

# 爆炸喷涂 WC-12Co 自润滑耐磨涂层工艺及性能研究

田浩亮<sup>1</sup>, 王长亮<sup>1</sup>, 郭孟秋<sup>1</sup>, 汤智慧<sup>1</sup>, 高俊国<sup>1</sup>, 崔永静<sup>1</sup>, 梁义<sup>2</sup>,  
童辉<sup>2</sup>, 魏世丞<sup>2</sup>, 徐滨士<sup>2</sup>

(1. 中国航发北京航空材料研究院 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095)

(2. 中国人民解放军陆军装甲兵学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

**摘要:** 为了降低 WC-12Co 耐磨涂层的摩擦系数, 采用 4 种制粉工艺(湿法球磨、湿法搅拌、烧结破碎、喷雾造粒)将石墨烯复合于 WC-12Co 粉末中, 采用爆炸喷涂技术制备了石墨烯自润滑耐磨涂层。利用 SEM、EDS、Raman 等分析了不同制粉工艺获得粉末及涂层中石墨烯的组织形貌、物相组成。利用显微硬度计、万能拉伸机研究了涂层的力学性能。利用 UMT-3 摩擦磨损试验机研究了涂层的摩擦磨损性能。结果表明, 喷雾造粒工艺制备的复合粉末中石墨烯在 WC-12Co 颗粒表面均匀、紧密粘附, 涂层内部石墨烯含量较高, 且仍以透明状、薄层状态嵌合在组织内部, 结合强度约 68 MPa, 硬度 HV<sub>0.3</sub> 约 9400 MPa, 相比原始 WC-12Co 涂层, 石墨烯改性涂层摩擦系数降低约 25%, 石墨烯在摩擦过程中不断裸露于磨痕表面, 在微区内形成润滑膜, 起到较好的自润滑、减磨效果。

**关键词:** 制粉工艺; 爆炸喷涂; 石墨烯; 自润滑; 耐磨性能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)03-1058-10

热喷涂 WC-12Co 涂层广泛应用于机械零部件表面起到很好的耐磨、延寿作用, WC-12Co 喷涂粉末主要是由硬质耐磨特征的 WC 陶瓷相和起粘结作用的 Co 金属相组成, 喷涂粒子的温度会影响粉末中 WC 的相稳定和 Co 的粘合性, 进而影响涂层的耐磨性和内聚结合强度<sup>[1-5]</sup>。相比其他热喷涂技术(等离子喷涂、超音速火焰喷涂)相比, 爆炸喷涂技术具有喷涂能量可调范围大、粒子飞行速度高的优势, 可降低 WC 的高温分解脱碳率, 制备涂层氧化物含量低, 硬度、结合强度优异, 作为传统镀铬的替代技术大量已应用于航空、航天领域关键摩擦运动副零部件表面耐磨防护<sup>[6]</sup>。但在服役过程中发现 WC-12Co 涂层中硬度较高的陶瓷耐磨相增大了摩擦副之间的摩擦系数, 造成对磨件较严重的磨损, 影响涂层的耐磨防护使用寿命<sup>[7]</sup>。因此有必要向涂层中添加润滑剂来改善其摩擦性能。

近年来, 石墨烯作为一种二维碳基润滑材料添

加剂复合到材料中起到了很好的自润滑减磨作用, 大量报道石墨烯应用到树脂基聚合物、合金材料、润滑油中在摩擦界面形成的石墨烯摩擦吸附膜和对偶转移膜, 显著提高了润滑剂的承载和摩擦副的抗磨性能, 成为潜在的高性能纳米润滑材料<sup>[8]</sup>。而石墨烯作为纳米润滑添加剂应用于热喷涂技术的报道较少, 其难点在于石墨烯是一种纳米尺度的薄层碳材料, 与喷涂材料的相容性差, 不同的制粉工艺对获得石墨烯喷涂材料中石墨烯含量和结合状态有很大影响。另外热喷涂过程中喷涂粒子温度和速度较高, 极易造成喷涂粉末中石墨烯的热氧化和损失, 影响涂层内部石墨烯的组织性能、保留量和自润滑摩擦性能<sup>[9,10]</sup>。湿法球磨、湿法搅拌、烧结破碎、喷雾造粒是目前制备纳米复合粉体材料的常用技术手段, 湿法制粉工艺有利于将纳米材料均匀分散在复合粉体料浆中, 烧结破碎和喷雾造粒是将纳米材料与复合粉体采用粘结剂进行混合, 后经过

收稿日期: 2019-03-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51605455)

作者简介: 田浩亮, 男, 1986 年生, 博士, 高级工程师, 中国航发北京航空材料研究院, 航空材料先进腐蚀与防护航空科技重点实验室, 北京 100095, 电话: 010-62496449, E-mail: haoliangtian@163.com

高温烧结破碎或喷雾造粒制备成破碎或球形粉末, 有利于提高纳米材料在粉体中的保留量<sup>[10-13]</sup>。不同制粉工艺对获得的粉体形貌和成分有一定影响, 因此, 要实现石墨烯在热喷涂自润滑耐磨涂层领域的可靠性应用, 很有必要研究制粉工艺对石墨烯喷涂材料、涂层的影响规律。

本研究采用不同制粉工艺将石墨烯与 WC-12Co 粉末混合, 研究石墨烯复合 WC-12Co 粉中石墨烯的组织性能、存在形式。基于爆炸喷涂技术制备 GO/WC-12Co (石墨烯改性的自润滑耐磨涂层), 研究不同制粉工艺对 GO/WC-12Co 涂层中石墨烯的结合状态、组织结构及力学性能影响规律, 重点研究添加石墨烯后涂层的自润滑耐磨特性及机制。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

实验用石墨烯为常州第六元素材料科技股份有限公司的 SE1430 增强型石墨烯(GO), 其微观形貌如图 1a 所示。其物性参数如表 1 所示。可以看到较薄厚度的纳米片层石墨烯尺度均匀, 分散较好。喷涂粉末材料选用北京矿冶研究总院生产的 WC-12Co 合金粉末, 粉末粒度为 15~50  $\mu\text{m}$ , 其微观形貌如图 1b 所示。

### 1.2 石墨烯复合 WC-12Co 粉制备

#### (1) 湿法球磨制备

分别称取质量分数为 99.7% 的 WC-12Co 粉末和 0.3% 的石墨烯, 选用直径为 10 mm 的氧化锆球, 在无水乙醇介质中将氧化锆球与 WC-12Co、石墨烯球磨 5 h, 球磨机转速为 5 r/s, 将球磨后含有液态介质的混合粉末超声分散处理 2 h, 40  $^{\circ}\text{C}$  烘干 2 h 后筛分出粒度为 35~50  $\mu\text{m}$  的石墨烯改性后 WC-12Co 喷涂粉末。

#### (2) 湿法搅拌制备

分别称取质量分数为 99.7% 的 WC-12Co 粉末和 0.3% 的石墨烯, 加入 1000 g 无水乙醇, 均匀搅拌混合, 再加入 500 g 去离子水进行混合, 在超声分散仪中, 选用 10 mm 振幅杆, 超声处理时间为 60 min, 超声频率为 10 Hz, 获得石墨烯分散的混合液, 随后在桨叶式搅拌器下搅拌混合, 搅拌过程保持混合液恒温 70  $^{\circ}\text{C}$ , 搅拌直至粉体干燥 (约 120 min), 最后烘干并进行筛分, 获得粒度为 35~50  $\mu\text{m}$  的石墨烯改性后 WC-12Co 喷涂粉末。

#### (3) 烧结破碎制备

分别称取质量分数为 99.7% 的 WC-12Co 粉末

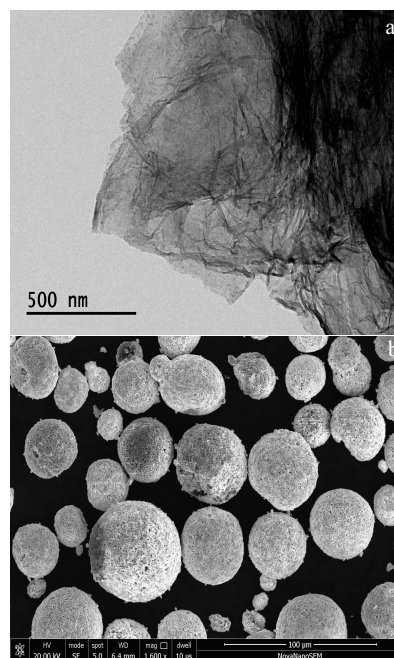


图 1 石墨烯改性喷涂粉末原材料微观形貌

Fig.1 Morphologies of graphene modified spraying powder:

(a) GO and (b) WC-12Co

表 1 实验用石墨烯物性参数

Table 1 Physical properties of graphene for testing

Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Surface area/ $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$	Water mass fraction, $\omega/\%$	$D_{50}/$ $\mu\text{m}$	C content, $\omega/\%$	O content, $\omega/\%$
<0.1	180~280	<4	<10	75 $\pm$ 5	16 $\pm$ 3

和 0.3% 的石墨烯, 加入一定量聚乙烯醇粘结剂, 搅拌混合石墨烯、WC-12Co 及聚乙烯醇, 加热 100  $^{\circ}\text{C}$  获得有一定粘性的混合浆料, 在真空炉中高温烧结 3 h 至混合浆料完全固化, 采用机械破碎的方法将石墨烯复合 WC-12Co 的烧结块料破碎至粒度为 35~50  $\mu\text{m}$  的粉体材料。

#### (4) 真空雾化制备

分别称取质量分数为 99.7% 的 WC-12Co 粉末和 0.3% 的石墨烯, 加入一定量聚乙烯醇粘结剂, 搅拌混合石墨烯、WC-12Co 及聚乙烯醇加热 100  $^{\circ}\text{C}$  获得有一定粘性的混合浆料, 在真空雾化炉内将料浆一定速度喷射, 采用氩气冷却保护, 收集并筛分粒度为 35~50  $\mu\text{m}$  的石墨烯复合 WC-12Co 复合粉体材料。

### 1.3 涂层制备

选用俄罗斯 OB 爆炸喷涂设备制备涂层, 乙炔和丙烷为燃气, 氧气为助燃气体, 氮气为送粉气体, 喷涂工艺参数如表 2 所示。喷涂基体材料为 304 不

表 2 喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of spraying

O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> in-gun ratio/%	Frequency/shot·s <sup>-1</sup>	Powder feed rate/g·s <sup>-1</sup>	Distance/mm	Barrel diameter/mm
1.0	60	3	0.12	220	20

锈钢, 金相试样尺寸为 100 mm×20 mm×2 mm, 喷涂前对基体表面采用丙酮或乙醇清洗去油、除污, 随后进行喷砂粗化处理, 喷砂选用 46 目白刚玉, 喷砂压力为 0.4 MPa, 制备涂层厚度约 400 μm。

#### 1.4 表征方法

采用美国 FEI 公司的 Quanta 600 型扫描电镜分析粉末形貌、粒度及涂层截面组织形貌, 孔隙率分析软件测试涂层截面孔隙率。采用丹麦斯特公司生产的 Struers Duramin 型显微硬度计测试涂层的截面显微硬度, 载荷为 300 g, 加载时间为 15 s, 每个试样测 10 个点, 根据行标 HB5143-1996 在美国英斯特朗公司生产的 Instron5882 型拉伸机上测试涂层与基体的结合强度, 每个试样测试 3 个值, 取其平均值。涂层的摩擦磨损特性在美国 CETR 公司生产的 UMT-3 型多功能摩擦磨损试验机上进行, 试验采用球-面接触方式, 上试样为直径 Φ8 mm 的 ZrO<sub>2</sub> 陶瓷球, 硬度(HRC)≥60。下试样为 Φ24 mm×7.8 mm, 涂层表面抛光处理, 涂层最终厚度约为 0.3 mm, 试验前涂层表面磨削、抛光至  $R_a=0.4$ 。试验参数为: 磨损时间 30 min, 位移幅值  $D$  为 3 mm, 法向载荷分别为 10 N。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粉末形貌

图 2 为不同混粉工艺制备的石墨烯复合 WC-12Co 粉体形貌。与图 1b 相比, 从图 2a 可以看到湿法球磨制备复合粉体 WC-12Co 颗粒基本保持了原有的粒径和形状, 说明控制较好的球磨速度及时间未对 WC-12Co 颗粒造成损伤, 同时(图 2a 中箭头所示 GO)可以看到透明状薄层石墨烯粘附在颗粒表面, 或紧密嵌入在棱角内壁, 石墨烯基本未发生团聚, 且石墨烯在每个粉末颗粒表面都有粘附, 说明球磨过程不断的机械作用实现了石墨烯与 WC-12Co 颗粒不断的有效混合。

从图 2b 可以看到湿法搅拌制备复合粉体中石墨烯与 WC-12Co 颗粒明显分离, WC-12Co 颗粒为棱角比较明显的破碎颗粒, 说明搅拌过程中比较锋利的搅拌叶片对原有球形颗粒进行切削, 未实现石墨烯在粉体表面的粘附, 湿法球磨和湿法搅拌都是借助机械作用促使石墨烯与 WC-12Co 的粘附, 但相比

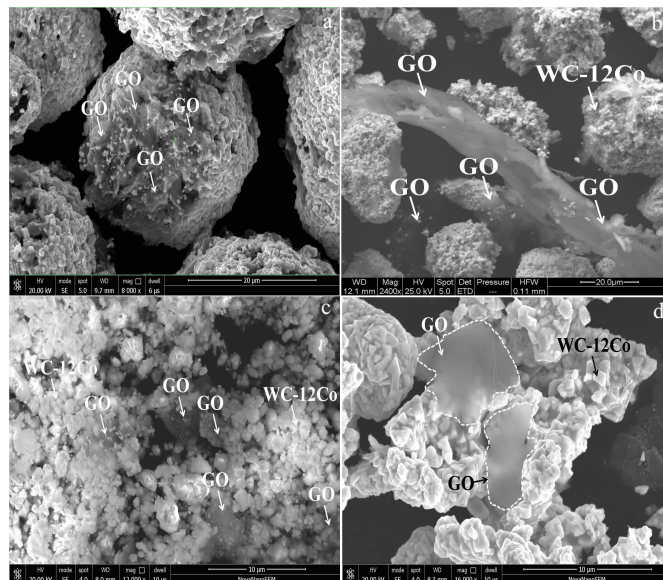


图 2 不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co 复合粉体形貌

Fig.2 Morphologies of GO/WC-12Co composite powder obtained by different pulverizing processes: (a) wet ball milling, (b) wet mixing, (c) sintering and crushing, and (d) spray granulation

球磨工艺直径 10 mm 的氧化锆球, 湿法搅拌过程中 WC-12Co 粉体粒径较小 (15~25 μm), 搅拌过程浆叶搅动 WC-12Co 粉对石墨烯的作用力较小, 难以实现球磨工艺中氧化锆球对石墨烯碾压在 WC-12Co 表面而粘附的效果。另外, 湿法搅拌过程中在乙醇介质中较轻的石墨烯上浮于混合浆料上部, WC-12Co 粉体沉淀于底部, 搅拌作用力难以实现二者的有效接触, 难以实现石墨烯在粉体表面的粘附。

图 2c 是烧结破碎制备的复合粉体形貌。可以看到烧结破碎制备复合粉体对 WC-12Co 颗粒尺寸及形貌破坏严重, 复合粉体粒径过小 (<2 μm), 粒度均匀性较差, 石墨烯的薄片透明状特征已经损坏, 原因在于烧结用 WC-12Co 颗粒粒径较小 (10~30 μm), 烧结后再次破碎造成 WC-12Co 粒径二次破坏。

从图 2d 可以看到喷雾造粒制备复合粉体呈球状, 粒度均匀, 颗粒较为完整, 且高倍形貌分析看到尺寸较为完整的透明状薄层石墨烯完全覆盖在颗

粒表面, 且在每个颗粒表面石墨烯粘附比及分布较为均匀, 说明喷雾造粒过程中石墨烯借助聚乙烯醇紧密粘附在颗粒表面后, 经过雾化并未造成石墨烯与粉末的分离, 有效保留了石墨烯的初始含量及颗粒表面粘附。

## 2.2 涂层组织分析

图 3 为不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co 涂层截面形貌。可以看到烧结破碎制粉获得涂层组织疏松(图 3c), 涂层较薄, 孔隙率大, 其他 3 种工艺制备粉末获得涂层组织都较为致密、均匀, 未发现较大孔洞或微裂纹存在, 涂层与基体界面结合紧密。同时, 对 4 种涂层截面孔隙率进行分析表明, 喷雾造粒粉体制备涂层致密性最优, 说明喷雾造粒获得球形粉末的完整性、粒径均匀性、流动性对喷涂过程中粉末的熔融粘结形成致密涂层最为有益<sup>[14,15]</sup>。湿法球磨及搅拌制粉对 WC-12Co 粉体的粒度及形貌特征造成破坏, 可以保持原有 WC-12Co 涂层的致密组织结构, 而破碎制粉造成粉体颗粒完整性及粒度破坏严重, 在喷涂过程中上粉率较低, 且金属粘结 Co 相的损失, 造成粉末颗粒熔融及粘结使涂层组织疏松。

图 4 为不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co 粉

末涂层孔隙率。可见, 1#~5#试样的孔隙率, 分别是 1.41%、1.64%、12.6%、1.8%、1.2%。烧结破碎制粉获得涂层孔隙率最大的原因在于粉末粒度均匀性较差, 如图 3c 所示, 粒度 30~45  $\mu\text{m}$  的粉末占整体粉末的质量约 45%, 粒度 10~15  $\mu\text{m}$  的粉末占整体粉末质量分数约 55%, 而爆炸喷涂工艺制备致密度较高的涂层要求粒度为 30~45  $\mu\text{m}$  占整体粉末质量分数大于 95%, 如果喷涂粉末中小粒径粉末较多, 整体粉末的流动性和密度下降, 在喷涂过程中输送到枪管爆炸室内的粉末量减小, 且小粒径粉末中 WC-12Co 的成分不均匀, Co 和 WC 的结合较差, 而 WC 在 550  $^{\circ}\text{C}$  容易发生分解而生成 W 和 C, 在爆炸室内与高温燃气混合熔融过程中瞬间温度较高(1500~2200  $^{\circ}\text{C}$ ), 小粒径粉末中的 WC 容易高温发生分解, 爆炸脉冲波的高速(700~1000 m/s)冲击过程中小粒径粉末会分解后耗散, 在涂层内部存在大量 C 与大气氧化后形成的气孔, 仅有大粒径(30~45  $\mu\text{m}$ )的粉末有效沉积形成涂层, 因而烧结破碎制备粉末获得涂层内部大颗粒沉积的界面处有大量气孔, 这是造成涂层孔隙率较低的主要原因。而湿法搅拌制粉、喷雾造粒制粉、球磨混合制粉获得粉末粒度均匀, 因而制备涂层的孔隙率比较高。

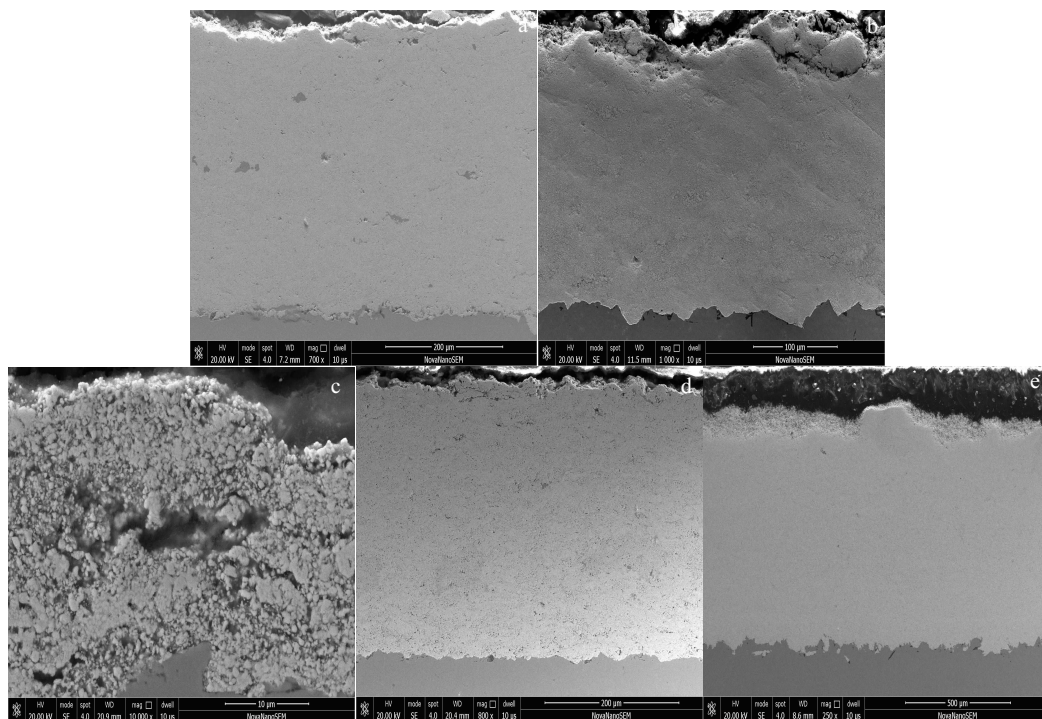


图 3 不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co涂层截面形貌

Fig.3 Cross-section morphologies of GO/WC-12Co composite coating prepared by different powder milling processes: (a) wet ball milling, (b) wet mixing, (c) sintering and crushing, (d) spray granulation, and (e) WC-12Co

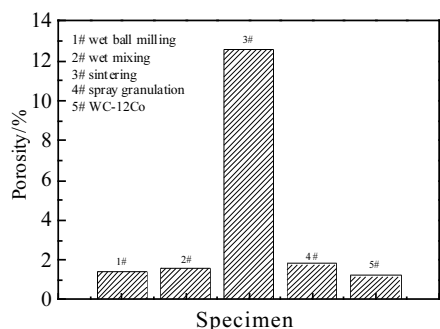


图 4 不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co 涂层孔隙率  
Fig.4 Porosity of GO/WC-12Co composite coatings prepared by different powder milling processes

### 2.3 涂层力学性能

图 5 为不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co 涂层力学性能。从图 5a 可以看到湿法球磨、湿法搅拌和喷雾造粒制备涂层结合强度分别为 61.63、69.24 和 59.22 MPa, 与未添加石墨烯原始的 WC-12Co 涂层接近 (62.56 MPa), 说明微量石墨烯的添加对涂层结合强度影响不大, 这是由于 WC-12Co 涂层高结合强度主要取决于金属粘结相 Co 的熔融粘结, 石墨烯嵌入在涂层组织内部不会影响 Co 的分布及损失。烧结破碎制粉获得涂层结合强度最低 (47.32 MPa) 与涂层内部组织结构有很大关系。从图 5b 可以看到湿法球磨、湿法搅拌及喷雾造粒制备涂层硬度 ( $HV_{0.3}$ ) 分别为 8770、8430、9370 MPa, 与未添加石墨烯原始的 WC-12Co 涂层硬度接近 (8550 MPa), 说明石墨烯的添加不会改变涂层力学性能, 其硬度值均匀性与 WC 陶瓷相的弥散分布及组织均匀、致密性相关。

图 6 对比 4 种制粉工艺获得涂层断面组织形貌。可以看到烧结破碎混粉制备涂层断口没有发现石墨烯, 这是由于混合粉体中石墨烯与 WC-12Co 粉明显呈分离状, 在喷涂过程中质量较轻、且分离状态的石墨烯被高速、高温的喷涂焰流吹飞<sup>[16]</sup>。其他 3 种工艺混粉制备涂层内部都不同程度有透明状薄片石墨烯“嵌入”在组织内部, 其中喷雾造粒混粉制备的涂层内部石墨烯含量最多, 这是由于陶瓷基 WC-12Co 粉体质量较大, 石墨烯质量轻, 石墨烯必须粘附在颗粒表面, 携带有石墨烯的熔融喷涂粒子瞬间撞击表面, 才能保证石墨烯有效的保留在涂层内部<sup>[17]</sup>。说明提高石墨烯改性 WC-12Co 自润滑耐磨涂层的有效方法是实现石墨烯与 WC-12Co 粉的均匀、高结合的粘附。

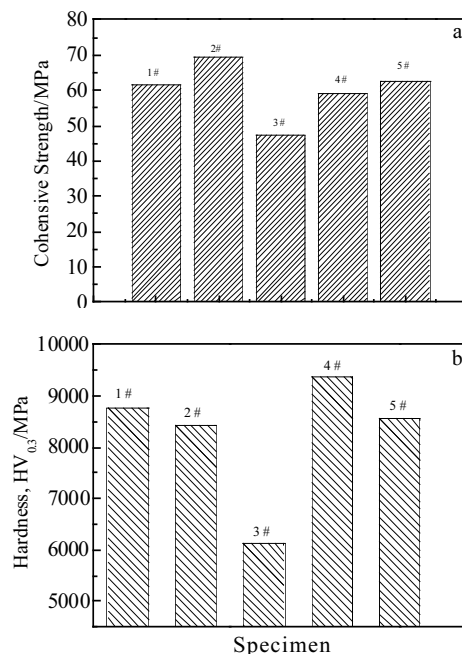


图 5 不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co 涂层力学性能  
Fig.5 Mechanical properties of GO/WC-12Co composite powder and coatings obtained by different pulverizing processes: (a) cohesive strength and (b) microhardness (1#: wet ball milling; 2#: wet mixing; 3#: sintering and crushing; 4#: spray granulation; 5#: WC-12Co)

对比分析湿法球磨制粉、喷雾造粒制粉、湿法搅拌制粉获得涂层内部网状交织结构, 说明熔融粒子完全熔化, 撞击基体后均匀的铺展在基体表面, 这些高速、连续的液态熔滴相互搭接、叠加堆积成涂层。而烧结破碎制粉获得涂层断面组织不够连续, 且组织中明显可以看到大颗粒和小颗粒组织之间存在较多微小孔洞。说明喷涂过程中熔融喷涂粒子撞击大颗粒携带的能量和热量较多, 它们在撞击基体时发生扁平化程度高, 而小颗粒热量较小, 撞击到基体瞬间的扁平化程度较小, 同时在凝固过程中熔滴向大颗粒组织及已沉积涂层附近区域的散热速度较小, 扁平化后减小了和大颗粒组织之间的有效接触面积, 降低了涂层内部颗粒之间的热量传递和减小了熔融结合面积, 增大了粒子间搭接-堆积形成涂层的孔隙, 尤其是在小粒径粒子与大粒子之间边界处形成拉应力<sup>[4,6]</sup>, 造成烧结破碎制粉获得涂层结合强度较低。



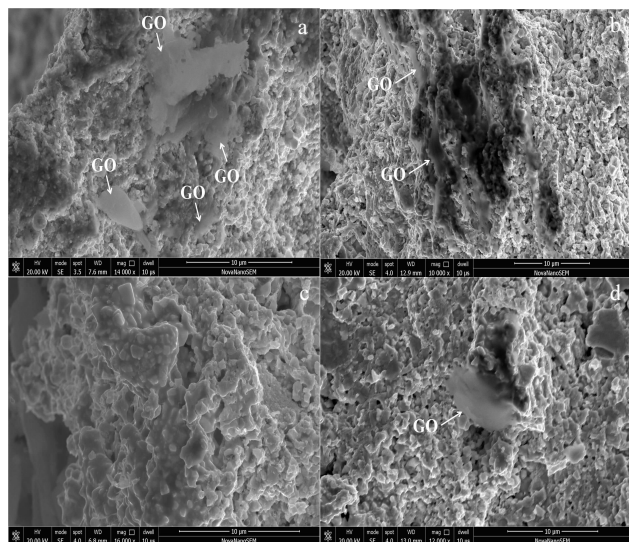


图 6 不同制粉工艺制备石墨烯/WC-12Co涂层断面形貌  
Fig.6 Fracture morphologies of GO/WC-12Co composite coating prepared by different powder milling processes: (a) wet ball milling, (b) wet mixing, (c) sintering and crushing, and (d) spray granulation

## 2.4 涂层摩擦磨损性能分析

图 7 为不同制粉工艺获得涂层的摩擦系数曲线。可以看到所有涂层在摩擦过程进行的初始, 由于摩擦界面之间存在微凸体, 都经历一个短时间的“跑和”阶段, 此时摩擦过程不够稳定, 摩擦系数值会升高; 随着摩擦过程的进行, 进入“过渡”阶段, 摩擦系数值略有降低; 最后摩擦过程均匀进行, 摩擦系数变化值不大, 趋于平稳。相比而言, 未加石墨烯的 WC-12Co 涂层 (5# 曲线) 的摩擦系数较高, 在摩擦进行 1000 s 后逐渐趋于平稳 (约 0.5)。烧结破碎制粉获得涂层摩擦系数最高 (3# 曲线), 呈逐渐上升趋势 (约 0.68), 说明烧结破碎工艺制粉获得涂层石墨烯并未发挥减磨、自润滑的作用。湿法搅拌制粉获得涂层的摩擦系数曲线变化 (1# 曲线) 在整个摩擦过程中波动平稳, 平均维持在 0.35。湿法球磨制粉获得涂层的摩擦系数较低 (2# 曲线), 约 0.33, 在整个摩擦过程中比较稳定。喷雾造粒制粉获得涂层的摩擦系数最低 (4# 曲线), 约 0.3, 相比未添加石墨烯的原始涂层, 对比 4 种制粉工艺的粉末形貌 (图 2), 可以发现喷雾造粒制备粉末中透明状石墨烯在粉末颗粒表面覆盖较为完整, 且含量较多, 获得粉末球形度较好。对比 4 种制粉工艺获得涂层截面组织 (图 3), 可以发现喷雾造粒制粉获得涂层更为致密, 且硬度较高, 降低了涂层摩擦过程中发生磨

屑剥离的概率, 在一定程度上提高了耐磨性。另一方面对比 4 种制粉工艺获得涂层断面石墨烯的存在与分布状况, 可以看出喷雾造粒制粉获得涂层内部“嵌合”分布有大量石墨烯, 在摩擦过程中分布在涂层内部的石墨烯会不断凸露于磨痕表面, 依靠其碳质单层原子结构的特性起到较好的润滑减磨作用, 可以提高涂层自身的自润滑特性, 进一步说明涂层的组织致密性及石墨烯在涂层中的含量与涂层的自润滑特性密切相关。

图 8 为采用白光干涉形貌仪分析不同制粉工艺制备涂层磨痕的二维宏观形貌。相比未加石墨烯的 WC-12Co 涂层, 可以看到烧结破碎制粉获得涂层磨痕较宽, 且磨痕较深, 说明磨损比较严重。湿法球磨制粉获得涂层的磨痕与原始 WC-12Co 涂层磨痕差别不大。而喷雾造粒制粉获得涂层的磨痕宽度和长度均明显小于未加石墨烯的 WC-12Co 涂层, 说明涂层具有较好的耐磨性能。

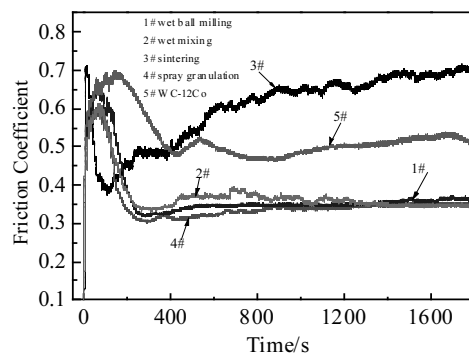


图 7 不同制粉工艺制备涂层摩擦系数曲线  
Fig.7 Friction coefficient of the coatings obtained by different pulverizing processes

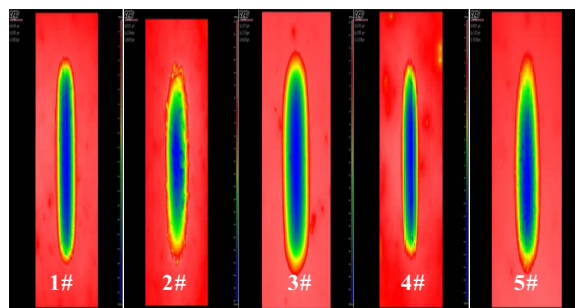


图 8 不同制粉工艺制备涂层磨痕宏观形貌  
Fig.8 Wear track morphologies of coating obtained by different pulverizing processes (1#: wet ball milling, 2#: wet mixing, 3#: sintering and crushing, 4#: spray granulation, and 5#: WC-12Co)

对比不同制粉工艺制备涂层摩擦后磨痕体积损失(图9所示),可以看到烧结破碎制粉获得涂层的磨损体积损失最高(约 $0.61\text{ mm}^3$ ),约是WC-12Co涂层磨损体积损失(约 $0.29\text{ mm}^3$ )的1.48倍,湿法球磨和湿法搅拌制粉工艺获得涂层的磨损体积损失分别约 $0.37$ 和 $0.25\text{ mm}^3$ ,喷雾造粒制粉工艺获得涂层摩擦过程中的磨损体积损失最小(约 $0.19\text{ mm}^3$ ),具有较好的耐磨性,印证了较高的组织致密性和较低的摩擦系数可以提高涂层抗磨损性能。

## 2.5 涂层耐磨性能及自润滑机理

分析石墨烯改性前后涂层的磨痕形貌,如图10a所示,未添加石墨烯的WC-12Co涂层磨损表面明显较为粗糙,磨屑剥离造成的剥落坑较多,这是由于磨损过程中,磨屑与涂层及摩擦材料相处于相同平面,承受载荷的几率一样,聚集的块状磨屑在对磨副的作用下,沿涂层磨痕表面切向滑动,形成较深的犁沟,而在持续的往复碾压作用下,涂层发生挤出变形又重复产生磨屑,循环作用加剧了涂层磨损。因此WC-12Co涂层是典型的疲劳磨损和磨粒磨损复合作用<sup>[18,19]</sup>。

图10b为湿法球磨制粉工艺获得涂层磨痕形

貌。可以看到有少许磨屑附着于磨痕表面,但磨痕比较平整、光滑,未出现明显的犁沟或较深划痕存在,一方面说明涂层产生的磨屑较少,从而减少了由于磨屑存在造成摩擦副之间的“三体”磨损刮擦磨痕表面<sup>[20]</sup>;另一方面说明涂层具有较高硬度的同时兼顾适合的韧性。同时沿摩擦方向有弥散均匀分布的黑色物质嵌入磨痕表面,通过微区高倍组织观察

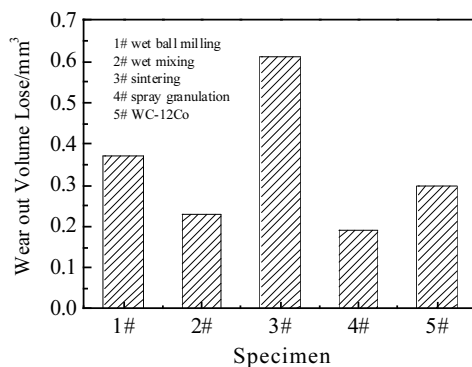


图9 不同制粉工艺制备涂层磨痕体积损失

Fig.9 Wear out volume loss of coating obtained by different pulverizing processes

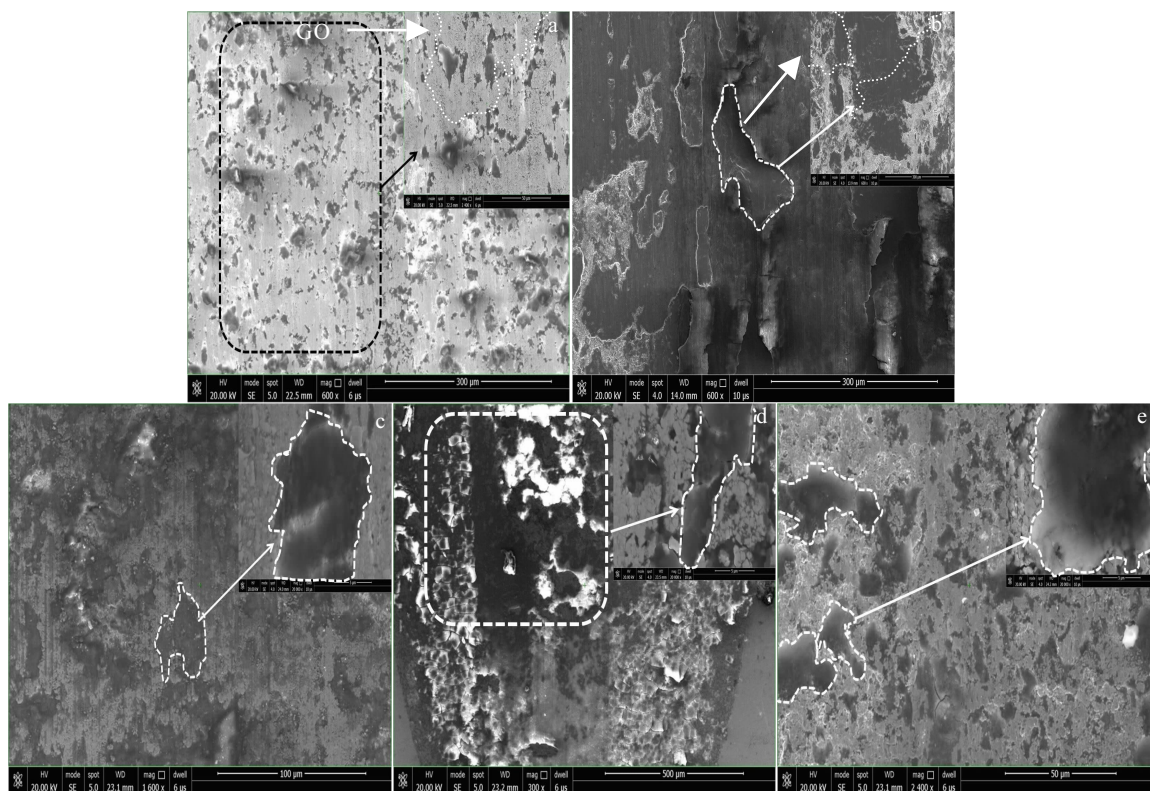


图10 不同制粉工艺制备涂层磨痕微观形貌

Fig.10 Wear track morphologies of coating obtained by different pulverizing processes: (a) WC-12Co, (b) wet ball milling, (c) wet mixing, (d) sintering and crushing, and (e) spray granulation

这些黑色物质都是以透明状覆盖膜存在, 且随着摩擦过程的进行, 这些黑色透明状物质不断增多, 逐渐富集于磨痕表面, 说明石墨烯的薄膜、片层结构在喷涂过程中未发生变形和变性, 在摩擦时逐渐粘连形成弥散分布的润滑膜<sup>[21]</sup>。

可见, 图 10c 为湿法搅拌制粉工艺获得涂层的磨痕形貌。整个磨痕表面呈深灰色, 磨痕表面有较多的凸起颗粒存在, 且在凸起组织周围都伴随有灰白色的小片剥落区域, 这是在摩擦过程中磨屑剥离但未发生长距的滑移, 堆积后形成凸起, 但由于石墨烯在涂层内部的存在, 伴随有石墨烯再次覆盖在凸起位置, 从该微区的高倍组织观察可以确认明显是透明状态的石墨烯包裹于这些聚集磨屑表面, 与图 10b 中石墨烯嵌入在磨痕表面有明显的区别。说该制粉工艺制备的粉末和涂层中石墨烯的分布不够均匀, 图 2b 也印证了粉末中石墨烯和 WC-12Co 颗粒呈明显分离状态, 说明仅通过搅拌难以实现石墨烯与粉末的均匀包覆。

图 10d 为烧结破碎制粉工艺获得涂层磨痕形貌。可以看到磨痕表面有大片的剥离损失, 是粒状磨屑从涂层表面剥离后留下的脱落坑。且对局部进行微观分析看到磨痕组织较为疏松, 或有一定的微裂纹存在, 这是由于剥落坑之间存在密集的贯穿裂纹, 这些剥落坑的贯联造成涂层组织进一步压溃而产生微裂纹, 最终导致更多的磨屑产生而造成涂层发生脆性剥离。从图 3c 涂层的截面观察组织比较疏松, 呈颗粒状的粘合, 孔隙率较多, 这些都是涂层发生脆性剥落的薄弱区域, 伴随摩擦过程中的剪切和压力导致涂层发生片层的剥落。

图 10e 为喷雾造粒制粉工艺获得涂层的磨痕形貌。可以看到, 磨痕表面平整光滑, 几乎看不到摩擦犁沟, 出现的剥落坑尺寸较小, 且比较孤立, 未出现密集分布的微裂纹, 说明涂层仅是发生脆性剥离引起的磨粒磨损, 耐磨性较好。其机理在于氧化石墨烯作为一种力学强度极高的片状纳米填料, 提高了涂层的强度, 从而降低了涂层发生疲劳磨损的可能, 减少了剥落坑和磨屑的产生<sup>[18,19]</sup>。

图 11a 为氧化石墨烯改性涂层磨痕的 SEM 照片。对图 11a 中微区 Zone A 进行拉曼光谱分析, 如图 11b 所示在 1350 和 1605  $\text{cm}^{-1}$  处分别出现了 D 峰和 G 峰, 且 D 峰强度高于 G 峰, 属于典型的氧化石墨烯特征峰<sup>[20]</sup>。从图 11a 箭头所示 Zone A 区域可以明显看到深黑色片状薄膜氧化石墨烯覆盖在 WC 涂层基体上, 并且氧化石墨烯膜的厚度为纳米

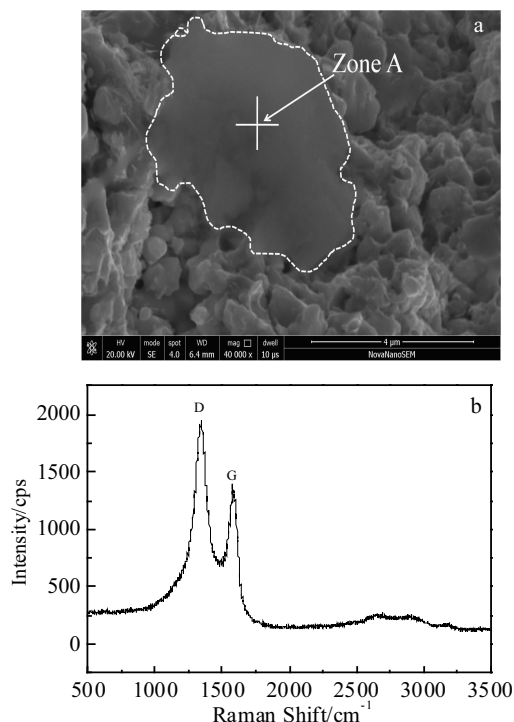


图 11 喷雾造粒制备涂层磨痕微区石墨烯分析

Fig.11 Wear track morphology of WC+GO coating obtained by spray granulation processes: (a) graphene oxide film and (b) Raman spectrum

级别, 其在摩擦过程中使摩擦副之间发生较大的滑移作用, 从而降低摩擦副之间的咬合和对磨, 可以起到较好的自润滑耐磨作用。

氧化石墨烯改性 WC 涂层的自润滑耐磨机理在于: 随着摩擦过程的进行, 摩擦力和摩擦热的作用更为显著, 涂层中 WC 被磨损, 包裹或镶嵌在 WC 周围的氧化石墨烯逐渐裸露在磨痕表面, 形成纳米级的氧化石墨烯转移膜, 在摩擦过程中氧化石墨烯片层之间发生相对滑动, 可以代替摩擦副表面金属件的相对滑动, 实现磨屑与摩擦副表面的分离, 起到自润滑减磨、抗磨作用, 提高了涂层的耐磨性能<sup>[22]</sup>。

因此, 制粉工艺对石墨烯与喷涂粉末的有效结合是影响涂层制备的关键, 另外喷涂工艺决定涂层的组织结构, 进而影响涂层的耐磨性及石墨烯在涂层中的保留量。石墨烯改性 WC-12Co 混合粉末中石墨烯是粘附在 WC-12Co 颗粒表面或嵌入在颗粒棱角之处, 与颗粒属于机械结合。爆炸喷涂技术有几个优点<sup>[21,23]</sup>: 一是喷涂束流温度条件范围大 (300~2000  $^{\circ}\text{C}$ ); 二是喷涂过程属于脉冲式的点喷; 三是喷涂过程束流的速度大 (700~1000 m/s)。通过调整工艺参数选择合适的喷涂温度可以保证



WC-12Co 颗粒表面粘附的石墨烯在喷涂束流中不被高温氧化, 控制合适的喷涂速度保证 WC-12Co 颗粒表面粘附的石墨烯不被吹飞, 从而最大限度的保留石墨烯在涂层中的含量, 因此实现了石墨烯改性自润滑耐磨涂层中石墨烯在涂层的弥散、均匀分布, 既保证石墨烯的物理状态不发生变化, 也保证石墨烯添加原始量在涂层中的最大保留。

### 3 结 论

1) 湿法球磨、喷雾造粒混粉工艺获得石墨烯复合 WC-12Co 粉体实现了石墨烯在颗粒表面的均匀、紧密粘附。湿法搅拌及烧结破碎造成了石墨烯与 WC-12Co 粉的分离和颗粒破碎。

2) 采用喷雾造粒工艺制备的石墨烯较多的包覆在 WC-12Co 颗粒表面, 制备的复合粉体球形度、流动性及粒径均匀性较好。涂层内部石墨烯嵌合在涂层组织内部, 且石墨烯的透明状薄层结构状态未发生变化。

3) 石墨烯的添加对 WC-12Co 结合强度及硬度影响不大, 喷雾造粒制粉获得涂层耐磨性最优, 其机理在于磨痕表面形成石墨烯转移膜, 起到自润滑减磨、抗磨作用, 提高了涂层耐磨性。

#### 参考文献 References

- [1] Chen S Y, Ma G Z, Wang H D *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2018, 768: 789
- [2] Zhang Xu(张旭), Liu Hongxi(刘洪喜), Zhang Xiaowei(张晓伟) *et al. Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2015, 40(5): 39
- [3] Meng Yin(孟银), Li Xuwei(李学伟), Cheng Haoran(程皓然). *Rare Metal and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2015, 43(4): 25
- [4] Xiong Xiaochen(熊晓晨), Yan Nu(燕怒), Jiang Yu(姜雨). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2018, 42(2): 74
- [5] Chen Shuying(陈书赢), Ma Guozheng(马国政), Wang Haidou(王海斗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3564
- [6] Zhao Liying(赵立英), Li Guotai(李国太), Wu Qingjun(吴清军) *et al. Surface Engineering*(表面技术)[J], 2016, 45(1): 131
- [7] Jin G, Cai Z, Guan Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2018, 445: 113
- [8] Geng Hao(耿浩), Li Jinhua(李金华), Liu Xuanyong(刘宣勇). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2015, 28(1): 4
- [9] Chen Shuying(陈书赢), Ma Guozheng(马国政), Wang Haidou(王海斗) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(4): 1305
- [10] Chen S Y, Wang H D, Ma G Z *et al. Tribology International* [J], 2016, 101: 25
- [11] Mi Yongjuan(密永娟), Yang Zhigang(杨志刚), Wang Zhao-feng(王赵锋) *et al. Tribology*(摩擦学报)[J], 2014, 34(5): 477
- [12] Chen S Y, Wang H D, Ma G Z *et al. Applied Surface Science*[J], 2016, 364: 96
- [13] Dong M, Cui X, Lu B *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2020, 814: 152 308
- [14] Piao Z, Zhou Z, Xu J *et al. Tribol Lett*[J], 2019, 67: 11
- [15] Chen Shuying(陈书赢), Ma Guozheng(马国政), Xu Bin-shi(徐滨士) *et al. Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2014, 63(15): 156 801
- [16] Khare V, Pham M Q, Kumari N *et al. ACS Applied Materials Interfaces*[J], 2013, 5: 4063
- [17] Berman D, Erdemir A, Sumant A V *et al. Material Today* [J], 2014, 17: 31
- [18] Park S H, Kim H K, Ahn D J *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2013, 34: 117
- [19] Chen S Y, Wang H D, Ma G Z *et al. Surface & Coating Technology*[J], 2018, 344: 43
- [20] Yu Yang(于洋), Tian Haoliang(田浩亮), Wang Changliang(王长亮). *Heat Treatment of Metals*(金属热处理)[J], 2018, 43(10): 173
- [21] Tian H L, Guo M Q, Wang C L *et al. Surface Engineering*[J], 2018, (34)10: 726
- [22] Zhou Z Y, Yu G L, Zheng Q Y *et al. Journal of Manufacturing Processes*[J], 2020, 51: 1
- [23] Tian Haoliang(田浩亮), Guo Mengqiu(郭孟秋), Wang Changliang(王长亮) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1881

## Technology and Properties of WC-12Co Self-lubricating Wear-resistant Coating by Explosive Spraying

Tian Haoliang<sup>1</sup>, Wang Changliang<sup>1</sup>, Guo Mengqiu<sup>1</sup>, Tang Zhihui<sup>1</sup>, Gao Junguo<sup>1</sup>,  
Cui Yongjing<sup>1</sup>, Liang Yi<sup>2</sup>, Tong Hui<sup>2</sup>, Wei Shicheng<sup>2</sup>, Xu Binshi<sup>2</sup>

(1. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material Beijing,  
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

(2. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of PLA Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

**Abstract:** Aiming to reduce the friction coefficient of WC-12Co wear-resistant coating, a self-lubricating coating was developed by adding graphene to WC-12Co coating deposited via detonation gun spraying. In this study, four powder processes, including wet ball milling, wet mixing, spray granulation, and sintering and crushing, were used to obtain graphene/WC-12Co composite powders. The microstructure and phase composition of graphene in powder and coating were analyzed by SEM, EDS and Raman. The mechanical properties of the coating were studied by the microhardness tester and the universal tensile machine. Results show that the spray granulation process is used to prepare the composite powder, a greater amount of graphene covers the surface of the WC-12Co powder, and the transparent thin-layered structure of the graphene remains unchanged. The bonding strength and hardness (HV<sub>0.3</sub>) of the resultant coating are approximately 68 MPa and 940, respectively. Graphene modification causes a 25% reduction in the friction coefficient. During the friction process, the graphene constantly forms a lubricating film that serves as an excellent self-lubricating layer.

**Key words:** powder milling process; detonation gun spraying; graphene; self-lubricating; wear resistance

---

Corresponding author: Tian Haoliang, Ph. D., Senior Engineer, Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Corrosion and Protection for Aviation Material Beijing, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62496449, E-mail: haoliangtian@163.com