

具备原位合成 Al_2O_3 的 WC 复合粉末与涂层的设计及制备

马 宁^{1,2}, 乌焕涛¹, 陆冠雄^{1,2}, 郭 磊^{1,2}, 叶福兴^{1,2}

(1. 天津大学, 天津 300072)

(2. 天津市先进连接技术重点实验室, 天津 300072)

摘 要: 利用球磨法将 Al 粉添加到亚微米结构 WC-12Co 粉末中, 设计并制备了具有 Al_2O_3 原位合成的纳米结构 WC-Co-Al 粉末。XRD 分析显示球磨 10、30 和 50 h 后的粉末中 WC 平均晶粒尺寸为 93.1、39.0 和 44.8 nm。超音速火焰 (HVOF) 喷涂时, WC-Co-Al 粉末比未球磨的 WC-12Co 粉末扁平化更好, 涂层孔隙率为 0.57%, 比 WC-12Co 涂层 (1.62%) 更低。粉末中的 Al 元素与氧气反应原位生成了 Al_2O_3 硬质陶瓷颗粒, 有效抑制了 WC 的氧化脱碳。WC-Co-Al 涂层 $\text{HV}_{0.1}$ 显微硬度为 12.98 ± 0.73 GPa, 比 WC-12Co 涂层提高约 36%, 这得益于 Al_2O_3 颗粒的增强效应, WC 晶粒纳米化和孔隙率降低。

关键词: 纳米结构; WC-Co-Al; 超音速火焰; Al_2O_3 原位合成; 涂层

中图分类号: TG135⁺.5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)04-1012-06

WC 作为一种超硬材料被广泛应用于切削加工和耐磨领域^[1,2]。金属 Co 经常用作 WC 基硬质合金的粘结相, 坚硬的 WC 骨架和柔韧的 Co 粘结相保证了 WC-Co 的硬度和韧性, 从而保证了良好的耐磨性^[3,4]。在传统零件表面喷涂一层数百微米厚的 WC-Co 可以在小幅度增加成本的条件下, 极大地增加零件的使用寿命^[5-7]。超音速火焰 (HVOF) 喷涂是当今喷涂 WC-Co 涂层最常用的方法^[8], 因为它能为喂料粉末提供很快的速度和相对低的温度 (相比等离子喷涂技术), 从而限制喷涂过程中 WC 的分解和氧化脱碳, 保证涂层性能^[9,10]。

近年来, 随着纳米技术兴起, 人们期待使用纳米结构粉末制备出比传统 WC-Co 粉末性能更优异的涂层^[9-14]。然而, 陆续有作者报道纳米 WC 在喷涂过程中, 分解、脱碳严重, 导致耐磨性下降^[11-13]。也有部分文献报道了采用不同工艺 HVOF 喷涂或者冷喷技术制备纳米 WC-Co 涂层可以获得比常规涂层更优异的性能^[14-16]。此外, 有关研究表明, Al_2O_3 颗粒添加到 WC 基复合材料中可以改善其力学性能^[17,18]。但是, 关于可以在喷涂过程中原位生成 Al_2O_3 的 WC 基复合粉末设计以及所制备涂层的组织和性能研究尚未见报道。

机械合金化 (高能球磨法) 是一种制备高活性复合粉末的有效方法^[19,20]。通过磨球对原料的机械挤压和冲击, 增加其表面活性和畸变能, 从而促进粉末原

料的相互反应, 获得满足需求的新粉末。本研究采用球磨法将纯 Al 粉末添加到亚微米结构的 WC-12Co 粉末中, 制备了纳米结构的 WC-Co-Al 粉末。该粉末在 HVOF 喷涂过程中 Al 元素优先与氧气反应生成 Al_2O_3 颗粒, 可以抑制 WC 的脱碳反应并且改善了涂层的组织和性能。

1 实 验

实验所用原料为 WC-12Co 粉末和纯 Al 粉末, 2 种粉末的扫描电子显微镜 (SEM) 形貌如图 1 所示。其中, WC-12Co 粉末由赣州章源钨业新材料有限公司提供, 采用团聚烧结法制备, 形貌为球形或近球形, 表面粗糙多孔, 粉末粒度为 15~45 μm , 见图 1a; Al 粉由北京矿冶研究总院提供, 表面光滑, 呈实心球状, 粉末粒度为 1~5 μm , 见图 1b。图 2 为 WC-12Co 粉末截面 SEM 像。可以看出, WC 晶粒为亚微米级, 尺度范围为 0.2~1 μm 。

将 WC-12Co 粉和 Al 粉按质量比 97:3 的比例均匀混合后, 采用 QM3-SP4J 型行星式球磨机进行不同时间的球磨。球磨罐为不锈钢真空罐, 球磨前先抽空罐内空气, 然后充入 Ar 气作为保护气。球磨时加入硬脂酸 ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) 作为过程控制剂 (PCA), 以防止磨球、粉末以及球磨罐壁之间发生冷焊。球磨罐转速设定为 500 r/min, 球料比为 10:1。球磨后的粉末易粘接成块, 需

收稿日期: 2015-04-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51375332); 天津市自然科学基金 (12JCYBJC12300)

作者简介: 马 宁, 男, 1984 年生, 博士, 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072, 电话: 022-27406261, E-mail: lsxzm@163.com

用研钵将粉末磨细，再用细筛来筛选出粒径为15~40 μm的WC-Co-Al粉末。

WC-12Co粉末和自制的WC-Co-Al粉末均采用TJ-9000(天津大学)HVOF喷涂系统沉积在喷砂后的Q235钢基体上，试样尺寸为60 mm×60 mm×4 mm。燃气气压设定为0.65 MPa，流量为30 L/min，氧气气压为0.7 MPa，流量为245 L/min，喷涂距离为270 mm。采用Bruker D8 FOCUS X射线衍射仪(XRD, Cu-Kα辐射，电压40 kV，电流40 mA，扫描速度2°/min)对粉末和涂层进行相结构分析。采用装配有能谱仪(EDS)的Hitachi S-4800扫描电子显微镜(SEM)分析粉末和涂层的微观形貌和组织。孔隙率测试采用图像灰度法^[7]。显微硬度采用MHV2000维氏硬度仪测量，载荷设定为0.98 N，加载维持时间10 s。

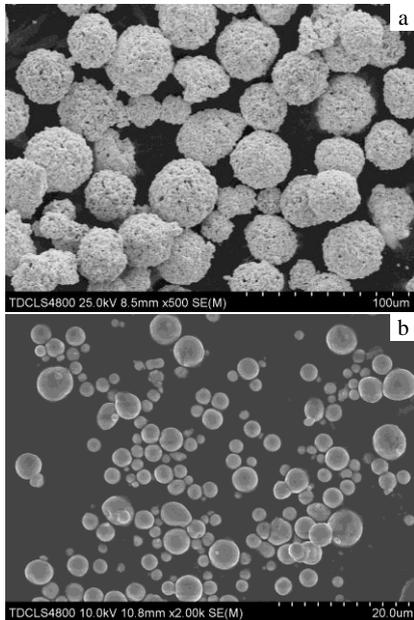


图1 WC-12Co粉末和Al粉的SEM形貌

Fig.1 SEM morphologies of WC-12Co (a) and Al (b) powders

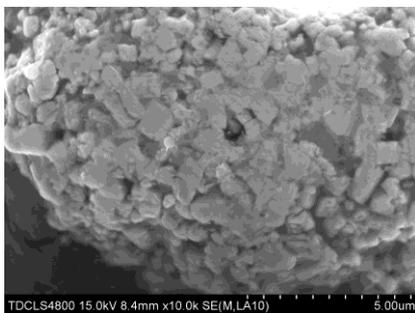


图2 亚微米结构WC-12Co粉末截面SEM照片

Fig.2 SEM image of cross-section of submicron structured WC-12Co powder

2 结果与讨论

共制备了3组WC-Co-Al粉末，球磨时间分别为10、30和50 h，记为1#、2#和3#粉末。另外，为了方便，将初始的WC-12Co粉末记为0#粉末。图3为4种粉末的XRD图谱。从图中可以看出，初始WC-12Co粉末由WC相(PDF-ICDD: 51-0939)和β-Co相(PDF-ICDD: 15-0806)构成。随着球磨时间的增加，WC相的衍射峰高度降低，并且宽化。这说明球磨过程中，WC晶粒被反复碾压、破碎，变得越来越细小。WC-12Co粉末中β-Co相的衍射峰(2θ=44°，d=0.205 nm)在球磨后的粉末中消失。这是由于球磨过程中Al粉和WC-12Co粉充分混合，磨球反复挤压混合粉末使Al元素固溶到Co相中，会产生Co₂Al₉、Co₄Al₁₃等金属间化合物(由于衍射峰位置相近，通记为Co_xAl)^[21]。并且3种球磨后的粉末在2θ=45°~47°处都是微微隆起的衍射包，并没有尖锐的衍射峰，表明粘结相在机械研磨过程中基本呈现非晶化^[19]。

图4为WC平均晶粒尺寸随球磨时间的变化。WC相的晶粒大小决定着粉末和涂层的微观结构^[1]。WC平均晶粒尺寸是通过测量WC相主衍射峰(100)晶面(2θ=35.6°，d=0.252 nm)半高宽，采用谢乐公式(Scherrer equation)计算^[22]：

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta} \tag{1}$$

其中，D为平均晶粒尺寸，β_{1/2}为衍射峰半高宽，λ为X射线波长(Cu-Kα辐射，λ=0.154 06 nm)。

因为谢乐公式只适用于纳米尺度材料，当D>100 nm时，计算误差较大^[22]，所以初始WC-12Co粉末的计算结果在此仅作参考。从粉末截面的SEM形貌(图

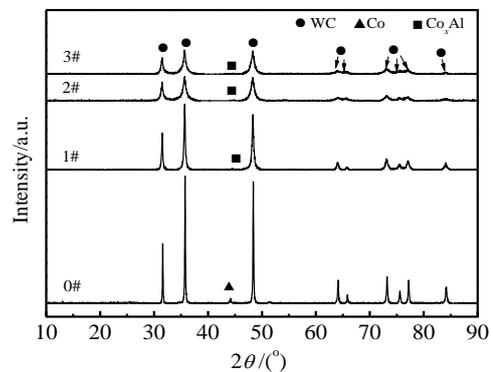


图3 WC-12Co粉末和不同球磨时间WC-Co-Al粉末的XRD图谱

Fig.3 XRD patterns of WC-12Co powder and WC-Co-Al powders with various milling time

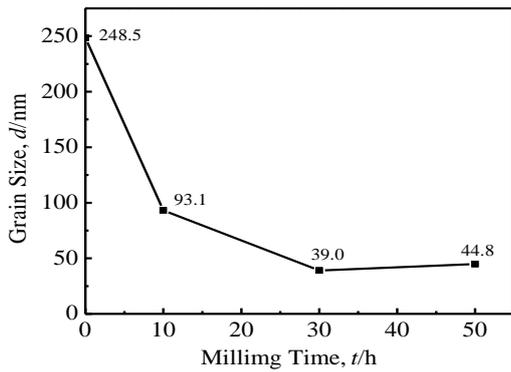


图 4 WC 平均晶粒尺寸随球磨时间的变化

Fig.4 Variation of mean WC grain size vs milling time

2) 观察, WC-12Co 粉末的平均粒径约为 0.5 μm。由式(1)计算得到球磨 10、30 和 50 h 后的粉末 WC 平均粒径分别为 93.1、39.0 和 44.8 nm。前期阶段, WC 晶粒尺寸随着球磨过程被机械破碎而急剧减小; 然而当晶粒细化到一定程度时, 高的比表面积增加了材料的表面能, 在继续研磨的过程中, 细小晶粒将很难再被挤碎, 并且局部高温还可能致晶粒聚合长大^[19]。3#粉末的晶粒尺寸与 2#粉末相比, 并没有减小, 还略有增大。因此, 过长的球磨时间是不必要的。

图 5 为 2#粉末的颗粒形貌和截面特征。从图 5a 可以看出, 研磨后的粉末表面粗糙, 呈现出多棱角块状, 这是球料之间碰撞破碎的结果, 属于球磨粉末的典型形貌^[19]。从图 5b 可看出, 粉末颗粒的内部很致密, WC 晶粒弥散分布在粘结相基体中, 几乎没有空隙。另外, 可以看出 WC 晶粒非常细小, 大部分在 50 nm 以下, 说明谢乐公式的计算结果是可信的。

3 种球磨粉末中, 2#粉末 WC 颗粒最细, 并且球磨时间适中, 因此将其作为优选 WC-Co-Al 粉末, 与 WC-12Co 粉末对比, 研究 HVOF 喷涂的粒子沉积行为和涂层的组织性能。图 6 为 WC-12Co 粉末和 2#WC-Co-Al 粉末经 HVOF 喷涂的扁平粒子形貌。可以看出, 与 WC-12Co 粉末 (图 6b) 相比, 球磨后的 WC-Co-Al 粉末 (图 6a) 扁平化程度更好。这表明在同样的喷涂参数下, 球磨制备的 WC-Co-Al 粉末比初始的 WC-12Co 粉末更容易熔化。这主要由以下原因所致: 第 1, 球磨后的粉末颗粒比球磨前结构更细小, 球磨前 WC-12Co 粉末中的 WC 粒径在 0.2~1 μm 之间, 球磨后的粉末 WC 平均粒径仅为 39 nm。Li 等^[1]曾报道了碳化物基金属陶瓷粉末在喷涂时, 粒子扁平化程度会随着碳化物晶粒细化而改善。另外, He 等^[23]研究表明, 在同样 HVOF 喷涂条件下, 纳米结构 WC-12Co

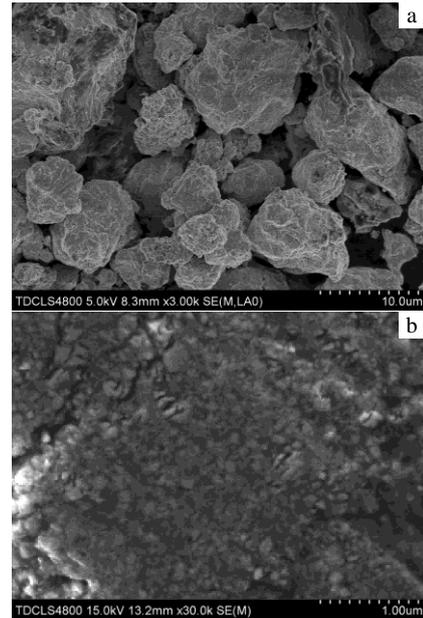


图 5 2#WC-Co-Al 粉末的 SEM 颗粒形貌和截面组织

Fig.5 SEM images of particles morphology (a) and cross-section (b) of 2# WC-Co-Al powder

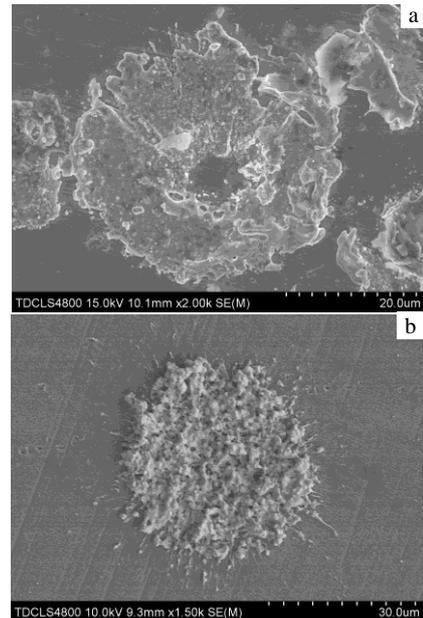


图 6 2#WC-Co-Al 粉末和 WC-12Co 粉末经 HVOF 喷涂的扁平粒子形貌

Fig.6 Splat morphology of 2# WC-Co-Al (a) and WC-12Co (b) powders deposited by HVOF

粉末会比微米结构粉末经历更高的温度, 也有利于粒子扁平化; 第 2, 铝的熔点较低 (660 °C), 并且导热性好, 使粉末更容易受热熔化。另外, 对比图 1a 和图

5a 可以发现, 球磨后粉末比初始粉末颗粒更细, 因此, 即使球磨前的 WC-12Co 粉末颗粒表面粗糙多孔, 比球磨后的 WC-Co-Al 粉末更疏松, 依然没有后者在火焰中更易被加热熔化。

图 7 为 WC-12Co 涂层和 WC-Co-Al 涂层的截面 SEM 像。从图 7a 与图 7c 可以看出, 2 种涂层截面都呈层状结构, 这是由热喷涂过程的本质决定的^[1,23]。HVOF 喷涂会为粒子提供很高的飞行速度撞击到基体, 然后粒子迅速扁平化凝固, 后续粒子会陆续叠加在已沉积部分上堆积成层状涂层。同时, 值得注意的是, WC-Co-Al 涂层的单层厚度更小, 而 WC-12Co 涂层的层状组织单层更厚。这与 2 种粉末的扁平化程度有关, 见图 6, WC-Co-Al 颗粒沉积时扁平化更好, 扁平粒子厚度更薄, 从而得到的涂层组织更细、更紧凑。在图 7c 中可以清楚看出, WC-12Co 粉末沉积时扁平粒子较厚, 与图 6b 中观察到的基本一致。另外, 对比图 7a 和 7c 可看出, WC-Co-Al 涂层比 WC-12Co 涂层更致密。通过图像灰度法计算得到 WC-12Co 涂层孔隙率为 1.62%, 纳米结构的 WC-Co-Al 涂层孔隙率仅为 0.57%。W. Tillmann 等^[24]报道了涂层孔隙率随着单个粒子扁平化程度改善而降低。从图 6 和图 7 可以看出, 本研究观察到的现象与 W. Tillmann 等人的结论基本一致。从图 7b 可看出, WC-Co-Al 涂层中的 WC 颗粒非常细小, 尽管有少量团聚, 但大部分保持了粉末中的纳米结构。在图 7d 中可观察到, WC-12Co 涂层中 WC 晶粒尺寸基本与图 2 中尺寸一致, 也说明尽管在 HVOF 喷涂过程中发生了少量脱碳, 涂层依然较好地保持了原粉末中的 WC 晶粒亚微米结构。

图 8 为 2 种涂层的 XRD 图谱。对比初始粉末 (图 3 中 0#粉末) 可以看出, WC-12Co 涂层中 Co 相衍射峰严重宽化并左移。说明喷涂过程中 WC 相分解成的 W 原子和 C 原子溶解到 Co 粘结相中^[25], 使得 Co 相晶格间距增大。当半熔态的粒子沉积到基体表面时, 由于冷却速度很快 (可达 $10^6 \sim 10^7 \text{ K/s}$ ^[25]), 溶质原子

来不及析出, 形成非晶或者纳米晶固溶体, 导致衍射峰宽化隆起并左移^[25]。另外, 新增的 W_2C 相 (PDF-ICDD: 20-1315, $2\theta=38.0^\circ, 39.5^\circ$) 在涂层中出现表明, 粉末在喷涂过程中出现了 WC 的分解和脱碳。WC-Co-Al 涂层中 W_2C 相含量相当微弱, 而 Al_2O_3 相 (PDF-ICDD: 12-0539, $2\theta=38.3^\circ, 40.1^\circ$) 衍射峰比较明显。这是因为 Al 的熔点较低, 优先熔化在飞行粒子外围, 并且还还原性较 W、C 元素更强, 在火焰中优先与氧气反应生成 Al_2O_3 , 从而有效抑制了 WC 相的氧化分解。一般来讲, 同样喷涂参数下纳米 WC-12Co 粉末会比亚微米粉末经历更为严重的脱碳, 导致涂层耐磨性下降^[12,13]。本工作中, 球磨制备的 WC-Co-Al 粉末 WC 晶粒达到 39.0 nm, 但喷涂过程并未产生严重的脱碳, 这得益于 Al 元素熔点低, 更易氧化, 熔化的 Al 液体在飞行中包裹在未熔的 WC 颗粒外围, 氧化后形成高熔点的 Al_2O_3 薄层, 进一步抑制了 WC 分解后的 C 原子溶解到粘结相中通过扩散至粒子外围与氧气反应。另外, WC-Co-Al 涂层的衍射图谱中 $38^\circ \sim 47^\circ$ 处出现隆起的衍射包, 表明该涂层中非晶含量比 WC-12Co 涂层更高。首先, 这是因为球磨得到的纳米结构 WC-Co-Al 粉末中粘结相就已经非晶化 (图 3), 在喷涂过程中, WC-Co-Al 粉末更易被加热熔化, 扁平化更好, 因此冷却速率比未球磨的 WC-12Co 粉末更高, 也会导致更明显的粘结相非晶化。利用式 (1) 计算得到 WC-Co-Al 涂层中 WC 平均晶粒尺寸为 67.2 nm, 比喷涂前 39.0 nm 略有增加。表明喷涂过程中, WC 有轻微的长大, 这是因为纳米 WC 晶粒表面能很高, 被加热后很容易长大。不过由于超音速火焰使粉末加速很快, 受热飞行时间短, 因此依然保持了 WC 晶粒的纳米结构。

图 9 为涂层中 Al_2O_3 相的形貌和 EDS 分析结果。图 9b 为图 9a 处的能谱分析结果。可以看出, 该处的主要元素为 O 和 Al, 表明这些颜色较暗的鹅卵石状或者蝴蝶状小颗粒为 Al_2O_3 相。由 XRD 测试结果 (图 8), 利用式 (1) 估算得到 Al_2O_3 颗粒平均晶粒尺寸

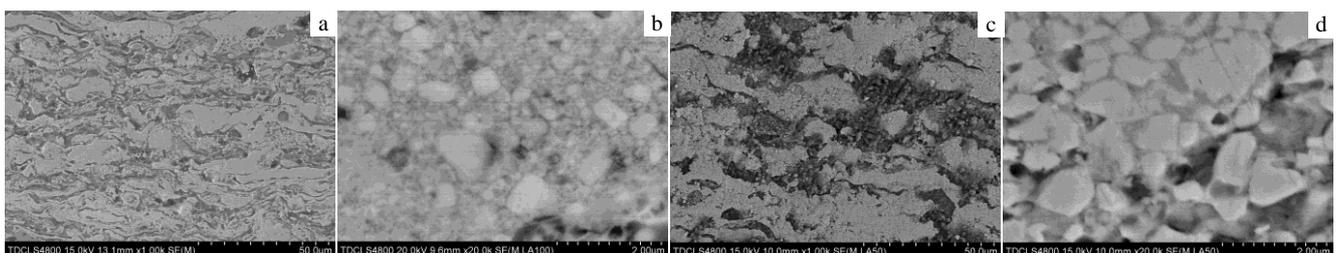


图 7 WC-Co-Al 涂层和 WC-12Co 涂层的截面 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of cross-sections of WC-Co-Al coating (a, b) and WC-12Co coating (c, d)

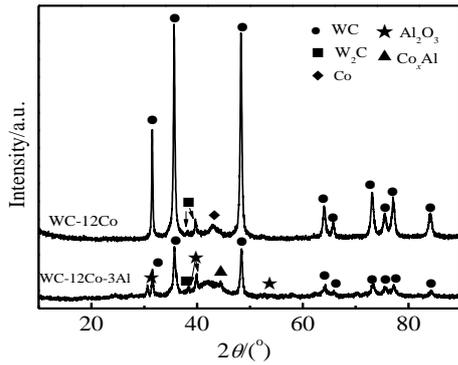


图 8 WC-12Co 涂层和 WC-12Co-3Al 涂层的 XRD 图谱
Fig.8 XRD patterns of WC-12Co and WC-12Co-3Al coatings

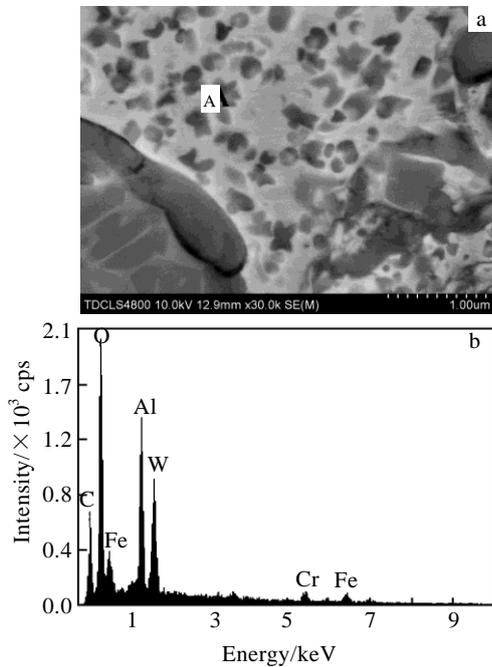


图 9 涂层中 Al₂O₃ 相的形貌和 A 处 EDS 分析结果
Fig.9 Al₂O₃ phase morphology (a) and EDS analysis of region A in Fig.9a (b)

约为 110 nm, 该数值在图 9a 中得到证实。可以看出, 这些 Al₂O₃ 颗粒尺寸一般在 200 nm 以下, 均匀镶嵌在粘结相基体中。弥散分布的细小 Al₂O₃ 颗粒可以对涂层起到增强作用。显微硬度测试显示, WC-Co-Al 涂层和 WC-12Co 涂层的 HV_{0.1} 硬度分别为 12.98±0.73 GPa 和 9.57±1.59 GPa。前者比后者高出约 36%, 其中 1 个因素可以归因于涂层制备过程中形成的 Al₂O₃ 颗粒增强了粘结相, 增加了涂层硬度。除此之外, 其他 2 个导致涂层硬度增加的原因是: 一是根据 Hall-Petch 关系式, 晶粒细化可以增加材料的强度和硬

度^[26]; 二是涂层孔隙率降低也有利于增加硬度^[27]。此外, WC-12Co 涂层的硬度测试值波动更大, 与其组织的不均匀性 (相比 WC-Co-Al 涂层, WC 晶粒更大且孔隙率更高) 有关。

3 结 论

1) 选用亚微米结构的 WC-12Co 粉末和 Al 粉, 按 97:3 的质量比混合并通过球磨可以制备纳米结构的 WC-Co-Al 粉末。球磨时间为 10、30 和 50 h 的粉末中 WC 平均晶粒尺寸为 93.1、39.0 和 44.8 nm。

2) 采用 HVOF 在本实验设定的条件下进行喷涂, WC-Co-Al 粉末比未球磨 WC-12Co 粉末的扁平化更好, 得到的涂层组织更均匀致密, WC-Co-Al 涂层孔隙率仅为 0.57%, 比 WC-12Co 涂层的孔隙率 (1.62%) 显著降低。

3) 由于 Al 元素熔点低且还原性强, 喷涂过程中更易熔化并优先氧化原位生成 Al₂O₃ 相, 有效抑制了 WC 的氧化脱碳。

4) WC-Co-Al 涂层的显微硬度比 WC-12Co 涂层硬度高出约 36%, 主要由 Al₂O₃ 颗粒的增强效应、WC 晶粒纳米化和涂层更致密所致。

参考文献 References

[1] Li C J, Yang G J. *Int J Refract Met H*[J], 2013, 39: 2
 [2] Żórawski W. *Surf Coat Technol*[J], 2013, 220: 276
 [3] Soares E, Malheiros L F, Sacramento J *et al. J Am Ceram Soc*[J], 2012, 95(3): 951
 [4] Venter A M, Oladijo O P, Luzin V *et al. Thin Solid Films*[J], 2013, 549: 330
 [5] Ji G C, Wang H T, Chen X *et al. Surf Coat Technol*[J], 2013, 235: 536
 [6] Fu Yingqing (傅迎庆), Zhou Feng(周 峰), Gao Yang(高 阳) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(S2): 731
 [7] Yang Q, Senda T, Ohmori A. *Wear*[J], 2003, 254: 23
 [8] Sahraoui T, Guessasma S, Jeridane M A *et al. Mater Des*[J], 2010, 31: 1431
 [9] Wood R J K. *Int J Refract Met H*[J], 2010, 28: 82
 [10] Ji Shouchang (姬寿长), Li Zhengxian (李争显), Du Jihong (杜继红) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2012, 41(11): 2005
 [11] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. *Wear*[J], 1999, 225: 789
 [12] Dent A H, DePalo S, Sampath S. *J Therm Spray Technol*[J], 2002, 11: 551

- [13] Shipway P, McCartney D, Sudaprasert T. *Wear*[J], 2005, 259: 820
- [14] He J, Schoenung J M. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 336: 274
- [15] Saha G C, Khan T I, Glenesk L B. *J Nanosci Nanotechnol*[J], 2009, 9(7): 4316
- [16] Li C J, Yang G J, Gao P H *et al.* *J Therm Spray Technol*[J], 2007, 16(5-6): 1011
- [17] Qu H, Zhu S, Li Q *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 543: 96
- [18] Qu H, Zhu S, Di P *et al.* *Ceram Int*[J], 2013, 39(2): 1931
- [19] He J, Ice M, Dallek S *et al.* *Metall Mater Trans*[J], 2000, 31A: 541
- [20] Meng H, Zhang Z, Zhao F *et al.* *Int J Refract Met H*[J], 2013, 41: 191
- [21] Basak A K, Celis J P, Ponthiaux P *et al.* *Mater Sci Eng A*[J], 2012, 558: 377
- [22] Burton A W, Ong K, Rea T *et al.* *Micropor Mesopor Mat*[J], 2009, 117(1): 75
- [23] He J, Schoenung J M. *Surf Coat Technol*[J], 2002, 157(1): 72
- [24] Tillmann W, Hussong B, Priggemeier T *et al.* *J Therm Spray Technol*[J], 2013, 22(2): 250
- [25] Stewart D A, Shipway P H, McCartney D G. *Acta Mater*[J], 2000, 48: 1593
- [26] Marple B R, Lima R S. *J Therm Spray Technol*[J], 2005, 14(1): 67
- [27] Wang Q, Chen Z, Li L *et al.* *Surf Coat Technol*[J], 2012, 206: 2233

Design and Preparation of WC Composite Powders and Coatings with in-situ Synthesis Al_2O_3

Ma Ning^{1,2}, Wu Huantao¹, Lu Guanxiong^{1,2}, Guo Lei^{1,2}, Ye Fuxing^{1,2}

(1. Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. Tianjin Key Laboratory of Advanced Joining Technology, Tianjin 300072, China)

Abstract: Nanostructured WC-Co-Al powders with in-situ synthesis Al_2O_3 were synthesized from submicron structured WC-12Co powder and Al powder using a ball-milling method. XRD analysis shows that the average sizes of WC grains are 93.1, 39.0 and 44.8 nm after milling for 10, 30 and 50 h, respectively. When they are sprayed by high velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spraying, WC-Co-Al powders are more easily flattened than WC-12Co powder without ball-milling. The porosity of WC-Co-Al coating is only 0.57% which is much lower than that of WC-12Co coating with a value of 1.62%. During spraying Al reacts with oxygen, which effectively inhibits the decarburization of WC, and Al_2O_3 hard ceramic particles are in situ generated in coatings. The $\text{HV}_{0.1}$ microhardness of WC-Co-Al coating is 12.98 ± 0.73 GPa, about 36% higher than that of WC-12Co coating, which is mainly owing to the enhancement effect of Al_2O_3 particles, nanocrystallization of WC phase and lower porosity.

Key words: nanostructured; WC-Co-Al; HVOF; in-situ synthesis Al_2O_3 ; coatings

Corresponding author: Ye Fuxing, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, Tel: 0086-22-27406261, E-mail: yefx@tju.edu.cn