

等离子熔覆 Fe 基/WC-10Co-4Cr 涂层的 组织与性能研究

崔陈¹, 朱协彬¹, 程敬卿², 刘振华², 韩顺顺¹

(1.安徽工程大学 材料科学与工程学院, 安徽 芜湖 241000;

2.安徽鼎恒再制造产业技术研究院, 安徽 芜湖 241000)

摘要: **目的** 制备高强度和高硬度的耐磨性涂层, 用于已磨损的机械零件表面, 以延长其使用寿命, 避免机器因磨损而带来的各种故障。**方法** 采用等离子熔覆技术在 40CrMnMo 表面制备 WC-10Co-4Cr/Fe300 合金复合熔覆层, 研究不同质量分数 WC-10Co-4Cr 对熔覆层组织和性能的影响。利用金相显微镜、超景深光学显微镜、SEM、EDS、XRD 对熔覆层的组织形貌进行表征和物相分析, 借助数显微硬度计和销盘式摩擦磨损试验机测试熔覆层的硬度和耐磨性。**结果** WC-10Co-4Cr/Fe300 合金作为一种复合材料, 与基材形成了冶金结合, 结合区域无孔洞和裂纹。熔覆层微观结构随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加, 逐渐由柱状晶向树枝晶过渡, 它主要由 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 和 WC 相组成。熔覆层的平均硬度大致随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加而提高, 当 WC-10Co-4Cr 的质量分数达到 20% 时, 熔覆层的硬度最高 (518.5HV0.2), 大约是基体硬度的 1.7 倍。熔覆层的主要摩擦机理为磨粒磨损, 随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加, 熔覆层的耐磨性得到显著改善。当 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 30% 时, 其磨损量比基体的总磨损量少 0.018 6 g, 熔覆层的耐磨性最好。**结论** 加入的 WC-10Co-4Cr 粉末与 Fe300 合金粉末反应生成了 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 强化相, 显著提高了熔覆层的硬度和耐磨性。

关键词: 等离子熔覆技术; WC-10Co-4Cr/Fe300 合金; 显微组织; 硬度; 耐磨性能

中图分类号: TG455 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0167-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.014

Microstructure and Properties of Fe-Based/WC-10Co-4Cr Coatings by Plasma Cladding

CUI Chen¹, ZHU Xie-bin¹, CHENG Jing-qing², LIU Zhen-hua², HAN Shun-shun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui Polytechnic University, Anhui Wuhu 241000, China;

2. Anhui Dingheng Remanufacturing Industrial Technology Research Institute, Anhui Wuhu 241000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare wear-resistant coatings with high strength and hardness for the worn surface of mecha-

收稿日期: 2022-06-09; 修订日期: 2022-10-25

Received: 2022-06-09; **Revised:** 2022-10-25

基金项目: 国家科技重点实验室基金 (6142005180208)

Fund: Foundation of Key Laboratory of National Defense Technology (6142005180208)

作者简介: 崔陈 (1996—), 男, 硕士, 主要研究方向为金属材料的再制造工艺。

Biography: CUI Chen (1996-), Male, Master, Research focus: remanufacturing process of metal materials.

通讯作者: 朱协彬 (1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能金属材料, 增材制造与再制造表面工程技术。

Corresponding author: ZHU Xie-bin (1964-), Male, Doctor, Professor, Research focus: high performance metal materials, additive manufacturing and remanufacturing surface engineering technology.

引文格式: 崔陈, 朱协彬, 程敬卿, 等. 等离子熔覆 Fe 基/WC-10Co-4Cr 涂层的组织与性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 167-176.

CUI Chen, ZHU Xie-bin, CHENG Jing-qing, et al. Microstructure and Properties of Fe-Based/WC-10Co-4Cr Coatings by Plasma Cladding[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 167-176.

nical parts, to prolong their service life and avoid various faults caused by wear. WC-10Co-4Cr/Fe300 alloy composite coatings were prepared on the surface of 40CrMnMo by the plasma cladding technology. The effects of WC-10Co-4Cr content in different mass fractions on the microstructure and properties of the coatings were studied. The microstructure and phase of the cladding layer were characterized by metallographic microscope, ultra depth of field optical microscope, SEM, EDS and XRD. The hardness and wear resistance of the cladding layer were tested by a digital display hardness tester and a pin disc friction and wear tester. The results showed that the coating surface had good continuity without obvious cracks and holes. There was a clear interface between the cladding layer and the matrix of each sample, a thin and narrow white bright band could be clearly seen, no obvious holes and cracks appeared in the bonding area, and the coating and the matrix showed good metallurgical bonding. From the microstructure of the cross section of the cladding layer, with the increase of WC-10Co-4Cr content, the solidification rate of the cladding layer decreased, the temperature gradient and the undercooling degree were large, so the cellular crystals at the bottom of the cladding layer gradually increased. The dendrite content in the middle of the cladding layer increased. The EDS results showed that when the mass fraction of WC-10Co-4Cr was 30%, more WC melts and diffuses into the Fe based alloy, and the W content decreased with the distance from WC particles. With the increase of WC-10Co-4Cr alloy powder, hard phases such as $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$, $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$, WC and W_2C were formed in the cladding layer, and the surface grains were refined. Therefore, the average hardness of the cladding layer had been significantly improved. When the mass fraction of WC-10Co-4Cr reached 20%, the hardness of the cladding layer was 518.5HV0.2, about 1.7 times that of the substrate. The main friction mechanism of the cladding layer was abrasive wear. The average friction coefficients of matrix and Fe-based cladding layer were about 0.90 and 0.77 respectively, and there was little difference between them. The average friction coefficients of WC-10Co-4Cr coating with 10%, 20% and 30% WC-10Co-4Cr content were about 0.70, 0.61 and 0.54 respectively. In terms of friction coefficient, WC-10Co-4Cr/Fe cladding layer was significantly lower than that of matrix and Fe matrix. With the gradual increase of WC-10Co-4Cr content, the wear loss weight on the surface of the cladding layer gradually decreased, indicating that the wear resistance of the cladding layer gradually became better. The wear resistance of the cladding layer with 30% WC-10Co-4Cr was the best, and its wear amount was only 0.007 9 g, which was 0.018 6 g less than the total wear amount of the substrate. From the wear morphology of the surface of the cladding layer, it could be seen that with the increase of WC-10Co-4Cr content, the surface of the cladding layer tended to be smooth, and there was no large number of deep furrows. The wear degree was significantly reduced, which could greatly improve the wear resistance of the substrate surface. In conclusion, the addition of $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ strengthening phase formed by the reaction of WC-10Co-4Cr powder and Fe300 alloy powder significantly improves the hardness and wear resistance of the cladding layer.

KEY WORDS: plasma cladding technology; WC-10Co-4Cr/Fe300 alloy; microstructure; hardness; wear-resisting performance

等离子熔覆技术是在激光熔覆、等离子堆焊等技术基础上发展起来的一种金属表面处理技术,其特点是熔覆材料种类多,熔覆组织结构细小且均匀,熔覆层与基体为冶金结合,成本低,效率高^[1-4],其过程涉及高温质化、混合、扩散、反应、固化等^[5]。与激光熔覆技术相比,等离子熔覆技术具有设备成本低、操作简单、无污染等独特优势^[6-10]。

Fe 基涂层具有硬度高和耐磨性好等特点,受到大量学者的关注。Fe 基涂层的材料成本远低于 Co 基、Ni 基合金^[11-14]。WC 颗粒的高熔点和高硬度,以及 WC 颗粒与 Fe 基金属的零浸润角,使其比其他陶瓷相形成的颗粒更容易制备^[15-17]。Ni、Co 和 Fe 等金属可以很好地润湿 WC 和其他高硬度材料,并经常与 WC 形成复合粉末,显著提高了金属材料的表面耐磨性^[18-20]。张孟良等^[21]通过等离子熔覆技术制备了带有外加和内生联合 WC 颗粒的 Fe 基合金涂层,结果表

明,在熔覆合金粉末中添加 W 元素,有效地提高了涂层的硬度和耐磨性。此外,随着内生 WC 的增多,熔池合金液体的密度增大,减弱了外加 WC 的下沉趋势。李刚等^[22]通过激光熔覆技术制备了 WC/Fe 基熔覆层,研究发现涂层亚表层区的硬度最高,中层区的耐磨性能和抗腐蚀性能最好。李运初等^[23]采用低温超音速火焰喷涂技术(LT-HVOF)制备了超细粉末 WC-10Co-4Cr 涂层,通过与超音速火焰喷涂技术(HVOF)制备的超细粉末 WC-10Co-4Cr 涂层对比发现,在 HVOF 涂层中存在富 Cr 带,在载荷作用下易形成裂纹,因此其耐磨性能比 LT-HVOF 涂层低。黄伟等^[24]采用 HVAF 喷涂超细 WC-10Co-4Cr 粉末涂层,对比研究了超细和常规 WC-10Co-4Cr 粉末喷涂制备涂层的性能,结果表明,2 种材料均能对基体起到良好的保护作用,其磨损机理基本一致。主要差异在于,超细粉末涂层的致密度更高,组织更加均匀,提高了涂

层的耐腐蚀性。常乐怡等^[25]利用超音速火焰喷涂技术制备了微米结构、亚微米结构、纳米结构及多尺度结构的 WC-10Co-4Cr 涂层, 研究了 WC 粒度对 WC-10Co-4Cr 复合粉末表面和内部结构及其涂层的孔隙率、硬度分布和断裂韧性的影响。结果表明, 涂层均与基体结合良好, 随着 WC 粒度的减小, 涂层的显微硬度得到提高, 断裂韧性降低。多尺度 WC-10Co-4Cr 涂层的硬度分布相对均匀, 同时具备较高的显微硬度和断裂韧性。文中采用等离子熔覆工艺在 40CrMnMo 钢表面制备 WC-Co-Cr/Fe300 合金复合熔覆层, 研究不同质量分数的 WC-Co-Cr 粉末对 Fe300 合金复合熔覆层组织、硬度和耐磨性的影响, 并与基体材料的硬度和耐磨性进行对比, 以期获得性能更佳的熔覆层。

1 实验

1.1 材料

选用的基材为 40CrMnMo 钢板, 基板尺寸为 150 mm×150 mm×20 mm。在进行熔覆试验前, 用砂纸去除钢板表面的毛刺和锈迹, 然后将钢板放入无水乙醇中用超声波清洗, 随后烘干。熔覆材料包括 Fe300 合金粉末和 WC-10Co-4Cr 粉末, 各熔覆材料的化学

成分见表 1, 在 SEM 下的微观形貌如图 1 所示。可以看出, 粉末颗粒的球形度非常完整, 表面相对光滑, 颗粒分布均匀。采用 BT-9300ST 激光粒度分布仪测得 Fe300 合金粉末粒径分布在 10~200 μm, WC-10Co-4Cr 粉末粒径分布在 5~200 μm。

1.2 方法

将质量分数分别为 0、10%、20%、30% 的 WC-10Co-4Cr 粉末加入 Fe300 合金粉末中进行 4 组实验: a 组实验, Fe300; b 组实验, Fe300 (90%) + WC-10Co-4Cr (10%); c 组实验, Fe300 (80%) + WC-10Co-4Cr (20%); d 组实验, Fe300 (70%) + WC-10Co-4Cr (30%)。将 WC-10Co-4Cr 粉末与 Fe300 合金粉末均匀混合, 采用 WS-400L 等离子熔覆设备在基体表面制备 WC-10Co-4Cr/Fe300 合金复合熔覆层。等离子熔覆实验参数见表 2。

在熔覆完成后, 采用线切割机将试样切割成 10 mm×10 mm×10 mm 的样块, 然后用 150—2000 目砂纸依次研磨试样块, 再使用 MPD-2 金相磨抛机对样块进行抛光, 用无水乙醇对样块表面进行清洗, 以去除油污和金属碎屑, 然后用吹风机吹干, 用棉签蘸王水在试样表面进行 5 s 的腐蚀处理, 立即用清水洗掉残留的腐蚀液, 再用纯水冲洗, 最后用吹风机吹干。

表 1 熔覆材料的主要化学成分
Tab.1 Main chemical composition of cladding materials

Material	Mass fraction/%								
	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Co	Fe	WC
Fe300	<0.05	1.071	0.086	12.675	4.855	1.405		Bal.	
WC	≤4.5			4			10		Bal.

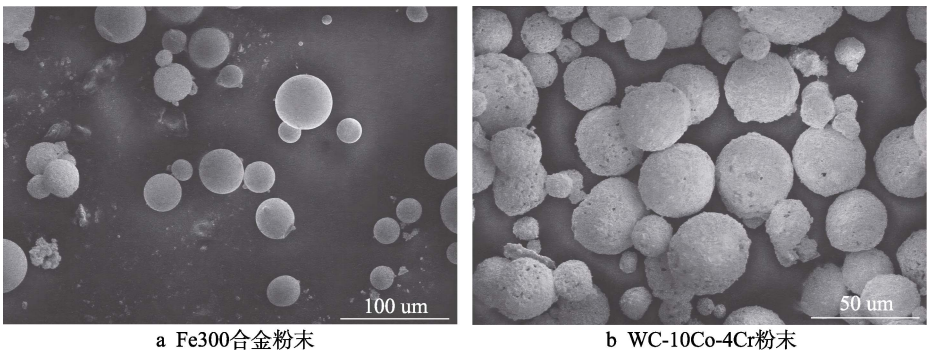


图 1 熔覆材料的微观形貌
Fig.1 Microstructure of cladding materials: a) Fe300 alloy powder; b) WC-10Co-4Cr powder

表 2 等离子熔覆实验参数
Tab.2 Plasma cladding experimental parameters

Cladding current/A	Ion gas flow rate/(L·min ⁻¹)	Powder feeding speed/(g·min ⁻¹)	Welding speed/(mm·s ⁻¹)	Oscillation amplitude/mm	Frequency/Hz
165	4	7.5	2	20	1.2

1.3 表征与测试

利用 M3LY630T 金相显微镜、基恩士 VH-5000 超景深光学显微镜,结合 S4800 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 及能谱仪 (EDS)、德国布鲁克 D8 型 X 射线衍射仪 (XRD),分析熔覆层的微观组织演变规律。采用 TMVS-1 数显显微硬度计测量试样块的显微硬度,载荷为 200 N,加载时间为 10 s。为了减少测量过程中出现的偶然误差,提高测量结果的准确性、科学性,在试样块每隔 1 mm 的地方测 1 个点,共测量 14 个点,然后取涂层硬度平均值。使用 MPX-3G 销盘摩擦磨损试验机,对试样块进行摩擦磨损测试,摩擦副材料为 Al_2O_3 ,试验力为 50 N,试验转速为 50 r/min,摩擦半径为 2 mm,试验时间为 20 min。在正式磨损前后用无水乙醇清洗试样块,然后用吹风机吹干,用精度为 0.000 1 g 的奥豪斯 CP114 电子天平测量磨损前后试样块的质量,测量 3 次,取其平均值。计算试样块的磨损量,以衡量其耐磨性能,并与测量的基体材料 40CrMnMo 的磨损情况进行对比,以基体材料的磨损质量损失与添加 WC-10Co-4Cr 粉末熔覆层的磨损质量损失之比表示该试验材料的相对耐磨性。采用扫描电子显微镜 (SEM) 观察熔覆层磨损痕迹的表面形貌。

2 结果与分析

2.1 表面宏观形貌

不同质量分数 WC-10Co-4Cr 粉末熔覆层的宏观形态如图 2 所示。可以看出,在 40CrMnMo 钢基体表面获得了连续性好,无明显气孔、塌陷和裂纹,与基体呈冶金结合的 WC-10Co-4Cr/Fe300 合金复合熔覆层,表明其熔覆性能良好。

2.2 显微组织分析

不同质量分数 WC-10Co-4Cr/Fe300 合金复合熔

覆层的横截面微观形貌如图 3 所示。由图 3 可见,熔覆层与基体之间都存在清晰的界面,可以清楚地看到一条细窄、白色、明亮的条带,在结合区未出现明显的孔洞和裂纹;熔覆层的稀释率较低,形成了良好的冶金结合,涂层组织的致密度较高,未发现裂纹或其他组织缺陷。在铁基合金粉末中加入 WC-10Co-4Cr 后,在涂层底部的温度梯度作用下,晶粒组织发生了明显变化,由胞状晶转变为柱状晶,晶粒也有一定程度的细化。这种现象的主要原因:在熔覆层中,WC 颗粒在高温作用下分解,熔覆层中的 C 和 W 原子含量迅速上升,碳化物的数量也随之增加,发生了一定程度的晶粒细化;WC 颗粒的加入对晶粒的生长起到了抑制作用。

根据凝固理论,结晶参数 G/R (G 表示温度梯度, R 表示凝固速率) 决定了凝固组织的形态^[26]。从熔覆层与基体界面结合处至熔覆层顶部,熔覆层的微观组织结构逐渐发生改变,即结合区为平面晶,往上为柱状晶和胞状晶,接着为定向生长的树枝晶,顶部多为等轴晶形态。这是由于结合界面处的结晶参数 G/R 最大,越往熔覆层顶部结晶参数 G/R 越小。随着 WC-10Co-4Cr 含量的增多,熔覆层中的晶体越来越细化,数量也增多。当添加到熔覆层中的 WC-10Co-4Cr 含量为 0 时,即为纯 Fe300 合金粉末时,晶粒多为柱状晶,均匀分布。随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加,熔覆层组织从柱状晶形态慢慢转变为亚共晶组织的树枝晶形态,在微观结构中树枝状趋势增大,组织变细。说明加入 WC-10Co-4Cr 粉末可以起到细化晶粒和微观组织的作用。在熔覆过程中,熔覆粉末和基体在等离子弧的作用下熔化,并迅速冷却、凝固,形成了熔池,凝固首先发生在熔覆层底部。如图 3d 所示,熔覆层底部为粗大的胞状枝晶,且随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加,熔化的合金粉末与基体材料之间形成了液-固界面,凝固速率降至 0,温度梯度逐渐变大,过冷度随之变大,胞状晶变大。

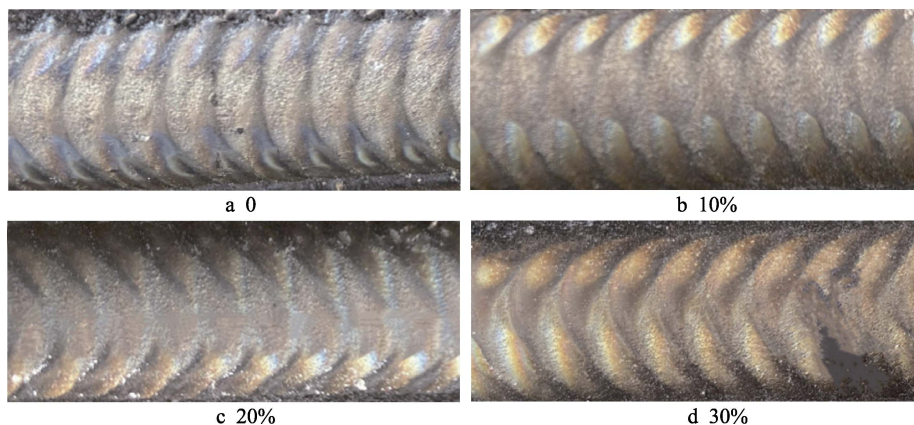


图 2 不同质量分数 WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphology of Fe-base alloy cladding reinforced by WC-10Co-4Cr with different mass fractions

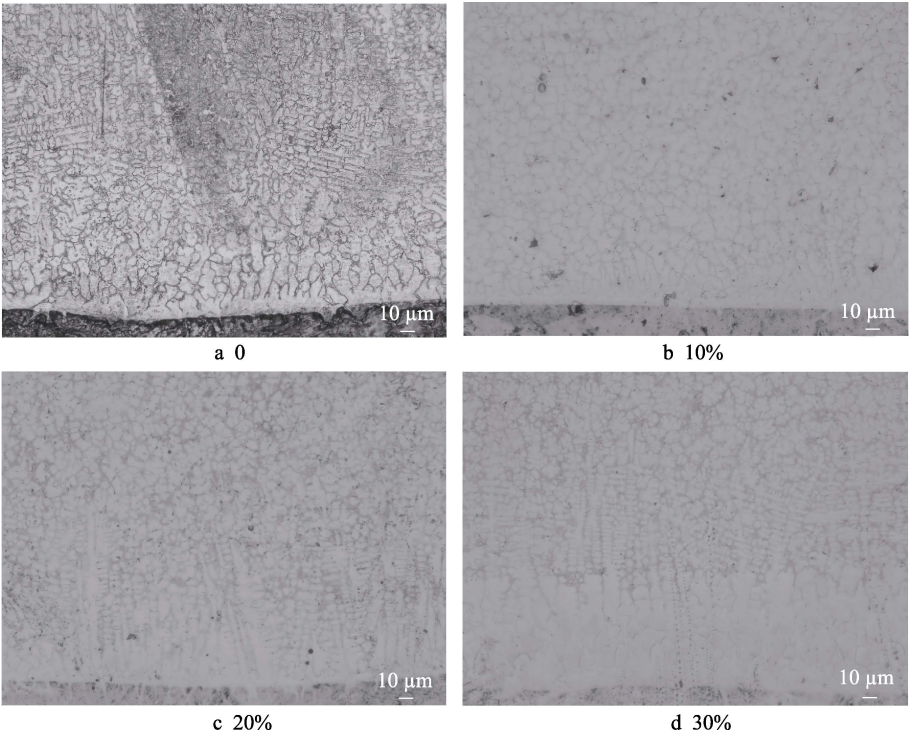


图 3 不同质量分数 WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层的横截面微观形貌
Fig.3 Microstructure of Fe-base alloy cladding layer reinforced by WC-10Co-4Cr with different mass fractions

质量分数为 30% 的 WC-10Co-4Cr/Fe300 复合熔覆层的 SEM 微观组织形貌如图 4 所示, 可以看到在熔覆层中生成鱼骨状组织结构。对不同区域的成分进行分析, 结果见表 3, 可以发现, 同一熔覆层内 A 处枝晶区域的 Fe 元素含量比 B、C 处枝晶区域的 Fe 元素含量多, W 元素含量则明显减少, 说明较多的 WC 溶解, 并扩散到铁基合金中, 生成了硬质碳化物, 提高了涂层的硬度和耐磨性。

在基体组织中 (A 点), Fe 和 Co 元素的含量较高, 基体组织主要由 Cr_{23}C_6 和 $\gamma\text{-Fe}$ 等碳化物组成。在 B 和 C 处, 元素含量相当接近, 对应的 W 和 Fe 元素的质量分数分别为 54.04%、23.64%, 52.33%、27.08%, 同时 Cr 元素的含量较少。可以看出, 在生

表 3 图 4 中熔覆层 A、B、C 点的能谱分析结果
Tab.3 EDS analysis results of cladding coating at points A, B and C in Fig.4

Element	at. %		
	Point A	Point B	Point C
Fe	64.98	23.64	27.08
W	8.79	54.04	52.33
Cr	8.72	8.15	9.98
C	7.24	10.80	8.60
Co	6.14	1.77	2.01
Ni	3.31		
Total	100	100	100

成相中 Fe、W 元素的含量较高, 结合 XRD 图谱 (图 5) 可知, 鱼骨状组织主要为富含钨的 $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 和 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 化合物, 还有少量的 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 化合物。

2.3 物相分析

WC-10Co-4Cr 粉末的 XRD 图谱如图 5a 所示, WC-10Co-4Cr 含量为 0 的 Fe300 合金复合熔覆层的 XRD 图谱如图 5b 所示, WC-10Co-4Cr 质量分数分别为 10%、20%、30% 的 Fe300 合金复合熔覆层的 XRD 图谱如图 5c 所示。从图 5a 可以看出, WC-10Co-4Cr 粉末的物相组成为 WC、Co、 CoW_3C 相。从图 5b 可以看出, 熔覆层的主要物相为 $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$ 、 $\gamma\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 相。从图 5c 可以看出, 熔覆层的主要物相为 Cr_{23}C_6 、 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、

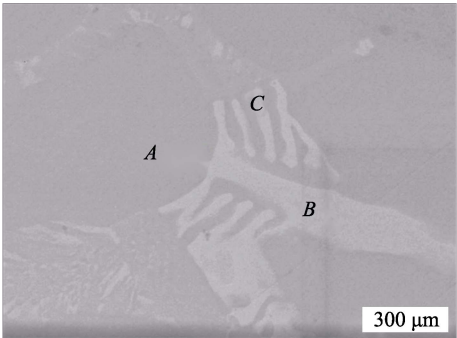


图 4 质量分数为 30% 的 WC-10Co-4Cr/Fe300 复合熔覆层 SEM 微观组织形貌
Fig.4 SEM microstructure morphology of WC-10Co-4Cr/Fe300 composite cladding layer with mass fraction of 30%

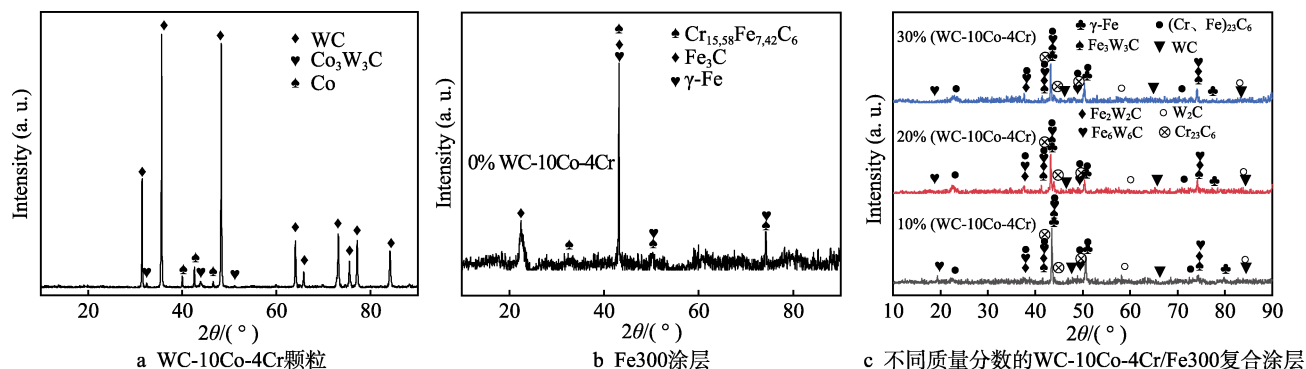


图5 WC-10Co-4Cr 颗粒、WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of WC-10Co-4Cr particles, WC-10Co-4Cr reinforced Fe-base alloy cladding: a) WC-10Co-4Cr alloy; b) Fe300 coating; c) WC-10Co-4Cr/Fe300 composite coatings with different mass fractions

WC 和 W_2C 相, W_2C 的存在证实添加的 WC 在高温下发生了分解反应, 且熔覆层中的铁元素可以与未分解的 WC 颗粒和新生的 W_2C 硬质相生成 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ [27]。从峰位来看, 3 个试样的衍射峰基本相同, 只是相对强度存在差异。因为 WC-10Co-4Cr 含量不同, 导致生成物相含量发生变化, W_2C 峰的衍射强度呈现缓慢增加的趋势, 表明原位合成的 W_2C 相含量逐渐增加。三者的基体组织均为 $\gamma\text{-Fe}$, 该相的塑性较好。熔池内部的 WC 颗粒在高温作用下分解, 促进 W 和 C 元素在枝晶与枝晶之间形成固溶体。由于 W 元素过饱和, 导致晶格变形, 从而抑制了位错运动, 防止了晶界滑移, 提高了合金固溶体在熔覆层中的强度和硬度, 起到了硬化固溶体的作用 [28]。

2.4 显微硬度分析

不同质量分数 WC-10Co-4Cr 的 Fe300 合金复合熔覆层的显微硬度测试结果如图 6 所示。从涂层顶部开始, 每隔 0.1 mm 测 1 次, 对 4 种涂层的显微硬度进行定量分析。Fe300 涂层和 WC-10Co-4Cr/Fe300 复合涂层的硬度变化规律基本一致, 即涂层表面的硬度高, 过渡区域的硬度逐渐降低, 基体的硬度趋于平缓。不同之处在于, WC-10Co-4Cr/Fe300 复合涂层在涂层中部的硬度明显增大, 然后缓慢下降。Fe300 涂层的硬度基本稳定在 337.1HV0.2。在熔覆过程中, 涂层受热均匀, 使得组织分布均匀, 故 Fe300 涂层的硬度基本不变。不同质量分数的 WC-10Co-4Cr (10%、20%、30%) 增强 Fe300 合金复合熔覆层的平均显微硬度分别是 403.0HV0.2、493.7HV0.2、476.1HV0.2。由于 WC 的沉积, 在涂层中部存在较多的 WC、 W_2C , 因此硬度显著增大, 随后缓慢下降。可见, 添加 WC-10Co-4Cr 明显增强了熔覆层的硬度, 在 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 20% 时, 熔覆层的表面硬度达到最大值 (518.5HV0.2), 约是基体硬度的 1.7 倍; 在 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 10% 时, 熔覆层的硬度最低 (393.5HV0.2); 在 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 30%

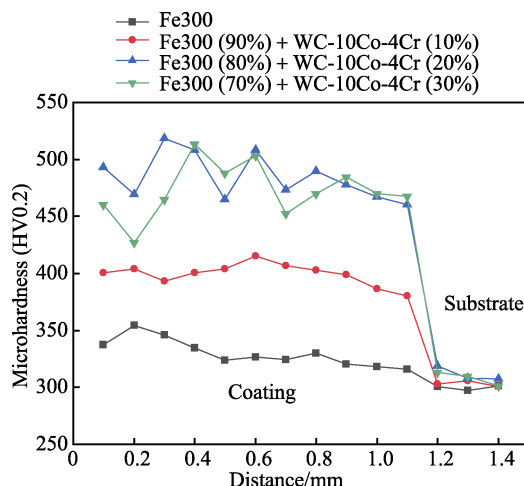


图6 WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层的显微硬度

Fig.6 Microhardness of WC-10Co-4Cr reinforced FE-based alloy cladding layer

时, 熔覆层的硬度比 20% 时略微减小。这是因为当 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 30% 时, 熔覆层的大量 WC 颗粒团聚, 并沉积在涂层底部, 使得熔覆层顶部和中部在等离子束作用下形成的硬相比 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 20% 时少, 因而其平均硬度也略微降低。

当 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 0 时, 即熔覆材料为 Fe300 合金粉末时, 熔覆层中生成了 $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$ 和 Fe_3C 硬质相, 提高了熔覆层的硬度。随着 WC-10Co-4Cr 合金粉末含量的增加, 熔覆层的硬度进一步增大, 其原因有以下 2 点: 熔覆层中生成了 $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、WC 和 W_2C 等硬质相; 随着 WC-10Co-4Cr 合金粉末的增加, 熔覆层表面晶粒得到细化。如图 7 所示, 基于细晶强化作用, 熔覆层的表面硬度显著提升。

2.5 摩擦磨损性能分析

摩擦磨损测试结果表明, 滑动摩擦因数 (μ) 随着时间的推移而增大, 大致呈上升趋势。从图 8 可以看出, 基体和 Fe 基熔覆层的平均摩擦因数分别约为

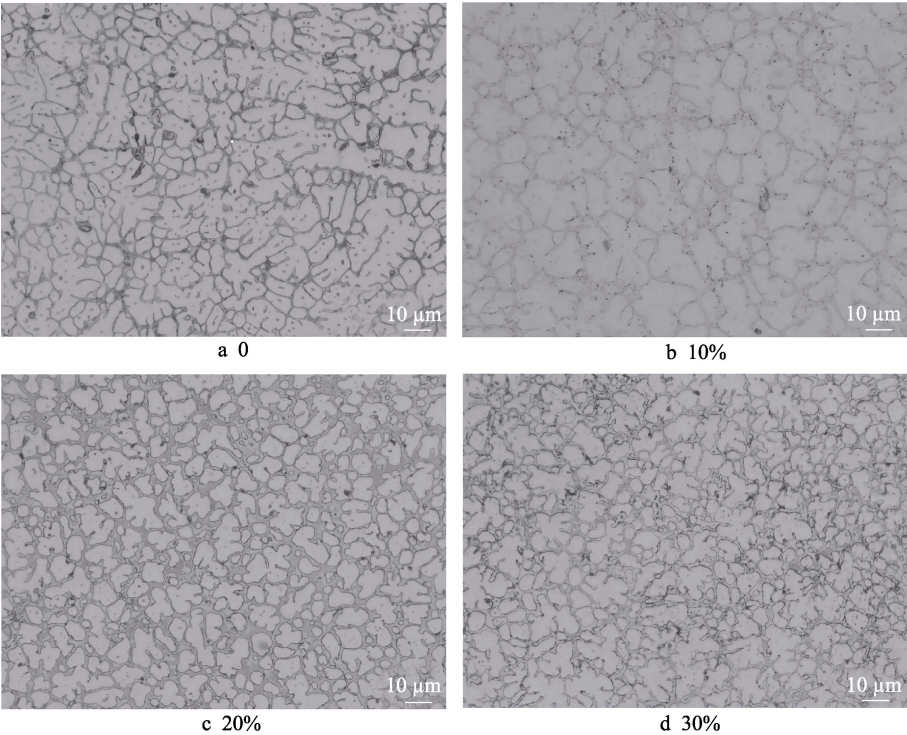


图 7 不同质量分数 WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层的表面微观形貌
Fig.7 Surface microstructure of Fe-based alloy cladding reinforced by WC-10Co-4Cr with different mass fractions

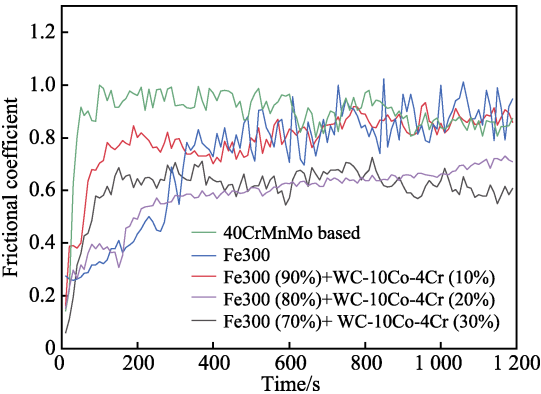


图 8 WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层摩擦因数随时间的变化曲线

Fig.8 Variation curve of friction coefficient of WC-10Co-4Cr reinforced Fe-based alloy cladding layer with time

0.90、0.77，两者差别不大；WC-10Co-4Cr 质量分数为 10%、20%、30%的熔覆层的平均摩擦因数分别约为 0.70、0.61、0.54。WC-10Co-4Cr/Fe 熔覆层的摩擦因数比基体和 Fe 基的摩擦因数小得多。由表 4 可知，随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加，熔覆层的表面磨损量逐渐减少，说明熔覆层的耐磨性能逐渐变好。这是因为在等离子熔覆过程中加入的 WC-10Co-4Cr 在基体相中发生了固溶强化作用，熔覆层基体的强韧性得到提高，有助于形成硬质的镶嵌颗粒，从而提升熔覆层的耐磨性^[29]。WC-10Co-4Cr 质量分数为 30%的熔覆层的耐磨性最好，其磨损量只有 0.007 9 g，比基体的总磨损量少 0.018 6 g。

表 4 WC-10Co-4Cr 增强 Fe300 合金熔覆层的磨损量
Tab.4 Wear of cladding layer of Fe300 alloy reinforced by WC-10Co-4Cr

Alloy coating	Wear loss/g
40CrMnMo steel	0.026 5
Fe300 (100%)+WC-10Co-4Cr (0%)	0.016 5
Fe300 (90%)+WC-10Co-4Cr (10%)	0.015 3
Fe300 (80%)+WC-10Co-4Cr (20%)	0.011 6
Fe300 (70%)+WC-10Co-4Cr (30%)	0.007 9

40CrMnMo 基体表面的磨损情况如图 9 所示，可见大量较深的犁沟，且存在大量由金属屑脱落引起的凹坑。这是因为基体材料的耐磨性较差，在摩擦磨损过程中摩擦球与基体表面接触，产生了大量热量，使得基体材料黏附于摩擦球，在摩擦球与被测表面的相对滑动过程中产生了较大的应力，疲劳剥落导致凹坑的形成。基体磨损的主要机理为磨粒磨损和黏着磨损。Fe300 合金复合熔覆层表面磨损形貌如图 10 所示，基体表面有较宽的划痕和较深的犁沟，说明 Fe300 合金复合熔覆层的硬度较低，硬质磨粒的磨损抵抗程度较差，出现轻微剥落，磨损机理主要为磨粒磨损。不同质量分数 WC-10Co-4Cr 的 Fe300 合金复合熔覆层在摩擦磨损试验后，其 SEM 形貌如图 11 所示，熔覆层表面均出现了深浅程度不同的犁沟。随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加，熔覆层表面趋于光滑，未见数量较多且较深的犁沟槽，磨损程度显著降低，在很大程度上改善了基体表面的耐磨性。熔覆层组织中

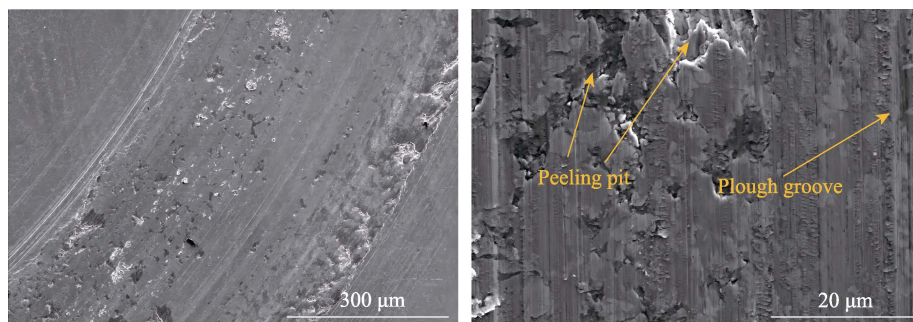


图 9 40CrMnMo 基体摩擦磨损试验后的 SEM 形貌
Fig.9 SEM morphology of 40CrMnMo matrix after friction and wear test

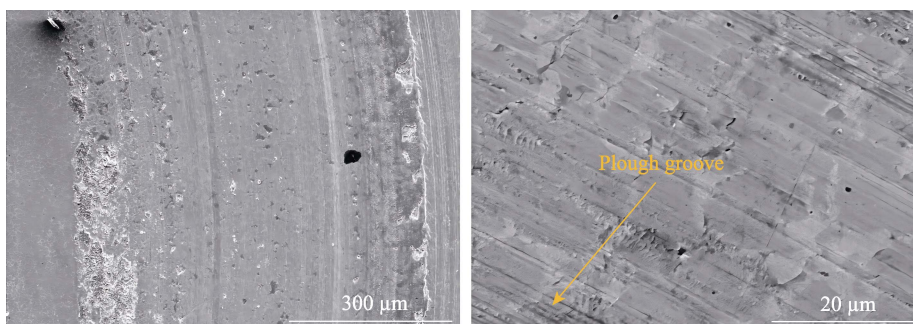


图 10 Fe300 合金熔覆层摩擦磨损试验后的 SEM 形貌
Fig.10 SEM morphology of Fe300 alloy cladding after friction and wear test

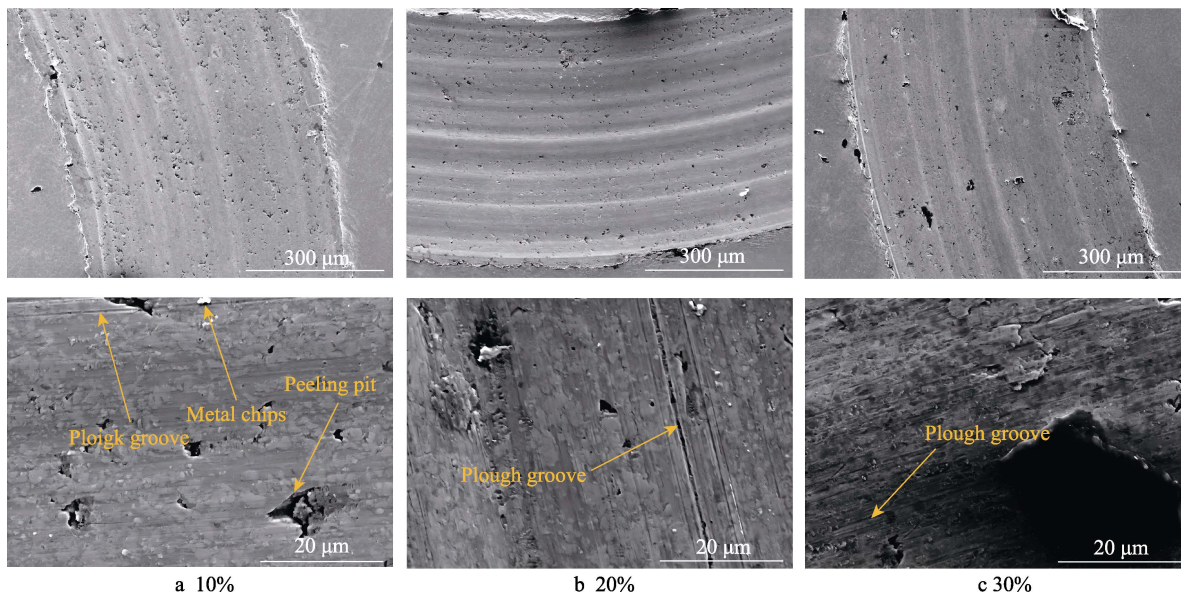


图 11 不同质量分数 WC-10Co-4Cr 增强铁基合金熔覆层摩擦磨损试验后的 SEM 形貌
Fig.11 SEM morphology of Fe-based alloy cladding reinforced by WC-10Co-4Cr with different mass fractions after friction and wear test

溶解的 WC 固溶于枝晶与枝晶间, 形成了 Fe-W-Cr 类化合物或 W_2C , 它们具有高强度和硬度, 都能提高熔覆层的耐磨性。未溶解的 WC 颗粒与熔覆层良好结合, 也有助于提高熔覆层的耐磨性。可见 WC 颗粒在基体中起到了良好的保护作用, 可以防止磨粒磨损, 基体通过较好的界面结合, 对 WC 颗粒起到了支撑作用, 能够有效防止 WC 颗粒从基体脱离^[30-32]。

由图 11e、f 可知, WC-10Co-4Cr 质量分数为 30%

的熔覆层表面趋于光滑, 无疲劳剥落坑及金属碎屑, 犁沟数量显著减少, 且未加深。由表 4 可知, WC-10Co-4Cr 质量分数为 30% 的熔覆层在摩擦磨损试验后, 其磨损质量最低, 说明其耐磨性最好。新生硬质相和未熔融 WC 均匀分布在熔覆层中, 可以在一定程度上减缓磨粒对熔覆层表层的犁削作用^[33], 大大提高熔覆层表面的耐磨性。在硬度变化曲线中, WC-10Co-4Cr 质量分数为 20% 熔覆层的硬度略大于

WC-10Co-4Cr 质量分数为 30%熔覆层的硬度, 而 WC-10Co-4Cr 质量分数为 30%熔覆层的耐磨性能比 WC-10Co-4Cr 质量分数为 20%熔覆层的耐磨性能好, 说明硬度的高低与耐磨性能的好坏只在一定条件下存在关联。当 WC-10Co-4Cr 含量在一定范围内时, 合金涂层的组织分布均匀, 且致密性较好, 耐磨性能也随之变好。

3 结论

1) 利用等离子熔覆技术在 40CrMnMo 钢基板上制备不同质量分数 WC-10Co-4Cr 的 WC-10Co-4Cr/Fe300 合金复合熔覆层, 熔覆层为冶金结合, 熔覆层与基体存在明显界面, 表现为一条细窄的白亮带, 结合区无孔洞。随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加, 熔覆层中树枝晶数量越来越多, 晶粒变得更细化。

2) 在 WC-10Co-4Cr 的含量为 0 时, 即为纯 Fe300 合金粉末时, 熔覆层组织主要为 Fe_3C 、 $\text{Cr}_{15.58}\text{Fe}_{7.42}\text{C}_6$ 和 $\gamma\text{-Fe}$ 相; 加入 WC-10Co-4Cr 后发生熔解, 熔覆层组织为 $\gamma\text{-Fe}$ 、 $\text{Fe}_2\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ 、 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 、 Cr_{23}C_6 、WC 和 W_2C 相。由于 $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 相的析出量增大, 且存在未熔的 WC 颗粒, 使得熔覆层表面晶粒细化。基于细晶强化机理, 熔覆层的硬度显著增大, 在 WC-10Co-4Cr 的质量分数为 20%时, 熔覆层的硬度最大 (518.5HV0.2), 约是基体硬度的 1.7 倍。

3) 在熔覆层表面均出现了深浅不一的犁沟槽, 随着 WC-10Co-4Cr 含量的增加, 磨损表面逐渐趋于光滑, 疲劳剥落凹坑消失。熔覆层的耐磨性能在 WC-10Co-4Cr 质量分数为 30%时最佳, 平均摩擦因数为 0.54, 磨损量为 0.007 9 g, 比基体的总磨损量少 0.018 6 g, 其磨损机理主要为磨粒磨损。

参考文献:

- [1] 周泽华, 丁莹, 王泽华, 等. 反应等离子熔覆原位合成 WC 增强铁基合金涂层的工艺优化[J]. 机械工程材料, 2016, 40(10): 24-29.
- [2] CHEN Bai-yang, GAO Pei-hu, ZHANG Bo, et al. Wear Properties of Iron-Based Alloy Coatings Prepared by Plasma Transfer Arc Cladding[J]. Coatings, 2022, 12(2): 243.
- [3] 庞德禹, 张尚毅, 周晓宏. 等离子熔覆金属基/陶瓷复合涂层性能分析[J]. 兰州工业学院学报, 2022, 29(1): 65-67.
- [4] 尹相恺. 等离子熔覆镍基合金熔池形状及深度研究[J]. 冶金与材料, 2021, 41(5): 55-56.
- [5] YIN Xiang-kai. Study on the Shape and Depth of Molten Pool of Plasma Cladding Nickel-Based Alloy[J]. Metallurgy and Materials, 2021, 41(5): 55-56.
- [6] YUAN Ren-yue, BAI Xue-wei, LI Hao-zhe, et al. Effect of WC Content on Microstructure, Hardness, and Wear Properties of Plasma Cladded Fe-Cr-C-WC Coating[J]. Materials Research Express, 2021, 8(6): 066302.
- [7] 时运, 胡荣祥, 马骏, 等. 外加磁场对等离子熔覆 Fe313 合金涂层组织性能的影响[J]. 材料导报, 2020, 34(24): 24127-24131.
- [8] SHI Yun, HU Rong-xiang, MA Jun, et al. Effect of External Magnetic Field on Microstructure and Properties of Plasma Cladding Fe313 Alloy Coating[J]. Materials Reports, 2020, 34(24): 24127-24131.
- [9] 高万东, 胡孔友, 王赛龙, 等. 不同等离子熔覆铁基合金涂层在阀门密封面上的应用[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(14): 1079-1084.
- [10] GAO Wan-dong, HU Kong-you, WANG Sai-long, et al. Application of Different Plasma-Clad Alloy Coatings on Sealing Surface of Valve[J]. Electroplating & Finishing, 2021, 40(14): 1079-1084.
- [11] 薛春旭, 江少群, 王刚, 等. $w(\text{Ti}+\text{B}_4\text{C}+\text{C})/w(\text{Ni60A})$ 对等离子熔覆镍基复合涂层结构与性能的影响[J]. 机械工程材料, 2021, 45(5): 15-21.
- [12] XUE Chun-xu, JIANG Shao-qun, WANG Gang, et al. Effect of $w(\text{Ti}+\text{B}_4\text{C}+\text{C})/w(\text{Ni60A})$ on Structure and Performance of Nickel-Based Composite Coating by Plasma Cladding[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45(5): 15-21.
- [13] 胡明强. Mn13 钢等离子熔覆碳化钨-镍基合金复合涂层组织与性能的研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2021: 1-70.
- [14] HU Ming-qiang. Study on the Microstructure and Properties of Mn13 Steel Plasma Fusion Coated Tungsten Carbide-Nickel Based Alloy Composite Coating[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021: 1-70.
- [15] 李百奇. 等离子熔覆原位 VC 颗粒增强铁基复合材料覆层的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021: 1-87.
- [16] LI Bai-qi. Research on In-situ VC Particle Reinforced Iron Matrix Composite Coating by Plasma Cladding[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021: 1-87.
- [17] 陶庆, 王聪, 沈承金, 等. 等离子熔覆 Fe 基/Co-WC 涂层的组织演变及性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(9): 2245-2249.
- [18] TAO Qing, WANG Cong, SHEN Cheng-jin, et al. Microstructures Evolution and Properties of Fe-Based/Co-WC Cladding Coating by Plasma Cladding[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2015, 44(9): 2245-2249.
- [19] ZHUKOV A S, VASILYEVA E A, STARITSYN M V, et al. Performance Analysis of Plasma Cladding Metal Matrix/Ceramic Composite Coating[J]. Journal of Lanzhou Institute of Technology, 2022, 29(1): 65-67.

- et al. Structural Studies of Samples Manufactured by Selective Laser Melting of the Fe-Based Powder[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2022, 2182(1): 012085.
- [13] JI Xiu-lin, LUO Chan-yuan, JIN Juan, et al. Tribocorrosion Performance of 316L Stainless Steel Enhanced by Laser Clad 2-Layer Coating Using Fe-Based Amorphous Powder[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 17: 612-621.
- [14] BIJALWAN P, SINGH C, KUMAR A, et al. Corrosion Behaviour of Plasma Sprayed Fe Based Metallic Glass ($\text{Fe}_{73}\text{Cr}_2\text{Si}_{11}\text{B}_{11}\text{C}_3$ (at.%) Coatings in 3.5% NaCl Solution[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2021, 567: 120913.
- [15] 潘锋, 刘家义, 杜占, 等. 超细碳化钨制备过程及机理研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(11): 5455-5467.
- PAN Feng, LIU Jia-yi, DU Zhan, et al. Research Progress on Preparation Process and Mechanism of Ultrafine Tungsten Carbide[J]. CIESC Journal, 2021, 72(11): 5455-5467.
- [16] KHALLAF A H, BHLLOL M, DAWOOD O M, et al. Effect of Tungsten Carbide (WC) on Electrochemical Corrosion Behavior, Hardness, and Microstructure of CrFeCoNi High Entropy Alloy[J]. Journal of Engineering and Applied Science, 2022, 69(1): 1-17.
- [17] HU Rong, ZHANG Jun, WANG Rui-dong, et al. Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of WC Reinforced Co-Based Composite Coating on Copper[J]. Materials Letters, 2022, 319: 132262.
- [18] 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.
- [19] PU Juan, SUN Yu-bo, WU Lei, et al. Effect of CeO_2 Content on Microstructure and Properties of Ni-Based Tungsten Carbide Layer by Plasma Arc Cladding[J]. Coatings, 2022, 12(3): 342.
- [20] 郭红丽, 李勇. 激光熔覆制备 Ni60-WC-Co 复合涂层工艺与性能研究[J]. 精密成形工程, 2022, 14(12): 184-190.
- GUO Hong-li, LI Yong. Study on technology and properties of Ni60-WC-Co composite coating prepared by laser cladding[J]. Precision Forming Engineering, 2019, 14(12): 184-190.
- [21] 张孟良, 汤文博, 李百奇, 等. 等离子熔覆添加和内生联合 WC 颗粒增强铁基涂层的组织和性能[J]. 金属热处理, 2022, 47(2): 200-205.
- ZHANG Meng-liang, TANG Wen-bo, LI Bai-qi, et al. Microstructure and Properties of Additional and in Situ Synthesized WC Particle Reinforced Iron-Based Coatings Prepared by Plasma Cladding[J]. Heat Treatment of Metals, 2022, 47(2): 200-205.
- [22] 李刚, 熊梓连, 曾永浩, 等. 激光增材制造 WC 增强铁基复合材料组织结构及性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(4): 271-277.
- LI Gang, XIONG Zi-lian, ZENG Yong-hao, et al. Microstructure and Properties of WC Reinforced Iron Matrix Composites Manufactured by Laser Additive[J]. Surface Technology, 2020, 49(4): 271-277.
- [23] 李运初, 邓春明, 韩滔, 等. 超细粉末低温超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层及其干摩擦磨损性能[J]. 材料保护, 2016, 49(9): 15-18.
- LI Yun-chu, DENG Chun-ming, HAN Tao, et al. Dry Tribological Performance of WC-10Co-4Cr Coating Prepared by Low Temperature High Velocity Oxygen-Fuel Flame with Ultra-Fine Powders[J]. Materials Protection, 2016, 49(9): 15-18.
- [24] 黄伟, 张建普, 王伟, 等. HVOF 喷涂超细 WC-10Co-4Cr 粉末涂层的耐腐蚀性研究[J]. 热喷涂技术, 2022, 14(1): 46-54.
- HUANG Wei, ZHANG Jian-pu, WANG Wei, et al. Study on Corrosion Resistance of HVOF Sprayed Ultra-Thin WC-10Co-4Cr Coatings[J]. Thermal Spray Technology, 2022, 14(1): 46-54.
- [25] 常乐怡, 马宴琴, 王文焱, 等. WC 粒度对 WC-10Co-4Cr 复合粉末特性及其涂层性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2022, 43(4): 136-145.
- CHANG Le-yi, MA Dou-qin, WANG Wen-yan, et al. Effect of WC Particle Size on Characteristics of WC-10Co-4Cr Composite Powders and Its Coating Properties[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2022, 43(4): 136-145.
- [26] 董月, 舒林森, 林冉. 激光熔覆 Fe-Cr-Mo-Si 合金涂层的组织与摩擦磨损性能[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(19): 265-272.
- DONG Yue, SHU Lin-sen, LIN Ran. Microstructure and Friction and Wear Properties of Laser Cladded Fe-Cr-Mo-Si Alloy Coating[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(19): 265-272.
- [27] 黄浩科, 李祖来, 山泉, 等. 碳化钨/钢基复合材料的界面重熔[J]. 材料研究学报, 2014, 28(3): 191-196.
- HUANG Hao-ke, LI Zu-lai, SHAN Quan, et al. Interface Remelting of Tungsten Carbide Particles Reinforced Steel Composite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2014, 28(3): 191-196.
- [28] 朱继祥, 雷声, 李帅, 等. WC 含量对铁基复合涂层组织与磨损性能的研究[J]. 南京师大学报(自然科学版), 2021, 44(1): 28-34.
- ZHU Ji-xiang, LEI Sheng, LI Shuai, et al. Research on the Microstructure and Wear Properties of Iron-Based Composite Coating with WC[J]. Journal of Nanjing Normal University (Natural Science Edition), 2021, 44(1): 28-34.