

超音速火焰喷涂 WC-10Co-4Cr 涂层的 摩擦腐蚀性能研究

黄博¹, 吴庆丹¹, 魏新龙¹, 肖金坤¹, 张嘎², 张超¹

(1.扬州大学 机械工程学院, 江苏 扬州 225127;

2.中国科学院兰州化学物理研究所 固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘 要: **目的** 研究不同喷涂距离下 WC-10Co-4Cr 涂层的摩擦腐蚀性能, 探究其机理并优化工艺参数, 以提高涂层性能。**方法** 通过超音速火焰喷涂技术在 304 不锈钢基体上制备 WC-10Co-4Cr 防护涂层, 通过扫描电子显微镜和 X 射线衍射仪研究涂层的微观结构及相组成, 采用维氏显微硬度计测量涂层的显微硬度。采用装配有电化学工作站的摩擦磨损测试仪, 对浸没于 3.5%NaCl 盐溶液中的涂层进行摩擦腐蚀实验, 测量涂层在静态及滑动条件下的磨损率、摩擦系数和极化曲线。**结果** 喷涂距离提高时, 涂层孔隙率降低, 硬度提高, 达到 1100~1400 HV。在腐蚀介质中滑动摩擦时, WC-10Co-4Cr 涂层的磨损率较 304 不锈钢低 2 个数量级, 磨损率为 $1.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 304 不锈钢的磨损率为 $2.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。**结论** WC-10Co-4Cr 涂层良好的摩擦腐蚀性能归因于承受负载的 WC 相与产生钝化的金属粘结相之间的协同作用, 其抵抗涂层受摩擦腐蚀破坏。

关键词: WC-10Co-4Cr; 涂层; HVOF; 304 不锈钢; 摩擦腐蚀; 磨损

中图分类号: TG174.4; TH117 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)01-0285-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.01.034

Tribocorrosion Behaviors of High Velocity Oxygen-fuel Sprayed WC-10Co-4Cr Coatings

HUANG Bo¹, WU Qing-dan¹, WEI Xin-long¹, XIAO Jin-kun¹, ZHANG Ga², ZHANG Chao¹

(1.School of Mechanical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225127, China; 2.State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the tribocorrosion behaviors of the coatings sprayed under different spraying distances and improve coating properties by investigating its mechanism and optimizing the process parameters. WC-10Co-4Cr coatings were prepared on 304 stainless steel substrates by high velocity oxygen-fuel (HVOF) spraying technology. Microstructure and phase composition of the coatings were studied by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffractometer (XRD), and microhardness was measured by Vickers hardness tester. Tribocorrosion test was carried out on the coatings immersed in 3.5%NaCl aqueous solution by a reciprocation tribometer integrated with a potentiostat for electrochemical control to measure

收稿日期: 2019-05-21; 修订日期: 2019-07-29

Received: 2019-05-21; Revised: 2019-07-29

作者简介: 黄博 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为热喷涂结构涂层。

Biography: HUANG Bo (1994—), Male, Master graduate student, Research focus: thermal sprayed structured coatings.

通讯作者: 张超 (1981—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为热喷涂结构与功能涂层。邮箱: 844682494@qq.com

Corresponding author: ZHANG Chao (1981—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: thermal sprayed functional and structured coatings.
E-mail: 844682494@qq.com

the wear rate, friction coefficient and polarization curve of the coating under static and sliding conditions. With the increase of the spray distance, the porosity of the coating decreased, but the hardness of the coatings increased, reaching 1100~1400 HV. The wear rate of the WC-10Co-4Cr coatings was lower than that of the 304 stainless steel by more than two orders of magnitudes when being subjected to sliding in the corrosive medium. The wear rate of the former was $1.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, while that of the latter was $2.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$. The excellent tribocorrosion behaviors of WC-10Co-4Cr coatings are ascribable to synergistic actions of the load-bearing WC phase and the passive metal binder, which can resist the damage caused by tribocorrosion.

KEY WORDS: WC-10Co-4Cr; coating; HVOF; 304 stainless steel; tribocorrosion; wear

材料摩擦腐蚀是一个复杂的失效过程,是机械磨损和电化学腐蚀共同作用的结果^[1-2],通常由摩擦腐蚀导致的材料损失量远大于各自损失量之和。不锈钢是石油装备、海洋装备、船舶等行业的典型应用材料,在使用过程中经常接触腐蚀介质,如酸、碱、盐等,同时在腐蚀介质中也面临着摩擦磨损的问题,因此对于材料的防腐耐磨性能提出了更高的要求。通常在钢结构表面涂刷防护漆,但其耐磨性有限,且会对环境造成污染。

热喷涂硬质合金防护涂层是保护钢结构的有效手段之一^[3-4]。WC是最常用的硬质合金,Co是最理想的粘结剂,作为涂层材料,Wc和Co构成协同作用、相互增强的体系^[5-6],因此WC-Co体系材料具有优异的耐磨性能^[7-9]。近年来,超音速火焰喷涂(HVOF)技术被广泛应用于制备高硬度和耐磨WC-Co基致密涂层。为提高WC-Co涂层的耐腐蚀性,常在涂层体系中引入Cr元素而形成WC-Co-Cr涂层体系^[10-11],结果表明,Wc-Co-Cr涂层在干滑动、空蚀和腐蚀条件下性能优异^[12-15]。在干磨条件下,Wc基涂层失效机制主要表现在:(1)粘结相变形移除,(2)碳化物颗粒破碎脱落,(3)扁平粒子分层剥落^[16-17]。在滑动摩擦过程中,Wc-Co-Cr涂层形成的摩擦膜能有效保护涂层免受磨损伤害^[18-20],由于WC和Co之间存在电位差,因此在腐蚀介质中涂层被腐蚀破坏,其中陶瓷相充当阴极,金属粘结相充当阳极^[21],同

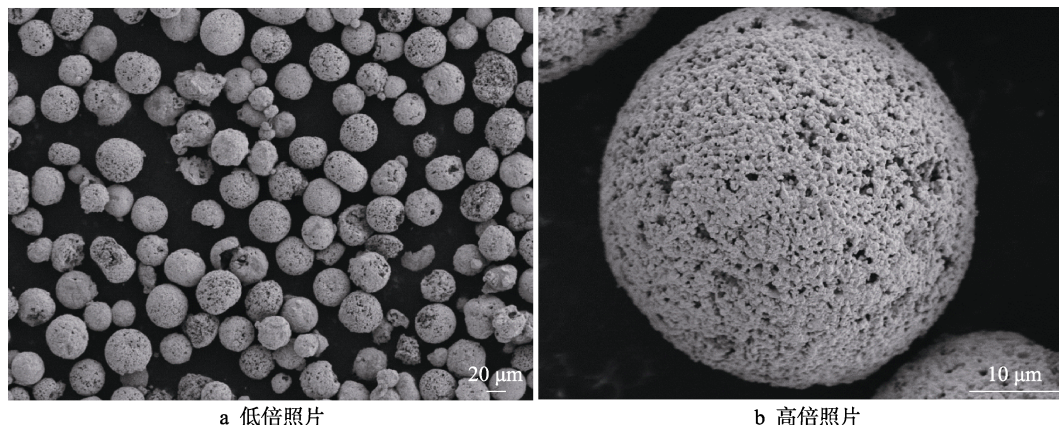
时磨损导致涂层被进一步破坏失效^[22-24]。Cr提高WC基涂层的致密度,从而提高涂层的耐磨及抗侵蚀能力^[25-26]。Wu等^[27]研究了WC-Co-Cr涂层在高转速、高负荷条件下的摩擦腐蚀性能,研究表明,该涂层在天然河水中具有良好的耐磨性和耐腐蚀性能。Hong等^[28]研究发现喷涂距离对涂层孔隙率的影响较大,涂层越致密,其耐腐蚀性能越好。

目前,针对WC基涂层的摩擦磨损以及耐冲蚀性能的研究受到广泛关注,但在腐蚀环境下的摩擦磨损及其电化学性能的研究鲜有报道^[21,29-32]。本文以304不锈钢为基体,采用HVOF喷涂工艺,选择两种不同的喷涂距离制备了WC-10Co-4Cr涂层。采用带电化学工作站的往复式摩擦磨损试验机,研究WC-10Co-4Cr涂层与304不锈钢基体在3.5%NaCl水溶液中与 Si_3N_4 球摩擦时的腐蚀磨损性能。对涂层的磨损表面进行表征,以阐明影响涂层摩擦腐蚀性能的机理。

1 实验方法

1.1 喷涂材料

选取湖南先导(益阳)等离子粉末有限公司生产的WC-10Co-4Cr粉末作为喷涂材料,在304不锈钢基体(60 mm×40 mm×3 mm)上制备涂层。图1为粉末的SEM照片,粉末由WC颗粒团聚而成,Co和



a 低倍照片

b 高倍照片

图1 WC-10Co-4Cr粉末的SEM形貌照片

Fig.1 SEM image of WC-10Co-4Cr powder: a) low magnification; b) high magnification

Cr 充当粘结剂,团聚粉末为准球状颗粒,团聚粉末粒度为 $(45\pm 15)\text{ }\mu\text{m}$ 。肉眼观察为暗灰色粉末,其中 Co 9.83%, Cr 4.08%, WC 余量。

1.2 涂层制备

喷涂前需将粉末置于 80 ℃烘箱内干燥 3 h,备用。随后采用北京多特喷砂设备有限公司 GP-1 干式喷砂机对基体进行喷砂处理,喷砂压力为 0.5 MPa,喷砂材料为 24#棕刚玉。喷砂后用压缩空气吹净基体表面,喷砂 2 h 内进行超音速喷涂实验。喷涂设备为郑州立佳热喷涂机械有限公司的 HV-8000 燃油型 HVOF 系统,采用航空煤油作为燃料,氧气作为助燃剂,喷涂参数如表 1 所示。采用 ABB 六轴机器人控制喷枪轨迹。同时利用压缩空气对不锈钢基体背部进行冷却,冷却空气压力为 0.3 MPa。经多次研究结果表明,喷涂距离在 30~40 cm 之间为最佳喷涂距离,本文研究 30、40 cm 这两种喷距对涂层性能的影响,并将喷涂距离为 30 cm 的涂层记为 C30,喷涂距离为 40 cm 的涂层记为 C40。

表 1 超音速火焰喷涂工艺参数
Tab.1 Parameters of HVOF

Parameters	Value
Spraying distance/cm	30, 40
Oxygen/($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	55
Kerosene/($\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$)	23
Powder feeding rate/($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)	90

1.3 涂层表征

采用场发射扫描电子显微镜 (Zeiss Supra55) 表征粉末及涂层显微形貌。使用 X 射线衍射仪 (Bruker-AXS D8 Advance 型) 测定粉末及涂层的物相组成,扫描角度为 $20^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率为 $0.24\text{ }(^{\circ})/\text{s}$ 。通过维氏硬度计 (华银 HV-10000A 型) 测量涂层的显微硬度,载荷为 100 g,保荷时间为 10 s。涂层横截面全部抛光成镜面,每个涂层取 10 个硬度点并求平均值。

在摩擦腐蚀测试之前,涂层表面均采用 600—2000 目砂纸抛光至镜面。采用装配有电化学工作站的 UMT-3 型摩擦磨损试验机 (Bruker UMT, USA),对浸泡于溶液中的涂层进行开路电位和极化曲线测量,测试涂层在滑动或静态条件下的极化曲线和摩擦系数曲线,其中电化学曲线测量时,以 Pt 电极作为辅助电极,Ag/AgCl 作为参比电极,并与工作电极构成三电极体系,实验介质为 3.5%NaCl 水溶液。

腐蚀磨损实验:采用直径为 4 mm 氮化硅球作为对磨球,法向载荷为 10 N,频率为 4 Hz,磨痕长度为 2 mm,时间为 0.5 h。在滑动摩擦实验前后,试样均稳定 10 min,并连续测量每个阶段的开路电位 (OCP)。磨损率 (R_v) 通过公式 (1) 计算。

$$R_v = \frac{V}{F \cdot S}$$

(1)

式中: R_v 为体积磨损率, $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$; V 为磨损体积, mm^3 ; F 为负载, N; S 为滑动总行程, m。

仅腐蚀条件的动电位极化行为:相对于开路电位极化曲线的扫描范围为 $\pm 0.5\text{ V}$,扫描速率为 1 mV/s 。室温下,在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 10 min 后,测试涂层的电化学极化曲线。

滑动过程中的动电位极化行为:待开路电位稳定后开始测量,相对于开路电位极化曲线的扫描范围为 $\pm 0.5\text{ V}$,扫描速率为 1 mV/s 。

每个试验至少进行 3 次。数据处理采用 UMT-3 型配有的分析软件,采用塔菲尔曲线外推法求得腐蚀过程的动力学参数。磨痕的三维形貌以及磨损量通过 Bruker GT-K 型三维光学轮廓仪进行表征与计算。

2 结果与分析

2.1 涂层的微观组织与成分

图 2 是涂层的截面形貌,由 WC 颗粒和熔融的 Co 和 Cr 的粘结相构成,当喷涂距离从 30 cm 增加到 40 cm 时,涂层厚度随之增加,C30 涂层厚度约为 $160\text{ }\mu\text{m}$,C40 涂层厚度约为 $230\text{ }\mu\text{m}$ 。随喷涂距离的减小,焰流中粉末颗粒到达基体的速度提高^[33],颗粒沉积过程中的冲击力增大,颗粒与基体接触后由于冲击过大而发生反弹,反而使涂层沉积效率降低;另一方面,较高的焰流温度可提高飞行颗粒的熔融程度,有助于沉积颗粒在基体上的扁平化。

图 3 是涂层和粉末的 XRD 图谱。粉末和涂层中多为 WC 硬质相,喷涂过程中产生少量 W_2C ,这与先前的研究结果一致^[13,27],由于喷涂过程中焰流温度较高,致使少部分 WC 脱碳形成 W_2C ,而 Cr 元素已经溶解在粘结相 Co 中^[34-36]。

2.2 显微硬度

涂层沿厚度方向的硬度值如图 4 所示,硬度分布相对均匀,相比于 C40 涂层,C30 涂层具有更高的硬度。C30 和 C40 的显微硬度值分别为 $(1405\pm 165)\text{HV}$ 和 $(1192\pm 213)\text{HV}$,而 304 不锈钢基体的硬度值约为 $250\sim 350\text{ HV}$ 。在距离结合处 $-50\text{ }\mu\text{m}$ 处的 304 不锈钢基体的硬度值略高于在 $-150\text{ }\mu\text{m}$ 处的硬度值,表明飞行颗粒的喷丸作用提高了结合处基体材料的显微硬度值^[23]。此外,相较于 C40 涂层,在 $-150\text{ }\mu\text{m}$ 处,C30 涂层的显微硬度值较高,表明喷丸作用更强。与 304 不锈钢相比,涂层具有更高的硬度,可有效保护基体免受磨损,降低其磨损率^[37]。此外,涂层横截面典型的二元图像如图 5 所示,C30 涂层具有更低的孔隙率,二者的孔隙率分别为 $(0.66\pm 0.05)\%$ 和 $(0.82\pm 0.05)\%$ ^[38]。

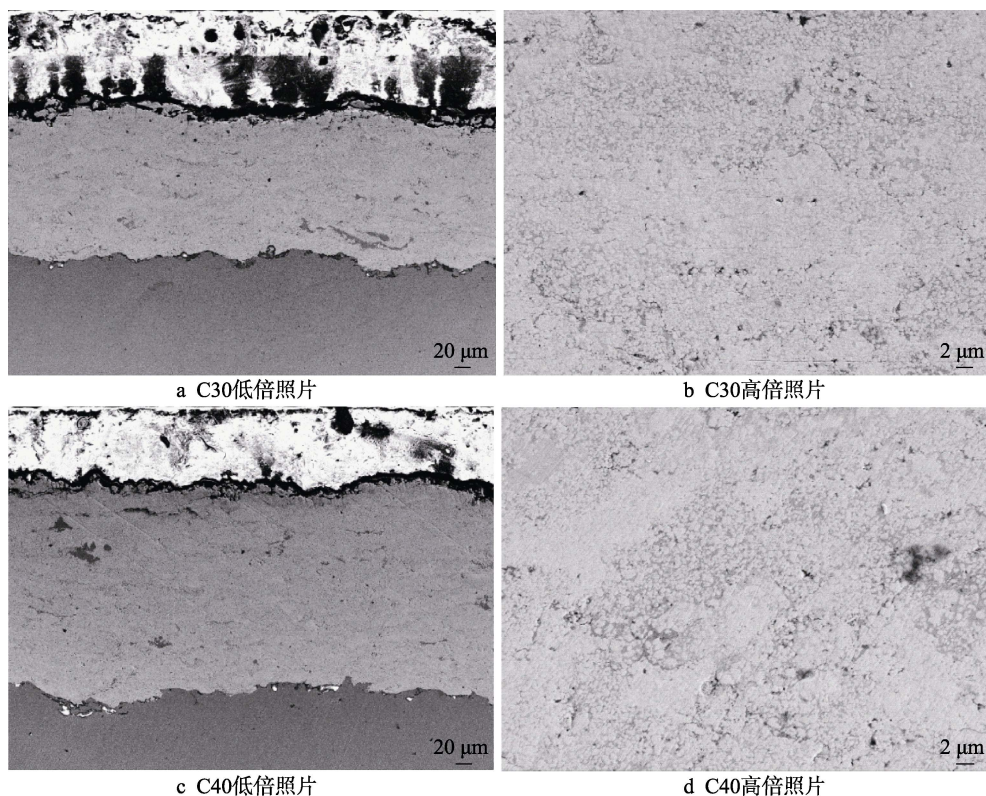


图2 C30和C40涂层的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphology of C30 and C40 coatings: a) low magnification of C30; b) high magnification of C30; c) low magnification of C40; d) high magnification of C40

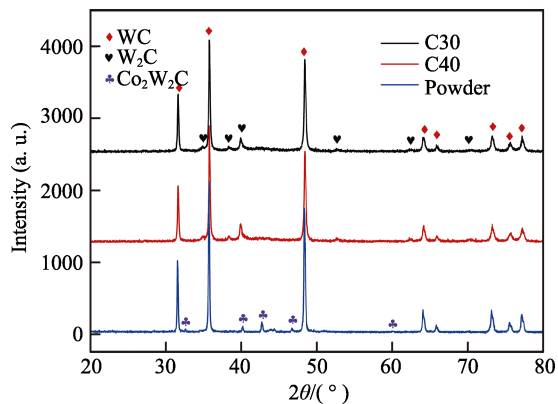


图3 WC-Co-Cr粉末及C30和C40涂层的X射线衍射图谱
Fig.3 XRD patterns of the WC-Co-Cr powder, C30 and C40 coatings

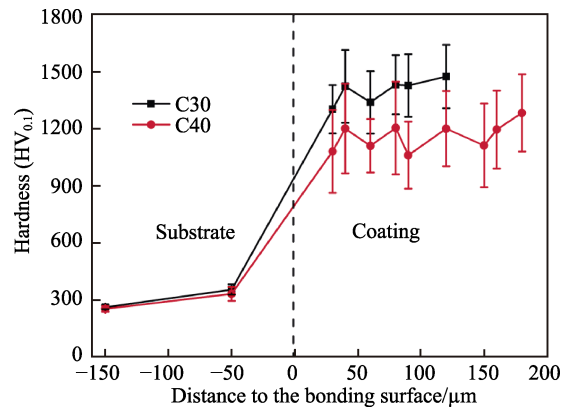


图4 两种涂层显微硬度在涂层厚度方向的分布
Fig.4 Microhardness distribution of the two coatings along thickness direction

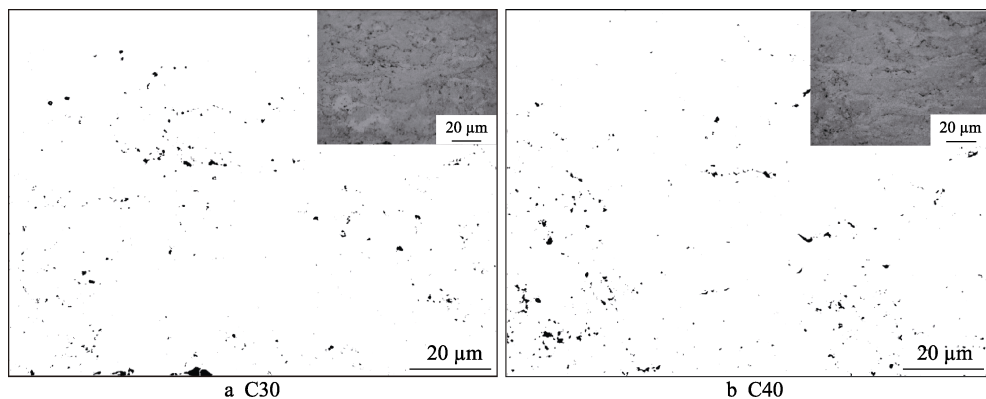


图5 两种涂层横截面的二元图像
Fig.5 Binary cross-section images of two coatings

2.3 摩擦腐蚀性能

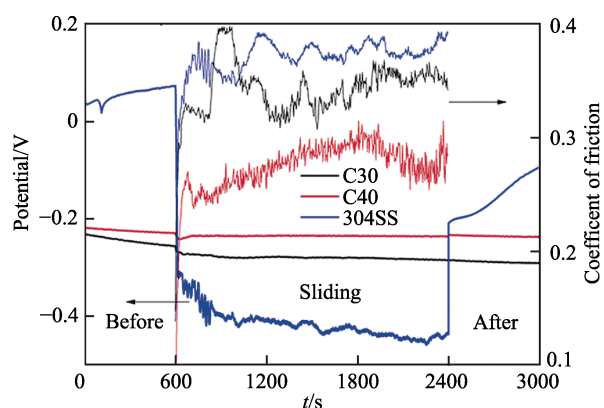
2.3.1 滑动磨损对开路电位的影响

图 6 是 C30、C40 涂层和 304 不锈钢基材在开始浸泡 10 min 和滑动摩擦过程中的开路电位及摩擦系数的变化曲线。WC-10Co-4Cr 涂层和 304 不锈钢的开路电位变化完全不同, 在滑动摩擦前后, C30 和 C40 涂层的开路电位没有明显变化, 而 304 不锈钢的开路电位在滑动开始后显著下降, 随后保持稳定, 滑动结束后开路电位迅速上升, 说明在腐蚀介质下, 304 不锈钢更容易受到影响。众所周知, 开路电位越低, 材料越易发生腐蚀破坏, 因此 304 不锈钢在腐蚀介质中更易发生腐蚀。相反, 不论静态浸泡, 还是在腐蚀介质中滑动摩擦, C30 和 C40 涂层性能都更加优异。开路电位通常与材料的表面电化学状态有关, 钝化材料通常有较高的开路电位, 而非钝化材料的开路电位相对较低^[39]。本文研究钝化金属的摩擦腐蚀表现与以往研究结果类似^[20,39-40], 由于材料表面氧化膜逐渐剥落, 钝化金属材料趋向于活泼^[41], 作为典型的钝化材料, 不锈钢易于在腐蚀环境中形成钝化膜^[42]。研究发现滑动开始时, 钝化层破碎剥落, 导致开路电位急剧下降, 滑动摩擦结束后重新生成钝化膜, 开路电位快速上

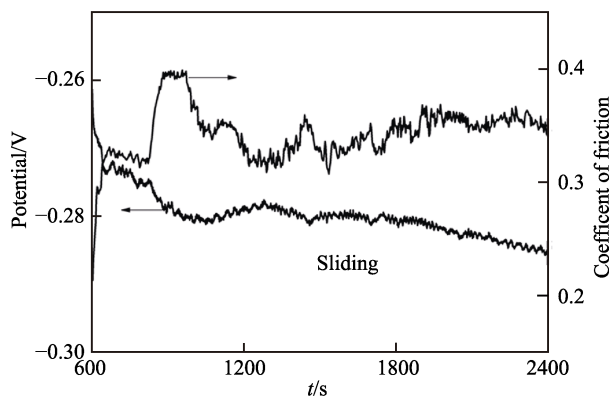
升。然而, 在腐蚀条件下, 涂层中硬质相 WC 在盐溶液中具有较高的耐腐蚀性能, 粘结相溶解是涂层开路电位变化的主导因素, 由于粘结相含量较低, 因此开路电位变化较小。

此外, 在滑动过程中, 涂层摩擦系数的变化趋势与开路电位相关, 如图 6 所示。在摩擦过程中, NaCl 盐溶液具有润滑作用, 并且与 WC 颗粒具有良好的润湿性, 因此与干摩相比, 其摩擦系数相对较低, 耐磨性能较好。在滑动摩擦时, 涂层表面钝化层生成与剥落过程交替进行, 导致涂层表面状态不断发生变化, 表现为摩擦系数和开路电位曲线的波动。

图 7 为 C30、C40 涂层和 304 不锈钢基体在 3.5% NaCl 溶液中滑动摩擦后的磨痕三维形貌, 可以发现, C30 和 C40 涂层的磨损表面光滑平整, 耐磨性能较好, 其磨损率为 $1.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$, 而 304 不锈钢的磨损率达到了 $2.6 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。此外, 如图 8 所



a 两种涂层和304不锈钢的开路电位及摩擦系数变化



b C30滑动过程中的摩擦系数和开路电位变化

图 6 不同状态下涂层和不锈钢开路电位及摩擦系数的变化

Fig.6 Evolution of OCP and COF for coatings and 304SS under different conditions: a) evolution of OCP and COF during the first 10 min of immersion and the variations of OCP with sliding for coatings and 304SS; b) evolution of OCP and COF during sliding for C30

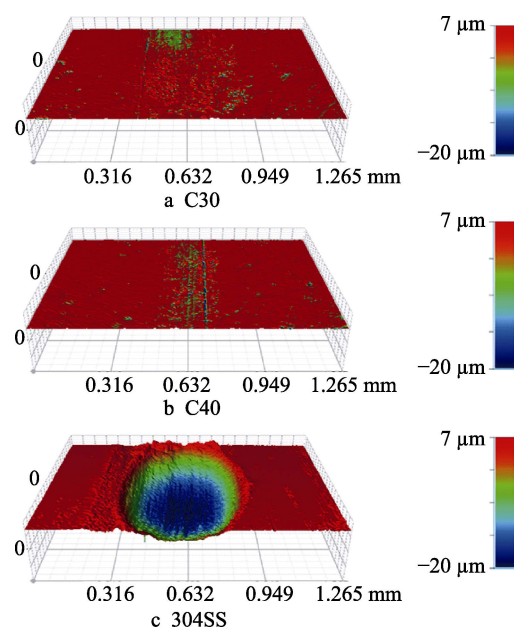


图 7 涂层及 304 不锈钢的三维磨痕形貌

Fig.7 3D profile of wear track of the coatings and 304SS:

a) C30; b) C40; c) 304SS

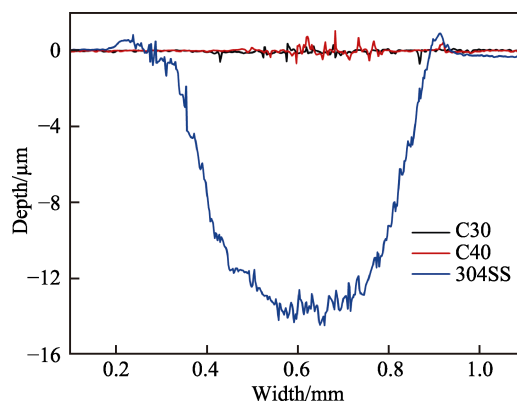


图 8 涂层及基体腐蚀磨损磨痕截面轮廓线

Fig.8 Tribocorrosion wear section contour line of the coatings and the substrate

示, 两种涂层的磨痕深度小于 $1\ \mu\text{m}$, 而 304 不锈钢的磨痕深度达到 $14\ \mu\text{m}$ 。由此可见, 在腐蚀环境下, 304 不锈钢的耐磨性能极差, 在 WC-10Co-4Cr 涂层保护下的 304 不锈钢基体将获得更长的使用寿命^[43-44]。

图 9 是涂层与基体在 3.5%NaCl 盐溶液中进行摩擦后的磨痕微观形貌。与 304 不锈钢相比, 涂层磨损表面相对平滑, 只有在较大的 WC 颗粒上有少量微裂纹 (如图 9 箭头所示), 304 不锈钢磨损表面表现为典型的犁沟形貌, 磨损沟槽较深, 腐蚀磨损严重, 与 Sun 等人^[42]的研究结果一致。304 不锈钢的硬度较低, 摩擦磨损后材料表面易剥落, 产生严重的塑性变形, 在滑动过程中钝化膜破坏, 暴露在盐溶液中的未钝化表面更易发生腐蚀, 导致材料表面磨损加剧。相比于

不锈钢基体, 涂层材料中的 O 元素主要存在于粘结相中, 大部分 WC 颗粒和粘结相材料较为光滑, 即使浸泡在腐蚀介质中, 涂层磨损也非常轻微。相比于粘结相基质, WC 颗粒的弹性模量较高, 因此在摩擦磨损界面上 WC 颗粒承受较大载荷, 也就是说, WC 颗粒显著降低了金属粘结相表面钝化膜的破坏。此外, 在盐溶液中, WC 的耐腐蚀性能更高, 滑动开始时的开路电位变化并不显著。

2.3.2 滑动过程中的电化行为

为进一步研究滑动接触对涂层和 304 不锈钢基体在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀行为的影响, 在浸没 (无滑动) 和滑动条件下测量其动电位极化曲线, 如图 10 所示。表 2 为其电化性能参数。

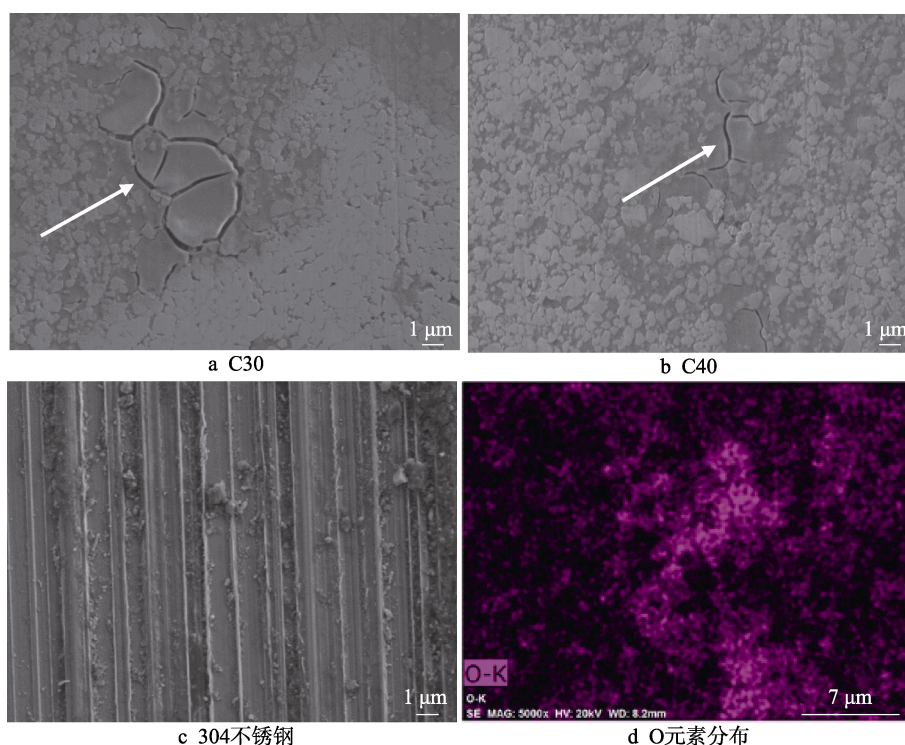


图 9 腐蚀磨损后涂层和 304 不锈钢的磨痕 SEM 及 EDS 照片

Fig.9 SEM and EDS morphology of tribocorrosion wear track surface of the coatings and 304SS:

a) C30; b) C40; c) 304SS; d) Distribution of O

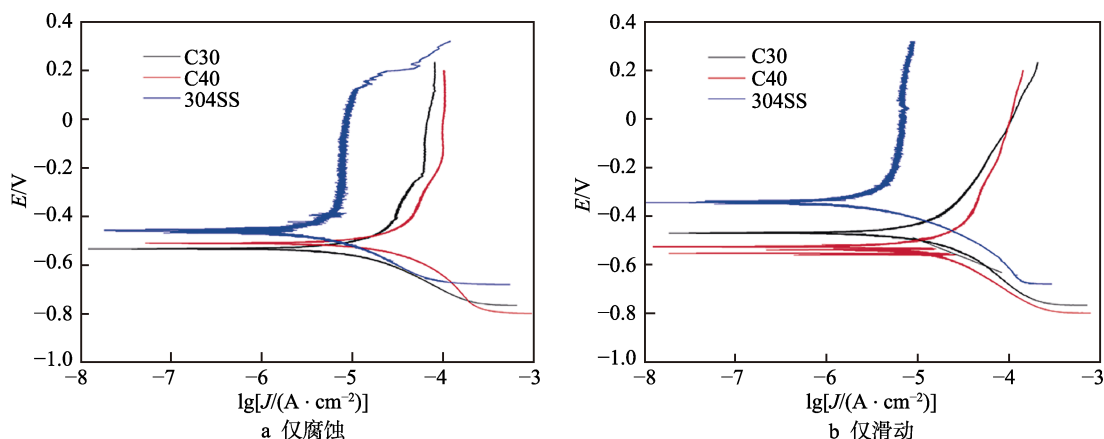


图 10 涂层和 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中仅腐蚀和仅滑动条件下的动电位极化曲线

Fig.10 Potentiodynamic polarization curves of C30, C40 and 304SS under corrosion and sliding conditions in 3.5% NaCl solution: a) corrosion; b) sliding

表 2 摩擦前和摩擦过程中涂层和 304 不锈钢的电化学参数
Tab.2 Electrochemical parameters of coatings and 304SS obtained before and during tribocorrosion tests

Material	Before		During	
	$J_{\text{corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	U_{corr}/V	$J_{\text{tri-corr}}/(\times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$U_{\text{tri-corr}}/\text{V}$
C30	10.40	-0.465	13.18	-0.546
C40	13.62	-0.537	22.59	-0.516
304SS	3.01	-0.335	3.20	-0.437

在纯腐蚀条件下，C30 涂层的腐蚀电流和腐蚀电位比 C40 涂层的更低，具有更高的耐腐蚀性能。这是由于 C30 涂层的喷涂距离短，粉末颗粒在焰流中的存在时间短，粒子速度还未降低就高速撞击于基体表面，形成扁平颗粒，高速撞击后的扁平颗粒层层堆叠，形成更致密的涂层，因此 C30 涂层的孔隙率较低（ $(0.66\pm0.05)\%$ ），其耐蚀性能优异。在短时间浸泡于盐溶液中，两种涂层比 304 不锈钢基体具有更高的腐蚀电流密度和更低的腐蚀电位，从牺牲阳极保护阴极的角度来看，其有效保护基体免受腐蚀破坏，且粘结相的面积较小，腐蚀破坏较轻。在测量动态电位极化曲线后，涂层表面没有腐蚀痕迹。

在摩擦腐蚀条件下，C30 涂层具有更低的腐蚀电流密度和更高的腐蚀电位，涂层性能优异。与 C40 涂层相比，喷涂距离较短的 C30 涂层粉末颗粒在焰流中的存在时间短，陶瓷相 WC 在高温焰流中分解较少，一方面提升涂层硬度，改善其耐磨性能；另一方面陶瓷相的耐蚀性能优异，可有效改善涂层的耐蚀性能。此外，在滑动过程中涂层的自腐蚀电流密度降低且腐蚀电位升高，涂层的耐腐蚀性能提高，而 304 不锈钢变化并不显著，不锈钢基体具有明显的钝化作用，可以抑制腐蚀速率^[45]。Monticelli 认为孔隙率决定了涂层的耐腐蚀性能^[40]，涂层没有形成连续孔，因此孔隙率较低，腐蚀介质难以到达基材，涂层显示出优异的保护性能。因此，无论是否进行摩擦，具有较低孔隙率的 C30 涂层都表现出更好的耐腐蚀性。

另一个现象是涂层与 304 不锈钢在极化过程中的摩擦系数出现了不同的变化趋势（如图 11 所示），并且与极化曲线的变化对应。在滑动条件下测量动态电位极化曲线时记录的摩擦系数比开路电位时记录的摩擦系数偏低，是由于对涂层和基体进行电位扫描后产生了氧化膜，氧化膜有效保护涂层免受磨损伤害，降低摩擦系数。当开始进行电位扫描时，涂层和 304 不锈钢的摩擦系数都经历了一个小的上升阶段，随后开始降低并逐渐平稳。但在阳极极化中，涂层和 304 不锈钢的摩擦系数呈现相反的变化趋势，反映了涂层和基体不同的腐蚀机理。Y. Sun 和 R. Bailey^[39]对 304 不锈钢在极化过程中摩擦系数变化进行了系统的研究，由于摩擦过程中外加电位，304 不锈钢生成氧化

膜，氧化膜厚度增加，摩擦系数减小，同时点蚀形成会提高表面粗糙度，摩擦系数升高。涂层的摩擦系数变化应该与摩擦腐蚀形成的缺陷有关，涂层表面生成的微裂纹和凹坑等缺陷与在滑动过程中与施加的电位同步，粘结相钴合金优先腐蚀^[46-47]，然而当施加更高的电位时，WC 相开始溶解^[48]，WC 颗粒剥落导致涂层的摩擦系数升高。滑动摩擦使涂层表面更加平滑，涂层没有明显的钝化区，摩擦系数逐渐降低。

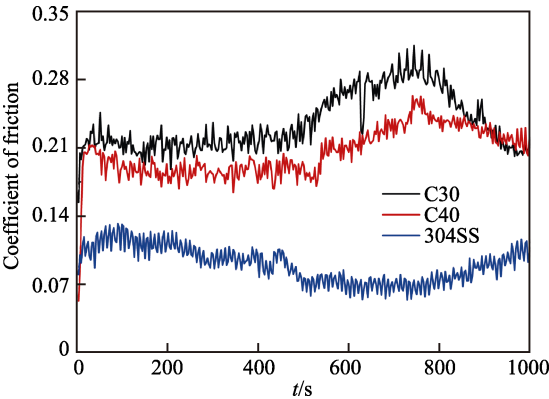


图 11 在滑动条件下测量动态电位极化曲线时记录的摩擦系数

Fig.11 Coefficient of friction recorded at measurement of the potential polarization curve under sliding condition

3 结论

1) 涂层结构均匀且致密，孔隙较少。涂层硬度值相对较高，达到 1100~1400HV，孔隙率少于 1%。当喷涂距离从 40 cm 降低到 30 cm 时，涂层的孔隙率降低，硬度提高。涂层物相主要由 WC 相与其在高温下脱碳形成的 W₂C 相构成。

2) C30 涂层的摩擦腐蚀性能比 C40 涂层的更优异，这与 C30 涂层硬度高、致密及耐蚀性陶瓷相 WC 含量较多、分解较少有关。

3) 由于摩擦和腐蚀的相互作用，在盐溶液中与陶瓷球摩擦时，304 不锈钢的磨损率相对较高。与不锈钢相比，WC-10Co-4Cr 涂层具有优异的耐磨性，比不锈钢高出 2 个数量级。与静态条件下的开路电位相比，滑动摩擦时两种涂层的开路电位并无明显变化。由于 WC 颗粒的弹性模量高，其承受摩擦磨损界面上的载荷较大，因此金属粘结相的钝化层未遭到破坏。研究表明，WC-10Co-4Cr 涂层适用于暴露于腐蚀性介质中的摩擦工程应用。

参考文献：

[1] SALASI M, STACHOWIAK G, STACHOWIAK G. Tribo-electrochemical behaviour of 316L stainless steel: The effects of contact configuration, tangential speed, and

- wear mechanism[J]. Corrosion science, 2015, 98: 20-32.
- [2] FEDRIZIA L, VALENTINELLI L, ROSSI S, et al. Tribocorrosion behaviour of HVOF cermet coatings[J]. Corrosion science, 2007, 49(7): 2781-2799.
- [3] 毛杰, 邓畅光, 欧献, 等. 超音速等离子喷涂参数对 Al_2O_3 -3% TiO_2 涂层形貌结构的影响[J]. 热喷涂技术, 2015, 7(2): 16-21.
- MAO Jie, DENG Chang-guang, OU Xian, et al. The influence of supersonic plasma spraying parameters on morphology and microstructure of Al_2O_3 -3% TiO_2 coating [J]. Thermal spray technology, 2015, 7(2): 16-21.
- [4] 李学伟, 孟银, 王鹏, 等. 热喷涂 WC-10Co4Cr 涂层的研究现状[J]. 中国钨业, 2014, 29(2): 28-31.
- LI Xue-wei, MENG Yin, WANG Peng, et al. Research status of WC-10Co4Cr coatings prepared by thermal spraying[J]. China tungsten industry, 2014, 29(2): 28-31.
- [5] WESTON D P, SHIPWAY P H, HARRIS S J, et al. Friction and sliding wear behaviour of electrodeposited cobalt and cobalt-tungsten alloy coatings for replacement of electrodeposited chromium[J]. Wear, 2009, 267(5): 934-943.
- [6] WOOD R J K, HERD S, THAKARE M R. A critical review of the tribocorrosion of cemented and thermal sprayed tungsten carbide[J]. Tribology international, 2018, 119: 491-509.
- [7] XIE G, SONG X, ZHANG D, et al. Microstructure and corrosion properties of thick WC composite coating formed by plasma cladding[J]. Applied surface science, 2010, 256(21): 6354-6358.
- [8] MARSHALL J M, GIRADEL M. The role of tungsten in the Co binder: Effects on WC grain size and hcp-fcc Co in the binder phase[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2015, 49: 57-66.
- [9] SUDAPRASERT T, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D G. Sliding wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings deposited with both gas-fuelled and liquid-fuelled systems[J]. Wear, 2003, 255(7): 943-949.
- [10] SOUZA V A D, NEVILLE A. Mechanisms and kinetics of WC-Co-Cr high velocity oxy-fuel thermal spray coating degradation in corrosive environments[J]. Journal of thermal spray technology, 2006, 15(1): 106-117.
- [11] CHO J E, HWANG S Y, KIM K Y. Corrosion behavior of thermal sprayed WC cermet coatings having various metallic binders in strong acidic environment[J]. Surface and coating technology, 2006, 200(8): 2653-2662.
- [12] HONG S, WU Y, ZHANG J, et al. Ultrasonic cavitation erosion of high velocity oxygen-fuel (HVOF) sprayed near-nanostructured WC-10Co-4Cr coating in NaCl solution [J]. Ultrasonics sonochemistry, 2015, 26: 87-92.
- [13] HONG S, WU Y, WANG B, et al. High velocity oxygen-fuel spray parameter optimization of nanostructured WC-10Co-4Cr coatings and sliding wear behavior of the optimized coating[J]. Materials and design, 2014, 55: 286-291.
- [14] BHATT B, MURTHY T S R C H, LIMAYE P K, et al. Tribological studies of monolithic chromium diboride against cemented tungsten carbide (WC-Co) under dry condition[J]. Ceramics international, 2016, 42(14): 15536-15546.
- [15] THAKUR L, ARORA N. A comparative study on slurry and dry erosion behaviour of HVOF sprayed WC-CoCr coatings[J]. Wear, 2013, 303(1): 405-411.
- [16] ASGARI H, SAHA G, MOHAMMADI M. Tribological behavior of nanostructured high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal sprayed WC-17NiCr coatings[J]. Ceramics international, 2017, 43(2): 2123-2135.
- [17] WESMANN J A R, KRUODA S, ESPALLARGAS N. The role of oxide tribofilms on friction and wear of different thermally sprayed WC-CoCr[J]. Journal of thermal spray technology, 2017, 26: 492-502.
- [18] GENG Z, HOU S, SHI G, et al. Tribological behaviour at various temperatures of WC-Co coatings prepared using different thermal spraying techniques[J]. Tribology international, 2016, 104: 36-44.
- [19] GENG Z, LI S, DUAN D, et al. Wear behaviour of WC-Co HVOF coatings at different temperatures in air and argon[J]. Wear, 2015, 330(331): 348-353.
- [20] SUN Y, BAILEY R. Improvement in tribocorrosion behavior of 304 stainless steel by surface mechanical attrition treatment[J]. Surface and coatings technology, 2014, 253: 284-291.
- [21] SILVA F S, CINCA N, DOSTA S, et al. Corrosion behavior of WC-Co coatings deposited by cold gas spray onto AA 7075-T6[J]. Corrosion science, 2018, 136: 231-243.
- [22] MISCHLER S. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation[J]. Tribology international, 2008, 41: 573-583.
- [23] IGE O O, ARIBO S, OBADELE B A, et al. Erosion-corrosion behaviour of spark plasma sintered WC-12Co in aggressive media[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2017, 66: 36-43.
- [24] ASGARI H, SAHA G, MOHAMMADI M. Tribological behavior of nanostructured high velocity oxy-fuel (HVOF) thermal sprayed WC-17NiCr coatings[J]. Ceramics international, 2017, 43: 2123-2135.
- [25] BERGET J, ROGNE T, BARDAL E. Erosion-corrosion properties of different WC-Co-Cr coatings deposited by the HVOF process-influence of metallic matrix composition and spray powder size distribution[J]. Surface and coatings technology, 2007, 201: 7619-7625.
- [26] BOUNHOURE V, LAY S, COINDEAU S, et al. Effect of Cr addition on solid state sintering of WC-Co alloys[J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2015, 52: 21-28.
- [27] WU D, LIU Y, LI D. Tribo-corrosion properties of WC-10Co-4Cr coating in natural silt-laden waters when sliding against Si_3N_4 [J]. International journal of refractory metals and hard materials, 2016, 58: 143-151.
- [28] HONG S, WU Y, ZHENG Y. Effect of spray parameters

- on the corrosion behavior of HVOF sprayed WC-Co-Cr coatings[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2014, 23: 1434-1439.
- [29] LI S, GUO Z, XIONG J, et al. Corrosion behavior of HVOF sprayed hard face coatings in alkaline-sulfide solution[J]. *Applied surface science*, 2017, 416(15): 69-77.
- [30] VASHISHTHA N, KHATIRKAR R K, SAPATE S G. tribological behaviour of HVOF sprayed WC-12Co, WC-10Co-4Cr and Cr₃C₂-25NiCr coatings[J]. *Tribology international*, 2017, 105: 55-68.
- [31] VASHISHTH N, SAPATE S G, GAHLOT J S, et al. Effect of Tribo-oxidation on friction and wear behaviour of HVOF sprayed WC-10Co-4Cr coating[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2018, 66: 56.
- [32] SHARMA S K, KUMAR B V M, ZUGELJ B B, et al. Room and high temperature reciprocated sliding wear behavior of SiC-WC composites[J]. *Ceramics international*, 2017, 43(18): 16827-16834.
- [33] HAN T, DENG C, ZHANG X, et al. A model of splats deposition state and wear resistance of WC-10Co4Cr coating[J]. *Ceramics international*, 2018, 44(4): 4230-4236.
- [34] WANG H, WANG X, SONG X, et al. Sliding wear behavior of nanostructured WC-Co-Cr coatings[J]. *Applied surface science*, 2015, 355: 453-460.
- [35] THIELE S, SEMPFF K, JAENICKE-ROESSLER K, et al. Thermophysical and microstructural studies on thermally sprayed tungsten carbide-cobalt coatings[J]. *Journal of thermal spray technology*, 2011, 20(1): 358-365.
- [36] STEWART D A, SHIPWAY P H, MCCARTNEY D. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: Comparison between nanocomposite and conventional starting powders[J]. *Acta materialia*, 2000, 48(7): 1593-1604.
- [37] MA N, GUO L, CHENG Z, et al. Improvement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure[J]. *Applied surface science*, 2014, 320: 364-371.
- [38] 梁存光, 李新梅. 喷涂距离对等离子喷涂 WC-12Co 涂层抗冲蚀磨损性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(6): 111-121.
- LIANG Cun-guang, LI Xin-mei. Effects of spraying distance on erosion wear behavior of WC-12Co coatings prepared by APS[J]. *China surface engineering*, 2017, 30(6): 111-121.
- [39] SUN Y, RANA V. Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 mol/L NaCl solution[J]. *Materials chemistry and physics*, 2011, 129: 138-147.
- [40] BASAK A K, MATTEAZZI P, VARDABOULIAS M, et al. Corrosion-wear behaviour of thermal sprayed nanostructured FeCu/WC-Co coatings[J]. *Wear*, 2006, 261: 1042-1050.
- [41] GHOSH S K, CELIS J P. Tribological and tribocorrosion behaviour of electrodeposited CoW alloys and CoW-WC nanocomposites[J]. *Tribology international*, 2013, 68: 11-16.
- [42] SUN Y, BAILEY R. Effect of sliding conditions on micropitting behaviour of AISI 304 stainless steel in chloride containing solution[J]. *Corrosion science*, 2018, 139: 197-205.
- [43] 周伍喜, 李玉玺, 李松林, 等. 喷涂距离对超音速火焰喷涂 WC10Co4Cr 涂层沉积效率及耐磨粒磨损性能的影响[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2013, 18(2): 217-223.
- ZHOU Wu-xi, LI Yu-xi, LI Song-lin, et al. Effect of spray distance on deposition efficiency and abrasive wear properties of WC10Co4Cr coating sprayed by high velocity oxygen fuel spray[J]. *Material science and engineering of powder metallurgy*, 2013, 18(2): 217-223.
- [44] 陈喜娟, 周勇, 张卫涛. 不同喷涂距离 WC10Co4Cr 涂层抗磨损性能研究[J]. *热处理技术与装备*, 2015, 36(2): 31-35.
- CHEN Xi-juan, ZHOU Yong, ZHANG Wei-tao. Research on wear resistance of WC10Co4Cr coating at different spraying distance[J]. *Heat treatment technology and equipment*, 2015, 36(2): 31-35.
- [45] 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(5): 1225-1237.
- [46] BRIOUA S, BELMOKRE K, DEBOUT V, et al. Corrosion behavior in artificial seawater of thermal-sprayed WC-CoCr coatings on mild steel by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2012, 16: 633-648.
- [47] HOCHSTRASSER(-KURZ) S, MUELLER Y, LATKOCZY C, et al. Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC-Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy[J]. *Corrosion science*, 2007, 49(4): 2002-2020.
- [48] OLIVEIRA A B, BASTOS A C, FERNANDES C M, et al. Corrosion behaviour of WC-10% AISI 304 cemented carbides[J]. *Corrosion science*, 2015, 100: 322-331.