

HVOF 喷涂纳米 WC-12Co 涂层的性能研究*

张云乾, 丁彰雄, 范 毅

(武汉理工大学 能源与动力工程学院, 武汉 430063)

摘 要: 为促进 HVOF 喷涂纳米 WC-12Co 涂层在工业上的应用, 采用 HVOF 喷涂法分别制备了纳米和微米结构 WC-12Co 涂层。研究了涂层的结合强度, 测试了两种涂层的显微硬度及耐冲蚀磨损性能, 并利用扫描电镜对喷涂粉末、涂层显微组织、冲蚀表面形貌进行了分析。研究表明: 两种涂层中纳米涂层显微硬度是普通涂层的 1.5 倍, 最高达到 1610 HV, 纳米涂层中 WC 颗粒的分布更均匀, 冲蚀率是微米级涂层的 1/2 左右, 性能更优越。

关键词: HVOF; 纳米结构涂层; WC-12Co

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)06-0025-04

Performance Study of Nano Structured WC-Co Coatings Sprayed by HVOF

ZHANG Yun-qian, DING Zhang-xiong FAN Yi

(School of Energy&Engineering, WUT, Wuhan 430063)

Abstract: Nanostructured and conventional WC-12Co coatings were prepared by HVOF spraying. The properties of adhesion, hardness and erosion resistance of two coatings were investigated. The characterizations of spraying powders, microstructure and surface morphology of coatings were analyzed by SEM. The results indicated that nanostructured WC-12Co coating showed better properties not only in density and hardness but also in distribution of WC and resistance of erosion than that of conventional. Micohardness reached to 1610 HV, about 1.5 times that of conventional coating. Erosion rate reduced about half of the rate of conventional coating.

Key words: HVOF; Nanostructured coatings; WC-12Co

0 引 言

在材料学科中, 对纳米材料的研究表明: 纳米材料与传统材料相比有着更高的硬度和强度、更好的韧性和塑性^[1]。而如何发挥纳米材料的优越性能, 为人类所用, 是许多科研工作者的奋斗目标, 而制备纳米涂层是一个重要的途径。在众多的涂层制备方法中, 热喷涂技术被认为是能在最短时间内将纳米材料应用到工业中去的一种涂层制备工艺^[2]。因此在热喷涂领域, 纳米涂层的研究也成了其中一个新的发展方向。

与普通火焰喷涂方法比较, 超音速火焰喷涂 (HVOF) 更能得到一种性能较高的涂层。目前 HVOF 技术在国外已经广泛应用于钢铁、石油化工、煤炭、水电、机械、航天、汽车等领域^[3]。用此种

方法制备的涂层种类也比较广泛, 但相对来说, 制备金属陶瓷特别是纳米金属陶瓷材料涂层更具优势, 如纳米金属氧化物陶瓷, 纳米金属碳化物陶瓷。目前国内用 HVOF 方法制备纳米结构 WC-12Co 涂层的报道还不多见, 因此研究采用国产 T1-13200CY 型 HVOF 设备, 在一定参数条件下, 分别采用纳米结构 WC-12Co 和微米 WC-12Co 粉末制备涂层, 并对涂层进行一系列试验, 初步探讨了涂层的性能, 并对两种涂层进行了分析比较。

1 试验材料及方法

1.1 基体及粉末

基体为常用 Q235 钢, 粉末采用美国 NEI 公司生产的纳米结构 WC-12Co 粉末和湖南生产的微米 WC-12Co 粉末。纳米粉末晶粒度为 60~80 nm, 造粒后平均粒度为 29 μm 。微米 WC-12Co 粒度为 10~45 μm 。其 SEM 照片如图 1、图 2 所示。纳米

收稿日期: 2005-10-10; 修回日期: 2005-11-16

基金项目: *国家自然科学基金项目资助 (项目批准号: 50479016)

作者简介: 张云乾(1979-), 男(汉), 辽宁朝阳人, 硕士研究生。

粉体为球状,便于流动,上边的孔洞是成型过程中形成的。微米粉体为多角块状结构。

1.2 HVOF 喷涂试验

两种粉末都是采用国产 T1-13200CY 型 HVOF 设备进行喷涂,此设备采用航空煤油作为燃料,氧气作为助燃气,送粉载气采用氮气,喷涂工艺参数见表 1。两种材料各喷涂了 5 个拉伸试样,4

块冲蚀试样及若干金相试样。喷涂前,试样要严格进行除锈、除油,然后采用 240 μm (60 目)白刚玉砂进行粗化处理,涂层设计厚度为 0.4 mm,在特殊的夹具上一次装夹喷涂。

由表 1 可以看出,在喷涂纳米材料的参数和喷涂常规粉末材料的参数略有不同,这主要是考虑到它们在焰流中的特性差异所致,其目的主要是防止纳米材料中 WC 粒子的氧化脱碳。

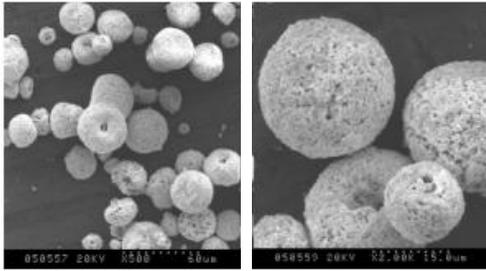


图 1 纳米结构 WC-12Co 粉末 SEM 照片

Fig.1 SEM Micrographs of Nano structured WC-12Co powder

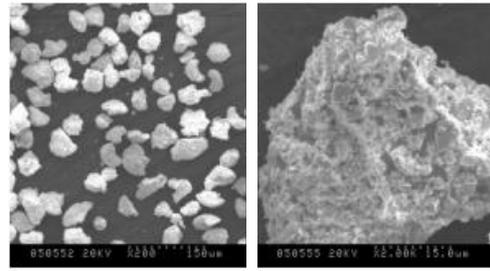


图 2 微米 WC-12Co 粉末 SEM 照片

Fig.2 SEM Micrographs of Conventional WC-12Co powder

表 1 HVOF 喷涂 WC-12Co 工艺参数

Table1 Spray parametre of WC-12Co coating by HVOF

粉末类型	喷枪型号	煤油流量/(L/h)	氧气流量/(m^3/h)	氧气压力/MPa	送粉率/(kg/h)	喷涂距离/mm
纳米	长型	20.4	53.76	0.93	6	370
微米	长型	20.4	61.4	1.23	6	380

1.3 结合强度试验

采用拉伸法在国产液压式万能试验机(WE-30)上进行涂层的结合强度试验,拉伸试验参照 GB/T8642-88 标准进行。拉伸试样尺寸为 $\phi 25 \times 30 \text{ mm}$,试样结合面采用 TS811 型粘接剂粘接。粘接剂的调和、固化严格按产品说明操作。

1.4 显微硬度试验

显微硬度试验的试样是在尺寸为 $50 \text{ mm} \times 14 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的试样上通过线切割切下尺寸为 $10 \text{ mm} \times 14 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 的小块,后经过镶嵌完成的。然后采用国产“71”型显微硬度计上进行试验,试验载荷为 200 g,压力保持时间为 15 s,在不同的层面上选取不同的 5 个点分别测量。

1.5 冲蚀及冲蚀磨损形貌检测试验

冲蚀试样尺寸为 $80 \text{ mm} \times 60 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,采用 GP-1 型干式喷砂机,气体压力 0.4 MPa,冲蚀距离

120 mm,喷嘴直径 8 mm,磨料为 198~124 μm (80~120 目)的铜矿砂,分别在 30° 和 90° 两种攻角下进行。最后采用精确度为 0.1 mg 的 TG328 电子天平称重,以单位重量的用砂量(100 g)下的冲蚀失重量,即冲蚀率大小来评定涂层耐冲蚀磨损性能。最后采用 S-570 型扫描电镜(SEM)观察比较两种涂层的微观结构和冲蚀磨损形貌,工作电压 20 kV,束流 110 μA 。

2 试验结果及分析

2.1 力学性能

拉伸结果如表 2 所示。试验结果表明,采用 HVOF 方法得到的 WC-12Co 涂层结合强度,采用胶结拉伸法只能对其做出定性的估算,不能得出定量的结果。

从表中可以看到,两种涂层的结合强度都很高,断裂方式均是胶接面断裂,其结合面的结合强

度应该大于最大结合强度 41.4 MPa,因而采用胶接拉伸法是无法定量计算出此两种涂层的结合强度的,国外也有采用拉销法及敲击法,但都只能给出一个定性的范围,具体定量测量的数学模型还有待进一步的研究。

表 2 结合强度试验结果

Table2 Adhesive strength testing result

材料	编号	最大载荷/ kN	结合强度/ MPa	断裂 方式
纳米	1-1	19.4	39	胶接面
	1-2	18.7	37.4	胶接面
	1-3	17.5	35	胶接面
	1-4	20.3	41.4	胶接面
	1-5	19.6	39.9	胶接面
微米	2-1	18.4	37.5	胶接面
	2-2	19.3	39.4	胶接面
	2-3	17.1	34.8	胶接面
	2-4	16.7	34	胶接面
	2-5	19.8	40.4	胶接面

显微硬度试验结果表明,纳米WC-12Co的硬度HV_{0.2}最大为1693,而微米WC-12Co的硬度HV_{0.2}最大为1120,显微硬度范围如图3所示。

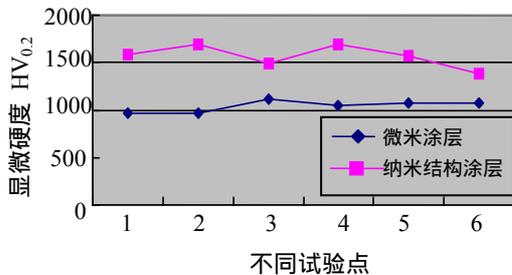


图 3 显微硬度图

Fig.3 Micohardness of coatings

纳米结构WC-12Co涂层的显微硬度近似符合多晶材料的Hall Petch 规律^[4]:

$$HV = \sigma_0 + k_0 d^{-1/2} \quad (1)$$

其中:*d*是晶粒尺寸, σ_0 和 k_0 是试验常数

公式(1)表明:显微硬度随晶粒的尺寸减小而增加。从后面的涂层 SEM 照片上也可以观察到,纳米结构 WC-12Co 涂层晶粒主要是纳米、亚微米尺寸,而普通结构 WC-12Co 涂层晶粒主要是亚微米及微米尺寸。由于晶粒边界对材料性能有着重要的

影响,涂层的显微硬度是晶粒和晶粒边界的平均硬度,因而,纳米结构 WC-12Co 涂层显微硬度分布与晶粒显微结构变化有关。

2.2 冲蚀试验

冲蚀试验中冲角 30° 和 90° 分别进行 3 min 和 2 min,表 3 为冲蚀试验记录,图 4、图 5 为冲蚀磨损冲蚀率曲线,由表 3 及图 4、图 5 可以看出,不论是 30° 还是 90° 攻角,纳米材料比微米材料的抗冲蚀性能要强,这主要是由于纳米结构 WC-12Co 涂层硬度和韧性提高及晶粒分散均匀,大量细晶粒边界有利于韧性增加的结果。两种结构涂层的表面形貌如图 6、图 7 所示。

表 3 冲蚀磨损试验记录表

Table3 Erosion experiment results

涂层材料	冲蚀角/ (°)	试样失重/ mg	用砂量/ kg	冲蚀率/ (mg/100g)
纳米	30	47.5	2.74	1.7
	90	64.0	1.68	3.8
微米	30	103.2	3.48	2.9
	90	102.1	1.60	6.3

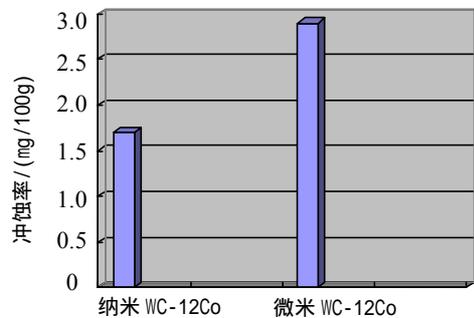


图 4 30° 冲角下冲蚀率

Fig.4 Erosion curve under 30° attack angle

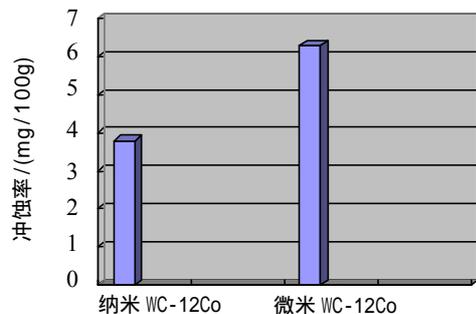


图 5 90° 冲角下冲蚀率

Fig.5 Erosion curve under 90° attack angle

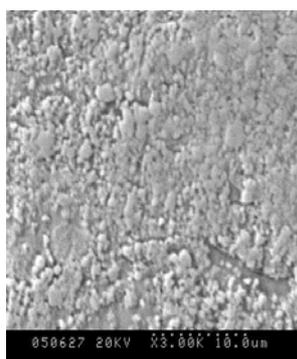


图6 WC-Co(W)涂层 SEM 图片

Fig.6 SEM photo of Nano structured coatings

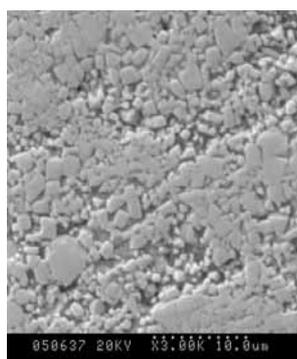
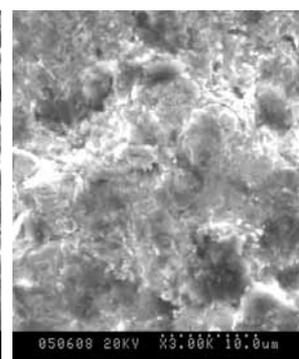


图7 WC-Co(N)涂层 SEM 图片

Fig.7 SEM photo of Conventional structured coatings



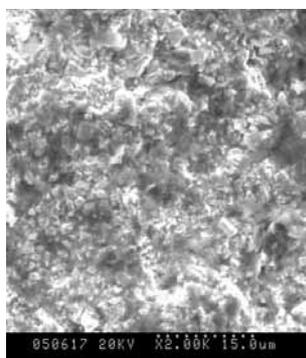
(a) 30° 攻角



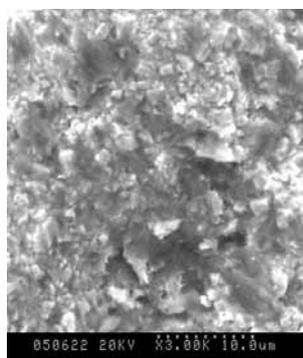
(b) 90° 攻角

图8 纳米结构冲蚀磨损 SEM 图

Fig.8 SEM photo of Nano structured coatings after erosion test (a)under 30° attack angle (b)under 90° attack angel



(a) 30° 攻角



(b) 90° 攻角

图9 微米结构冲蚀磨损 SEM 图

Fig.9 SEM photo of Conventional coatings after erosion test (a) under 30° attack angle (b) under 90° attack angel

纳米、微米两种涂层冲蚀磨损的 SEM 形貌分别如图 8、图 9 所示。其中 a 是 30° 冲角下的形貌, b 为 90° 攻角下的形貌。

从冲蚀蚀坑形貌可以看出:在 30° 攻角下,磨损方式表现为微切削,涂层表面产生划痕及微变形,比较两种材料可以看出,在磨粒的冲刷下,纳米涂层中相对划痕较浅,这是由于纳米涂层中 WC 分布更均匀化,涂层中大部分晶界为细晶粒边界,因此耐微切削性增强。这与显微硬度试验结果是一致的。在 90° 攻角下,磨损方式为冲击疲劳破坏,即所谓的锤击效应,主要是考察涂层的韧性及塑性变形能力。从图 6 和图 7 中可以明显看出,在纳米涂层中,有明显的塑性变形存在,而没有剥落微小晶粒,在微米涂层中,变形较少,但产生了大量的微小晶粒的剥落,从而我们可以认识到,纳米结构 WC-12Co 涂层的韧性及塑性比微米级涂层要高,这

也取决于纳米涂层中粒子颗粒度小,颗粒间结合面较多,晶粒分布均匀,存在大量的细晶粒边界,起到缓冲应力的作用,疲劳裂纹不会扩展,进而不会殃及其他晶粒脱落,从而提高韧性及塑性。在微米涂层中,晶粒边界粗糙,疲劳裂纹容易从此扩展,从而导致整颗的大晶粒脱落,宏观表现出来的就是韧性低,抗疲劳性能差。这和 Bailin Zha^[5] 人的研究结果是一致的。

3 结 论

(1) 应用 HVOF 可以制备含有纳米结构的涂层,尤其有利于喷涂金属陶瓷 WC-12Co 涂层,调整合理的工艺参数,可以有效抑制 WC-12Co 的氧化脱碳;

(2) HVOF 喷涂纳米结构 WC-12Co 涂层力学性能优异,显微硬度、抗冲蚀性能比传统 WC-12Co 涂层都有显著提高;

(3) 通过 SEM 进行形貌分析,纳米结构涂层的晶粒比普通结构的晶粒细小,分布更均匀,晶粒界面细化、数量增多是纳米结构 WC-12Co 涂层性能优异的重要因素。

参考文献:

- [1] Morks M F, Shoeib M A. Comparative study of Nanostructured and Conventional WC-Co Coatings [C]. Japan. International Thermal Spray Conference & Exposition Proceedings, 2004(I):731-732.
- [2] 师昌绪, 徐滨士, 等. 21 世纪表面工程的发展趋势 [J]. 中国表面工程, 2001, 14(1):2-7.

[3] Yang Q Q, Senda T, Ohmori A. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12Co coating [J]. Wear, 2003,254: 23-36.

[4] Leon L Shaw, Daniel Goberman, Ruiming Ren. The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions [J]. Surface and Coating Technology ,2001(130):1-8.

[5] Bai-lin Zha, Han-gong Wang. Nano structured WC-12Co coatings sprayed by HVO/AF [C]. Japan. International Thermal Spray Conference &Exposition Proceedings,2004 ():907-909.

作者地址: 武汉理工大学(余家头)130# 430063
 表面工程中心
 Tel:(027)61254203 E-mail:zhangyunqian@tom.com

• 本刊讯 •

《中国表面工程》杂志第一届第二次 理事会会议在重庆召开

2005 年 11 月 7 日,在中国机械工程学会年会期间召开了《中国表面工程》杂志第一届第二次理事会,13 个单位的理事或代表参加会议,马世宁教授受李怡厚理事长的委托主持了会议,《中国表面工程》主编刘世参教授汇报了编辑部工作。马世宁教授向新增理事颁发证书并做了表面工程国内外发展和在建设节约型社会中重要作用的讲话。理事们进行了热烈讨论,会议充分肯定《中国表面工程》杂志取得的进步,并提出了新的要求;审议讨论了《中国表面工程》杂志 2006 年报导计划;进一步探讨了《中国表面工程》理事会的定位和作用。(路凤芝)

• 书讯 •

《中国材料工程大典·材料表面工程卷》出版

《中国材料工程大典》是关于材料的制备、测试、成形和加工的大型工具书。《中国材料工程大典》共 26 卷,近 7000 万字,由中国机械工程学会、中国材料研究学会牵头组织编写,1200 多名专家学者,包括 39 名两院院士、百余名各学科学术带头人参加了编写和审稿工作。

《中国材料工程大典》既总结了 10 多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果,还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念,它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用,也可供理工院校的师生参考。《中国材料工程大典》由化学工业出版社出版。2006 年 1 月成批出版,2006 年 3 月全套出齐。

《材料表面工程》是《中国材料工程大典》第 16、17 卷,是反映当代表面工程技术水平的专业工具书。内容由三个部分组成。(1)表面工程基础知识:阐述了表面工程的内涵、功能、分类、发展历程、材料服役中的表面失效及防治、表面覆层的界面结合机理。(2)表面工程技术:介绍了涂装、热喷涂、堆焊、电镀、转化膜技术、化学热处理、热浸镀、气相沉积、高能束表面处理、纳米表面工程、材料的封存与包装等常用表面工程技术的基本原理、适用场合、工艺选择原则、材料选用原则、质量检测与控制、安全防护等内容。(3)表面工程技术综合运用:介绍了单一表面工程技术和复合表面工程技术的选用原则、不同服役工况下的涂覆材料设计及表面工程技术经济分析。

《材料表面工程》以“全而精、新而准、实用便查”为特点,着力为现代企业正确选材、合理用材、启迪技术创新服务,全面系统地反映了我国表面工程的发展及取得的成就和经验,并汇集了国外表面工程的新进展。

《材料表面工程》分上、下卷,共 16 篇,380 多万字。每卷 130 元。全书由国内外 50 多位专家编写,由徐滨士院士和刘世参教授任主编。本书主要供从事制造业、再制造业和材料工程的科学技术人员查阅使用,也可以供研究人员、管理人员和高等院校师生参考。

◆《中国材料工程大典》各卷图书信息和其他详情,请登录化学工业出版社

网站 www.cip.com.cn

◆联系地址:北京市朝阳区惠新里 3 号楼

(邮编:100029)

咨询电话:

010-64982532

◆销售电话:

010-64918083

销售中心:

010-64982530

传真:010-64982630

(段志兵)

