

热喷涂与冷喷涂技术

# 氧气/燃料比对超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层抗冲击性能的影响

张书姣, 朱小鹏\*, 苑菁茹, 奚恒恒, 雷明凯\*

(大连理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 大连 116024)

**摘要:** **目的** 研究超音速火焰喷涂工艺参数对 WC-12Ni 硬质合金涂层抗冲击性能的影响。**方法** 依据氧气/燃料比 ( $\lambda_{O/F}$ ) 调节工艺参数, 以  $\lambda_{O/F}=1.1$  为基准点, 分别固定氧气流量 811 L/min、降低煤油流量, 或者固定煤油流量 22.7 L/h、增大氧气流量, 均使  $\lambda_{O/F}$  增至 1.2 和 1.3, 制备了 5 组涂层, 分析涂层组织及力学性质的变化规律, 研究柱-面接触大载荷冲击下的涂层抗冲击行为。**结果**  $\lambda_{O/F}$  对涂层组织及力学性质的影响并非已报道的单调变化规律。固定氧气流量、降低煤油流量使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时, 涂层孔隙率由 0.91% 增至 1.24%, 硬度和弹性模量分别由 10.1、344.0 GPa 降至 8.6、313.9 GPa; 冲击坑体积由  $2.1 \times 10^{-3}$  增至  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ , 且损伤微观特征由 WC 颗粒剥落向涂层开裂发展。当固定煤油流量、增加氧气流量使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时, 孔隙率降至 0.85%, 硬度和弹性模量分别增至 10.8、382.5 GPa, 冲击坑体积增至  $2.6 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ , 直到  $\lambda_{O/F}=1.3$  时涂层表面开始出现裂纹。结合涂层硬度和弹性模量分析结果可知, 在  $H^3/E^2 \leq 8.4 \text{ MPa}$  时, 涂层发生开裂损伤, 裂纹长度随着  $H^3/E^2$  的增加而减小。在  $H^3/E^2 > 8.4 \text{ MPa}$  时, 涂层损伤以 WC 颗粒剥落为主, 且随着  $H^3/E^2$  的增加而减轻。高  $H^3/E^2$  可提高涂层的抗冲击性能, 当  $H^3/E^2$  由 6.4 MPa 增至 8.7 MPa 时, 坑体积和 WC 剥落程度分别降低了 36%、35%。**结论** 超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层的  $H^3/E^2$  定量表征了其抵抗塑性变形和开裂的能力, 决定了涂层的抗冲击性能。

**关键词:** 超音速火焰喷涂; 氧气/燃料比; WC-Ni 涂层; 力学性能; 抗冲击性能

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)19-0193-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.19.018

## Effect of Oxygen-fuel Ratio on Impact Resistance of WC-Ni Coatings Deposited by HVOF Spraying

ZHANG Shujiao, ZHU Xiaopeng\*, YUAN Jingru, XI Hengheng, LEI Mingkai\*

(School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China)

**ABSTRACT:** The principal aim of this work is to study the effect of oxygen-fuel ratio ( $\lambda_{O/F}$ ) on the impact resistance of high-velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed WC-12Ni coatings. The value of  $\lambda_{O/F}=1.1$  was used as the starting point to adjust the spray process parameters, and the  $\lambda_{O/F}$  values were increased to 1.2 and 1.3, which were regulated by reducing the kerosene flow

收稿日期: 2024-01-08; 修订日期: 2024-04-07

Received: 2024-01-08; Revised: 2024-04-07

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (52371054, U21B2078)

Fund: National Natural Science Foundation of China (52371054, U21B2078)

引文格式: 张书姣, 朱小鹏, 苑菁茹, 等. 氧气/燃料比对超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层抗冲击性能的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(19): 193-200.

ZHANG Shujiao, ZHU Xiaopeng, YUAN Jingru, et al. Effect of Oxygen-fuel Ratio on Impact Resistance of WC-Ni Coatings Deposited by HVOF Spraying[J]. Surface Technology, 2024, 53(19): 193-200.

\*通信作者 (Corresponding author)

at a fixed oxygen flow of 811 L/min or increasing the oxygen flow at a fixed kerosene flow of 22.7 L/h. The corresponding five groups of WC-12Ni coatings were prepared at the above different  $\lambda_{O/F}$  values. The microstructure, microhardness and elastic modulus of the coatings were analyzed, respectively. The impact behavior resistance of the coatings was studied through a flat-cylinder contact heavy-load impact test. The experimental results indicated that the monotonous relationship between the  $\lambda_{O/F}$  value and microstructure and mechanical properties reported in literature was not observed for the WC-12Ni coatings. As the  $\lambda_{O/F}$  value increased from 1.1 to 1.3 that was regulated by reducing the kerosene flow at a fixed oxygen flow of 811 L/min, the porosity of the coatings increased from 0.91% to 1.24%, and the microhardness and elastic modulus of the coatings decreased from 10.1 and 344.0 to 8.6 and 313.9 GPa, respectively. In addition, the impact resistance of the coatings was weakened. The crater volume of the coatings increased from  $2.1 \times 10^{-3}$  to  $3.3 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>, and the damage features of the coatings changed from WC grains spalling to cracking. When the  $\lambda_{O/F}$  value was 1.3, the integral crack length reached the maximum of approximately 54  $\mu$ m. However, the opposite trend of microstructure, microhardness and elastic modulus of the coatings was observed as the  $\lambda_{O/F}$  value increased from 1.1 to 1.3 regulated by increasing the oxygen flow at a fixed kerosene flow of 22.7 L/h. Correspondingly, the porosity of the coatings decreased to 0.85%, and their microhardness and elastic modulus increased to 10.8 and 382.5 GPa, respectively. Moreover, when the  $\lambda_{O/F}$  value was 1.2, the crater volume of the coatings increased to  $2.4 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>, and the coating damage behavior was still the WC grains spalling but with increased spallation as compared with that of  $\lambda_{O/F}=1.1$ . Continuing to increase the  $\lambda_{O/F}$  value to 1.3, the crater volume reached  $2.6 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>, and the cracking damage of the coatings occurred with the integral crack length of about 30  $\mu$ m. By combining the analysis of microhardness and elastic modulus of the coatings, the relationship between the impact damage behavior and  $H^3/E^2$  of the coatings was determined. Namely, the impact resistance of the coatings was improved with the increase of  $H^3/E^2$ . When  $H^3/E^2$  was not higher than 8.4 MPa ( $\lambda_{O/F}=1.3$ ; O 998 L/min, F 22.7 L/h), the surface cracking occurred, and the integral crack length decreased with the increase of  $H^3/E^2$ . When exceeding that value, the main damage feature of the coatings was the WC spalling, and the WC spallation degree reduced with the increase of  $H^3/E^2$ . As  $H^3/E^2$  increased from 6.4 ( $\lambda_{O/F}=1.3$ ; O 811 L/min, F 18.4 L/h) to 8.7 MPa ( $\lambda_{O/F}=1.1$ ), the crater volume and degree of WC spalling was reduced by 36% and 35%, respectively. The ability to resist plastic deformation and cracking of coatings is quantitatively characterized by  $H^3/E^2$  of HVOF sprayed WC-Ni coatings, which determines the impact resistance of the coatings.

**KEY WORDS:** high-velocity oxy-fuel (HVOF) thermal spray; oxygen-fuel ratio; WC-Ni coating; mechanical properties; impact resistance

热喷涂硬质合金涂层不仅具有高硬度、高弹性模量等优异力学性能,而且其化学稳定性较好,可对零部件进行有效表面防护,提高其耐磨抗蚀和抗滚动接触疲劳性能<sup>[1-3]</sup>。高硬度耐磨硬质合金涂层主要应用于各类装备关键摩擦副零部件,近年来摩擦副零部件在运行过程中受到重载(通常大于 1 kN)冲击,导致其损伤与失效问题越来越突出,热喷涂涂层的抗冲击性能逐渐受到关注<sup>[4-6]</sup>。由此可见,探明热喷涂工艺参数对涂层抗冲击性能的影响规律,对实现工艺优化、制备抗冲击硬质合金涂层具有重要意义。制备硬质合金涂层,其力学性能受到热喷涂技术类型<sup>[7-9]</sup>和喷涂工艺参数<sup>[10-12]</sup>的影响。对于同类热喷涂技术,主要工艺参数为氧气流量、燃料流量、送粉流量等<sup>[13-15]</sup>。其中,氧气和燃料流量的配比——氧气/燃料比( $\lambda_{O/F}$ )是决定喷涂焰流温度和速度的根本因素,常作为工艺参数优化的依据,调控沉积涂层的组织与特性。

超音速火焰喷涂(HVOF)是一种先进的热喷涂技术,具有低温高速的特点。喷涂粒子在高速焰流中可获得较大的冲击动能,使得粒子在基体表面沉积过

程中有效铺展,沉积涂层的致密度较高,因此 HVOF 是制备硬质合金涂层的首选方法<sup>[16]</sup>。Tillmann 等<sup>[4]</sup>分析了不同  $\lambda_{O/F}$  对 HVOF 喷涂 WC-12Co 涂层孔隙率及硬度的影响,发现涂层孔隙率和硬度均随着  $\lambda_{O/F}$  的增加而降低。Picas 等<sup>[5]</sup>报道了 HVOF 喷涂 WC-CoCr 涂层随着  $\lambda_{O/F}$  的增加,涂层孔隙率增加、硬度下降。David 等<sup>[6]</sup>研究了 HVOF 喷涂 WC-CoCr、Ni20%Cr、CrC25%Ni 等 3 种涂层的抗冲击性能,采用  $\phi 5$  mm 的 WC-12Co 球对冲副,冲击载荷为 0.2~0.6 kN,频率为 50 Hz,冲击次数为  $10^4 \sim 10^6$ 。结果表明,硬度最高的 CrC25%Ni 涂层比其他 2 种涂层更易发生附着失效,在冲击载荷作用下较软的基体易发生弯曲和塑性变形,而较高硬度的涂层难以随之产生一致的变形,导致涂层-基体界面处产生了较高应力,引起附着失效。Kiilakoski 等<sup>[8]</sup>在研究大气等离子喷涂(APS)和 HVOF 喷涂  $Al_2O_3$ 、 $Cr_2O_3$  基涂层冲击损伤行为时,采用了  $\phi 2$  mm  $ZrO_2$  球对冲副,冲击载荷为 0.1~0.6 kN,频率为 10 Hz,冲击次数为 100~1 000,发现涂层硬度与其冲击性能之间无对应关系。

综上所述,工艺参数对热喷涂层组织和冲击性能的影响仍不清晰,涂层力学性质与其冲击性能的关系还需进一步研究。在已有的硬质合金涂层冲击行为研究中,冲击载荷未超过 1 kN,且介质为空气。以 Ni 替代 Co 黏结相的 WC-Ni 系涂层具有更优异的抗腐蚀性能,可满足介质工况下的泵阀等水力机械装备涂层耐磨抗冲击的应用需求<sup>[17-18]</sup>。本文通过  $\lambda_{O/F}$  调节 HVOF 喷涂工艺参数,在 17-4PH 不锈钢基体上制备具有不同组织特征的 WC-12Ni 涂层,开展水介质中 10 kN 级的重载冲击实验研究,分析涂层组织特征与涂层冲击行为之间的对应关系,旨在弄清喷涂工艺参数影响其抗冲击性能的机理,为改善热喷涂涂层性能的工艺参数优化提供依据。

1 实验

1.1 涂层制备

采用 Woka-610-Si 超音速火焰喷涂系统在 17-4PH 不锈钢基体上沉积 WC-12Ni 涂层,其中不锈钢基体的尺寸为 100 mm×12 mm×12 mm。在喷涂实验前,首先对基体进行预处理,将其置于丙酮溶液中进行超声清洗,以去除基体表面的油污,随后对表面进行喷砂处理,在喷砂完毕后,利用压缩空气吹洗基体表面,以清除残留砂粒。喷涂粉末为 WC-12Ni,粉末粒径为 15~45  $\mu\text{m}$ 。喷枪以航空煤油为燃料,以工业纯氧为助燃剂。以  $\lambda_{O/F}=1.1$  为基准点进行调节,分别固定氧气流量为 811 L/min,降低煤油流量;固定煤油流量为 22.7 L/h,增大氧气流量,使得  $\lambda_{O/F}$  分别增至 1.2、1.3,制备了不同组织特征和特性的涂层。涂层的沉积厚度约为 250  $\mu\text{m}$ ,抛光后涂层的厚度为 200  $\mu\text{m}$ 。主要喷涂工艺参数见表 1。

表 1 涂层喷涂工艺参数  
Tab.1 Spray process parameters of coatings

$\lambda_{O/F}$	Oxygen flow rate/ (L·min <sup>-1</sup> )	Kerosense (L·h <sup>-1</sup> )	Spray distance/ mm	Spray speed/ (mm·s <sup>-1</sup> )	Powder feed rate/ (g·min <sup>-1</sup> )
1.1	811	22.7			
1.2	811	20.0			
1.3	811	18.4	350	300	78
1.2	921	22.7			
1.3	998	22.7			

1.2 涂层表征

采用 Zeiss SUPRA55 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察了与喷枪扫描喷涂方向垂直的涂层横截面微观形貌,以及冲击测试后形成的冲击坑的表面形貌。利用 Image-Pro Plus 软件分析沉积态涂层横截面孔隙率和冲击坑表面孔隙率,孔隙率均基于 10 张 2 000 倍

SEM 图片。同时,对冲击坑表面观察的裂纹进行了统计与加和,获得裂纹累加长度。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层的相结构,扫描范围为  $20^{\circ}\leq 2\theta\leq 50^{\circ}$ ,扫描步长为 0.02°。采用 HXD-1000TM 型维氏硬度计测量不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂涂层的横截面显微硬度,载荷为 2.94 N,保压时间为 10 s,随机测量 10 点,取其平均值。采用笔者实验室开发的超声技术测量不同  $\lambda_{O/F}$  条件下涂层的弹性模量<sup>[19]</sup>。采用 Surfcomder ET-4000AK 型表面轮廓仪测量涂层表面冲击坑横截面轮廓,并基于该轮廓计算冲击坑体积。将上述涂层冲击坑表面的 WC 颗粒剥落程度、裂纹累加长度、冲击坑体积均作为抗冲击性能分析的定量评价指标。

1.3 冲击测试

在冲击实验中,冲击副为方块试样和半圆柱试样。其中,方块试样取自表面已喷涂 WC-12Ni 涂层的长条试样,尺寸为 19 mm×12 mm×12 mm,在抛光后将其表面粗糙度  $Ra$  控制在 0.015  $\mu\text{m}$  以下;半圆柱试样为烧结的 WC-9Ni 硬质合金体材料,尺寸为  $\phi 17.5\text{ mm}\times 19\text{ mm}$ 。将冲击副放到根据实际工况自制的冲击实验装置中,并通过 MTS Landmark 型疲劳试验机进行加载。涂层冲击性能测试装置照片及平面-柱面接触冲击试样配副结构如图 1 所示,试样冲击前的间隙为 0.5 mm。在半圆柱试样上方安装传感器,原位测量试样动态载荷。对于疲劳试验机,预设了 10 kN 的 20 Hz 正弦加载参数,获得了实际 7.4 kN 的冲击载荷。主要的冲击测试条件见表 2。

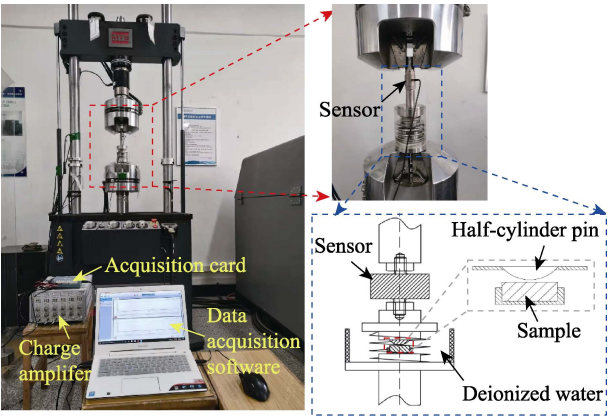


图 1 涂层冲击性能测试装置  
Fig.1 Impact performance test device of coatings

表 2 涂层冲击测试参数  
Tab.2 Impact test parameters of coatings

Specimen	Thickness/ $\mu\text{m}$	Impact load/kN	Impact cycles	Frequency/ Hz	Meidum
WC-12Ni coatings	200	7.4	6 000	20	Deioned water

2 结果与讨论

2.1 涂层组织特征

在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 5 组 WC-12Ni 涂层试样抛光后的横截面微观形貌如图 2 所示。结合涂层微观形貌分析结果,获得了相应的孔隙率,如图 3 所示。在涂层中,孔隙含量明显受到  $\lambda_{O/F}$  的影响。当固定氧气流量为 811 L/min,降低煤油流量,使得  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时,涂层中孔隙的含量显著增加,并出现了大孔隙(图 2a~c)。当固定煤油流量为 22.7 L/h,增大氧气流量,使得  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时,涂层孔隙含量减小,未观察到大孔隙(图 2a、d、e)。当  $\lambda_{O/F}=1.1$  时,涂层的孔隙率约为 0.91%。当固定氧气流量为 811 L/min,降低煤油流量,使得  $\lambda_{O/F}$  增至 1.3 时,涂层的孔隙率逐渐增至 1.24%。当固定煤油流量为 22.7 L/h,增加氧气流量,使得  $\lambda_{O/F}$  增至 1.3 时,涂层的孔隙率逐渐降至 0.85%。由此可见,涂层的孔隙率随着

$\lambda_{O/F}$  的增加呈现出非单调变化规律。当固定氧气流量、降低煤油流量,使  $\lambda_{O/F}$  增大时,燃烧反应的氧气和煤油总流量减小,会引起喷枪燃烧室压力和焰流速度下降<sup>[20]</sup>,降低由焰流加速的喷涂粒子的飞行速度,这会减少粒子撞击基体表面的动能。当  $\lambda_{O/F}$  大于 1 时,偏离化学计量配比的反应导致焰流燃烧温度降低,使得粒子表现出较差的熔化状态,因此较低速度和温度的粒子沉积的涂层孔隙率较大。Li 等<sup>[21]</sup>研究了 HVOF 工艺参数对 WC-Co 喷涂粒子温度和速度的影响,发现当固定燃料流量、增加氧气流量,使  $\lambda_{O/F}$  增大时,获得了更高的粒子速度,同时粒子温度也随之减小。通常认为,较高的粒子速度更有利于降低涂层的孔隙率<sup>[22]</sup>。通过本实验发现,当固定 HVOF 工艺氧气流量、降低燃料流量,使得  $\lambda_{O/F}$  增大时,WC-Ni 涂层的孔隙率增加,如图 3 所示。由此可见,分析  $\lambda_{O/F}$  对涂层孔隙率等微观组织的非单调影响,必须考虑燃料和氧气流量绝对值的变化对粒子速度和温度的综合作用。

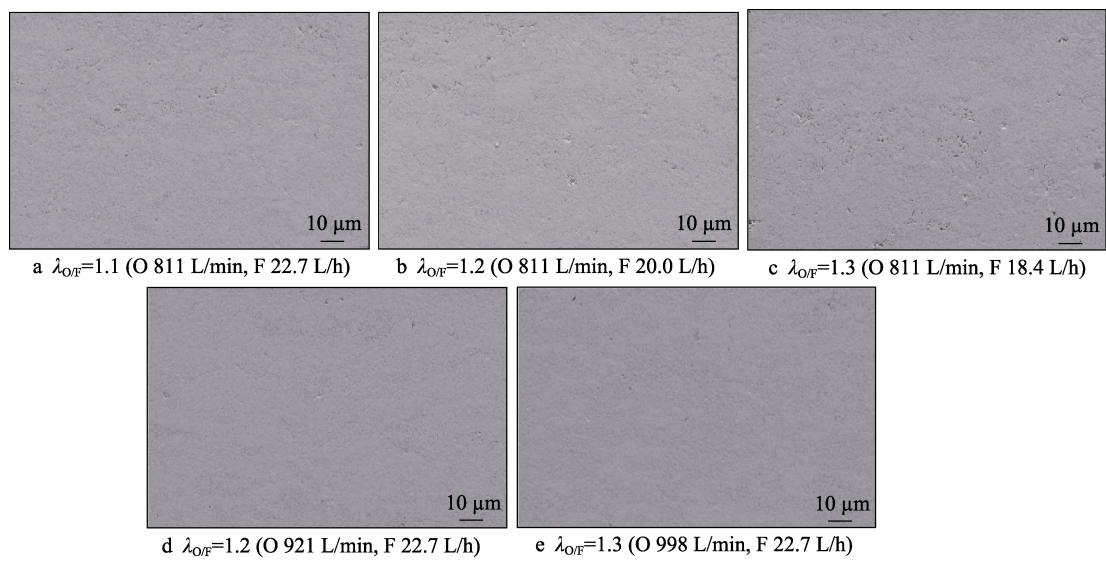


图 2 在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层的横截面微观形貌  
Fig.2 Cross-sectional morphologies of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{O/F}$  values

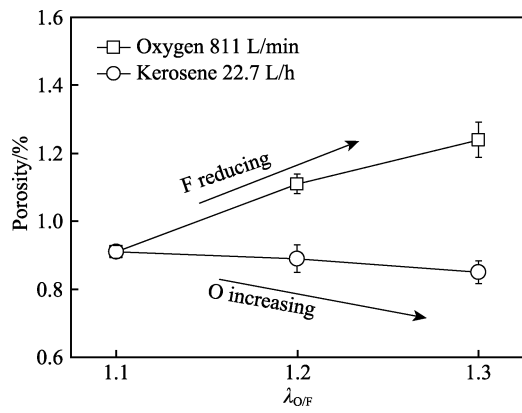


图 3 在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层的孔隙率  
Fig.3 Porosity of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{O/F}$  values

对不同  $\lambda_{O/F}$  的涂层相结构进行了分析,XRD 谱图结果如图 4 所示。在涂层 XRD 谱图中,除了 WC ( $2\theta=35.6^\circ$ ) 衍射峰外,还出现了  $W_2C$  ( $2\theta=39.4^\circ$ )、W ( $2\theta=41.6^\circ$ ) 和  $WC_{1-x}$  ( $2\theta=42.9^\circ$ ) 等新相衍射峰,所有  $\lambda_{O/F}$  条件下沉积的涂层的 WC 相均发生了一定程度的脱碳分解。为了比较分析,以 WC 衍射峰强度为基准对 XRD 谱图进行归一化处理。当  $\lambda_{O/F}=1.1$  时,涂层中  $W_2C$  衍射峰强度最大,其强度随着煤油流量的降低或氧气流量的增加而减小, $\lambda_{O/F}$  的增加降低了喷涂粒子的温度,抑制了 WC 相的分解。

2.2 涂层组织特性

在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层的力学



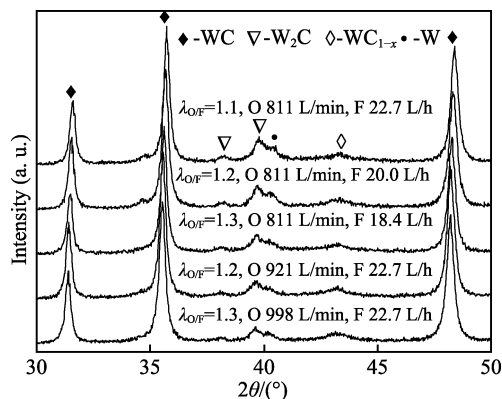


图 4  $\lambda_{O/F}$  为 1.1、1.2、1.3 时喷涂的 WC-12Ni 涂层的 XRD 谱

Fig.4 XRD spectra of WC-12Ni coatings prepared at  $\lambda_{O/F}$  values of 1.1, 1.2 and 1.3

性能测试结果如图 5 所示, 包括显微硬度 (图 5a) 和弹性模量 (图 5b)。当  $\lambda_{O/F}=1.1$  时, 涂层的显微硬度约为 10.1 GPa。当固定氧气流量为 811 L/min, 降低煤油流量, 使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时, 涂层的显微硬度逐渐减至 8.6 GPa。当固定煤油流量为 22.7 L/h, 增大氧气流量, 使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时, 涂层的显

微硬度逐渐增至 10.8 GPa。随着  $\lambda_{O/F}$  的增加涂层的弹性模量的变化趋势与涂层的显微硬度一致, 当  $\lambda_{O/F}$  为 1.1 时, 涂层的弹性模量约为 344.0 GPa; 当固定氧气流量为 811 L/min, 煤油流量降到最低,  $\lambda_{O/F}=1.3$  时, 涂层的弹性模量最小, 为 313.9 GPa; 当固定煤油流量为 22.7 L/h, 氧气流量增至最大,  $\lambda_{O/F}=1.3$  时, 涂层的弹性模量增至 382.5 GPa。基于本实验室前期的研究<sup>[23]</sup>, 在载荷 2.94 N 下测量涂层的显微硬度时发现, 显微硬度与涂层的孔隙率呈负相关, 即孔隙率越高, 则涂层的硬度越小, 故涂层显微硬度随  $\lambda_{O/F}$  增加的变化趋势 (图 5a) 与涂层的孔隙率相反 (图 3)。涂层的弹性模量主要与喷涂粒子撞击基体表面时的动能有关, 即喷涂粒子速度越快, 则涂层的弹性模量越高。当固定燃料流量, 增加氧气流量, 使  $\lambda_{O/F}$  增大时, 可提高喷涂粒子速度<sup>[21]</sup>, 进而增大涂层的弹性模量。由此可见,  $\lambda_{O/F}$  对涂层微观组织及力学性质的影响并非已有文献报道的单调变化规律<sup>[4-5]</sup>。

## 2.3 涂层冲击性能

在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层的冲击坑典型表面形貌如图 6 所示。在  $\lambda_{O/F}=1.1$  时, 涂

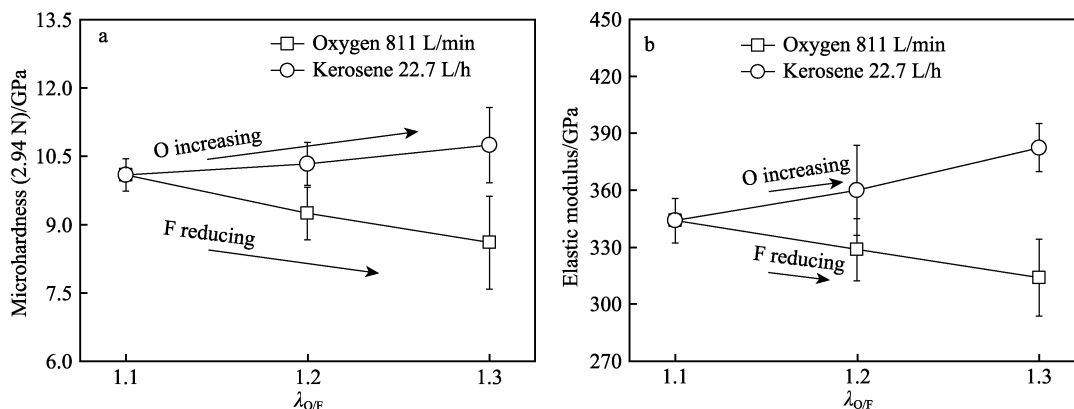


图 5 在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层的显微硬度 (a) 和弹性模量 (b)

Fig.5 Microhardness (a) and elastic modulus (b) of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{O/F}$  values

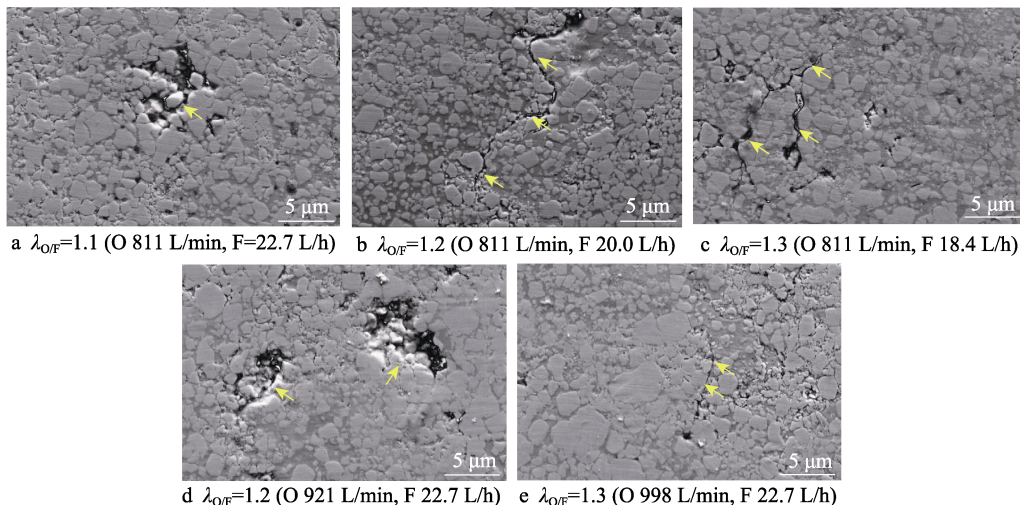


图 6 在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层冲击后的表面形貌

Fig.6 Surface morphologies of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{O/F}$  values after impact test

层的损伤形式主要为 WC 硬质相剥落,如图 6a 所示。当固定氧气流量,降低煤油流量,使  $\lambda_{O/F}$  增至 1.2、1.3 时,均在冲击坑边缘观察到涂层开裂现象,裂纹类型为边缘裂纹<sup>[24-26]</sup>。此外,裂纹主要在 WC 硬质颗粒之间扩展,且 WC 颗粒可使裂纹的扩展路径发生偏折,如图 6b、c 所示。当固定煤油流量、增大氧气流量,使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.2 时,涂层的损伤形式仍以 WC 硬质相剥落为主,但其剥落程度加重(图 6d)。继续增大氧气流量,使  $\lambda_{O/F}$  增至 1.3 时,在冲击坑边缘观察到微裂纹,其长度约为 10  $\mu\text{m}$ ,如图 6e 所示。除观察了表面形貌外,还对相应的冲击坑截面轮廓进行了测量,结果如图 7 所示。冲击坑轮廓深度均随着  $\lambda_{O/F}$  的增加而增加。当固定氧气流量、降低煤油流量,使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时,冲击坑深度由 0.32  $\mu\text{m}$  分别增至 0.37、0.40  $\mu\text{m}$ (图 7a)。当固定煤油流量、增大氧气流量,使  $\lambda_{O/F}$  增至 1.2、1.3 时,冲击坑深度分别为 0.34、0.38  $\mu\text{m}$ ,如图 7b 所示。

为了综合评价喷涂工艺参数  $\lambda_{O/F}$  对涂层冲击性能的影响,进一步分析了涂层的冲击损伤行为,给出了性能量化指标。在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下,喷涂的 WC-12Ni 涂层冲击坑体积、冲击坑表面孔隙率及冲击

坑单侧边缘裂纹累加长度如图 8 所示。冲击区表面孔隙率主要表征 WC 颗粒剥落程度,此外,冲击坑边缘存在不连续裂纹,且考虑到冲击坑的对称性,对冲击坑单侧边缘裂纹进行累加求和。当  $\lambda_{O/F}=1.1$  时,冲击坑体积最小,约为  $2.1\times 10^{-3} \text{ mm}^3$ 。与增加氧气流量相比,降低煤油流量对坑体积的影响更为显著。当固定氧气流量、降低煤油流量,使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时,坑体积增加了 57%,为  $3.3\times 10^{-3} \text{ mm}^3$ 。当固定煤油流量、增大氧气流量,使  $\lambda_{O/F}$  由 1.1 增至 1.3 时,坑体积增加了 23%,为  $2.6\times 10^{-3} \text{ mm}^3$ ,如图 8a 所示。冲击区表面孔隙率随  $\lambda_{O/F}$  的变化趋势呈现出与冲击坑体积一致的规律。当  $\lambda_{O/F}$  为 1.1 时,冲击区表面孔隙率最小,为 1.17%,表明 WC 颗粒的剥落程度最轻。随着  $\lambda_{O/F}$  的增大,WC 颗粒剥落程度加重,并在  $\lambda_{O/F}$  为 1.3 时,达到最大值,分别为 1.79% (O 811 L/min, F 18.4 L/h)、1.34% (O 998 L/min, F 22.7 L/h),如图 8b 所示。此外,当  $\lambda_{O/F}$  最小时,涂层未发生开裂损伤。当通过降低煤油流量使  $\lambda_{O/F}$  增至 1.2、1.3 时,边缘裂纹累加长度分别约为 40、54  $\mu\text{m}$ 。当固定煤油流量、增加氧气流量,使  $\lambda_{O/F}$  增至 1.3 时,涂层出现裂纹,其累加长度约为 30  $\mu\text{m}$ ,如图 8b 所示。

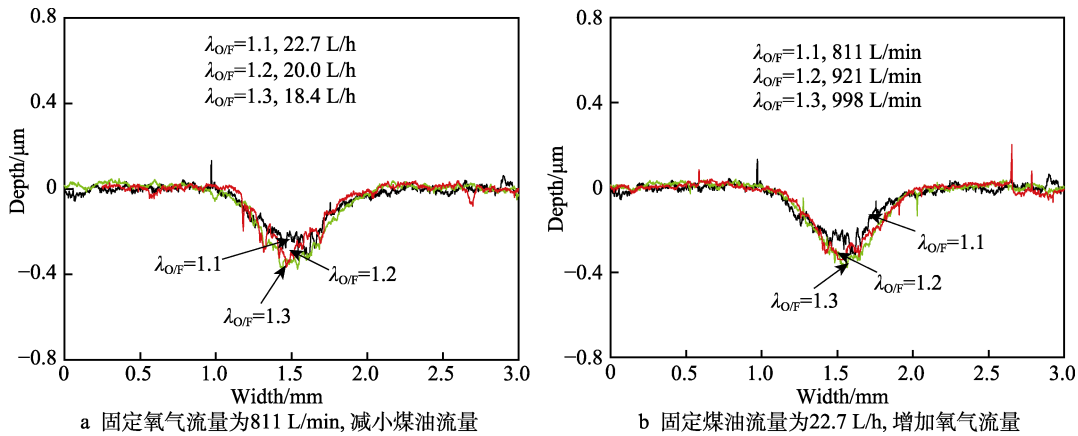


图 7 在不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层冲击后的截面轮廓

Fig.7 Cross-sectional profiles of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{O/F}$  values after impact test: a) reducing the kerosene flow at a fixed oxygen flow of 811 L/min; b) increasing the oxygen flow at a fixed kerosene flow of 22.7 L/h

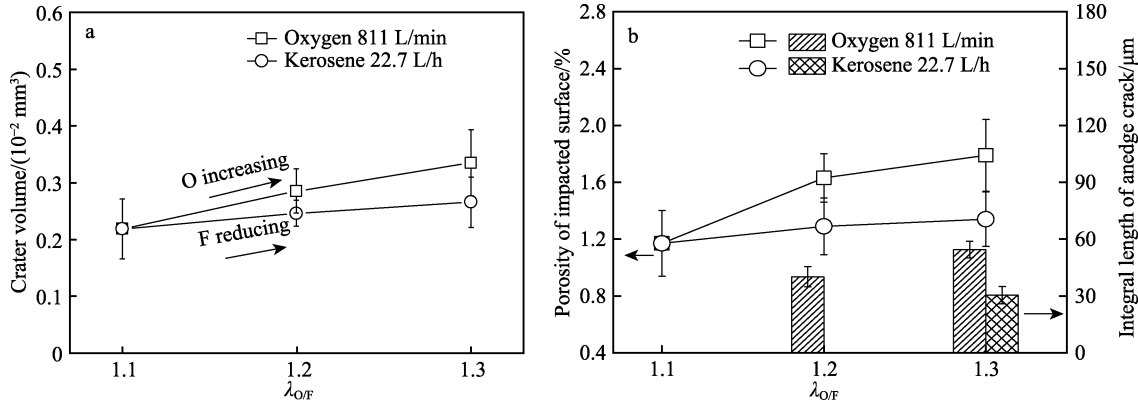


图 8 不同  $\lambda_{O/F}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层冲击后坑体积 (a) 和冲击区表面孔隙率及坑单侧边缘裂纹累加长度 (b)

Fig.8 Crater volume (a) as well as surface porosity and integral length of an edge crack (b) of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{O/F}$  values after impact test

结合涂层力学性能和冲击性能的分析结果可知, 涂层的抗冲击性能与其显微硬度  $H$ 、弹性模量  $E$  无明显对应关系。依据笔者近期的研究结果可知<sup>[24]</sup>, WC-12Ni 涂层在载荷 7.4 kN 下未出现界面损伤, 其冲击力学响应与硬质合金体材料类似。Cinca 等<sup>[27]</sup>在研究 WC-6Co 硬质合金体材料的微载冲击损伤行为时, 发现体材料的抗冲击性能也与硬度或断裂韧性无明显对应关系, 而与  $H^3/E^2$  有关。此外, 在小载荷、少次数冲击测试条件下, 薄涂层也具有类似冲击响应规律。Beake 等<sup>[28]</sup>通过物理气相沉积 (PVD) 技术制备了 AlTiN、TiAl65CrN、TiAl70CrN 涂层, 厚度约为 2  $\mu\text{m}$ , 在 0.75~2.5 N 小载荷下进行了 1~75 次冲击实验, 发现硬度不是最高的 TiAl65CrN 涂层具有最高的  $H^3/E^2$ , 表现出最好的抗冲击损伤能力。高  $H^3/E^2$  的硬质材料表现出优异的抗塑性变形和抗开裂能力<sup>[27-29]</sup>。在不同  $\lambda_{\text{O/F}}$  条件下, 涂层的  $H^3/E^2$  与冲

击坑体积、冲击区表面孔隙率、坑单侧边缘裂纹累加长度的关系如图 9 所示,  $H^3/E^2$  越大, 则坑体积和 WC 剥落程度越小。当  $H^3/E^2$  由 6.4 MPa ( $\lambda_{\text{O/F}}=1.3$ , O 811 L/min, F 18.4 L/h) 增至 8.7 MPa ( $\lambda_{\text{O/F}}=1.1$ ) 时, 坑体积由  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  降至  $2.1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ , 减小了 36%, 如图 9a 所示; WC 剥落程度由 1.79% 降至 1.17%, 降低了 35%, 如图 9b 所示。此外, 当  $H^3/E^2$  等于或小于 8.4 MPa ( $\lambda_{\text{O/F}}=1.3$ , O 998 L/min, F 22.7 L/h) 时, 涂层出现开裂损伤, 且裂纹累加长度随着  $H^3/E^2$  的增加而减小, 如图 9b 所示。当  $H^3/E^2$  大于 8.4 MPa 时, 涂层以 WC 硬质相剥落损伤特征为主, 且 WC 剥落程度随着  $H^3/E^2$  的增加而减轻。本文重点研究了热喷涂硬质合金涂层表面冲击损伤规律, 由于涂层与基体界面损伤也是影响其服役性能的关键, 因此下一步工作应考虑重载工况下涂层-基体界面的损伤行为。

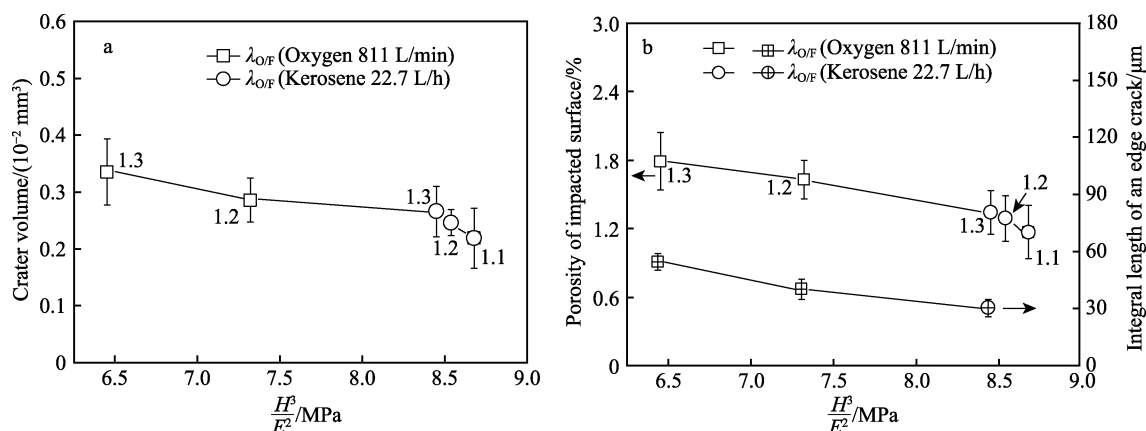


图 9 不同  $\lambda_{\text{O/F}}$  条件下喷涂的 WC-12Ni 涂层的  $H^3/E^2$  与坑体积 (a)、冲击区表面孔隙率和坑单侧边缘裂纹累加长度 (b) 的关系

Fig.9 Plots of crater volume (a) as well as porosity of impacted surface and integral length of an edge crack (b) versus  $H^3/E^2$  of WC-12Ni coatings prepared at different  $\lambda_{\text{O/F}}$  values

### 3 结论

采用 HVOF 热喷涂技术, 通过氧气/燃料比 ( $\lambda_{\text{O/F}}$ ) 调节喷涂工艺参数, 以  $\lambda_{\text{O/F}}=1.1$  为基准点调节, 分别固定氧气流量为 811 L/min、降低煤油流量, 固定煤油流量为 22.7 L/h、增大氧气流量, 均使  $\lambda_{\text{O/F}}$  增至 1.2、1.3, 制备了相应的 WC-12Ni 涂层试样, 分析了涂层孔隙率和相组成等微观组织, 及涂层显微硬度和弹性模量, 进行了 7.4 kN 大载荷下 20 Hz、6 000 次冲击实验, 并对比分析了各涂层的抗冲击行为。主要结论如下。

1)  $\lambda_{\text{O/F}}$  可显著影响涂层的孔隙率, 而孔隙率又会影 响涂层的显微硬度。当  $\lambda_{\text{O/F}}=1.1$  时, 涂层的孔隙率为 0.91%, 显微硬度为 10.1 GPa。在固定氧气流量、降低煤油流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  增至 1.3 时, 孔隙率增至 1.24%, 显微硬度降至 8.6 GPa。在固定煤油流量、增大氧气

流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  增至 1.3 时, 孔隙率降至 0.85%, 显微硬度增至 10.8 GPa。降低煤油流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  从 1.1 增至 1.3 时, 弹性模量从 344.0 GPa 降至 313.9 GPa。增加氧气流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  增至 1.3 时, 涂层的弹性模量增至 382.5 GPa。此外, WC 相在所有  $\lambda_{\text{O/F}}$  条件下均发生了脱碳分解, 生成了  $\text{W}_2\text{C}$ 、 $\text{WC}_{1-x}$ 、W, 但  $\lambda_{\text{O/F}}$  的增加会抑制 WC 相的分解。

2) 涂层微观组织及力学性质随着  $\lambda_{\text{O/F}}$  的增加并未表现出已有文献报道的单调变化规律。当固定氧气流量、降低煤油流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  由 1.1 增至 1.3 时, 涂层孔隙率、显微硬度和弹性模量均逐渐降低。当固定煤油流量、增加氧气流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  由 1.1 增至 1.3 时, 涂层孔隙率、显微硬度和弹性模量均逐渐增加。涂层显微硬度与孔隙率呈负相关, 孔隙率越高, 则涂层的硬度越小。涂层的弹性模量主要取决于粒子速度, 当固定氧气流量、降低煤油流量, 使  $\lambda_{\text{O/F}}$  增大时, 粒子速度减小, 弹性模量相应减小。当固定燃料流量、增

加氧气流量,使 $\lambda_{O/F}$ 增大时,可提高喷涂粒子速度,进而增大涂层的弹性模量。

3) 涂层的  $H^3/E^2$  定量表征了其抵抗塑性变形和开裂的能力,决定了涂层的抗冲击性能,即  $H^3/E^2$  越大,涂层的抗冲击性能越优异。当涂层的  $H^3/E^2 \leq 8.4 \text{ MPa}$  ( $\lambda_{O/F}$ , O 998 L/min, F 22.7 L/h) 时,出现了冲击裂纹损伤,且裂纹累加总长随着  $H^3/E^2$  的增加而减小。当涂层的  $H^3/E^2 > 8.4 \text{ MPa}$  时,以 WC 硬质相剥落损伤特征为主,且随着  $H^3/E^2$  的增加而减轻。此外,涂层的  $H^3/E^2$  由  $6.4 \text{ MPa}$  ( $\lambda_{O/F}$ , O 811 L/min, F 18.4 L/h) 增至  $8.7 \text{ MPa}$  ( $\lambda_{O/F}=1.1$ ) 时,坑体积由  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  降至  $2.1 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ ,减小了 36%; WC 剥落程度由 1.79% 降至 1.17%,降低了 35%。

#### 参考文献:

- [1] 张晓琼,王涛. 轻型合金超高速冲击防护性能和失效机理研究进展[J]. 包装工程, 2023, 44(21): 24-35.  
ZHANG X Q, WANG T. Research Progress on Hyper Velocity Impact Protection and Failure Mechanism of Lightweight Alloy[J]. Packaging Engineering, 2023, 44(21): 24-35.
- [2] MARKSBERRY P W, JAWAHIR I S. A Comprehensive Tool-Wear/Tool-Life Performance Model in the Evaluation of NDM (Near Dry Machining) for Sustainable Manufacturing[J]. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2008, 48(7/8): 878-886.
- [3] PIAO Z Y, XU B S, WANG H D, et al. Rolling Contact Fatigue Behavior of Thermal-Sprayed Coating: A Review[J]. Critical Reviews in Solid State & Material Sciences, 2020, 45(6): 429-456.
- [4] TILLMANN W, HUSSONG B, PRIGGEMEIER T, et al. Influence of Parameter Variations on WC-Co Splat Formation in an HVOF Process Using a New Beam-Shutter Device[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2013, 22(2): 250-262.
- [5] PICAS J A, PUNSET M, BAILE M T, et al. Effect of Oxygen/Fuel Ratio on the In-Flight Particle Parameters and Properties of HVOF WC-CoCr Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: S364-S368.
- [6] DAVID C N, ATHANASIOU M A, ANTHYMIDIS K G, et al. Impact Fatigue Failure Investigation of HVOF Coatings[J]. Journal of ASTM International, 2008, 5(6): 1-8.
- [7] KIILAKOSKI J, MUSALEK R, LUKAC F, et al. Evaluating the Toughness of APS and HVOF-Sprayed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Coatings by In-Situ and Macroscopic Bending[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(4): 1908-1918.
- [8] KIILAKOSKI J, LANGLADE C, KOIVULUOTO H, et al. Characterizing the Micro-Impact Fatigue Behavior of APS and HVOF-Sprayed Ceramic Coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 371: 245-254.
- [9] VENKATESH L, PITCHUKA S B, SIVAKUMAR G, et al. Microstructural Response of Various Chromium Carbide Based Coatings to Erosion and Nano Impact Testing[J]. Wear, 2017, 386: 72-79.
- [10] FAISAL N H, AHMED R, PRATHURU A K, et al. An Improved Vickers Indentation Fracture Toughness Model to Assess the Quality of Thermally Sprayed Coatings[J]. Engineering Fracture Mechanics, 2014, 128: 189-204.
- [11] BOLELLI G, MILANTI A, LUSVARGHI L, et al. Wear and Impact Behaviour of High Velocity Air-Fuel Sprayed Fe-Cr-Ni-B-C Alloy Coatings[J]. Tribology International, 2016, 95: 372-390.
- [12] AMIN S, PANCHAL H. A Review on Thermal Spray Coating Processes[J]. International Journal of Current Trends in Engineering & Research, 2016, 2(4): 556-563.
- [13] FAYYAZI S, KASRAEI M, BAHROLOLOOM M E. Improving Impact Resistance of High-Velocity Oxygen Fuel-Sprayed WC-17Co Coating Using Taguchi Experimental Design[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2019, 28(4): 706-716.
- [14] NOUROUZI S, AZIZPOUR M J, SALIMIJAZI H R. Parametric Study of Residual Stresses in HVOF Thermally Sprayed WC-12Co Coatings[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2014, 29(9): 1117-1125.
- [15] KIM Y, KIM J, HAN J W, et al. Multiscale Mechanics of Ytria Film Formation During Plasma Spray Coating[J]. Applied Surface Science, 2022, 572: 151416.
- [16] ANG A S M, BERNDT C C. A Review of Testing Methods for Thermal Spray Coatings[J]. International Materials Reviews, 2014, 59(4): 179-223.
- [17] HUMAN A M, EXNER H E. The Relationship between Electrochemical Behaviour and In-Service Corrosion of WC Based Cemented Carbides[J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1997, 15(1/2/3): 65-71.
- [18] 靳瀚超,朱小鹏,孙拓,等. WC-Ni 硬质合金涂层及材料的水介质环境大载荷冲击行为研究[J]. 材料保护, 2019, 52(9): 11-17.  
JIN H C, ZHU X P, SUN T, et al. Impact Behaviors of WC-Ni Coatings and Bulk Material under Large Impact Load in Water Environment[J]. Materials Protection, 2019, 52(9): 11-17.
- [19] MA Z Y, ZHANG W, DU P C, et al. Nondestructive Measurement of Elastic Modulus for Thermally Sprayed WC-Ni Coatings Based on Acoustic Wave Mode Conversion by Small Angle Incidence[J]. NDT & E International, 2018, 94: 38-46.
- [20] ZHU X P, DU P C, MENG Y, et al. Correlation of Process Parameters to Surface Integrity Responsible for Wear Resistance of HVOF Sprayed WC-Ni Coatings[C]// ASME 2017 12th International Manufacturing Science and Engineering Conference Collocated with the JSME/ASME 2017 6th International Conference on Materials and Processing, 2017, 1: 1-8.

(下转第 222 页)



- at 900 °C[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2023, 467: 129729.
- [46] HOUDKOVÁ Š, SMAZALOVÁ E, PALA Z. Effect of Heat Treatment on the Microstructure and Properties of HVOF-Sprayed Co-Cr-W Coating[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, 25(3): 546-557.
- [47] SHOJA-RAZAVI R. Laser Surface Treatment of Stellite 6 Coating Deposited by HVOF on 316L Alloy[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2016, 25(7): 2583-2595.
- [48] HOU G L, AN Y L, ZHAO X Q, et al. Effect of Alumina Dispersion on Oxidation Behavior as Well as Friction and Wear Behavior of HVOF-Sprayed CoCrAlYTaCSi Coating at Elevated Temperature up to 1 000 °C[J]. *Acta Materialia*, 2015, 95: 164-175.
- [49] MATTHEWS S, BERGER L M. Long-Term Compositional/Microstructural Development of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr Coatings at 500 °C, 700 °C and 900 °C[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2016, 59: 1-18.
- [50] RAJ S V. An Evaluation of the Properties of Cr<sub>3</sub>Si Alloyed with Mo[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 201(1/2): 229-241.
- [51] RAJ S V, DANIEL WHITTENBERGER J, ZEUMER B, et al. Elevated Temperature Deformation of Cr<sub>3</sub>Si Alloyed with Mo[J]. *Intermetallics*, 1999, 7(7): 743-755.
- [52] CRUSE T A, NEWKIRK J W. Evaluation of Methods to Produce Tough Cr<sub>3</sub>Si Based Composites[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1997, 239: 410-418.
- [53] NEWKIRK J W, HAWK J A. Abrasive Wear Properties of Cr-Cr<sub>3</sub>Si Composites[J]. *Wear*, 2001, 251: 1361-1371.
- [54] WEBSTER T J, EJIOFOR J U. Increased Osteoblast Adhesion on Nanophase Metals: Ti, Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V, and CoCrMo[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(19): 4731-4739.
- [55] MUSIL J, SKLENKA J, CERSTVY R. Transparent Zr-Al-O Oxide Coatings with Enhanced Resistance to Cracking[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(8/9): 2105-2109.
- [56] TSUI T Y, PHARR G M, OLIVER W C, et al. Nanoindentation and Nanoscratching of Hard Carbon Coatings for Magnetic Disks[J]. *MRS Online Proceedings Library*, 1995, 383(1): 447-452.
- [57] SHANG L L, LI W S, HE D Q, et al. Mechanical and High-Temperature Tribological Properties of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-NiCr/TiN Duplex Coating[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(11): 7207-7220.

(上接第 200 页)

- [21] LI M H, SHI D, CHRISTOFIDES P D. Modeling and Control of HVOF Thermal Spray Processing of WC-Co Coatings[J]. *Powder Technology*, 2005, 156(2/3): 177-194.
- [22] VARIS T, SUHONEN T, GHABCHI A, et al. Formation Mechanisms, Structure, and Properties of HVOF-Sprayed WC-CoCr Coatings: An Approach Toward Process Maps[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(6): 1009-1018.
- [23] ZHU X P, MENG Y, JIANG S W, et al. Thermal Spray of Cemented Carbide Coatings in Off-Angle Spraying: Correlations between Process, Coating Features/Characteristics and Performance[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2018, 27(7): 1123-1142.
- [24] ZHANG S J, ZHU X P, YUAN J R, et al. Impact Resistance of Thick WC-Ni-Coated Steel Components by Thermal Spray[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2023, 32(6): 1796-1810.
- [25] ZHA X M, JIANG F, XU X P. Investigating the High Frequency Fatigue Failure Mechanisms of Mono and Multilayer PVD Coatings by the Cyclic Impact Tests[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2018, 344: 689-701.
- [26] KÜPFERLE J, RÖTTGER A, THEISEN W. Fatigue and Surface Spalling of Cemented Carbides under Cyclic Impact Loading-Evaluation of the Mechanical Properties with Respect to Microstructural Processes[J]. *Wear*, 2017, 390: 33-40.
- [27] CINCA N, BEAKE B D, HARRIS A J, et al. Micro-Scale Impact Testing on Cemented Carbides[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 84: 105045.
- [28] BEAKE B D, ISERN L, ENDRINO J L, et al. Micro-Impact Testing of AlTiN and TiAlCrN Coatings[J]. *Wear*, 2019, 418: 102-110.
- [29] JI L, WU Y X, LI H X, et al. The Role of Trace Ti Concentration on the Evolution of Microstructure and Properties of Duplex Doped Ti(Ag)/DLC Films[J]. *Vacuum*, 2015, 115: 23-30.