

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20181128002

WC 晶体结构特征对 HVOF 喷涂纳米结构 WC-CoCr 涂层组织及性能的影响

王大锋^{1,2}, 马冰¹, 陈东高¹, 马良超¹, 刘红伟¹, 吴进明²

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

摘要: 为提高纳米结构 WC-CoCr 涂层的综合力学性能, 采用超音速火焰喷涂 (HVOF) 工艺制备纳米结构和超细结构 WC-CoCr 涂层。探讨了不同晶体特征的 WC 粉末对颗粒飞行和沉积变形过程的脱碳行为、涂层微观组织及力学性能的影响。结果表明: 含有高密度位错的超细 WC 粉末在喷涂过程中发生了严重的氧化脱碳, 形成了大量的 W_2C 相, 涂层孔隙率较大, 断裂韧性显著降低。而含有显著孪晶的纳米 WC 颗粒具有抑制 WC 脱碳和增强涂层断裂韧性的作用, 纳米结构涂层呈现低脱碳率、高致密性、高硬度和高断裂韧性的优良综合性能。

关键词: WC-CoCr 涂层; WC 晶体结构特征; 超音速火焰喷涂; 脱碳机理

中图分类号: TG174.442

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2019)01-0088-10

Effects of WC Crystal Characteristics on Microstructure and Mechanical Property of HVOF-sprayed WC-CoCr Coatings

WANG Dafeng^{1,2}, MA Bing¹, CHEN Donggao¹, MA Liangchao¹, LIU Hongwei¹, WU Jinming²

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

Abstract: To improve the integrated mechanical properties of nanostructured WC-CoCr coating, WC-CoCr coatings were fabricated by a high velocity oxygen-fuel (HVOF) spraying system from two agglomerated powders with different crystal characteristics. The effects of WC crystal characteristics on decarburization of WC during the in-flight and coating formation stage, microstructure and mechanical properties of coatings were systematically investigated. The results show that ultrafine WC grains with higher density dislocation dramatically decompose into W_2C during spraying, resulting in the coating with higher porosity and lower fracture toughness. However, nano-scale WC grains with apparent twin have good inhibitory effect on decarburization of WC and significantly enhance the fracture toughness of the coating. Thus, the nanostructured coating exhibits the best comprehensive properties with low decarburization, low porosity, superior microhardness and fracture toughness.

Keywords: WC-CoCr coatings; WC crystal characteristics; high velocity oxygen-fuel spraying; decarburization mechanism

0 引言

WC-Co 基涂层因具有高硬度、高韧性等性能被用于许多工业部件表面的抗磨损抗腐蚀防护,

如飞机起落架、石油管道和水轮机叶片等^[1-5]。其中作为替代电镀硬铬层的 WC-CoCr 涂层得到了越来越多研究者的关注^[6](硬质相 WC 贡献高硬度提高了耐磨损性能, 合金相 CoCr 贡献高韧性阻碍了

收稿日期: 2018-11-28; 修回日期: 2019-01-10

通信作者: 王大锋 (1987—), 男 (汉), 助理研究员, 博士; 研究方向: 耐磨耐蚀涂层材料及表面工程技术; E-mail: bjing2013saw@126.com

基金项目: 宁波市自然科学基金 (2018A610169); 内蒙古自然科学基金 (2018BS05008); 国防基础科研项目 (JCKY2017208C006)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of Ningbo (2018A610169), National Natural Science Foundation of Inner Mongolia (2018BS05008) and National Defense Basic Scientific Research Project (JCKY2017208C006)

引用格式: 王大锋, 马冰, 陈东高, 等. WC 晶体结构特征对 HVOF 喷涂纳米结构 WC-CoCr 涂层组织及性能的影响[J]. 中国表面工程, 2019, 32(1): 88-97.

WANG D F, MA B, CHEN D G, et al. Effects of WC crystal characteristics on microstructure and mechanical property of HVOF-sprayed WC-CoCr coatings[J]. China Surface Engineering, 2019, 32(1): 88-97.

裂纹扩展,同时提高了涂层的耐腐蚀性能)。然而,热喷涂过程中WC易发生脱碳分解,形成的脆性相 W_2C 、W等削弱涂层的韧性和耐磨损性能。相比其他喷涂工艺(等离子喷涂),超音速火焰喷涂工艺(High velocity oxy-fuel, HVOF)因具有高焰流速度($>500\text{ m/s}$)和低焰流温度($<2600\text{ }^{\circ}\text{C}$)特点^[3,7],制备的WC基涂层具有高致密、低脱碳和较高的耐磨损性能。

除喷涂工艺外,许多研究者通过改变喷涂粉末结构提高涂层的力学性能和耐磨性能^[3,6,8-16]。近年来,许多研究认为粉末中WC尺寸降低到超细或纳米尺度,涂层的硬度和耐滑动磨损性能提高,而断裂韧性降低^[3,6,8-14]。Shipway等^[13]研究了HVOF喷涂纳米结构和微米结构WC-12Co涂层,发现纳米结构涂层具有较高的硬度和耐滑动磨损性能,而韧性较低较微米结构涂层,主要原因是喷涂过程中纳米WC发生严重脱碳,形成了大量的脆性 W_2C 和 Co_3W_3C 相。然而其他研究者发现降低WC尺寸至纳米尺度,涂层的硬度、韧性和耐磨损性能会显著提高^[15-16]。Saha等^[16]发现HVOF喷涂纳米结构WC-17Co涂层的硬度、韧性和耐磨粒磨损性能分别提高了25%、35%和6倍较微米结构涂层,这些归因于纳米结构涂层的脱碳低和组织弹性高的结果。

纳米结构与微米结构WC-Co基涂层的韧性和耐磨损性的差异主要与涂层脱碳程度密切相关。确切地说,纳米结构WC-Co基涂层优异的性能是多种因素交互作用的结果,如均匀细小组织、低孔隙率、良好的WC\粘结相界面和WC晶体结构特征等^[14]。前期研究者发现,WC晶体特征(位错、层错和孪晶)对WC基烧结块体材料的力学性能有重要影响^[17-18]。Stewart等^[19]报道了HVOF喷涂微米结构WC-12Co涂层中,含位错的WC晶粒发生了较严重的脱碳行为。WC晶体结构特征对WC基涂层性能有重要的影响,然而关于WC晶体结构对纳米和超细结构的WC-CoCr基涂层组织性能影响鲜有报道。

文中选用两种不同晶体结构的纳米\超细WC粉末,制备了两种WC-CoCr热喷涂粉末,对比了不同的WC晶体结构特征对涂层微观组织和物相组成的影响,并探究了纳米结构WC-CoCr涂层的增韧性机理。

1 试 验

1.1 复合粉末与涂层制备

试验中WC-CoCr喷涂粉末成分(质量分数)为86%WC-10%Co-4%Cr,复合粉末采用喷雾干燥-快速液相烧结-破碎工艺制备^[4],粉末粒度均为 $10\sim38\text{ }\mu\text{m}$ 。原料WC粉末分别为纳米、超细尺度,相应的喷涂粉末分别为纳米结构和超细结构粉末(分别记为NP和UP,文中相应涂层也采用相同标号),其中纳米WC和超细WC晶体特征分别为显著生长孪晶和高密度位错。试验用基材为45钢,尺寸为 $60\text{ mm}\times60\text{ mm}\times2\text{ mm}$ 。

使用Praxair JP8000型超音速火焰喷涂系统制备涂层,航空煤油为燃料,氧气为助燃气体,氮气为送粉载气,预先以最低脱碳率和孔隙率为优化目标,优化喷涂工艺参数制备超细结构涂层(如表1所列),然后采用相同参数制备纳米结构涂层,消除工艺参数差异的影响。喷涂前,先对基材进行超声波清洗除油和表面喷砂粗化处理。控制喷涂层的厚度为 $0.28\sim0.33\text{ mm}$ 。

表 1 HVOF 喷涂参数
Table 1 HVOF process parameters

Parameters	Values
Kerosene flow rate / ($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	27
Oxygen flow rate / ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	900
Nitrogen flow rate / ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	8
Feed rate / ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	70
Spraying distance / mm	390

1.2 结构表征及性能测试

使用Zetasizer Nano Z型激光纳米粒度仪分析原料WC粉末的粒度分布。采用Rigaku D/max-3c型X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对喷涂粉末和涂层的物相结构进行分析,阳极靶为Cu靶,电压40 kV,电流40 mA,扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$,扫描范围 $20^{\circ}\sim90^{\circ}$ 。根据参比强度方法(Reference intensity ration, RIR),结合XRD图谱对粉末和涂层的物相进行半定量计算^[4]。采用JSM-7001F扫描电子显微镜(Scanning electron microscopy, SEM)和FEI Tecnai G2 F30S-TWIN透射电子显微镜(Transmission electron microscope, TEM)对粉末和涂层的微观组织进行观察,并使用附带的EDX能谱对粉末和涂层的微

区进行成分分析,同时采用高分辨透射电子显微镜 (High resolution transmission electron microscopy, HRTEM) 对两种 WC 原料粉末的 WC 晶体结构特征进行分析和统计(对两种 WC 原料粉末分别随机选择 100 个 WC 颗粒进行 HRTEM 观察,分别统计含显著孪晶特征和高密度位错特征的 WC 颗粒数,计算其占比率)。采用图像分析法测量涂层的截面孔隙率^[20]。用线性分析方法计算涂层的组织参数^[7](WC 颗粒平均尺寸(D_{WC})和 CoCr 粘结相平均自由程(L_{Co-Cr})。为了测量复合粉末的碳含量,根据 GB/T 5124.1-2008 标准,采用燃烧-气体容量法测定粉末中的总碳含量,溶解法测定粉末中游离碳含量。

使用 TUKON™ 5000 型维氏硬度计测量涂层截面的显微硬度和断裂韧性,显微硬度测量条件为载荷 2.94 N,保载时间 20 s;涂层断裂韧性测量条件为载荷 49 N,保载时间 20 s。使用 SEM 观察和测量压痕对角线及裂纹长度,根据 Evans & Wilshaw 模型计算涂层断裂韧度^[21-22],如式 (1) 所

示。每一类试样取 20 次测量值的平均值作有效显微硬度和断裂韧性。

$$K_{Ic} = 0.079 \frac{P}{a^{3/2}} \lg \frac{4.5a}{c} \quad (1)$$

其中, K_{Ic} 为断裂韧性, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; P 为加载力, N; a 为压痕对角线半长度, m; c 为压痕中心到裂纹尖端长度, m。式 (1) 适用范围是 $0.6 \leq c/a < 4.5$ 。

2 结果与讨论

2.1 粉体形貌及物相检测

图 1 为两种 WC 原料粉末的形貌。由图知,纳米 WC 粉末呈均匀的圆润外形,颗粒平均粒径为 216 nm(见图 2(a)),而超细 WC 粉末外形不规则,圆形或尖角形,粒度分布范围较宽,这与激光粒度分布测量结果一致,其粉末平均粒径为 396 nm(见图 2(b))。由于粉末颗粒尺寸较小,上述两种 WC 粉末均出现一定程度的团聚现象。

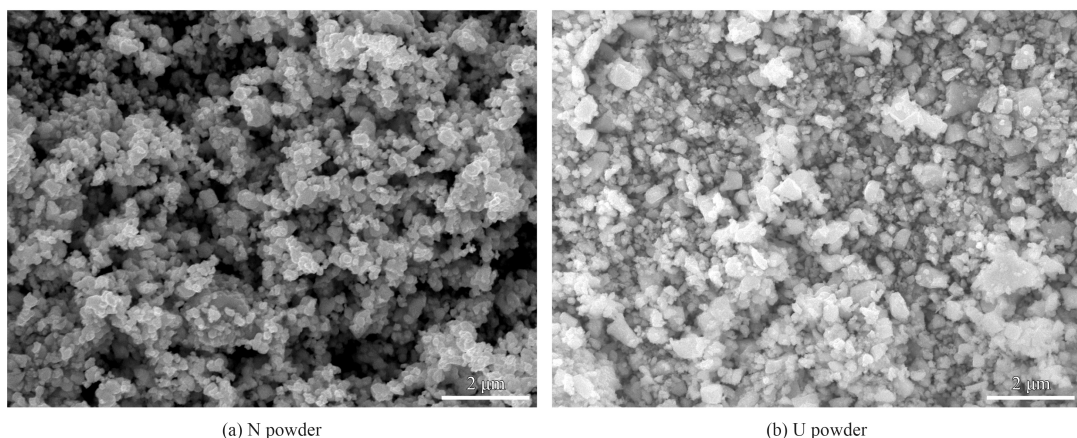


图 1 WC 原料粉末形貌

Fig.1 SEM images of the WC raw powders

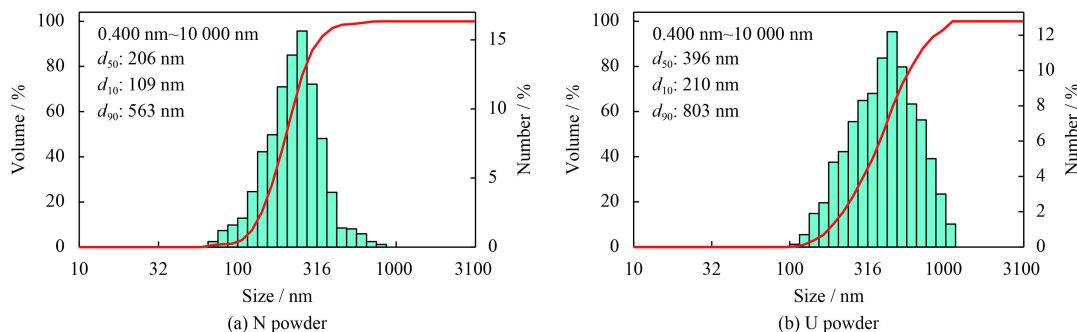


图 2 WC 原料粉末粒度分布

Fig.2 Size distribution of the WC raw powders

图 3 为 WC 粉末的 HRTEM 形貌和相应的 SAED (Selected area electron diffraction, SAED) 图谱。由图 3(b)(d) 可知, 两种粉末均为纯 WC 粉末, 超细 WC 粉末衍射斑点呈现拉长的变形状斑点, 表明晶体中存在缺陷。由图 3(a)(c) 知, 纳米

WC 晶体中含有显著的孪晶特征 (统计发现含孪晶的纳米 WC 颗粒占比总颗粒数量的 93%), 而超细 WC 晶体中存在高密度的位错特征 (统计发现高密度位错的超细 WC 颗粒占比总颗粒数量的 98%), 这结果与张卫兵等^[18]观察的结果相似。

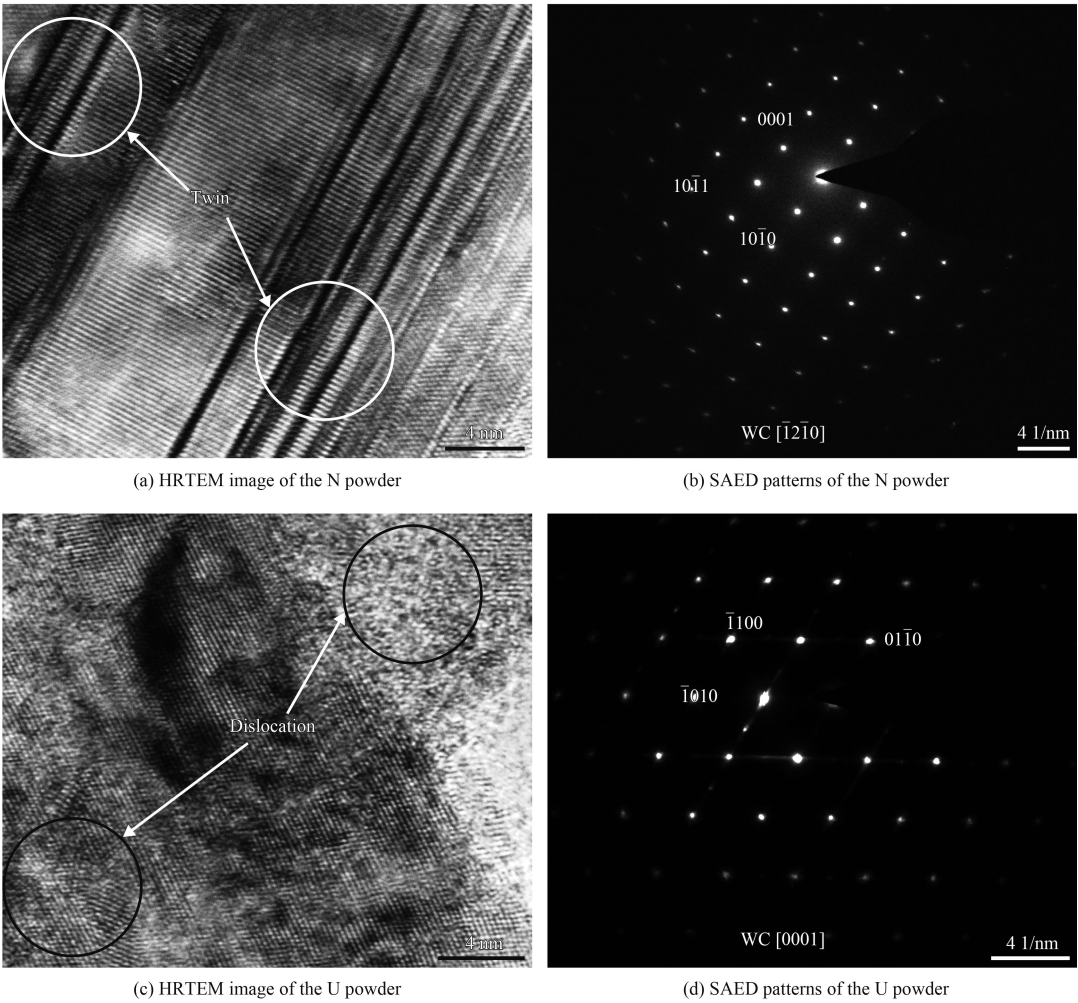


图 3 WC 原料粉末 HRTEM 形貌和 SAED 图谱
Fig.3 HRTEM images and SAED patterns of the WC raw powders

图 4 为 WC-CoCr 复合粉末的形貌。由图可知, 两种粉末均呈球形或近球形外形, 并没有出现粘结小颗粒现象, 这预示着喷涂过程中粉末具有良好的流动性和均匀输送性能。由粉末剖面形貌知, WC 颗粒嵌入在金属粘结相基体中, 粉末内部存在一定程度的孔隙, 而纳米结构粉末孔隙较多。对比两种粉末的表面和剖面知, 超细结构 WC-CoCr 粉末在强化烧结时收缩程度大, 金属粘结相溢出到颗粒表面 (A 点的 EDX 结果表明主要含 Co、Cr 元素, 远高于粉末名义成分中 Co 含量)。

图 5 为 WC-CoCr 复合粉末的 XRD 图谱。两

种喷涂粉末的物相均含有 WC(hcp) 和 Co(hcp) 相, 此外超细结构粉末中还出现了少量的 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ (fcc) 相 (相对质量分数为 0.6%), 这说明在复合粉末强化烧结制备过程中发生了 WC 溶解于金属 Co 的现象。许多研究表明, WC 颗粒尺寸越小, 比表面积越大, 粉末的表面能越大, 受热时容易发生 WC 溶入 Co 相的现象。然而纳米结构粉末中并未出现 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相, 粉末中 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相形成被抑制。通过对复合粉末的碳含量分析可知, 纳米结构和超细结构粉末的总碳含量分别为 5.29% 和 5.27%, 而两种粉末中几乎不含游离碳。这说

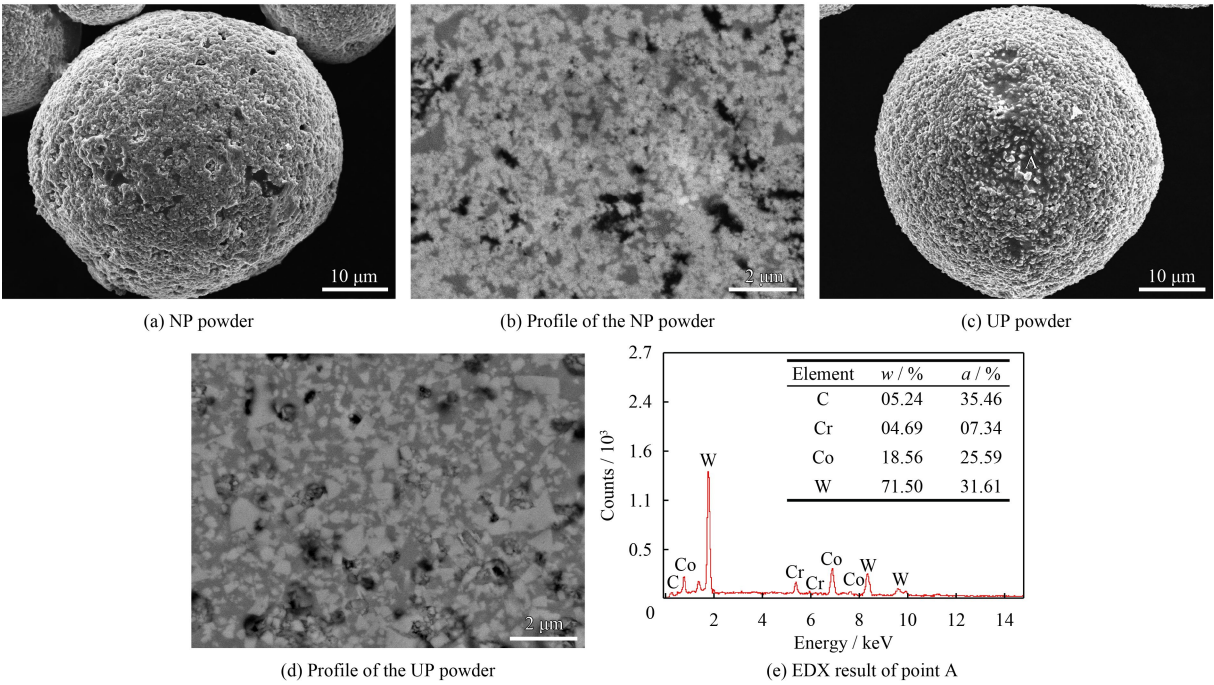


图 4 WC-CoCr 复合粉末形貌

Fig.4 SEM images of the WC-CoCr powders

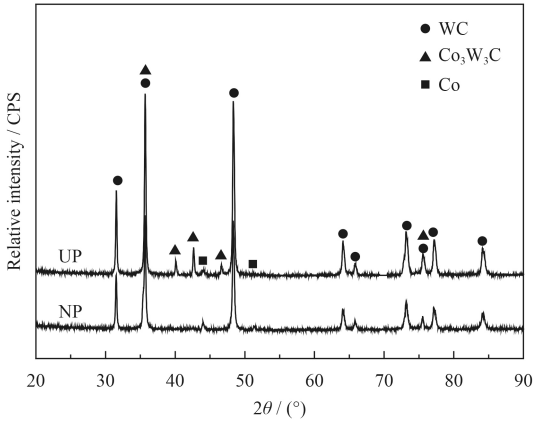


图 5 WC-CoCr 复合粉末的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of the WC-CoCr powders

明了通过增加游离碳抑制纳米 WC 脱碳的现象并未发生在纳米结构粉末中。那么纳米结构粉末中 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相形成被抑制可能与显著孪晶特征的 WC 颗粒有关。

2.2 WC-CoCr 涂层的物相分析

图 6 为 WC-CoCr 涂层的 XRD 图谱。由图可知，两种涂层中都新增了 W_2C 和 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相，这是由于喷涂过程中 WC 发生了脱碳与分解，同时还发生了细 WC 颗粒溶入粘结相 CoCr 的现象。涂层中并没有发现 Co 相，这是由于形成了非晶态的 Co-Cr-W-C 组织。还发现 W_2C 相检测峰较标

准峰发生轻微偏转现象，是由于粘结相中 Cr 进入了间隙固溶位置，发生晶格畸变，导致晶格常数发生的结果，或温度不均匀产生的残余应力导致晶格畸变的结果，这类现象也出现在 Hong^[23]和 Lutz-Michael^[24]的试验结果中。此外，在 2θ 为 $40^\circ\sim 47^\circ$ 时出现驼峰，这说明涂层中存在非晶/纳米晶结构，这从下文中的 TEM 结果也得到证实。表 2 中列出了涂层中各物相的质量分数。纳米结构涂层中 W_2C 和 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ 相的质量分数均明显低于超细结构涂层，说明含高密度位错 WC 的涂层比含孪晶纳米 WC 的涂层脱碳严重，高密度位错

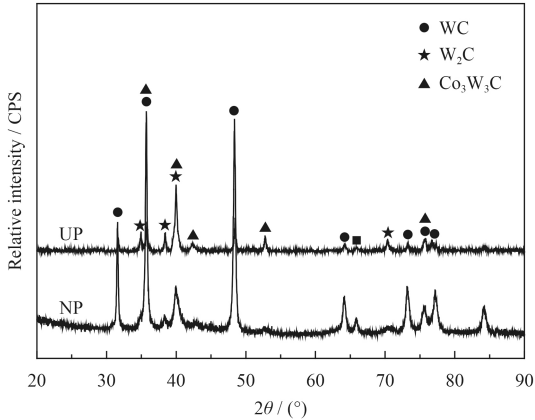


图 6 WC-CoCr 涂层的 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of the WC-CoCr coatings

表 2 WC-CoCr 涂层的相对物相质量分数

Table 2 Relative phase content of the WC-CoCr coatings (w/%)			
Coating type	WC	W ₂ C	Co ₃ W ₃ C
NP	90.01	5.03	4.96
UP	63.62	29.12	7.26

的超细 WC 具有较高的表面能 (位错缺陷能增大表面能), 加之位错对扩散的快速通道作用^[25], 加速了 W、C 溶解于液态金属 CoCr, 并形成脱碳相, 而含显著孪晶的纳米 WC 表面能较低 (相比于高密度位错的超细 WC), 热力学稳定性较高, 不易发生脱碳。

2.3 WC-CoCr 涂层微观组织 TEM 分析

图 7 为纳米结构 WC-CoCr 涂层明场像和相应的微区衍射谱、高分辨像。由图知, 微区 A 区为 WC 相, 入射电子束平行于晶带轴方向 $[\bar{1}2\bar{1}0]$, 微

区 B 为非晶衍射环, 表明是非晶相。进一步观察可知, 块状 WC 晶体存在显著的孪晶组织, 而且 WC 与非晶基体间界面清晰, 这说明在 HVOF 过程中纳米 WC 颗粒没有发生明显溶解于金相粘结相的现象, 多数颗粒保留了原来尖角状外形, 而且很少出现以 WC 为核心, W₂C 或 Co₃W₃C 相围绕的脱碳现象。同时基体相为非晶组织验证了涂层 XRD 图谱的结果。此外, 对比涂层与粉末中的 WC 颗粒尺寸发现, 涂层中 WC 颗粒尺寸没有发生明显变化。

图 8 为超细结构 WC-CoCr 涂层的明场像和相应的微区衍射谱。由图知, 微区 A 区为 WC 相, 入射电子束平行于晶带轴方向 $[\bar{1}2\bar{1}0]$, 且衍射斑点出现变形现象, 表明该区存在晶体缺陷。类似现象已被其他研究者报道^[19]。微区 B 为非晶衍射环, 即非晶相。进一步观察发现, 多数 WC 颗粒

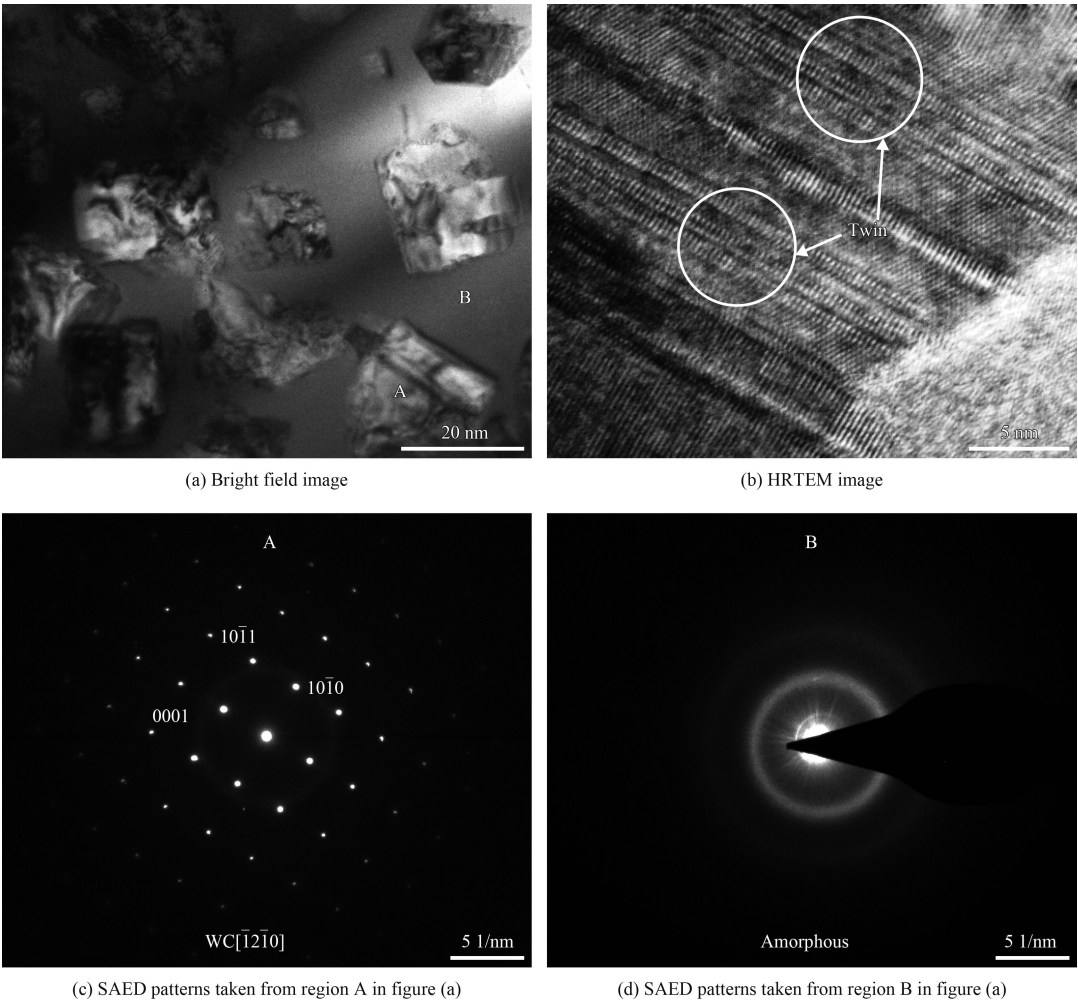


图 7 纳米结构 WC-CoCr 涂层的 TEM 形貌

Fig.7 TEM images of the nanostructured WC-CoCr coating (NP coating)

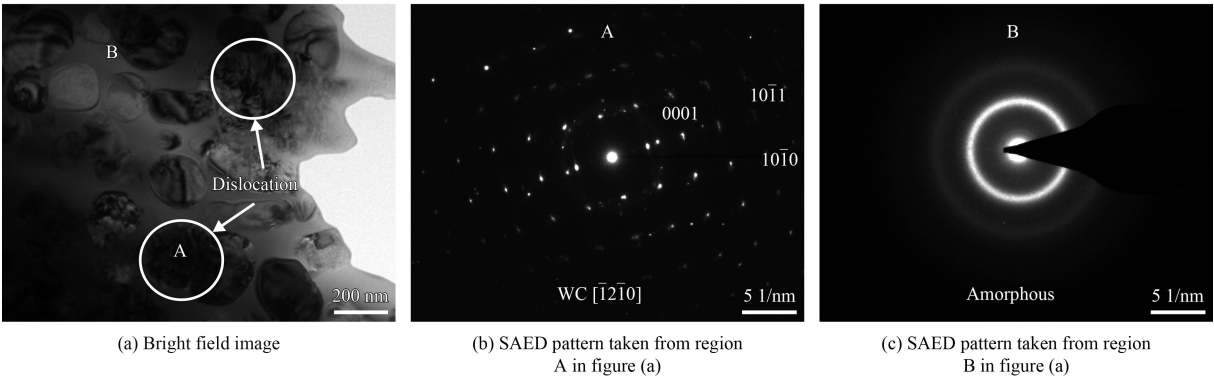


图 8 超细结构 WC-CoCr 涂层的 TEM 形貌

Fig.8 TEM images of the superfine structured WC-CoCr coating (UP coating)

呈圆形或弧形边缘，且许多 WC 中存在高密度位错组织。对比涂层与粉末中的 WC 颗粒发现，WC 颗粒尺寸明显减小，在 HVOF 喷涂过程中超细 WC 颗粒边缘发生了很大程度的溶解，这也验证了 XRD 图谱中 WC 发生了严重脱碳的现象。

2.4 WC-CoCr 涂层微观组织 SEM 分析

图 9 为 WC-CoCr 涂层截面形貌。两种涂层截面组织致密，涂层与基体界面附近没有出现明显孔隙、裂纹和夹渣，涂层与基体结合良好。对比涂层孔隙率可知，纳米结构涂层孔隙率明显小于超细结构涂层 (0.19% vs 0.37%，如表 3 所示)，这

与图 9(b) 和 9(e) 一致，超细结构涂层中还出现少量层状间隙，而纳米结构涂层中并未出现，表明纳米结构涂层层间结合力高，组织更致密。进一步观察发现，超细结构涂层中存在带状“岛区”，且长度方向平行于涂层与基体界面。纳米结构涂层和超细结构涂层背散射照片均由不同明暗度的微区构成 (对应于不同的原子序数)，结合上文的 TEM 分析，对微区 EDX 分析可知，明亮的微区主要包含 W、C 元素，灰色微区主要为 Co、W、C 元素，而暗色微区主要包含 Co、Cr 元素，它们相应为 WC/W₂C、Co-W-C 和非晶粘结相，这与 XRD 图谱分析结果一致。对比可以发现，超细结

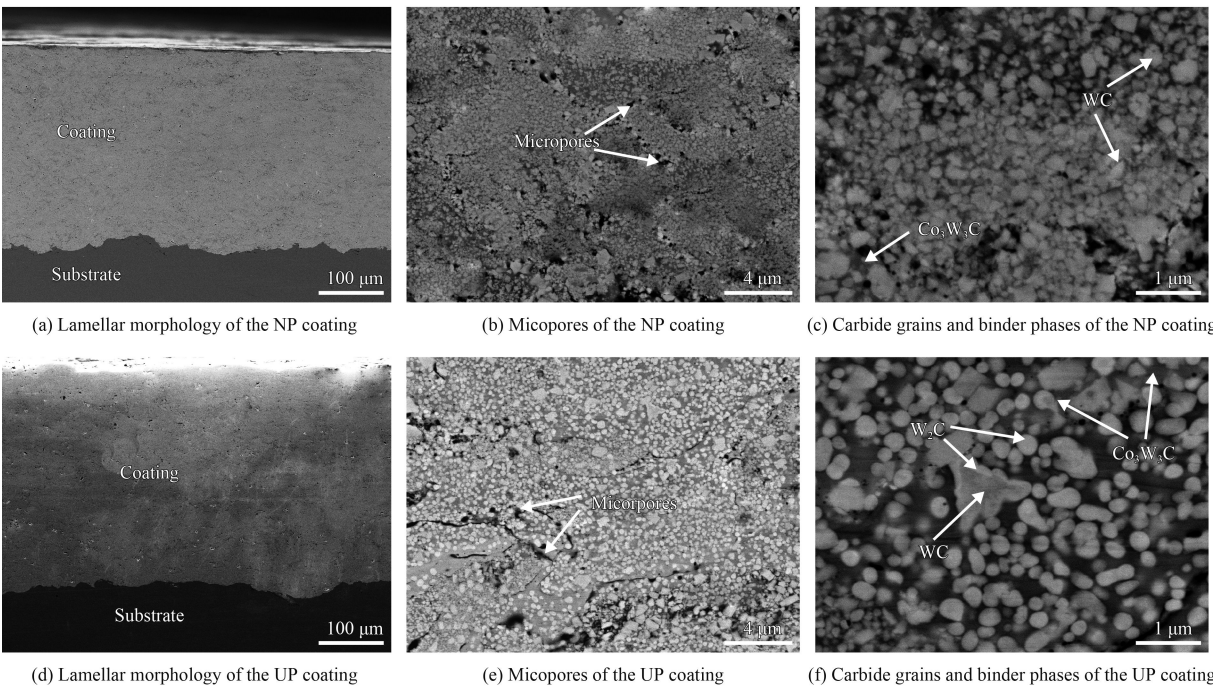


图 9 WC-CoCr 涂层的截面形貌

Fig.9 Typical cross-sectional SEM images of the WC-CoCr coatings

构涂层中 WC 尺寸明显降低, 且多数 WC 颗粒呈圆形, 还出现了 W₂C 围绕 WC 的壳状组织, 超细结构涂层的脱碳程度较高, 类似结果也出现在 Thakur 研究报道中^[26]。此外, 超细结构涂层的粘结相自由程较纳米结构涂层增大显著 (见表 3), 这与 WC 颗粒尺寸和 WC 溶解程度密切相关。

表 3 WC-CoCr 涂层的组织参数

Table 3 Microstructural parameters of the WC-CoCr coatings			
Coating type	Porosity / %	D _{WC} / μm	L _{Co-Cr} / μm
NP	0.19	0.19	0.25
UP	0.37	0.25	0.43

2.5 WC 晶体结构特征对 WC-CoCr 涂层组织的影响

在分析 WC 晶体结构特征对 WC-CoCr 涂层组织的影响前, 首先回顾一下前期研究者对 HVOF 喷涂过程中 WC 脱碳机理的解释。在喷涂的高温焰流中, 金属相 Co 先发生熔化, 随之 WC 熔入形成了富 W、C 的基体相, 同时空气中的氧通过液态基体相的快速扩散, 遇到 C 原子时发生化学反应形成 CO₂, 造成涂层中 C 原子减少, 涂层凝固后形成 W₂C 或 Co₃W₃C 相 (记为第一脱碳机理)^[27]。而 Guilemany 等^[28]报道了不同于以上结论的其他两种 W₂C 形成机理 (记为第二脱碳机理)。其一, 在 HVOF 喷涂过程中, 氧与喷涂粉末表面的 WC 颗粒直接发生氧化反应生成 CO₂, 造成了 C 损失; 其二, 在高温焰流环境中, WC 发生分解反应, 生成 W₂C 和 C, C 随之溶入液态金属中, 并未与氧发生反应 (记为第三脱碳机理)。

将上述纳米结构和超细结构 WC-CoCr 涂层的 XRD 和 TEM 分析结果进行对比, 发现相同喷涂工艺参数下, 涂层中 W₂C 相的分布、形态和含量存在很大差异, 而这些特征与 W₂C 相形成机理密切相关, 显然上述单一的脱碳机理并不完全适于这两种涂层。在纳米结构涂层中, 碳化物颗粒呈多边尖角形, 表明喷涂过程中没有发生大量 WC 颗粒溶入液态金属 CoCr 的现象, 且对涂层 EDX 分析知, 涂层中的 C 含量与喷涂粉末中相当, 因此在纳米结构涂层中主要发生了 WC 的热分解脱碳现象。在超细结构涂层中, 碳化物颗粒主要呈圆形或圆弧形, 还出现了 W₂C 包围 WC 核心的“壳状”结构, 且涂层中的 C 含量显著降低 (EDX 分析), 表明喷涂过程中出现大量 WC 颗粒

溶入液态金属 CoCr, 并在涂层凝固过程中也发生了脱碳, 形成富 Co-Cr-W-C 组织, WC 颗粒脱碳主要为溶解反应脱碳和氧化脱碳。

众所周知, 热喷涂过程中, 随着 WC 颗粒尺寸减小, 颗粒表面能增大, WC 颗粒的脱碳程度增大。这种趋势已被许多研究者证明^[8-14]。然而文中研究的两种涂层却呈现相反的趋势。HVOF 喷涂过程中, 涂层的脱碳动力主要依赖加热热量和粉末特性。文中所使用喷涂粉末制备工艺、粒度分布和喷涂参数完全相同, 那么 WC 晶体结构的差异将是影响涂层中 WC 脱碳呈现反常趋势的关键因素。在超细结构涂层中, 大量的 WC 发生脱碳形成 W₂C 相, 这主要是 WC 晶体中具有高表面能的高密度位错组织在高温、高压环境中增大了与氧的亲合, 促进了 W、C 在 CoCr 合金中的扩散造成的。位错促进物相间原子扩散的结果也被 Mittemeijer 等^[25]报道。此外, 分布在碳化物与粘结相间的 Co₃W₃C 相的形成与 HVOF 喷涂过程中 WC 与金属 CoCr 相的剧烈溶解有关。超细结构涂层中, WC 颗粒在金属中的溶解、富 Co-W-C 相的析出和高密度位错 WC 都促进了这种界面反应。

随着粉末中 WC 颗粒尺寸增大, 涂层的粘结相自由程逐渐增大, WC 颗粒尺寸轻微增大的趋势已被许多研究者报道。然而在超细结构 WC-CoCr 涂层中, 粘结相自由程增大, 碳化物颗粒却显著降低, 这是 WC 颗粒溶解于金属 CoCr 造成的, 究其原因是高密度位错与超细 WC 颗粒尺寸均增加了 WC 晶体的表面能, 加速了溶解与扩散, 且前者增加更大。纳米结构涂层中, 含显著孪晶的 WC 晶体表面能较低, 在高温高压环境中具有一定的稳定性, 对 WC 脱碳在一定程度上具有抑制作用。

2.6 WC-CoCr 涂层的力学性能

图 10 为 WC-CoCr 涂层的显微硬度与断裂韧性。随 WC 颗粒尺寸增大, 涂层的断裂韧性显著降低 (7.56 MPa·m^{-1/2} vs 5.03 MPa·m^{-1/2}, 降低了 33.5%), 而硬度大小几乎一致 (1503.3 HV_{0.2} vs 1497.6 HV_{0.2})。在纳米结构涂层中, WC 颗粒均匀嵌入金属基体中, 组织均匀致密, 涂层中的脆性脱碳相 W₂C 和 Co₃W₃C 相较少, 涂层具有较高的硬度, 这类组织也预示着具有较高的断裂韧性韧性, 类似的研究结果已被许多研究者报道^[3, 6, 8-16]。

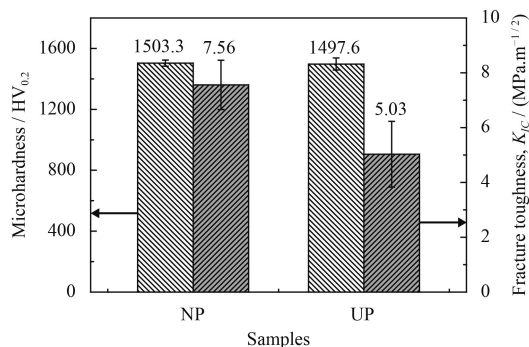


图 10 WC-CoCr 涂层截面的显微硬度和断裂韧性

Fig.10 Microhardness and fracture toughness of cross-sections of the WC-CoCr as-sprayed coatings

WC 基涂层的显微硬度与涂层的组织参数密切相关,如粘结相自由程、孔隙率和脱碳产物等。在相同尺寸和加载条件下,各物相的硬度顺序是 W_2C (~3000 HV) > WC (~2300 HV) > Co_3W_3C (~1000 HV)^[7]。尽管超细结构涂层的孔隙率高,粘结相自由程大,降低了涂层的硬度,但是大量的 W_2C 相增大了涂层的硬度,富 $Co-W-C$ 的基体相也在一定程度上增大了涂层硬度,因此纳米结构涂层的硬度与超细结构涂层相当。

许多研究发现,随粉末中 WC 颗粒尺寸增大,涂层的断裂韧性增大^[3, 6, 8-14]。然而对于纳米结构和超细结构涂层却出现了相反的变化趋势,涂层的断裂韧性不仅与 WC 颗粒尺寸有关,还与 WC 晶体结构特征密切相关。在纳米结构涂层中, WC 晶体的孪晶特征不仅对 WC 高温脱碳具有一定的抑制作用,还具有阻碍裂纹快速生长与扩展的作用,可以提供许多位错堆积点和裂形核点,消除了应力集中,如孪晶之间的交割点和孪晶与基体的界面均有这样的作用^[29],因此 WC 的孪晶特征具有明显增韧作用。超细结构涂层中,大量的脱碳硬脆相 (W_2C 和 Co_3W_3C) 严重降低了涂层的断裂韧性,而不均匀分布的脱碳相、孔隙和层状边界导致涂层的韧性波动幅度较大。

3 结 论

(1) HVOF 喷涂纳米和超细结构涂层的物相成分均为 WC 、 W_2C 和 Co_3W_3C 相,纳米结构涂层的脱碳率较低,而超细结构 WC 晶体的高密度位错特性促进了 WC 脱碳及在液态金属 $CoCr$ 中的溶解,涂层中 WC 颗粒多呈圆弧形。

(2) 纳米结构涂层中多角形 WC 颗粒均匀嵌

入 $CoCr$ 基体中,涂层组织致密,显微硬度达 1503.3 HV_{0.2};而超细结构涂层中,大量的硬脆 W_2C 相和强化的 $Co-W-C$ 基体组织增大了涂层硬度,硬度与纳米结构涂层相当。

(3) 纳米结构涂层的断裂韧性较超细结构涂层显著提高,纳米 WC 中显著生长孪晶对喷涂过程中 WC 脱碳分解具有一定抑制作用,降低了粉末熔化率和涂层应力集中是主要原因。

参考文献

- [1] MI P B, YE F X. Structure and wear performance of the atmospheric heat-treated HVOF sprayed bimodal WC-Co coating[J]. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 2018, 76: 185-191.
- [2] GONG T M, YAO P P, ZUO X T, et al. Influence of WC carbide particle size on the microstructure and abrasive wear behavior of WC-10Co-4Cr coatings for aircraft landing gear[J]. Wear, 2016, 362-363: 135-145.
- [3] LEKATO A, SIOULAS D, KARANTZALIS A E, et al. A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC-Co powders HVOF-sprayed on Al7075[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 276: 539-556.
- [4] WANG D F, ZHANG B P, JIA C C, et al. Microstructure and tribological properties of plasma-sprayed WC-17 Co coatings with different carbide grain size distribution[J]. Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 2016, 63(7): 688-696.
- [5] 王大锋, 张波萍, 贾成厂, 等. WC 粉末粒度对超音速火焰喷涂 WC-CoCr 涂层组织性能的影响[J]. 粉末冶金工业, 2017, 27(2): 58-65.
WANG D F, ZHANG B P, JIA C C, et al. Effect of WC particle size on the microstructure and properties of WC-CoCr coatings prepared by high velocity oxy-fuel spraying[J]. Powder Metallurgy Industry, 2017, 27(2): 58-65 (in Chinese).
- [6] HONG S, WU Y P, ZHENG Y G, et al. Microstructure and electrochemical properties of nanostructured WC-10Co-4Cr coating prepared by HVOF spraying[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 235: 582-588.
- [7] CHIVAVIBUL P, WATANABE M, KURODA S, et al. Effect of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC-Co coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 202(3): 509-521.
- [8] KARIMI A, VERDON C, MARTIN J L, et al. Slurry erosion behaviour of thermally sprayed WC-M coatings[J]. Wear,

- 1995, 186: 480-486.
- [9] ZHU Y, YUKIMURA K, DING C, et al. Tribological properties of nanostructured and conventional WC-Co coatings deposited by plasma spraying[J]. *Thin Solid Films*, 2001, 388(1): 277-282.
- [10] A. H. DENT S D S S Examination of the wear properties of HVOF sprayed nanostructured and conventional WC-Co cermets with different binder phase contents[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2002, 11(4): 551-558.
- [11] HE J H. Nanostructured coatings[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2002, 336: 274-319.
- [12] 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.
- [13] SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G, Sudaprasert T. Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings[J]. *Wear*, 2005, 259(7-12): 820-827.
- [14] WANG H B, SONG X Y, WANG X Z, et al. Fabrication of nanostructured WC-Co coating with low decarburization[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 53: 92-97.
- [15] BONACHE V, SALVADOR M D, GARCÍA J C, et al. Influence of plasma intensity on wear and erosion resistance of conventional and nanometric WC-Co coatings deposited by APS[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, 20(3): 549-559.
- [16] SAHA G C, KHAN T I. Comparative abrasive wear study of HVOF coatings obtained by spraying WC-17Co microcrystalline and duplex near-nanocrystalline cermet powders[J]. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2011, 133(4): 41002.
- [17] HOUTTE P V, SCHOENFELD L D S. The work of crack formation as measure of toughness of hard metals[J]. *International Journal of Plasticity*, 1983(7): 107-110.
- [18] 张卫兵, 颜练武, 赵声志, 等. 超细 WC 粉末微观缺陷的研究[J]. *硬质合金*, 2012, 29(5): 283-288.
- ZHANG W B, YAN L W, ZHAO S Z, et al. Study on micro defects of ultrafine tungsten carbide powder[J]. *Cemented Carbide*, 2012, 29(5): 283-288 (in Chinese).
- [19] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders[J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(7): 1593-1604.
- [20] 刘建金, 崔照雯, 李斌, 等. 铜基体上超音速火焰喷涂 WC-12Co 涂层的摩擦磨损性能[J]. *粉末冶金技术*, 2014(3): 190-194.
- LIU J J, CUI Z W, LI B, et al. Study on the wear performance of WC-12Co HVOF coatings sprayed on the matrix of copper[J]. *Powder Metallurgy Technology*, 2014(3): 190-194 (in Chinese).
- [21] THAKUR L, ARORA N. A comparative study on slurry and dry erosion behaviour of HVOF sprayed WC-CoCr coatings[J]. *Wear*, 2013, 303(1-2): 405-411.
- [22] WANG H, CHEN X, BAI X, et al. Microstructure and properties of cold sprayed multimodal WC-17Co deposits[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, 45: 196-203.
- [23] HONG S, WU Y P, GAO W W, et al. Microstructural characterisation and microhardness distribution of HVOF sprayed WC-10Co-4Cr coating[J]. *Surface Engineering*, 2014, 30(1): 53-58.
- [24] BERGER L M, SAARO S, NAUMANN T, et al. Microstructure and properties of HVOF-sprayed WC-(W, Cr)₂C-Ni coatings[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2008, 17(3): 395-403.
- [25] MITTEMEIJER E J. *Fundamentals of materials science*[M]. Springer, Berlin, Heidelberg, 2011: 362-363.
- [26] THAKUR L, ARORA N. Sliding and abrasive wear behavior of WC-CoCr coatings with different carbide sizes[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22(2): 574-583.
- [27] NAHVI S M, JAFARI M. Microstructural and mechanical properties of advanced HVOF-sprayed WC-based cermet coatings[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2016, 286: 95-102.
- [28] GUILLEMANY J M, DE PACO J M, MIGUEL J R, et al. Characterization of the W₂C phase formed during the high velocity oxygen fuel spraying of a WC+12 pct Co powder[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1999, 30(8): 1913-1921.
- [29] 黄新, 孙亚丽, 刘清才, 等. WC 粉末中的生长孪晶[J]. *中国钨业*, 2005(6): 27-30.
- HUANG X, SUN Y L, LIU Q C, et al. The growth twin in WC powder[J]. *China Tungsten Ind*, 2005(6): 27-30 (in Chinese).