

摩擦磨损与润滑

B₄C-60Ni 添加量对 WC-B₄C-Ni 复合涂层耐磨性能的影响

滕达¹, 高珊¹, 刘运峰², 周秉文^{1,2}, 张兴国^{1,2*}

(1.大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024;

2.大连理工大学宁波研究院, 浙江 宁波 315016)

摘要: **目的** 改善 TC4 钛合金表面的耐磨性能, 延长其使用寿命。 **方法** 通过超音速火焰喷涂 (HVOF) 技术在 TC4 钛合金上制备含不同质量分数 B₄C-60Ni 的 WC10Co4Cr-B₄C-60Ni 复合涂层, 通过 X 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、维氏硬度测试和摩擦磨损实验, 分析 B₄C-60Ni 含量对复合涂层的相组成、微观形貌、元素分布、显微硬度、耐磨性能的影响, 以及复合涂层的磨损机制。 **结果** 复合涂层的相组成相似, B₄C-60Ni 的添加使得复合涂层组织更加致密, 涂层孔隙率小于 1%; 涂层硬度随着 B₄C-60Ni 质量分数的增加而降低, 其中 B₄C-60Ni 的质量分数为 10% 的复合涂层具有最高的显微硬度 (1 228HV0.3), 约为基体的 4 倍; 涂层的摩擦因数均低于 0.5, 且涂层的磨痕深度小于 15 μm, 磨损量随着 B₄C-60Ni 质量分数的增加而增大。其中, WC10Co4Cr-10B₄C-60Ni 涂层的耐磨性最好, 其体积磨损率仅为 $4.588 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 相较于 TC4 基体 ($3.059 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$) 降低了 3 个数量级。 **结论** 适量添加 B₄C-60Ni 可提高涂层的致密度, B₄C-60Ni 能够与金属黏结相相互支撑和填充, 形成相互间钩爪式的锁定结构, 涂层表现出优异的耐磨性。但是添加过量的 B₄C-60Ni 会导致 WC 分解, 摩擦性能下降。

关键词: HVOF; 钛合金; B₄C-60Ni; WC10Co4Cr 涂层; 磨损; 磨损机制

中图分类号: TG178 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2025)01-0110-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2025.01.010

Effect of B₄C-60Ni Addition on the Wear Resistance of WC-B₄C-Ni Composite Coating

TENG Da¹, GAO Shan¹, LIU Yunfeng², ZHOU Bingwen^{1,2}, ZHANG Xingguo^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China;

2. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Zhejiang Ningbo 315016, China)

ABSTRACT: Hard wear-resistant coatings can enhance the wear resistance of TC4 titanium alloy surface and prolong its service life. In this study, the 100 mm×100 mm×6 mm TC4 titanium alloy plate was selected as the substrate, and the WC10Co4Cr powder was mixed with different mass fractions (10%, 20%, 30%, 40%) of B₄C-60Ni powder for spraying. WC10Co4Cr-B₄C-60Ni composite coatings with varying mass fractions of B₄C-60Ni were prepared on the TC4 titanium alloy

收稿日期: 2024-01-22; 修订日期: 2024-04-16

Received: 2024-01-22; Revised: 2024-04-16

基金项目: 国家重点研发计划 (2018YFA0702900)

Fund: National Key Research and Development Program (2018YFA0702900)

引文格式: 滕达, 高珊, 刘运峰, 等. B₄C-60Ni 添加量对 WC-B₄C-Ni 复合涂层耐磨性能的影响[J]. 表面技术, 2025, 54(1): 110-119.TENG Da, GAO Shan, LIU Yunfeng, et al. Effect of B₄C-60Ni Addition on the Wear Resistance of WC-B₄C-Ni Composite Coating[J]. Surface Technology, 2025, 54(1): 110-119.

*通信作者 (Corresponding author)

by high velocity air fuel (HVOF) technology. XRD was employed to analyze the phase of the coatings. Morphological analysis was conducted by SEM and EDS to explore the element distribution and wear morphology of the coating. The hardness distribution of the coating was analyzed with a Vickers-1000A hardness tester. Friction and wear experiments were conducted to analyze the wear resistance and wear mechanism of the composite coating. According to the results, similarities were observed in the phase of the composite coating, mainly including WC, B₄C, Co₃W₃C, W₂CoB₂, Ni₄B₃, and Al₃Ni phases. The WC and B₄C hard phases were dispersed in metal bonding phases such as Co, Cr, and Ni, forming a multiphase structure. The coating thickness was distributed between 330 μm and 360 μm . At the interface, a strong bonding was observed between the coating and substrate, while the addition of B₄C-60Ni made the interior of the composite coating denser without obvious pores. The coating displayed overall porosity of less than 1%, and the surface roughness was less than 3 μm . The coating had good flatness and high density. Compared to the TC4 substrate, the coating had a higher microhardness, which was evenly distributed in the thickness direction of the coating. Among them, the composite coating with a B₄C-60Ni mass fraction of 10% had the highest microhardness of 1 228HV0.3, which was approximately four times that of TC4. With the increase of B₄C-60Ni, the proportion of hard phase decreased relatively, leading to a decrease in the coating hardness. High hardness ensured good wear resistance. Under dry friction conditions at room temperature, the average friction coefficient of the coating in the stable stage was less than 0.5, and the wear mark depth of the coating was less than 15 μm , far less than the wear depth of the substrate (203 μm). The width of the wear marks on the coating was less than one-third of that on the substrate. The wear amount of the coating increased with the increase of B₄C-60Ni mass fraction. Among these, the WC10Co4Cr-10B₄C-60Ni coating demonstrated the greatest wear resistance with a volume wear rate of only $4.588 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, which was four orders of magnitude lower than that of the bare TC4 substrate ($3.059 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$). The primary wear mechanisms observed in the coating are adhesive wear and fatigue wear. This observation indicates that the inclusion of an appropriate quantity of B₄C-60Ni improves the densification of the coating, support and fill with the metal bonding phase, forming a hook claw locking structure between each other, thereby exhibiting excellent wear resistance. However, excessive addition of B₄C-60Ni can lead to the decomposition of WC, resulting in a decrease in friction performance.

KEY WORDS: HVOF; titanium alloy; B₄C-60Ni; WC10Co4Cr coating; wear; wear mechanism

钛合金是一种在航空航天和重大装备结构设计领域广泛使用的材料,它具有高比强度和优异的耐腐蚀性能^[1-4]。然而,钛合金的硬度较低、耐磨性能较差,这限制了它在某些特殊领域的应用。表面强化技术是一种可以有效提高钛合金的耐磨性和使用寿命的方法^[5-8]。硬质涂层具有硬度高、耐高温等优势,通常由硬质相(如 WC、B₄C、Cr₃C₂等)与金属黏结相(如 Co、Cr、Ni等)组成^[9],其制备方法主要包括电镀硬铬、等离子喷涂、爆炸喷涂和超音速火焰喷涂等^[10-11]。超音速火焰喷涂(HVOF)属于新型热喷涂技术,其优点为速度快、温度适中,涂层具有低孔隙率、低氧化程度和高结合强度等特点,因此 HVOF 被广泛用于制备金属-陶瓷耐磨涂层,被视为替代电镀硬铬的首选方案^[12-14]。

WC 作为一种常用的超硬涂层材料,具有优异的耐磨和耐腐蚀等特点^[15-17],然而 WC 的密度较高,且在高温、高压条件下其摩擦因数较高,在一些特殊工况下受到一定限制。B₄C 具有低密度和高弹性模量等优点^[18-21],通过在涂层中引入 B₄C 代替部分 WC,可以降低涂层的密度,保持涂层的高硬度和高耐磨性。周思华等^[22]通过原位生成 WC-B₄C 增强镍基激光熔覆层,其平均显微硬度达到 1 200HV0.3,磨损失重

只有 Ni60 熔覆层的 1/3。王振廷等^[23]通过氩弧熔覆制备了 25Ni-10Zr-10Mo-15WC-40B₄C 复合涂层,涂层的平均显微硬度为 13.7 GPa,在室温干摩擦条件下,其耐磨性是 Q235 钢的 20 倍。Liu 等^[24]研究了 B₄C 对 WC10Co4Cr 激光熔覆涂层的微观结构和摩擦学性能的影响,发现 B₄C 对涂层有晶粒细化和固溶强化的作用,但过量的 B₄C 会导致涂层的硬度下降。目前,采用 HVOF 制备 WC-B₄C 复合涂层的研究相对较少,因此本研究旨在通过 HVOF 技术制备一系列含有不同 B₄C-60Ni 含量的 WC10Co4Cr-xB₄C-60Ni(以下简称 WC-xB₄C)复合涂层,并对其组织结构、硬度及摩擦磨损性能进行研究。

1 实验

1.1 材料

采用团聚烧结的 WC10Co4Cr 粉末和 B₄C-60Ni 粉末为原料。分别将 WC10Co4Cr 粉末与不同质量占比(10%、20%、30%、40%)的 B₄C-60Ni 粉末在莱州宇通的 SYH-5 三维混粉机中混合,设置混粉时间为 10 h。随后,将粉末放入真空干燥箱中,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下保温 2 h 进行烘干处理。将干燥后的混合粉末用作

喷涂粉末, 研究 B_4C -60Ni 的添加量对涂层显微结构、性能的影响。

WC10Co4Cr 粉末、 B_4C -60Ni 粉末及混合粉末在 SEM 下的形貌如图 1 所示, 粉末的粒径分布如图 2 所示。WC10Co4Cr 的粉末粒度在 $5\sim 30\ \mu\text{m}$ 之间, 松装密度为 $5.7\ \text{g}/\text{cm}^3$, 粉末表层呈多孔结构, 其颗粒形状为近球形, 这使粉末在喷涂过程中具有更好的流动性, 且能够更均匀地受热。 B_4C -60Ni 粉末主要集中在 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 范围内, 为球形团聚粉, 表面使用 Ni 进行包覆, 金属 Ni 的质量分数为 60%, 既可以保证性能又能完整地包覆表面。经混合后, 粉末分布均匀, 未发现粉末断裂的现象。

1.2 涂层制备

使用尺寸 $100\ \text{mm}\times 100\ \text{mm}\times 6\ \text{mm}$ 的 TC4 钛合金为基体。在喷涂前对基材表面依次用砂纸进行打磨、用酒精超声清洗, 再采用 180 目白刚玉进行喷砂粗化处理。采用 Kermetico HVAF+HVOF 型超音速火焰喷涂系统制备复合涂层, 喷枪型号为 C7, 喷嘴型号为

14L。将液态丙烷气化后作为燃料, 以干燥的压缩空气和 H_2 为助燃气体, 以 N_2 为载粉气体。喷涂参数如表 1 所示。

1.3 结构与性能表征

1) 采用金相显微镜和 SEM 观察分析涂层的微观形貌, 利用 Image J 软件计算孔隙率。使用高精度表面粗糙度仪测量涂层的表面粗糙度, 采用 XRD 分析涂层的相组成, 通过 EDS 观察分析涂层内部各元素的分布。

2) 采用 Vickers-1000A 型维氏硬度计测量涂层的硬度, 载荷为 2.94 N, 保压时间为 15 s。在垂直涂层的方向, 每 $50\ \mu\text{m}$ 为 1 个测量单位, 每个测量单位取 3 个测量点, 计算其平均值。

3) 摩擦磨损试验在 HSR-2M 型高速摩擦磨损试验机上进行, 摩擦形式为往复式。选用直径 6 mm 的 Si_3N_4 球为摩擦副, 载荷为 50 N, 滑动速度为 50 mm/s, 往复长度为 5 mm, 时间为 30 min。采用 OLS 4000 型 3D 测量激光共聚焦显微镜观察磨损形貌,

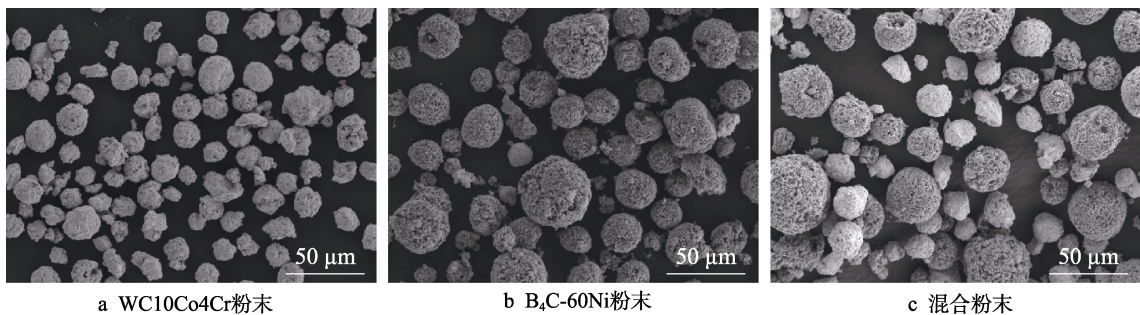


图 1 粉末的 SEM 显微形貌

Fig.1 SEM micromorphology of powder: a) WC10Co4Cr powder; b) B_4C -60Ni powder; c) mixed powder

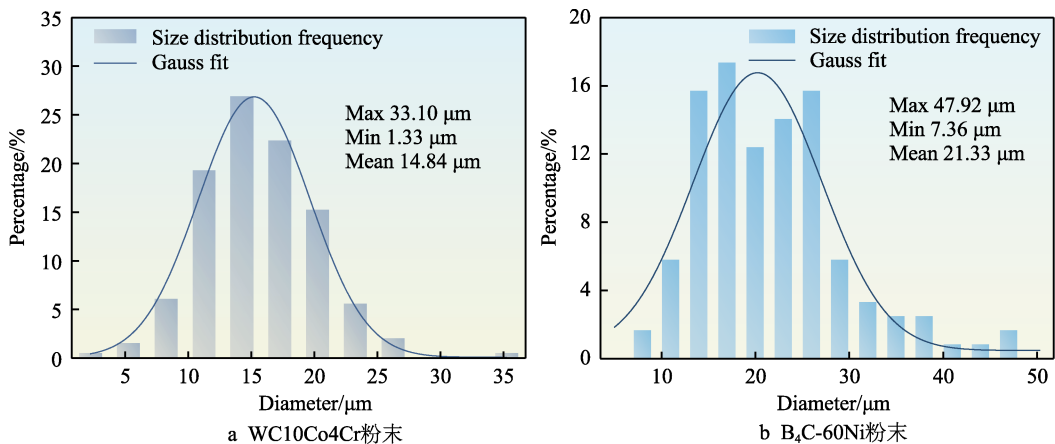


图 2 粉末粒度分布

Fig.2 Powder particle size distribution: a) WC10Co4Cr powder; b) B_4C -60Ni powder

表 1 涂层的喷涂工艺参数
Tab.1 Coating spraying process parameters

Spray distance/ mm	Fuel pressure/ MPa	Air pressure/ MPa	N_2 flow/ ($L\cdot\text{min}^{-1}$)	H_2 flow/ ($L\cdot\text{min}^{-1}$)	Powder feed rate/ ($r\cdot\text{min}^{-1}$)	Movement velocity/ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)
260	0.558	0.517	23	15	7	1 000

并使用配套软件进行三维尺寸分析。体积磨损率 (W) 的计算见式 (1)。

$$W = \frac{V}{F \cdot S} \quad (1)$$

式中: W 为体积磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$; V 为磨损体积, mm^3 ; F 为载荷, N ; S 为总滑动行程, m 。

2 结果分析与讨论

2.1 显微结构与相组成

涂层的 XRD 衍射图谱如图 3 所示。由图 3 可知, 涂层中主要为 WC 相, 不存在单独的 Co、Cr 相。原因是元素 Co、Cr 的熔点较低, 在受热后发生熔化, 在凝固时会与其他物相结合。在高温下, 喷涂过程中的 WC 颗粒会发生分解, 形成 W_2C 、C 相, 少量的 Co 扩散到 WC、B₄C 中, 并发生分解和脱碳, 形成 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相、 W_2CoB_2 相。由于 Cr 的含量较少, 它在涂层中的比例较低。与此同时, Cr 对 Cu 靶不敏感, 当使用 Cu 靶进行 XRD 测量时, Cr 的衍射峰信号可能非常弱, 或被其他信号掩盖, 无法被观察到^[25]。在复合涂层中还存在 Ni_4B_3 、 Al_3Ni 、B₄C 等相, 未发现 B_2O_3 等不利相。在高温下, B₄C 与 Ni 发生反应, 生成 Ni_4B_3 相。另外, B₄C-Ni 粉末中还存在少量 Al, 在高温下 Al 与 Ni 发生反应, 生成了 Al_3Ni 相。

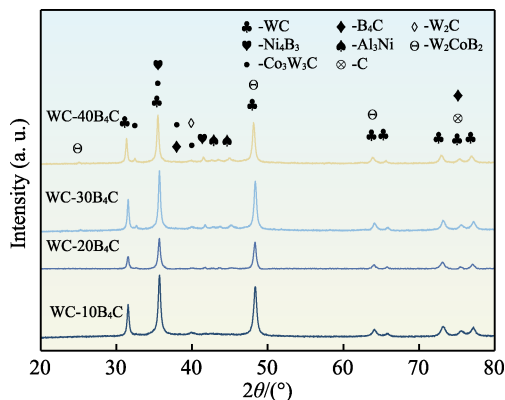


图 3 涂层的 XRD
Fig.3 XRD of coatings

制备的复合涂层表面平整光滑, 表面粗糙度较小。其中, WC-10B₄C、WC-20B₄C、WC-30B₄C、WC-40B₄C 复合涂层的表面粗糙度分别为 2.206 6、2.492 6、2.578 2、2.784 0 μm 。随着 B₄C-60Ni 含量的增加, 涂层的表面粗糙度略有上升。这是由于 B₄C-Ni 粉末的粒度较大, 且其熔点较高, 在喷涂过程中粒子的扁平化程度降低。4 种不同 B₄C 占比的复合涂层的截面 SEM 显微形貌如图 4 所示, 4 种涂层的厚度分布在 330~360 μm 之间。从图 4 中可以看出, 4 种成分的涂层与基体在界面处紧密结合, 呈现出凹凸交错状, 主要以机械结合为主。在界面处未明显发现孔隙,

有少量的 Al_2O_3 颗粒镶嵌在基体中。这是因为 Al_2O_3 具有较高的熔点, 不会被熔化, 在喷砂过程中会以高速未熔粒子的形式撞击基体, 而基体的硬度较低, 在增大表面粗糙度的同时也会有部分粒子嵌入基体中。

涂层的 EDS 面扫描结果如图 5 所示。可以确定, 复合涂层中的黑色相为 B₄C, 深灰色相为金属黏结相 Ni。由于采用的粉末为 Ni 包覆 B₄C 的结构, 所以 B₄C 主要分布在 Ni 中。随着 B₄C 比例的增加, 涂层中黑色相的占比更大。在图 5 中, 明亮相为 WC, 浅灰色区域为 Co、Cr 黏结相。在涂层中, WC、B₄C 等硬质相弥散分布在金属黏结相中, 这是因为喷涂过程中焰流的温度较高, 导致金属黏结相最先熔化, 而硬质相的熔点相对较高, 在飞行过程中会形成金属相并包覆碳化物的粒子, 在高速撞击基体后, 金属黏结相填充到空隙处, 最终形成碳化物, 并弥散分布在黏结相中。在涂层内部未发现较大的孔隙, 仅存在少量微孔, 复合涂层的孔隙率分别为 0.51%、0.59%、0.62%、0.73%, 且在涂层中未观察到应力裂纹。

2.2 显微硬度

4 种复合涂层在厚度方向的硬度分布如图 6 所示, 可以看出, 涂层的硬度在厚度方向上分布均匀, 变化幅值较小。WC-10B₄C 涂层的平均显微硬度为 $(1\,228 \pm 78)\text{HV}0.3$, WC-20B₄C 涂层的显微硬度为 $(1\,095 \pm 58)\text{HV}0.3$, WC-30B₄C 涂层的显微硬度为 $(957 \pm 30)\text{HV}0.3$, WC-40B₄C 涂层的显微硬度为 $(849 \pm 49)\text{HV}0.3$ 。随着 B₄C-60Ni 含量的增加, 涂层的显微硬度呈下降趋势。这是因为涂层的硬度主要与硬质相的含量有关, 随着 B₄C-60Ni 含量的增加, Ni 含量相应增加, 导致涂层中 WC、B₄C 硬质相的比例降低, 金属黏结相的含量增加, 而黏结相的硬度较低, 同时生成的 Ni_4B_3 也会导致涂层的硬度下降。TC4 基体的显微硬度分布在 $310\text{HV}0.3 \sim 370\text{HV}0.3$ 之间, 在距离结合界面 $-50\,\mu\text{m}$ 处, 基体的硬度略高于 $-200\,\mu\text{m}$ 处的硬度。这是因为在喷涂过程中具有高动能的飞行粒子冲撞基体时会发生形变强化, 从而提高基体表面的硬度。B₄C 含量较少的涂层在界面处的基体硬度略高, 表明它对基体的喷丸强化作用更好。这是因为 B₄C 的密度远低于 WC, 在喷涂过程中 WC 粒子具有更高的动能, 从而对基体产生更强的冲击作用。在界面结合处, 涂层的硬度在 $575\text{HV}0.3 \sim 650\text{HV}0.3$ 之间, 处于涂层与基体之间。涂层的硬度约为基体的 2.5~4 倍, 可以有效保护基体免受磨损。

2.3 摩擦磨损性能

为了研究 WC-B₄C 复合涂层的耐磨性, 进行了往复摩擦磨损试验, 涂层和 TC4 的摩擦因数变化曲线如图 7 所示。涂层的摩擦因数曲线均呈现先上升后下降最后趋于稳定的趋势, 磨损过程可以分为跑合阶

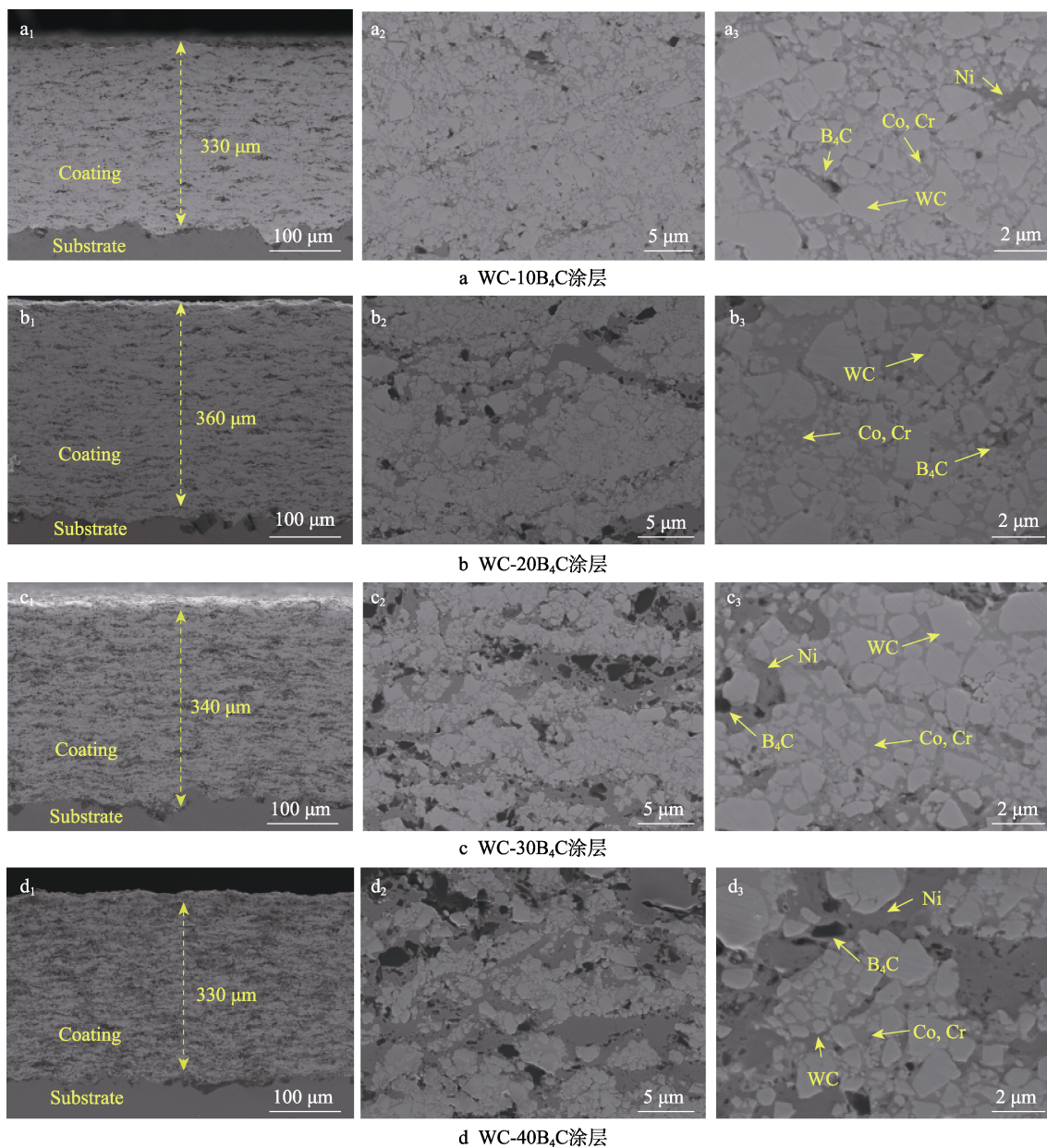


图 4 涂层截面低、中、高倍 SEM 形貌

Fig.4 SEM cross-sectional morphology of coating at low, medium, and high magnification: a) WC-10B₄C coating; b) WC-20B₄C coating; c) WC-30B₄C coating; d) WC-40B₄C coating

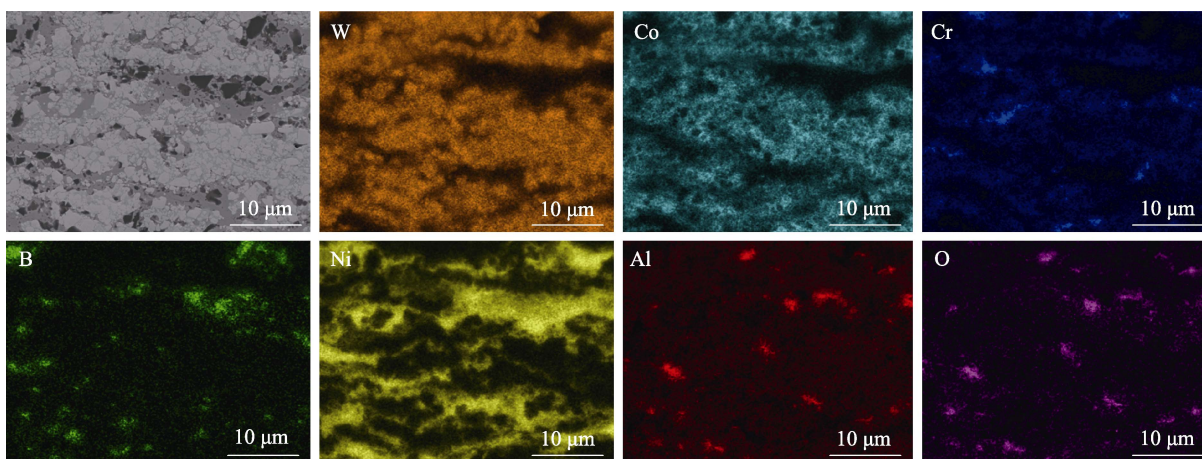


图 5 WC-B₄C 复合涂层 EDS 面扫描结果

Fig.5 EDS surface scanning results of WC-B₄C composite coating

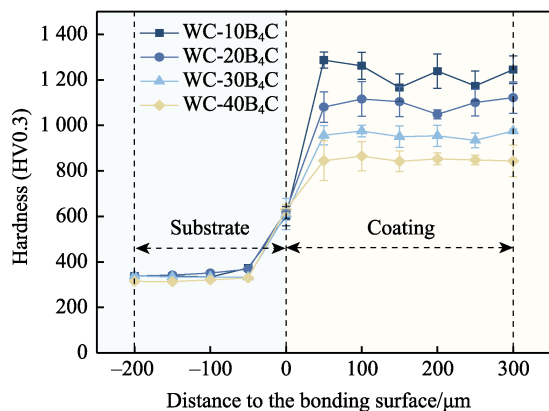


图 6 涂层的显微硬度在厚度方向的分布

Fig.6 Distribution of coating microhardness in the direction of coating thickness

段、稳定磨损阶段^[26-27]。在跑合阶段刚开始时，涂层与对磨球接触，并开始滑动摩擦，随着黏着面积的增大，涂层表面会受到摩擦挤压，从而产生磨屑，这导致接触面变得更加粗糙，摩擦因数快速增大。随着摩擦过程的进行，涂层表面逐渐平整，粗糙度减小，摩擦因数也会降低，最终达到动态平衡状态，且涂层到达稳定磨损阶段需要的时间随着 B_4C -60Ni 含量的增加而增加。在稳定磨损阶段，相较于基体，复合涂层具有更低的摩擦因数，4 种涂层的摩擦因数分别为 0.421、0.454、0.429、0.405。摩擦因数的波动受到 B_4C 与黏结相的润湿性的影响，所以 WC-10 B_4C 的波动最小。涂层具有较低的摩擦因数，主要归因于其多相结构，硬质相与黏结相相互支撑和填充，形成了相互间的钩爪式锁定。摩擦力通常由摩擦副接触面的分子力和塑性变形产生的机械力组成^[28]。对于涂层，摩擦力的产生存在颗粒形变、犁沟和黏着等 3 种基本磨损机理。由于对磨球的硬度比涂层的硬度高，摩擦力变化的因素包括切向犁沟力和接触面积。基体与涂层的摩擦因数变化情况有所不同，由于摩擦副 Si_3N_4 的硬度远高于 TC4，在磨损过程中表面会不断产生磨屑，而滚动的磨屑可以减缓摩擦因数的变化幅度，从

而出现一段短暂的稳定期。随着磨屑的堆积，在磨损后期会出现剧烈波动。

在摩擦磨损实验后，涂层和基体的三维磨痕形貌如图 8 所示。可以发现，虽然涂层的磨损表面存在一些凹坑，但整体较平整，表现出良好的耐磨性能。涂层及基体的截面磨痕轮廓如图 9 所示，涂层的磨痕在深度和宽度方向上都远小于 TC4，其中 WC-10 B_4C 、WC-20 B_4C 、WC-30 B_4C 涂层的磨痕深度都小于 10 μm ，而 TC4 的磨痕深度达到了 203 μm ，涂层的磨痕宽度也仅为基体的 1/4。随着 B_4C -60Ni 含量的增加，涂层的磨损宽度和深度略有增加。涂层的磨痕轮廓在小范围内波动，这与涂层磨痕表面的凹坑有关，涂层只有部分区域发生剥落，而 TC4 的磨损较严重，所以磨痕轮廓较规整。

材料在实际服役时会与其他材料发生对磨，从而造成材料的磨损，体积磨损率是评价材料耐磨性能最有效的指标，它综合考虑了载荷和摩擦距离等因素。通过计算得到体积磨损率（如图 10 所示），TC4 的体积磨损率为 $3.059 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，而 WC-10 B_4C 涂层具有最低的磨损率，为 $4.588 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，比 TC4 低了 3 个数量级。WC-20 B_4C 、WC-30 B_4C 、WC-40 B_4C 涂层的体积磨损率分别为 6.352×10^{-7} 、 7.265×10^{-7} 、 $2.078 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ，可见涂层的磨损率随着 B_4C -60Ni 含量的增加而增加。这主要是因涂层的耐磨性能与硬度有关，硬度下降，导致磨损率增大。由此可见，高硬度涂层能够确保良好的耐磨性能，且能够延长基体的使用寿命。

为了进一步研究摩擦磨损的机理，对涂层和基体的磨损形貌进行 SEM 观察和 EDS 元素分析，涂层和基体磨损形貌如图 11 所示。选取磨痕部分区域的 EDS 点扫描，元素质量分布如表 2 所示。在涂层的磨痕上检测到 B、C、O、Al、Si、Cr、Co、Ni、W 等元素，其中 Si 元素是对磨球 Si_3N_4 在对磨过程中残留在涂层上面的，磨损面的 O 元素含量高于磨损前涂层，表明在滑动摩擦过程中产生了摩擦热，O 在摩擦

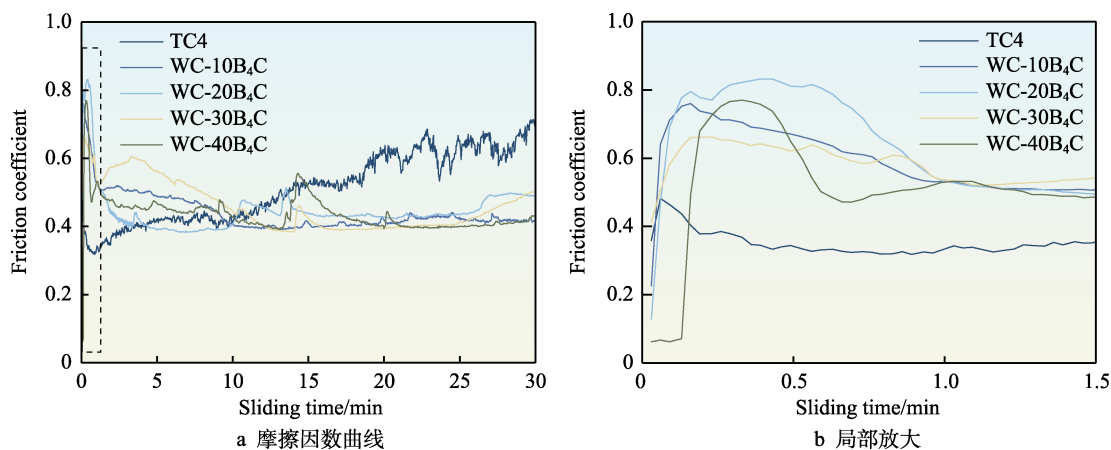


图 7 摩擦因数随时间的变化曲线

Fig.7 Curve of friction coefficient over time: a) friction coefficient curve; b) partial enlarged image

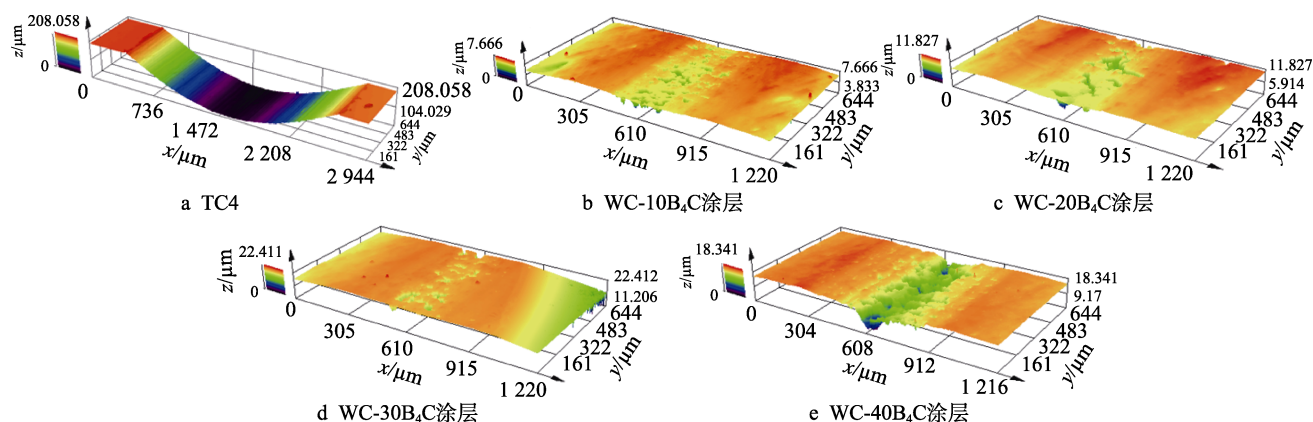


图8 三维磨痕形貌

Fig.8 3D grinding mark morphology: a) TC4; b) WC-10B₄C coating; c) WC-20B₄C coating; d) WC-30B₄C coating; e) WC-40B₄C coating

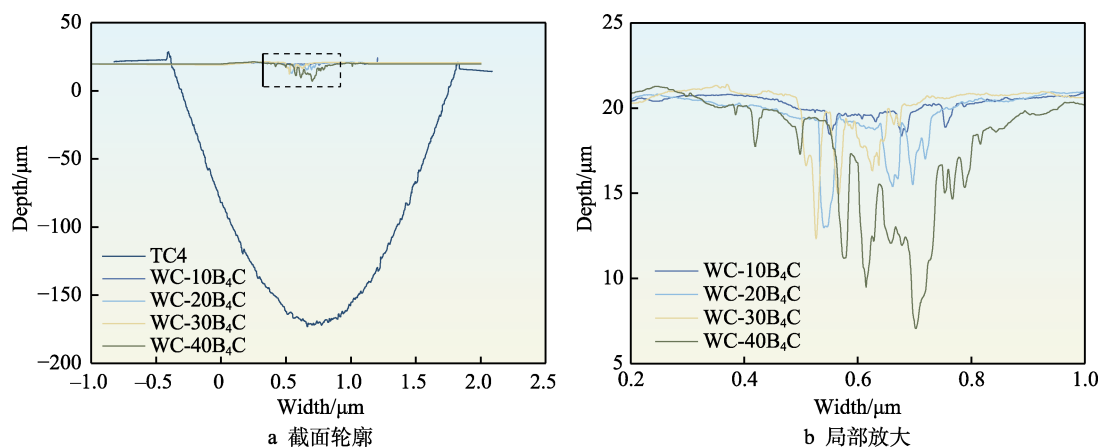


图9 磨痕截面轮廓

Fig.9 Cross-sectional profile of abrasion marks: a) cross-sectional profile; b) partial enlarged image

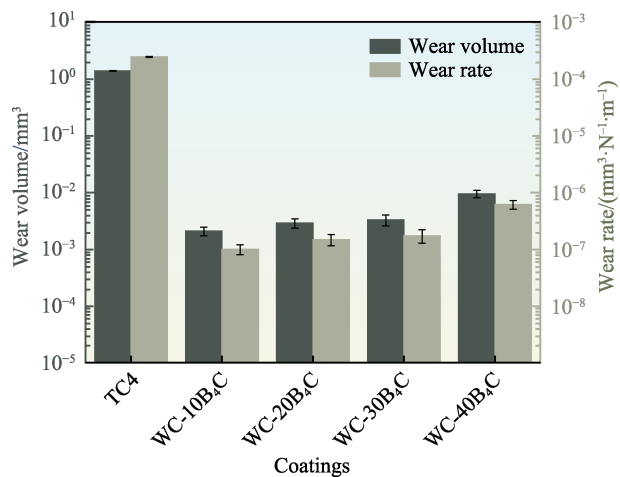


图10 体积磨损率对比

Fig.10 Comparison of volumetric wear rates

面上富集,使涂层发生了氧化磨损。Cr、Co 的硬度较低,相比磨损前它们在涂层中的含量有所降低。

从图 11 中可以看出,涂层的磨痕形貌相似,均沿摩擦方向发生了轻微塑性变形。当 B₄C-60Ni 的含

量较低时,涂层只在局部区域出现剥落坑,发生了疲劳磨损。这是由于适量的 B₄C 颗粒能够吸收和分散应力,减轻涂层表面的塑性变形和剪切。当 B₄C-60Ni 的质量分数为 40% 时,金属相比的增加导致涂层的硬度下降,在磨损过程中更易发生局部应力集中,导致黏着磨损加剧。同时,由于 B₄C 与金属黏结相结合力低于 WC,磨损方式由局部剥落转变成大面积片层脱落,但未观察到犁沟状磨痕,因此主要发生了黏着磨损。涂层的磨损过程如图 12 所示,在对磨过程中,涂层中凸起的金属黏结相首先被磨损,因为金属黏结相的硬度较低,在高载荷摩擦下形成了凹面。随后,WC、B₄C 硬质相成为凸起部分,当它与对磨球接触时,在载荷作用下接触面上会产生局部应力,进而发生塑性变形^[29-30],这种变形导致接触面上的原子彼此靠近,从而发生强烈黏着现象。在后续滑动过程中,由于硬质相具有较高的硬度,难以被切削,同时硬质相与金属黏结相结合力有限,所以最终硬质相会从黏着相中脱离,发生黏着转移,并最终脱落,形成磨屑。在凹坑周围未观察到明显的裂纹,

涂层表现出良好的耐磨性能。经磨损后 TC4 基体表面变得粗糙, 出现了深而宽的磨痕, 展现出明显的塑性变形特征。此外, 沿着滑动方向出现了犁沟状磨痕, 这是由整个磨损过程中磨粒对摩擦面产生切削作用所致, 可见 TC4 基体的主要磨损形式为磨粒磨损和黏着磨损。

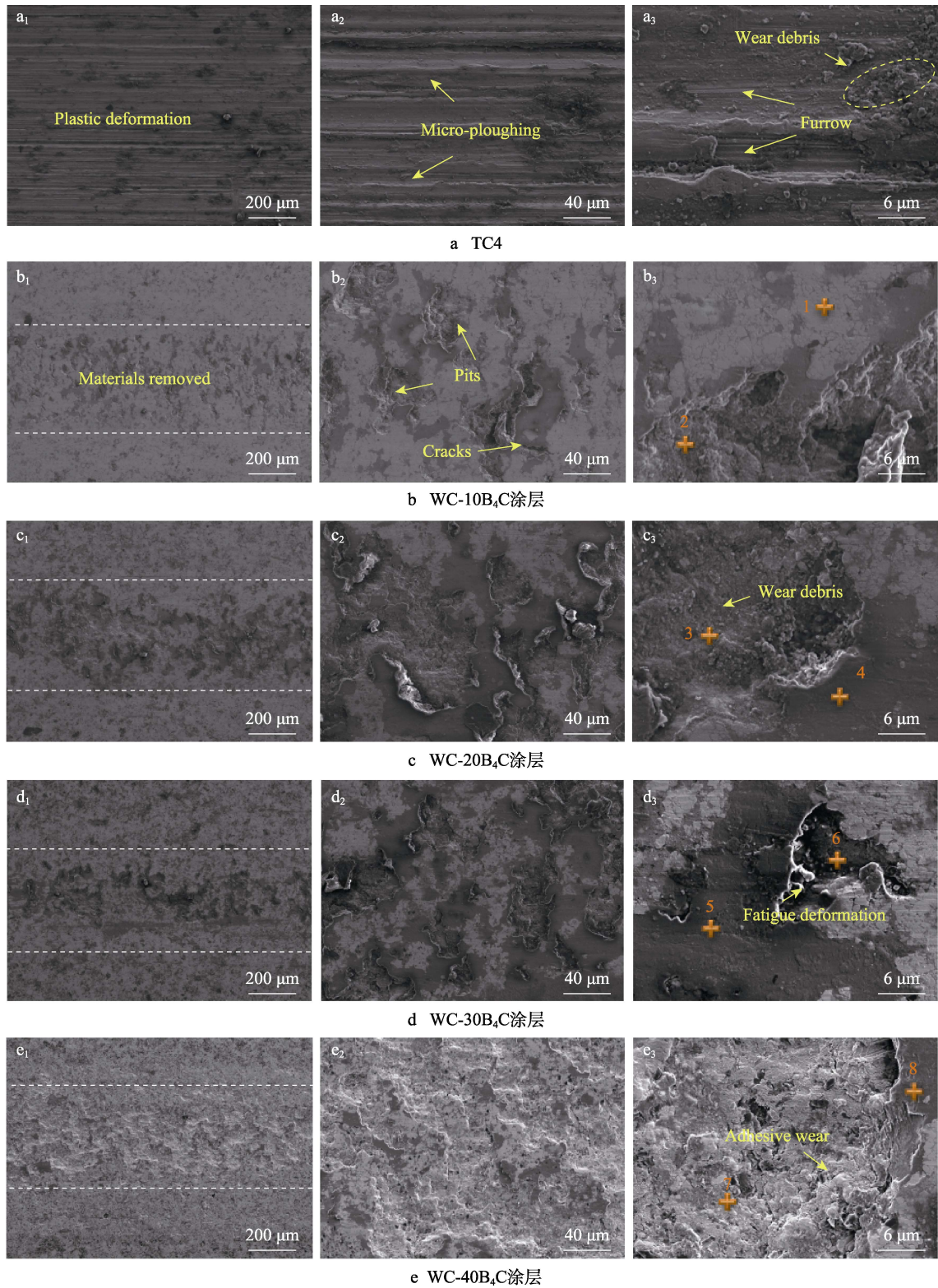


图 11 磨损表面低、中、高倍 SEM 图

Fig.11 SEM images of worn surfaces at low, medium, and high magnification: a) TC4; b) WC-10 B_4C coating; c) WC-20 B_4C coating; d) WC-30 B_4C coating; e) WC-40 B_4C coating

表 2 不同区域元素质量分数分布
Tab.2 Distribution of element mass scores in different regions

Areas	Mass fraction/%								
	B	C	O	Al	Si	Cr	Co	Ni	W
1	0.00	8.32	0.51	0.25	0.99	0.12	0.92	0.45	88.44
2	0.00	7.09	9.14	0.41	2.74	2.80	12.96	7.38	57.47
3	0.00	12.29	7.79	0.44	1.10	1.20	5.47	10.94	60.76
4	0.00	22.30	20.31	0.81	5.70	1.68	4.19	22.99	22.02
5	0.00	8.04	20.69	1.30	11.09	1.50	4.29	26.19	26.91
6	44.22	18.67	1.26	0.25	0.09	0.60	2.09	21.35	11.47
7	0.00	8.21	5.13	0.89	0.29	1.85	7.54	37.36	38.73
8	10.55	6.71	1.09	0.48	0.17	2.53	3.74	52.55	22.18

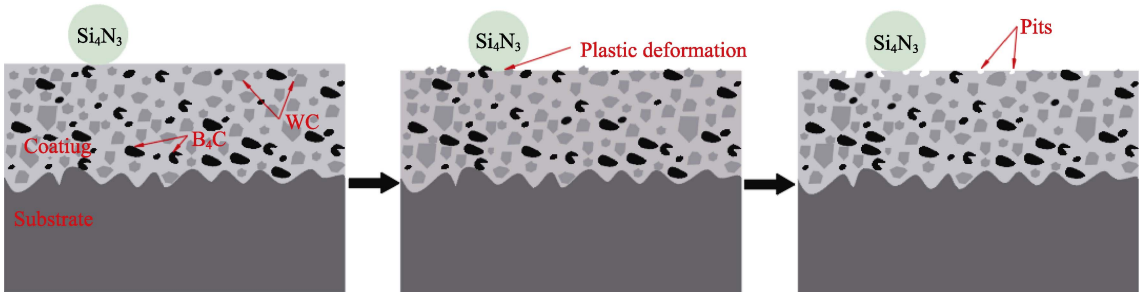


图 12 涂层磨损过程示意图
Fig.12 Schematic diagram of coating wear process

3 结论

利用超音速火焰喷涂（HVOF）技术制备了 WC10Co4Cr-xB₄C-60Ni 复合涂层,研究了涂层的微观结构和相组成。通过对比不同 B₄C-60Ni 含量的涂层和 TC4 基体,研究了复合涂层的摩擦磨损性能,得出以下结论。

1) 采用 HVOF 制备的 WC10Co4Cr-xB₄C-60Ni 复合涂层呈现 WC 和 B₄C 硬质相弥散分布于金属黏结相中的多相结构,在涂层中生成了 Co₃W₃C、W₂CoB₂、Ni₄B₃、Al₃Ni 等相。复合涂层的组织致密,不存在明显孔隙,孔隙率均低于 1%。

2) 当 B₄C-60Ni 的质量分数为 10%时,复合涂层具有最高显微硬度 (1 228HV0.3),约为 TC4 基体的 4 倍。随着 B₄C-60Ni 含量的增加,硬质相的占比下降,导致涂层的硬度稍有下降。

3) 复合涂层在稳定磨损阶段的平均摩擦因数低于 TC4,且涂层的磨痕在深度和宽度方向都远小于 TC4。其中,WC10Co4Cr-10B₄C-60Ni 涂层表现出最好的耐磨性,体积磨损率仅为 4.588×10⁻⁷ mm³/(N·m),约为 TC4 基体的 1/1 000。当 B₄C-60Ni 的质量分数为 40%时,其耐磨性能急剧下降,涂层的磨损机制由疲劳磨损转变为黏着磨损。

参考文献:

[1] ATAR E, KAYALI E S, CIMENOGLU H. Characteristics and Wear Performance of Borided Ti₆Al₄V Alloy[J]. Sur-

face and Coatings Technology, 2008, 202(19): 4583-4590.
[2] BUDZYNSKI P, YOUSSEF A A, SIELANKO J. Surface Modification of Ti-6Al-4V Alloy by Nitrogen Ion Implantation[J]. Wear, 2006, 261(11/12): 1271-1276.
[3] GOKUL LAKSHMI S, ARIVUOLI D, GANGULI B. Surface Modification and Characterisation of Ti-Al-V Alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 76(2): 187-190.
[4] 邵玉林, 刘博, 潘贵平, 等. TA1 钛合金药型罩剪切旋压成形塑性变形规律的数值模拟研究[J]. 精密成形工程, 2024, 16(8): 1-10.
SHAO Y L, LIU B, PAN G P, et al. Numerical Simulation of the Plastic Deformation of Conical Shaped Charges with TA1 Titanium Alloy Liner in Shear Spinning Forming[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2024, 16(8): 1-10.
[5] 张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华, 等. Ti₆Al₄V 合金表面激光熔覆功能复合涂层研究进展[J]. 稀有金属材料与工程, 2012, 41(1): 178-183.
ZHANG X W, LIU H X, JIANG Y H, et al. Research Progress of Functional Composite Coatings on Ti₆Al₄V Alloy Surface Prepared by Laser Cladding Technique[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2012, 41(1): 178-183.
[6] 罗鑫, 王韶毅, 洪源昆, 等. 超音速火焰喷涂 WC-¹²Co、WC-10Co₄Cr 和 Cr₃C₂-25NiCr 涂层在不同介质中摩擦行为研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2022, 51(12): 4682-4688.
LUO X, WANG S Y, HONG Y K, et al. Friction Behavior of WC-¹²Co, WC-10Co₄Cr and Cr₃C₂-25NiCr Coatings Prepared by HVOF in Different Media[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2022, 51(12): 4682-4688.
[7] 姬寿长, 李争显, 李京龙, 等. 钛表面厚碳化钨涂层研究进展[J]. 钛工业进展, 2018, 35(6): 20-25.
JI S C, LI Z X, LI J L, et al. Research Status Quo of Thick WC Coating on Titanium Alloy Surface[J]. Titanium

- Industry Progress, 2018, 35(6): 20-25.
- [8] GARBACZ H, WIECIŃSKI P, OSSOWSKI M, et al. Surface Engineering Techniques Used for Improving the Mechanical and Tribological Properties of the Ti₆Al₄V Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(11): 2453-2457.
- [9] 王杰曾, 徐琳琳, 胡建辉. 金属-陶瓷复合表层涂覆材料的研究进展[J]. 耐火材料, 2020, 54(6): 461-468.
WANG J Z, XU L L, HU J H. Progress of Metal-Ceramic Composite Surface Coating Material[J]. Refractories, 2020, 54(6): 461-468.
- [10] 陈清宇, 富伟, 杜大明, 等. 大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层组织结构和性能的对比[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(11): 3680-3685.
CHEN Q Y, FU W, DU D M, et al. Comparison of Microstructure and Properties of WC-Ni Coating by Atmospheric Plasma Spraying and High Velocity Oxygen-Fuel Spraying[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(11): 3680-3685.
- [11] 刘海浪, 王波, 祁正伟, 等. 电子束熔覆 WC-CoCr 涂层的表面结构及耐磨性研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(11): 3338-3344.
LIU H L, WANG B, QI Z W, et al. Surface Microstructure and Anti-Wear of WC-CoCr Coatings Cladded by Electron Beam[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(11): 3338-3344.
- [12] HASHMI S. Comprehensive Materials Finishing[M]. Waltham: Oliver Walter, 2017.
- [13] HASHMI S. Comprehensive Materials Processing[M]. Amsterdam: Elsevier Ltd Press, 2014.
- [14] 姬寿长, 李争显, 陈丹, 等. 超音速火焰喷涂碳化钨技术及应用现状[J]. 榆林学院学报, 2021, 31(6): 1-10.
JI S C, LI Z X, CHEN D, et al. HVOF Sprayed Tungsten Carbide Coatings and Their Application[J]. Journal of Yulin University, 2021, 31(6): 1-10.
- [15] DU P C, ZHU X P, MENG Y, et al. Water-Lubricated Tribological Behavior of WC-Ni Coatings Deposited by Off-Angle HVOF Spraying[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 309: 663-670.
- [16] LI C J, YANG G J. Relationships between Feedstock Structure, Particle Parameter, Coating Deposition, Microstructure and Properties for Thermally Sprayed Conventional and Nanostructured WC-Co[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013, 39: 2-17.
- [17] SUN J, ZHAO J, GONG F, et al. Development and Application of WC-based Alloys Bonded with Alternative Binder Phase[J]. Critical Reviews in Solid State and Materials Science, 2019, 44(3): 211-238.
- [18] 张鹏, 张哲维, 李宇力, 等. 热压法制备高含量 B₄C/铝基复合材料的显微结构与力学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2014, 19(1): 95-100.
ZHANG P, ZHANG Z W, LI Y L, et al. Microstructure and Mechanical Properties of High Content B₄C-Aluminium Composites Fabricated by Hot-Pressing Sintering[J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2014, 19(1): 95-100.
- [19] JI W, TODD R I, WANG W M, et al. Transient Liquid Phase Spark Plasma Sintering of B₄C-Based Ceramics Using Ti-Al Intermetallics as Sintering Aid[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(10): 2419-2426.
- [20] SALIMIJAZI H R, COYLE T W, MOSTAGHIMI J, et al. Microstructure of Vacuum Plasma-Sprayed Boron Carbide[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2005, 14(3): 362-368.
- [21] CONDE O, SILVESTRE A J, OLIVEIRA J C. Influence of Carbon Content on the Crystallographic Structure of Boron Carbide Films[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125(1/2/3): 141-146.
- [22] 周思华, 晁明举, 刘奎立, 等. 原位生成 WC-B₄C 增强镍基激光熔覆层及其性能研究[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 25-30.
ZHOU S H, CHAO M J, LIU K L, et al. Research on In-Situ Synthesis of WC-B₄C Reinforced Ni-Based Coatings by Laser Cladding[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 25-30.
- [23] 王振廷, 冯帆, 朱士奎. 氩弧熔覆制备 25Ni-10Zr-10Mo-15WC-40B₄C 复合涂层组织及耐磨性[J]. 黑龙江科技大学学报, 2015, 25(2): 192-195.
WANG Z T, FENG F, ZHU S K. Research on Microstructure and Wear Resistance of 25Ni-10Zr-10Mo-15WC-40B₄C Composite Coating Preparation by Argon Arc Cladding[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2015, 25(2): 192-195.
- [24] LIU D T, HE C, WANG F, et al. Effect of B₄C Addition on Microstructure and Tribological Performance of Laser Cladded WC-10Co₄Cr Coatings[J]. Journal of Materials Science, 2023, 58(13): 5822-5836.
- [25] 杨伟华, 吴玉萍, 洪晟, 等. 超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的微观组织与摩擦磨损性能[J]. 材料工程, 2018, 46(5): 120-125.
YANG W H, WU Y P, HONG S, et al. Microstructure, Friction and Wear Properties of HVOF Sprayed WC-10Co-4Cr Coating[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5): 120-125.
- [26] DENG P S, YAO C W, FENG K, et al. Enhanced Wear Resistance of Laser Cladded Graphene Nanoplatelets Reinforced Inconel 625 Superalloy Composite Coating[J]. Surface and Coatings Technology, 2018, 335: 334-344.
- [27] 刘金刚, 郑文捷, 王高升, 等. 20Cr₂Ni₄A 钢表面 WC 增强铁基涂层耐磨性能的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(6): 236-242.
LIU J G, ZHENG W J, WANG G S, et al. Study on Wear Resistance of 20Cr₂Ni₄A Steel Surface WC Reinforced Iron-Based Coating[J]. Surface Technology, 2021, 50(6): 236-242.
- [28] 马光, 孙冬柏, 樊自拴, 等. AC-HVAF 喷涂 Ni60/WC 复合涂层组织及性能研究[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(3): 125-129.
MA G, SUN D B, FAN Z S, et al. Investigation of Microstructure and Properties of AC-HVAF Sprayed Ni60/WC Composite Coating[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2007, 28(3): 125-129.
- [29] HONG S, WU Y P, WANG B, et al. The Effect of Temperature on the Dry Sliding Wear Behavior of HVOF Sprayed Nanostructured WC-CoCr Coatings[J]. Ceramics International, 2017, 43(1): 458-462.
- [30] 吴超, 刘建明, 高峰, 等. 超音速火焰喷涂 WC-MoCoB 涂层的制备和性能研究[J]. 热喷涂技术, 2020, 12(3): 44-53.
WU C, LIU J M, GAO F, et al. Preparation and Properties of WC-MoCoB Coating by High-Velocity Oxygen-Fuel Spraying[J]. Thermal Spray Technology, 2020, 12(3): 44-53.