

# 亚微米 WC 添加对超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层 磨损性能影响 \*

雷 强<sup>1,2</sup>, 李文亚<sup>1</sup>, 袁建辉<sup>2</sup>, 占 庆<sup>2</sup>, 李 华<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学 凝固技术国家重点实验室 陕西省摩擦焊接重点实验室, 西安 710072; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 表面工程事业部, 浙江 宁波 315201)

**摘 要:** 采用超音速火焰喷涂方法(HVOF)在 304 不锈钢基体表面制备 WC 和 WC-12Co 的复合涂层 WC-Co, 研究亚微米 WC 的添加对涂层相组成、显微硬度、耐磨性能和表面形貌的影响。利用 X 射线衍射、压痕法、往复摩擦磨损实验和扫描电子显微镜(SEM)分别对涂层的相组成、显微硬度、磨损性能和表面形貌进行分析测试, 并分析涂层的磨损过程和机制。结果表明, 添加质量分数 5% 的亚微米 WC 颗粒显著提高了涂层的显微硬度(16.3%); 增强了涂层的耐磨性, 磨损率从  $6.09 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  减小到  $5.15 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  (减小 13.8%); 亚微米 WC 颗粒喷涂后在涂层中保持了 WC 相, 并主要存在于 WC-Co 扁平粒子界面和孔隙。基于涂层中扁平粒子的结合特性与磨损失效特征, 建立强化模型, 分析亚微米 WC 颗粒对涂层扁平粒子界面的强化机制。

**关键词:** 超音速火焰喷涂; WC-Co; 亚微米 WC 颗粒; 磨损; 扁平粒子界面

**中图分类号:** TG174.442; TG115.58 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)02-0043-06

## Effects of Submicron WC Particles Addition on Wear Performances of HVOF Sprayed WC-Co Coatings

LEI Qiang<sup>1,2</sup>, LI Wen-ya<sup>1</sup>, YUAN Jian-hui<sup>2</sup>, ZHAN Qing<sup>2</sup>, LI Hua<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Solidification Processing, Shaanxi Key Laboratory of Friction Welding Technologies, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072; 2. Division of Surface Engineering, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo Zhejiang 315201)

**Abstract:** The coatings composed of WC, WC-12Co and WC-CO were prepared on 304 stainless steel by HVOF. The effect of the addition of submicron-sized WC particles on the phase composition, microhardness and wear resistance of high velocity oxy-fuel sprayed WC-12Co coatings was investigated. The results show that the addition of 5% submicron-sized WC particles bring about 16.3% increase in microhardness, and the wear resistance is enhanced by 13.8% decrease in wear rate from  $6.09 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  to  $5.15 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . The XRD results show that the coatings are mainly composed of WC phase with a little  $\text{W}_2\text{C}$  phase, the addition of submicron-sized WC does not induce the large production of deleterious phases. The strengthening effect attaining at the interface of the splats and the pore of the coating by the addition of the submicron-sized WC particles is also elucidated. Based on the binding properties of splats and the wear failure characteristics of the coating, the strengthening model is built to research the interface of the submicron-sized WC particles reinforce WC-Co splats.

**Key words:** HVOF; WC-Co; submicron-sized WC particles; wear; interface of splats

收稿日期: 2011-12-29; 修回日期: 2012-03-15; 基金项目: \* 教育部新世纪优秀人才计划(NCET-08-0463)

作者简介: 雷强(1987—), 男(汉), 陕西延安人, 硕士生; 研究方向: 材料表面防护

网络出版日期: 2012-03-26 13:30; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120326.1330.001.html>

引文格式: 雷强, 李文亚, 袁建辉, 等. 亚微米 WC 添加对超音速火焰喷涂 WC-Co 涂层磨损性能影响 [J]. 中国表面工程, 2012, 25 (2): 43-48.

0 引言

我国摩擦学调研结果显示,仅 2006 年因摩擦、磨损而导致的损失约高达 9 500 亿元<sup>[1]</sup>。因此,提高零部件的耐磨性能十分迫切。采用热喷涂方法制备的金属陶瓷复合涂层因其具备更高的硬度和更好的耐磨损性能得到广泛关注<sup>[2-9]</sup>。为改善 WC-Co 等金属陶瓷涂层的耐磨损性能,一般采取优化喷涂工艺参数从而实现涂层组织结构与性能的优化<sup>[3-5]</sup>。而在涂层中添加一定比例的有机物,如聚四氟乙烯,对于提高涂层在酸性环境中的耐磨性也有很好的效果<sup>[6]</sup>。不同粒度的同种粉末按照一定的比例进行简单的机械混合,对于提高涂层的耐磨性能也有利<sup>[7]</sup>。同时,一些新型涂层制备方法也被用于探索提高涂层的耐磨性能<sup>[8]</sup>。但是,到目前为止,通过在 WC-Co 粉末中机械添加一定比例的超细硬质颗粒来提高热喷涂涂层的磨损性能尚无报道。

文中采用超音速火焰喷涂(HVOF)设备,在 304 不锈钢基体上制备添加亚微米 WC 颗粒的 WC-12Co 复合涂层,对涂层的硬度和磨损性能进行测试和表征,并与传统的 WC-12Co 涂层进行对比分析。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

文中使用的 WC-12Co 粉末(德国 H. Starck 公司)粒度为 $(45\pm15)\mu\text{m}$ ,采用的亚微米 WC 添加粉末平均粒度为 $(300\pm200)\text{nm}$ 。

喷涂所用基体为 304 不锈钢,尺寸 $26\text{ mm}\times18\text{ mm}\times2\text{ mm}$ 。为保证涂层与基体间良好的结合,在喷涂前对基体采用 $270\text{ }\mu\text{m}$ 的 SiC 进行喷砂处理,喷砂之后将基体在丙酮中用超声清洗 5 min,对基体表面进行除油污处理。

1.2 试验方法

1.2.1 球磨法制备亚微米 WC 与 WC-Co 混合粉末

将上述 WC-12Co 粉末和亚微米 WC 粉末按照 19 : 1 的质量比混合(添加的亚微米 WC 质量分数为 5%),在无水乙醇的介质中进行球磨。球磨的目的是将两种粉末混合均匀并使亚微米 WC 颗粒均匀的粘附在 WC-12Co 的表面,为避免原始 WC-12Co 粉末破碎,选择了较低的球料

比 6 : 1、较短的球磨时间 30 min 以及较低的转速 120 转/分。在球磨中,调整参数使得球磨机在正转 5 min—停机 5 min—反转 5 min—停机 5 min—正转 5 min,如此循环,保证总球磨时间为 30 min。

1.2.2 超音速火焰喷涂制备涂层

所用 HVOF 系统为美国 DJ-2700,喷枪由 ABB 机械手夹持。使用丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )作为燃料气体,送粉气为氮气( $\text{N}_2$ )。文中使用的工艺参数如表 1 所示。所制备的涂层厚度为 $(250\pm50)\mu\text{m}$ 。

表 1 HVOF 喷涂工艺参数  
Table 1 HVOF spraying parameters

| Parameter                               |                                    | Value |
|-----------------------------------------|------------------------------------|-------|
| Oxygen                                  | Pressure/MPa                       | 1.05  |
|                                         | Flow rate/(L · min <sup>-1</sup> ) | 40    |
| Fuel gas                                | Pressure/MPa                       | 0.56  |
|                                         | Flow rate/(L · min <sup>-1</sup> ) | 38    |
| Powder carrier gas                      | Pressure/MPa                       | 0.96  |
|                                         | Flow rate/(L · min <sup>-1</sup> ) | 30    |
| Compressed air                          | Pressure/MPa                       | 0.62  |
|                                         | Flow rate/(L · min <sup>-1</sup> ) | 50    |
| Spray distance/mm                       |                                    | 200   |
| Rate of powder/(g · min <sup>-1</sup> ) |                                    | 38    |

1.3 试验性能测试

利用 X 射线衍射仪(德国 Bruker-AXS)分析涂层相组成。扫描电子显微镜(荷兰 Quanta FEG250)对涂层磨损表面和断面进行微观形貌观察。通过压痕法利用 MH-50 维氏硬度计(上海恒一精密仪器有限公司)对 WC-12Co 涂层和添加了亚微米 WC 颗粒的复合涂层的显微硬度进行测试,载荷 2.94 N (300 g),保载时间 10 s。每个样品采用 20 个点取平均值。

将制备的 WC-12Co 涂层和添加了亚微米 WC 的复合涂层依次使用不同粒度的水砂纸进行表面研磨,并用金刚石研磨膏抛光至表面粗糙度 $R_a=0.5\text{ }\mu\text{m}$ 。磨损实验在往复式摩擦磨损试验机上进行,对偶球是 $\Phi 3\text{ mm}$ 的氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )球,测试中全振幅为 5 mm,往复频率 5 Hz,总滑动距离 100 m,测试时间 33 min,载荷 5 N,环境

温度为 17~21 ℃, 湿度控制在 37%, 无润滑。文中通过计算磨损体积评价涂层的耐磨损性能, 该磨损体积的测算范围为磨痕中部的 1.7 mm, 具体如图 1 所示。对于磨损体积的计算, 每个样品进行 3 次重复试验, 取平均值。

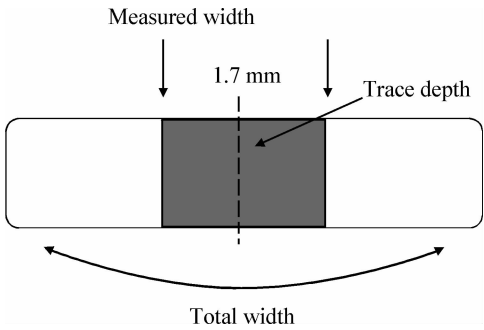


图 1 往复摩擦磨损实验磨损体积测算范围示意图  
Fig. 1 Schematic depiction showing the area used for calculating the wear volume loss for the coating samples after the reciprocating wear test

## 2 试验结果和分析

### 2.1 粉末形貌

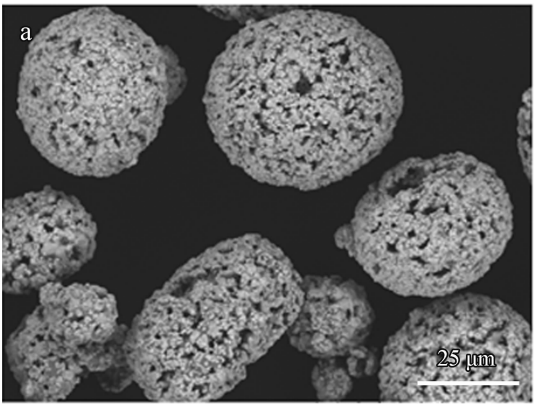
WC-12Co 粉末和亚微米 WC 粉末形貌如图 2(a)(b)所示, 球磨法得到的 WC-12Co 和亚微米 WC 复合粉末 WC-Co 如图 2(c)所示。复合粉末 WC-Co 的粉末颗粒保持原来的球状, 而亚微米 WC 颗粒则一部分存在于单个 WC-Co 颗粒表面, 另一部分独立弥散存在。

### 2.2 涂层的相分析

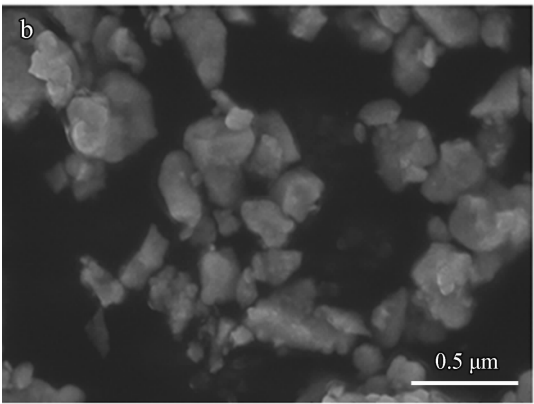
利用 XRD 分析 WC-Co 涂层和复合涂层的相组成, 如图 3 所示。两种涂层的衍射图谱基本一致, 主要相成分为 WC 相, 并含有少量  $W_2C$  相以及粘结相 Co。表明只有很小的一部分 WC 喷涂过程中发生了氧化脱碳现象, 同时相成分对比说明加入 5% 的亚微米 WC 颗粒并没有对涂层的基本相组成产生可探测的明显影响, 而涂层中 WC 相的存在是保证涂层耐磨性的基础。

### 2.3 涂层的显微硬度

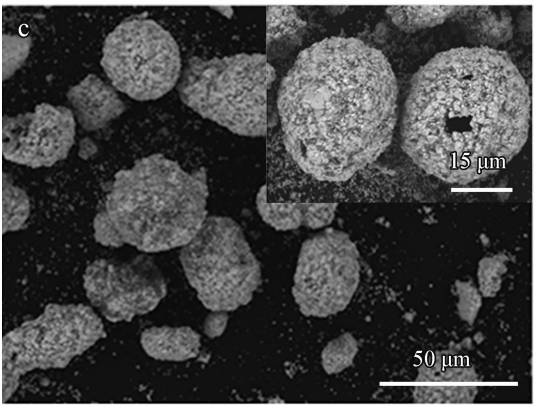
压痕法测试涂层的显微硬度结果如图 4 所示。WC-Co 涂层的平均硬度为 1 086  $HV_{0.3}$ , WC-Co/5%WC 复合涂层的平均硬度为 1 263  $HV_{0.3}$ , 5%亚微米 WC 颗粒的添加使涂层的平均硬度值提高了 16.3%。涂层微观组织结构分析表明亚微米 WC 颗粒存在于 WC-Co 扁平粒子界面,



(a) WC-12Co powders



(b) WC powders



(c) Composite powders

图 2 粉末的扫描电镜形貌  
Fig. 2 SEM images of the powders

亚微米 WC 的加入强化了涂层中扁平粒子之间的结合, 一定程度上减小了涂层的孔隙率, 从而提高了涂层的显微硬度。

### 2.4 涂层的磨损性能

图 5 所示的是载荷 5N 下 WC-Co 涂层和添加 5%亚微米 WC 复合涂层的磨损率。从结果可以看出, HVOF 喷涂方法制备的 WC-Co 涂层以

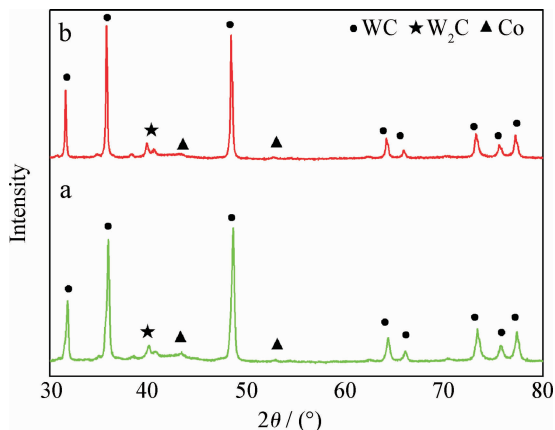


图 3 XRD 图谱(a)WC-Co 涂层(b)含质量分数 5%亚微米 WC 颗粒的复合涂层

Fig. 3 XRD spectra (a) the WC-Co coating (b) the composite coating with the content of 5% submicron WC

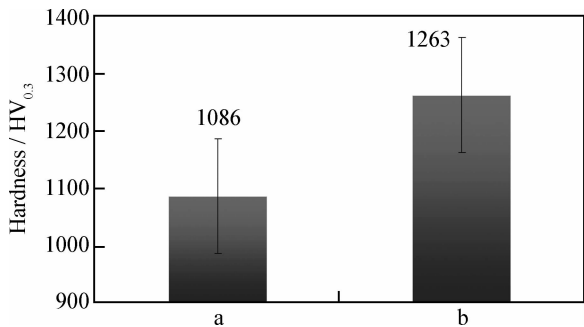


图 4 涂层显微硬度(a)WC-12Co 涂层 (b)复合涂层

Fig. 4 Hardness of the coatings (a) without submicron-sized WC, (b) with the content of 5% submicron-sized WC

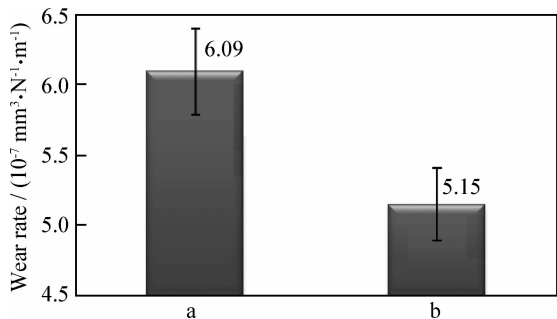


图 5 涂层的磨损率 (a)WC-Co 涂层 (b)复合涂层

Fig. 5 Wear rates of the coatings for the reciprocating wear test (a) WC-Co coating (b) composite coating

及复合涂层都具有良好的耐磨性,两种涂层的磨损率都很小( $\sim 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ),WC-Co 涂层的磨损率为  $6.09 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,复合涂层磨损率为  $5.15 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。5%亚微米 WC 颗粒的添加使涂层的磨损率降低了 13.8%。

## 2.5 涂层磨损的形貌分析

图 6(a)(b)是涂层磨损区域的低倍 SEM 磨损形貌,其中的双向箭头表示磨损方向。可以看出,添加了 5%亚微米 WC 颗粒的涂层,磨痕的数量和密集程度都有一定的减少(图中单向箭头所指区域)。并且两种涂层的磨损表面都呈现非常少的大凹坑,这说明涂层在磨粒磨损过程中主要以均匀的磨耗为主。在磨损过程中,部分硬质合金相 WC 由于磨损过程中的剪切力,会生成一些裂纹甚至断裂,如图 6(c)(d)中标注数字 1 的区域;还有一部分 WC 破碎,数字 3 所示区域;另有部分 WC 颗粒已从基体上脱落,甚至和粘结相 Co 一起整块的剥离基体,图中数字 2 所示区域。

通过这些典型的形貌分析并结合其他相关研究报道<sup>[6-9]</sup>,WC-12Co 涂层的微观磨粒磨损机理如下:在磨损过程中,首先是涂层中的粘结相 Co 被切削和挤压,随着磨损过程的不断进行,粘结相被切除,突出的 WC 粒子在磨粒的撞击与滚压的反复作用下发生疲劳破碎。随着磨损的持续,WC 粒子与粘结相开始发生剥离,最后脱离粘结相。在磨损过程中,由于涂层中大量的高硬度 WC 颗粒有效地阻碍了外界磨粒对涂层的切削作用,同时也使磨粒( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )在相互作用的过程中发生破碎和棱角变钝现象( $\text{Si}_3\text{N}_4$  的硬度高于 Co 基体而低于 WC 粒子),进一步降低了磨粒对涂层的切削作用。这样,涂层在磨损过程中仅仅以均匀的磨耗磨损形式进行,所以,WC-12Co 涂层在磨损过程中失重很小,损失率只有  $\sim 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ <sup>[6-9]</sup>。

通过对涂层磨损断面分析(图 7),可以清晰地看到 WC-Co 涂层存在扁平粒子脱落之后留下的凹坑(图 7(a)),而复合涂层磨损断面则没有发现扁平粒子脱落的现象(图 7(b))。对于添加了亚微米 WC 颗粒的复合涂层,可以认为由于亚微米 WC 颗粒的加入,强化了涂层中扁平粒子之间的结合,降低了单个扁平粒子脱落的可能性,从而提高了涂层的耐磨损性能。由于较低的扁平粒子结合率和其它缺陷如裂纹和微气孔的存在,在外部应力的作用下,作为涂层性能最弱部位,扁平粒子界面一般是涂层裂纹产生和扩展的主要部位,而研究结果也已经表明单个扁平粒子的脱落是影响涂层磨损失效的最直接原因<sup>[10-12]</sup>。

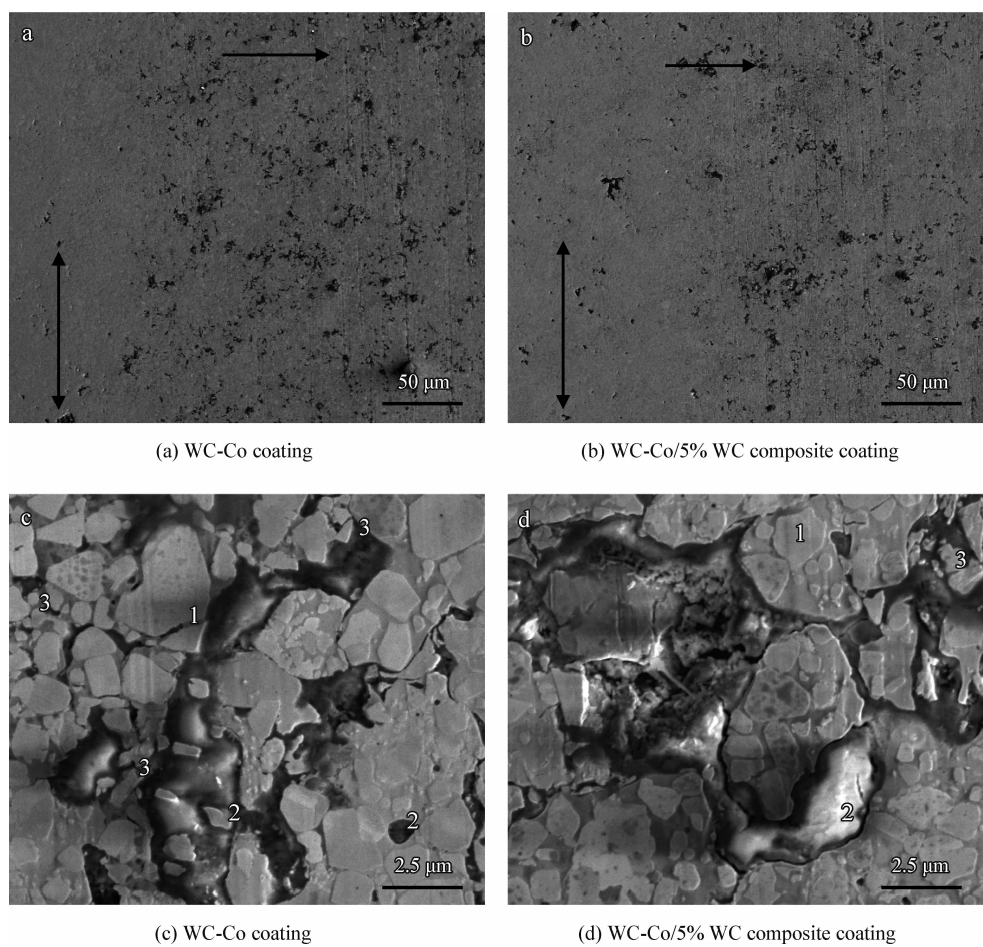


图 6 两种涂层磨损表面 SEM 形貌

Fig. 6 Topographical worn morphologies of the coatings after the wear test

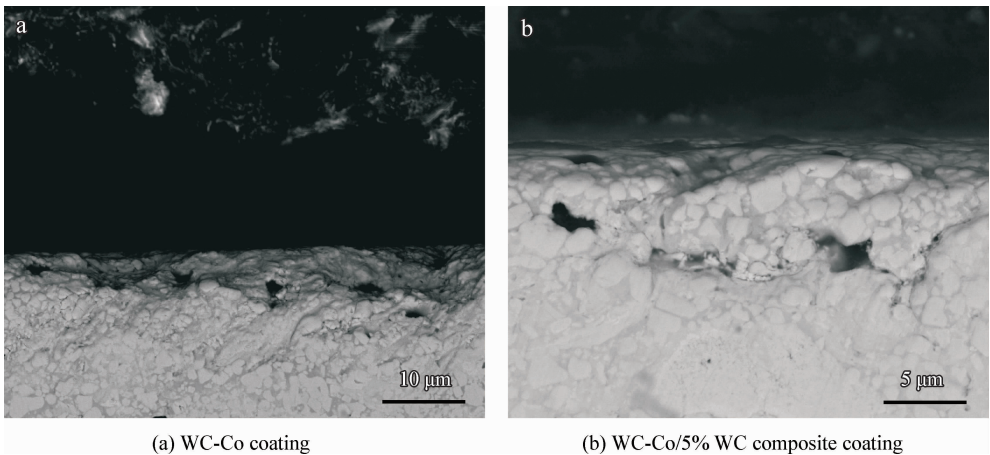


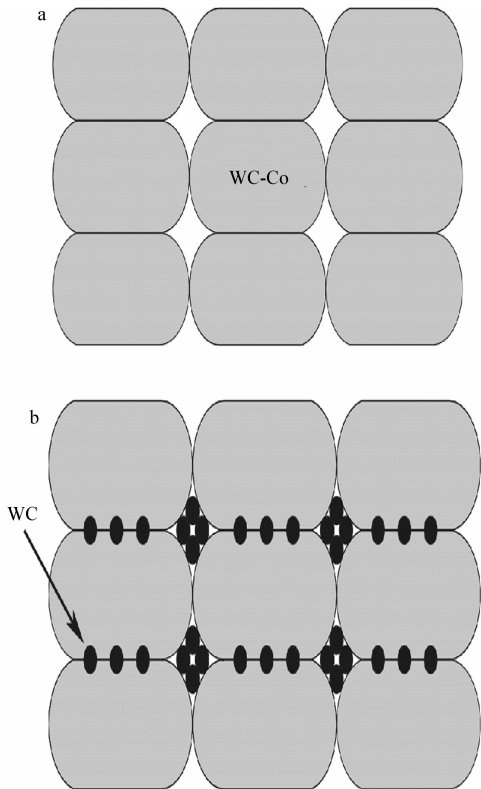
图 7 涂层磨损断面的 SEM 形貌

Fig. 7 Cross-sectional morphology of the coatings after the wear test showing peeling-off of individual splats

文中亚微米 WC 颗粒的添加主要强化了 WC-Co 扁平粒子界面,从而实现涂层的耐磨损性能的大幅度改善,降低了磨损率。

基于微观结构分析,对亚微米 WC 颗粒增强 WC-Co 涂层建立了如图 8 所示的性能强化模型。在此模型中,由于加入的亚微米 WC 颗粒粒

度远小于原始 WC-Co 粉末,依据涂层微观结构分析,掺入的亚微米 WC 颗粒主要聚集在 WC-Co 扁平粒子的间隙和结合界面,正是由于这种结构,强化了涂层中扁平粒子之间的结合,使得在磨损过程中单个扁平粒子的脱落几率和可能性显著降低,从而达到提高涂层耐磨性的目的。



(a) WC-Co coating without addition of submicron-sized WC particles  
(b) the submicron-sized WC particles reinforced the interface of WC-Co splats

图 8 WC-Co 涂层扁平粒子结合模型

Fig. 8 Schematic illustration of the interface of the WC-Co coating splats

### 3 结 论

(1) 涂层主要为 WC 相、 $W_2C$  相以及粘结相 Co,亚微米 WC 颗粒的添加没有明显改变涂层的相组成。

(2) 亚微米 WC 颗粒的添加显著提高了涂层的显微硬度和耐磨损性能;随着亚微米 WC 添加量的增加,涂层显微硬度和耐磨损性能可能会呈现先增后减的趋势。

(3) 建立了亚微米 WC 颗粒强化 WC-Co 涂

层扁平粒子界面模型,分布于涂层扁平粒子界面的亚微米 WC 颗粒起到了提高涂层耐磨损性能的作用。

### 参考文献

- [1] 张嗣伟. 我国摩擦学工业应用节约潜力巨大 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(2): 50-52.
- [2] 张伟, 郭永明, 陈永雄. 热喷涂技术在产品再制造领域的应用及发展趋势 [J]. 中国表面工程, 2011, 24(6): 1-10.
- [3] Yosomiya R, Morimoto K, Nakajima A, et al. Adhesion and bonding in composites [M]. Marcel Dekker INC, 1990.
- [4] Kucuk A, Lima R S, Berndt C C. Influence of plasma spray parameters on formation and morphology of  $ZrO_2-8\text{ wt}\% Y_2O_3$  deposits [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 84: 693-700.
- [5] Heimann R B, Lehmann H D. Recently patented work on thermally sprayed coatings for protection against wear and corrosion of engineered structures [J]. Recent Patents on Materials Science, 2008, (1): 41-55.
- [6] Harun Mindivan. Wear behavior of plasma and HVOF sprayed WC-12Co+6% ETFE coatings on AA2024-T6 aluminum alloy [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 1870-1874.
- [7] Lee C W, Han J H, Yoon J. A study on powder mixing for high fracture toughness and wear resistance of WC-Co-Cr coatings sprayed by HVOF [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204: 2223-2229.
- [8] Vamsi Krishna Balla, Susmita Bose, Amit Bandyopadhyay. Microstructure and wear properties of laser deposited WC-12%Co composites [J]. Materials Science and Engineering, 2010, 527: 6677-6682.
- [9] Wang Q, Chen Z H, Ding Z X. Performance of abrasive wear of WC-12Co coatings sprayed by HVOF [J]. Tribology International, 2009, 42: 1046-1051.
- [10] Davis J R. Handbook of thermal spray technology [C]. ASM International-2004, Thermal Spray Society Training Committee.
- [11] Xie Y, Hawthorne H M. Wear mechanism of plasma-sprayed alumina coating in sliding contacts with harder asperities [J]. Wear, 1999, 90-103: 225-229.
- [12] Lim L C, Lim S C, Lai M O, et al. Annealing of plasma-sprayed WC-Co coating [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 79: 151-161.

作者地址: 西安市西北工业大学材料学院

710072

Tel: (029)8849 5226 (李文亚)

E-mail: liwy@nwpu.edu.cn