Research of Materials Science
Volume 5, 2016, PP.39-44

Study on High Temperature Wear-Resistant Properties of the as-cast CoCrW Alloys

Feng Li†, Jiajia Li, Zhenhua Dan

College of Materials Science and Engineering/Institute for New Materials, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China

† E-mail: fli@njtech.edu.cn

Abstract

The microstructure and the wear-resistant properties of the as-cast CoCrW alloys at different temperatures were investigated by combining XRD, SEM, EDS and high temperature friction and wear tests. The results showed that the microstructure of the as-cast CoCrW alloys was composed of $M_{23}C_6$, M_6C and γ-Co phases. The block-shaped carbides with different sizes were distributed into γ-Co matrix. The friction coefficients and wear loss of the alloys gradually decreased with the increase in temperature and the wear resistance of the alloys was the best at 600℃. When temperature was above 800℃, the wear resistance of the alloy became worse due to oxidation. Further analysis indicated that the mechanism that controls the wear-resistant property of the CoCrW alloys at different temperatures was the interaction of abrasive wear, spalling and oxidation wear.

Keywords: CoCrW Alloys; Microstructure; High Temperature Wear-resistant Property

铸造 CoCrW 合金的高温耐磨性能研究¯

李峰，李佳佳，淡振华

南京工业大学材料科学与工程学院，新材料研究院，江苏 南京 210009

摘　要：以铸造 CoCrW 合金为研究对象，借助 XRD、SEM 和 EDS 在研究其微观组织基础上，通过高温摩擦磨损实验研究了铸造 CoCrW 合金高温耐磨性能。结果表明：铸态 CoCrW 合金组织主要由碳化物强化相和γ-Co 基体相组成，其中碳化物主要为 $M_{23}C_6$、M_6C 碳化物，在γ-Co 基体中呈大小不同的块状分布；合金的摩擦系数和磨损失重随着实验温度的升高而逐渐降低，600℃时合金的耐磨性能最好，但当实验温度超过 800℃时，合金发生明显氧化，耐磨性能下降。不同温度下 CoCrW 合金的磨损机制均为磨粒磨损、剥落和氧化磨损的共同作用。

关键词：CoCrW 合金；组织；高温耐磨性能

引言

Stellite 合金，也就是通常所说的 Co-Cr-W 合金，以 Co 为主要成份，含有一定量的 Ni、Cr、W 和少量的 Mo、Nb、Ta、Ti、La 等合金元素，具有良好的综合性能，且能够承受各种类型磨损和腐蚀的硬质合金[1-3]，被广泛应用于航空工业、工业燃气轮机、核工业、化学工业等高温、磨损、腐蚀等领域[4-7]。CoCrW 合金较高的硬度、良好的耐磨耐蚀以及高温下良好的组织稳定性主要源自基体 Co 元素能与合金中的 Cr、W 和 Mo 等元素形成固溶体以及碳化物硬质相。CoCrW 合金是由基体相和基体中分布的碳化物强化相组成，为此铸造 CoCrW 合金的强度和耐磨性在很大程度上取决于碳化物种类、数量和分布。CoCrW 合金中碳化物的热稳定性较好，温度上升时碳化物集聚长大速度慢，因此在温度上升时，CoCrW 合金的强度下降一般比

¯基金资助：受国家自然科学基金（51401105），江苏省高校自然科学研究面上项目（13KJB430015），江苏省材料科学与工程优势学科项目支持资助。

较缓慢。此外，CoCrW 合金的另外一个特点是合金的中温强度低，但当温度高于 980℃时，合金的强度高、抗热疲劳和抗热腐蚀性能好[8-10]。

CoCrW 合金良好的耐磨性能常被用作涂层，目前国内外对 CoCrW 合金涂层的制备工艺和涂层的力学性能等方面都做了大量研究[11-14]，但在一些复杂工况条件下，要求零部件整体硬度高、耐磨性好时，涂层技术已无法满足其特殊的工况要求。通过铸造技术制备钴基合金，技术成熟，成本低，性能好，目前国内外研究人员已采用铸造技术制备不同系列的 Stellite 合金和医用钴基合金，但对铸造 CoCrW 合金的研究报道却很少，尤其高温耐磨性能。为此，本文主要通过铸造技术制备 CoCrW 合金，在分析其微观组织基础上，研究不同温度下 CoCrW 合金的耐磨性能。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料的制备

实验用铸造 CoCrW 合金名义化学成分见表 1。先用真空感应冶炼炉炼制母合金，再经打磨、吹沙后切割成母合金锭，然后在 10kg 真空感应熔炼炉中重熔后浇注成型试样，然后空冷至室温。随后对重熔的试样进行脱模、吹沙处理，去掉表面的氧化皮和轻微夹杂，获得实验所需的铸态成型试棒。

表 1 CoCrW 合金名义成分(wt%)

Co	Cr	W	V	Fe	Ni	C
Bal.	28.4	26.7	5.65	1.12	3.23	0.90

1.2 高温摩擦磨损实验

利用电火花线切割机将铸态试样加工成 5 个 20mm×15mm×8mm 的样品，经研磨、抛光后去除样品表面的磨痕，消除线切割及磨抛过程中产生的磨痕对摩擦磨损所产生的磨痕的影响，然后分别在 200℃、400℃、600℃、800℃、1000℃温度下进行摩擦磨损实验。实验前后分别用无水乙醇对试样进行超声波清洗 10 min，并真空干燥，然后用精度为 0.1mg 的天平测实验前后样品的重量，每个样品重复 3 次测量，磨损失重取其平均值。高温摩擦磨损实验在 HT-1000 摩擦磨损试验机上进行实验，实验时试样本身做自转运动，摩擦小球相对于试样做圆周运动，摩擦小球在试样表面的转动半径为 3mm，实验中所用的对磨小球是直径为 6mm、硬度为 HV600 的 GCr15 钢球，磨损实验时间 1h、转速为 500r/min、压力 20N。

1.3 试样组织及磨痕形貌分析

铸态试样经研磨、机械抛光后用配有能谱分析仪 (EDS) 的 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察其显微组织。用 MXP21VAHF 高温 X 射线衍射仪分析铸态 CoCrW 合金中的物相组成，测试条件：CuKal，λ=1.54065nm，电压 35kV，电流 30 mA，实验采用连续扫描方式，扫描速度 2°/min，衍射角度 20°～80°。摩擦磨损实验后用 S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察磨痕的表面形貌，用能谱分析仪（EDS）测试磨痕表面元素含量变化，借此来分析样品的磨损机理。

2 实验结果及讨论

2.1 CoCrW 合金显微组织

铸态 CoCrW 合金的显微组织和 EDS 结果如图 1 所示，XRD 物相分析结果如图 2 所示。从图 1 可以看出，合金组织由三种不同衬度的相组成，分别是深灰色相、浅灰色相和白色相。结合 EDS 对合金组织中各相的能谱分析结果，可以看出，深灰色相是富 Co 相，浅灰色相是富 Cr 相，白色相是富 W 相。分析合金组织的 XRD 谱表明，合金组织主要由 M_6C、$M_{23}C_6$ 和γ-Co 相组成。对比 XRD 谱以及合金组织中各相的 EDS 结果可知，合金组织中存在三种相，分别是白色的 M_6C 相（M 可为 W、Cr、Co、Fe、Ni、V），浅灰色的

$M_{23}C_6$相（M 可为 W、Cr、Co、Fe、Ni、V），深灰色的γ-Co 基体相，其中 M_6C 是富 W 碳化物，$M_{23}C_6$是富 Cr 碳化物。

合金组织中大小不同的块状 M_6C 碳化物在基体中呈不规则分布，大部分 $M_{23}C_6$ 碳化物均匀分布在基体中，且含量较多，其中部分 $M_{23}C_6$ 碳化物沿 M_6C 碳化物相界分布，同时在部分大块状 M_6C 碳化物中间存在点状的γ-Co 基体相。碳化物是 CoCrW 合金中最重要的析出强化相，根据碳化物形成能的大小，CoCrW 合金在凝固时会首先从液相中析出形成能最小的 M_6C 碳化物，先析出的 M_6C 碳化物不断聚集长大形成大块状的碳化物，后期析出的 $M_{23}C_6$ 碳化物来不及长大，呈小块状弥散的分布于γ-Co 基体中[15-16]。

2.2 磨损实验结果

合金在不同温度下的摩擦系数曲线如图 3 所示，从图中可以看出，不同温度下合金的摩擦系数明显不同，即磨损开始时摩擦系数均有不同程度的增加，但随着时间延长均逐渐趋于稳定。其中 200℃的摩擦系数在前 10min 内有明显波动，随后稍微增加，在摩擦时间为 20min 后趋于稳定，并基本上保持在 0.5 附近波动；与 200℃不同， 400℃的摩擦系数在初始阶段快速达到最大值后逐渐降低，在摩擦时间为 30min 后趋于稳定，最后基本上保持在 0.37 附近波动；600℃的摩擦系数在磨损开始 5min 后达到极值，并保持了约 15min，然后快速降低，最后逐渐趋于稳定，最后基本上保持在 0.25 附近波动；800℃的摩擦系数变化明显，在磨损开始 5min 后达到极值，并在不断波动中逐渐增加，在约 20min 时快速降低，然后在随后的 15min 内略有增加后就持续降低；1000℃的摩擦系数前 8min 内急剧增加，然后略有增加后就趋于稳定，最后基本上保持在 0.72 附近波动。通过对比稳定后的摩擦系数，不难看出，在 200℃~600℃之间，铸造 CoCrW 合金的摩擦系数随温度升高而降低，其中 600℃的摩擦系数最小。当温度进一步升高时，铸造 CoCrW 合金的摩擦系数显著增加，其中 1000℃时摩擦系数最大。进一步分析表明，铸造 CoCrW 合金的摩擦系数随温度的变化可能与其组织稳定性和表面抗氧化性能密切相关。当试验温度低于 800℃时，铸造 CoCrW 合金的微观组织较为稳定，表面氧化膜对其摩擦系数影响明显，在试验温度升高过程中，合金表面会生成一层氧化膜，氧化膜的存在会减缓合金表面与摩擦小球之间的磨损，从而降低了摩擦系数[17]。但当试验温度升高到 800℃以上时，由于温度太高，合金组织和摩擦小球发生氧化，在磨损试验过程中合金表面形成的氧化物在摩擦小球的反复碾压下，不能及时从合金表面脱落，使摩擦界面变得粗糙，从而导致摩擦系数增加。1000℃时合金氧化最严重，所以此时摩擦系数最大。

分析结果表明，200℃、400℃和 600℃磨损试验时，合金磨损失重分别为 6.59mg、4.71mg 和 3.07mg，可以看出，随着温度升高，实验前后合金磨损失重逐渐减少。结合图 3 的结果，可以发现在 200℃~600℃之间，温度越高，摩擦系数越小，磨损作用越弱，所以合金的磨损失重越少。当温度超过 800℃时，实验后合金重量相比实验前增加了，其中 800℃增加了 5.69mg，1000℃增加了 11.63mg。显然，800℃和 1000℃试验过程中，合金发生了严重地氧化，同时大量氧化物的存在，使合金在磨损试验过程中不但增加了重量，且使摩擦界面变的粗糙，从而导致其摩擦系数的增加。

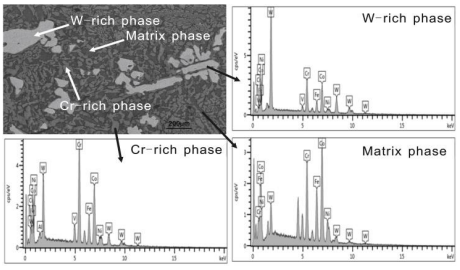


图 1 铸态 CoCrW 合金微观组织和 EDS 结果

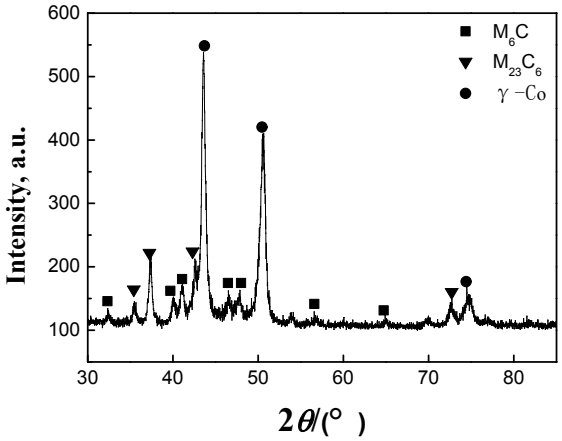


图 2 铸态 CoCrW 合金 XRD 图谱

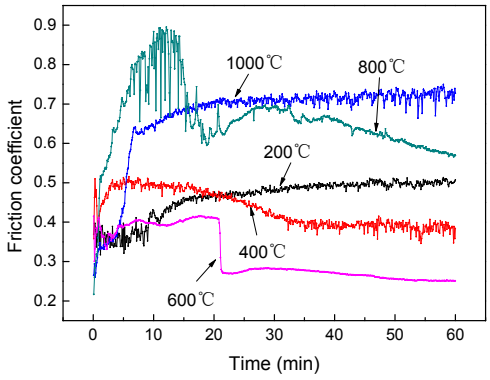


图 3 CoCrW 合金的摩擦系数曲线

2.3 磨痕形貌及磨损机理分析

图 4 为合金磨痕表面的 SEM 形貌，图 5 为合金磨痕表面的 EDS 分析结果。从图 4 可以看出，不同温度下 CoCrW 合金磨损破坏机制相似。磨损形貌上可观察到明显的黏着磨损的特征，同时在磨痕上可观察到大量的氧化层堆积以及明显的疲劳剥落，氧化层的存在会隔离摩擦副的直接接触，减缓摩擦小球对合金的磨损作用。

从图 5 可以看出，合金磨痕表面的能谱图中存在明显的氧峰，说明高温下磨损过程中合金表面发生氧化，合金磨损表现出氧化磨损的特征。随着实验温度的升高，磨痕表面的黑色氧化区域越多，且氧化层多呈大块状，说明氧化越严重。合金发生氧化时在合金表面会生成一层氧化膜，氧化膜的存在会降低摩擦系数，减缓合金的磨损，所以氧化是造成 600℃实验时合金摩擦系数最小，磨损失重最少的主要原因[18]。合金在磨损初期是磨粒磨损，当实验温度过高时，磨粒磨损产生的小颗粒在高温作用下会发生氧化，变成氧化物，氧化物有时不能够及时从摩擦表面排出，在摩擦下去的反复作用下，会逐渐变大，且附着在磨损表面，使得摩擦系数变大。合金组织中碳化物相较硬，基体相较软，摩擦小球在合金表面反复碾压时，会将组织中的部分硬质碳化物相压到基体中，另一部分硬质碳化物相在摩擦小球的反复作用下，可能会从基体中脱落，形成图 4 中的疲劳剥落。这表明不同温度下合金的磨损机制为磨粒磨损、剥落和氧化磨损的共同作用。

经典摩擦理论认为，摩擦系数的高低是反映合金的摩擦学特性的重要指标[19]。摩擦系数小，磨损量也随之减小，耐磨性能增强，因此本实验中 600℃时合金的耐磨性能最好，更高温度下合金发生了明显的氧化。

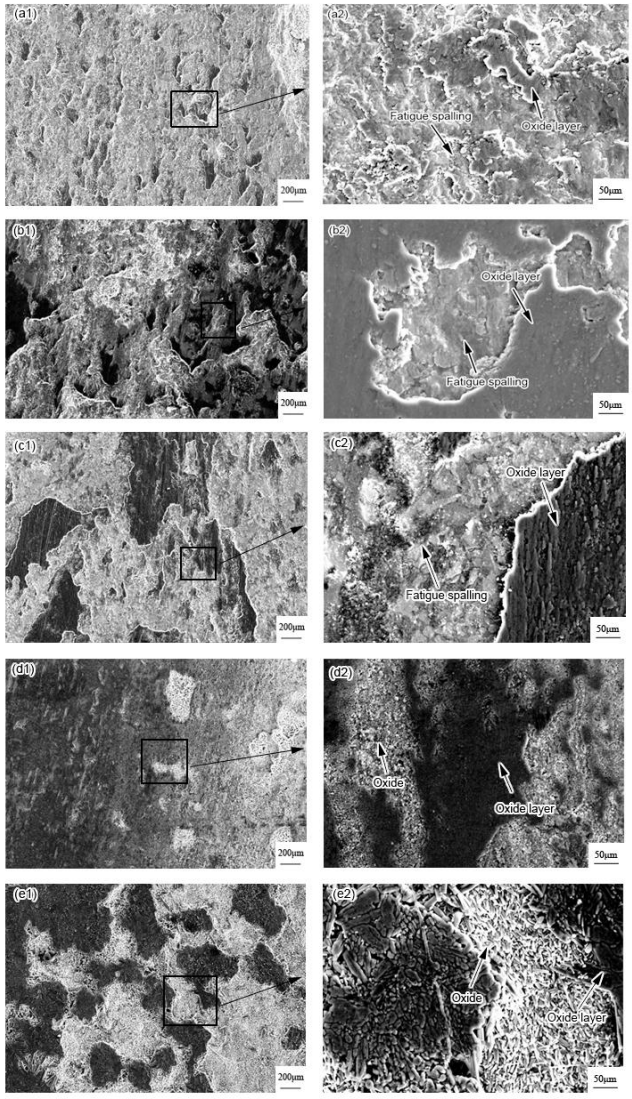


图 4 CoCrW 合金的磨痕表面 SEM 形貌 200℃ (a1, a2), 400℃(b1, b2), 600℃(c1, c2), 800℃(d1, d2) and 1000℃(e1, e2)

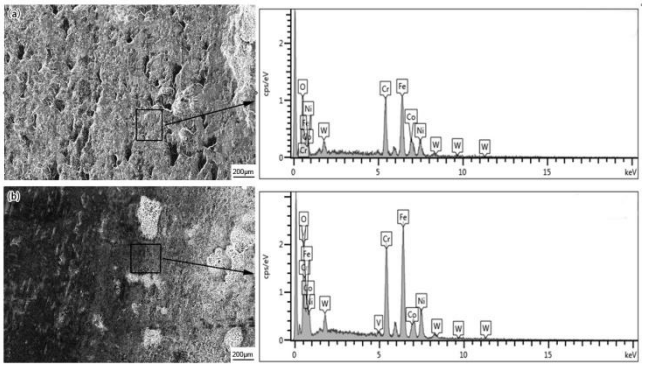


图 5 CoCrW 合金磨痕表面 EDS 分析结果 200℃(a) and 800℃(b)

3 结论

1)铸态 CoCrW 合金组织主要由 $M_{23}C_6$、M_6C 和γ-Co 基体三种相组成。

2)铸态 CoCrW 合金的摩擦系数和磨损失重随着温度升高而逐渐降低，在 600℃时合金的摩擦系数和磨损失重最小，从而表现出良好的耐磨性能；当温度超过 800℃时，氧化会明显恶化合金的耐磨性能。

3) 不同温度下铸态 CoCrW 合金磨痕表面均存在大量的黑色氧化层和疲劳剥落，合金的磨损机制均为磨粒磨损、剥落和氧化磨损的共同作用。

致谢

本文感谢国家自然科学基金（51401105），江苏省高校自然科学研究面上项目（13KJB430015），江苏省材料科学与工程优势学科项目支持资助。

REFERENCES

[1] Ahmed R, Villiers Lovelock H L, Davies S, *et al.* Influence of Re-HIPing on the structure–property relationships of cobalt-based alloys[J], Tribology International, 2013, 57: 8-21

[2] Kenta Yamanaka, Manami Mori, Akihiko Chiba. Effects of nitrogen on microstructural evolution of biomedical Co–Cr–W alloys during hot deformation and subsequent cooling[J], Materials and Design, 2014, 57: 421-425

[3] Otterloo J D，Hosson J D. Microstructural features and mechanical properties of a cobalt-based laser coating[J], Acta Materialia, 1997, 45(3): 1225-1236

[4] 耿德军, 朱丽娟. 超音速喷涂工艺参数对 GH907 金属基 CoCrW 涂层质量的影响[J],沈阳农业大学学报, 2010, 29 (1): 76-79

[5] 徐向阳,刘世参,张振学. 等离子喷涂 CoCrW 涂层微动磨损特性的研究[J], 材料工程[J], 2001, 1(3): 3-6

[6] 侯清宇, 高甲生.Co-Cr-W 系等离子弧堆焊合金层显微结构的研究, 稀有金属材料与工程[J], 2004, 33(11): 1199-1202

[7] 张振宇, 路新春, 雒建斌. 超音速等离子喷涂法制备 La2O3 和 Ce2O3 掺杂 COCrW 涂层的摩擦力学性能[J], 科学通报, 2007, 52(12): 1467-1473

[8] 钟敏霖, 刘文今.Stellite 6+WC 激光熔覆层微观组织的演变[J], 金属学报, 2002, 38(5): 495-500

[9] Giacchi J V, Fornaro O, Palacio H. Microstructural evolution during solution treatment of Co–Cr–Mo–C biocompatible alloys[J], Materials characterization, 2012, 68: 49-57

[10] Rosalbino F, Scavino G. Corrosion behaviour assessment of cast and HIPed Stellite 6 alloy in a chloride-containing environment[J], Electrochim Acta, 2013, 111: 656-662

[11] Lemarie E, Calvar M L. Evidence of tribocorrosion wear in pressurized water reactors, Wear[J], 2001, 249: 338-344

[12] Shworth M A, Bryar J C, Jacobs M H, et al. Microstructure and property relationships in hipped Stellite powders[J], Powder Metallurgy, 1999, 42: 243-249

[13] Yang Zhongyuan(杨中元), Li Xuefeng(李学锋), Zhang Bin(张彬). Thermal Spray Technology(热喷涂技术)[J], 2012, 4(4): 31

[14] 杨中元, 周建平. 超音速火焰喷涂 CoCrW 涂层的性能研究, 中国表面工程[J], 2006, 19(2): 36-38

[15] 张淑婷, 马尧, 王辉. 超音速火焰喷涂 CoCrW 耐磨涂层的性能研究[J], 热喷涂技术, 2010, 2 (3): 49-53

[16] 李嘉宁, 巩水利, 王娟. Cu 对 TA15-2 钛合金表面 Stellite 12 基激光合金化涂层组织结构及耐磨性的影响[J], 金属学报, 2014, 5 (50): 547-554

[17] 蔡振兵,朱民昊,刘军. 激光熔覆 Ni60 和 Co-Cr-W 合金层的高温磨损特性研究[J], 润滑与密封, 2006, 4: 26-28

[18] Zhang Zhenyu, Lu Xinchun, Han Baolei, et al. Rare earth effect on microstructure, mechanical and tribological properties of CoCrW coatings[J], Materials science and engineering A, 2007, 444: 92-98

[19] Silva W S, Souza R M, Mello J D B, et al. Room temperature mechanical properties and tribology of NICRALC and Stellite casting alloys[J],Wear, 2011,271: 1819-1827

【作者简介】



[1]李峰（1981-），男，汉族，博士，讲　　师，主要研究方向为：高温合金、非晶合金，2012 年博士毕业于南京理工大学，E-mail：fli@njtech.edu.cn