

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161031003

镁合金表面冷喷涂纳米WC-17Co涂层及其性能

陈杰^{1,2}, 马冰¹, 刘光¹, 戴宇¹, 崔娘¹, 吴进明²

(1. 中国兵器科学研究院宁波分院 焊接与表面再制造技术研究室, 浙江 宁波 315103; 2. 浙江大学 材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 采用冷喷涂和超音速火焰喷涂(HVOF)在AZ80镁合金表面制备了纳米WC-17Co涂层。利用SEM分析了原始粉末形貌、喷涂粒子沉积行为及涂层显微结构, 并采用球盘式摩擦磨损实验机考察了涂层的摩擦磨损性能。结果表明: 采用冷喷涂工艺可在AZ80镁合金基体上制备出高质量的WC-17Co涂层, 涂层的显微硬度为(1 380±82) HV, 磨损率为 $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 其耐磨性较HVOF制备的WC-17Co涂层提高了1倍, 较镁合金基材提高了3个数量级。研究表明, 冷喷涂WC-17Co涂层在不对镁合金基体产生热影响的情况下, 可以显著提高镁合金的表面性能, 是一种新型镁合金表面强化工艺。

关键词: 冷喷涂; WC-17Co涂层; 镁合金; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)03-0074-07

Preparation and Properties of Cold Sprayed Nano WC-17Co Coating on Magnesium Alloy

CHEN Jie^{1,2}, MA Bing¹, LIU Guang¹, DAI Yu¹, CUI Lang¹, WU Jin-ming²

(1. Institute of Welding and Remanufacturing, Ningbo Branch of Chinese Academy of Ordnance Science, Ningbo 315103, Zhejiang;
2. School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Nano WC-17Co coating was deposited on AZ80 magnesium alloy substrate by cold spraying and high velocity oxygen fuel spraying (HVOF) technology. SEM was used to characterize the original powder morphology, WC-17Co particle deposition behavior and coating microstructure. Friction and wear properties of the coating were investigated by a ball on disk tribometer. The results show that high quality WC-17Co coating can be deposited on AZ80 magnesium alloy by cold spraying technology. The microhardness of cold sprayed WC-17Co coating is (1 380±82) HV and its wear rate is $9.1 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. The wear resistance of cold sprayed WC-17Co coating is doubled than that of the HVOF sprayed coating. Moreover, wear resistance of cold sprayed coating is improved by three orders of that of the magnitude than magnesium alloy substrate. It is demonstrated that cold sprayed WC-17Co coating is an ideal surface strengthening technology for magnesium alloy, which can significantly improve the surface performance of magnesium alloy substrate without any evident heat effect for magnesium alloy substrate.

Keywords: cold spraying; WC-17Co coating; magnesium alloy; friction and wear

收稿日期: 2016-10-31; 修回日期: 2017-04-25

网络出版日期: 2017-05-05 18:18; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170505.1818.020.html>

通讯作者: 陈杰(1989—), 男(汉), 助理研究员, 博士; 研究方向: 热/冷喷涂技术; E-mail: chenjie0903@hotmail.com

基金项目: 宁波市科技创新团队基金(2014B82001); 中国博士后科学基金(2015M581964)

Fund: Supported by Foundation of Ningbo Science and Technology Innovation Team (2014B82001) and China Postdoctoral Science Foundation (2015M581964)

引文格式: 陈杰, 马冰, 刘光, 等. 镁合金表面冷喷涂纳米WC-17Co涂层及其性能[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 74-80.

CHEN J, MA B, LIU G, et al. Preparation and properties of cold sprayed nano WC-17Co coating on magnesium alloy[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(3): 74-80.

0 引言

镁合金是最轻的金属结构材料, 具有比强度高、弹性模量小、刚性好、抗电磁干扰等优点, 在军、民高端装备轻量化领域具有广阔的应用前景。但镁合金的硬度较低, 耐磨性、耐腐蚀性及耐高温性较差。因此, 对镁合金材料进行表面处理, 有效地提高镁合金的耐磨、耐腐蚀等综合性能, 已成为当今镁合金材料工业应用中亟待解决的关键技术难题^[1-3]。冷喷涂技术作为近年来迅猛发展的新型喷涂工艺, 是一种制备高质量金属涂层的有效手段。与传统热喷涂工艺相比, 冷喷涂工艺的典型特点是较低的工作气体温度。因此, 冷喷涂工艺对基材的热影响较小, 已成为在镁合金表面制备耐磨、防腐涂层最有效的方法之一^[4-5]。

WC-Co是涂层领域最重要的高硬度高耐磨材料之一, 超音速火焰喷涂(HVOF)是制备WC-Co涂层最常用的方法之一。然而, 超音速火焰喷涂沉积纳米WC-Co涂层时, 纳米WC颗粒容易受热分解并形成硬脆相, 进而影响涂层的韧性和磨损性。与HVOF相比, 冷喷涂在制备纳米WC-Co涂层方面有着独特的优势。西安交通大学李长久教授通过冷喷涂技术成功制备了显微硬度超过1 800 HV_{0.3}的纳米结构超硬WC-Co涂层^[6-7]。九江学院纪岗昌教授系统研究了冷喷涂多尺度WC-Co涂层的制备工艺、结构和性能^[8-9]。韩国Hanyang大学Changhee Lee教授对比研究了冷喷涂和HVOF制备的WC-12Co涂层的结构和性能, 证实了冷喷涂可以抑制WC的脱碳和相变, 制备涂层硬度达2 050 HV^[10]。

然而, 尽管国内外学者对冷喷涂WC-Co涂层的制备工艺和性能做了广泛的研究, 目前尚没有在镁合金表面制备冷喷涂WC-Co涂层的研究报道。这主要由于镁合金的硬度较低, 在WC-Co粒子的高速撞击下容易产生冲蚀现象, 难以形成高质量涂层。因此, 针对军、民高端装备中服役的镁合金材料对高性能耐磨涂层的需求, 文中通过选择合适的喷涂粉末和工艺参数, 用冷喷涂技术在镁合金表面成功制备了纳米WC-17Co涂层, 同时, 通过超音速火焰喷涂技术(HVOF)在镁合金表面制备了相应的WC-17Co涂层, 并对两种喷涂工艺制备涂层的沉积机理、显微硬度、结合强度和摩擦磨损性能进行了对比研究。

1 试验材料及过程

试验所用基体材料为AZ80镁合金, 喷涂前对基材进行喷砂粗化处理。喷涂粉末采用商用的纳米WC-17Co喷涂粉末, 粉末由纳米WC颗粒和金属Co的团聚体经过一定温度烧结而成。冷喷涂采用德国CGT公司Kinetic 4000冷喷涂系统, 以氮气为工作气体, 所采用的冷喷涂工艺参数为: 气体温度800 °C、喷涂压力3.2 MPa、喷涂距离20 mm、粉末进给率2.8 r/min。超音速火焰喷涂采用Metco公司的DJ-2700喷涂设备, 喷涂工艺参数: 氧气流量300 L/min、丙烷流量70 L/min、喷涂距离250 mm。

采用FEI Quanta 250 FEG场发射扫描电子显微镜对喷涂粉末和涂层的形貌结构进行表征。采用401MVSD型显微硬度计分别对冷喷涂和HVOF涂层进行显微硬度测试, 测试加载力为1 kg, 加载时间为15 s, 每个试样测量6个点。采用粘结拉伸法依照ASTM C633-01标准, 测定两种涂层的结合强度。涂层的沉积效率由涂层质量除以喂料粉末的总质量求得。采用Rtec多功能摩擦磨损试验机考察镁合金基材和涂层的摩擦学性能, 摩擦方式为往复式球盘接触, 测试条件为: 室温、对偶球为Φ 6 mm的SiC球、载荷30 N、往复频率2 Hz、试验时间20 min。通过Alpha-StepIQ表面轮廓仪测定磨痕的截面轮廓, 并计算材料的磨损率。

2 结果与讨论

2.1 显微结构

图1为纳米WC-17Co喷涂粉末的SEM形貌。可以看到, 粉末呈球形形貌, 粉末由颗粒尺寸为50~500 nm的纳米WC颗粒和粘结相Co团聚烧结而形成, 粉末的粒度为5~30 μm, 符合冷喷涂和HVOF工艺对粉末粒度和形貌的要求。

图2为两种喷涂技术制备的WC-17Co涂层的表面和截面SEM形貌, 从图2(a)(b)可以看出, 冷喷涂涂层呈现极其致密的结构, 截面中没有任何明显的孔隙及裂纹, 涂层表面呈现层状叠加结构, 喷涂粉末颗粒发生明显的变形紧密结合在一起, 这种高质量的显微结构主要归因于冷喷涂过程中极高的颗粒冲击速度。图2(c)(d)为HVOF涂层的形貌, 可以看到, 涂层由高温焰流中熔化后的喷涂粒子铺展堆积而成, 涂层的孔隙率与冷喷涂涂层相比有明显的提高。为了进一步研究冷喷涂和

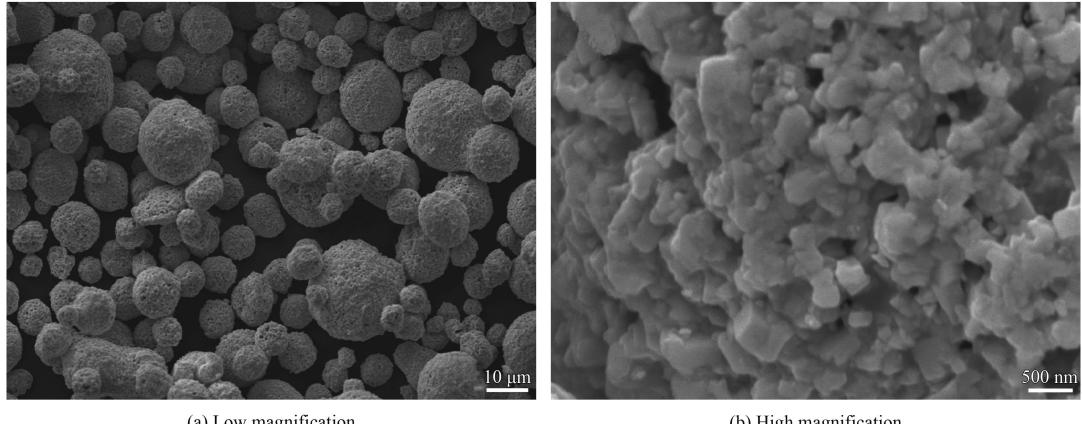


图1 纳米WC-17Co粉末的SEM形貌
Fig.1 Morphologies of nano WC-17Co powders

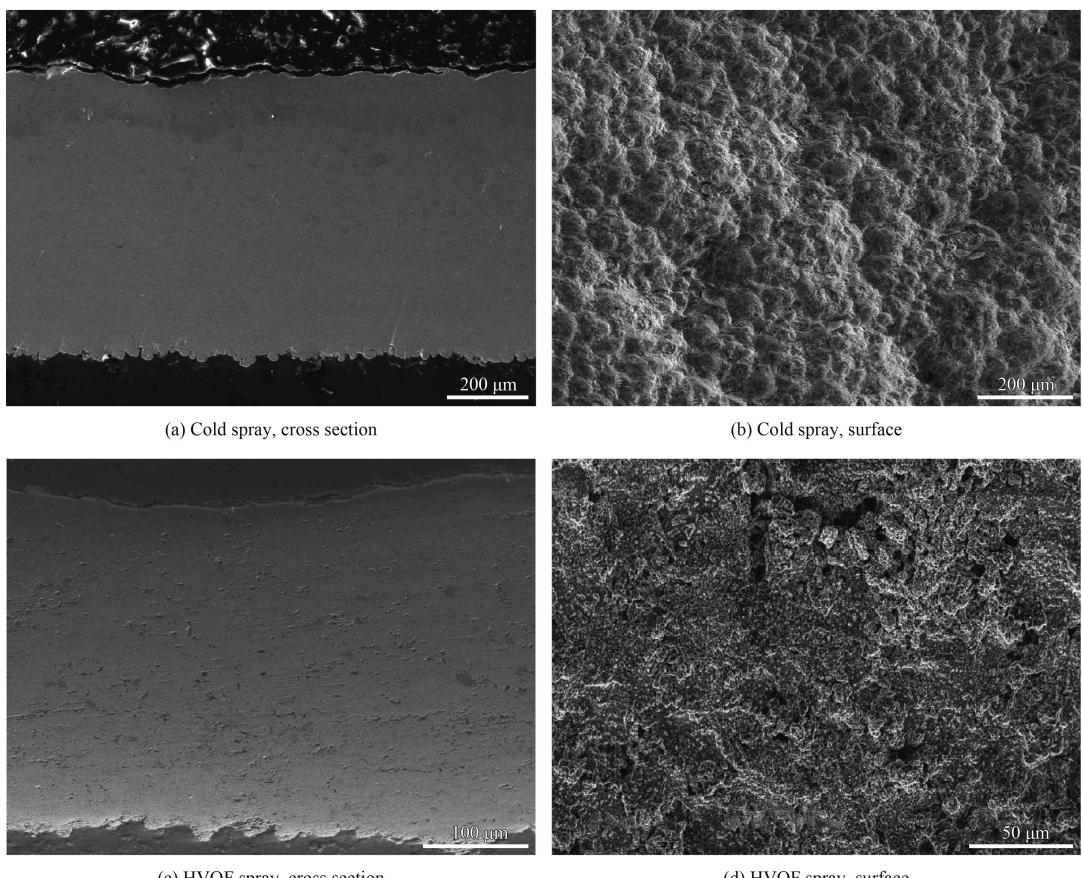


图2 冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co涂层的截面和表面形貌

Fig.2 Surface and cross section morphologies of cold sprayed and HVOF sprayed WC-17Co coating

HVOF喷涂粒子在镁合金表面的沉积状态，在抛光后的镁合金基材表面收集了两种喷涂工艺所制备的单个粒子。

图3给出了两种喷涂工艺下WC-17Co粒子在镁合金表面的沉积形貌。从图3(a)(b)可以看出，冷喷涂WC-17Co粒子在镁合金表面主要呈现两种典

型的沉积行为。图3(a)中，WC-17Co粒子未能在镁合金表面沉积，而仅在其表面产生了一个冲击坑；图3(b)中，WC-17Co粒子完全嵌入到镁合金基材内部。这表明部分WC-17Co粒子的速度超过了其临界速度，能够在镁合金表面实现沉积。当镁合基材表面完全覆盖一层喷涂粒子后，后续粒子

和已经沉积的粒子之间发生高速撞击, 发生一种WC沿粘结金属滑动而产生良好的结合。从图3(c)(d)可以发现, HVOF的WC-17Co粒子在镁合金表面同样呈现两种典型的沉积行为。图3(c)中部分WC-17Co粒子未能在镁合金表面沉积, 而在其表面留下了一个冲击坑, 且冲击坑内表面被高温

的喷涂粒子熔化; 图3(d)中WC-17Co粒子在镁合金表面铺展, 镁合金基材同样被高温的喷涂粒子所熔化, 呈现与冷喷涂所不同的粒子沉积行为。因此, HVOF的粒子对镁合金基材存在明显的热影响, 而冷喷涂技术在不影响镁合金基材自身性能的情况下可以制备高质量的WC-17Co涂层。

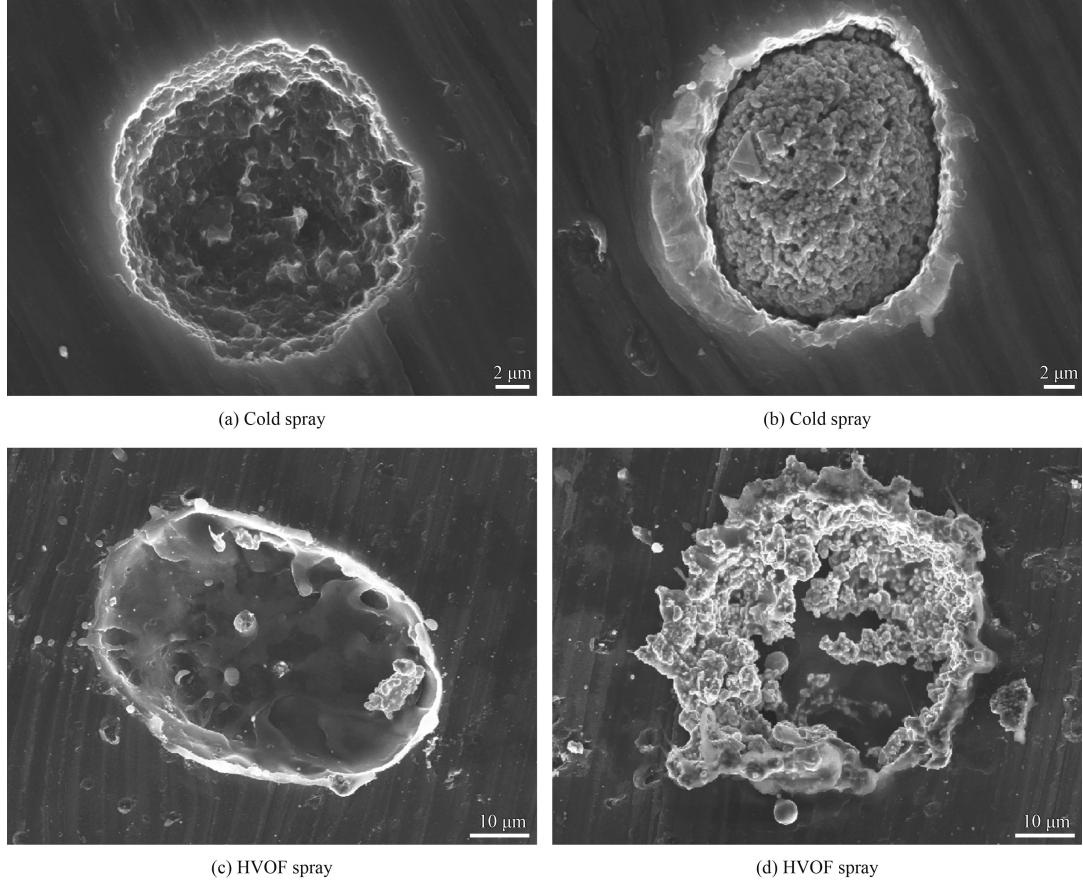


图3 冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co粒子在镁合金表面的沉积形貌

Fig.3 Morphologies of WC-17Co particles deposited by cold spray and HVOF on magnesium alloy substrate

表1给出了冷喷涂与超音速火焰喷涂WC-17Co涂层的显微硬度, 结合强度和沉积效率。可以看到, 冷喷涂纳米WC-17Co涂层较HVOF涂层表现出更高的显微硬度, 冷喷涂WC-17Co涂层的显微硬度为($1\ 380\pm82$) HV, 而HVOF涂层的显微硬度仅为(993 ± 60) HV, 这是由于冷喷涂工艺下粉末拥有较高的飞行速度, 对涂层产生强烈的喷丸效应, 导致涂层的致密度和硬度有显著的提高。另外, 通过拉伸法可以测得冷喷涂WC-17Co涂层的结合度为(58 ± 12) MPa, 明显高于超音速火焰喷涂涂层的(34 ± 8) MPa。然而, 冷喷涂涂层的沉积效率较超音速火焰喷涂有明显的降低, 仅为HVOF涂层的

1/3左右, 这是由于多数冷喷涂粒子在涂层表面反弹而未能沉积, 与先前文献的报道结果基本一致^[11]。因此, 冷喷涂WC-17Co涂层的大规模应用, 需在如何进一步提高其沉积效率方面开展进一步研究。

图4为在1 kg加载力下冷喷涂与超音速火焰喷

表1 冷喷涂与超音速火焰喷涂WC-17Co涂层性能对比

Table 1 Properties of cold sprayed and HVOF sprayed WC-17Co coating

Properties	Cold spray	HVOF spray
Microhardness / HV	$1\ 380\pm82$	993 ± 60
Bonding strength / MPa	58 ± 12	34 ± 8
Deposition efficiency / %	23	68

涂WC-17Co涂层压痕的SEM形貌。这两种涂层所形成的沿菱形压痕对角线方向的裂纹的长度,不满足 $c>2a$ 条件(c 为从压痕中心到裂纹尖端的距离, $2a$ 是菱形压痕对角线的长度)^[12],所以无法给出两种涂层断裂韧性的定量数值。但是,通过对压痕的显微形貌,可以对两种涂层断裂韧性的优劣进行定性的判断。从图4以看到,冷喷涂WC-17Co涂层的压痕边缘未发现明显的裂纹,而HVOF涂层的边缘产生明显的裂纹,说明冷喷涂WC-17Co涂层的断裂韧性较HVOF涂层也有明显的提高。

图5为冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co涂层结合强度试样拉伸断口的SEM形貌,两种涂层的断口位置基本位于涂层内部。可以看出,HVOF涂层的断口形貌较为光滑。而冷喷涂涂层的断口呈现一种粗糙的形貌,且断面出现了众多微小的凹坑和凸起,断口面积增大,断裂面的Gibbs自由能减小,这种断裂机制的转变进一步证明了冷喷涂WC-17Co纳米结构涂层具有更高的结合强度。

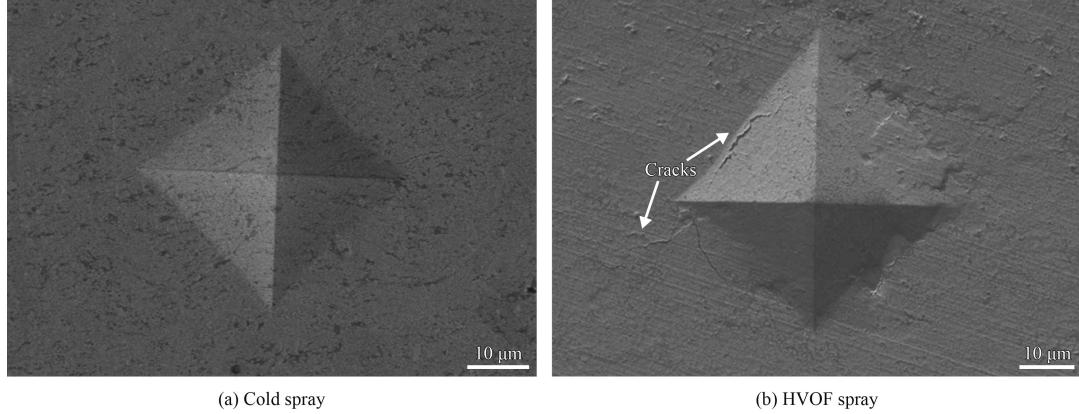


图4 冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co涂层压痕形貌

Fig.4 Indentation morphologies of cold sprayed and HVOF sprayed WC-17Co coating

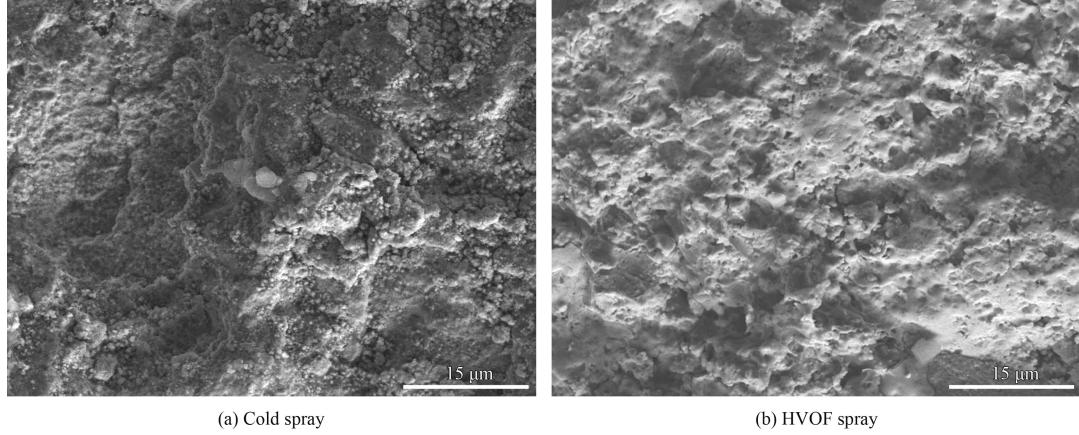


图5 冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co涂层断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies of cold sprayed and HVOF sprayed WC-17Co coating

2.2 摩擦学性能

图6为冷喷涂涂层、HVOF涂层和镁合金基材的摩擦因数随时间的变化曲线。两种工艺制备的WC-17Co涂层的摩擦因数曲线表现出相似的变化规律:在摩擦试验开始后,迅速进入磨合期,摩擦力增大,并呈现较大的波动,但很快趋于平稳。冷喷涂WC-17Co涂层的平均摩擦因数为0.44, HVOF

涂层的平均摩擦因数为0.38。镁合金的摩擦因数低于两种WC-17Co涂层,其平均摩擦因数为0.28,这是由于镁合金硬度较小,在摩擦过程中容易发生变形,易于剪切,因而摩擦因数较低。

图7为冷喷涂涂层、HVOF涂层和镁合金基材的磨痕截面轮廓,具体的磨痕深度、宽度及磨损率数据见表2。可以看到,镁合金基材的磨痕深度

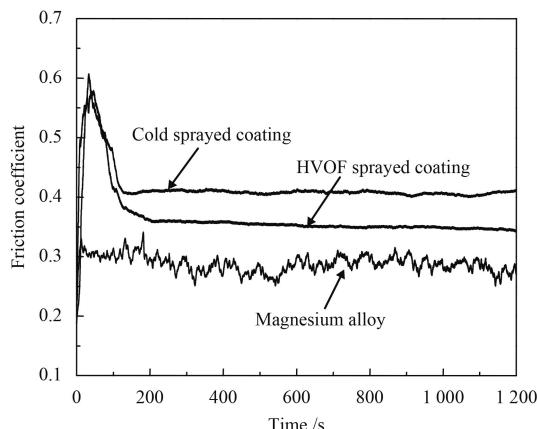


图6 WC-17Co涂层和镁合金基材的摩擦因数随时间变化曲线
Fig.6 Friction coefficient curves of WC-17Co coating and magnesium alloy substrate

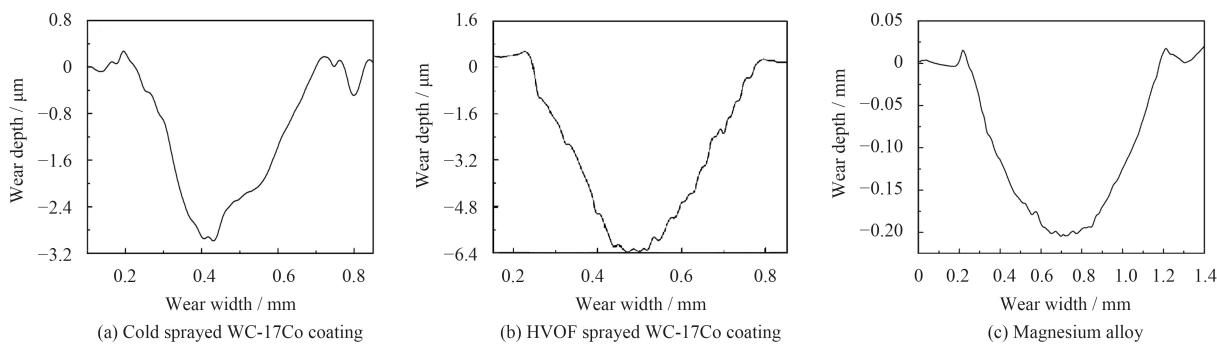


图7 冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co涂层及镁合金基材的磨痕截面轮廓

Fig.7 Wear scar profile of cold sprayed and HVOF sprayed WC-17Co coating and magnesium alloy substrate

表2 涂层及镁合金的磨痕深度、宽度和磨损率数据

Table 2 Wear rate, wear track depth and width of as-sprayed coatings and magnesium alloy

Parameters	Cold sprayed coating	HVOF sprayed coating	Magnesium alloy
Depth / mm	0.003 1	0.006 4	0.8
Width / mm	0.5	0.6	1.0
Wear rate / ($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)	9.1×10^{-7}	2.3×10^{-6}	5.5×10^{-4}

和宽度都远大于两种WC-17Co涂层，而冷喷涂涂层具有最小的磨痕深度和宽度，其磨损率仅为HVOF涂层的一半，较镁合金基材降低了3个数量级，说明冷喷涂WC-17Co涂层是一种耐磨性很高的镁合金表面强化涂层。

图8为冷喷涂涂层、HVOF涂层和镁合金基材经摩擦磨损试验后磨损表面的SEM形貌。从图8(a)可以看到，冷喷涂WC-17Co涂层的磨损程度较为轻微，磨痕表面呈现局部剥落和轻微的犁沟，可以推断涂层的磨损机制为疲劳剥落磨损，同时伴随着部分磨粒磨损^[13]。这是由于在法向载荷和摩擦剪切应力作用下，由于粘结相Co和WC的塑性差异，在涂层内部容易萌生疲劳裂纹，

并逐渐扩展，导致粘结相的模量和机械强度不足，造成涂层的剥落，形成片状磨屑；进而，所产生的磨屑在磨痕中堆积，在对偶球的作用下对涂层继续产生一定程度的磨粒磨损。在图8(b)中，HVOF涂层的磨损程度较冷喷涂涂层严重，磨痕表面存在明显的犁沟和磨屑，但其表面的剥落坑减小，这表明HVOF涂层的疲劳磨损程度降低，磨损机理主要表现为磨粒磨损。在图8(c)中，镁合金的

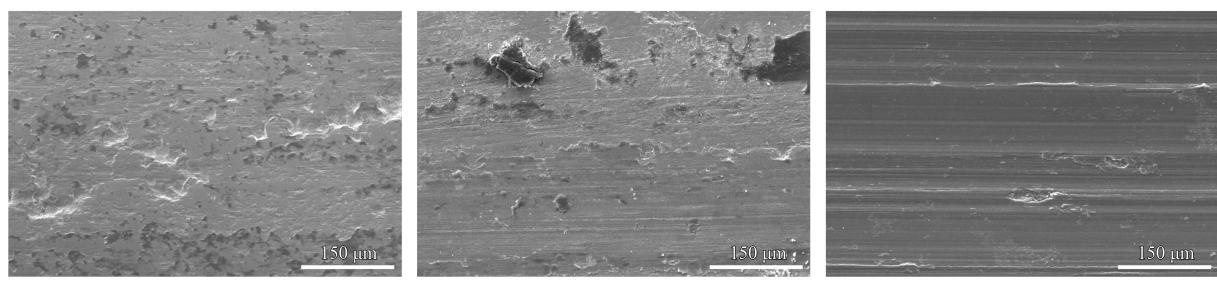


图8 冷喷涂和超音速火焰喷涂WC-17Co涂层以及镁合金基材的磨损表面形貌

Fig.8 Worn surface morphologies of cold sprayed and HVOF sprayed WC-17Co coating and magnesium alloy substrate

磨损表面出现明显的塑性变形和犁沟，这是由于镁合金硬度较低，在对偶材料的摩擦作用下，容易产生犁削式磨损和塑性变形。

3 结 论

(1) 采用冷喷涂工艺在AZ80镁合金表面制备了高质量纳米WC-17Co涂层。

(2) 冷喷涂WC-17Co涂层的显微硬度和结合强度明显优于HVOF所制备的WC-17Co涂层，但冷喷涂涂层的沉积效率仅为HVOF涂层的1/3。

(3) 冷喷涂WC-17Co涂层可以显著提高镁合金的耐磨性能，其磨损率较镁合金基体降低了3个数量级，涂层磨损机制表现为疲劳磨损。

参考文献

- [1] 赵怿, 董刚, 赵博. 镁合金在航空领域应用的研究进展[J]. 有色金属工程, 2015, 5(2): 23-27.
ZHAO Y, DONG G, ZHAO B. Research progress of magnesium alloy application in aviation manufacturing[J]. Non-ferrous Metals Engineering, 2015, 5(2): 23-27 (in Chinese).
- [2] ABBOTT T B. Magnesium: industrial and research developments over the last 15 years[J]. Corrosion, 2015, 71(2): 120-127.
- [3] 李冠群, 吴国华, 樊昱, 等. 镁合金的腐蚀研究现状与防护途径[J]. 材料导报, 2005, 19(11): 60-64.
LI G Q, WU G H, FAN Y, et al. Current state and protection technique of magnesium alloys[J]. Materials Review, 2005, 19(11): 60-64 (in Chinese).
- [4] 石仲川, 王长亮, 汤智慧. 冷喷涂技术在轻合金再制造工程领域的研究现状[J]. 材料导报, 2014, 28(2): 97-106.
SHI Z C, WANG C L, TANG Z H. Research progress on cold spray in light alloy remanufacturing engineering[J]. Materials Review, 2014, 28(2): 97-106 (in Chinese).
- [5] HASSANI-GANGARAJ S M, MORIDI A, GUAGLIANO M. Critical review of corrosion protection by cold spray coatings[J]. Surface Engineering, 2015, 31(11): 803-815.
- [6] 李长久, 杨冠军, 高培虎, 等. 冷喷涂制备纳米结构超硬WC-Co涂层及其结构表征[J]. 金属加工(热加工), 2007(5): 24-26.
LI C J, YANG G J, GAO P H, et al. Structure Characterization of cold sprayed nano WC-Co coating with super high hardness[J]. Metal Working, 2007(5): 24-26 (in Chinese).
- [7] YANG G J, GAO P H, LI C X, et al. Mechanical property and wear performance dependence on processing condition for cold-sprayed WC-(nanoWC-Co)[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 80-88.
- [8] 王洪涛, 陈枭, 白小波, 等. 冷喷多尺度WC-Co金属陶瓷涂层结构与性能研究[J]. 兵工学报, 2013, 34(7): 876-882.
WANG H, CHEN X, BAI X, et al. Research on the microstructure and properties of multiple-dimensioned cold sprayed WC-Co cermet coatings[J]. Acta Armamentaril, 2013, 34(7): 876-882 (in Chinese).
- [9] JI G C, WANG H T, CHEN X, et al. Characterization of cold-sprayed multimodal WC-12Co coating[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 536-543.
- [10] KIM H J, LEE C H, HWANG S Y. Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition[J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 391(1/2): 243-248.
- [11] COUTO M, DOSTA S, FERNANDEZ J, et al. Comparison of the mechanical and electrochemical properties of WC-25Co coatings obtained by high velocity oxy-Fuel and cold gas spraying[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(8): 1251-1258.
- [12] OSTOJIC P, MCPHERSON R. Indentation toughness testing of plasma sprayed coatings[J]. Materials Forum, 1987, 10(4): 247-255.
- [13] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 274-283.
WEN S Z, HUANG P. Principles of tribology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008: 274-283 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)