

摩擦磨损与润滑

球形碳化钨增强钴基堆焊涂层的组织及低温耐磨性

石亮^{1a,1b}, 陈坤^{1a}, 常雪婷^{1a}, 王东胜^{1a}, 尹衍升²

(1.上海海事大学 a.海洋科学与工程学院 b.科技情报研究所, 上海 201306;
2.广州航海学院 严酷海洋环境装备与材料蚀损过程控制研究中心, 广州 510725)

摘要: **目的** 提升低温钢的摩擦磨损性能, 为极地特殊船板的焊补和延寿技术提供试验依据。**方法** 利用等离子转移弧技术, 在低温钢 E32 表面堆焊制备 3 组球形不同碳化钨含量的钴基涂层, 比较该改性涂层和 E32 钢在低温条件下 (-20 °C) 的摩擦磨损性能。通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、能谱分析仪、3D 光学轮廓仪等研究手段, 分析碳化钨含量对堆焊层耐磨损性能和显微组织的影响规律, 并揭示其耐磨损机理。**结果** 在载荷为 50 N、滑动速度为 20 mm/s 条件下, 经 2 h 干滑动摩擦磨损后, 3 组涂层较低温钢 E32 的摩擦系数和体积磨损率均下降, 磨痕的宽度和深度均变小。富含 WC、W₂C 增强相以及 Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Co₆W₆C 和 Fe₆W₆C 等碳化物硬质相的涂层, 显著提升了 E32 钢的硬度和低温耐磨性。涂层的低温耐磨性能随着碳化钨含量的增大而提高, 未添加碳化钨的涂层的主要磨损机理为磨粒磨损和粘着磨损, 当碳化钨的质量分数为 30% 和 60% 时, 主要磨损机理为三体磨粒磨损。**结论** 通过在 E32 钢表面进行等离子转移弧堆焊, 得到了结构致密、高硬度和抗低温耐磨性的球形碳化钨增强钴基表面改性涂层, 在一定程度上提升了低温钢的服役寿命。

关键词: 等离子转移弧堆焊; 钴基涂层; 球形碳化钨; 低温; 摩擦磨损

中图分类号: TH117; TG455 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0165-11

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.015

Microstructure and Low-temperature Tribological Properties of Spherical Coatings Reinforced by Spherical Tungsten Carbide Plasma Transferred Arc Welding

SHI Liang^{1a,1b}, CHEN Kun^{1a}, CHANG Xue-ting^{1a}, WANG Dong-sheng^{1a}, YIN Yan-sheng²

(1. a. College of Ocean Science and Engineering, b. Institute of Science and Technology Information, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306, China; 2. Research Center for Corrosion and Erosion Process Control of Equipment and Material in Marine Harsh Environment, Guangzhou Maritime University, University, Guangzhou 510725, China)

收稿日期: 2021-02-05; 修订日期: 2021-07-12

Received: 2021-02-05; Revised: 2021-07-12

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0300704); 国家自然科学基金 (52071091); 浦东新区科技项目 (PKJ2019-C03)

Fund: The National Key Research and Development Program of China (2016YFB0300704); the National Natural Science Foundation of China (52071091) and Science and Technology Project of Pudong New Area (PKJ2019-C03)

作者简介: 石亮 (1984—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Biography: SHI Liang (1984—), Male, Doctoral candidate, Research focus: corrosion and protection of materials.

通讯作者: 常雪婷 (1982—) 女, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: CHANG Xue-ting (1982—), Female, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式: 石亮, 陈坤, 常雪婷, 等. 球形碳化钨增强钴基堆焊涂层的组织及低温耐磨性[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 165-175.

SHI Liang, CHEN Kun, CHANG Xue-ting, et al. Microstructure and Low-temperature Tribological Properties of Spherical Coatings Reinforced by Spherical Tungsten Carbide Plasma Transferred Arc Welding[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 165-175.

ABSTRACT: Enhancement of friction and wear performance of low temperature steel by plasma transfer arc welding (PTAW) technology to provide a test basis for welding and life extension technology for polar special ship plates. Three sets of Co-based coatings with spherical tungsten carbide content were prepared by overlay welding on the surface of low-temperature steel E32 using plasma transfer arc technology, and the frictional and wear performance of this modified coating and E32 steel at low temperature conditions ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) was compared. By means of X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), energy disperse spectroscopy (EDS) and 3D optical profilometer, the influence law of tungsten carbide content on the wear resistance and microstructure of the overlay layer was analyzed, and the wear resistance mechanism was revealed. After 2 h dry sliding friction wear with a load of 50 N and a sliding speed of 20 mm/s, the friction coefficient and volume wear rate of the three sets of coatings decreased compared to the low temperature steel E32, and the width and depth of the wear marks became smaller. Coatings rich in WC, W_2C reinforced phases and carbide hard phases such as Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ and $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ significantly improve the hardness and low temperature wear resistance of E32 steel. The low temperature wear resistance of the coating increases with the increase of tungsten carbide content. Adhesive wear and abrasive wear were predominant wear mechanism of the coating when the coating without adding tungsten carbide. When the content of tungsten carbide was 30% and 60%, three-body abrasion was the main wear mechanism. Through PTAW on the surface of E32 steel, the spherical tungsten carbide reinforced Co-based modified coatings with dense structure, high hardness and excellent low-temperature wear resistance were obtained, which can improve the service life of low-temperature steel to some extent.

KEY WORDS: plasma transferred arc welding (PTAW); Co-based coating; spherical tungsten carbide; low-temperature; friction and wear

北极地区蕴藏着丰富的油气矿产资源,对东南亚国家改善能源结构具有重要的战略意义。近年来,全球气候的变暖使得北极航道的开通成为可能,致使北极地区成为 21 世纪全球瞩目的热点和战略博弈的新高地^[1]。为了科学勘测和运输北极资源,极地破冰船技术一直都是研究热点^[2-4]。然而,北极地区冬季时间长,平均气温约为 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[5],极地船舶长期服役于低温低湿环境,且在航行过程中会受到海水及海冰的连续撞击和摩擦,导致船体钢板磨损失效。此外,我国现有破冰船船体的耐低温结构材料仍主要依赖进口。因此,极地特殊船板的焊补和延寿技术显得尤为重要,通过先进的表面改性技术,对极地船舶进行维护具有重要的现实意义。

表面涂层技术是保护材料的有效方法之一,激光熔覆、超音速热喷涂、等离子体转移弧堆焊是目前 3 种用于制备金属基复合涂层 (MMC) 最常用的方法。其中,等离子转移弧堆焊技术具有成本低、熔深浅、冶金结合性能好和熔覆率高等优点,成为 MMCs 中应用最为广泛的一项技术^[6-7]。钴基合金兼具相对较高的硬度和较低的摩擦系数,从而具有优异的耐磨蚀、抗热疲劳等性能,在机械、化工、航空和航天等领域都有广泛的应用^[8-10]。在钴基合金中,通常会添加 WC、TiC、VC、 Al_2O_3 等陶瓷材料作为增强相,来提高 MMCs 的硬度和耐磨耐蚀性。WC 作为最常用的耐磨材料,具有高熔点、高硬度、高耐磨性能、热稳定性和化学稳定性好等特点,广泛应用于刀具、采矿业、钻孔和机加工等领域^[11-12]。Ni、Co 和 Fe 等金属能很好地润湿 WC 等高硬度材料,常与 WC 组成复合粉末,显著提高金属材料的表面耐磨性能^[13]。铸造的碳化钨颗粒

通常为针状、片状或多角状等不规则形状,在堆焊涂层时,由于应力集中,会产生裂缝。球形碳化钨粉末颗粒具有均匀的内部组织,克服了多角状碳化钨粉末的应力集中缺陷,使涂层具有优异的耐磨性^[14]。

金属基复合涂层的耐磨性能受到碳化物颗粒、粉体硬度、涂覆工艺等多种因素的影响。刘建秀等^[15]研究发现,不同碳化钨含量对铜基涂层的磨蚀性能具有显著影响,当碳化钨含量超过一定量后,可能会造成裂纹等缺陷,尽管涂层的耐磨性能有所提高,但明显增多的微裂纹会在实际应用的过程中带来很多危害。何波等^[16]采用激光熔覆技术,在 45# 钢材上制备了碳化钨/钴基合金复合涂层,发现钴基合金涂层的磨粒磨损机理主要为微观切削,碳化钨/钴基合金复合涂层的磨粒磨损机理主要为挤压剥落。李明喜等^[17]在镍基高温合金表面熔覆钴基合金,比较了熔覆层两道之间搭接重熔区与非重熔区的组织特征。Silva 等^[18]用冷喷涂法在 7075-T6 合金上制备了 2 种 WC-Co 涂层,发现 WC-25Co 具有较好的耐盐雾腐蚀性能。Lamana 等^[19]研究了钴含量和 HVOF 沉积工艺对 WC-Co 涂层断裂韧性和抗气蚀性能的影响。

尽管国内外学者对钴基碳化钨涂层的组织和耐磨性做了大量研究,但以往研究都集中于常温环境,且涂层采用的大多为不规则碳化钨。另外,极地船舶在航行过程中处于低温环境,而关于球形碳化钨增强的钴基复合涂层在低温环境下磨损行为的研究较为少见。本文采用等离子转移弧堆焊技术,在 E32 低温钢表面制备了球形碳化钨增强钴基涂层,比较研究不同碳化钨含量涂层和基材的组织、硬度及低温摩擦磨损性能,为等离子转移弧堆焊技术在低温钢上的应用

提供试验依据。

1 试验

1.1 材料及制备

基体材料为莱芜钢铁集团有限公司生产的船舶低温钢 E32，其化学成分（以质量分数计，下同）为：C 0.15%，Si 0.26%，Mn 1.42%，Cr 0.05%，P 0.01%，Al 0.03%，Ni 0.14%，Nb 0.02%，Cu 0.01%，Fe 余量。基体材料尺寸为 100 mm×100 mm。使用前，用 200#—1000#碳化硅砂纸将试样逐级打磨平整，使用无水乙醇清洗，干燥后置于干燥箱中，待用。试验粉末选取赫格纳斯公司生产的钴粉和球形碳化钨粉末，钴基合金粉末的化学成分为：C 1.0%，W 4.6%，Ni 1.1%，Fe 0.2%，Cr 29.2%，Si 1.1%，Co 余量。球形碳化钨粉末的化学成分为：C 3.1%~4.1%，W 余量。

选取钴粉和球形碳化钨粉末，分别按表 1 成分分配比称取，并使用行星式球磨机（QM-3SP4，南大仪器）进行充分混合，球磨 2 h。利用干式喷砂机（GP-1 型）对 E32 钢表面进行喷砂处理，以去除油渍、锈迹、氧化皮，增加粗糙度和结合强度。使用等离子转移弧堆焊机（DML-V02BD 型）在 E32 钢上堆焊钴基球形碳化钨粉，具体制备工艺见表 2。根据表 2 的工艺参数，

制成 3 组钴基碳化钨堆焊涂层。

表 1 复合粉末成分
Tab.1 Composition of composite powder

Sample	WC	Co
Co-0WC	0	100
Co-30WC	30	70
Co-60WC	60	40

表 2 等离子转移弧堆焊工艺参数
Tab.2 PTAW parameters

Voltage/V	Current/A	Speed/ (mm·min ⁻¹)	Vibration extent/mm	Feed rate/ (g·min ⁻¹)
60	180	50	10	20

1.2 方法

使用 Microtrac S3500（Microtrac Inc）激光粒度分析仪对试验粉末进行粒度尺寸分析，其中钴粉颗粒尺寸主要分布在 71~106 μm，而球形碳化钨颗粒的尺寸则主要分布在 127~163 μm，如图 1 所示。另外，使用 JSM 7500F 型扫描电子显微镜（SEM）对粉末形貌进行观察，观察结果与粒度分析结果相符，如图 2 所示。

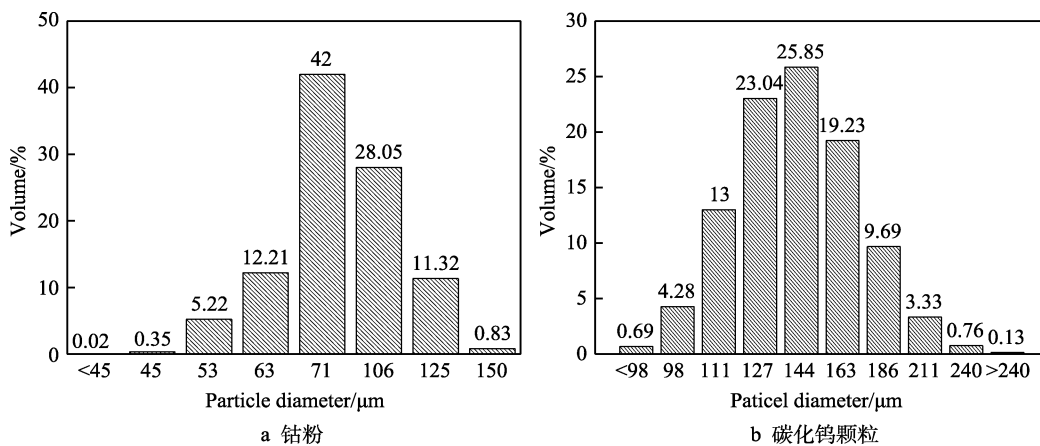


图 1 堆焊粉末的粒度分布
Fig.1 Particle size distribution of Co-based powder (a) and tungsten carbide particles (b)

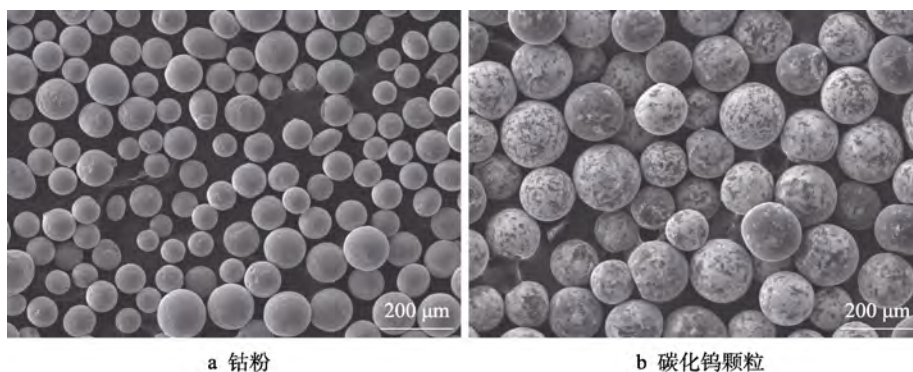


图 2 堆焊粉末的 SEM 形貌
Fig.2 SEM micrographs of Co-based powder (a) and tungsten carbide particles (b)

将基体和涂层试样切割成 10 mm×10 mm×5 mm 的样品, 试验前用碳化硅砂纸将试样逐级打磨至 2000# 直至光滑, 随后用红丝绒布和抛光剂在磨抛机上进行抛光。采用 HVS-1000 型显微硬度计分别对 3 组涂层试样的不同位置进行测试。每个试样以熔合线处作为零点, 垂直于熔合线分别向基体和涂层表面两个方向沿直线进行显微硬度测试, 间隔 0.1 mm 打点测试。按照 GB/T 4340《金属材料维氏硬度试验》, 试样每个区域至少测试 7 次, 去除最高值和最低值后, 取其平均值^[20]。试验载荷为 1.96 N, 加载时间为 10 s。使用多晶 X 射线衍射仪 (X'Pert-ProMPD, 荷兰帕纳科公司) 进行物相分析, 扫描范围为 10°~90°, 步进式扫描速度为 2 (°)/min, Cu-K α 射线, 工作电压为 40 kV, 电流为 10 mA。E32 钢基体和涂层样品的冲击功数据见表 3。

表 3 样品在-20 ℃时的冲击韧性
Tab.3 Impact toughness of the samples at -20 ℃

Sample	Substrate	Co-0WC	Co-30WC	Co-60WC
Impact toughness/ (J·cm ⁻²)	77	55	60	64

为了进一步贴近极地船舶航行的服役工况, 按照 ASTM D1141—98 配制 3.5%NaCl 溶液, 以及石英砂质量分数为 44% 的含砂海水, 模拟含冰环境。利用 MSH-B 型腐蚀磨损试验机对 E32 钢基体以及 3 种涂层试样进行常温条件下的磨蚀试验, 磨蚀速度为 5.5 m/s, 磨蚀时间为 4 h。

用王水腐蚀堆焊层试样, 腐蚀时间为 30 s。腐蚀后, 用去离子水清洗至 pH 5.4, 烘干。采用 JSM 7500F 型 SEM 表征涂层表面和侧面的组织结构及碳化钨分布, 并用其自带的 X 射线能谱分析 (EDS) 判断涂层元素组成。利用 BRUKER UMT TriboLab 摩擦磨损试验机配置的低温试验模块, 对 3 组不同碳化钨含量的钴基涂层以及 E32 基体进行往复干摩擦磨损试验^[2]。磨球为直径 8 mm 的碳化钨球, 载荷为 50 N, 测试时间为 2 h, 频率为 2 Hz, 温度为-20 ℃。试样的摩擦系数由磨损试验机软件直接读取记录。

在低温环境下的摩擦试验结束后, 用双面导电胶收集 3 组涂层的磨屑。采用 JSM 7500F 型 SEM 观测磨屑及磨痕形貌, 使用 EDS 分析其表面的元素组成。然后使用超声波清洗样品表面, 采用白光干涉仪 (Contour GT-I, Bruker 公司) 分析试样磨损面, 计算磨损体积 V 。试样磨损率 W_r 由式(1)计算^[21]。

$$W_r = \frac{V}{F \cdot D} \quad (1)$$

式中: W_r 为体积磨损率, mm³/(N·m); F 为载荷, N; V 为磨损体积, mm³; D 为摩擦行程, m。

2 结果与分析

2.1 微观组织

3 组钴基堆焊涂层的 XRD 图谱如图 3 所示。可以看出, 不含碳化钨的纯钴基堆焊涂层主要由 γ -Co 和硬质相 Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Co₆W₆C 组成, Co₆W₆C 是由 WC 熔入 Co 中产生的合金化合物。球形碳化钨颗粒增强钴基堆焊层的物相较纯钴基涂层多了 WC、W₂C、Fe₆W₆C 等物相。W₂C 是由等离子体转移弧堆焊过程中热源引起 WC 的脱碳分解产生的, WC、W₂C 大量熔解到 γ -Co, 生成了更多的 Co₆W₆C 相^[22]。W 原子和 C 原子与 Fe 反应, 形成 Fe₆W₆C 硬质相。不同碳化钨含量的钴基堆焊层的物相种类基本相同, 只是含量略有差异。

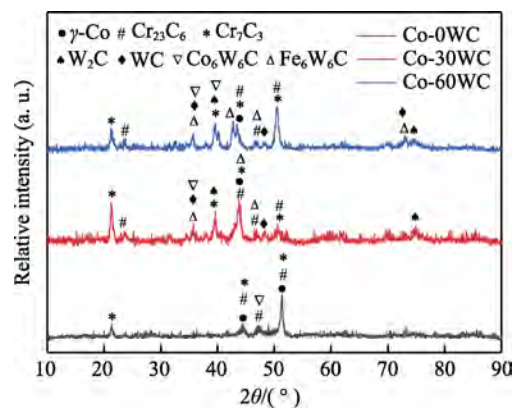


图 3 钴基堆焊涂层试样的 XRD 谱
Fig.3 XRD spectrum of the Co-based PTAW coating samples

纯钴基涂层试样的微观组织及相应点的 EDS 谱如图 4 所示。从图 4 中可以观察到, 纯钴基堆焊层的微观组织分布着大量灰色的奥氏体枝晶和白色细小、致密度高的共晶。大块灰色区域的结构为面心立方的 γ -Co 和富 Co 固溶体, 共晶组织为 M₇C₃ 和 M₂₃C₆ 型碳化物^[23]。由 EDS 分析测得, 区域 A 含较多的 Co 和 Cr, 区域 B 除 Co、Cr 外, 还有较高的 C, 说明碳化物更多弥散分布在共晶区。结合 XRD 物相分析, 可以确定灰色组织为 γ -Co 和 Co₆W₆C 共存的枝晶, 白色组织为晶间碳化物 Cr₇C₃、Cr₂₃C₆ 与 γ -Co 组成的共晶, 两者的 Cr 元素含量均较高, 可见在堆焊层中形成了富含 Cr 的固溶体。

碳化钨增强钴基堆焊层试样的微观组织及相应点的 EDS 谱如图 5 所示。由图 5 可知, 碳化钨的加入使得组织形貌发生了较大变化, 出现了典型的鱼骨状组织。随着碳化钨含量的增加, 沿 γ -Co 相晶界断续分布的白色树枝状碳化物增多。2 种碳化钨含量的钴基堆焊层的微观组织形貌区别不大, 均由沿未熔球形碳化钨颗粒周向分布的树枝状奥氏体枝晶和鱼骨状共晶组织组成, 与 XRD 的分析结果相互印证。图 5e

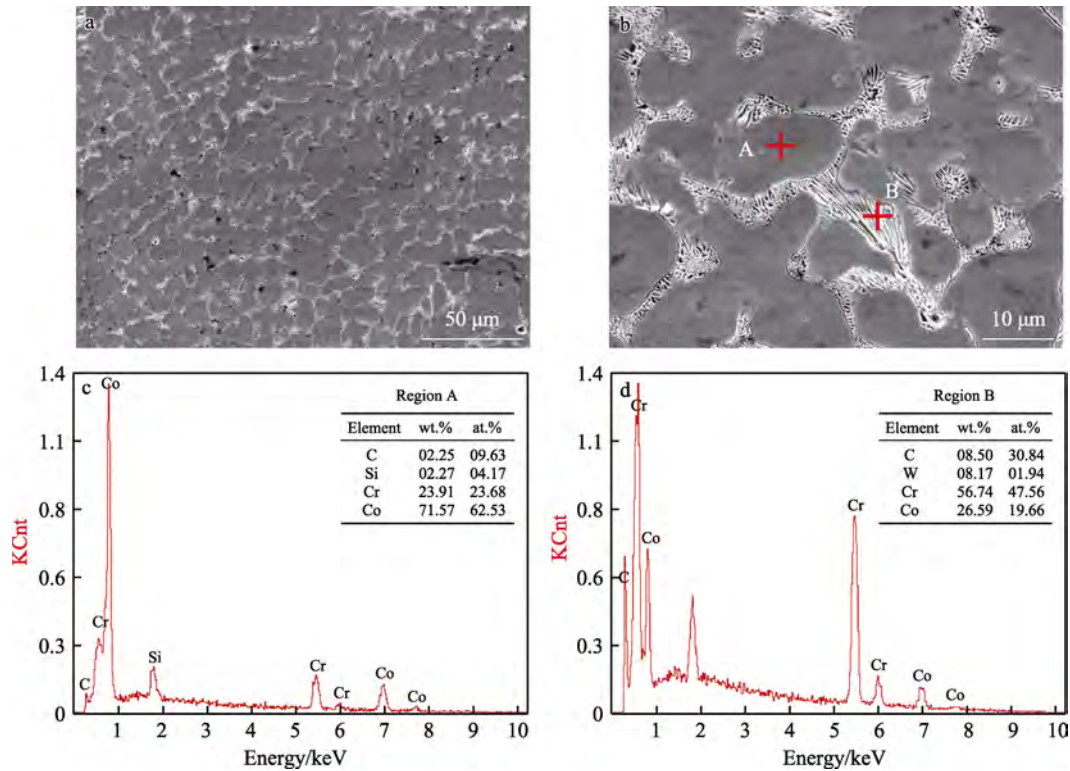


图 4 Co-0WC 堆焊涂层试样的微观组织及相应点的 EDS 谱
Fig.4 Microstructure (a,b) of Co-0WC PTAW coating and EDS analysis results (c,d) of region A and region B

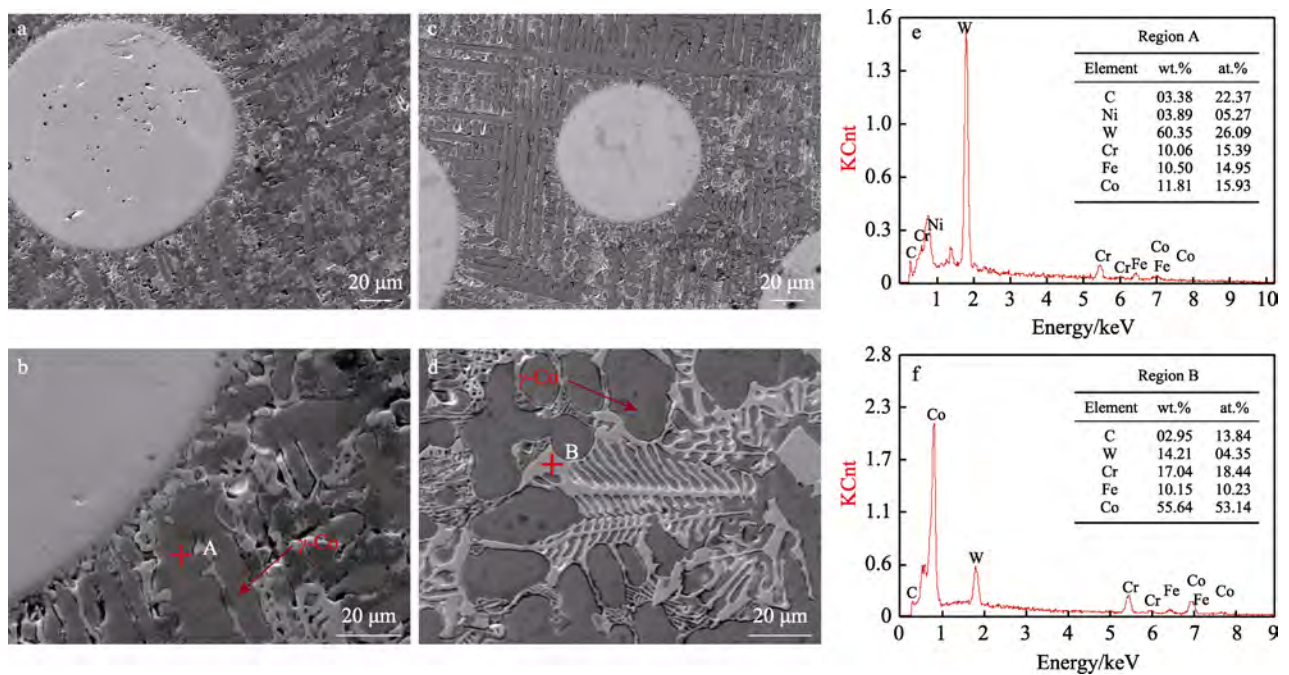


图 5 碳化钨增强钴基堆焊涂层试样的微观组织 (a) — (d) 及相应点的 EDS 谱 (e) — (f)
Fig.5 Microstructure of Co-based PTAW coatings (a, b) Co-30WC, (c, d) Co-60WC and EDS analysis results of (e) region A and (f) region B

的 EDS 能谱显示，树枝状组织中，W 元素的含量较高。结合图 3 的 XRD 分析可知，高含量的 W 元素可能来自 WC、W₂C 以及 Fe₆W₆C 的共同作用。

2.2 显微硬度

3 组钴基堆焊试样不同深度的显微硬度如图 6 所

示。由图 6 可知，纯钴基涂层的硬度相对较低，为 1345HV_{0.2}，与 E32 基体 (691HV_{0.2}) 相比，提高了约 95%。这是因为骨状碳化物枝晶的析出和高硬度铬碳化物硬质相共晶的聚集，且 E32 钢表面在等离子体转移弧堆焊过程中形成的 Co₆W₆C 相，可以起到第二相弥散强化的作用^[24]。在加入碳化钨后，涂层的显微硬

度平均值提高,其中添加 30%WC、60%WC 涂层的显微硬度分别达 1443HV_{0.2}、1534HV_{0.2}。堆焊涂层在等离子转移弧热源下,合金粉末元素的相互扩散,形成了更多硬质相化合物,有利于提高涂层的硬度^[25]。堆焊涂层的显微硬度随着碳化钨含量的增加而增大,主要原因是,碳化钨添加量增多后,涂层中铬碳化物硬质相增多,此外还有未完全溶解的 WC 和 W₂C 增强相。碳化钨颗粒的存在会限制晶界滑移,阻碍位错运动,并且由于加入碳化钨后,形核的质点增加了,涂层在沉积过程中更容易形核,抑制了晶粒的聚集长大,细化了晶粒^[26]。随着碳化钨含量的增加,晶粒更加细化。由图 6 可知,基体上靠近熔合线部分(-100~0 μm 处)的硬度要高于基体本身,并且在涂层底部(0~200 μm),随着距熔合线的距离增大,硬度逐渐增加。当距离增大到 200 μm 后,涂层中间层(200~400 μm)的显微硬度随着距离的增加而略有下降。

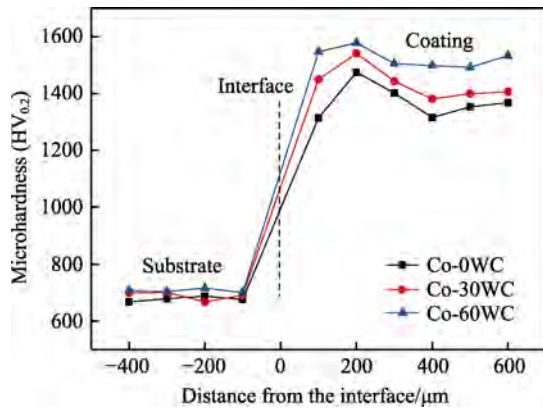
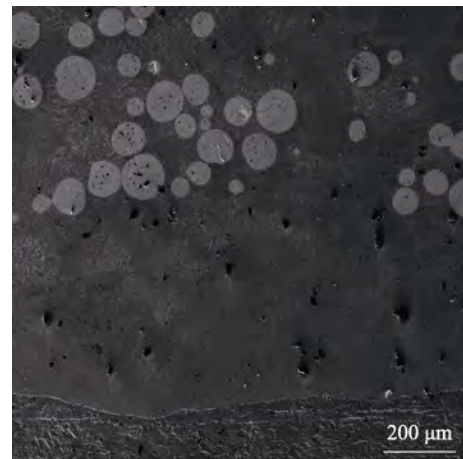


图 6 钴基堆焊涂层的显微硬度

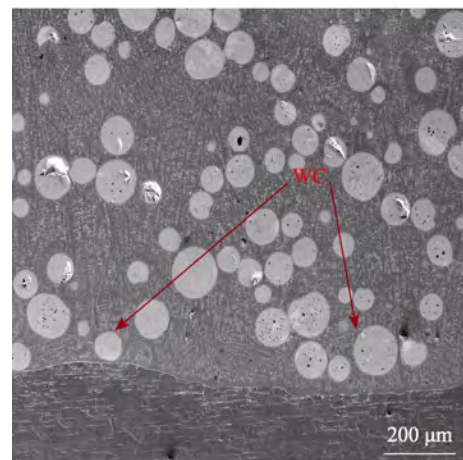
Fig.6 Microhardness of Co-based PTAW coatings

涂层的截面形貌如图 7 所示。可以看到,熔合线呈现“白亮带”状态,“白亮带”是由 Fe 和 Co 形成的固溶体组织。当涂层被基体稀释后,“白亮带”的碳化钨含量高于基体本身,其存在证明涂层与基体产生了冶金结合,导致硬度升高。另外,从图 7 中可以看出,涂层底部富集大量未熔化的碳化钨颗粒。这主要是由于虽然堆焊前充分混合了碳化钨增强钴基复合粉末,但碳化钨的松装密度高达 9.75 g/cm³,为钴基粉末松装密度的 2 倍(4.7 g/cm³),且碳化钨的熔点高达 2870 °C,熔化损失量很少。

3 组涂层底部的硬度均高于基体,主要源于以下几个方面的原因^[27-28]:涂层本身有大量的硬质相 WC 粒子;粘结相 Co 和主相 WC 结合,使涂层有很高的强度;涂层组织比较细小致密,裂纹和气孔的比例大大减少。由熔合线到涂层底部,涂层硬度上升的主要原因是,涂层内部吸收的能量较低,碳化钨烧损较少,并且由于碳化钨颗粒密度大于钴基金属,致使碳化钨颗粒下沉,所以涂层底部硬度高。涂层中间层的硬度有所降低,主要是由于涂层表面获得的能量较多,温度较高,冷却速度快,致使碳化钨分解烧损,并且碳化钨颗粒变得粗大稀疏,导致涂层表面的硬度低于涂层内部。



a Co-30WC



b Co-60WC

图 7 碳化钨增强钴基堆焊涂层截面 WC 分布
Fig.7 WC distribution pattern of the cross-section of Co-based PTAW coatings

2.3 耐磨性分析

E32 钢基体及涂层试样在含砂海水环境中的磨蚀形貌如图 8 所示。经过 4 h 的磨蚀后,E32 钢发生了一定程度的腐蚀与磨损,表面覆盖有锈层,部分区域锈层疏松脱落,出现磨蚀坑,且有砂粒镶嵌在磨蚀坑里面。3 种钴基堆焊涂层表面未见锈层,仅出现沿砂粒冲刷方向分布的划痕,涂层的高硬度使得砂粒对涂层表面的冲击效果不明显,可见涂层的耐磨蚀效果优于 E32 钢。

不同碳化钨含量的钴基堆焊涂层及 E32 钢基体在 -20 °C 下的摩擦系数测试结果如图 9 所示。由图 9a 可知,E32 钢基体的摩擦系数最大(约为 1.09),随摩擦过程进行时的波动也最剧烈。纯钴基堆焊涂层的摩擦系数为 0.74,耐磨性较基体增加了 32.1%。添加了 30%WC 的复合涂层,摩擦系数明显降低,平均为 0.57。添加了 60%WC 的钴基复合涂层,摩擦系数最小(约为 0.45),也最为平稳。这主要是由于 30%WC 和 60%WC 的钴基涂层硬度较高,抗剪切能力强,磨损量较小,纯钴基涂层硬度相对较低。由图 9b 可以发现,纯钴基涂层的截面磨痕面积明显大

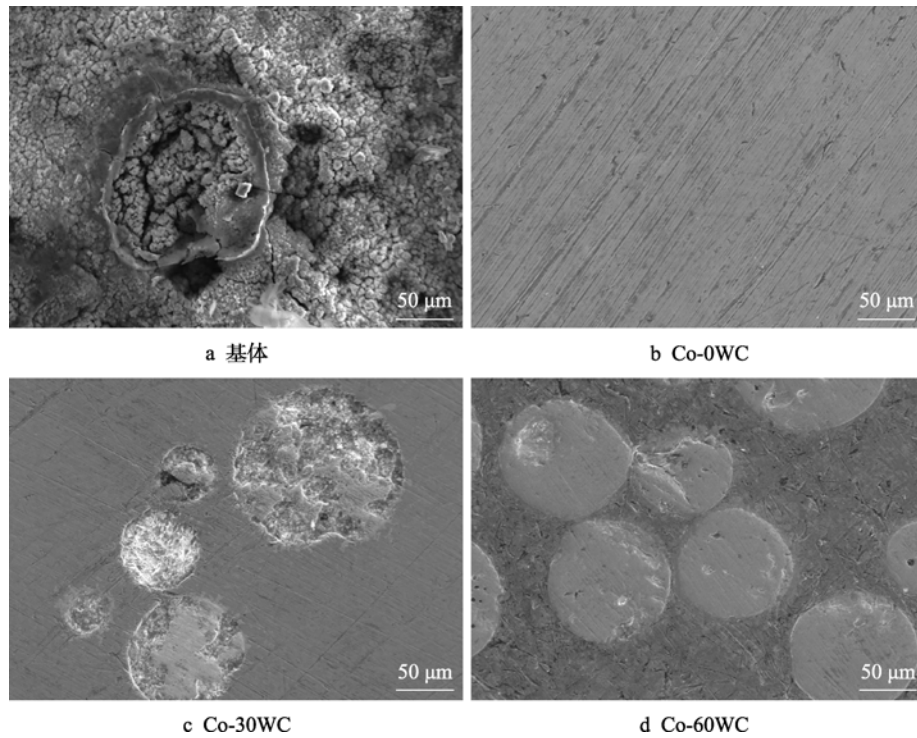


图 8 试样磨蚀后的表面形貌

Fig.8 Surface morphology of the samples after abrasion test: a) substrate; b) Co-0WC; c) Co-30WC; d) Co-60WC

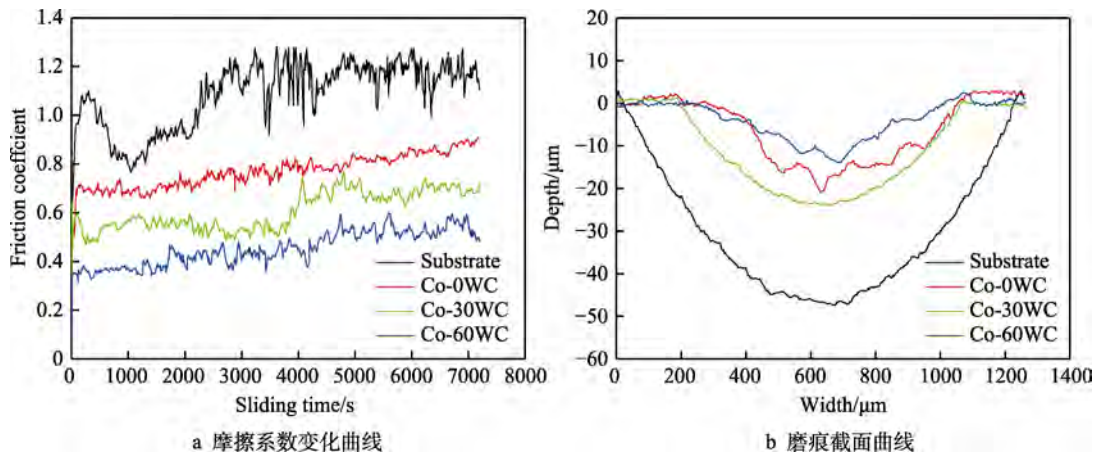


图 9 试样的摩擦系数随时间的变化曲线和磨痕截面曲线

Fig.9 Variation curve of (a) friction coefficient with time and (b) wear scar cross-section curve of the sample

于添加碳化钨的涂层，这与硬度和摩擦系数的变化规律一致。另外，在磨损过程中，表面与摩擦副的接触面积不断增大，摩擦副与基体之间产生粘着，摩擦阻力增大，导致摩擦系数波动剧烈。

从 4 种试样摩擦系数的总体变化上可知，其摩擦系数在摩擦初期（约 3~5 min 时）快速上升，该阶段为跑合阶段。在该阶段，基体表面的微凸体在载荷的作用下会产生变形，导致磨损面积增大，因此摩擦系数会迅速增加。进一步摩擦时，进入稳定磨损阶段，摩擦系数逐渐稳定。随着摩擦磨损的不断进行，磨痕逐渐扩展到涂层深处，硬质材料越来越少，涂层的耐磨性能逐渐下降，摩擦系数升高。

使用白光干涉仪研究了 3 组堆焊涂层以及基体

材料表面的摩擦磨损性能，其在相同载荷下的磨损表面轮廓和尺寸如图 10 所示。在 -20 °C 条件下，磨痕的平均宽度、平均深度以及磨损体积等低温摩擦学性能见表 4。可见，基体磨痕的宽度和深度均最大，3 组钴基堆焊层磨损体积、磨损率、摩擦系数均低于 E32 低温钢基体，添加 30%WC 涂层的体积磨损率约为纯钴基涂层的 1/2，添加 60%WC 涂层的体积磨损率是基体的 1/14。涂层的耐磨性能随碳化钨添加量的增加逐渐提高，与摩擦系数分析结果一致。由此可见，添加碳化钨可以提高钴基堆焊涂层的耐磨性能。

在载荷为 50 N、温度为 -20 °C、滑动速度为 20 mm/s 条件下，干摩擦 2 h 后，不同碳化钨含量的钴基堆焊层以及 E32 钢基体的摩擦磨损形貌如图 11

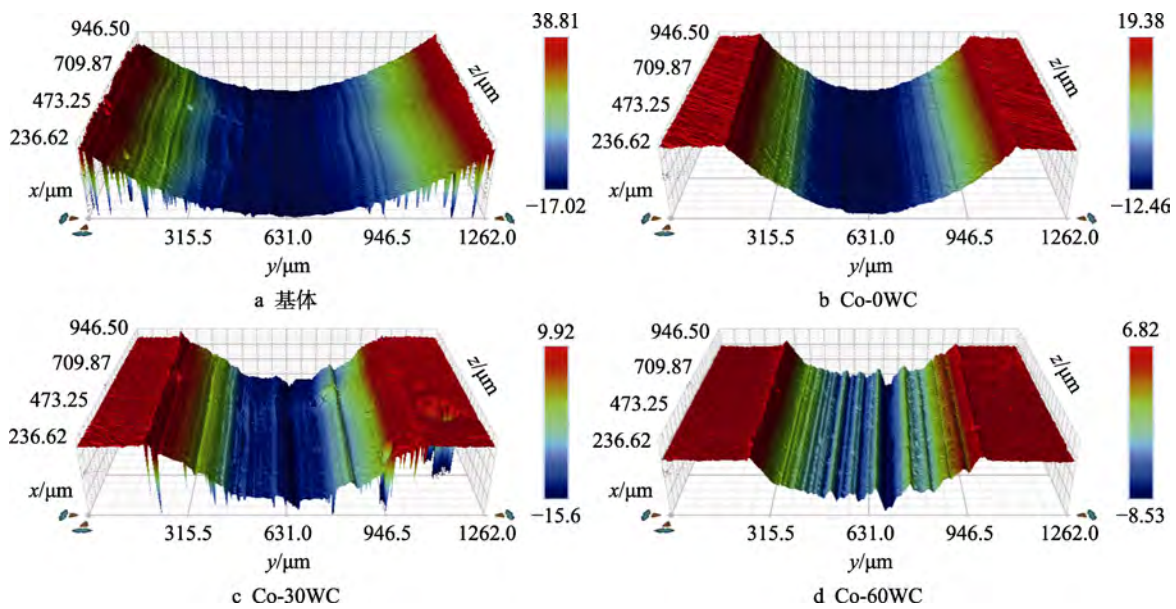


图 10 试样表面磨痕的 3D 形貌

Fig.10 3D topography of the wear scar on the surface of the sample: a) substrate; b) Co-0WC; c) Co-30WC; d) Co-60WC

表 4 试样的低温摩擦学性能

Tab.4 Low-temperature tribological properties of the tested samples

Sample	Average width of wear scale/ μm	Average depth of wear scale/ μm	Wear volume / mm^3	Wear rate/ $(\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	Friction coefficient
Substrate	622.124	30.821	0.092	1.278×10^{-5}	1.09
Co-0WC	492.267	10.855	0.026	3.611×10^{-6}	0.74
Co-30WC	410.516	6.436	0.013	1.181×10^{-6}	0.57
Co-60WC	372.439	4.149	0.007	9.722×10^{-7}	0.45

所示。由图 11 可以看出，3 组堆焊层与基体的磨痕宽度差异较大，堆焊层均表现出优异的耐磨性，但碳化钨含量对涂层表面磨损形貌的影响效果不显著。另外，低温钢基体 E32 的磨损表面呈现明显犁削形成的沟槽，并伴随着轻微层状剥离和氧化产物。纯钴基堆焊涂层的磨损表面有小面积剥落以及轻微的犁削。30%WC 的钴基涂层磨痕表面有轻微的氧化层，而 60%WC 钴基涂层经过摩擦磨损后，表面存在涂抹、撕裂现象，表现为较为明显的鳞片状片层组织。这主要是由于脱落的磨粒在摩擦下不断填充凹坑，粗糙度下降，磨痕出现鳞片状，局部脱落，使得表面为微凸起状态^[29]。另外，2 种不同碳化钨添加量的钴基堆焊层磨损后的磨痕比较均匀，且磨痕轮廓内裸露出球形碳化钨颗粒。

磨屑是摩擦对偶材料经过塑性变形、氧化、断裂等作用的集中产物，是判断摩擦磨损机理的主要依据^[30]。3 组钴基堆焊涂层磨损后的磨屑形貌及 EDS 谱如图 12 所示。由图 12a 可以看出，纯钴基堆焊层磨损后磨屑的微观形貌存在大量的片状物质及少量的粉末状物质，这是典型的粘着磨损特征。究其原因，主要是由于 PTAW 涂层的层状结构缺陷导致层间结合力减小，且纯钴基涂层的硬度远低于摩擦副碳化钨

陶瓷球，对磨时的粘着效应使微裂纹沿层间缺陷扩展，导致涂层轻微剥离。受制于高硬度碳化钨磨球的挤压，产生塑性变形，磨粒密集地反复压入接触面，在纯钴基堆焊涂层表面形成犁沟磨痕。纯钴基涂层的摩擦面相对比较光滑，接触磨球表面积大，摩擦过程中的粘着较多。此外，伴随着摩擦磨损的进行，接触界面的温度升高，在摩擦磨损的过程中，产生的磨屑在摩擦热的作用下发生氧化。EDS 分析结果表明，纯钴基堆焊层磨屑中含有大量的 Co、O、Cr。结合磨痕形貌，推测其磨损机理为以磨粒磨损和粘着磨损为主，还存在少量的氧化磨损。

由图 12b、c 可以看出，30%WC 钴基堆焊层的磨屑是片状与粉末状共存，60%WC 钴基堆焊层的磨屑更细，磨屑主要呈粉末状，片状磨屑基本消失。在碳化钨增强钴基堆焊层中，Co 粘结相可以支撑和保护未熔化的碳化钨颗粒，降低了碳化钨颗粒剥落的几率，高硬度的碳化钨颗粒有效提高了钴基堆焊层的硬度。磨损初期，钴基堆焊层基体表面的硬度远低于磨球，在空气中磨球不断地对摩擦面进行涂抹和擦伤，主要表现为粘着磨损，同时伴随着氧化磨损。随着磨球犁削过程的持续进行，堆焊层表面材料发生变形，粘结性差的部位被磨球剥离下凹，使得未熔解的

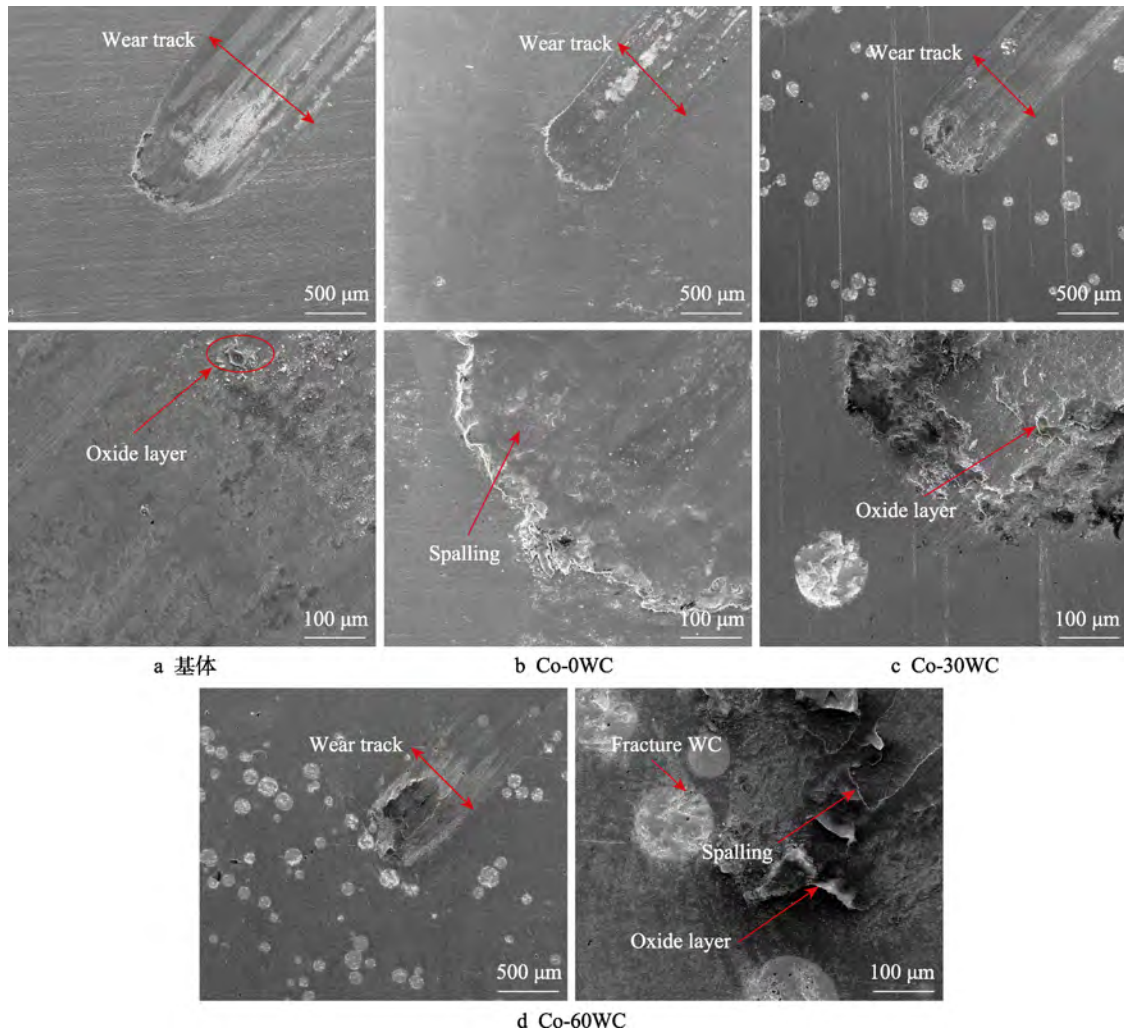


图 11 试样表面磨痕 SEM 形貌

Fig.11 SEM images of the wear scar on the surface of the sample: a) substrate; b) Co-0WC; c) Co-30WC; d) Co-60WC



图 12 PTA 钴基涂层磨屑的 SEM 及 EDS 谱

Fig.12 SEM images and EDS of wear debris of the Co-based PTA coatings

碳化钨颗粒微凸起,能够起到抵御磨球犁削的作用,磨粒磨损的失效机制占主导地位^[31]。对磨屑进行能谱分析可知,30%WC和60%WC钴基涂层的磨屑均显示了较高含量的W元素,质量分数分别为20.42%和35.52%。高含量的W元素可能来自碳化钨陶瓷球的转移物,这表明在低温条件下,摩擦副与基体发生了剧烈磨损。碎裂的微小碳化钨颗粒附着在磨痕表面,充当了磨粒磨损机制中摩擦副之间的外源第三体,对涂层形成了微切削^[32]。2组球形碳化钨增强钴基涂层的磨损机制是三体磨粒磨损。

3 结论

1)在低温钢E32表面成功制备了球形碳化钨增强钴基等离子转移弧堆焊层,堆焊层的表面和侧面组织均匀致密,形貌光滑平整,无气孔和裂纹,与基体呈冶金结合。

2)球形碳化钨增强钴基堆焊层由WC、W₂C增强相以及高硬度Cr₂₃C₆、Cr₇C₃、Co₆W₆C、Fe₆W₆C等碳化物硬质相组成,30%WC和60%WC钴基涂层的显微硬度分别达1443HV_{0.2}、1534HV_{0.2},较纯钴基涂层提高了7.3%、14.1%,约为低温钢E32基体显微硬度(691HV_{0.2})的2倍。

3)在载荷为50N、滑动速度为20mm/s条件下,经2h干滑动摩擦磨损后,3组钴基堆焊涂层较低温钢E32基体的摩擦系数和体积磨损率均降低,磨痕的宽度和深度均变小。30%WC和60%WC涂层的稳态摩擦系数分别为0.57和0.45,分别比纯钴基涂层减小了22.9%和39.2%。30%WC涂层的磨损率为 $1.181 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,60%WC涂层的磨损率为 $9.722 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,相比低温钢基体的磨损率($1.278 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$),其耐磨性均提高了10倍以上。

4)未添加碳化钨钴基堆焊涂层的磨损机理以粘着磨损和磨粒磨损为主,部分区域有氧化磨损现象,而添加了碳化钨的钴基堆焊涂层的主要磨损机理为三体磨粒磨损。

参考文献:

- [1] 张功成,屈红军,张风廉,等.全球深水油气重大新发现及启示[J].石油学报,2019,40(1):1-34.
ZHANG Gong-cheng, QU Hong-jun, ZHANG Feng-lian, et al. Major New Discoveries of Oil and Gas in Global Deepwaters and Enlightenment[J]. Acta Petrolei Sinica, 2019, 40(1): 1-34.
- [2] 王东胜,常雪婷,王士月,等.温度对10CrMn₂NiSiCuAl极地破冰船用钢板干摩擦行为的影响[J].重庆大学学报,2018,41(6):66-75.
WANG Dong-sheng, CHANG Xue-ting, WANG Shi-yue, et al. Friction and Wear Properties of 10CrMn₂NiSiCuAl Icebreaker Steel Plates Effected by Temperature[J]. Journal of Chongqing University, 2018, 41(6): 66-75.
- [3] 董一洋,刘俊,吴刚,等.破冰船冲撞式破冰模拟及结构损伤分析[J].船舶工程,2020,42(4):26-31.
DONG Yi-yang, LIU Jun, WU Gang, et al. Ram-Level Ice-breaking Simulation of Icebreaker and Structural Damage Analysis[J]. Ship Engineering, 2020, 42(4): 26-31.
- [4] 张健,王凯民,何文心.连续破冰模式下极地破冰船艏部冰载荷计算方法研究[J].中国造船,2018,59(3):155-163.
ZHANG Jian, WANG Kai-min, HE Wen-xin. Study on Ice Load Calculation Method of Polar Icebreaker Bow under Continuous Ice Breaking[J]. Shipbuilding of China, 2018, 59(3): 155-163.
- [5] 王东胜,王士月,楼雪莹,等.新型船用钢板与Al₂O₃球的摩擦磨损性能测试与模拟[J].上海海事大学学报,2019,40(1):90-96.
WANG Dong-sheng, WANG Shi-yue, LOU Xue-ying, et al. Test and Simulation of Friction and Wear Performance between New Marine Steel Plate and Al₂O₃ Ball[J]. Journal of Shanghai Maritime University, 2019, 40(1): 90-96.
- [6] RAMACHANDRAN C S, BALASUBRAMANIAN V, VARAHAMOORTHY R. Comparative Evaluation of the Abrasive Slurry Wear Behavior of Alloy Surfaces Produced by a Plasma Transferred Arc Hardfacing Process[J]. Metals and Materials International, 2010, 16(2): 235-246.
- [7] 李淑涛,刘珊珊,陈海龔,等.等离子弧堆焊镍基球形碳化钨涂层摩擦磨损研究[J].表面技术,2018,47(2):103-110.
LI Shu-tao, LIU Shan-shan, CHEN Hai-yan, et al. Wear Resistance of PTAW Deposited Ni-Based WC Composite Coating[J]. Surface Technology, 2018, 47(2): 103-110.
- [8] 唐长斌,郑超,马阿敏,等.钴基合金渗层对钛合金耐磨、抗蚀性能的影响[J].稀有金属,2017,41(6):620-628.
TANG Chang-bin, ZHENG Chao, MA A-min, et al. Wear and Corrosion Resistance of Titanium Alloy with Cobalt Based Alloying Layer[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2017, 41(6): 620-628.
- [9] 邵延凡,王泽华,李潇,等.双相不锈钢表面激光熔覆钴基合金组织和性能研究[J].表面技术,2020,49(4):299-305.
SHAO Yan-fan, WANG Ze-hua, LI Xiao, et al. Microstructure and Properties of Laser Cladding Co-Based Alloys on Duplex Stainless Steel[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 299-305.
- [10] SAWANT M S, JAIN N K. Investigations on Wear Characteristics of Stellite Coating by Micro-Plasma Transferred Arc Powder Deposition Process[J]. Wear, 2017, 378-379: 155-164.
- [11] GHOSH S K, CELIS J P. Tribological and Tribocorrosion Behaviour of Electrodeposited CoW Alloys and CoW-WC Nanocomposites[J]. Tribology International, 2013, 68: 11-16.
- [12] DU Ya-xiong, CHEN Hong-fei, YANG Guang, et al. Effect of Cobalt Content on High-Temperature Tribological Properties of TiC-Co Coatings[J]. Ceramics International, 2018, 44(12): 14186-14194.
- [13] 刘舜尧,张松,崔文东,等.W_xC增强镍基合金等离子堆焊层组织与空蚀性能[J].焊接学报,2017,38(4):39-42.
LIU Shun-yao, ZHANG Song, CUI Wen-dong, et al. Microstructure and Cavitation Erosion Performance of W_xC Reinforced Ni-Base Alloy Composite Coating by Plasma

- Transferred Arc Welding[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(4): 39-42.
- [14] 王蕾, 刘辛, 谢焕文, 等. 球形铸造碳化钨颗粒对堆焊层组织及耐磨性能的影响[J]. 机械工程材料, 2017, 41(7): 13-17.
WANG Lei, LIU Xin, XIE Huan-wen, et al. Effect of Spherical Cast Tungsten Carbide Particles on Microstructure and Wear Resistance of Surfacing Layer[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2017, 41(7): 13-17.
- [15] 刘建秀, 孙璐璐, 李育文. WC 含量对铜基粉末冶金摩擦材料性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2019, 29(4): 73-77.
LIU Jian-xiu, SUN Lu-lu, LI Yu-wen. Effect of WC Content on Properties of Cu-Based Powder Metallurgy Friction Materials[J]. Powder Metallurgy Industry, 2019, 29(4): 73-77.
- [16] 何波, 庄家良, 兰姣姣, 等. 激光熔覆碳化钨/钴基合金复合涂层的组织与耐磨性能[J]. 应用激光, 2017, 37(3): 314-318.
HE Bo, ZHUANG Jia-liang, LAN Jiao-jiao, et al. Microstructure and Wear-Resistant Properties of Tungsten Carbide/Cobalt-Based Alloys Composite Coating by Laser Cladding[J]. Applied Laser, 2017, 37(3): 314-318.
- [17] 李明喜, 何宜柱, 孙国雄. Ni 基高温合金表面激光熔覆 Co 基合金的组织[J]. 焊接学报, 2002, 23(6): 17-20.
LI Ming-xi, HE Yi-zhu, SUN Guo-xiong. Microstructure of Laser Cladding Co-Based Alloy on Ni-Based Superalloy [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2002, 23(6): 17-20.
- [18] DA SILVA F S, CINCA N, DOSTA S, et al. Corrosion Behavior of WC-Co Coatings Deposited by Cold Gas Spray Onto AA 7075-T6[J]. Corrosion Science, 2018, 136: 231-243.
- [19] LAMANA M S, PUKASIEWICZ A G M, SAMPATH S. Influence of Cobalt Content and HVOF Deposition Process on the Cavitation Erosion Resistance of WC-Co Coatings[J]. Wear, 2018, 398-399: 209-219.
- [20] 范丽, 陈海龔, 董耀华, 等. 激光熔覆铁基合金涂层在 HCl 溶液中的腐蚀行为[J]. 金属学报, 2018, 54(7): 1019-1030.
FAN Li, CHEN Hai-yan, DONG Yao-hua, et al. Corrosion Behavior of Fe-Based Laser Cladding Coating in Hydrochloric Acid Solutions[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(7): 1019-1030.
- [21] 杨继兰, 蒋元凯, 顾剑锋, 等. 奥氏体化温度对中碳淬火-配分钢干滑动摩擦磨损性能的影响[J]. 金属学报, 2018, 54(1): 21-30.
YANG Ji-lan, JIANG Yuan-kai, GU Jian-feng, et al. Effect of Austenitization Temperature on the Dry Sliding Wear Properties of a Medium Carbon Quenching and Partitioning Steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54(1): 21-30.
- [22] 范俊, 杨超, 刘志强, 等. 超音速火焰喷涂 WC-Co-Ni 涂层电化学腐蚀行为研究[J]. 化学研究与应用, 2020, 32(9): 1547-1551.
FAN Jun, YANG Chao, LIU Zhi-qiang, et al. Electrochemical Corrosion Behavior of HVOF Sprayed WC-Co-Ni Coatings[J]. Chemical Research and Application, 2020, 32(9): 1547-1551.
- [23] 余廷, 张子翔, 饶锡新, 等. 激光熔覆 Stellite 6 涂层的高温摩擦行为[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(14): 184-190.
YU Ting, ZHANG Zi-xiang, RAO Xi-xin, et al. High-Temperature Wear Behavior of Laser-Cladding Stellite 6 Coating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(14): 184-190.
- [24] 谭宏斌, 刘道新, 张晓化, 等. 2Cr13 不锈钢表面电火花强化及磨损和冲蚀行为研究[J]. 机械科学与技术, 2007, 26(5): 662-667.
TAN Hong-bin, LIU Dao-xin, ZHANG Xiao-hua, et al. Study of Electrosparing Strengthening and Erosion Behavior of 2Cr13 Stainless Steel Surface[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2007, 26(5): 662-667.
- [25] 赵洪运, 田泽, 贺文雄, 等. Q235 钢表面等离子喷焊钴基自熔性高温合金工艺分析[J]. 焊接学报, 2017, 38(2): 47-50.
ZHAO Hong-yun, TIAN Ze, HE Wen-xiong, et al. Process Research of Co-Based Coating on Q235 Steel by PTAW [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2017, 38(2): 47-50.
- [26] 黄奔, 伏坤, 周建华, 等. 添加 Al₂O₃ 对粗晶 WC-10%Co 硬质合金力学性能和显微结构的影响[J]. 硬质合金, 2015, 32(5): 311-316.
HUANG Ben, FU Kun, ZHOU Jian-hua, et al. Effect of Al₂O₃ Addition on Mechanical Properties and Microstructure of Coarse-Grained WC-10%Co Cemented Carbide[J]. Cemented Carbide, 2015, 32(5): 311-316.
- [27] MIRSHEKARI G R, DAEE S, BONABI S F, et al. Effect of Interlayers on the Microstructure and Wear Resistance of Stellite 6 Coatings Deposited on AISI 420 Stainless Steel by GTAW Technique[J]. Surfaces and Interfaces, 2017, 9: 79-92.
- [28] VILHENA L M, FERNANDES C M, SOARES E, et al. Abrasive Wear Resistance of WC-Co and WC-AISI 304 Composites by Ball-Cratering Method[J]. Wear, 2016, 346-347: 99-107.
- [29] 刘爱莲, 毛楠楠, 徐家文. WC 含量对 CuZnAl 表面 Ni-P-WC 复合镀层耐磨性的影响[J]. 黑龙江科技大学学报, 2015, 25(5): 516-520.
LIU Ai-lian, MAO Nan-nan, XU Jia-wen. Effect of WC Content on Wear Properties of Electroless Ni-P-WC Composite Coating on Surface of CuZnAl Alloy[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2015, 25(5): 516-520.
- [30] 钟厉, 陈梦青, 罗明宝, 等. 混杂纤维增强低树脂基摩擦材料磨损机理及性能研究[J]. 表面技术, 2018, 47(3): 165-171.
ZHONG Li, CHEN Meng-qing, LUO Ming-bao, et al. Wear Mechanism and Properties of Low-Resin-Based Friction Materials Reinforced by Hybrid Fiber[J]. Surface Technology, 2018, 47(3): 165-171.
- [31] 周艳霞, 洪峰, 王华君, 等. 钴基碳化钨堆焊覆层的制备及耐磨性分析[J]. 锻压技术, 2019, 44(10): 152-156.
ZHOU Yan-xia, HONG Feng, WANG Hua-jun, et al. Preparation and Wear Resistance Analysis of Surfacing Coating for Cobalt-Based WC[J]. Forging & Stamping Technology, 2019, 44(10): 152-156.
- [32] 牛冲, 陈红. 碳素钢耐磨堆焊层的三体磨料磨损性能分析[J]. 热加工工艺, 2015, 44(7): 78-81.
NIU Chong, CHEN Hong. Performance Analysis on Abrasive Wear Trisomy of Carbon Steel Wear Resistance Hardfacing Layer[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(7): 78-81.