E. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides[J]. *Wear*, 1996, 200(1-2): 206-214.

Friction and wear properties of WC-Al₂O₃ composite

LUO Yilan, LIU Xiurui, DONG Weiwei, ZHU Shigen*

(Engineering Research Center of Advanced Textile Machinery of the Ministry of Education,
College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Friction and wear properties of WC-Al₂O₃ composite, which slid against WC-6Co, were studied by slide friction and wear experiment of spherical surface contact friction mode on HT-1000 high-temperature friction and wear test instrument within the temperature range of 25 °C to 600 °C. In addition, a comparison of WC-Al₂O₃ and WC-6Co was conducted. The micro morphologies of the worn surface and surface composition of the materials were analyzed by SEM, and ultra-depth microscope and XRD. The results show that the friction coefficient of WC-Al₂O₃ composite is smaller and the friction and wear property is better at room temperature. When the temperature increases to 600 °C, the oxide formation is accelerated on the surface of WC-Al₂O₃ composite grinding marks, the friction coefficient decreases remarkably. At the same time, wear mechanism change to oxidation wear from abrasive wear, also friction and wear properties are slightly worse.

Keywords: friction and wear; WC-Al₂O₃; WC-6Co; micromorphology; wear mechanism