

# 超细结构 WC- $\eta$ 涂层的制备及其耐熔锌腐蚀性能

由德强, 王海滨, 刘雪梅, 王学政, 宋晓艳

(北京工业大学 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

**摘要:** 以钨氧化物、钴氧化物和炭黑为原料, 采用创新的原位反应技术快速合成超细 WC- $\eta$  复合粉, 在优化的工艺条件下制备复合粉中只含有 WC 和  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  相, 粉末平均粒径为 260 nm。复合粉经团聚造粒制备得到具有高致密性和良好流动性的热喷涂粉末, 以此粉末作为喂料, 利用超音速火焰喷涂技术制备得到超细结构的 WC 基涂层, 其平均显微硬度 ( $\text{HV}_{0.3}$ ) 达到  $(14060 \pm 340)$  MPa, 孔隙率仅约为 0.3%。熔融锌腐蚀结果表明, 制备的超细结构 WC 基涂层具有良好的耐熔锌腐蚀性能, 其腐蚀机制主要是锌液沿微裂纹扩散导致涂层自表层向内部出现缓慢的溶解腐蚀, 并逐渐形成贯穿性裂纹而引起涂层材料的大块剥落。

**关键词:** 原位合成; WC- $\eta$  复合粉; 超音速火焰喷涂; WC 基涂层; 耐锌蚀性能

中图分类号: TG135+.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)08-2254-06

热镀锌钢板相较于普通钢板, 因其具有难以比拟的耐蚀性和较强的成型性和装饰性, 深受国内外市场喜爱, 而广泛应用于汽车、电力、通讯等国民经济领域<sup>[1,2]</sup>。然而在 460~650 °C 热镀锌工艺下, 除几种难熔金属外, 熔融锌液几乎与所有的金属或合金发生反应, 极易造成热镀锌生产线沉没辊、稳定辊等关键构件的强烈腐蚀, 导致非正常的锌耗和能源浪费<sup>[3-5]</sup>。如果采用整体耐腐蚀材料制备沉没辊等部件, 不仅成本高而且在使用过程中易脆断。有研究表明<sup>[6]</sup>, 沉没辊等部件实际上大部分的腐蚀和磨损都发生在材料的表面, 在沉没辊表面沉积 WC 基涂层可以解决上述问题。与常规微米结构 WC-Co 涂层相比, 具有超细/纳米结构的 WC- $\eta$  ( $\eta$  相为  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ 、 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  等) 涂层, 一方面因为晶粒尺寸细小而具有更高的硬度、韧性和耐磨损性能<sup>[7-9]</sup>, 另一方面控制涂层中单质态 Co 相完全转变为  $\eta$  相可有效抵御熔融锌液的腐蚀<sup>[10]</sup>。因此, 以  $\eta$  相替代 Co 相的超细/纳米结构 WC 基涂层相比于常规硬质合金涂层有望显著提高沉没辊的使用寿命, 具有极大的研究应用价值。

制备超细/纳米结构 WC- $\eta$  涂层的首要环节是超细/纳米尺度的低碳 WC 基复合粉末的制备。复合粉末的晶粒大小和粘结相成分决定了涂层的耐磨损性能和耐熔融锌液腐蚀性能。然而, 传统的超细/纳米粉末制备方法存在诸多的限制, 例如合成温度高, 导致颗粒易长大; 产物成分难以

控制等<sup>[11]</sup>。因此开发物相纯净的低碳 WC 基复合粉末制备技术对提高沉没辊的使用寿命具有重要的意义。

原位反应法是本研究组近年来发展成熟的一种制备超细/纳米硬质合金粉末的创新方法<sup>[12,13]</sup>。此方法工艺流程短, 反应温度低, 制备的复合粉物相纯净。本研究首先采用该技术制备低碳超细 WC-Co 复合粉末, 经过团聚造粒后, 利用超音速火焰喷涂技术制备超细结构 WC 基涂层, 并研究了涂层的耐熔融锌液腐蚀性能及其腐蚀机制。

## 1 实验

首先将钨氧化物、钴氧化物以及炭黑粉末按制备 WC- $\eta$  复合粉末的化学计量比混合, 其中 Co 元素含量设计为 12% (质量分数), 在 PM20L 行星式球磨机上进行湿磨, 将混合粉末干燥后置于真空炉中进行原位还原碳化反应, 一步合成超细 WC- $\eta$  复合粉末。

利用离心喷雾干燥设备对制备的超细 WC- $\eta$  复合粉末进行喷雾造粒, 然后采用 GSL-1600X 管式炉在氩气保护下对喷雾干燥粉末进行热处理, 将热处理之后的粉末进行筛分, 得到粒径分布在 15~45  $\mu\text{m}$  的超细结构 WC- $\eta$  热喷涂粉末。

为模拟沉没辊实际工作条件, 以低碳钢为基体材料, 试样尺寸为  $\Phi 16 \text{ mm} \times 100 \text{ mm}$  圆柱, 将试样一测端面加工成  $\Phi 16 \text{ mm}$  半球面, 以利于喷涂层完全覆盖

收稿日期: 2016-08-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (“863” 计划) (2013AA032001); 北京市自然科学基金重点项目 (2131001), 北京市自然科学基金 (2154045)

作者简介: 由德强, 男, 1989 年生, 硕士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: youdeqiang123@163.com

基材进行后续在锌液中的腐蚀试验。喷涂前先用丙酮对基体进行除油, 再对基体进行喷砂处理使其表面粗化。采用德国 GTV 公司生产的 K2 型超音速火焰 (HVOF) 喷涂系统喷涂超细结构 WC-η 粉末制备涂层。表 1 为 HVOF 喷涂工艺参数。

采用井式炉进行熔融锌腐蚀实验, 将锌粉颗粒置于石墨坩埚中加热至完全熔化, 锌液温度控制在 (460±10) °C, 使涂层试样完全浸没在锌液中。在试验过程中, 及时清理石墨坩埚中的锌渣并维持熔融锌的液面高度, 最后分别对腐蚀 100 和 200 h 的涂层试样进行检测分析。

采用 FM-700 数字显微硬度计测试涂层截面的显微硬度, 其中载荷为 3 N, 加载时间为 15 s。采用日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射仪对制备的复合粉末及涂层进行物相分析。采用 Nova NanoSEM 高分辨扫描电镜观察粉末和涂层形貌及组织结构, 并结合 EDS 分析 Zn 元素在涂层中的扩散情况。

## 2 结果与分析

### 2.1 超细结构 WC-η 粉末特征

图 1 所示是利用原位还原碳化反应制备得到的 WC-η 复合粉末及超音速火焰喷涂后涂层的 XRD 图谱。可以看出, 复合粉由 WC 和 Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C 相组成, 不含其他杂相。粉末中的各元素含量列于表 2, 其中 Co 元素含量接近初始设计成分, 总碳含量为 4.96%。

表 1 HVOF 喷涂工艺参数

Table 1 HVOF spray parameters

Kerosene flow/ L h <sup>-1</sup>	Oxygen flow/ L min <sup>-1</sup>	Spray distance/ mm	Carrier gas flow/ L min <sup>-1</sup>	Powder delivery rate/ g min <sup>-1</sup>
24	960	340	7.5	90

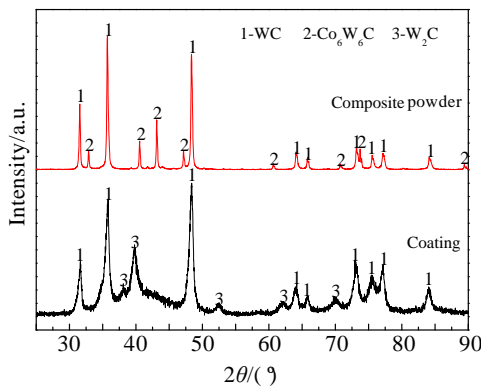


图 1 原位合成超细 WC-η 复合粉和超音速火焰喷涂制备超细结构 WC-η 涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of in situ synthesized ultrafine WC-η composite powder and the ultrafine-structured WC-η

coating fabricated by HVOF spraying

图 2 所示是原位合成的 WC-η 复合粉末的 SEM 形貌图。从图中可以看出粉末颗粒尺寸较均匀, 经统计得到平均颗粒尺寸约为 260 nm。复合粉中有部分颗粒团聚在一起, 这是因为原位反应法制备的粉末颗粒尺寸小, 比表面积大, 表面能高, 相邻的细小颗粒表面有原子扩散发生, 进而产生一定程度的固相焊合形成较大团聚体。

对原位合成的超细 WC-η 复合粉进行团聚造粒, 经过工艺优化制备的 WC-η 喷涂粉末球形度良好 (参见图 3a), 观察单个团聚造粒颗粒表面形貌 (参见图 3b) 可知其具有高的致密性, 也使得超细结构喷涂粉末具有良好的流动性, 从而保证在喷涂过程送粉顺畅, 喷枪火焰集中, 有效提高粉末的沉积效率。喷涂粉末经过筛分后, 粒径集中分布在 15~45 μm。据研究报道, 若存在粒径过小的粉末, 会显著增加喷涂过程 WC 的氧化程度<sup>[14]</sup>, 颗粒过大则难以实现涂层的致密化<sup>[15]</sup>。上述结果表明, 基于原位反应技术制备的物相纯净的超细 WC-η 复合粉, 通过团聚造粒工艺的优化可以制备得到具有优良喷涂适用性的超细结构 WC-η 喷涂粉末。

### 2.2 涂层相组成与组织结构

超音速火焰喷涂超细结构 WC-η 粉末制备涂层的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可知, 涂层主要由 WC 和 W<sub>2</sub>C 相组成, 而 η 相消失, 这主要是由于喷涂粒子在焰流中被加热至半熔或完全熔化状态, 熔体边缘的 C 与焰流中残留的氧反应而发生一定程度流失导致涂

表 2 超细 WC-η 复合粉末中各元素的含量

Table 2 Element contents of ultrafine WC-η composite powder (ω/%)

W	Co	Total carbon	O
82.05	12.34	4.96	0.37

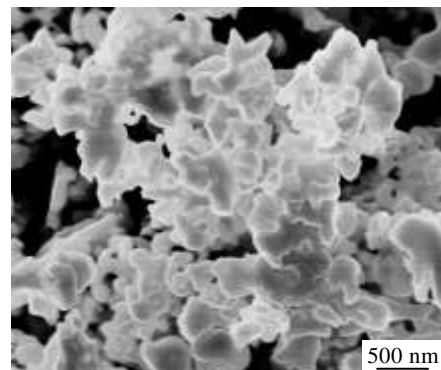


图 2 原位反应合成超细 WC-η 复合粉末的 SEM 形貌

Fig.2 SEM image of in situ synthesized ultrafine WC-η

composite powder

子冷却速度极快,因此析出的绝大多数  $W_2C$  颗粒具有

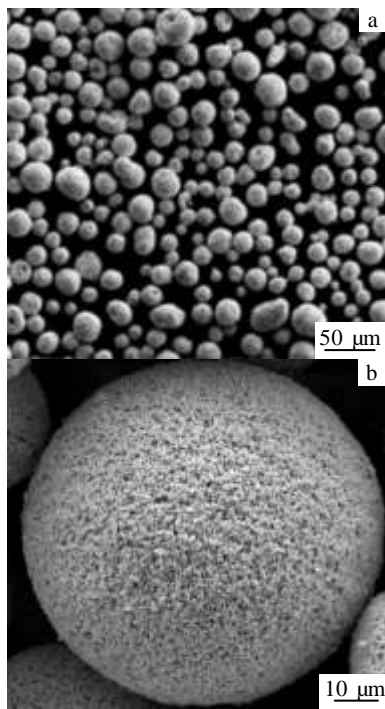


图 3 优化的喷雾造粒和热处理工艺下制备的超细结构 WC- $\eta$  喷涂粉末的形貌

Fig.3 Morphologies of ultrafine-structured WC- $\eta$  spray powder prepared by the optimized spray granulation and heat-treatment processes: (a) low magnification and (b) high magnification

层中形成了一定量的  $W_2C$ 。而复合粉中  $\eta$  相在喷涂时经历熔化和快速冷却过程转变成了纳米晶或非晶态,故制备获得涂层 XRD 图谱中  $2\theta=43^\circ$  附近可以看到衍射峰宽化现象。通过原位反应时合理的配碳和喷涂时控制氧气流量、适当降低火焰温度,可以有效降低涂层的脱碳程度<sup>[16]</sup>。涂层显微组织如图 4 所示,从图 4a 可以看出涂层具有非常高的致密性,通过图像法统计得到其孔隙率为  $(0.3\pm 0.08)\%$ ,相比于普通微米级粉末,超细 WC 基复合粉末晶粒细小,表面活性高且熔点低,因而在喷涂时具有更好的平铺性和致密性。结合涂层物相检测结果和高倍 SEM 图像(参加图 4b)分析可知,灰色衬度的颗粒为 WC 相,在涂层局部区域集中分布的等轴亮白色颗粒为  $W_2C$  相,绝大部分  $W_2C$  颗粒粒径在 100 nm 左右,深灰色区域为粘结相,另外存在少量气孔。上述结果表明,初始复合粉末中的 WC 和  $\eta$  相在涂层沉积过程中经高温喷涂焰流熔化、发生脱碳、并在基体上快速凝固析出了高温条件下更稳定的  $W_2C$  相。由于喷涂粒

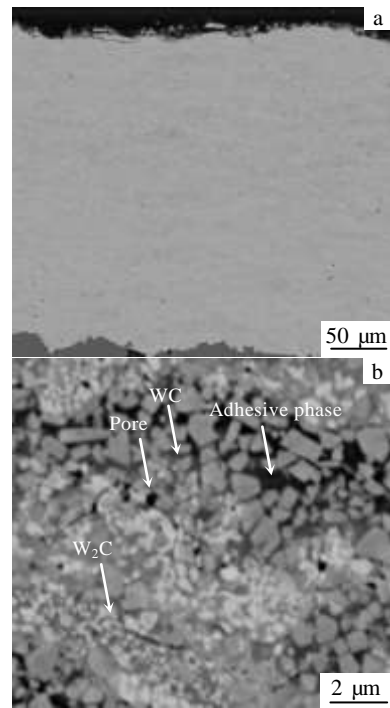


图 4 超音速火焰喷涂超细结构 WC- $\eta$  粉末制备涂层的截面显微组织

Fig.4 Cross-sectional microstructures of the coating fabricated by HVOF process using the ultrafine-structured WC- $\eta$  powder: (a) low magnification and (b) high magnification

纳米结构和等轴形貌。另外,图 1 中涂层的衍射峰相比于粉末发生了宽化,可能有两方面的原因,一是涂层中析出了纳米尺度的  $W_2C$  颗粒,同时初始粉末中未发生相变的  $\eta$  相在喷涂粒子的快速凝固过程中转变成非晶结构;二是由于半熔化的喷涂粒子高速撞击基体表面、发生剧烈的塑性变形及快速凝固,导致涂层中存在残余应力引起微应变的扩展。测得涂层截面平均显微硬度 ( $HV_{0.3}$ ) 为  $(14060\pm 340)$  MPa,相比普通微米结构涂层硬度提高了 16%<sup>[17]</sup>。

### 2.3 涂层腐蚀机理

图 5 为经过 100 h 熔融锌液腐蚀后的涂层截面 SEM 照片。可以看到,经过 100 h 腐蚀后的涂层与基体之间仍保持紧密的结合,涂层的厚度并未发生显著降低,其显微组织与未腐蚀涂层相比并未发生明显变化。然而在涂层表层以及内部局部区域出现了小块剥落现象(参见图 5a)、贯穿性裂纹及微小的横向裂纹(参见图 5b)。裂纹的产生一方面是源自基体材料与涂层热膨胀系数存在较大的差异,本研究中所用低碳钢材的热膨胀系数约为 WC 基涂层热膨胀系数的

2~3 倍, 在熔融锌液作用下, 二者膨胀程度的不匹配导致涂层内产生纵向贯穿性裂纹; 另一方面是在超音速火焰喷涂过程中, 粉末颗粒高速撞击基体在涂层局部区域产生了残余应力, 这些区域在高温锌液作用下易发生裂纹的形核生长, 进而导致涂层开裂; 另外脱碳也会导致涂层韧性下降使裂纹更易产生与扩展<sup>[12]</sup>, 但从涂层整体腐蚀情况看, 在锌液中浸泡 100 h 时这种腐蚀特征所占比例较少。

图 6 为经过 200 h 熔融锌腐蚀后的涂层截面 SEM 照片及 EDS 分析。由图 6a 可知, 在锌液中腐蚀 100 h 时未产生裂纹和材料剥落的区域在腐蚀 200 h 后, 其组织结构发生了明显变化, 根据元素含量的变化可分为表层区域和内部区域两部分。

由 EDS 分析结果知, 表层区域中 Co 元素含量明显低于涂层内部区域, 而 Zn 元素含量高于内部区域, 这表明熔融锌已从表面扩散渗入涂层内部, 导致 Co 基粘结相的溶解腐蚀。基于表层区域高倍组织的 EDS 分析结果 (参见图 6b 和 6c) 可知, 该部分涂层中黑色区域的主要成分是 Zn, 并且产生了一些微小裂纹, 上述观察结果表明这些源自表层的裂纹很可能是熔融锌的初始扩散通道, 锌液沿裂纹逐渐往涂层内部渗透, 导致 Co 基粘结相发生溶解性腐蚀而形成更长的贯通性裂纹, 最终导致涂层局部区域发生材料的大块状剥落, 参见图 6d 所示。

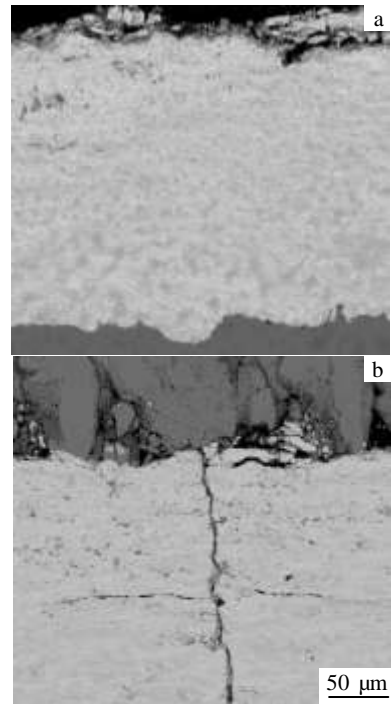


图 5 超细结构 WC 基涂层在锌液中腐蚀 100 h 后的截面组织  
Fig.5 Cross-sectional microstructures of the ultrafine-structured WC-based coating corroded in molten zinc for 100 h: (a) local region of coating without severe corrosion and (b) cracks in local region of coating

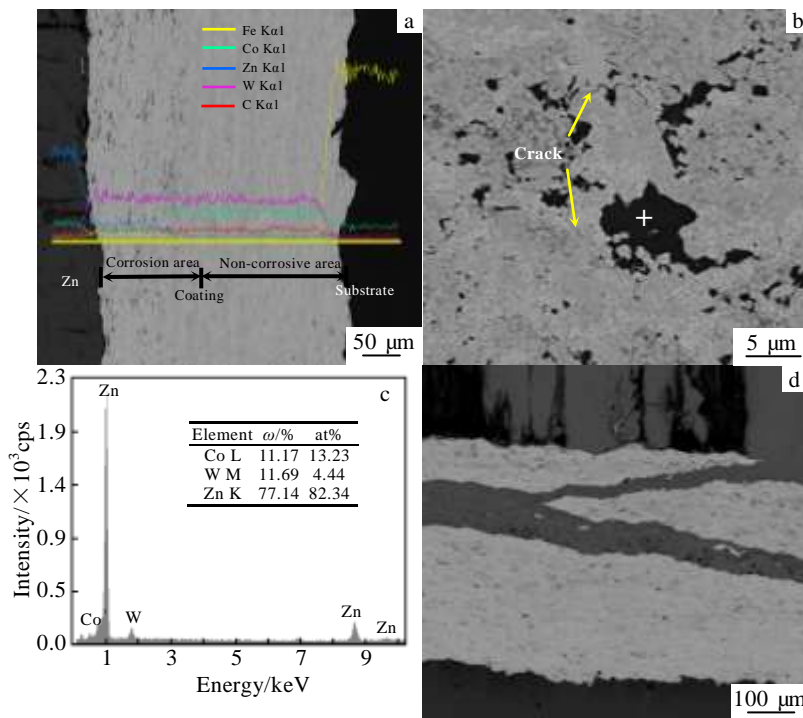


图 6 超细结构 WC 基涂层在锌液中腐蚀 200 h 后的截面组织及 EDS 能谱分析

Fig.6 Cross-sectional microstructures of the ultrafine-structured WC-based coating corroded in molten zinc for 200 h: (a) EDS analysis for the region of coating with dissolving corrosion, (b) high magnification image of the surface layer, (c) EDS analysis result of

the area marked with“+” in Fig.6b, and (d) materials removal in local region of coating

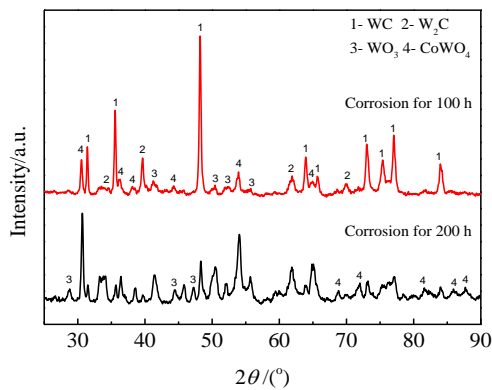


图 7 超细结构 WC 基涂层腐蚀 100 和 200 h 后表面的 XRD 图谱  
Fig.7 XRD patterns of surfaces of the ultrafine-structured WC-based coatings corroded for 100 and 200 h

涂层在锌液中浸泡较长时间后,取出冷却至室温时其表面通常覆盖了一层锌。采取机械方法去除表面锌覆盖层后,对涂层表面进行物相分析,测得腐蚀不同时间后涂层 XRD 图谱如图 7 所示。由图 7 可知,腐蚀 100 和 200 h 涂层表面均出现了  $\text{WO}_3$ 、 $\text{CoWO}_4$  等氧化相,而且随着腐蚀时间的延长,氧化相的相对含量显著增多,这可能是由于锌液中残留的氧使涂层表面发生了一定程度的氧化。 $\text{WO}_3$  呈现海绵状,使得被氧化的涂层致密性降低,加剧锌液向涂层内部扩散<sup>[18]</sup>。然而值得注意的是涂层长时间浸泡在锌液中,二者界面处并没有形成 Co-Zn 化合物相,表明制备涂层中几乎不含单质态 Co 相,Co 主要以  $\eta$  相等化合态形式存在。相对于常规微米 Co 基 WC 涂层,超细 WC- $\eta$  复合粉制备涂层表现出良好的耐熔融锌液腐蚀性能<sup>[19]</sup>。

综合上述分析结果可知,在涂层腐蚀初期,由于涂层与基材热膨胀系数的不匹配及涂层局部残余应力的存在,导致涂层表层至内部的少量区域产生了一定量微裂纹;随着浸泡时间的延长,熔融锌液沿表层裂纹逐渐向涂层内部扩散,导致 Co 基粘结相发生了缓慢的溶解腐蚀,熔融锌液通过产生的裂纹和其他微小的孔隙渗入到涂层中,而涂层中的 Co 元素扩散到锌液中,与此同时微裂纹逐渐扩展形成尺寸较大的贯穿性裂纹。在腐蚀后期,随着涂层内裂纹的增多,熔融锌液在涂层中更容易扩散,最终导致涂层材料发生大块剥落。

### 3 结 论

1) 采用原位反应合成技术制备出不含单质态 Co 相的超细 WC- $\eta$  复合粉,粉末平均粒径为 260 nm,以

此复合粉为原料经团聚造粒制备得到具有优良热喷涂适用性的喷涂喂料粉末。

2) 利用超音速火焰喷涂技术制备得到的超细结构 WC 基涂层硬度 ( $\text{HV}_{0.3}$ ) 达到  $(14060 \pm 340)$  MPa,孔隙率仅约为 0.3%,涂层中形成了一定量的  $\text{W}_2\text{C}$  相。

3) 基于超细 WC- $\eta$  复合粉制备涂层腐蚀失效机制主要是锌液沿微裂纹扩散导致涂层粘结相自表层向内部出现缓慢的溶解腐蚀,并逐渐形成贯穿性裂纹而引起材料的大块剥落。

### 参考文献 References

- [1] Marder A R. *Prog Mater Sci*[J], 2000, 45(3): 191
- [2] Ma Jing(马静), Wang Jun(王俊), Lv Heping(吕和平) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2007, 21(6): 96
- [3] Zhang J F, Deng C M, Song J B *et al. Surf Coat Technol*[J], 2013, 235: 811
- [4] Shibli S M A, Meena B N, Remya R. *Surf Coat Technol*[J], 2015, 262: 210
- [5] Frutos E, Álvarez D, Fernandez L *et al. J Alloy Compd*[J], 2014, 617: 646
- [6] Akamphon S, Sukkasi S, Boonyongmaneerat Y. *Resour Conserv Recy*[J], 2012, 58: 1
- [7] Yin B, Zhou H D, Yi D L *et al. Surf Eng*[J], 2010, 26(6): 469
- [8] Mateen A, Saha G C, Khan T I *et al. Surf Coat Technol*[J], 2011, 206(6): 1077
- [9] Wang H B, Song X Y, Wei C B *et al. J Mater Sci Technol*[J], 2013, 29(11): 1067
- [10] Tomita T, Tatatani Y, Kobayashi Y *et al. ISIJ Int*[J], 1993, 33(9): 982
- [11] Okuyama K, Abdullah M, Lenggoro I W *et al. Adv Powder Technol*[J], 2006, 17(6): 587
- [12] Wang H B, Song X Y, Liu X M *et al. Surf Coat Technol*[J], 2012, 207: 117
- [13] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al. Mater Chem Phys*[J], 2008, 109(2-3): 235
- [14] Li C J, Yang G L. *Int J Refract Met H*[J], 2013, 39: 2
- [15] Li C J, Ohmori A, Harada Y. *J Mater Sci*[J], 1996, 31(3): 785
- [16] Qiao Y F, Fischer T E, Dent A. *Surf Coat Technol*[J], 2003, 172(1): 24
- [17] Ma N, Guo L, Cheng Z X *et al. Appl Surf Sic*[J], 2014, 320: 364
- [18] Jafari M, Enayati M H, Salehi M *et al. Int J Refract Met H*[J], 2013, 41: 78
- [19] Li Deyuan(李德元), Xie Tiannan(谢天男), Yin

Yandong (尹雁冬) *et al.* *Journal of Shenyang University of Technology* (沈阳工业大学学报) [J], 2013, 35(4): 385

## Fabrication of Ultrafine-structured WC- $\eta$ Coating and Its Corrosion Resistance to Molten Zinc

You Deqiang, Wang Haibin, Liu Xuemei, Wang Xuezheng, Song Xiaoyan

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**Abstract:** The ultrafine WC- $\eta$  composite powder was rapidly synthesized by a novel technique of in situ reactions using tungsten oxide, cobalt oxide and carbon black as raw materials. Under the optimized process conditions, the as-synthesized composite powder has a mean particle size of 260 nm, containing only WC and  $\eta$  phases. Then the composite powder was agglomerated into the thermal spray powder with high density and good flowability. Afterwards, with this powder as the feedstock, the ultrafine-structured WC-based coating was fabricated by high-velocity oxy-fuel spraying technique. The fabricated coating has an average hardness (HV<sub>0.3</sub>) as high as (14 060±340) MPa and only a porosity of 0.3%. Results indicate that the ultrafine-structured WC-based coating exhibits excellent corrosion resistance to molten zinc. The corrosion mechanism can be explained by the slow dissolving of the coating matrix from the surface layer to the inner area caused by the diffusion of molten zinc along micro-cracks, which is then followed by the formation of penetrative cracks and subsequent massive exfoliation of coating materials.

**Key words:** in situ synthesis; WC- $\eta$  composite powder; high velocity oxy-fuel; WC-based coating; corrosion resistance to molten zinc

---

Corresponding author: Song Xiaoyan, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67392311, E-mail: xysong@bjut.edu.cn