

超音速等离子喷涂制备金属陶瓷涂层的抗冲蚀性能

于方丽^{1,2}, 白宇^{2,3}, 谢辉¹, 刘银超³, 王海军⁴, 吴九汇²

(1. 西安航空学院, 陕西 西安 710077)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

(3. 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

(4. 装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要: 通过高效能超音速等离子喷涂 (SAPS) 制备 WC-Co 及 WC-NiCr 金属陶瓷涂层, 对比研究了 2 种涂层的抗冲蚀性能及在热腐蚀条件下的结构和性能演变。结果表明: 2 种涂层在喷涂过程中均会发生一定程度的脱碳, 表现为 W_2C 相的形成; 同时在 WC-Co 涂层中有少量的 Co_3W_3C 和 Co_6W_6C 相生成, 且该涂层在热腐蚀后表层的 WC 相出现了分解与氧化, 形成了 W_3C 、 $W_6C_{2.54}$ 等脱碳相与 $CoWO_4$ 、 WO_3 等氧化物相。在普通冲蚀条件下, WC-Co 涂层的抗冲蚀性能更为优异, 但热腐蚀会极大降低 WC-Co 涂层的抗冲蚀性能; 与之相反, WC-NiCr 涂层中的 NiCr 相在热腐蚀环境下生成的 Cr_2O_3 可以有效阻挡涂层内部与外部之间的物质扩散, 从而降低了热腐蚀对涂层结构的破坏, 在热腐蚀条件下表现出了优良的抗冲蚀性能。

关键词: 金属陶瓷涂层; 超音速等离子喷涂; 抗冲蚀性能; 热腐蚀; 氧化

中图分类号: TG174.444

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)06-1884-06

金属陶瓷复合涂层由高硬度、高熔点的陶瓷相和高韧性的金属基体组成, 因此可有效提高零件表面的耐磨和耐冲蚀性能, 被广泛应用于钢铁冶金、航空航天、汽车制造、船舶、纺织及石油化工等领域。涂层中常用的陶瓷硬质相主要有 WC、 Cr_3C_2 、 TiB_2 、TiC、 Al_2O_3 及 TiO_2 等, 而金属相则多为 Ni、Co、Cr、Mo 及其相互组合形成的合金^[1-8]。其中 WC-Co 涂层由于具有高的硬度和耐磨性、良好的断裂强度和韧性而被广泛应用于切削工具、矿山工具、耐冲击模具以及各类耐磨件表面。但与 WC-Ni 相比, WC-Co 的耐腐蚀、抗氧化性能较差, 但力学性能较好。研究表明, 通过添加 Cr 元素用以强化金属 Ni 相是十分有效的。该方法不仅可以显著提高材料室温下的力学性能和耐腐蚀性能, 而且还可以有效抑制材料高温下的塑性变形, 并赋予其更高的抗氧化性能^[9]。

热喷涂是制备金属陶瓷复合涂层的常用方法, 其中包括普通等离子喷涂技术 (APS), 超音速火焰喷涂技术 (HVOF) 以及爆炸喷涂技术 (D-Gun)。其中 APS 由于射流温度高、可喷涂材料范围广、工艺稳定性好, 在工业中应用最为广泛。但 APS 涂层中大量存在的结构缺陷 (如孔隙及裂纹等) 会导致涂层硬度与

耐磨性的下降^[6,7]。HVOF 中火焰温度较低 (约 3000 °C), 但焰流速度相对于普通 APS 有明显的提高, 粒子在 HVOF 中可以获得很高的飞行速度, 所形成的涂层结构致密、结合强度、硬度及耐磨性显著提高^[10,11]。因此, 近年来 HVOF 在高端金属陶瓷涂层市场发展迅速, 但 HVOF 燃气消耗量大, 技术成本较高, 使它在工业应用中的推广普及受到了一定的影响。相比之下, 高效能超音速等离子喷涂 (SAPS) 技术, 依靠喷枪内部的结构设计实现了对喷涂粉末粒子的加速, 其粒子飞行速度可以达到普通 APS 的 2 倍以上, 涂层致密性和结合强度明显提高^[12-17]。此外, 研究表明, SAPS 喷涂 WC-Co 涂层的表面和截面显微硬度要高于 HVOF 涂层, 涂层结合强度和冲蚀失重与 HVOF 涂层相当, 但涂层制备成本大幅度下降^[18]。

金属陶瓷复合涂层的抗冲蚀性能是其重要的性能指标之一。而目前对于超音速等离子喷涂制备金属陶瓷涂层的抗冲蚀性能, 尤其是在腐蚀条件下的抗冲蚀性能还缺少系统的研究。为此, 本实验采用超音速等离子喷涂方法沉积 WC-Co 及 WC-NiCr 涂层, 对比研究腐蚀环境对涂层组织及抗冲蚀磨损性能的影响, 为高性能金属陶瓷复合涂层的制备提供一定的借鉴意义。

收稿日期: 2017-06-27

基金项目: 国家自然科学基金 (51202211, 51202187); 中国博士后科学基金 (2014M562404)

作者简介: 于方丽, 女, 1979 年生, 博士, 副教授, 西安航空学院材料工程学院, 陕西 西安 710077, 电话: 029-84255822, E-mail: yufangli0405@163.com

1 实验

涂层试样的基体选用 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 采用线切割分别制成冲蚀试样和金相试样, 冲蚀试样尺寸为 600 mm×40 mm×5 mm, 金相试样尺寸为 40 mm×10 mm×2 mm。基体在喷涂前经喷砂处理。喷涂原料粉体形貌如图 1 所示, 其中 WC-Co 粉体为形状不规则的烧结破碎粉, 粉末粒度范围为 15~55 μm, 而 WC-NiCr 粉体基本为圆球形的团聚体, 粉末粒度范围为 15~65 μm。采用高效能超音速等离子喷涂系统 (SAPS) 沉积涂层, 优化后的喷涂工艺参数如表 1 所示。

利用 X 射线衍射分析仪 (X'pert Pro X) 分析粉末和涂层的物相成分, 使用 Cu 靶, 电压为 40 kV, 电流为 40 mA。使用 Image-Pro Plus 图像处理软件对涂层孔隙率进行定量统计。采用扫描电子显微镜 (SEM, VEGAII XMU, Tescan, Czech Republic) 观察涂层形貌。

采用 Ominet 88-7000 型全自动显微硬度测试仪测定涂层的显微硬度, 加载载荷为 2.94 N, 保载时间为 10 s, 每个涂层试样选取 10 个测试点。冲蚀磨损试验

是将压缩空气和冲蚀磨粒在喷嘴内混合, 气流携带磨粒从喷嘴中喷射至涂层表面, 调节压缩空气的压力可以改变冲蚀磨粒的速度。冲蚀磨粒选用粒度 ≤246 μm 的棕刚玉砂, 每次冲蚀量为 30 g, 每冲蚀一次使用 BS210S 型分析天平测量涂层的质量损失。由于涂层密度存在差异, 为方便对比, 采用涂层的体积损失量作为评价标准。每种涂层选取 3 个试样冲蚀损失量的平均值作为该种涂层的冲蚀损失量, 并绘制冲蚀曲线。冲蚀磨损试验参数如表 2 所示。

热腐蚀冲蚀试验的目的是在普通冲蚀试验的基础上探讨热腐蚀环境对涂层抗冲蚀性能的影响。具体步骤是将 Na₂SO₄-K₂SO₄ 的过饱和溶液均匀涂刷到涂层试样表面并烘干, 然后将试样放入 500 °C 恒温电炉中保温 5 h 后取出, 用沸水将试样表面清洗干净烘干称重后按照表 2 中的参数进行冲蚀, 每冲蚀一次 (30 g) 后重复上述步骤直到获得涂层稳定的冲蚀曲线。

2 结果与讨论

2.1 涂层结构分析

图 2 及图 3 所示的是采用超音速等离子喷涂制备的 WC-Co 及 WC-NiCr 涂层的剖面形貌。通过对比可以发现, 图 2 中孔隙数量较多, 但孔隙尺寸较小, 图 3 中的孔隙较大。统计结果表明, WC-Co 及 WC-NiCr 涂层的孔隙率分别为 6% 及 3%。此外, WC-NiCr 涂层中的 WC 相尺寸较为细小 (如图 3b 中细小的白色颗粒), 但分布不均匀。

图 4 所示的是原始粉末及喷涂态涂层的 XRD 图谱从图 4a 中可以看出, WC-Co 涂层中除了正常的 WC 和 Co 相外, 还出现了 W₂C 相, 且有少量 Co₃W₃C 和 Co₆W₆C 等复杂相生成。与 WC-Co 涂层类似的是, 在 WC-NiCr 涂层中除了 WC 和 NiCr 相外同样出现了 W₂C 相 (图 4b)。W₂C 相的产生主要是 WC 在高温的等离子体射流中发生了如下式所示的脱碳反应:



2.2 无热腐蚀条件下的普通冲蚀磨损

图 5 所示的是 2 种涂层在普通冲蚀磨损条件下的累积体积损失量。从图 5 中可以看出, WC-NiCr 涂层的冲蚀曲线明显高于 WC-Co 涂层, 表明前者在 45°角

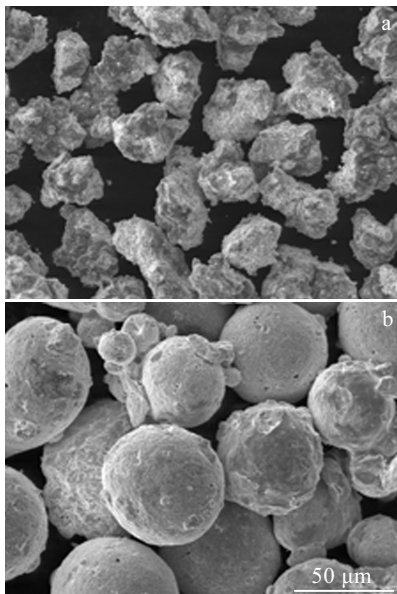


图 1 喷涂粉末形貌

Fig.1 Morphologies of powders: (a) WC-Co and (b) WC-NiCr

表 1 喷涂工艺参数

Table 1 Spray parameters

Parameter	WC-Co	WC-NiCr
Current/A	400	400
Voltage/V	140	150
Main gas flow rate/L·min ⁻¹	97	85
Powder feed rate/g·min ⁻¹	50	50
Spray distance/mm	100	105

表 2 冲蚀磨损试验参数

Table 2 Parameters for erosive wear test

Parameter	Value
Distance/mm	100
Pressure/MPa	0.4
Compressed air flow rate/m ³ ·h ⁻¹	186
Particle size of brown corundum/μm	≤246

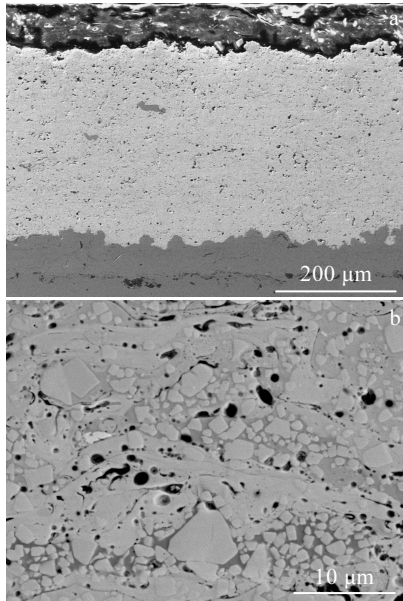


图 2 WC-Co 涂层剖面形貌

Fig.2 Cross-sectional images of as-sprayed WC-Co coating:
(a) whole image and (b) detailed image

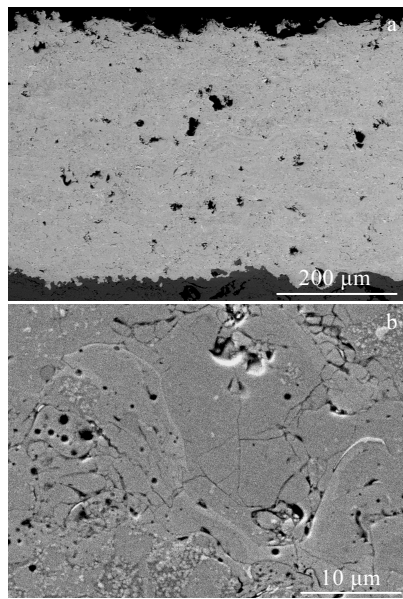


图 3 WC-NiCr 涂层剖面形貌

Fig.3 Cross-sectional images of as-sprayed WC-NiCr coating:
(a) whole image and (b) detailed image

下的抗冲蚀性能与后者相比较低。显微硬度测试结果显示 WC-Co 及 WC-NiCr 涂层的平均 HV 硬度分别为 9.49 及 9.51 GPa。WC-NiCr 涂层硬度略高的原因可能是由于涂层孔隙率相对较低而致。

图 6 所示的是 WC-NiCr 涂层经历冲蚀后的表面形貌。从图 6 可以看出，明显的微切削和犁沟变形等形

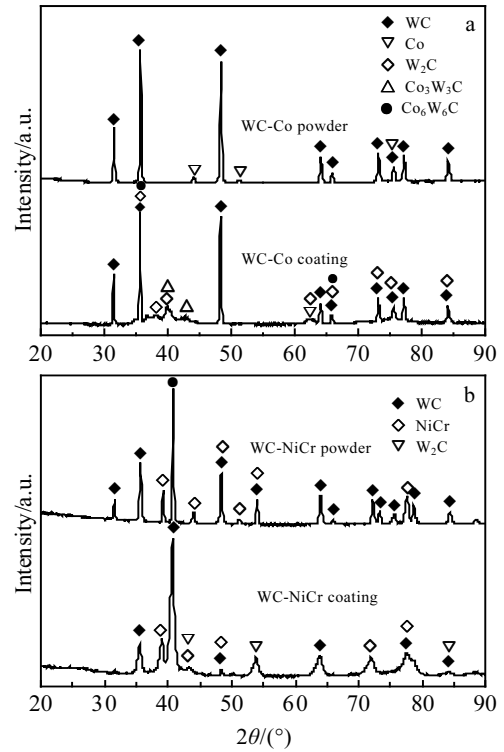


图 4 原始粉末及喷涂态涂层的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of feedstock powder and as-sprayed coating:
(a) WC-Co and (b) WC-NiCr

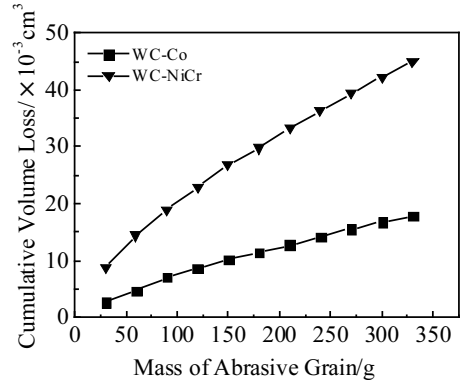


图 5 涂层在普通冲蚀磨损条件下的累积体积损失量

Fig.5 Cumulative volume loss of coatings during erosive wear

貌特征，在塑性变形区域之间还有明显的涂层脆性剥落的痕迹。另外，从图 6b 可以看到，涂层的表面存在较大的裂纹，表明该种涂层在 45°角冲蚀条件下表现出更多的脆性材料特征，抗冲蚀性能较差。

2.3 热腐蚀条件下的冲蚀磨损

图 7 所示的是 2 种涂层在热腐蚀条件下的冲蚀磨损情况。从图 7 可以看出，在 45°冲蚀角下，WC-Co 涂层的热腐蚀冲蚀体积损失明显高于原始涂层。而 WC-NiCr 涂层则情况相反，后者在冲蚀初始阶段与普通冲蚀（未经热腐蚀）相差较小，随着冲蚀的进行，涂层的

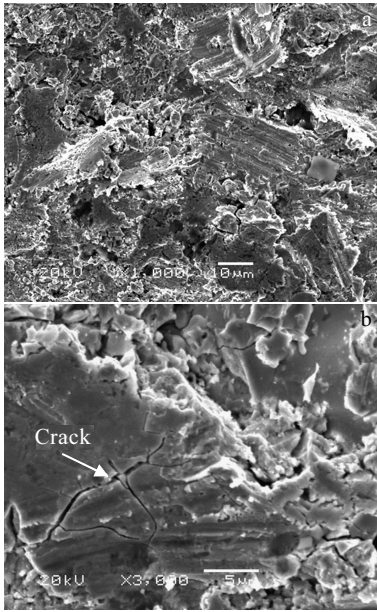


图 6 WC-NiCr 涂层经历冲蚀后的表面形貌

Fig.6 Erosion morphologies of WC-NiCr coatings after erosion

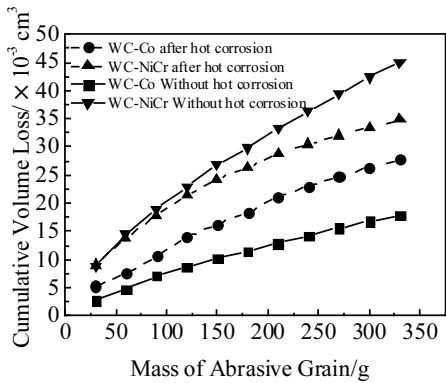


图 7 涂层在热腐蚀条件下的冲蚀磨损累积体积损失量

Fig.7 Erosion cumulative volume loss of coating after hot corrosion

体积损失率出现了下降趋势，表现为斜率（表示体积冲蚀率，含义为单位质量的冲蚀粒子对试样造成的体积损失）逐渐变小。涂层的体积冲蚀率如表 3 所示。从表中发现，WC-Co 涂层在热腐蚀后其体积冲蚀率明显高于未经热腐蚀的原始涂层，而 WC-NiCr 涂层则情况相反。

图 8 及图 9 是热腐蚀冲蚀磨损后涂层的表面形貌。对比发现，WC-Co 涂层经过热腐蚀后发生了比原始涂层更多脆性剥落，即涂层在冲蚀粒子的锤击作用下发生剥落，并留下了细小的断裂面（如图 8b 所示），使涂层产生了较大的材料损失。WC-NiCr 涂层在热腐蚀冲蚀下同样是由冲蚀粒子对涂层的微切削和锤击效应引起材料的损失，但热腐蚀冲蚀后的涂层表面的微切削和犁沟变形等特征明显减小，同时塑性变形区内的裂纹较少。

图 10 所示的是 2 种涂层热腐蚀后的 XRD 图谱。

表 3 不同涂层的体积冲蚀率

Coatings	WC-Co		WC-NiCr	
	Without hot corrosion	After hot corrosion	Without hot corrosion	After hot corrosion
Volume erosion rate/×10 ⁻³ cm ³ ·g ⁻¹	0.05	0.07	0.12	0.09

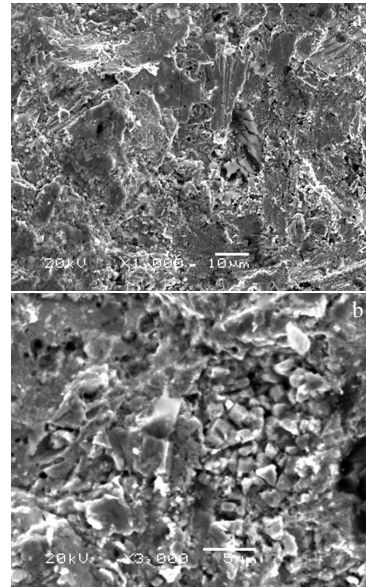


图 8 WC-Co 涂层热腐蚀冲蚀后涂层的表面形貌

Fig.8 Morphological images of WC-Co coating after hot corrosion erosion

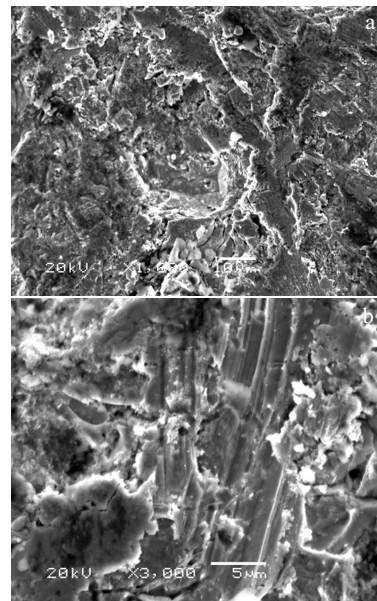


图 9 WC-NiCr 涂层热腐蚀冲蚀后涂层的表面形貌

Fig.9 Morphological images of WC-NiCr coating after hot corrosion erosion

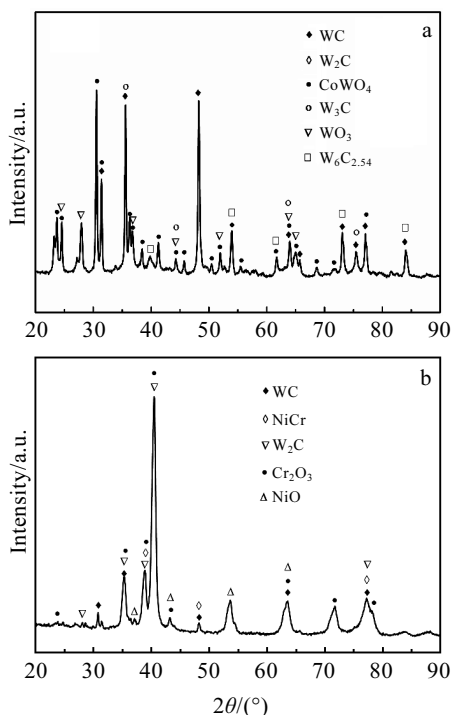


图 10 2 种涂层热腐蚀后的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of two coatings after hot corrosion:
(a) WC-Co and (b) WC-NiCr

从中发现, WC-Co 涂层氧化较为严重, 且表层 WC 分解氧化较多, 出现了 W_3C 、 $W_6C_{2.54}$ 等脱碳相以及 $CoWO_4$ 、 WO_3 等氧化物; 而 WC-NiCr 涂层中出现了 Cr_2O_3 和 NiO 相, 未出现 $CoWO_4$ 、 WO_3 等氧化物, WC 的脱碳相也没有明显增多。实验中将一定配比的硫酸盐均匀涂覆在涂层表面, 然后在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 保温。虽然单独的 Na_2SO_4 或 K_2SO_4 的熔点较高, 但是两者混合后可以形成低熔点的共晶盐, 尤其是当有钴和铁的硫酸盐存在时形成的共晶盐熔点更低^[19], 因此在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右发生了低温热腐蚀。WC-Co 涂层中 WC 更容易因为低温热腐蚀而发生脱碳和氧化, 使涂层表层的组织性能下降, 在高速粒子的冲击作用下容易脱离表面, 极大地降低了涂层的抗冲蚀性能。对于 WC-NiCr 涂层, 由于粘结相 NiCr 合金具有良好的抗氧化与抗腐蚀性能^[20], 可以抵抗热腐蚀破坏。已有研究表明, WC-Co 涂层中 Co 的耐蚀性能较差, 而加入一定含量的 Cr 可以提高涂层的抗腐蚀能力^[21]。此外, NiCr 相在热腐蚀环境下形成的 Cr_2O_3 可以有效阻碍涂层内部与外部之间的物质扩散, 对热腐蚀的发生起到了很大的阻挡作用, 使得 WC-NiCr 涂层内的 W 元素没有发生明显的氧化, 从而降低了热腐蚀对涂层结构以及抗冲蚀性能的影响。

2.4 涂层微观结构和显微硬度变化

图 11 所示的是 2 种涂层热腐蚀冲蚀后的微观结构。从中发现热腐蚀冲蚀后涂层内部出现了明显的裂纹。对热腐蚀后的涂层进行了显微硬度测试, 结果表明, 原始 WC-Co 涂层的硬度为 9.49 GPa , 热腐蚀后增加至 10.73 GPa ; 而 WC-NiCr 涂层热腐蚀前后的硬度则分别为 9.51 与 11.77 GPa 。2 种涂层在热腐蚀后平均硬度值均有所升高, 这可能与热处理及 $CoWO_4$ 、 WO_3 、 Cr_2O_3 和 NiO 等物相的形成有关。涂层在热腐蚀后进行了冲蚀试验, 结果表明, 表层的情况与涂层内部有所不同。对于 WC-NiCr 涂层, 虽然表面处在热腐蚀环境下, 但由于 NiCr 具有相对较高的抗热腐蚀性能, 表层组织的性能不会明显恶化。在初始阶段, 由于涂层保温时间较短, 涂层组织变化不大, 因此热腐蚀之后的抗冲蚀性能与原始涂层相差较小。但随着冲蚀的进行, 涂层内部的组织和性能发生了变化, 涂层显微硬度增大。最初的表层组织已经被冲蚀脱离了表面, 硬度较高的组织暴露出来。此外, Cr_2O_3 的形成有助于提高涂层的抗冲蚀性能。而 WC-Co 涂层抗热腐蚀性能相对较低, 表层的碳化物在热腐蚀条件下发生氧化使涂层的抗冲蚀性能下降, 即使新暴露出来的表层组织硬度值有所升高, 也不足以抵消热腐蚀引起的组织恶化及脆性增加。因此, WC-Co 涂层在热腐蚀环境下抗冲蚀性能明显降低。

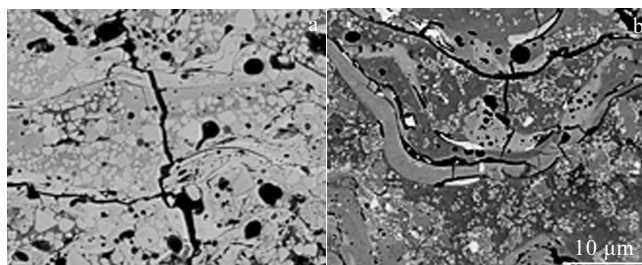


图 11 2 种涂层热腐蚀冲蚀后的显微结构

Fig.11 Microstructures of two coatings after hot corrosion erosion: (a) WC-Co and (b) WC-NiCr

3 结 论

1) 喷涂态 WC-Co 涂层中除了 WC 和 Co 相外, 还出现了 W_2C 相, 且有少量的 Co_3W_3C 及 Co_6W_6C 生成, 而在 WC-NiCr 涂层中同样出现了 W_2C 相, 表明 2 种涂层在喷涂过程中均发生了一定程度的脱碳现象。

2) WC-Co 涂层在热腐蚀后氧化较为严重, 导致表层 WC 分解和氧化, 出现了 W_3C 、 $W_6C_{2.54}$ 等脱碳相以及 $CoWO_4$ 、 WO_3 等氧化物相。WC-NiCr 涂层热腐蚀后出现了 Cr_2O_3 和 NiO 新相, 但并未出现 WO_3 等氧化物, WC 的脱碳相也没有明显增多。

3) 在 45°角冲蚀条件下, WC-Co 涂层表现出优异的抗冲蚀性能, 但热腐蚀会极大地降低 WC-Co 涂层的抗冲蚀性能; 与之相反, WC-NiCr 涂层在热腐蚀环境下生成的 Cr_2O_3 可以有效阻挡涂层内部与外部之间的物质扩散, 阻挡了热腐蚀的发生, 从而降低了热腐蚀对涂层结构的破坏, 表现出了优良的抗冲蚀性能。

参考文献 References

- [1] Teppernegg T, Klünsner T, Kreamsner C *et al. Int J Refract Met H[J]*, 2016, 56: 139
- [2] Janka L, Norpoth J, Eicher S. *Mater Design[J]*, 2016, 98: 135
- [3] Gisario A, Puopolo M, Venettacci S *et al. Int J Refract Met H[J]*, 2015, 52: 123
- [4] Mayrhofer E, Janka L, Mayr W P. *Surf Coat Technol[J]*, 2015, 281: 169
- [5] Wu Y S, Zeng D C, Liu Z W *et al. Surf Coat Technol[J]*, 2011, 206: 1102
- [6] Wu X, Guo Z M, Guo L C *et al. Chin J Rare Metals[J]*, 2014, 38: 42
- [7] Fervel V, Normand B, Coddet C. *Wear[J]*, 1999, 230(1): 70
- [8] Zhang Jifu(张吉阜), Liu Min(刘敏), Zhou Kesong(周克崧) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)[J]*, 2016, 43(10): 2492
- [9] Chen Deyong(陈德勇), Luo Zaiqing(罗在清). *Cemented Carbide(硬质合金)[J]*, 2007, 24(1): 43
- [10] Yuan J H, Ma C W, Yang S L *et al. Surf Coat Technol[J]*, 2016, 285: 17
- [11] Al-Mutairi S, Hashmi M S J, Yilbas B S *et al. Surf Coat Technol[J]*, 2015, 264: 175
- [12] Bai Y, Han Z H, Li H Q *et al. Surf Coat Technol[J]*, 2011, 205(13-14): 3833
- [13] Bai Y, Han Z H, Li H Q *et al. Appl Surf Sci[J]*, 2011, 257(16): 7210
- [14] Bai Y, Ding C, Li H *et al. J Therm Spray Techn[J]*, 2013, 22(7): 1201
- [15] Bai Y, Tang J J, Qu Y M *et al. Ceram Int[J]*, 2013, 39: 5113
- [16] Bai Y, Zhao L, Tang J J *et al. Ceram Int[J]*, 2013, 39: 4437
- [17] Han Zhihai(韩志海), Wang Haijun(王海军), Zhou Shikui(周世魁) *et al. Foundry Technology(铸造技术)[J]*, 2005, 26(12): 1157
- [18] Wang Haijun(王海军), Han Zhihai(韩志海), Wang Jian(王建) *et al. Journal of Academy of Armored Force Engineering(装甲兵工程学院学报)[J]*, 2006, 20(1): 85
- [19] Luthra K L. *Metall Trans A[J]*, 1982, 13(10): 1843
- [20] Wang Haijun(王海军). *Thermal Spraying Material and Application(热喷涂材料及应用)[M]*. Beijing: National Defence Industry Press, 2008: 67
- [21] Toma D, Brandl W, Marginean G. *Surf Coat Technol[J]*, 2001, 138: 149

Erosion Resistance of Cermet Coatings Deposited by Supersonic Atmospheric Plasma Spraying

Yu Fangli^{1,2}, Bai Yu^{2,3}, Xie Hui¹, Liu Yinchao³, Wang Haijun⁴, Wu Jiuhui²

(1. Xi'an Aeronautical University, Xi'an 710077, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

(3. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an 710049, China)

(4. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072, China)

Abstract: WC-Co and WC-NiCr cermet coatings were deposited by high-efficiency supersonic atmospheric plasma spraying. The erosion resistance of both coatings was comparatively studied in normal or hot corrosion condition. Results indicate that the decarburization happens during the spray of WC-Co or WC-NiCr powders, which leads to the formation of W_2C . Meanwhile, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ and $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ are also found in the WC-Co coating. Some new phases, such as W_3C , $\text{W}_6\text{C}_{2.54}$, CoWO_4 and WO_3 , are observed in the WC-Co coating due to the decomposition and oxidation of WC during hot corrosion. WC-Co coating shows a higher erosion resistance than WC-NiCr coating; however, the erosion resistance of the former significantly decreases after hot corrosion. On the contrary, the Cr_2O_3 formed during hot corrosion can effectively protect WC from oxidation and thus improve the erosion resistance of the WC-NiCr coating.

Key words: cermet coating; supersonic atmospheric plasma spraying; erosion resistance; hot corrosion; oxidations

Corresponding author: Bai Yu, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, P. R. China, Tel: 0086-29-82668610, E-mail: byxjtu@mail.xjtu.edu.cn