超音速火焰喷涂 WC-MoCoB 涂层的制备和性能研究

吴超，刘建明，高峰，刘通，鲍君峰，章德铭

（1. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160；
2. 北京市工业部件表面强化与修复工程技术研究中心，北京 102206；
3. 特种涂层材料与技术北京市重点实验室，北京 102206）

摘要：本文主要在初始 WC-Co 体系中加入 Mo 和 B_4C 粉末，采用球磨混料-喷涂造粒-真空烧结技术制备出含有三元硼化物的热喷涂粉体，通过超音速火焰 (HVOF) 喷涂工艺制备出 WC-MoCoB 涂层。采用扫描电子显微镜、硬度计、压痕仪、X 射线衍射和滑动磨损试验表征了涂层的微观结构、力学性能、物相组成以及滑动磨损性能。结果表明：与常规 WC-Co 涂层相比，WC-MoCoB 涂层具有低孔隙、结合致密的微观结构；涂层的硬度分布稳定性、弹性模量和断裂韧性均得到了提高。WC-MoCoB 涂层滑动磨损性能的增强主要体现在更低的摩擦系数和显著降低的磨损率；同时提高的塑性变形极限和对微犁切削的抑制作用、增强的界面结合和改善的力学性能均对磨损过程起到了关键作用，有效地抵抗了磨损。

关键词：WC-MoCoB 涂层；微观结构；力学性能；界面结合；滑动磨损

中图分类号：TG174.4 文献标识码：A **文章编号**：1674-7127(2020)09-0005-10
DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.03.005

Preparation and Properties of WC-MoCoB Coating by High-velocity Oxygen-fuel Spraying

Chao Wu, Jianming Liu, Feng Gao, Tong Liu, Junfeng Bao, Deming Zhang

(1. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160;
2. Beijing Engineering Technology Research Center of Surface Strengthening and Repairing of Industry Parts, Beijing 102206;
3. Key Laboratory of Beijing for Special Coating Material and Technology, Beijing 102206)

Abstract：In this paper, Mo and B_4C powders are added to the initial WC-Co system, and the thermal spray powder containing ternary boride is prepared by ball milling mixture-spray granulation-vacuum sintering technology. Meanwhile, WC-MoCoB coating is prepared by the high-velocity oxygen-fuel (HVOF) spray process. The microstructure, mechanical properties, phase composition and friction and wear properties of the coating were characterized by SEM, hardness tester, indentation tester, X-ray diffraction and sliding wear test. The results show that WC-MoCoB coating with low porosity and compact microstructure; the hardness distribution stability; elastic modulus and fracture toughness of the coating have been improved compared with conventional WC-Co coating. The enhancement of the sliding wear performance of WC-MoCoB coating is mainly reflected in the lower friction coefficient and significantly reduced wear rate. At the same time, the increased plastic deformation limitation, the inhibition of microplow cutting, the enhanced interface combination and improved mechanical properties all play a key role in the wear process which effectively resists wear.

第一作者：吴超 (1994 -)，男，硕士，助理工程师，E-mail: wuchao@bgrimm.com。
基金项目：国家重点研发计划 (2018YFB2002000)。

Key words：WC-MoCoB coating；Microstructure；Mechanical Properties；Interface Combination；Sliding Wear

0 引　言

WC-Co 热喷涂层因其具有高结合强度、高硬度以及耐磨损等优良性能，成为钢铁冶金、航空航天、石油化工以及水利电力等诸多工业领域使用的重要耐磨材料，用于修复关键部件的受损面同时能够增强其耐磨损性能，以延长工程组件服役时间 [1-3]。随着工业科技的不断进步，高性能表面防护材料的需求持续增长，已经做出了越来越多的探究用于改善 WC-Co 基涂层的断裂韧性、硬度和耐磨性。改善金属陶瓷涂层耐磨性的方法可以总结为：原料粉末的组成配比和微观结构的设计，主要包括减小起始原料中 WC 颗粒尺寸 [4] 或不同粒径碳化钨晶粒的组合 [5]、金属粘结相的含量 [6] 以及在原始粉末体系中引入金属或陶瓷粉末 [7-8]；多组分喷雾造粒参数的优化改善物料粉的特性；热喷涂工艺的改进 [9] 以及涂层的后处理 [10]。在热喷涂工业防护应用中，从制粉工艺到热喷涂工艺优化，各种改善的方法通常也可以组合使用。

目前研究的重点主要集中在碳化钨、钴粉中添加适量的第三者组分来提高涂层的综合性能。针对 WC-Co 基涂层组分与性能的关系，之前的研究已经取得了显著的效果。A.K. Basak 等人 [7] 在纳米结构的 WC-12Co 涂层中添加 1wt.% 的 Al 元素，纳米结构 WC-12Co-1Al 涂层体积磨损率较纳米 WC-12Co 涂层减少了 2.4 倍，相对于微米结构 WC-12Co 涂层体积磨损率仅为其 1/3，Al 作为合金元素的存在主要增加了涂层内部的内聚力，形成了 Al_2O_3 并降低了孔隙率。Jianhui Yuan 等人 [11] 在 WC-12Co 涂层中添加不同比例的 Cu 和 MoS_2，发现复合涂层的磨损率明显低于 WC-Co 涂层的磨损率。随着 Cu 和 MoS_2 含量的增加，涂层的磨损率降低，并且 WC-Co 涂层的耐磨性至少提高 2 倍以上。这主要归因于 Cu 金属对于 WC 分解和脱碳的抑制保护同时 MoS_2 具有自润滑减摩的作用，使得 WC-Co-Cu-MoS_2 涂层具有比 WC-Co 涂层更高的耐磨性。王学政等人 [12] 在超细 WC-Co 复合粉原料中分别加入 1.0wt.% 的 Cr_3C_2 晶粒抑制剂，粉体经造粒喷涂后涂层中 WC 晶粒平均尺寸缩减了近 49%，硬质合金涂层的硬度和磨损性能均得到了显著提高，磨损率降低了约 52~55%。C.N. Machio[8] 和 S. Luyckx[13] 等人研究表明用 VC 代替 WC-Co 热喷涂涂层中的部分 WC 硬质相都会导致更好的耐磨性，因为 VC 可能起到抑制作用会阻碍 WC 晶粒的生长，并且通过形成密度低于 WC 的 (V, W)C 相来减少钴粘结相的体积分数，减小的晶粒尺寸增加了涂层的抗断裂韧性以及耐磨性。

根据上述研究成果，WC-Co 涂层的耐磨性增强与硬质颗粒和金属粘合剂相的机械性能以及其界面的粘合强度的改善有关。为了达到这个目标可以用 B_4C 和 Mo 部分替代 WC-Co 涂层体系中的中的硬质相和粘结相。在高温下，过渡金属元素与碳化硼粉体可发生强烈反应生成 Mo-B 系化合物，其具有超高的硬度还与 Co 粘结相在液相烧结过程发生原位反应生成三元硼化物增强相；同时沉积过程中 Mo 与 B_4C 的结合可以改善喷涂过程中的热传递，从而改善涂层之间的内聚力 [14]。因此，与 WC-12Co 涂层相比，WC-12Co-Mo-B_4C 涂层表现出更出色的机械性能和耐磨性。在本项工作中，将市售的 WC、Mo、B_4C、Co 用做制造 WC 基金属陶瓷涂层的原料；HVOF 技术制备了 WC-MoCoB 复合涂层。为了研究 Mo 和 B_4C 添加对常规 WC-Co 涂层性能的影响，将其与 WC-Co 涂层的微观结构，力学性能和摩擦学性能进行了比较。

1 试验

1.1 材料和涂层制备

WC-MoCoB 涂层材料是将一定比例的低碳 WC 粉、Mo 粉、B_4C 粉和 12wt.% 的 Co 粉采用湿法球磨 20h 的方式，得到微颗粒分散均匀、具有一定粘稠度的料浆。其次，采用喷雾干燥工艺

将粉末混合物颗粒团聚成球形颗粒并去除造粒粉体中水分；最后将喷雾干燥收集的粉体经烧结脱胶和收缩致密化，破碎筛分得到 25~45μm 粒度段的喷涂粉末。使用 JP-8000 超音速火焰 (HVOF) 喷涂设备在不锈钢基体上沉积该涂层，喷涂前必须对基体进行除锈、喷砂粗化处理，喷涂工艺参数列于表 1 中。为了方便比较，低碳 WC-12Co 涂层也采用相同的制备工艺。

表 1 HVOF 喷涂工艺参数
Table 1 Parameters of HVOF Spraying Process

参数	数值
煤油流量 (GPH)	5.5
氧气流量 (SCFH)	2000
载气流量 (SCFH)	22
粉盘转速 (rpm)	5
燃烧室压力 (MPa)	80
喷距 (mm)	350

1.2 表征

采用 NETZSCH STA 449F3 联测型热分析仪在氩气气氛保护中对 WC-Mo-B_4C-Co 喷雾干燥粉体进行热重 - 差示扫描量热稳定分析。粉末用量大约为 20mg，在 30~1300℃温度区间内加热，加热速率为 10℃/min。喷涂粉体的形貌、涂层的截面微观组织以及磨损表面的形貌在扫描电镜 (HITACHI，SU5000) 下观察，并使用 Image J 软件计算涂层的孔隙率。在 X 射线衍射仪 (BRUKER，D8 ADVANCE) 中，使用 Cu Kα 辐射检测热喷涂粉末和涂层中的物相。

选用 402MVA^{TM} 维氏硬度计在 300g 力载荷下保压 10s，对涂层抛光截面进行显微硬度表征，每个样品进行 20 次压痕测试。采用威布尔分布进行可靠性统计，用于确定涂层中的硬度值分布，等式 (1) 和 (2) 用于生成 Weibull 图进行分析 [15]：

$$\ln\left\{\ln\left[\frac{1}{1-F(H)}\right]\right\} = \beta[\ln(H) - \ln(\eta)] \tag{1}$$

式中 β 是威布尔模量，硬度的分布情况；η 是特征硬度，63.2%的数据点低于该值（硬度值从小到大排序）；$F(H_i)$ 是第 i 个显微硬度 H_i 的累积概率：

$$F(H_i) = \frac{i}{n+1} \tag{2}$$

n 是硬度值的总数，i 是升序数据集中的第 i 个数值（硬度值从小到大开始排列）。涂层的断裂韧性采用压痕裂纹法测试，试样测量至少 10 个点。试验条件为 5kg 载荷下保压 20s 压头两端出现裂纹，根据以下公式 [16] 计算得到结果。

$$K_{IC} = 0.079\frac{P}{a^{\frac{3}{2}}}\log\left(\frac{4.5a}{c}\right) \tag{3}$$

式中 P 是施加的载荷力 49N，a 和 c 分别是压痕半对角线长 (μm)、压痕中心至裂纹终端的长度 (μm)，公式需满足 $0.6 \leq c/a \leq 4.5$。采用 *CSM*-NHT2 型纳米压痕仪通过加载 - 卸载的方式测量涂层截面的弹性模量和纳米硬度。测试条件为：压头线性加载速率为 20mN/min；最大加载载荷为 10mN；最大载荷下保压 5s。

1.3 滑动磨损

采用 UMT 高温摩擦磨损试验机往复模块对涂层进行滑动摩擦磨损测试，摩擦磨损样品尺寸为 20×10×5mm，对磨副选用 Φ6.35mm 的高硬度氮化硅陶瓷球。测试前，涂层表面反复研磨并用 1.2μm 金刚石抛光机抛光涂层样品至表面光泽，并将抛光涂层的表面粗糙度控制在 0.2~0.5μm(Ra) 的范围内，涂层在磨损前后都需在丙酮中超声清洗。摩擦磨损试验参数如表 2 所示。

表 2 滑动磨损试验参数

Table 2 Test Parameters of Sliding Wear

摩擦环境	滑动载荷 (N)	滑动时间 (min)	往复频率 (Hz)	往复行程 (mm)	滑动总距离 (m)
空气 / 干摩擦	60	30	8.3	5	75

磨损后的样品采用 SuperView W1 白光干涉仪获得磨损后的三维形貌轮廓以及磨痕的宽度和深度，基于磨损轨迹的轮廓定量计算磨损体积，涂层的体积磨损率依据公式 (4) 计算得到：

$$W = \frac{\Delta V}{L \cdot P} \tag{4}$$

式中 W 为体积磨损率 ($m^3 \cdot N^{-1} \cdot m^{-1}$)；$\Delta V$ 是磨损体积 (m^3)；L 是滑动总距离；P 为滑动载荷，测试过程中自动记录滑动摩擦系数。

2 结果与讨论

2.1 喷雾干燥粉体的热分析

为了清楚地了解相变温度以确定粉体的烧结温度，对混合的 WC-Mo-B_4C-Co 粉末进行了 TG-DSC 热分析，如图 1 所示。根据质量和热量的变化，室温至 200℃之间有一个明显的吸热峰，同时粉体的质量下降约 0.6%，这是因为喷雾干燥完的粉体内部残留的水分在此温度内得到充分挥发。200~400℃之间，粉体质量下降明显约 2.6%，主要发生有机胶的熔融、裂解和挥发。在 400℃ ~750℃的区间内，喷雾造粒粉体的质量基本不发生或者仅发生微弱的变化，表明该过程的脱脂已经基本完成。此后，在 950~1100℃之间有比较宽的吸热峰，在此温度下碳化硼可与金属 Mo 元素发生反应生成金属硼化物和碳化物 [17]。因此当团聚粉体中的原始钼粉和碳化硼粉密切接触时就会发生固相反应生成硼化物相。在 1250℃出现了较尖锐的放热峰，这是由于体系中出现了液相的流动，液相金属钴会与金属硼化物继续发生反应生成三元硼化物相 [18]；同时液相产生也会促进粉末颗粒的致密程度，达到较好的冶金结合。粉体质量的进一步下降可能是由于 Mo 和 Co 原子的扩散导致 WC 和 B_4C 的脱碳。

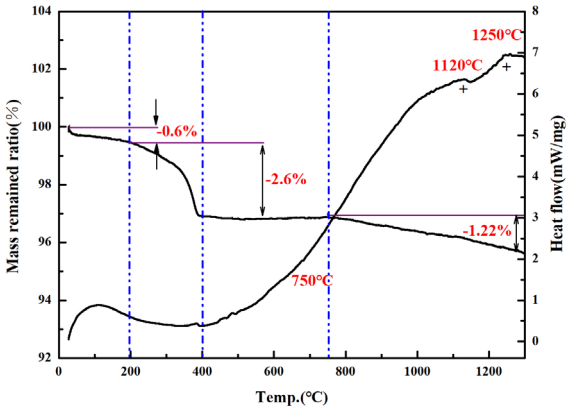

图 1 WC-Mo-B_4C-Co 喷雾干燥粉体的 TG-DSC 曲线

Fig. 1 TG-DSC curve of WC-Mo-B_4C-Co spray drying powder

2.2 团聚粉体的相组成和微观形貌

低碳 WC-Co 以及添加 Mo 和 B_4C 粉末的制备的热喷涂粉体的相组成如图 2 所示。低碳 WC-Co 粉体中的物相主要是 WC 和 Co_6W_6C，Co 相是弱峰且极易被其他强峰掩盖，所以在 XRD 图谱中难以呈现；Co_6W_6C 相的形成是因为在烧结过程中，Co 液态粘结相促使 WC 硬质相发生了溶解，形成了部分固溶体，同时 C 原子在固溶体中的扩散速率远高于 W 原子，在冷却过程中一定比例 W、C 无法按照原子比 1:1 析出，这样粘结相中就含有了 Co_6W_6C[19]。低碳 WC-MoCoB 粉体中的物相主要是 WC、MoCoB、Mo_2C 和 Co_6W_6C 相。MoCoB 和 Mo_2C 相是喷雾干燥后的粉体在真空脱脂烧结过程中，通过 Mo、Co 和 B_4C 的原位自生成反应形成的 [17]。随着 Mo 和 B_4C 粉末的添加，喷涂粉体中 Co_6W_6C 相含量发生了减少，可能是由于 Mo 原子对 Co 粘结相的液相流动以及 W 和 C 原子的析出起到了阻隔作用。

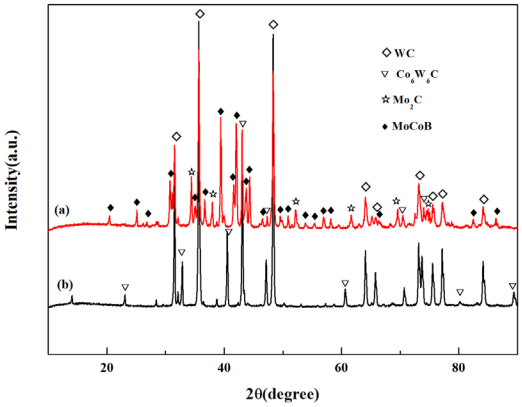

图 2 低碳团聚热喷涂粉末 XRD 图谱：
(a) WC-MoCoB；(b) WC-Co
Fig. 2 The XRD patterns of agglomerated low carbon thermal spray powder: (a) WC-MoCoB; (b) WC-Co

低碳 WC-MoCoB（图 3a）、（图 3b）和低碳 WC-Co（图 3c）、（图 3d）喷雾颗粒的典型形态和所制备热喷涂粉末的相应高倍放大图如图 3 所示。两种类型的喷涂粉末均为球形，尺寸为 -45+25μm（图 3a 和 c），这是为了使其具有一定的流动性，便于送粉器送粉，满足喷涂工艺的适应性。高倍下（图 3b 和 d）两种粉末的表面微颗粒均呈现了冶金结合，物相之间结合良好。WC-MoCoB 粉体表面的致密程度低于 WC-Co，这主要是由于 Co 粘结相参与了原位反应，含量降低且粉体体积发生扩散无法将微颗粒密实裹挟起来，冷却后收缩即呈现多孔表面结构 [20]；两种粉体的 WC 颗粒在高倍下易于区别开来，形状多为棱角不规则状。

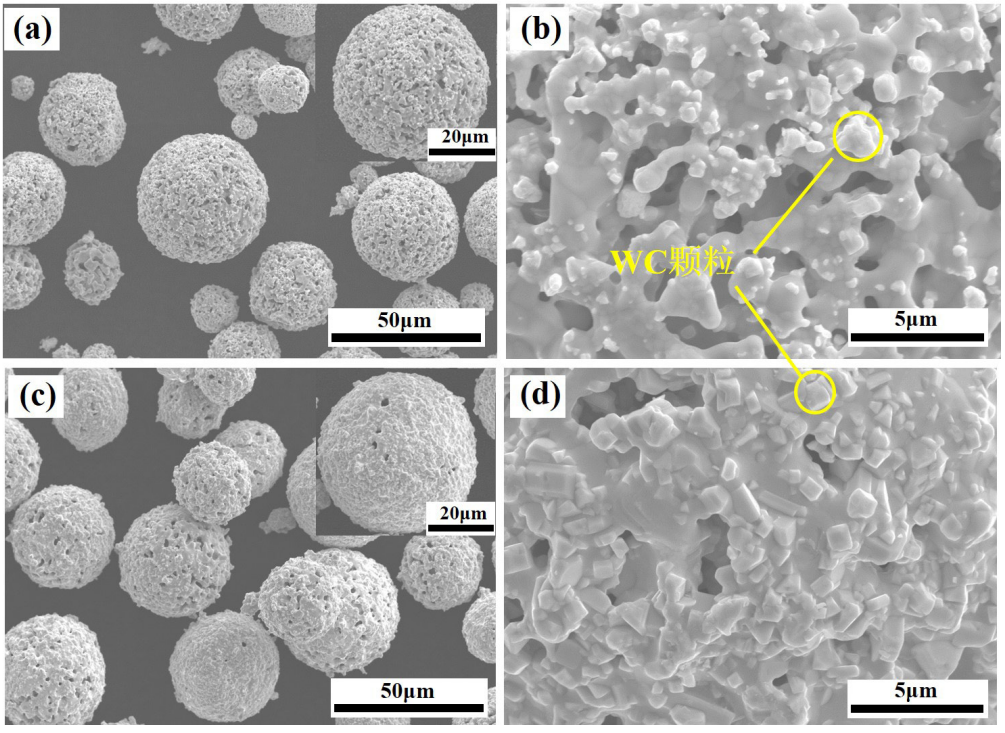

图 3 团聚型热喷涂粉体的微观形态：(a), (b) WC-MoCoB; (c),(d) WC-Co
Fig. 3 Microstructure of agglomerated thermal spraying powder: (a), (b) WC-MoCoB; (c),(d) WC-Co

2.3 涂层的微观结构和相组成

WC 基涂层的显微组织如图 4 所示。在低倍下可以观察到两种涂层与基体结合良好，涂层的厚度在 230~260μm 范围内；WC-MoCoB 涂层具有更均匀致密的微观结构，且涂层中的孔洞/隙缺陷也比 WC-Co 涂层少，而 WC-Co 涂层呈现出比较松散的微观结构。根据在 2000 倍下不同位置的五张 BSE 图像，使用 Image J 软件调整阈值统

计涂层的孔隙率，WC-MoCoB 涂层的孔隙率为 0.62±0.1%，而 WC-Co 涂层为 1.68±0.31%。在高倍下可以看出明亮不规则的碳化钨颗粒，WC 硬质相颗粒不规则分布嵌入在粘结相中；WC-MoCoB 涂层表现出更致密的效果，物相之间结合紧密，而 WC-Co 涂层表面存在孔隙和未熔颗粒。

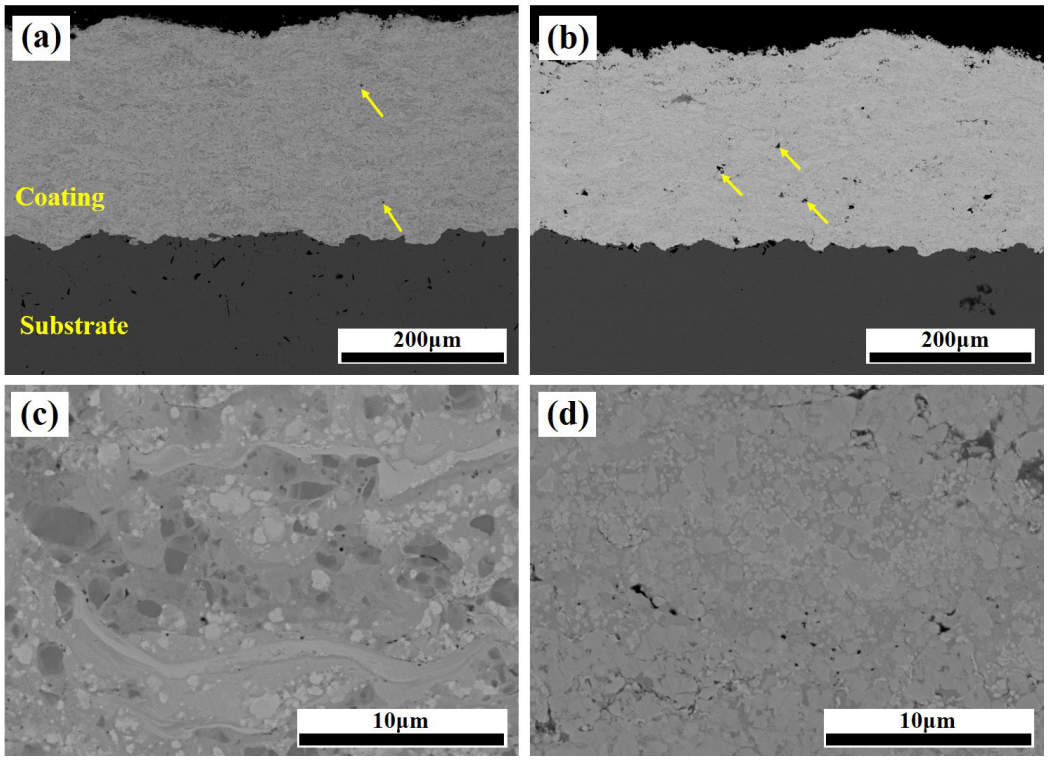

图 4 HVOF 热喷涂层截面的 BSE 图像：(a), (b) WC-MoCoB; (c),(d) WC-Co

Fig. 4 BSE image of HVOF thermal spray coating section: (a), (b) WC-MoCoB; (c),(d) WC-Co

图 5 显示了 HVOF 喷涂制备的 WC-MoCoB 和 WC-Co 涂层的相组成。与粉末物相相比，涂层物相基本保持不变。不同点在于涂层的衍射峰变得不规整，WC-Co 涂层中出现了脱碳相 W_2C，同时由于超音速火焰喷涂的焰流温度高，飞行粒子沉积到基板上发生快速冷却，所以在涂层中会形成部分的非晶相和纳米晶相，导致衍射图谱中衍射峰变弱被掩盖以及峰位明显变宽 [22]。

2.4 涂层的力学性能

WC-MoCoB 和 WC-Co 涂层在 300g 力载荷下的维氏硬度数据分布如图 6 所示，表 3 中总结了两种涂层的结果。拟合优度 R^2 是判定拟合效果的度量，通常需 ≥0.95 才能认定该拟合有效 [21]。图 6 中二者涂层硬度分布拟合均达到了拟合优度的标准，WC-MoCoB 涂层呈现了单态分布，硬度分

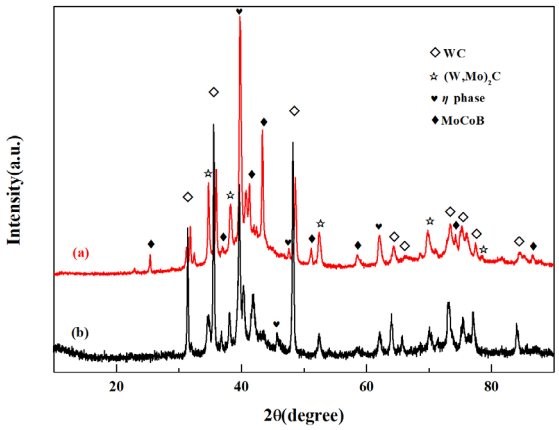

图 5 HVOF 喷涂涂层的 XRD 图谱：WC-MoCoB(a); WC-Co(b)

Fig. 5 XRD pattern of HVOF spray coating: WC-MoCoB (a); WC-Co (b)

布范围相对较窄且平均硬度值高，这与涂层中微观无规则的孔隙有关；WC-Co 呈双态分布且硬度分布宽、平均硬度相对较低，涂层硬度值呈现各向异性，这主要是由于涂层中微观孔隙裂纹、未熔区域和 WC 颗粒分布状态共同作用的结果。威布尔模量 β 代表硬度分布的集中性，WC-MoCoB 涂层的威布尔模量 (16.47) 明显高于 WC-Co 涂层，这与二者的涂层孔隙率差异有着密不可分的联系。

图 7 是两种涂层的断裂韧性和弹性模量的比较。如图 7 所示，WC-MoCoB 涂层与 WC-Co 涂层（6.86±1.07 MPa·m$^{1/2}$，268.7±23.9GPa）相比具有更高的断裂韧性和弹性模量，分别为 8.13±0.97MPa·m$^{1/2}$ 和 289.0±15.6GPa，可见 Mo 和 B_4C 的添加有利于同时改善其弹性模量和断裂韧性。这主要是由于原位反应生成的三元硼化物取代 Co 成为陶瓷粘结相，并与 WC 硬质相颗粒形成了更好的界面结合，这点从微观形貌上可以看出，WC-Co 涂层比 WC-MoCoB 涂层拥有更多的缺陷。图 8 是 WC-MoCoB 涂层的压痕裂纹，从图中可以看出裂纹主要沿着两相界面薄弱区扩展，并且行径扩展中遇到硬质相会发生挠曲，这主要是为了消耗裂纹扩展的能量；同时裂化面积也是逐渐减小的，表明扩展的能量逐步消退。

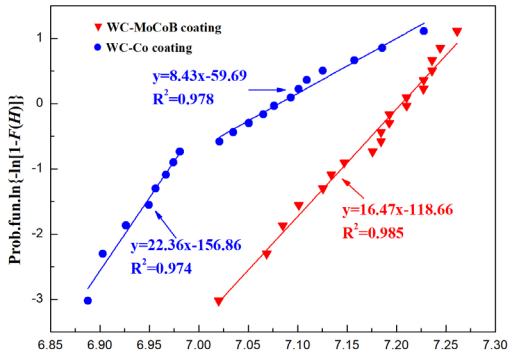

图 6 WC-MoCoB 和 WC-Co 涂层维氏硬度的 Weibull 分布图

Fig. 6 Weibull distribution of Vickers hardness of WC-MoCoB and WC-Co coating

表 3 WC-MoCoB 和 WC-Co 涂层硬度的 Weibull 分布总结

Table 3 Summary of Weibull distribution of WC-MoCoB and WC-Co coating hardness

涂层	硬度范围		β	*n*	平均硬度 (*HV*)
	HV	ln*HV*			
WC-MoCoB	1147-1424	7.045-7.261	16.47	20	1307
	980-1176	6.888-6.981	22.36	8	1036
WC-Co	1120-1377	7.021-7.228	8.43	12	1219
	(980-1377)	(6.888-7.228)	—	—	—

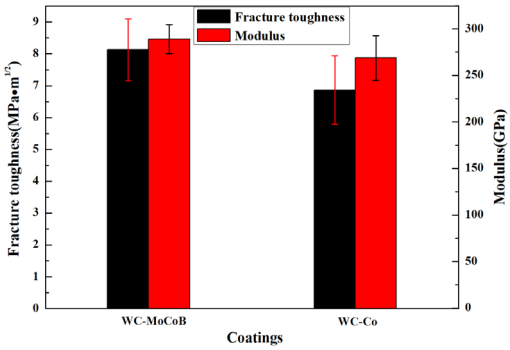

图 7 WC-MoCoB 和 WC-Co 涂层的断裂韧性和弹性模量

Fig. 7 Fracture toughness and elastic modulus of WC-MoCoB and WC-Co coating

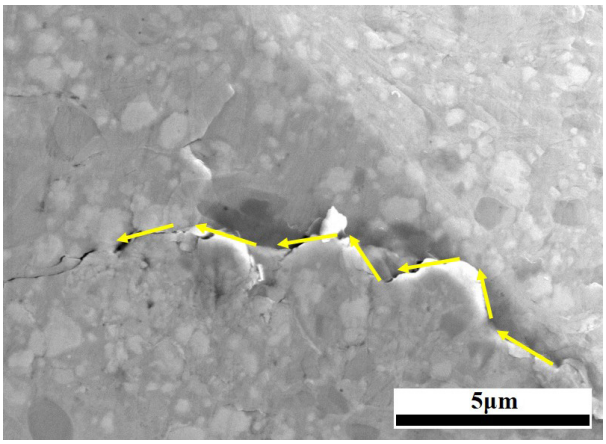

图 8 WC-MoCoB 涂层的压痕裂纹图

Fig. 8 Indentation crack of WC-MoCoB coating

2.5 涂层的滑动磨损性能

图 9 是两种涂层的摩擦系数和磨损率。与常规 WC-Co 涂层相比，WC-MoCoB 涂层的摩擦系数较低（见图 9a）。滑动磨损都经历了起始不稳定跑和阶段和稳定磨损阶段，稳定磨损阶段的摩擦系数从 0.4013 降低到 0.3487。图 9(b) 是两种涂层的体积磨损率分别为 (1.72±0.27)×10^{-6}mm^3/mN 和 (4.35±0.36)×10^{-6}mm^3/mN，涂层磨损率发生了大大地降低。从摩擦系数和磨损率可以看出 WC-MoCoB 涂层塑性变形较小，这可以归因于三元硼化物 MoCoB 改善了 WC 与 Co 原本较差的结合，形成完美的连续界面增强；同时 Mo 元素在滑动磨损过程中具有润滑作用可以降低涂层的摩擦系数。图 10 是涂层磨损后的轨迹图，图中显示了 WC-MoCoB 的磨损轨迹深度 (2.19μm) 比常规 WC-Co 涂层 (9.71μm) 浅，但是磨痕宽度相比却大，这表明相应的对磨副 Si_3N_4 磨球经受了更为严重的磨损；而 WC-Co 涂层形成了连续渐深的磨损轨迹，反映了 WC-MoCoB 涂层的耐磨性更为优越 [23]。

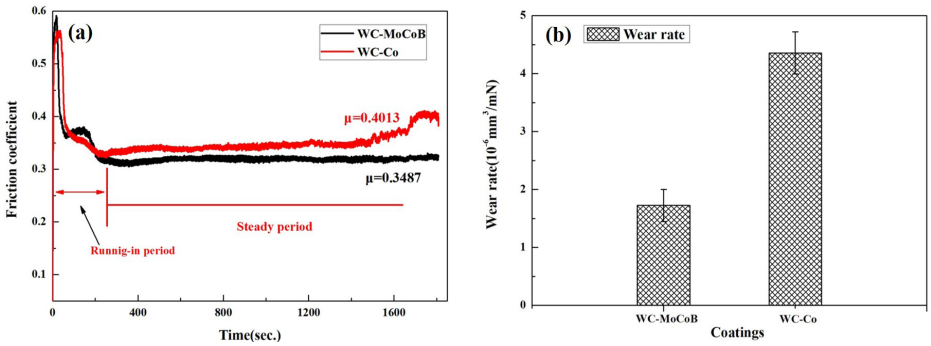

图 9 WC-MoCoB 和 WC-Co 涂层的摩擦系数和磨损率：(a) 摩擦系数 ; (b) 磨损率

Fig. 9 WC-MoCoB and WC-Co coating friction coefficient and wear rate: (a) friction coefficient; (b) wear rate

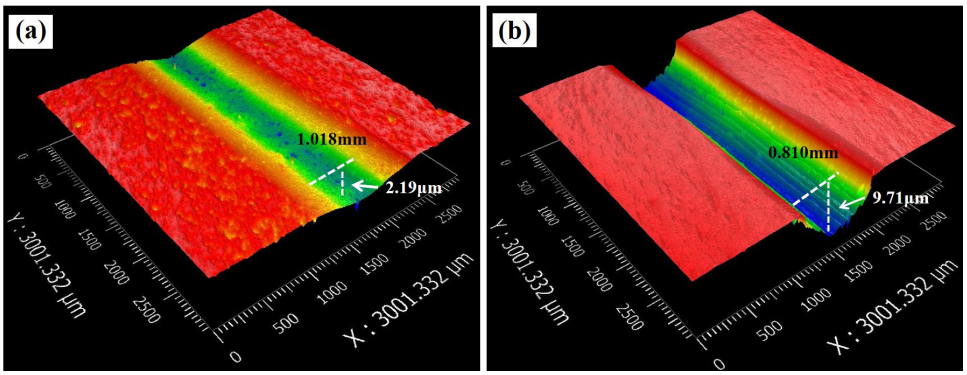

图 10 涂层滑动磨损轮廓图：(a) WC-MoCoB; (b) WC-Co

Fig. 10 Sliding wear profile of coating: (a) WC-MoCoB; (b) WC-Co

图 11 显示了两个涂层的磨损表面。两种涂层的滑动摩擦磨损均是表面疲劳磨损过程，当法向载荷达到一定值时，涂层表面将发生塑性变形 [24]。从 SEM 图像上表明，WC-MoCoB 涂层表面材料的去除导致表面拥有许多小凹坑但具有相对平整的表面（见图 11a）；而 WC-Co 涂层表面磨损较严重，存在部分凹坑和面积较大的微犁区（见图 11d）。WC-MoCoB 涂层的磨损机制主要与脆性断裂有关，图 11(b) 中 WC-MoCoB 涂层的局部区域存在凹坑，但其余涂层仍保持着与对磨表面的硬接触，由于 MoCoB 和 WC 颗粒均具有很高的硬度，涂层的微切割和变形程度较低；图 11(c)

中表明在磨损形成的点坑内，由于外加剪切应力的进一步作用，脆性断裂加重裂纹容易从涂层表面形成并扩展使材料剥落，产生凹坑和疲劳形变特征。因此 WC-MoCoB 涂层的滑动磨损表现出了缓慢研磨的特征。常规 WC-Co 涂层的磨损主要与严重的塑性变形和微犁现象有关，图 11(e) 中常规 WC-Co 涂层具有较大的犁痕区域和部分的凹坑，在反复摩擦下，WC 硬质相与粘结相 Co 的界面被挤压破坏导致软相材料从表面大量挤出。图 11(f) 中除去软质基体后，由于基体支持减少，硬质 WC 和其他脱碳相很容易发生微裂纹并集聚扩展形成疲劳剥落，同时微犁在法向剪切作用下进一步向材料内部深入 [25]。涂层表面的摩擦磨损主要与此材料能承受的塑性极限和疲劳极限有关，在相同体系中很大程度上取决于界面粘结状态。

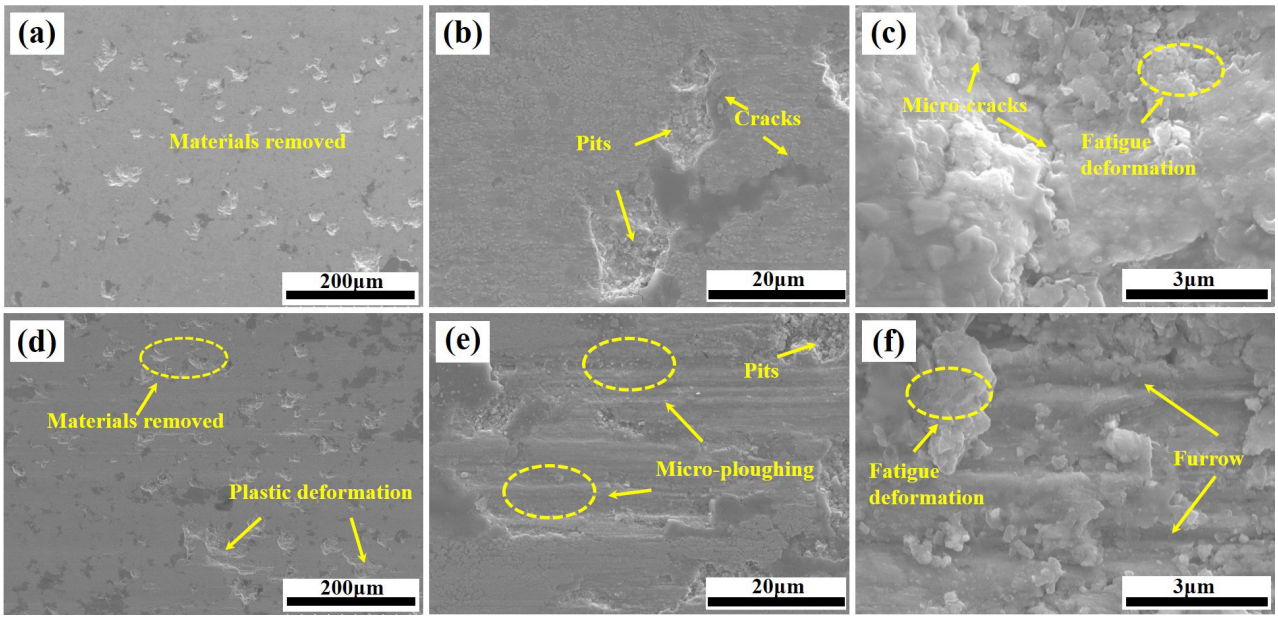

图 11 涂层磨损表面的 SEM 图像：(a),(b),(c) WC-MoCoB; (d),(e),(f) WC-Co

Fig. 11 SEM image of worn surface of coating: (a),(b),(c) WC-MoCoB; (d),(e),(f) WC-Co

3 结 论

本文主要通过向 WC-Co 体系中加入金属和陶瓷粉末，使其在高温下发生反应形成三元硼化物相并通过热喷涂技术在基体上沉积 WC-MoCoB 涂层。涂层的微观结构、力学和摩擦学性能均与 WC-Co 涂层进行了对比，得出以下结论。

(1) 初始 WC-Co 粉末中添加 B_4C 和 Mo 粉经喷雾造粒团聚后，在高温下脱脂和致密化过程中会发生微颗粒间的原位反应，从而形成 MoCoB 相，粉末球形度高、粒度可控。

(2) 与常规的 WC-Co 涂层微观结构相比，WC-MoCoB 涂层具有结合致密、低孔隙的微观特征。

(3) 与 WC-Co 涂层相比，WC-MoCoB 涂层具有相对高的硬度，硬度值分布均匀；同时断裂韧性和弹性模量均得到提升，主要是由于涂层更好的界面结合。

(4)WC-MoCoB 涂层具有相对低的摩擦系数，磨损率仅为 WC-Co 涂层的 40%。塑性变形极限的提高抑制了涂层微犁现象的发生，同时界面粘结状态的改善和增加的断裂韧性可阻止疲劳裂纹的大规模形成，均是 WC-MoCoB 涂层耐磨性提高的原因。

参考文献

[1]Rajinikanth V, Venkateswarlu K. An investigation of sliding wear behaviour of WC-Co coating [J]. Tribology International, 2011, 44(12):1711-1719.

[2] 裴延波 , 陈浩 , 王长江 , 等 . WC-Co 涂层的发展现状与

展望 [J]. 石油化工腐蚀与防护 , 2011, 28(1):1-4.

[3]Picas J A, Xiong Y, Punset M, et al. Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2009, 27(2):344-349.

[4]Yang Q, Senda T, Ohmori A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings [J]. Wear, 2003, 254(1-2):23-34.

[5]Mi P, Wang T, Ye F. Influences of the compositions and mechanical properties of HVOF sprayed bimodal WC-Co coating on its high temperature wear performance [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 69: 158-163.

[6]Gille G, Bredthauer J, Gries B, et al. Advanced and new grades of WC and binder powder-their properties and application [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2000; 18: 87-102.

[7]Basak A K, Celis J P, Vardavoulias M, et al. Effect of nanostructuring and Al alloying on friction and wear behaviour of thermal sprayed WC-Co coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 206(16):3508-3516.

[8]Machio C N, Akdogan G, Witcomb M J, et al. Performance of WC-VC-Co thermal spray coatings in abrasion and slurry erosion tests [J]. Wear, 2005, 258(1):434-442.

[9]Geng Z, Hou S, Shi G, et al. Tribological behaviour at various temperatures of WC-Co coatings prepared using different thermal spraying techniques [J]. Tribology International, 2016, 104:36-44.

[10]Wang G, Gu K, Huang Z, et al. Improving the wear resistance of as-sprayed WC coating by deep cryogenic treatment[J]. Materials Letters, 2016, 185(15):363-365.

[11]Yuan J, Zhu Y, Zheng X, et al. Fabrication and evaluation of atmospheric plasma spraying WC-Co-Cu-MoS_2 composite coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2011, 509(5):0-2581.

[12] 王学政 , 王海滨 , 刘雪梅 , 等 . 抑制剂对 WC-Co 硬质合金涂层性能的影响 [J]. 无机材料学报 , 2017, 32(8): 813-818.

[13]Luyckx S, Machio C N. Characterization of WC-VC-Co thermal spray powders and coatings [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007, 25(1):11-15.

[14]Chu-Cheng L, Ming-Guang K, Hui-Ying Z, et al. Tribological behavior of vacuum plasma sprayed B_4C-Mo composite coating [J]. Journal of inorganic materials, 2016, 31(1):100-106.

[15]Aw P K, Tan B H. Study of microstructure, phase and microhardness distribution of HVOF sprayed multi-modal structured and conventional WC-17Co coatings [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 174(1-3):305-311.

[16]Nahvi S M, Jafari M. Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 286:95-102.

[17]Yavas B, Goller G. Investigation the effect of B_4C addition on properties of TZM alloy prepared by spark plasma sintering [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016, 58:182-188.

[18]Mizuno H, Kitamura J. MoB/CoCr cermet coatings by HVOF spraying against erosion by molten Al-Zn alloy [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2007, 16(3):404-413.

[19]Dong S, Zeng J, Liao H. Deposition and characterization of WC-Co hard-metal coatings by high velocity oxy-fuel process combined with dry-ice blasting [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2017, 64(Complete):151-159.

[20] 吕和平 . 新型三元硼化物基陶瓷涂层的制备及其性能研究 [D]. 上海交通大学 , 2010.

[21]Nevarez-Rascon A, Aguilar-Elguezabal A, Orrantia E, et al. Compressive strength, hardness and fracture toughness of Al_2O_3 whiskers reinforced ZTA and ATZ nanocomposites: Weibull analysis [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(3):333-340.

[22]Wang Q, Xiang J, Chen G, et al. Propylene flow, microstructure and performance of WC-12Co coatings using a gas-fuel HVOF spray process[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2013, 213(10):1653-1660.

[23]Haibin W, Xifeng Y, Xuemei L, et al. Microstructure, mechanical and tribological property-es of WC-WCoB coating[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(15): 4874-4881.

[24]Hong S, Wu Y, Wang B, et al. The effect of temperature on the dry sliding wear behavior of HVOF sprayed nanostructured WC-CoCr coatings [J]. Ceramics International, 2016, 43(1): 458-462.

[25]Wang X, Xue Z, Liu P, et al. Sliding wear behavior of nanostructured WC-Co-Cr coatings [J]. Applied Surface Science, 2015, 355: 453-460.