

HVAP 及 HVOF 工艺制备 WC10Co4Cr 复合涂层 及其性能研究

王莉容^{1,2}, 陈小明^{1,2}, 吴燕明¹, 周夏凉¹, 赵鹏², 王霄²

(1. 水利部产品质量标准研究所, 杭州 310012; 2. 水利部杭州机械设计研究所, 杭州 310012)

摘要: **目的** 对比研究超音速等离子喷涂 (HVAP) 技术与超音速火焰喷涂 (HVOF) 技术制备 WC10Co4Cr 涂层, 并根据涂层组织形貌与电化学特性判断两种工艺的优劣。 **方法** 采用 SEM 及 XRD 分析 WC10Co4Cr 复合涂层的微观形貌和物相, 在 3.5% (质量分数) NaCl 溶液中对涂层进行电化学分析。 **结果** WC10Co4Cr 涂层由较大的 WC 颗粒及粘结相组成, 在喷涂过程中 WC 颗粒不断累积形成层片状结构, 涂层有较小程度的失碳, 形成了具有脆性的 W_2C 。电化学极化测试表明, 超音速等离子喷涂技术制备的涂层表现出优异的抗电化学腐蚀性能。 **结论** 超音速等离子喷涂技术制备的 WC10Co4Cr 涂层显微硬度为 1197HV, 孔隙率为 0.50%, 腐蚀电位为 -0.3947 V, 腐蚀电流密度为 $9.19 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, 腐蚀速率为 $1.01 \times 10^{-2} \text{ g/(m}^2 \cdot \text{h)}$, 腐蚀深度为 $1.09 \times 10^{-2} \text{ mm/a}$, 具有与超音速火焰喷涂涂层相似的耐腐蚀性能。

关键词: 超音速等离子喷涂; WC10Co4Cr 涂层; 电化学特性

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2015)02-0014-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.02.003

Properties of WC10Co4Cr Composite Coatings Prepared Using HVAP and HVOF Technologies

WANG Li-rong^{1,2}, CHEN Xiao-ming^{1,2}, WU Yan-ming¹, ZHOU Xia-liang¹, ZHAO Peng², WANG Zhou²

(1. Standard & Quality Control Research Institute, Ministry of Water Resources, Hangzhou 310012, China;

2. Hangzhou Mechanical Research Institute, Ministry of Water Resources, Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT: **Objective** WC10Co4Cr coatings prepared by high velocity air plasma (HVAP) and high velocity oxy-fuel spraying (HVOF) were comparatively studied, and the advantages and disadvantages of the two technologies were judged by the morphology and electrochemical property of the coatings prepared. **Methods** The microstructure and phase constitution of the WC10Co4Cr composite coatings were analyzed by SEM and XRD, and the electrochemical analysis of the coatings was performed in 3.5% (mass fraction) NaCl solution. **Results** The morphology results showed that the coatings were composed of relatively large WC ceramic particles and metallic binders, and lamellar structures were formed during the coating process by the steady accumulation of WC particles. The coatings showed a small degree of carbon loss, and formed W_2C with brittleness. The potentiodynamic polarization

收稿日期: 2014-08-29; 修订日期: 2014-10-14

Received: 2014-08-29; Revised: 2014-10-14

基金项目: 国家“948”项目(201218); 浙江省科技计划项目(2013C31044)

Fund: Supported by the "948" Recommend International Advanced Agricultural Science and Technology Plan (201218), Science and Technology Project of Zhejiang Province (2013C31044)

作者简介: 王莉容(1986—), 女, 浙江人, 硕士, 主要研究方向为金属材料腐蚀防护。

Biography: WANG Li-rong (1986—), Female, from Zhejiang, Master, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

test revealed that the WC10Co4Cr coating prepared by HVAP showed excellent electrochemical corrosion resistance. **Conclusion** The WC10Co4Cr coating prepared by HVAP had a microhardness of 1197HV, a porosity of 0.50%, a corrosion potential of -0.3947 V , a corrosion current density of $9.19\times10^{-7}\text{ A/cm}^2$, a corrosion rate of $1.01\times10^{-2}\text{ g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, and a corrosion depth of $1.09\times10^{-2}\text{ mm/a}$, and showed a similar corrosion resistance with the coating prepared by HVOF.

KEY WORDS: high velocity air plasma; WC10Co4Cr coating; electrochemical property

超音速等离子喷涂技术(HVAP)是近几年新兴的喷涂方式,兼具传统超音速火焰喷涂(HVOF)方式粒子飞行速度快、涂层致密的优点及等离子喷涂方式焰流温度高、沉积率高的优点,其等离子弧中心温度可以达到 32 000 K,粒子速度能达到 400 ~ 800 m/s,几乎可以喷涂任何粉末材料,特别适合喷涂各种高熔点陶瓷、难熔金属和金属陶瓷等,且能够制备出致密性、强韧性和结合强度都很高的涂层^[1-7]。欧献等^[8]探索了工艺参数对超音速等离子喷涂涂层硬度的影响,获得了显微硬度达到 2067HV 的高硬度 Cr₂O₃ 涂层;徐滨士等^[9]研制发明了新型超音速等离子喷涂枪,获得了长期稳定的超音速等离子焰流并使熔融粒子的速度达到 600 m/s 以上,制备了成本更低、耐磨性佳、结合强度高、硬度达到 1165HV 的 Al₂O₃/TiO₂ 纳米结构涂层。

实验使用美国 PT 公司生产的 SQC-100 超音速等离子喷涂设备,喷枪阴、阳极间的距离长达 70 mm(如图 1 所示),保证了能够长时间稳定地在大功率、高电压、低电流模式下运行,非常有利于喷涂高熔点材料和提高喷涂效率。

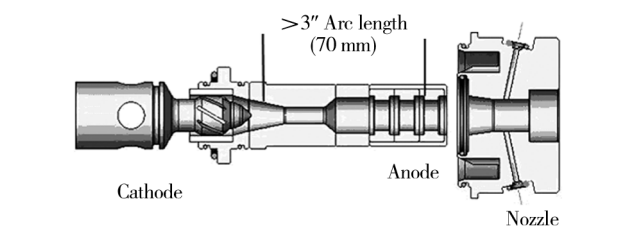


图 1 SQC-100 喷枪结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of SQC-100 spray gun

本文对超音速等离子喷涂 WC10Co4Cr 涂层的组织形貌及其在中性含盐环境中的耐腐蚀性能进行测试,并与超音速火焰喷涂技术制备的 WC10Co4Cr 涂层的相关性能进行对比。

1 实验

实验采用自行研制的 WC10Co4Cr 粉末(型号为 HMR-1270,规格为 15 ~ 45 μm,主要成分为 WC,并含

Co 10%(质量分数,下同),Cr 4%)进行喷涂,基体规格为 150 mm×70 mm×4 mm 的 ZG06Cr13Ni4Mo 高强度不锈钢。喷涂前,用乙醇对不锈钢表面进行超声波清洗除去油污,再用 30 目的白刚玉对试样喷涂面进行喷砂粗化处理,然后采用 HVAP 及 HVOF 两种设备分别制备 WC10Co4Cr 涂层。SQC-100 超音速等离子喷涂设备采用氩气作为主气及送粉载气,氮气作为辅气,氢气作为启弧气体,主要喷涂工艺参数见表 1;STR-3000 超音速火焰喷涂设备采用航空煤油作为燃料,氧气作为助燃气体,氮气作为送粉载气,主要喷涂工艺参数见表 2。

表 1 HVAP 制备 WC10Co4Cr 金属陶瓷涂层的工艺参数
Tab. 1 Spray parameters of WC10Co4Cr coating prepared by HVAP

参数	功率 /kW	氩气 / (m ³ ·h ⁻¹)	氮气 / (m ³ ·h ⁻¹)	氢气 / (m ³ ·h ⁻¹)	送粉量 / (g·min ⁻¹)	喷涂距 离/mm
取值	95	10.8	3.1	2.0	5	160

表 2 HVOF 制备 WC10Co4Cr 金属陶瓷涂层的工艺参数
Tab. 2 Spray parameters of WC10Co4Cr coating prepared by HVOF

参数	煤油流量 / (L·h ⁻¹)	氧气流量 / (m ³ ·h ⁻¹)	喷涂距 离/mm	送粉量 / (g·min ⁻¹)
取值	32	48	360	120

采用荷兰 PANalytical(帕纳科)公司生产的 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相结构,采用卡尔蔡司的 ULTRA55 场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察涂层微观形貌,采用 KMM-500E 金相显微镜测试涂层形貌,采用 HXD-1000TMC/LCD 显微硬度测试仪测试涂层的显微硬度。

试样的电化学测试采用 RST-5200 电化学工作站。采用标准三电极体系,环氧树脂封装后的试样作为工作电极,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,在 25 ℃ 的 3.5%(质量分数,下同)NaCl 溶液中进行动电位极化曲线测试。电化学测

试前工作电极在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 0.5 h。动电位扫描范围为-100 ~ 100 mV,扫描速率为 0.5 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 涂层的显微结构

涂层表面及截面抛光后置于场发射扫描电子显微镜下观察,其微观结构形貌如图 2 所示,可以看出两种工艺制备的涂层结构非常致密,空隙较少,这是由于 HVAP 及 HVOF 喷涂过程均能很好地将喷涂粉末加至超音速,使其到达基体时具有高的动能和焓值,对基体的撞击作用强,结合紧密。这也从微观结构层面印证了涂层较低的孔隙率、较高的显微硬度和结合强度。

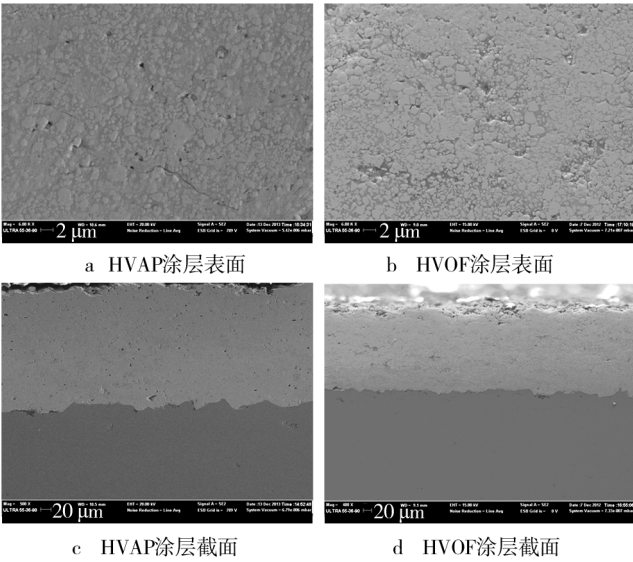


图 2 WC10Co4Cr 涂层 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of WC10Co4Cr coatings

从图 2 中还可以看出,WC10Co4Cr 涂层形貌呈现出低孔隙率的、由较大 WC 颗粒组成的层片状结构,这种结构是高速飞行的熔化或半熔化粒子在基底表面不断累积而形成的。由于高温的半熔化粒子以较高的速度到达冷的基体表面,这就会带来剧烈的塑性形变及快速的凝固,因此热喷涂涂层不可避免地会产生一些孔洞及微裂纹。本实验制备的 WC10Co4Cr 涂层的显微硬度和孔隙率数据见表 3,两种工艺制备的涂层孔隙率相近,都非常低,仅有 0.50% 及 0.54%。近期的研究表明^[10],普通大气等离子喷涂涂层存在一定密度的贯通孔,因此基体对涂层/基体系统的腐蚀行为也有一定影响。然而,HVAP 涂层的孔隙率水

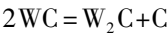
平却可以达到 1% 以下(已达到 HVOF 涂层的孔隙率水平),这也就意味着贯通孔密度已不再是影响涂层/基体系统腐蚀行为的主要因素,其腐蚀特性主要表现为涂层材料的腐蚀特性。

表 3 WC10Co4Cr 涂层的显微硬度及孔隙率
Tab.3 Microhardness and porosity of WC10Co4Cr coatings

工艺	维氏硬度	孔隙率/%
HVAP	1197HV	0.50
HVOF	1212HV	0.54

2.2 涂层的物相结构

图 3 为所制备超音速等离子喷涂涂层的 XRD 谱图。有文献表明^[11-13],WC 系列粉末在喷涂过程中会发生如下失碳反应:



从图 3 中可以看出,WC10Co4Cr 涂层的组成为 WC,Co 及少量 W₂C。可以看出 WC10Co4Cr 涂层中存在较弱的 W₂C 相的衍射峰,说明在喷涂过程中,WC 相发生了分解失碳,形成了 W₂C 相。W₂C 相虽然有较高的硬度,但脆性很大,会降低涂层的质量,对涂层的耐磨性能造成不利的影响,在喷涂过程中应该尽量避免。此外,两种工艺所制备涂层的 W₂C 相衍射峰均较弱,说明 WC 分解失碳明显少于普通大气等

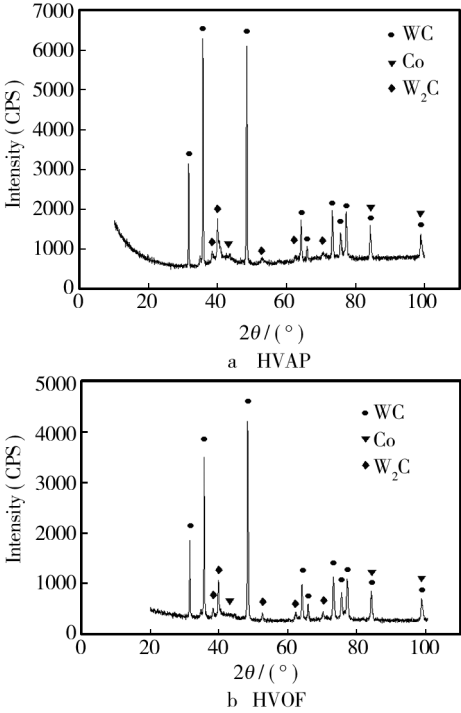


图 3 WC10Co4Cr 涂层 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of WC10Co4Cr coatings

离子喷涂方式制备的涂层,这是由于 HVAP 及 HVOF 方式具有高热焓、高能量的特点,能将粒子加速到400 ~ 800 m/s,极大地减少了粒子飞行时间,即减少了 WC 发生失碳反应的时间,有效降低了 WC 相的失碳率,保证涂层获得较佳的质量及优异的耐磨性能。

2.3 电化学特性

图4 为 WC10Co4Cr 金属陶瓷涂层在 25 ℃ 的 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。

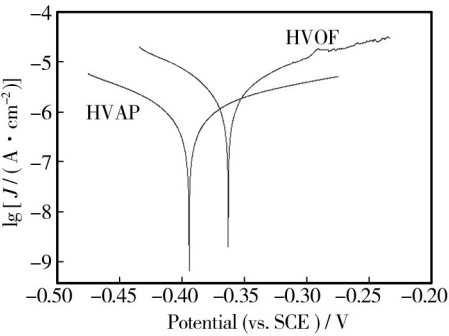


图4 涂层的动电位极化曲线

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves of coatings

从图4 中可以看出,两种工艺制备的 WC10Co4Cr 涂层的腐蚀电位分别为-0.3947 V 和-0.3634 V。之前对 WC 涂层腐蚀机理的研究认为^[14—15],在中性 NaCl 溶液中,WC 涂层的主要腐蚀机理是 WC 相与金属粘结相 Co 发生微电偶腐蚀,导致 Co 粘结相的腐蚀。对图4 中 Tafel 极化曲线使用外推法,沿阴极和阳极极化曲线的 Tafel 直线段反推,得到交点,交点处对应的电流为腐蚀电流密度 J_{corr} 。经过拟合可知,两种工艺制备的涂层的腐蚀电流密度分别为 9.19×10^{-7} , 2.10×10^{-6} A/cm²。

腐蚀速度与腐蚀电流密度成正比,它们之间通过法拉第定律进行换算,即:

$$v = \frac{M}{nF} J_{\text{corr}} = 3.73 \times 10^{-4} \frac{M}{n} J_{\text{corr}}$$
$$d = \frac{v}{\rho} = 3.28 \times 10^{-3} \frac{M}{n\rho} J_{\text{corr}}$$

式中: v 为腐蚀速度, g/(m² · h); d 为腐蚀深度, mm/a; J_{corr} 为腐蚀电流密度, $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; M 为金属摩尔质量; n 为金属的原子价; F 为法拉第常数; ρ 为金属的密度, g/cm³。

经过计算,相应的腐蚀电位、腐蚀电流密度、腐蚀速率及腐蚀深度数据见表4。结果证明,超音速等离子喷涂涂层的致密度(孔隙率)已与超音速火焰喷涂涂层相当。

表4 涂层的电化学数据
Tab.4 Electrochemical data of coatings

工艺	腐蚀电位/V	腐蚀电流密度 / (A · cm ⁻²)	腐蚀速率 / (g · m ⁻² · h ⁻¹)	腐蚀深度 / (mm · a ⁻¹)
HVAP	-0.3947	9.19×10^{-7}	1.01×10^{-2}	1.09×10^{-2}
HVOF	-0.3634	2.10×10^{-6}	2.31×10^{-2}	2.28×10^{-2}

3 结论

- 1) 超音速等离子喷涂 WC10Co4Cr 涂层的结构致密,机械性能好,孔隙率为 0.50%,显微硬度为 1197HV。
- 2) WC10Co4Cr 涂层由较大的 WC 颗粒及粘结相组成,在喷涂过程中 WC 颗粒不断累积形成层片状结构;涂层有较少程度的失碳,形成了具有脆性的 W₂C,但其失碳率明显低于大气等离子喷涂涂层。
- 3) 电化学测试结果表明,超音速等离子喷涂 WC10Co4Cr 涂层具有与超音速火焰喷涂涂层相似的耐腐蚀性能。

参考文献

[1] KAWASAKI A, WATANABE R, YUKI M. Effect of Micro-structure on Thermal Shock Cracking of Functionally Graded Thermal Barrier Studied by Burner Heating Test Materials Transactions[J]. Functionally Graded Materials, 1996, 37 (4): 788—795.

[2] 张燕,张行,刘朝辉,等.热喷涂技术与热喷涂材料的发展现状[J].装备环境工程,2013,10(3):59—62.
ZHANG Yan, ZHANG Hang, LIU Zhao-hui, et al. Development Status of Thermal Spray Technology and Thermal Spray Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(3): 59—62.

[3] 王引真,孙永兴,何艳玲.涂层材料对等离子陶瓷涂层抗热震性的影响[J].机械工程材料,1999,23(4):28—31.
WANG Yin-zhen, SUN Yong-xing, HE Yan-ling. Effect of Laminated Design on the Thermal Resistance of Plasma Sprayed Ceramic Coating[J]. Materials for Mechanical Engineering, 1999, 23(4): 28—31.

[4] 廖恒成,张春燕,孙国雄.等离子喷涂与先进材料研制[J].材料研究学报,1999,13(2):119—124.
LIAO Heng-cheng, ZHANG Chun-yan, SUN Guo-xiong. Applications of Plasma Spray in R&D of Advanced Materials [J]. Chinese Journal of Material Research, 1999, 13(2): 119—124.

- [5] WANG Zhi-ping. Residual Stress Evaluation of Thermal Sprayed Coatings by a Modified Method [J]. China Welding, 1998, 7(2): 130—138.
- [6] 杨洪伟, 栾伟玲, 涂善东. 等离子喷涂技术的新进展[J]. 表面技术, 2005, 34(6): 7—10.
YANG Hong-wei, LUAN Wei-ling, TU Shan-dong. Recent Development on Plasma Spray Technology [J]. Surface Technology, 2005, 34(6): 7—10.
- [7] 刘世念, 苏伟, 魏增福, 等. 热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 72—75.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-fu, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—75.
- [8] 欧献, 邓畅光, 王日初, 等. 超音速等离子喷涂工艺参数对 Cr_2O_3 涂层硬度的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 81—85.
OU Xian, DENG Chang-guang, WANG Ri-chu, et al. Influences of the Supersonic Plasma Spraying Process on the Hardness Properties of Cr_2O_3 Coating [J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 81—85.
- [9] 徐滨士, 王海军, 朱胜, 等. 高效能超音速等离子喷涂技术的研究与开发应用[J]. 制造技术与机床, 2003(2): 30—33.
XU Bin-shi, WANG Hai-jun, ZHU Sheng, et al. Research and Application of Highly Efficient Supersonic Plasma Spraying Technology [J]. Manufacturing Technology and Machine Tool, 2003(2): 30—33.
- [10] 陈方明, 管俊芳, 李勇. 陶瓷/金属等离子涂层显微组织特性及其图像分析[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 809—812.
CHEN Fang-ming, GUAN Jun-fang, LI Yong. Microstructural Characteristics and Image Processing of Ceramic/Metal Plasma-sprayed Coatings [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(6): 809—812.
- [11] QIAO Y F, FISCHER T E, DENT A. The Effects of Flue Chemistry and Feed Stock Powder Structure on the Mechanical and Tribological Properties of HVOF Thermal-sprayed WC-Co Coatings with Very Fine Structures [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 172: 24—41.
- [12] 韩志兵, 朱世根, 齐小犇, 等. 纳米和微米 WC/12Co 涂层的电接触强化研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 17—20.
HAN Zhi-bing, ZHU Shi-gen, QI Xiao-ben, et al. Study on Performance of Nano-WC/12Co and Micro-WC/12Co Coating by Electric Contact Strengthening [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 17—20.
- [13] 赵辉, 王群, 丁彰雄, 等. HVOF 喷涂纳米结构 WC-12Co 涂层的组织结构分析[J]. 表面技术, 2007, 36(4): 1—3.
ZHAO Hui, WANG Qun, DING Zhang-xiong, et al. Microstructural Analysis of Nanostructured WC-12Co Coatings Sprayed by HVOF [J]. Surface Technology, 2007, 36(4): 1—3.
- [14] MONTICELLI C, FRIGNANI A, ZUCCHI F. Investigation on the Corrosion Process of Carbon Steel Coated by HVOF WC/Co Cermets in Neutral Solution [J]. Corrosion Science, 2004(46): 1225—1237.
- [15] WANG Li-jun, QIU Pei-xian, ZHOU Wu-xi. Corrosion Behavior of Thermal Sprayed WC Cermet Coatings Containing Metallic Binders in Saline Environment [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 2611—2617.

(上接第7页)

- [39] SONG J Y, YU J, LEE T Y. Effects of Reactive Diffusion on Stress Evolution in Cu-Sn Films [J]. Scripta Materialia, 2004, 51(2): 167—170.
- [40] OHRING M. Materials Science of Thin Films [M]. Second Edition. San Diego: Academic Press, 2002.
- [41] SIMIČ V, MARINKOVIĆ Ž. Review Room-temperature Reactions in Thin Metal Couples [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(3): 561—624.
- [42] TU K N, THOMPSON R D. Kinetics of Interfacial Reaction in Bimetallic Cu-Sn Thin Films [J]. Acta Metallurgica, 1982, 30(5): 947—952.
- [43] CHOPRA R, OHRING M, OSWALD R S. Low Temperature Compound Formation in CuSn Thin Film Couples [J]. Thin Solid Films, 1982, 94(4): 279—288.
- [44] REINBOLD L, JADHAV N, CHASON E, et al. Relation of Sn Whisker Formation to Intermetallic Growth: Results from a Novel Sn-Cu "Bimetal Ledge Specimen" [J]. Journal of Materials Research, 2009, 24(12): 3583—3589.
- [45] HUANG L, LIN X N, CHEN R W, et al. Sn Whisker Growth in Cu(top)-Sn(bottom) Bilayer System upon Room Temperature Aging [J]. Advanced Materials Research, 2013, 785/786: 918—923.
- [46] ZHANG W, SCHWAGER F. Effects of Lead on Tin Whisker Elimination Efforts toward Lead-free and Whisker-free Electrodeposition of Tin [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(5): C337—C343.
- [47] KIM K-S, YU C-H, YANG J-M. Behavior of Tin Whisker Formation and Growth on Lead-free Solder Finish [J]. Thin Solid Films, 2006, 504(1/2): 350—354.