

等离子喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的组织演变与抗腐蚀磨损性能

袁晓静, 查柏林, 陈小虎, 禹志航, 王新军, 阳能军, 姚春江

(火箭军工程大学, 陕西 西安 710025)

摘要: 为提高不锈钢表面的抗腐蚀耐磨损性能, 利用等离子喷涂的方法制备了 2 种晶粒尺寸的 WC-10Co-4Cr 涂层, 采用 SEM 及 EDS、XRD 表征了涂层的组织和物相结构, 进行了不同温度下的摩擦磨损试验, 研究分析了晶粒尺寸对涂层组织与摩擦性能的影响。研究表明: WC-10Co-4Cr 涂层微观结构中包含 WC、W₂C、W₆Co₆C, 还存在 Co/Cr(W, C)、W₂(C, O)相; 微米涂层中存在析出的 W₂C 沿 WC 颗粒表面外延生长的包覆结构, 而纳米 WC 涂层中, 团聚粒子沿扁平粒子边界收缩, 减少了扁平粒子内部的垂直贯穿裂纹。在室温和 200 °C 时, 纳米 WC-10Co-4Cr 涂层的摩擦系数与平均磨损率均优于微米涂层。纳米 WC-10Co-4Cr 涂层在室温磨损的机制为硬质颗粒诱发的犁削磨损, 在 200 °C 时为以粘着磨损为主与微域犁削相结合的磨损形式。在 3.5%NaCl 溶液中的电化学特性显示, WC-10Co-4Cr 涂层将 1Cr18Ni9Ti 基体的腐蚀电位由 -612 mV 提高到 -317~-252 mV, 腐蚀倾向得以减弱。

关键词: 等离子喷涂; WC-10Co-4Cr; 微观结构; 显微硬度; 摩擦磨损

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0473-09

1Cr18Ni9Ti 不锈钢具有优异的抗晶间腐蚀能力, 但由于其表面硬度低、易粘着、耐磨性较差等原因, 影响其作为航空航天装备关键摩擦副的应用。目前较多的改性方法是采用热喷涂涂层进行防护和强化, 如 WC-10Co-4Cr 涂层因拥有优异的耐腐蚀性能、较高的高周疲劳性能而得到重视^[1,2]。

该涂层主要采用超音速火焰喷涂技术制备^[3-5]。但自从王海军^[6]报道了超音速等离子喷涂 WC-Co 涂层的质量优于超音速火焰喷涂(HVOF)涂层之后, 杜三明^[7]等通过调整等离子喷涂工艺参数, 制备出性能与 HVOF 相近的 WC 类涂层。随后, 王文昌^[8]等利用等离子喷涂制备了 WC-12Co 涂层并研究了涂层界面特征。Deen^[9]等在 AISI 321 基体表面制备了等离子喷涂 WC-12Co 涂层, 陈小明^[10]等在 Cr13Ni4Mo 不锈钢表面等离子喷涂制备了微米 WC-10Co-4Cr 涂层, 等离子喷涂逐渐成为制备 WC-10Co-4Cr 涂层的可靠工艺。但如何获得优异的性能尚需研究。

这需从微观结构的优化探索。对超音速火焰喷涂涂层微观结构演化的研究较多。如, Avnish Kumar^[11]等发现, WC-10Co-4Cr 涂层的磨损抗力与 WC 晶粒尺寸紧密相关。Gong 等^[12]研究显示, 涂层微观结构与磨损率之

间存在一定关系, 而且 1.2 μm WC 颗粒涂层具有最好的耐磨性。倪继良^[13]等研究显示, 超音速火焰喷涂 WC 粒度为 0.3~0.5 μm 的 WC-10Co-4Cr 涂层的耐磨粒磨损性能较好。王学政^[14]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 Cr 获得 WC-10Co-4Cr 复合粉末, 获得了优异性能。显然, 在 0.3~3 μm 内, WC 粒度对涂层的微观结构与性能影响很大。但等离子喷涂温度过高会导致喷涂粒子熔化、WC 颗粒脱碳分解程度高, 出现 W₂C, 单质 W 和 Co₆W₆C 等产物, 影响涂层的硬度和耐磨性能^[15,16]。

本实验采用等离子喷涂制备不同 WC 粒度的 WC-10Co-4Cr 涂层, 分析微观结构演变, 研究其对制备涂层性能的影响, 期望弄清涂层微观结构对摩擦学特性的影响规律, 为 WC-Co(Cr)耐磨涂层制备提供技术支撑。

1 实验

图 1 为 WC-10Co-4Cr 团聚粉末。图 1a 为微米团聚粉末(记为 MWC), 其中 WC 尺寸为 2.2~2.7 μm, 造粒后尺寸为 15~53 μm, 松装密度 4.92 g/cm³; 图 1b 为纳米团聚粉末(记为 NWC), WC 晶粒尺寸 ≤ 300 nm, 造粒后团聚粒子尺寸为 15~45 μm, 松装密度为 5.51 g/cm³。

收稿日期: 2018-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(51405497)

作者简介: 袁晓静, 男, 1979 年生, 博士, 副教授, 火箭军工程大学 3304 分队, 陕西 西安 710025, 电话: 029-84743375, E-mail: yuanxj2003@163.com

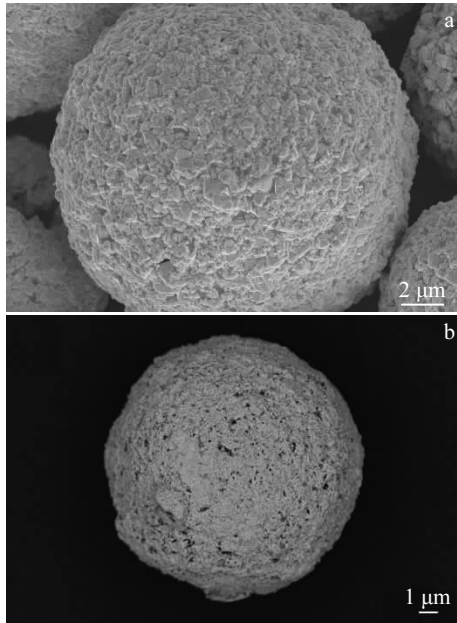


图 1 不同 WC 粒度的 WC-10Co-4Cr 团聚粉末

Fig.1 WC-10Co-4Cr agglomerated powders: MWC (a) and NWC (b)

采用 Oerlikon Metco-9M 等离子喷涂设备制备涂层，主气、送粉气均为氩气，工艺参数见表 1。基体为 $\Phi 25.4$

表 1 等离子喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的工艺参数

Table 1 Process parameters of plasma spraying WC-10Co-4Cr coatings

Ar flow rate/ $\times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	H ₂ flow rate/ $\times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	Current/A	Voltage/V	Powder injection rate/ $\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$	Spray distance/mm
2.786	0.107	560	60	50	130

2 实验结果

2.1 涂层的微观结构与物相

图 2 为等离子喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层微观结构。图 2a 显示，纳米 WC-10Co-4Cr 涂层与 1Cr18Ni9Ti 基体结合紧密，扁平粒子边界存在明显的收缩特征，孔隙和裂纹主要分布于粒子扁平化层状结构之间，着色法测得平均孔隙率为 1.42%(图 2b)。微米涂层中(图 2c)，扁平粒子内部存在垂直裂纹(图 2d)，孔隙主要分布于 WC 颗粒与 Co 相的界面处，且平均孔隙率为 2.42%。

图 3 为不同 WC 粒径的 WC-10Co-4Cr 粉末与涂层的 XRD 图谱。图中 WC-10Co-4Cr 粉末组成主要为 Co 相和 WC 相，衍射峰半高宽随粒度减小而变宽。两种粒径 WC-10Co-4Cr 涂层的 XRD 图谱主要由 WC、W₂C、W 和 η 相(Co₆W₆C)以及 CoCr(W,C)相组成，且 W₂C 和 W 的衍射峰较强。这说明 WC 脱碳生成了 W₂C，且 WC 粒度越小，C 向 Co 相内扩散速度越快，这又加速了 WC 脱碳，Co、Cr 与碳化物反应生成 η 相。Co₆W₆C 和 W

mm \times 8 mm 的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢，采用喷砂预处理。

粉末与涂层的物相结构采用 Philips X Pert Pro M 型 X 射线衍射仪分析，工作电压和电流分别为 40 kV 和 20 mA，衍射步长为 0.02°。微观组织形貌采用 Nano430 和 S-3700N 扫描电镜观察，利用能谱仪分析样品成分。

采用拉伸法测试涂层试样的结合强度，将涂层试样与对偶件用普莱克斯固体胶片粘接，经 0.05 MPa、180 °C 固化 3 h 后，在 JDL-50KN 拉伸机上测量。并采用 HVS-1000 显微硬度计测试涂层显微硬度，载荷为 2.94 N，压载时间为 15 s。

摩擦试验在 MMW-1A 摩擦磨损试验机上进行，摩擦副为 Si₃N₄球，载荷 150 N，转速 200 r/min，时间 30 min；高温干摩擦试验在 MMU-5GL 端面摩擦磨损试验机上进行，选定 GCr15 为摩擦副，载荷 100 N，转速 120 r/min，时间 60 min，温度 200 °C。试验前后清洗试样，烘干后用 TG328A 型分析天平称重。进行 3 次试验，取平均值作为摩擦学参数，用扫描电镜观察磨痕并用能谱进行微区成分分析。

采用 PAR4000 电化学综合测试系统对试样进行电化学分析，选择 3.5%NaCl 溶液，测试温度为 30 \pm 1 °C。动电位稳态极化曲线测试采用电位控制法，电位扫描速率为 1 mV/s。腐蚀电流通过 Tafel 外推法求得。

的生成随 WC 颗粒减小明显过热，CO 和 CO₂ 逸出后留下气孔(如图 2b, 2d)。CoCr(W,C)相的衍射峰表明 Co、Cr 在高温下和 W, C 元素固溶，形成了 W-C-Co-Cr 的 γ 相固溶体^[17,18]。

同时，XRD 图谱的 2 θ 在 37°~45°之间的散射峰明显宽漫，显示涂层中存在非晶相，还存在 W₂(C,O)^[19]。W₂C 存在于含有 Co、Cr、W 和 C 的混合相中^[20]，由于粉末沉积时冷却速度太高(达 10⁷ K/s)，形成以 γ 相为主的 W-C-Co-Cr 的非晶态物质。

2.2 力学性能

不同 WC 粒度的 WC-10Co-4Cr 涂层的显微硬度如表 2 所示，其值明显高于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢基体，且纳米 WC-10Co-4Cr 涂层平均硬度更大，显然，涂层耐磨性能也越好。

同时，测得等离子喷涂纳米 WC-10Co-4Cr 涂层的结合强度为 59.6 MPa，微米 WC-10Co-4Cr 涂层 48.8 MPa。这是由于纳米 WC-10Co-4Cr 扁平粒子间搭接更充分，且比微米涂层中的裂纹更少。

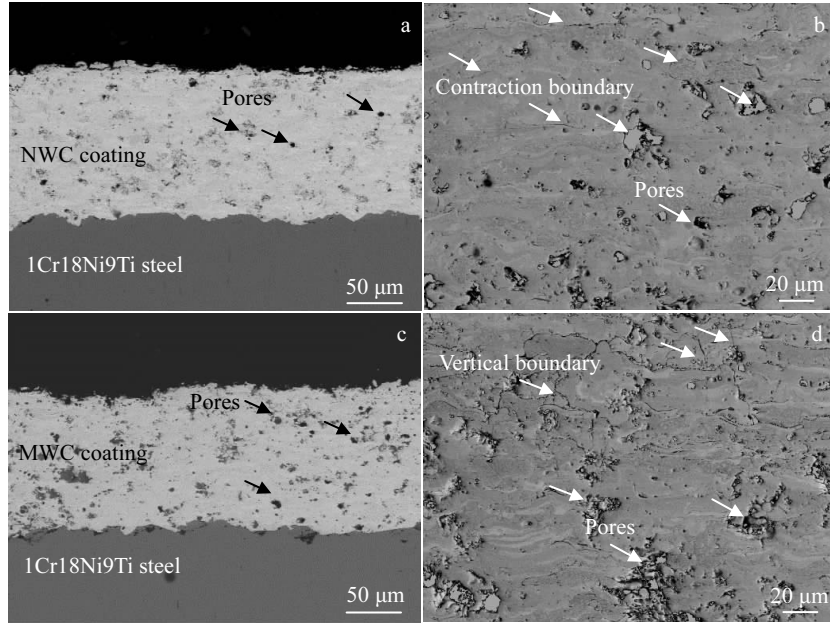


图 2 不同 WC 粒度的 WC-10Co-4Cr 涂层（截面）的微观结构

Fig.2 Microstructures (vertical profile) of WC-10Co-4Cr coating: (a, b) NWC coating and (c, d) MWC coating

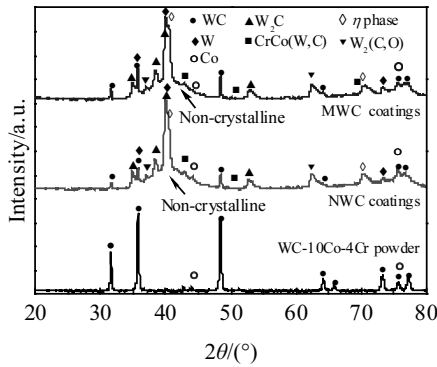


图 3 不同 WC 粒度的 WC-10Co-4Cr 涂层的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of WC-10Co-4Cr coating with different WC particle sizes

表 2 不同 WC 粒度的 WC-10Co-4Cr 涂层的显微硬度
Table 2 Microhardness of WC-10Co-4Cr coating with MWC and NWC (×10 MPa)

Sample	HV _{0.3}					Mean HV _{0.3}
MWC	1355	1140	1034	1277	1152	1182.3
	1195	1195	1173	1162	1140	
NWC	1334	1278	1256	1316	1253	1301.5
	1279	1198	1465	1371	1265	

2.3 涂层耐摩擦磨损性能

不同 WC 粒径的 WC-10Co-4Cr 涂层的摩擦系数与

磨损率如表 3 所示。30 °C 时，微米涂层的摩擦系数平均为 0.507，平均磨损率为 8.768×10⁻⁶ g/Nm；纳米 WC 涂层的摩擦系数为 0.480，磨损率为 8.198×10⁻⁶ g/Nm。200 °C 时，微米涂层摩擦系数平均为 0.833，平均磨损率为 12.031×10⁻⁶ g/Nm；纳米涂层摩擦系数平均为 0.797，平均磨损率为 7.386×10⁻⁶ g/Nm。温度升高时，2 种涂层的摩擦系数均增加，但是纳米涂层的摩擦系数小，纳米 WC-10Co-4Cr 涂层的平均磨损率相对稳定。

2.4 涂层的电化学性能

图 4 为两种涂层及不锈钢基体在 3.5%NaCl 溶液中的极化曲线。1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中出

表 3 不同温度下涂层的摩擦磨损性能

Table 3 Friction and wear properties of the coating at different temperatures

Sample	Friction coefficient	Wear loss/mg	Mean friction coefficient	Wear rate/ ×10 ⁻⁶ g:(N·m) ⁻¹
MWC (30 °C)	0.522	27.1	0.507	8.768
	0.516	28.9		
	0.483	31.1		
NWC (30 °C)	0.497	25.5	0.480	8.198
	0.488	27.8		
	0.454	26.4		
MWC (200 °C)	0.9237	35.1	0.833	12.031
	0.8398	54.9		
	0.7346	29.5		
NWC (200 °C)	0.8424	19.7	0.797	7.386
	0.8099	27.6		
	0.7386	24.5		

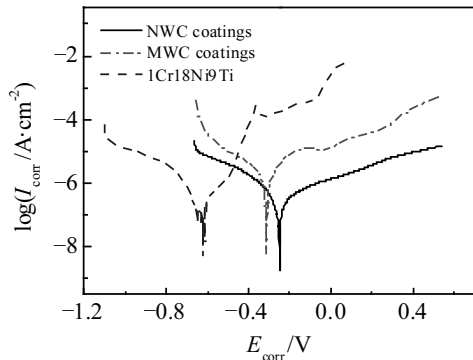


图 4 WC-10Co-4Cr 涂层及基体在盐溶液中的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of WC-10Co-4Cr coating and the substrate in salt solution

现孔蚀,不同 WC 粒径的 WC-10Co-4Cr 涂层在 3.5%NaCl 溶液中呈现钝化特征。

表 4 为 WC-10Co-4Cr 涂层以及 1Cr18Ni9Ti 基体在 3.5%NaCl 溶液中的极化值。1Cr18Ni9Ti 基体以及不同 WC 粒径的 WC-10Co-4Cr 涂层的腐蚀电位分别为-612、-317 与-252 mV,在基体表面沉积 WC-10Co-4Cr 涂层后腐蚀倾向会大幅减小。WC-10Co-4Cr 涂层腐蚀速率和腐蚀电流密度显示,涂层将 1Cr18Ni9Ti 基体的腐蚀电流密度由 $8.70 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 降低至 $2.70 \sim 3.95 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,基体的耐盐腐蚀能力得到改善。

3 分析与讨论

3.1 等离子喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的微观结构演变

由于等离子喷涂温度高,可能会导致 WC-10Co-4Cr 粉末几乎全部熔化,但涂层的微观结构显示仍然存在 WC 颗粒,其含量与原始颗粒熔化程度有关(图 2b, 2d)。研究表明,熔滴呈先扁平化后凝固的趋势^[21],使得已熔化部分与未熔化部分在涂层中的表现是不同的。可见,等离子喷涂温变大会导致 WC-10Co-4Cr 涂层不同的微观结构。

不同 WC 粒度 WC-10Co-4Cr 涂层的微观结构如图 5a, 5b 所示,对应区域的能谱分析如图 5c~5f 所示。微米 WC-10Co-4Cr 涂层存在裂纹,纳米涂层扁平粒子存在明显界面。由于涂层沉积时,W、Co/Cr 含量不会损失,

表 4 WC-10Co-4Cr 涂层及基体在盐溶液中的极化值

Table 4 Polarization values of WC-10Co-4Cr coating and the substrate in salt solution

Sample	Corrosion potential	Corrosion current	Corrosion rate,
	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$V/\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$
1Cr18Ni9Ti	-612	8.70	1.00
MWC	-317	3.95	0.43
NWC	-252	2.70	0.30

W/(Co,Cr)原子比可以反映各相的分布特征。图 5c 中,纳米 WC 构成的 WC-10Co-4Cr 涂层“Spectrum 1”区域中 W/(Co,Cr)原子比为 9.863;微米 WC-10Co-4Cr 涂层中“Spectrum 4”区域中 W/(Co,Cr)原子比为 3.056(图 5f),其融入 CoCr 基体中更彻底,因而微观结构特征不同。

因此,需要分析涂层中 γ 相固溶体与 η 相的特征。图 6a, 6b 中的衬度显示了粒子沉积凝固时的微观结构特征。纳米涂层 WC 与 CoCr 存在融合区(图 6a),而微米涂层中 WC 与 Co 存在明显的边界(图 6b),局部有结晶颗粒。图 6c 显示,WC 周围的壳状包覆层,根据 XRD 图谱推断为 W_2C 。由于其位于扁平粒子内部,显然是冷却过程中析出的。在扁平粒子边界过渡区还出现了 CoCr(W,C)非晶固溶体(图 3, 图 5d)。

微米涂层中(图 6d),由于过热,C 元素不断氧化烧损扩散,WC 颗粒界面处的 W 元素升高,导致 W/C 接近 2:1 时,WC 颗粒与液相的界面处为 W_2C 提供了良好的形核位置,析出的 W_2C 沿 WC 颗粒表面外延生长呈现出 W_2C 包覆 WC 的结构。在 Co/Cr 区形成了尺寸为 10~20 nm 的棒状 γ 相嵌入 Co 中,而 η 相与 WC 晶粒清楚分离,呈现枝状晶。在高温作用下,微米团聚粒子的 WC 颗粒局部产生熔化与 Co 产生固溶,在扁平粒子界面处出现 W_2C 、 η 相结晶界面,随着温度下降,从贫 C 液相中析出,粒子边界的富 CoCr 区域析出 η 相,形成沿着 WC 颗粒的界面外延生长的包覆结构。纳米 WC 团聚粒子由于在高温作用下 WC 与 CoCr 更容易产生非晶固溶体,沉积过程析出界面不明显(图 6e)。这说明纳米涂层沉积时,扁平粒子表面以脱碳反应产生 W_2C 为主,扁平粒子内部的纳米 WC 首先与 CoCr 结晶固溶,并在 WC-CoCr 界面产生 CoCr(W,C)固溶体(γ 相)。

3.2 不同温度下涂层的摩擦磨损行为

图 7 为室温、150 N 下 2 种粒度 WC 制备的 WC-10Co-4Cr 涂层与 Si_3N_4 摩擦副作用后的表面磨痕形貌。涂层表面存在 WC 硬质凸点。对硬质凸点表面的元素进行分析,发现在暗衬度区域含有 W、C,以及 Si 元素(表 5),说明涂层与 Si_3N_4 进行摩擦时,涂层表面发生了 Si_3N_4 转移,但亮衬度区域未发现 Si 元素的沉积。说明在室温下 Si_3N_4 硬质相在压应力作用下嵌入硬质接触区。

室温摩擦过程中,微米涂层磨痕中存在硬质凸点(图 7a),Co/Cr 相首先被切削和挤压。随着磨损时间推移,涂层中 WC 颗粒对 Si_3N_4 表面产生犁削而导致 Si_3N_4 颗粒附着于涂层磨痕表面(图 7b),并与 WC 磨粒共同产生二次磨损,在 Co/Cr 富集区域产生犁削。微米 WC-10Co-4Cr 涂层磨损的主要因素为表面 WC 硬质颗粒相与 Si_3N_4 硬质磨粒进行微切削引发犁削。摩擦剪应力还导致亚表层萌生微裂纹扩展至表面,形成垂直裂纹,诱发疲劳剥落。

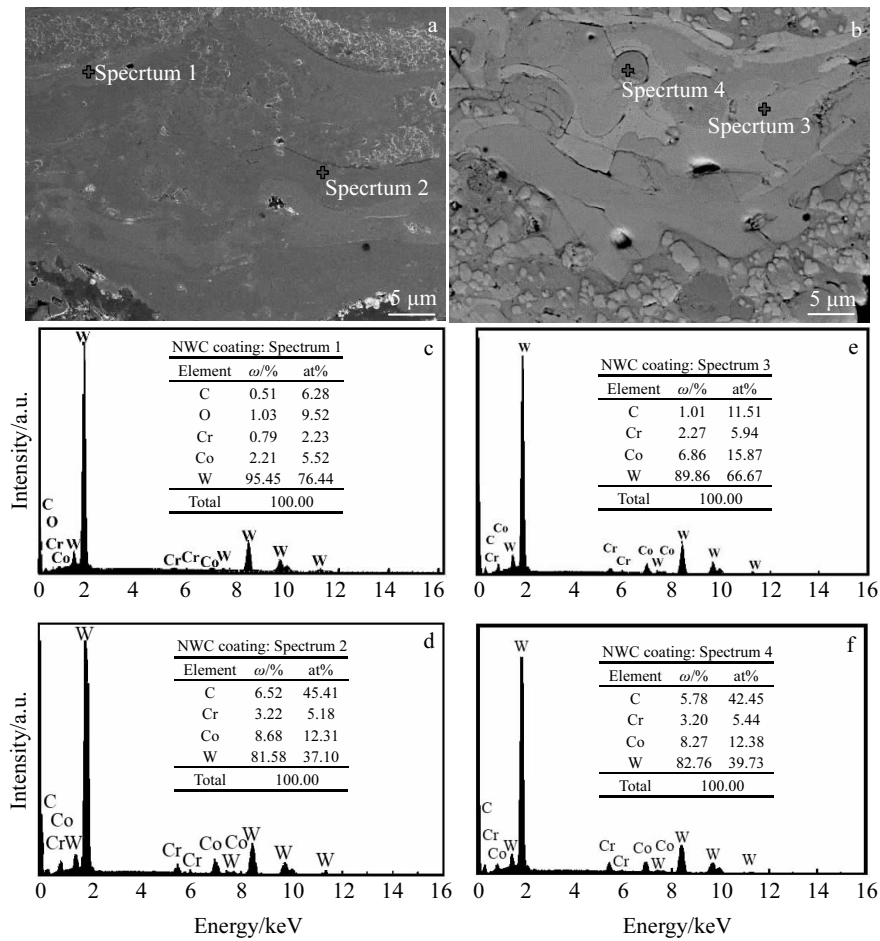


图 5 不同 WC 粒度 WC-10Co-4Cr 涂层的微观组织及对应位置的能谱分析

Fig.5 Microstructures (a, b) and energy spectra results (c~f) of WC-10Co-4Cr coating: (a, c, d) NWC coating and (b, e, f) MWC coating

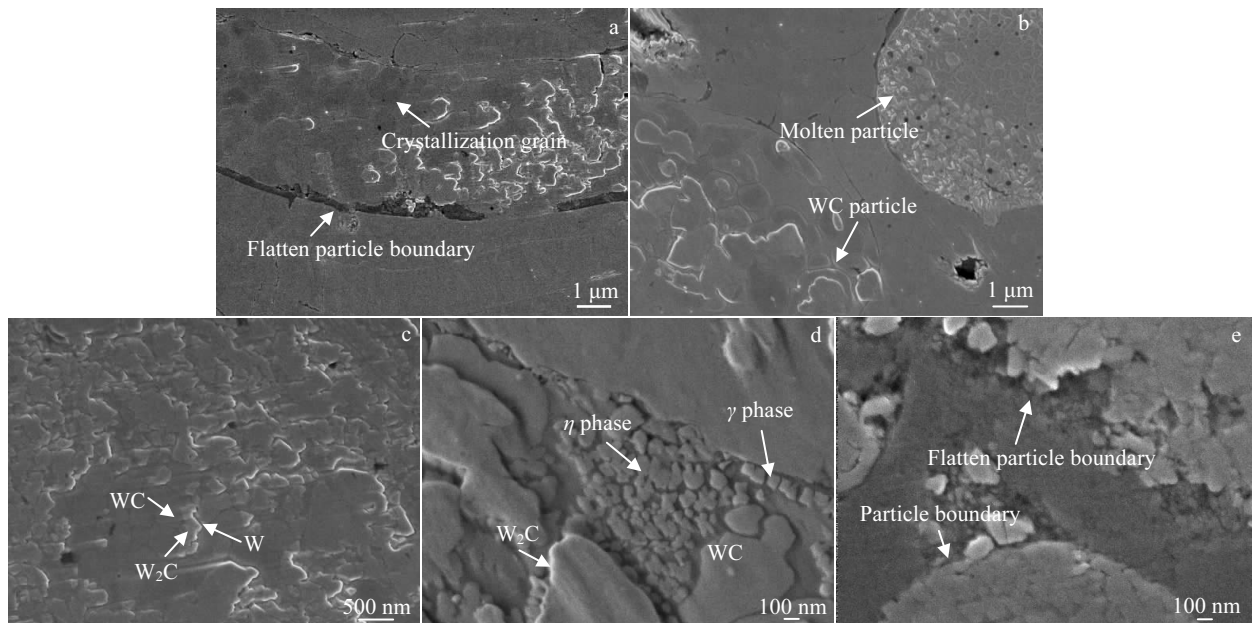


图 6 扁平粒子微观形貌特征

Fig.6 Microscopic morphologies of flat particles: (a, c, e) NWC coating and (b, d) MWC coating

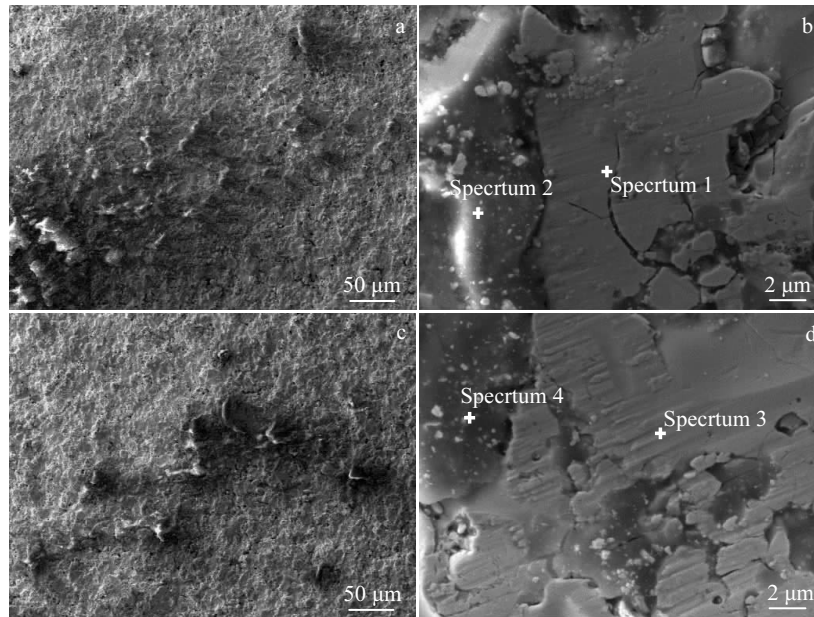


图 7 室温下不同 WC 粒度 WC-10Co-4Cr 涂层的磨痕与能谱分析位置

Fig.7 Scratch and energy spectra analysis positions of WC-10Co-4Cr coatings at room temperature: (a, b) MWC coating and (c, d) NWC coating

表 5 图 7 中对应位置的能谱分析结果
Table 5 Analysis results of energy spectrum at the corresponding positions in Fig.7 (at%)

Elements	MWC coating		NWC coating	
	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4
C	5.60	0.92	0	1.47
O	37.48	72.31	14.75	63.97
Si	0	20.60	0	23.65
Cr	3.03	0.71	8.16	1.33
Co	6.58	1.25	18.06	2.73
W	47.31	4.20	59.03	6.86

相比而言, 纳米 WC-10Co-4Cr 涂层在相同载荷时的磨痕较轻(图 7c), 磨痕表面 WC 硬质凸点较少。涂层磨痕表面未出现明显的垂直裂纹(图 7d), 磨痕区磨屑较少, 但犁削较微米涂层明显。这源于 WC 比 CoCr 固溶体硬度高, 会在富 CoCr 区域产生切削。但纳米涂层的硬度较高(1.30 GPa), 孔隙率较低, 涂层更耐磨。可见, 微米涂层的磨损源于涂层表面的 WC 硬质颗粒相与 Si₃N₄ 微切削产生的硬质磨粒导致犁削以及诱发涂层亚表面剥落; 纳米 WC-10Co-4Cr 涂层为硬质颗粒犁削。

图 8 显示 200 °C 下不同粒径 WC-10Co-4Cr 涂层磨痕表面的磨屑明显减少。EDS 能谱分析显示(表 6), 涂层中的 O 含量均比较高, 说明涂层表面形成氧化膜, 尤其是微米涂层的亮衬度区域与暗衬度区域氧含量基本相同, 而在纳米涂层的 2 个区域氧含量存在差别。图 8a,

8b 为 200 °C 下微米 WC-10Co-4Cr 涂层的磨痕表面形貌特征, 涂层磨痕平整, 部分区域发生粘着, 在磨痕表面的凹槽区存在大量磨屑(图 8b)。分析发现(表 6), 磨痕区不但 O 含量较高, 且 Fe 含量比例相近, 说明 GCr15 摩擦副表面物质发生了转移, 发生微域黏着。

随着温度升高, 涂层表面强度下降, 抵抗高温断裂的能力减弱, 磨损区域出现延展特征, 形成了韧性较好的氧化膜硬质薄膜层; 凹坑以 WC、W₂C、Fe₂O₃ 球状磨屑为主。这说明在高温状态, 涂层中孔隙与微裂纹等缺陷容易诱发局部剥落, 但磨屑在高温状态下会填充损伤部位, 摩擦表面存在疏松硬质薄膜层, 成为微米 WC-10Co-4Cr 涂层磨损率较高的主要因素。

图 8c, 8d 给出了纳米 WC-10Co-4Cr 涂层在 200 °C 下磨损后的磨痕形貌。在低倍电镜下, 涂层表面的氧化物硬质薄膜较少(图 8c), 而 BSE 像也显示, 磨痕表面 WC 硬质颗粒相、Co/Cr 分布较为均匀(图 8d)。结合表 6 发现, 磨痕区的 Fe 含量明显较高(24 at%), 这说明在 200 °C 环境磨损中, 涂层对 GCr15 保持了较好的耐磨性(磨损率 7.386×10⁻⁶ g/N·m。涂层表面磨痕不仅存在微域粘着磨损, 而且存在 Co/Cr 微区犁削。图 8d 亮衬度区既包含弥散分布于 Co/Cr 基体的碳化物颗粒, 还包含了固溶体(表 6)的涂层表面, 在灰暗区域主要为 Fe 磨屑, 且 O 含量也较高。说明纳米 WC-10Co-4Cr 涂层尽管存在脱碳氧化, 但细晶粒改善了涂层的高温耐磨损能力, 磨屑粒度

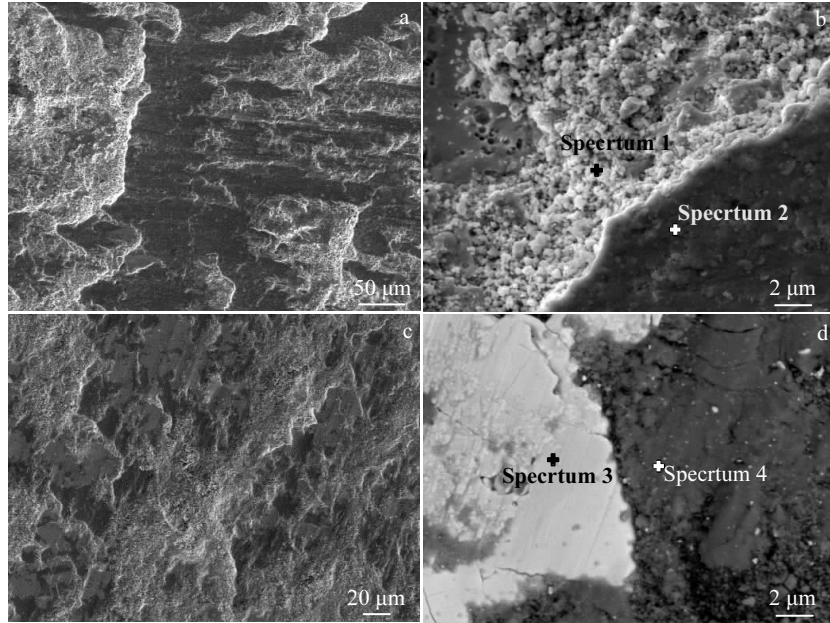


图 8 200 °C 下 WC-10Co-4Cr 涂层的摩擦学特征及能谱分析位置

Fig.8 Tribological characteristics and EDS analysis positions of WC-10Co-4Cr coating at 200 °C: (a, b) MWC coating and (c, d) NWC coating

表 6 图 8 中对应位置的能谱分析结果

Table 6 EDS analysis results at the corresponding positions in Fig.8 (at%)

Element	MWC coating		NWC coating	
	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4
C	1.74	1.29	0	0
O	61.10	62.33	24.14	53.82
Cr	5.13	4.95	7.99	7.67
Fe	8.71	11.71	2.03	24.14
Co	6.64	4.16	18.29	3.73
W	15.07	14.11	47.56	7.92
Ni	1.61	1.45	0	2.72

与含量均减小，磨损机制为粘着磨损与微量磨料磨损相结合。

3.3 涂层的电化学腐蚀特性

图 9 显示 WC-10Co-4Cr 涂层在 3.5 wt% NaCl 溶液中腐蚀后的表面存在凹坑、孔洞以及裂纹。在溶液中，WC-10Co-4Cr 涂层表面吸附氧原子，与水及腐蚀介质相接触，以及 Co 和硬质相 WC 间存在电位差易发生电化学腐蚀。由于 WC 的热力学特性较稳定，在腐蚀电流作用下，腐蚀将从 Co 开始，WC 分解的 W 和 C 固溶于 Co 合金相优先腐蚀，WC、W₂C 颗粒界面更明显。

图 9a 的纳米涂层中弥散着硬质颗粒，也存在凹坑，这是因为 Co 相溶解到一定程度时，WC 颗粒无法被包

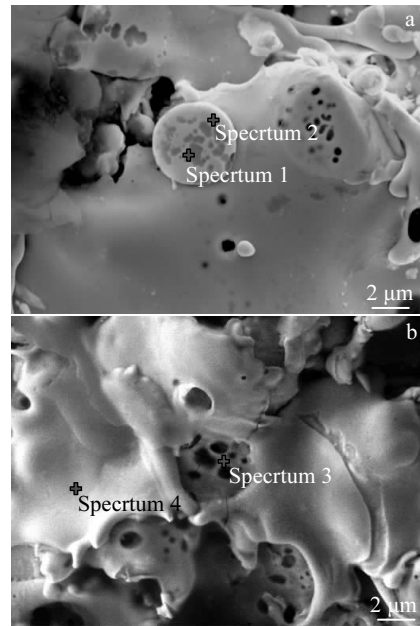


图 9 涂层腐蚀后的显微组织及能谱分析位置

Fig.9 Microstructures and EDS analysis positions of the deposited coating after corrosion: (a) NWC coating and (b) MWC coating

裹而脱落形成。图 9b 的微米涂层中凹坑底部形成了腐蚀孔，说明涂层发生了点蚀。显然，Cl⁻离子优先选择吸附在 Cr 稳定钝化膜上，将 O 挤掉后和阳离子结合，生成可溶性氯化物。在表 7 的 EDS 分析结果中，“Spectrum 2”

表 7 图 9 中对应位置的能谱分析结果
Table 7 EDS results at the corresponding positions in Fig.9 (at%)

Spectrum	C	O	Na	Cl	Cr	Co	W
NWC	1	40.41	23.4	0	0	2.22	26.45
	2	53.21	39.53	1.47	2.77	0	1.62
MWC	3	27.11	23.65	2.89	3.35	11.84	24.43
	4	27.11	0	0	0	7.23	35.55

区表面存在 Na 与 Cl, 说明涂层在 3.5%NaCl 溶液中发生了选择性腐蚀。在微观闭塞蚀孔内, Co^{2+} 溶解的浓度不断增加; 为保持电荷平衡, Cl⁻ 不断迁入凹坑加剧腐蚀, 增大蚀孔。

同时, 涂层内的孔隙为加速腐蚀提供了通道, 尤其是微米涂层的孔隙率较大, 且扁平颗粒之间的垂直贯穿裂纹易发生“短路效应”, 促进了腐蚀介质向涂层内部的渗透; 纳米涂层垂直贯穿裂纹较少, WC 颗粒间距离小, CoCr 相分布更均匀, 降低了 Co 相的腐蚀速率, 耐腐蚀性能更好。

4 结 论

1) 等离子喷涂制备的微米 WC-10Co-4Cr 涂层中 WC 颗粒在液相界面提供了形核位置, 使得析出 W_2C 沿 WC 颗粒表面外延生长形成 η 相的包覆结构。纳米 WC-10Co-4Cr 涂层中粒子更易沿边界收缩, 还存在 Co/Cr(W,C) γ 相, 垂直贯穿裂纹减少, 对提高涂层强度具有积极作用。

2) 制备的纳米 WC 涂层将 1Cr18Ni9Ti 基体硬度提高到 1.30 GPa, 结合强度为 59.6 MPa, 优于微米涂层。

3) 在室温和 200 °C 时, 纳米 WC-10Co-4Cr 涂层耐摩擦磨损性能均优于微米涂层。摩擦系数分布于 0.480~0.797。室温时, 微米涂层磨损源于 WC 硬质颗粒切削引起的犁削以及涂层亚表面诱发的疲劳剥落, 纳米 WC 涂层为硬质颗粒诱发的犁削磨损; 200 °C 时, 微米 WC 涂层为粘着磨损, 纳米 WC 涂层为以粘着磨损为主, 并与微域犁削结合。

4) WC-10Co-4Cr 涂层在溶液中具有良好的电化特性。在 3.5%NaCl 溶液中将 1Cr18Ni9Ti 的腐蚀电位由 -612 mV 提高到 -317~-252 mV, 减弱了基体腐蚀倾向。

参考文献 References

[1] Hong Sheng, Wu Yuping, Zhang Jianfeng *et al.* *Ultrasonics Sonochemistry*[J], 2015, 27(11): 374
[2] 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

[3] Thakare M R, Wharton J A, Wood R J K *et al.* *Tribology International*[J], 2008, 41(7): 629
[4] Voorwald H J C, Souza R C, Pigatin W L *et al.* *Surface and Coatings Technology*[J], 2005, 190(2-3): 155
[5] Wu Y P, Hong S, Zhang J F. *Refractory Metals and Hard Materials*[J], 2012, 32: 21
[6] Wang Haijun(王海军), Cai Jiang(蔡江), Han Zhihai(韩志海). *Material Engineering*(材料工程)[J], 2005(4): 50
[7] Du Sanming(杜三明), Jin Junjie(靳俊杰), Hu Chuanheng(胡传恒) *et al.* *Tribology*(摩擦学学报)[J], 2015, 35(4): 362
[8] Wang Wenchang(王文昌), Sheng Tianyuan(盛天原), Kong Dejun(孔德军) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment* (材料热处理学报)[J], 2015(12): 190
[9] Deen K M, Afzal M, Liu Y *et al.* *Materials Letters*[J], 2017, 191: 34
[10] Chen Xiaoming(陈小明), Zhou Xialiang(周夏凉), Wu Yanming(吴燕明) *et al.* *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2015, 28(6): 88
[11] Kumar Avnish, Sharma Ashok, Goel S K. *Applied Surface Science*[J], 2016, 370(5): 418
[12] Gong Taimin, Yao Pingping, Zuo Xiaoting *et al.* *Wear*[J], 2016, 362-363(9): 135
[13] Ni Jiliang(倪继良), Cheng Taotao(程涛涛), Ding Kunying(丁坤英) *et al.* *Material Protection*(材料保护)[J], 2013(1): 19
[14] Wang Xuezheng(王学政), Wang Haibin(王海滨), Song Xiaoyan(宋晓艳) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(3): 704
[15] Sun Yexi, Su Wei, Yang Hailin *et al.* *Ceramics International*[J], 2015, 41(10B): 14 482
[16] Ghadami F, Heydarzadeh S M, Ghadami S. *Surface and Coatings Technology*[J], 2015, 261: 289
[17] Lee C W, Han J H, Yoon J. *Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204: 2223
[18] Wang Zhiping(王志平), Cheng Taotao(程涛涛), Ding Kunying(丁坤英). *Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2011, 47(24): 63
[19] Yuan Jianhui, Zhan Qing, Huang Jing *et al.* *Materials Chemistry*

- and Physics*[J], 2013,142(1): 165
- [20] Aguero A, Camon F, Garcia de Blas J *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2011, 20(6): 1292
- [21] Fauchais P, Montavon G, Bertrand G. *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2010, 19(1-2): 56

Microstructure Evolution and Corrosion Wear Resistance of Plasma Spraying WC-10Co-4Cr Coatings

Yuan Xiaojing, Zha Bailin, Chen Xiaohu, Yu Zhihang, Wang Xinjun, Yang Nengjun, Yao Chunjiang
(Rocket Military Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: In order to improve the corrosion and wear resistance of stainless steel surface, WC-10Co-4Cr coatings with two kinds of grain sizes were prepared by plasma spraying. The microstructure and phase structure of the coatings were characterized by SEM, EDS and XRD. The effects of grain size on the microstructure and friction properties of the coatings were studied. The result shows that they contain WC, W_2C and W_6Co_6C ; in addition, the W/C (W, C) and $W_2(C, O)$ phases are also present in the coatings. In the micro coating, there is a classical structure of precipitated W_2C epitaxially grown along the surface of WC particles, while in the nano coating, the agglomerated particles contract along the boundary of the flattened particles, thereby reducing vertical-through cracks in the flat particles. At different temperatures, the friction coefficient and wear rate of the nano WC-10Co-4Cr coatings are better than those of micro-coatings. The wear mechanism of nano WC-10Co-4Cr coating at room temperature is the plowing wear induced by the hard particles; at 200 °C, it is a combination of micro abrasive ploughing and adhesive wear. The electrochemical characteristics in 3.5% NaCl solution show that the corrosion potential of the 1Cr18Ni9Ti substrate increases from -612 mV to -317~-252 mV, which reduces the corrosion tendency.

Key words: plasma spraying; WC-10Co-4Cr; microstructure; microhardness; friction and wear

Corresponding author: Yuan Xiaojing, Ph. D., Associate Professor, Rocket Military Engineering University, Xi'an 710025, P. R. China, Tel: 0086-29-84743375, E-mail: yuanxj2003@163.com