

超细/纳米结构 WC-10Co-4Cr 涂层的透射电镜表征与性能分析

王学政, 王海滨, 宋晓艳, 刘雪梅, 由德强, 杨 涛

(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:利用真空原位还原碳化反应合成超细/纳米 WC-Co 复合粉末, 通过添加一定量 Cr 获得 WC-10Co-4Cr 复合粉末, 经团聚造粒获得喷涂用复合粉末喂料, 采用超音速火焰 (HVOF) 喷涂系统制备出超细/纳米结构的 WC-10Co-4Cr 涂层。利用 X 射线衍射仪, 扫描电子显微镜和透射电子显微镜对涂层的物相、显微组织结构、元素分布特征等进行了系统表征, 并对涂层耐磨性、耐蚀性进行了测试分析。结果表明: 基于原位反应合成 WC-Co 复合粉制备的超细/纳米结构 WC-10Co-4Cr 涂层具有较好的耐磨性和耐腐蚀性。涂层以 WC 为主相, 含有非晶结构的粘结相 Co(Cr), 同时存在少量六方晶体结构的 W_2C 相和非晶复相 $W_2C+Co(Cr)$ 。对涂层中元素 Co 和 Cr 的分布进行了量化分析, 得到其从 WC 晶粒到相界到共晶区再到 Co 区的变化规律。结合 WC-10Co-4Cr 复合粉末和超音速火焰喷涂工艺的特点, 阐释了 Cr 在 WC-10Co-4Cr 涂层分布状态的形成原因, 并讨论了对涂层性能的影响。

关键词: 原位合成; 超音速火焰喷涂; 超细/纳米结构 WC-10Co-4Cr 涂层; 显微组织

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0704-07

WC-Co 涂层以其较高的硬度和优良的耐磨损性能而广泛应用于航空航天、汽车、船舶、石油化工、机械制造、电力、印刷等领域^[1-3], 但因其耐腐蚀性能较差, 也制约了其在许多领域的应用。研究发现^[4-6], 在 WC-Co 类涂层中引入一定量的 Cr, 涂层不但具有 WC-Co 涂层的高硬度、高结合强度和高耐磨性的特点, 同时还具有更为优异的耐腐蚀性能, 已成为耐磨耐蚀金属陶瓷复合涂层的研究发展趋势。

在 WC-CoCr 涂层耐磨耐蚀机理的研究方面, 韩滔^[7]等认为 WC 粉末在 HVOF 喷涂过程中形成富 Cr 带, 富 Cr 带将 WC 颗粒完全包覆, 使涂层具有耐蚀的特性。V. A. D. Souza^[8]等认为涂层中的 Cr 在涂层表面能优先形成具有致密尖晶石结构的 Cr 的氧化物, 阻碍了腐蚀过程, 从而使含有一定量 Cr 元素的 WC-CoCr 涂层具有更好的抗腐蚀性能。但现有研究中均缺少有力的实验证据。本研究采用课题组研发的真空原位还原碳化反应制备 WC-Co 复合粉的方法^[9-12], 即以钨、钴氧化物和炭黑为原料, 经高能球磨得到超细混合粉, 在低温下进行真空原位还原碳化反应, 一步合成超细/纳米 WC-Co 复合粉末。其特点是低成本、短流程、

适合规模化生产超细/纳米 WC-Co 复合粉末。基此制备超细/纳米 WC-10Co-4Cr 复合粉末, 经团聚造粒获得喷涂用粉末喂料, 采用超音速火焰 (HVOF) 喷涂系统制备 WC-10Co-4Cr 涂层, 为揭示涂层的耐磨耐蚀机理, 对其显微组织结构进行了深入的表征分析。

1 实验

以蓝钨 ($WO_{2.9}$)、三氧化二钴 (Co_3O_4) 和炭黑 (C) 为原料, 按比例混合后, 采用真空原位还原碳化反应制得超细/纳米 WC-10.4%Co 复合粉末, 如图 1 所示。利用线性截距法测得复合粉末颗粒的平均粒径为 186 nm, 其中尺寸分布在 100~200 nm 约占 55%, 200~300 nm 约占 30%。按最终获得 WC-10Co-4Cr 粉末的计量比在 WC-10.4Co 复合粉中添加一定量 Cr 粉, 通过球磨混合, 并经喷雾造粒及热处理脱脂处理后获得喷涂用复合粉末喂料, 如图 2 所示。图 2a 是喷涂粉末颗粒截面的 SEM 照片。由图得知, 喷涂粉末颗粒内部结构较为致密, 无大的孔洞存在。图 2b 为喷涂粉末喂料的显微形貌, 团聚后的喂料颗粒尺寸分布在 15~45 μm , 粉末的形貌呈球形或类球形。利用标准漏斗法测

收稿日期: 2016-03-15

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项目 (2154045)

作者简介: 王学政, 男, 1972 年生, 博士生, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67392311, E-mail: w2003-2008@163.com

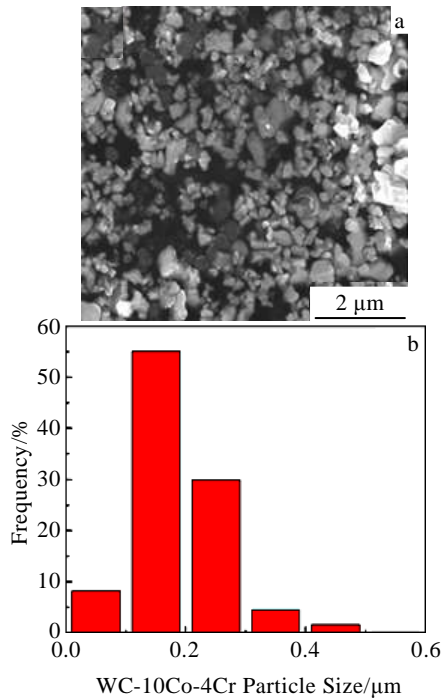


图 1 原位合成 WC-Co 复合粉末的显微形貌及其粒径分布
Fig.1 Morphology (a) and particle size distribution (b) of the in situ synthesized WC-Co composite powder

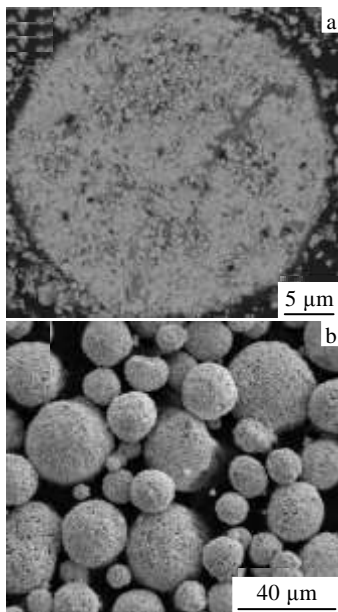


图 2 WC-10Co-4Cr 喷涂喂料粉末的 SEM 形貌

Fig.2 SEM images of the WC-10Co-4Cr feedstock powder: (a) a single feedstock particle and (b) the sprayed powder

得喷涂粉末的松装密度为 3.92 g/cm^3 ，流动性为 17.47 s/50 g 。采用 LECO CS844 碳硫分析仪测得喂料粉末的总碳含量为 5.23%，并采用化学法测定其元素含量，其中 Co 含量为 9.47%（质量分数），Cr 含量为 3.83%

（质量分数），余量是 W，满足 WC-10Co-4Cr 喷涂粉末成分的设计要求。

以 45#钢为基体材料制备 WC-10Co-4Cr 涂层。喷涂前对基体进行除油、除锈及表面粗化处理。利用德国 GTV 公司生产的 HVOF-K2 型超音速火焰喷涂系统，在基体表面制备 WC-10Co-4Cr 涂层，工艺参数见表 1。

用 FM-700 数字显微硬度计测试涂层截面的显微硬度，采用日本理学 D/max-3c 型 X 射线衍射 (XRD) 仪对涂层物相进行表征。在 CFT-I 型材料表面性能综合测试仪上对其进行往复摩擦试验，摩擦副为 $\Phi 5$ 的氮化硅球，转速为 500 r/min，施加的载荷为 80 N，往复距离 5 mm，试验时间 15 min。通过 Nova Nano SEM 高分辨扫描电镜观察 WC-10Co-4Cr 复合粉末和涂层的形貌，FEI Tecnai F30 场发射透射电子显微镜观察涂层的显微组织。

采用三电极体系在 IVIUM 电化学工作站上测试 WC-10Co-4Cr 涂层的塔菲尔曲线和电化学交流阻抗谱。试样为工作电极，其工作面积为 1 cm^2 ，腐蚀介质为 3.5%NaCl 溶液，测试温度为 $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ，铂电极与饱和甘汞电极分别作为辅助电极和参比电极。试样在 3.5%NaCl 溶液中浸泡一定的时间，开路电位达到稳定后开始测试，极化曲线的扫描范围为 $-1 \sim 0 \text{ V}$ ，扫描速度为 3 mV/s ，电化学交流阻抗谱的测试频率范围为 $100 \text{ kHz} \sim 10 \text{ mHz}$ 。

2 实验结果

2.1 涂层的显微形貌及物相组成

图 3 是 WC-10Co-4Cr 涂层截面的 SEM 显微组织。由图 3 可见，涂层连续性和致密度良好，涂层中 WC 相和 Co 相分布均匀，没有明显的 Co 相聚集分布现象，且涂层与基体结合良好，界面处无污染物。涂层中 WC 晶粒基本保持了其在复合粉末中的形态尺寸，WC 颗粒与粘结相 Co 结合紧密。WC-10Co-4Cr 喷涂喂料呈球形或类球形（如图 2），粉末的流动性好，喷涂时具有更好的平铺性，故制得涂层的连续性和致密性良好，涂层的孔隙率小于 1%，平均显微硬度 $\text{HV}_{0.3}$ 达到 13 000 MPa 以上。在煤油流量 26 L/h、氧气流量 900

表 1 WC-10Co-4Cr 涂层喷涂工艺参数

Sample	Kerosene/ L h^{-1}	Oxygen/ L min^{-1}	Distance/ mm	Carrier gas/ L min^{-1}	Feed rate/ g min^{-1}
1#	24	940	320	7.5	90
2#	26	900	320	7.5	90
3#	24	940	340	7.5	90
4#	26	900	340	7.5	90

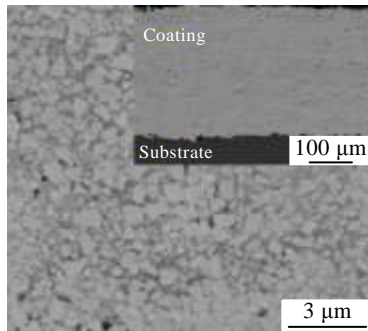


图 3 WC-10Co-4Cr 涂层的 SEM 显微组织
Fig.3 SEM images of WC-10Co-4Cr coating

L/min、喷涂距离 340 mm 的喷涂工艺条件下，涂层的显微硬度 $HV_{0.3}$ 平均值达到 14 400 MPa。

WC-10Co-4Cr 涂层的 XRD 图谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出涂层主相为 WC 相，并含有少量 W_2C 相。

2.2 涂层的摩擦磨损实验

将某进口的 WC-10Co-4Cr 粉末喷涂涂层(以下简称 S)和采用本组复合粉制备的 WC-10Co-4Cr 涂层(以下简称 BJUT)进行往复摩擦试验。图 5 为涂层滑动摩擦系数的变化曲线。从图 5 可以看出, WC-10Co-4Cr (S) 涂层在磨损 6 min 后进入稳定摩擦阶段, 且摩擦系数在 0.40~0.45 波动。而 WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层在磨损 4 min 后进入稳定摩擦阶段, 时间比 WC-10Co-4Cr (S) 涂层短, 摩擦系数在 0.33~0.35 之间波动, 表现出良好的材料表面接触特性。表 2 为 2 种涂层的磨损速率的比较。可见, WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层的磨损速率比 WC-10Co-4Cr (S) 涂层降低了 48.6%, 因此具有更为优良的耐磨性。

2.3 涂层的电化学性能

WC-10Co-4Cr (S) 和 WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层的塔菲尔曲线如图 6 所示。电化学交流阻抗 (EIS) 图谱如图 7 所示。

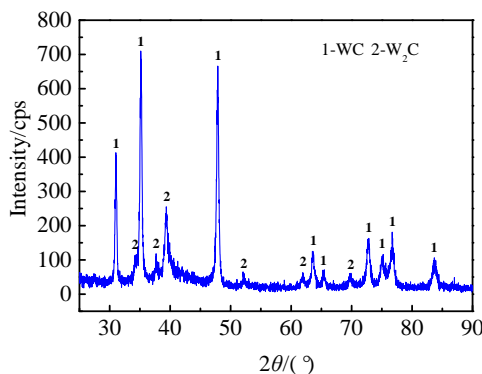


图 4 WC-10Co-4Cr 涂层的 XRD 图谱
Fig.4 XRD pattern of WC-10Co-4Cr coating

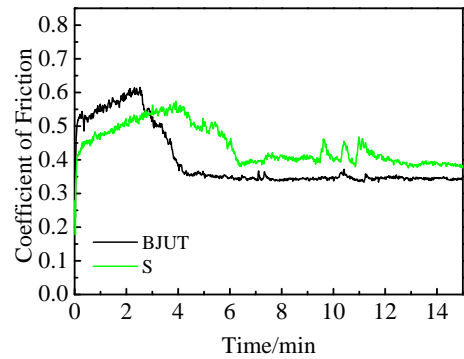


图 5 涂层滑动摩擦系数的变化曲线
Fig.5 Sliding friction coefficients of coatings as a function of test time

表 2 WC-10Co-4Cr 涂层的磨损速率
Table 2 Wear rate of WC-10Co-4Cr coating

Sample	WC-10Co-4Cr(S)	WC-10Co-4Cr(BJUT)
Wear rate/ $\times 10^{-5} \text{ mm}^3 (\text{N} \cdot \text{m})^{-1}$	3.5	1.8

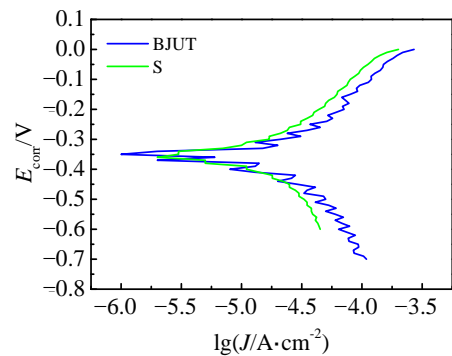


图 6 涂层的塔菲尔曲线
Fig.6 Tafel curves of the coatings

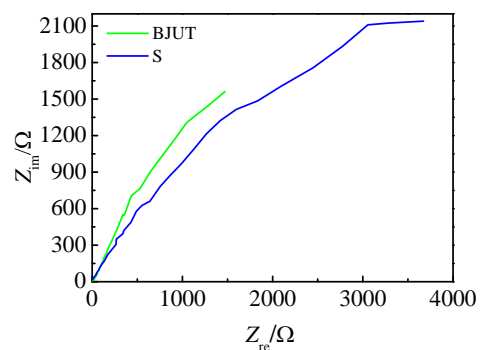


图 7 涂层的 EIS 曲线
Fig.7 EIS curves of the coatings

对于 WC-Co-Cr 涂层, 其腐蚀电位越正, 腐蚀电流密度越小, 则材料的腐蚀速率越小, 抗腐蚀能力越

强^[13,14]。从图6可以看出，WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层的腐蚀电位 E_{corr} 比 WC-10Co-4Cr (S) 涂层的腐蚀电位 E_{corr} 略高，同时 WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层的腐蚀电流密度 I_{corr} 比 WC-10Co-4Cr (S) 涂层的腐蚀电流密度 I_{corr} 略低。因此，WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层的耐腐蚀性能优于 WC-10Co-4Cr (S) 涂层。

WC-Co-Cr 涂层的耐腐蚀性可通过涂层的 EIS 结果得到进一步验证。图7为涂层的 EIS 曲线。从图7的 EIS 曲线可以清楚看到2种试样的容抗弧直径的对比，其中 WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层的电容性半圆的直径比 WC-10Co-4Cr (S) 涂层的大，表明在耐腐蚀性比较中 WC-10Co-4Cr (BJUT) 涂层极化电阻大，耐腐蚀性好。

3 分析与讨论

结合 WC-10Co-4Cr 涂层的显微硬度、磨损实验和电化学实验等，对表1中的4#试样进行 TEM 显微组织观察。

3.1 涂层显微组织结构特点

图8是 WC-10Co-4Cr 涂层中典型的 TEM 照片。在图8a中①处做 EDS 分析，得到其 EDS 能谱的图8d，能谱中元素以 W 为主，从原子分数和质量分数可以定性的判定，此处物质是纯的 WC 相。在图8a中②处做 EDS 分析，从原子分数和质量分数可以定性的判定，此处物质是粘结相 Co 区，且 Cr 的含量在 5.53% (图8e)。从图8c中可以看出，图8a中②处的结构为非晶，结合其 EDS 可以判定此处是含 Cr 的非晶态 WC+Co 的共晶组织，即 WC+Co(Cr)复相。因此，一方面由于非晶态 WC+Co(Cr)复相的存在，图4的涂层 XRD 图谱中未能检测出 Co 相的存在；另一方面非晶态 WC+Co (Cr) 复相使金属粘结相 Co 与涂层中的硬质相 WC 的结合更为紧密，使涂层中的孔隙等缺陷大

大降低，涂层的致密度提高，从而使涂层的耐磨耐蚀等性能显著提高。

从图8中可以看出涂层组织中晶粒尺寸分布均匀，通过查 WC 的 PDF 卡片，并对样品选区电子衍射谱进行标定可知，衍射谱为六方晶体结构的 WC 相(图8a中①处)，Co 区为非晶相的 WC+Co(Cr)复相的共晶组织(图8a中②处)。通过标定其晶体学参数，得到其晶面间距及晶格参数等信息，WC 的 PDF 卡片中， $d=0.25169$ nm (实测 $d=0.260061$ nm)，对应的晶面 $(10\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}00)$ ， $d=0.18829$ nm (实测 $d=0.196136$ nm/ 0.195427 nm)，对应的晶面 $(10\bar{1}1)$ 和 $(1\bar{1}01)$ 。

图9是 WC-10Co-4Cr 涂层中另外一种典型的 TEM 照片。从图9a可以看出，涂层中的晶粒没有如图8a中 WC 晶粒那样明显的棱角，其边界呈圆弧状，其形成的原因是在喷涂过程中，细小的 WC-10Co-4Cr 喷涂粉末，在高温和氧气流的作用下，因其体积小，颗粒本身温度很高，导致 WC 晶粒发生氧化脱碳反应而生成缺碳相。结合 WC-10Co-4Cr 涂层的形成特点及 WC-10Co-4Cr 涂层的 XRD 图谱(图4)，通过查 W_2C 的 PDF 卡片，并对样品选区电子衍射花样进行标定可知，衍射谱为六方晶体结构的 W_2C 相(图9a中③处)。通过标定其晶体学参数，得到其晶面间距及晶格参数等信息， W_2C 的 PDF 卡片中， $d=0.17477$ nm (实测 $d=0.18109$ nm)，对应的晶面 $(10\bar{1}2)$ 和 $(1\bar{1}02)$ ， $d=0.22752$ nm (实测 $d=0.23459$ nm/ 0.23640 nm)，对应的晶面 $(10\bar{1}D)$ 和 $(1\bar{1}01)$ 。

在图9a中③处做 EDS 分析，得到其 EDS 能谱，从原子分数和质量分数，结合衍射谱的标定和 XRD 图谱，可以判定图9a中③处晶粒为 W_2C 。在图9a中④处做 EDS 分析，从原子分数和质量分数，可以看出此处单质 Cr 富集，并可判定图9a中④处显微组织为 WC+Cr 复相。其形成的原因是因为超音速火焰喷涂工

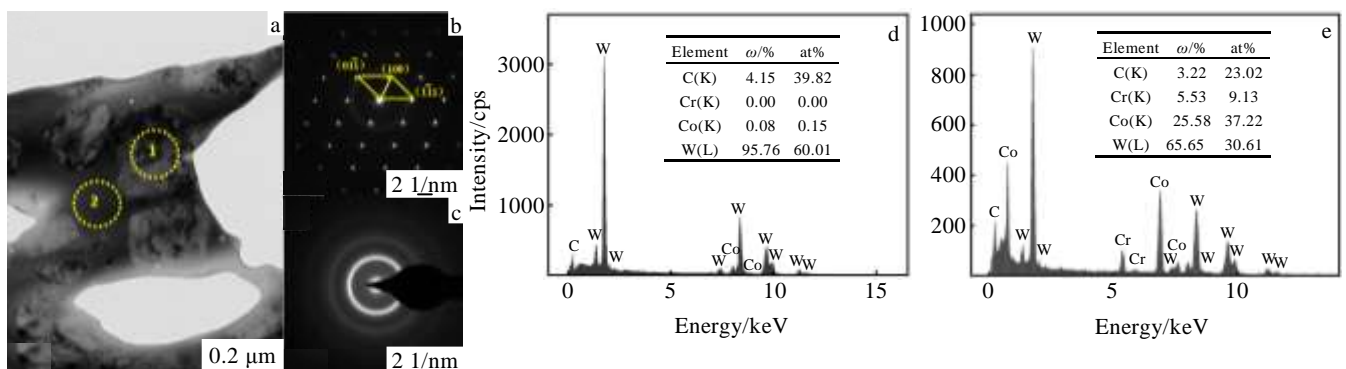


图8 涂层的 TEM 照片、选区电子衍射谱及 EDS 分析

Fig.8 TEM image (a), SAED pattern (b, c), and EDS spectra (d, e) of the coating: (b) SAED pattern of position ① in Fig.8a; (c) SAED pattern of position ② in Fig.8a; (d) EDS spectrum of position ① in Fig.8a; (e) EDS spectrum of position ② in Fig.8a

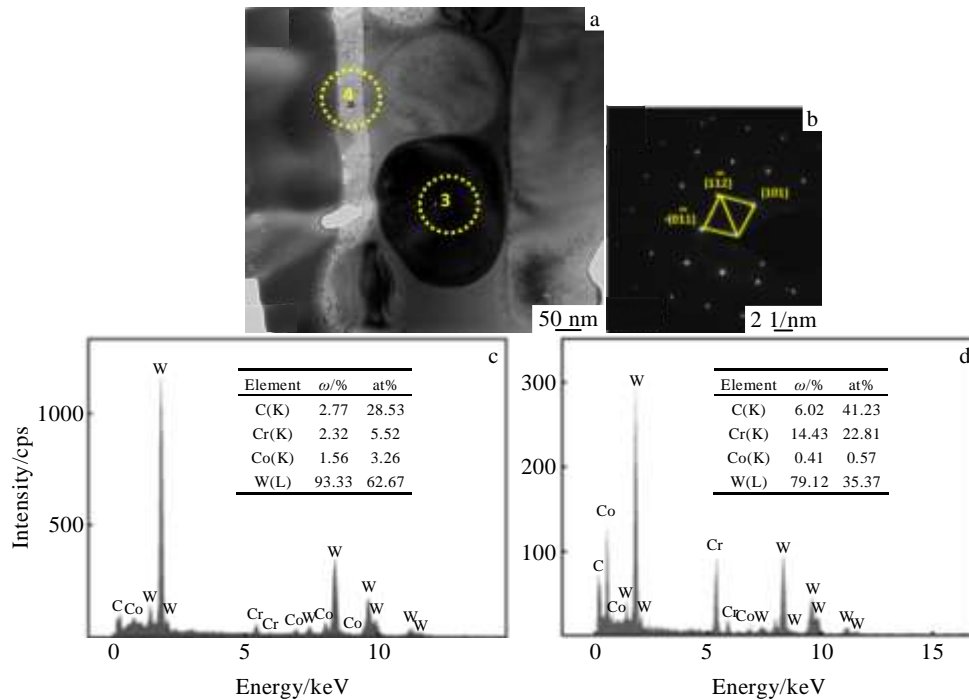


图 9 涂层的 TEM 照片、选区电子衍射花样及 EDS 分析

Fig.9 TEM image (a), SAED pattern (b), and EDS spectra (c, d) of the coating: (c) position ③ in Fig.9a; (d) position ④ in Fig.9a

艺焰流温度超过 2700 °C，WC 粉末在飞行过程中，熔点较低的 Co（熔点 1495 °C）和 Cr（熔点 1857 °C）^[7] 先开始熔化，同时在粉末飞行的过程中熔点较高的 Cr 随喷涂粒子的冷却先行从液相中凝固析出，形成固相单质 Cr 并存在于液相 Co 中。液相 Co 与固相 WC 晶粒之间是固液界面相接，同时液相的 Co 与固相单质 Cr 也是固液界面相接。单质 Cr 在扩散过程中，其表面张力 ($\sigma=1628$ mN/m) 小于 Co ($\sigma=1870$ mN/m) 的，造成 Cr 易于向固相的 WC 晶粒和固相的 Cr 粒子表面富集，形成富 Cr 带，并且造成在富 Cr 带附近的 Co 区中 Cr 的含量低于其在喷涂粉末中的平均含量。

3.2 涂层显微组织 Cr 的分布及特征

Cr 是 WC-10Co-4Cr 涂层中重要的元素，不仅显著提高了涂层中硬质相 WC 颗粒与粘结相 Co 的结合强度，而且使 WC-10Co-4Cr 涂层具有更加优良的耐磨损和抗腐蚀性能。即 WC-10Co-4Cr 涂层不但具有 WC-Co 涂层的高硬度、高结合强度和耐磨性的特点，同时还具有更为优异的耐腐蚀性。因此，探讨 Cr 元素在 WC-10Co-4Cr 涂层中存在形式及分布，对研究其在 WC-10Co-4Cr 涂层中耐磨损和抗腐蚀性能的作用，具有重要的意义。

通过图 8、图 9 对 WC-10Co-4Cr 涂层显微组织的分析可以看出，Cr 元素在 WC-10Co-4Cr 涂层中广泛分布，并以非晶态 WC+Co (Cr) 复相的共晶组织存在

于涂层中。粘结相 Co 的非晶态使涂层中的孔隙度进一步降低，硬质相 WC 相与粘结相 Co 相的结合更为紧密，从而提高了 WC-10Co-4Cr 涂层在耐磨损和抗腐蚀等方面的性能。

在 WC-10Co-4Cr 涂层中，除了存在图 8、图 9 的情况，还存在类似图 9 的情况，如图 10、图 11。在图 10 的 WC-10Co-4Cr 涂层的 TEM 照片中位置 E 和 F 处做 EDS 分析，从原子分数和质量分数，可以判定 E 处为单质 Cr 的富集区，F 处的单质 Cr 的含量比 E 处低，存在 Cr 元素的富集扩散。

在图 11 的 WC-10Co-4Cr 涂层的 TEM 照片中 A、B、C 和 D 处做 EDS 点分析，结果如表 3 所示。在图 12 的 WC-10Co-4Cr 涂层的 TEM 照片中的 WC 晶粒和 Co 区之间做 EDS 线分析。从表 3 中的原子分数和质量分数及图 12 的 EDS 元素线扫描可以看出，在 WC 晶粒和 Co 区之间，Co 的含量逐渐升高；而 Cr 的含量在 WC 晶粒和白色带状区域之间是逐渐升高，在白色带状区域 Cr 的含量达到最高值，在白色带状区域和 Co 区之间 Cr 的含量开始逐渐降低。形成的原因是在超音速火焰 HVOF 喷涂过程中，焰流温度较高（超过 2700 °C），WC 粉末在飞行过程中，经过加热、熔化，其中熔点较高的 WC 晶粒（WC 的熔点 2775 °C）^[15] 未熔化或部分熔化，固相 WC 晶粒可以作为熔点较低的液相的 Co 和 Cr 的形核基底。粉末在飞行过程中，

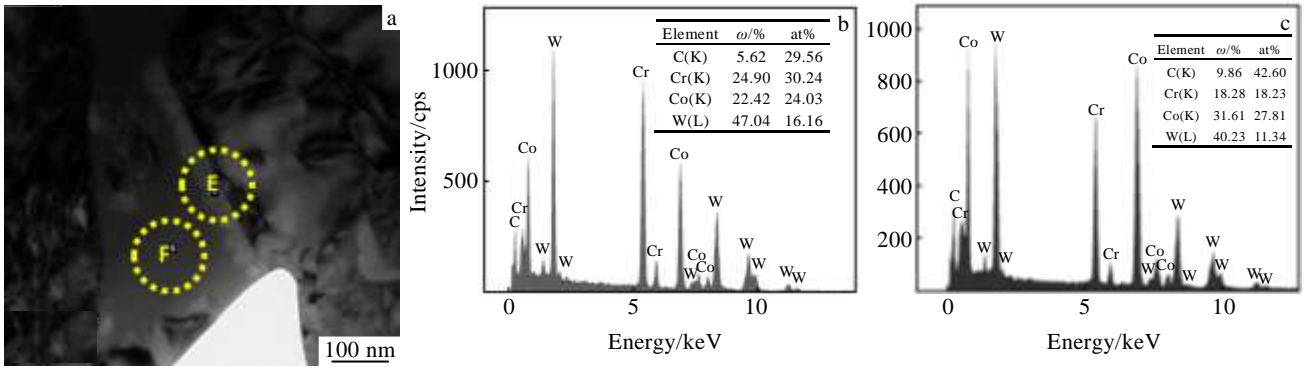


图 10 涂层的 TEM 照片及 EDS 能谱分析

Fig.10 TEM image (a) and EDS spectra analysis (b, c): (b) position E in Fig.10a and (c) position F in Fig.10a

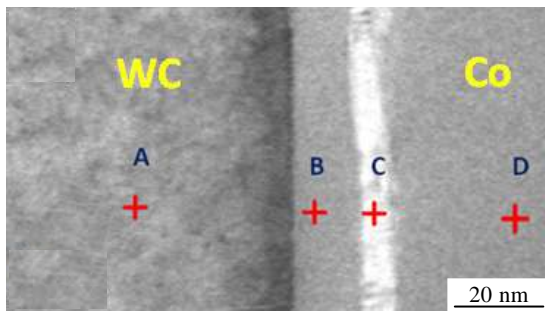


图 11 涂层的 TEM 照片及 EDS 元素分析

Fig.11 TEM image of the coating

表 3 图 11 中 EDS 元素分析

Table 3 EDS element analysis in Fig.11

Element content	Position A	Position B	Position C	Position D
Cr, ω/%	2.69	7.83	13.71	10.55
Cr/at%	7.54	14.84	23.45	16.86
Co, ω/%	1.62	23.49	27.85	38.29
Co/at%	4.02	39.25	42.03	53.98

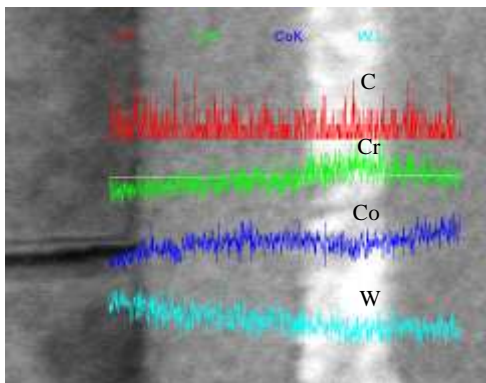


图 12 涂层的 EDS 元素线扫描

Fig.12 EDS element line scanning of the coating

熔点较低的 Co 和 Cr 在高温下迅速熔化成液体，且随温度的降低熔点较高的 Cr 依附固相的 WC 晶粒先行凝固析出，形成的固相单质 Cr 存在于液相 Co 中，即在高温条件下形成了液相且含 Cr 的 WC+Co (Cr) 复相共晶组织，并且未溶解的 WC 存在于其间。因为 Cr 在扩散过程中，其表面张力大于 Co 的表面张力，造成 Cr 易于依附固相 WC 晶粒和固相的单质 Cr 表面而富集、长大，从而形成富 Cr 带。因为 Co 的熔点低，故最后凝固区域 Co 的含量较高。飞行的颗粒其表面是部分或全部为熔融的液体，碰到温度较低的基体表面时，导致其迅速降温即骤冷，故在基体表面形成含 Cr 的 WC+Co(Cr)复相的共晶组织为非晶态。另外，粉末颗粒在焰流中的加热、融化、加速，碰撞温度低于焰流的基体，产生骤冷而冷却沉积，最终形成涂层的时间很短。因此，形成的富 Cr 带的尺寸也很小，一般在 10 nm 左右。

4 结 论

1) 所制备的 WC-10Co-4Cr 涂层以六方晶体结构的 WC 相为主，并含有非晶结构的粘结相 Co(Cr)，同时涂层中存在少量的六方晶体结构的 W₂C 相和非晶复相 W₂C+Co(Cr)。

2) 对超细/纳米结构的 WC-10Co-4Cr 涂层中元素 Co 和 Cr 的分布进行量化分析，得到其从 WC 晶粒到相界再到共晶区再到 Co 区的变化规律。Co 的含量是逐渐升高；Cr 的含量在 WC 晶粒和白色带状区域之间是逐渐升高；在白色带状区域 Cr 的含量达到最高值；在白色带状区域和 Co 区之间 Cr 的含量逐渐降低。

3) 结合 WC-10Co-4Cr 复合粉末和超音速火焰喷涂工艺的特点，阐释了 Cr 在 WC-10Co-4Cr 涂层分布状态的形成原因，并讨论了对涂层耐磨和耐腐蚀等性能的影响。

参考文献 References

- [1] Ding Zhangxiong(丁彰雄), Wan Wenchen(王文晨), Zhao Hui (赵辉) *et al.* *J Therm Spray Technol*(热喷涂技术)[J], 2012, 4(2): 1
- [2] Song Xiaoyan(宋晓艳). *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2010, 25(3): 23
- [3] Zhou Kesong(周克崧), Deng Chunming(邓春明), Liu Min(刘敏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(4): 671
- [4] Berger Lutz-Michael. *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2015, 49: 350
- [5] Li Xuewei(李学伟), Meng Yin(孟银), Wang Peng(王鹏) *et al.* *China Tungsten Industry*(中国钨业)[J], 2014(2): 28
- [6] Yang Weihua(杨伟华), Cui Xiangzhong(崔向中). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(S2): 197
- [7] Han Tao(韩滔), Deng Chunming(邓春明), Liu Min(刘敏) *et al.* *J Chin Ceram Soc*(硅酸盐学报)[J], 2014, 42(3): 409
- [8] Souza V A D, Neville A. *J Therm Spray Technol*[J], 2006, 15(1): 106
- [9] Zhang Jiuxing(张久兴), Song Xiaoyan(宋晓艳), Liu Wenbin(刘文彬). *China Patent*(中国专利), 200610165554.2[P]. 2006
- [10] Liu Wenbin(刘文彬), Song Xiaoyan(宋晓艳), Zhang Jiuxing(张久兴) *et al.* *China Powder Industry*(中国粉体工业)[J], 2008(1): 19
- [11] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al.* *Mater Chem Phys*[J], 2008, 109(2-3): 235
- [12] Liu W B, Song X Y, Zhang J X *et al.* *Int J Refract Met Hard Mater*[J], 2009, 27(1): 115
- [13] Hong Sheng, Wu Yuping, Zheng Yugui *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 235(22): 582
- [14] Picas J A, Rupérez E, Punset M *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2013, 225(225): 47
- [15] Wu Chonghu(吴冲浒). *Cemented Carbide*(硬质合金)[J], 1999(4): 201

TEM Characterization and Performance Analysis of Ultrafine/Nanostructured WC-10Co-4Cr Coating

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

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

Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The ultrafine/nanostructured WC-Co composite powder was synthesized by reduction and carburization reactions, and then Cr was added to the powder to obtain WC-10Co-4Cr composite powder; afterwards, the WC-10Co-4Cr composite powder was agglomerated to prepare the composite powder feeding that was used in spraying; finally the ultrafine/nanostructured WC-10Co-4Cr coating was prepared by high velocity oxygen fuel (HVOF). The phases, elemental distribution and microstructure of the coating were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM), and then the wear resistance and corrosion resistance of the coating were tested. The results show that the main phase of the coating is WC, the binding phase of amorphous structure is Co(Cr), and there is a little W_2C phase of hexagonal crystal structure and $W_2C+Co(Cr)$ multiphase of amorphous. The change rule of WC grain was obtained from phase boundary to eutectic area to Co area by the quantitative analysis of distribution of Co and Cr element in coating. Combined WC-10Co-4Cr composite powder and the process characteristics of HVOF, we explained the causes of Cr distribution in the WC-10Co-4Cr coating, and discussed its influence on the coating performance.

Key words: in situ synthesis; high velocity oxygen fuel; ultrafine/nanostructured WC-10Co-4Cr coating; microscopic structure

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