doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.2015.04.009

WC 颗粒尺寸对 WC-CoCr 涂层组织与性能的影响*

杨二娟,李太江,李 巍,李 勇,刘 刚,米紫昊

(西安热工研究院有限公司,西安 710054)

摘 要:喷涂粉末颗粒尺寸是影响碳化钨涂层性能的关键因素。采用 HVOF 工艺制备 3 种不同 WC 颗粒尺寸的 WC-CoCr涂层,利用扫描电镜、X 射线衍射仪、显微硬度计和颗粒冲蚀磨损试验机等对涂层的组织结构及性能进行分析,系统研究了 WC 颗粒尺寸对涂层组织及性能的影响。结果表明:FN-WC 涂层中碳化钨分解严重,PN-WC 及 M-WC 涂层中碳化钨颗粒少量分解。FN-WC、PN-WC 及 M-WC 涂层孔隙率分别为 2.1%、2.0%和 2.3%,硬度分别为 1 254、1 241 和 1 229 HV_{0.3},结合强度分别为 68.7、73.5 和 72.9 MPa。15°攻角下 FN-WC、PN-WC 及 M-WC 涂层的 抗冲蚀磨损阻力 Re 分别为 9.3×10⁴、15.5×10⁴ 和 10.74×10⁴ g/cm³,90°攻角下的抗冲蚀磨损阻力 Re 分别为 4.68×10⁴、4.70×10⁴ 和 4.26×10⁴ g/cm³。PN-WC 涂层组织更均匀,WC 相分解轻微,涂层硬度分布更集中,结合强度最高,在 15°攻角下表现出最好的耐冲蚀性,综合性能优异。

关键词:超音速火焰喷涂(HVOF);WC-CoCr涂层;冲蚀磨损

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2015)04-0070-07

Effect of WC Particle Size on Microstructure and Properties of WC-CoCr Coating

YANG Er-juan, LI Tai-jiang, LI Wei, LI Yong, LIU Gang, MI Zi-hao (Xi'an Thermal Power Research Institute, Xi'an 710032)

Abstract: Particle size of spraying powder is the key factor which affets the properties of tungsten carbide coating. Three types of WC-CoCr coatings with different WC particle size were sprayed by high velocity oxy-fuel (HVOF). The microstructure and properties were analyzed by SEM, XRD, micro-hardness tester, particle erosion abrasion tester and so on. The results show that the decomposition of WC is serious in the FN-WC coating, while little decomposition of WC is observed in the PN-WC coating and M-WC coating. The porosity of FN-WC coating, PN-WC coating and M-WC coating are 2.1%, 2.0% and 2.3%, respectivly. The micro hardness are 1 254, 1 241 and 1 229 HV_{0.3} for the three kind of coatings. The bonding strength of FN-WC coating, PN-WC coating and M-WC coating are 68.7, 73.5 and 72.9 MPa. The erosion wear resistance of the FN-WC coating, PN-WC coating and M-WC coating under attack an angle of 15° are 9.3×10^4 , 15.5×10^4 and 10.74×10^4 g/cm³, while the erosion wear resistance are 4.68×10^4 , 4.70×10^4 and 4.26×10^4 g/cm³ under an attack angle of 90°. Compared with FN-WC coating and M-WC coating, the PN-WC coating shows uniform microstructure, slight decomposition of WC, concentrated distribution of hardness value, high bonding strength and good erosion wear resistance under an attack angle of 15° and thus an excellent comprehensive performance.

Keywords: high velocity oxygen-fuel spraying(HVOF); WC-CoCr coating; abrasive wear

收稿日期: 2015-04-27;修回日期: 2015-06-18;基金项目: *中国华能集团科技项目(HNKJ12-H34)

通讯作者:杨二娟(1983-),女(汉),工程师,博士;研究方向:电站关键部件的焊接修复与表面防护技术;Tel:(029)82002772;
 E-mail: yangerjuan@tpri.com.cn

网络出版日期: 2015-06-23 17:16; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG. 20150623.1716.011.html

引文格式:杨二娟,李太江,李巍,等. WC 颗粒尺寸对 WC-CoCr 涂层组织与性能的影响 [J].中国表面工程,2015,28(4):70-76. Yang E J, Li T J, Li W, et al. Effect of WC particle size on microstructure and properties of WC-CoCr coating [J]. China Surface Engineering, 2015, 28(4): 70-76.

引 0 言

水轮机过流部件,如水轮机转轮、导叶、顶 盖、底环以及止漏环等,由于受到泥沙的磨蚀损 伤而导致过流部件表面的金属流失,使设备在运 行中产生振动和噪音,造成设备运行效率低下、 大修频繁、使用寿命缩短,严重影响到机组运行 稳定性和安全性。因此如何治理水轮机过流部件 的空蚀、磨蚀问题,已经成为全国水电生产中亟待 解决的关键技术之一。超音速火焰喷涂(High velocity oxygen-fuel spraying, HVOF)碳化钨涂层组 织致密,结合强度高,硬度高,涂层耐磨性能优异, 作为水轮机过流部件耐磨防护涂层已经被越来越 广泛的研究和使用^[1-4]。

喷涂粉末特性是影响碳化钨涂层性能的关 键因素。研究表明涂层中 WC 颗粒的大小主要 取决于原始粉末中 WC 的尺寸,而涂层中碳化钨 颗粒大小直接影响喷涂涂层的性能^[5]。采用纳 米粉末制备的纳米碳化钨涂层比传统微米粉末 制备的微米碳化钨涂层具有更高的硬度和韧性, 耐磨性能更加优良[6-7]。最新的研究表明,采用微 纳米复合粉末制备的碳化钨涂层性能更优于纳 米粉末制备的碳化钨的性能^[8]。但目前相关报 道较少。因此,文中系统研究了超音速火焰喷涂 纳米、微纳米复合及微米碳化钨涂层的组织结构 及性能,探讨原始粉末 WC 颗粒尺寸对涂层组织 与性能的影响。

试 验 1

1.1 涂层制备

喷涂粉末采用具有纳米、纳米微米混合及微 米尺寸 WC 颗粒的 3 种 WC-CoCr 粉末,即 FN-WC、PN-WC和M-WC。FN-WC粉末中纳米 WC颗粒通过团聚,形成微米级或亚微米的颗粒, 并通过粘接剂形成粉末颗粒,如图 1(a)(b)所示, 颗粒的平均粒度为 18.85~37.56 µm, 松装密度 为 5.48 g/cm³。PN-WC 粉末形貌如图 1(c)(d) 所示,粉末截面组织中可观察到部分游离态的纳米 颗粒以及大部分亚微米或微米级颗粒,粉末平均粒 度为 23.33~44.79 µm, 松装密度为 5.6 g/cm³。 M-WC 粉末形貌如图 1(e)(f)所示,粉末端面组 织中的 WC 颗粒粒径为 0.5~3 μm,粉末粒度为 21~50 µm,松装密度为 5.0 g/cm³。

XRD 衍射对比(图 2)及分析结果(表 1)可看 出 FN-WC 粉末中 WC 颗粒尺寸最小、PN-WC 中WC颗粒尺寸次之,M-WC粉末中WC颗粒 尺寸最大。





(b) FN-WC, cross section



(d) PN-WC, cross section 图 1 粉末表面形貌及截面组织



(f) M-WC, cross section

Fig. 1 Surface and cross section morphologies of the spray powders





表 1 WC 主峰半高宽

Table 1 FWHM of the WC main peaks

Powder	FWHM/(°)		
FN-WC	0.194		
PN-WC	0.157		
M-WC	0.148		

基体采用 0Cr13Ni5Mo 马氏体不锈钢。喷涂前对基体表面进行清洗、喷砂处理。喷涂设备 为美国 SulerMecto 公司生产的 DJ2700-HVOF, 喷涂时用丙烷为燃气,高压氧气为助燃气,氮气 为送粉气。喷涂工艺参数如表 2 所示。

表 2	喷	涂	参	数
-----	---	---	---	---

Table 2	Parameters	of	the	spraving	process
I abre L	1 arametero	01	CIIC	opraying	process

Parameters	Values
Pressure(O ₂)/MPa	1.0
Flow rate(O_2)/(L • min ⁻¹)	240
$Pressure(C_3 H_8)/MPa$	0.6
Flow rate($C_3 H_8$)/(L • min ⁻¹)	68
Spray distance/mm	200

1.2 涂层组织及力学性能试验

涂层微观组织分析采用 Fei Quata 400 HV 型扫描电镜,并根据 JB/T75059-1994 统计涂层 孔隙率;依据 GB/T 8642-2002 中规定的对偶件 拉伸试验方法对涂层结合强度进行测试。结合 强度试验在 CSS-44300 型电子万能试验机上进 行,加载速度不大于(1 000±100) N/s;采用 HDX-1000TMC/LCD型显微硬度计对涂层显微 硬度进行测量,载荷300g,保载时间15s,每个试 样测试9点,涂层显微硬度取其平均值^[9]。

1.3 涂层冲蚀磨损试验

试验采用与日本 ACT-JP 试验机结构类似 的颗粒冲蚀磨损试验机进行。冲蚀试验参数为: 冲蚀距离 100 mm⁻¹,喷嘴内径 3.6~4.0 mm,喷 嘴长度为 22 mm,磨料为棕刚玉,粒度为 149 μ m (100 目),压缩空气压力分别为 0.3 MPa,冲蚀角 度分别为 15°和 90°^[9]。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观组织

图 3 为喷涂涂层截面 SEM 形貌。分别对 3种涂层 5 000 倍下的组织进行孔隙率统计,结 果表明:FN-WC、PN-WC和M-WC涂层孔隙 率分别为 2.1%、2.0% 和 2.3%,涂层孔隙率相 当。经过放大后的组织中可以看到 FN-WC 涂层 中的大多数 WC 粒子直径小于 100 nm, 如图 3(a2) 所示。此外,部分扁平粒子边界部位可以观察到 不含纳米 WC 粒子,如图 3(a₂)所示的部分高亮 白色金属区域,这可能是纳米粒子在超音速火焰 焰流中发生了部分熔化,使得该区域细小的纳米 WC 粒子在高温下发生了分解所致。PN-WC 涂 层中,大多数 WC 粒子的粒径大于 500 nm,甚至达 到了 2 μm 左右,但同时也可见涂层中存在部分纳 米级粒子,如图 3(b2)所示。M-WC 涂层中,WC 颗粒为微米级,喷涂过程中大的 WC 颗粒发生破 碎,该破碎形貌保留至涂层中,破碎后的小的碳化 钨颗粒间的金属粘结相不足,如图 3(c2)所示。

2.2 涂层相结构

图 4 所示 FN-WC 涂层、PN-WC 涂层和 M-WC 涂层的 XRD 分析结果。归一化处理后,FN-WC 涂层中 W₂C 相的相对峰高最高,说明 FN-WC 涂层在喷涂过程中发生分解程度较高,该结果与涂 层微观组织形貌分析结果一致。纳米碳化钨颗粒 在超音速焰流中容易发生分解,当粉末粒子中的大部分 WC 以纳米粒子存在时,其在焰流中的分解越 严重。PN-WC 涂层和 M-WC 涂层中的 WC 颗粒 大部分以微米或亚微米尺寸存在,不容易发生分解,XRD 图谱中只观察到少量的 W₂C 相。







Fig. 4 XRD patterns of the coatings

2.3 涂层显微硬度

涂层硬度是指材料在表面上的不大体积内抵抗变形或者破裂的能力,其大小很大程度上影响着涂层的耐磨性和抗冲蚀性。图 5 为 3 种碳化钨涂层的显微硬度测试结果。PN-WC 和 FN-WC 涂层的维氏硬度分别为 1 241 HV_{0.3}和 1254 HV_{0.3},略高于 M-WC 涂层的硬度 1 229 HV_{0.3}。其中 PN-WC 涂层的硬度分别更为集中。结合图 3 中 3 种涂层的显微组织结构照片,可以看出,FN-WC 涂层中存在 WC 颗粒分解后的纯金属区域,而 M-WC 涂层中存在许多 WC 破碎颗粒,上述

两种涂层中的组织不均匀导致其硬度值分布分 散,而 PN-WC 涂层中微米纳米 WC 颗粒分布均 匀,因此,其硬度值分布集中。





2.4 涂层结合强度

表3为涂层结合强度,可见 PN-WC 涂层结 合强度平均值大于 73.5 MPa,拉伸过程中主要 断裂于粘结胶内部。M-WC 涂层结合强度平均 值与 PN-WC 涂层相当,且上述两种涂层结合强 度均略高于 FN-WC 涂层结合强度,这可能与 FN-WC 全纳米涂层在超音速焰流中的氧化、 WC 颗粒分解等现象有关。FN-WC 全纳米涂层 中 3~5 号试样均断裂于涂层中。

				-	-		
Coating —	Bonding strength/MPa				Mean value/	Easture position	
	1	2	3	4	5	MPa	Frature position
FN-WC	72.3	74.8	62.6	70.4	63.2	68.7	Coating+glue
PN-WC	70.7	75.8	72.0	76.9	72.3	73.5	Glue
M-WC	73.2	69.4	77.2	76.3	68.6	72.9	Glue

表 3 涂层结合强度 Table 3 Adhesive strength of coatings

2.5 涂层冲蚀磨损性能

按照每 15 s、100 g 对应目数砂粒完成一次 冲蚀试验,每完成一次冲蚀进行称重,冲蚀完后, 以累积的冲蚀磨损损失质量作为基础,并换算成 涂层磨蚀产生的体积损失,将磨蚀体积损失作为 耐冲蚀性能评价标准。对累计体积损失进行线 性拟合,拟合直线斜率的倒数定义为冲蚀磨损助 力 Re,在相同的试验条件下,Re 值越高说明被测 涂层抗冲蚀磨损性能越好。

FN-WC 涂层、PN-WC 涂层和 M-WC 涂层 在小角度下(15°)的冲蚀磨损结果如图 6 所示。 可以看出,尽管采用了全纳米 WC 粒子,但 FN-WC 涂层抗冲蚀磨损性能并未得到明显提高,相 反采用纳米微米混合 WC 制备的 PN-WC 涂层, 其抗冲蚀磨损阻力得到显著提高。相对于 M-WC 涂层材料,采用纳米微米混合的 WC 颗粒制 备的 PN-WC 涂层,其抗冲蚀性能得到明显提 升,抗冲蚀阻力约为传统涂层的1.5倍、 0Cr13Ni5Mo 基体的2.3倍。涂层中 WC 硬质相 通过 CoCr 合金金属相粘结,与硬质相相比,在水 轮机真实工况即小角度冲蚀条件下,金属相的抗 磨蚀能力较差^[10]。

PN-WC 涂层中存在大 WC 颗粒及小 WC 颗粒硬质相,且该两种硬质相均匀的分布于 CoCr 合金金属相中,如图 3(b₁)(b₂)所示。当砂粒小 角度冲蚀涂层时,涂层中的金属相易于被磨蚀, 裸露出大的硬质颗粒相,随着冲蚀过程的继续, 大颗粒硬质相周围的 CoCr 合金相将被冲蚀掉, 从而导致大颗粒脱落。但是,由于 PN-WC 涂层 中大颗粒硬质相周围的金属粘结相中分布的小 颗粒硬质相能够抵抗砂粒的冲蚀,缓解金属粘结 相的冲蚀情况,从而延缓涂层中大颗粒硬质相的 脱落。因此,PN-WC 涂层表现出更加优异的抗 冲蚀性能。FN-WC 涂层中的 WC 颗粒的分解是 导致其冲蚀性能下降的主要原因。M-WC 涂层 中破碎后的小的碳化钨颗粒间的金属粘结相不 足从而影响涂层的冲蚀性能。



图 6 15° 攻角下涂层冲蚀磨损体积损失

Fig. 6 $\,$ Erosion volume loss of the coatings under attack angle of 15 $^\circ$

图 7 为 90°攻角下 FN-WC 涂层、PN-WC 涂 层和 M-WC 涂层的冲蚀磨损体积损失。可以看 出,3 种涂层的冲蚀体积损失变化趋势相当,PN-WC 和 FN-WC 涂层的抗冲蚀磨损阻力 Re 分别为



图 7 90°攻角下涂层冲蚀磨损体积损失 Fig. 7 Erosion volume loss of the coatings under attack angle of 90°

4.70×10⁴ g/cm³ 和 4.68×10⁴ g/cm³,略微高于 M-WC 涂层的抗冲蚀磨损阻力,3 种涂层在 90° 攻角下的冲蚀体积损失明显高于基体。研究表 明,金属材料在 90°攻角下比 WC 涂层具有更好 的抗冲蚀性能^[4]。

图 8 为 FN-WC、PN-WC 和 M-WC 涂层的 冲蚀磨损形貌对比。3 种涂层在 90°攻角下的冲 蚀磨损痕迹均比 15°攻角下的冲蚀磨损痕迹明 显。犁沟状的冲蚀磨损痕迹显得更加粗大,这证 明了在 90°攻角下冲蚀过程中发生的体积损失比 15°攻角下的更严重。在 15°攻角下, PN-WC 涂 层表面的冲蚀犁沟痕迹不如 FN-WC、M-WC 涂 层表面的冲蚀犁沟痕迹明显, 仅能观察到少量的 犁沟。

结合 3 种涂层在 15°攻角下的冲蚀阻力,PN-WC由于具有较优的抗冲蚀性能,其表面的犁沟 较浅、较窄。而 FN-WC、M-WC 涂层抗冲蚀阻 力较低,因此其犁沟比较明显。



(b) 90°, FN-WC

(d) 90°, PN-WC

(f) 90°, M-WC



Fig. 8 Erosion wear morphologies of the coatings

3 结 论

(1) 采用 HVOF 工艺制备 3 种不同 WC 颗粒尺寸的涂层。FN-WC、PN-WC 及 M-WC 涂 层孔隙率相当,但相结构存在差异。FN-WC 涂 层中碳化钨分解严重,PN-WC 及 M-WC 涂层碳 化钨颗粒少量分解。

(2) PN-WC 涂层组织更均匀,WC 相分解 轻微,涂层硬度分布更集中,结合强度最高,综合 性能优异。在 15°攻角下表现出最好的耐冲蚀 性,在水轮机过流部件抗磨蚀损伤治理领域具有 良好的应用前景。

(3)碳化钨颗粒尺寸是影响涂层性能的重要因素,可以通过选择适当碳化钨颗粒尺寸的粉末 制备出性能良好的涂层。

参考文献

- [1] 饶琼,周相林,张济山,等.超音速喷涂技术及其应用
 [J].热加工工艺,2004(10):49-52.
 Rao Q, Zhou X L, Zhang J S, et al. Hypersonic spraying technology and its applications [J]. Hot Working Technology, 2004(10):49-52 (in Chinese).
- [2] 李长久. 超音速火焰喷涂及涂层性能简介 [J]. 中国表面 工程,1996,9(4):29-33.
 Li C J. Properties of supersonic flame spraying coatings [J]. China Surface Engineering, 1996, 9(4):29-33 (in Chinese).
- [3] 杨辉,李长久.超音速火焰喷涂的火焰速度特性[J].中国表面工程,1998,11(2):37-39,45.
 Yang H, Li C J. Characterictics of the flame velocity of supersonic flame spraying [J]. China Surface Engineering, 1998,11(2):37-39,45 (in Chinese).
- [4] 李勇,李太江,李聚涛,等. HVAF和 HVOF喷涂 WC-

CoCr涂层的组织性能对比 [J]. 热力发电, 2015, 44(4): 96-99.

Li Y, Li T J, Li J T, et al. Charaterization on microstructure and properties of WC – CoCr coating depostied by HVAF and HVOF processes [J]. Thermal Power Generation, 2015, 44(4): 96-99 (in Chinese).

[5] 李长久,大森明,原田良夫.碳化钨颗粒尺寸对超音速火 焰喷涂 WC-Co 涂层形成的影响 [J].中国表面工程, 1997,35(2):22-28.

Li C J, Ohmori A, Harada Y. Effect of WC particle size on the formation of HVOF sprayed WC-Co coating [J]. China Surface Engineering, 1997, 35(2): 22-28 (in Chinese).

- [6] 张云乾,丁彰雄,范毅. HVOF 喷涂纳米 WC-12Co 涂层的性能研究 [J]. 中国表面工程,2005,18(6):25-29. Zhang Y Q, Ding Z X, Fan Y. Performance study of nano structured WC-Co coatings sprayed by HVOF [J]. China Surface Engineering, 2005, 18(6):25-29 (in Chinese).
- [7] Shipway P H, McCartney D G. Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co

coatings [J]. Wear, 2005(7/8/9/10/11/12): 820-822.

[8] 查柏林,乔素磊,黄定园,等.粉末粒度对 HVOF 制备 WC-12Co 涂层性能的影响 [J]. 热加工工艺,2014,43 (4):138-140.
Zha B L,Qiao S L, Huang D Y, et al. Effect of powder granularity on properties of WC-12Co coating sprayed by HVOF [J].

Hot Working Technology, 2014, 43(4): 138–140 (in Chinese).

- [9] 李太江,李巍,范长信,等. 汽轮机通流部件抗冲蚀涂层 组织性能及应用[J]. 中国电力,2010,43(12):40-45.
 Li T J, Li W, Fan C X, et al. Properties of anti-erosion coatings microstructure in flow passage components of steam turbin and its application [J]. Electric Power, 2010, 43(12):40-45 (in Chinese).
- [10] 李勇,李太江,李巍,等. 水轮机过流部件表面 WC-CoCr 涂层的失效机理 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(1): 18-24. Li Y, Li T J, Li W, et al. Failure mechanism of the WC-CoCr coatings deposited on flow passage componedts of hydraulic turbines [J]. China Surface Engineering, 2014, 27(1): 18-24 (in Chinese).

(责任编辑:王文宇)

第十六届全国特种加工学术会议将在厦门召开

第十六届全国特种加工学术会议定于 2015 年 10 月底至 11 月初在福建厦门召开。会议由中国机 械工程学会特种加工分会主办,华侨大学承办。会议主题为:创新,创造——迈向 2025。这是我国特种 加工领域的一次盛会,会议将展示和交流特种加工领域学术理论和技术创新成果。

会议论文范围包括:电火花加工技术,电化学加工技术,激光加工技术,增材制造(3D打印)技术, 电子束、离子束及等离子体加工技术,超声加工技术,磁磨料加工技术,水射流加工技术,复合特种加工 技术,微纳米特种加工技术及其他特种加工技术。欢迎全国特种加工领域的专家学者、院校师生和科 技人员踊跃投稿。

征文截止日期:2015年8月31日。报送方式:电子邮件发送论文全文,发出后注意接收回复,如无 回复请及时联系。E-mail:cmesdjg@china-ntm.com,10872258@qq.com,电话:(0512)67274541, 13382192218,QQ:10872258。报送地点:中国机械工程学会特种加工分会秘书处,邮编地址:215011 苏州高新区金山路180号。论文经评审后于9月中旬发出录用通知。录用的论文将收录入《第16届 全国特种加工学术会议论文集》,并安排在会议上进行宣读交流。

(摘自中国机械工程学会网)