

大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层组织结构和性能的对比

陈清宇^{1,2}, 富伟¹, 杜大明¹, 徐明晗¹, 邹岩龙¹, 杨超¹, 鞠银燕¹

(1. 九江学院 机械与材料工程学院, 江西 九江 332005)

(2. 九江学院 江西省材料表面再制造工程技术研究中心, 江西 九江 332005)

摘要: 采用大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂技术在不同工艺参数下制备 WC-Ni 涂层。涂层的相结构和显微组织结构分别采用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 进行表征。涂层的显微硬度、弹性模量和断裂韧性采用显微维氏硬度计进行表征。采用销盘磨损试验对涂层的磨损性能进行表征。结果表明, 较大功率下等离子喷涂的涂层较致密, WC 相脱碳程度较大。超音速火焰喷涂距离较小时, 制备的涂层较致密, 脱碳分解程度较小。相比等离子喷涂技术, 超音速火焰喷涂制备的涂层中 WC 相的分解更少, 涂层组织结构相对致密, 力学性能相对较高, 耐磨粒磨损性能较好。致密度相近, 但脱碳程度较小的涂层耐磨性能较好。

关键词: 热喷涂技术; WC-Ni; WC 脱碳分解; 致密性; 磨粒磨损

中图分类号: TG174.44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3680-06

WC-Co 金属碳化物硬质合金兴起于 20 世纪 20 年代^[1]。Co 被用于 WC 系金属陶瓷材料的主要粘结相, 是因为 Co 相对 WC 具有较低的表面能、非常好的润湿性, 固态粘结性强等优点^[2-4]。Ni 与 Co 的性能相近, 研究者发现 Ni 同样对 WC 具有非常好的润湿, 且烧结的 WC-Ni 块体几乎无孔隙率^[5-7]。因此, Ni 也可以用于 WC 系的粘结相, 制备 WC-Ni 硬质合金。

表面涂层技术可以高效、经济的改变廉价金属的表面性能(耐磨损、耐腐蚀、耐高温等), 广泛应用于矿山冶金^[8-10]、汽车工业^[11-13]、机械工业^[14-16]等领域。大气等离子喷涂 (APS) 和超音速火焰喷涂 (HVOF) 是常用于制备涂层的热喷涂技术。大气等离子喷涂技术具有射流温度高的优点, 对粒子的加热效果显著, 能熔化几乎所有现存的材料^[17-19]。超音速火焰喷涂技术具有焰流速度高的优点, 对粒子的加速效果显著^[20-22]。在喷涂过程中, 粒子温度高, 其熔化程度高, 撞击基体时液滴的流动性好, 沉积的涂层致密性较好。如果喷涂过程中粒子的速度高, 粒子撞击基体时的能量高, 粒子的变形程度也相对较高, 沉积的涂层致密度较好。大气等离子喷涂和超音速火焰喷涂制备 WC-Co 涂层的报道非常多^[23-25]。研究者对热喷涂 WC-Ni 粒子的沉积行为的研究有相关的报道^[26-28], 采

用等离子和超音速火焰喷涂方法制备 WC-Ni 涂层的报道则相对较少^[29-31], 而对于采用 2 种喷涂技术制备 WC-Ni 涂层并进行对比研究的还未见有报道。

本研究采用等离子喷涂和超音速火焰喷涂技术制备 WC-Ni 涂层, 并对涂层的组织结构、力学性能和磨损性能进行对比研究。

1 实验

实验选用尺寸为 60 mm×10 mm×6 mm 的 316L 不锈钢作为基体材料, 喷涂前试样采用 20 目刚玉进行表面粗化处理, 为清除试样表面的油污, 将其在丙酮溶液中浸泡并辅以超声清洗等预处理工艺。粉末材料选用赣州章源股份有限公司生产的 WC-10Ni 金属陶瓷粉末, 其粒度范围为 15~45 μm。喷涂前粉末经干燥处理去除其中的水分。

分别采用大气等离子喷涂系统 (3710, Praxair, USA) 和超音速火焰喷涂系统 (CH-2000, 西安交通大学, 西安) 制备 WC-Ni 涂层, 其喷涂工艺参数分别见表 1 和表 2。分别调节等离子喷涂和超音速火焰喷涂的工艺参数进行对比研究。

粉末和涂层的相结构采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany) 进行测试。涂层的断面形貌、

收稿日期: 2018-11-20

基金项目: 江西省教育厅科技项目 (GJJ170946); 江西省自然科学基金项目 (20171BAB206007); 九江市科技局科技支撑项目 ([2012]84); 江西省十二五重点学科“材料加工工程”

作者简介: 陈清宇, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 九江学院机械与材料工程学院, 江西 九江 332005, E-mail: jjuchenqy@163.com

磨损后的表面形貌采用扫描电镜 (SEM, VEGA II LSU, TESCAN, Czech) 进行观察。采用图像分析法对涂层的孔隙率进行统计,选择涂层截面上 5 个区域的形貌进行统计,取平均值。涂层截面的显微硬度采用 HVS-1000 型显微硬度计进行测量,测量载荷为 2.94 N,保压时间为 20 s,每种涂层截面测量 10 个点,取平均值。

涂层的弹性模量采用压痕法进行测试,每个涂层测试 5 个点,并由下列公式计算弹性模量^[32],取平均值:

$$(b'/a')=(b/a)-\alpha(H_V/E) \tag{1}$$

式中, a 、 b 为 Knoop 压头的对角线的长径和短径, a' 、 b' 为试样上残留的压痕长径和短径, α 为常数 (0.45), H_V 为涂层维氏硬度值, E 为涂层的弹性模量。

涂层的断裂韧性采用压痕法进行测试,每个涂层测试 5 个点,并由下列公式计算断裂韧性^[33],取平均值:

$$K_{IC}=0.071(H_Vd)(E/H_V)^{2/5}(c/d)^{-3/2} \tag{2}$$

式中, K_{IC} 为涂层的断裂韧性, H_V 为涂层维氏硬度值; E 为涂层的弹性模量, d 为维氏压痕的对角线长度的 1/2, c 为裂纹半径。

采用销盘式磨损试验机 (ML-100, 张家口诚信试验设备制造有限公司) 对涂层的磨损性能进行测试。选用 320# 金相砂纸为摩擦副材料,载荷为 10 N,销试样相对于盘的移动速度为 4 mm/r, 每 12 m 测量一次试样的质量损失,并采用下面的公式计算磨损率:

$$K=W/(PS) \tag{3}$$

表 1 等离子喷涂 WC-Ni 喷涂工艺参数

Table 1 Parameters of plasma sprayed WC-Ni coatings		
Sample	Power/kW	Spray distance/mm
APS-A	18	100
APS-B	20	100
APS-C	20	120
APS-D	26	120

表 2 超音速火焰喷涂 WC-Ni 喷涂工艺参数

Table 2 Parameters of HVOF sprayed WC-Ni coatings			
Sample	Oxygen/Propane	Total flow of oxygen and propane/L·min ⁻¹	Spray distance/mm
HVOF-A	10:1	323	160
HVOF-B	8:1	243	160
HVOF-C	10:1	323	200
HVOF-D	8:1	243	200

式中, K 为磨损率, W 为失重质量, P 为载荷, S 为磨损距离。

2 结果与讨论

2.1 粉末与涂层的物相

等离子喷涂和超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层与原始粉末的 XRD 谱见图 1。等离子喷涂和超音速火焰喷涂过程中 WC 均发生了脱碳现象。XRD 图谱中均出现了 W_2C 物质,与超音速火焰喷涂不同的是,等离子喷涂 WC-Ni 涂层中还发现了 WC_{1-x} 相,说明 WC 在等离子喷涂过程中的脱碳现象更严重。从 XRD 图谱中发现涂层中还存在 Ni_2W_4C 相,说明存在 WC 溶于熔融 Ni 中。

进一步对 XRD 图谱中各相的峰面积进行分析,得到表 3 中 WC-Ni 涂层的相组成及其相对含量。发现等离子喷涂的 WC-Ni 涂层随喷涂功率的增大,涂层中 WC 相的含量呈减小的趋势,而 W_2C 和 WC_{1-x} 的含量呈增大的趋势。超音速火焰喷涂的 WC-Ni 涂层中 160 mm 喷涂距离制备的涂层中 WC 的含量相对较大, W_2C 的含量相对较小。采用较大的喷涂距离进行涂层

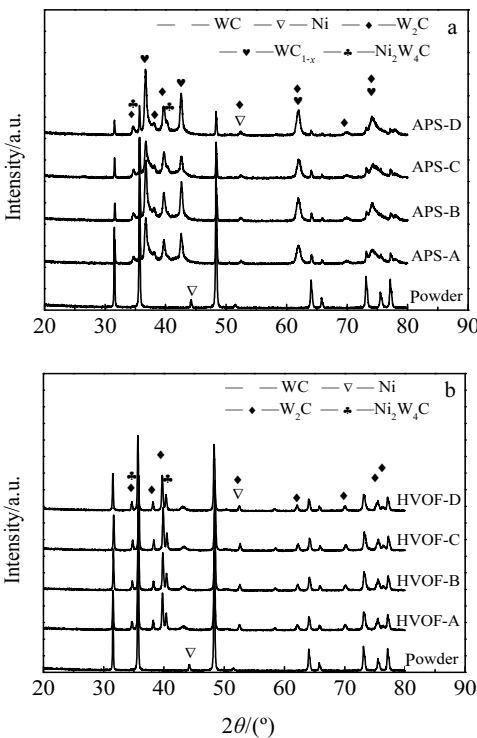


图 1 等离子喷涂和超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层与原始粉末的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of WC-Ni coatings sprayed by APS (a) and HVOF (b)

沉积, 粒子在超音速焰流中的飞行、加热时间较长, 发生脱碳分解的程度较大。相比等离子喷涂, 超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层的 WC 相的含量相对较大。

2.2 涂层组织结构

等离子喷涂制备的 WC-Ni 涂层的断面组织 BSE 形貌见图 2。从组织断面图中可以分辨出灰色颗粒状物质、灰色条状物质以及白色条状物质。结合 EDS 能谱分析可以认为, 灰色颗粒状物质属于未熔化的 WC 粒子, 灰色条状物质属于熔化后撞击基体发生变形的 Ni, 而白色条状物质属于熔化或半熔化的 WC 粒子撞击基体形成的扁平化组织。由于等离子喷涂过程中的射流温度极高, 能够将 WC 粒子在短时间内加热至熔化状态, 从图 2d 中也可以看出, 等离子功率 (26 kW) 较高的时候, WC 粒子的熔化程度较高, 发生变形的 WC 粒子较多。

超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层的断面组织 BSE 形貌见图 3。组织断面图中可以分辨出灰色颗粒状物质以及灰白色条状物质。结合 EDS 能谱分析可以认为, 灰色颗粒状物质属于未熔化的 WC 粒子, 灰白色条状物质属于熔化的 Ni 粒子撞击基体变形后的组织, 图中未发现明显的 WC 粒子变形的形貌。超音速

火焰喷涂发生的焰流温度为 2600 ℃ 左右, 在非常短的时间内不足以熔化 WC 粒子, 所以 WC 粒子主要以原有的形态保留下来。

等离子和超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层的孔隙率分析如图 4 所示。等离子喷涂 WC-Ni 涂层中 APS-D 试样的孔隙率最小, APS-B 试样的孔隙率最大; 超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层中 HVOF-B 和 HVOF-A 试样的孔隙率均较小, HVOF-D 和 HVOF-C 试样的孔隙率均较大。

表 3 WC-Ni 涂层的相组成及其相对含量

Table 3 Phase composition of WC-Ni coatings (%)

Sample	WC	W ₂ C	WC _{1-x}	Ni ₃ W ₄ C	Ni
APS-A	33.19	13.24	52.66	0.16	0.75
APS-B	21.26	16.32	60.90	0.60	0.92
APS-C	27.81	20.41	45.38	5.92	0.48
APS-D	16.06	17.85	61.28	3.74	1.07
HVOF-A	72.68	24.74	0	0.66	1.92
HVOF-B	72.37	25.13	0	0.82	1.68
HVOF-C	68.89	28.08	0	0.94	2.09
HVOF-D	71.44	26.27	0	0.73	1.56

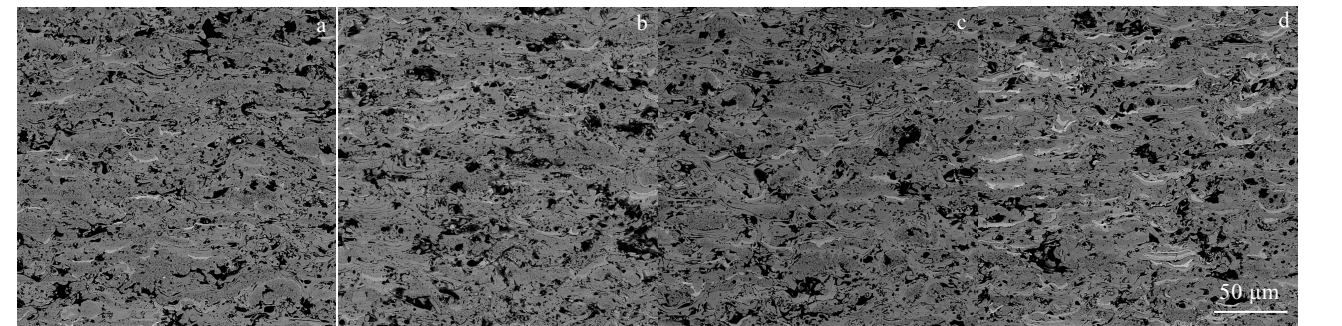


图 2 等离子喷涂制备的 WC-Ni 涂层的断面组织 BSE 形貌

Fig.2 BSE cross sectional morphologies of plasma sprayed WC-Ni coatings: (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D

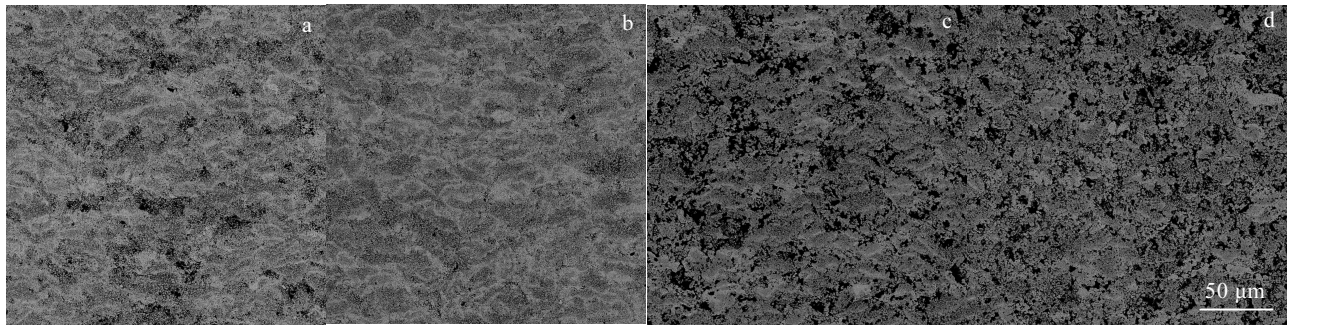


图 3 超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层的断面组织 BSE 形貌

Fig.3 BSE cross sectional morphologies of HVOF sprayed WC-Ni coatings: (a) sample A, (b) sample B, (c) sample C, and (d) sample D

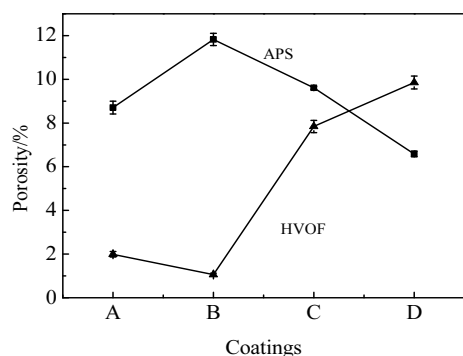


图 4 等离子和超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层的孔隙率分析

Fig.4 Porosity analysis of plasma and HVOF sprayed WC-Ni coatings

2.3 涂层的显微硬度、弹性模量和断裂韧性

不同参数下等离子和超音速火焰喷涂沉积的 WC-Ni 涂层的显微硬度、弹性模量和断裂韧性数据见表 4。从图 4 及表 4 可以看出，等离子喷涂 WC-Ni 涂层中 APS-D 试样的孔隙率较小，对应涂层的硬度和断裂韧性较大；APS-B 试样的孔隙率较大，对应涂层的硬度和断裂韧性相对较小。超音速火焰喷涂 WC-Ni

涂层中 HVOF-A 和 HVOF-B 试样的孔隙率较小，对应的涂层的硬度、弹性模量和断裂韧性均较大；HVOF-C 和 HVOF-D 试样的孔隙率较大，对应的涂层的硬度、弹性模量和断裂韧性均较小。超音速火焰喷涂的致密 WC-Ni 涂层的硬度、弹性模量和断裂韧性较等离子喷涂的涂层大。一方面是因为超音速火焰喷涂的涂层致密，另一方面是因为超音速火焰喷涂的涂层中 WC 的脱碳分解较小。从组织结构来看，涂层孔隙率对其硬度、弹性模量和断裂韧性的影响较大。

从等离子喷涂制备的涂层显微硬度、弹性模量和断裂韧性变化看（图 5a），APS-A 和 APS-D 的综合性能均较好，其中 APS-D 的硬度和断裂韧性高于 APS-A，APS-A 的弹性模量高于 APS-D，通过调节等离子喷涂工艺参数，制备致密的 WC-Ni 涂层有利于同时提高涂层的硬度和韧性。从超音速火焰喷涂制备的涂层显微硬度、弹性模量和断裂韧性变化看（图 5b），HVOF-A 的各项指标均较好，虽然 HVOF-A 涂层的孔隙率不是最小的，但 HVOF-A 的 WC 相比比例是最高， W_2C 和 Ni_2W_4C 相比比例最少，可以认为超音速火焰喷涂制备致密度相近的 WC-Ni 涂层时，WC 相的分解对涂层综合力学的影响起主要作用。

2.4 涂层的磨损性能

表 4 不同参数下等离子和超音速火焰喷涂沉积的 WC-Ni 涂层的显微硬度、弹性模量和断裂韧性

Table 4 Microhardness, elastic modulus, fracture toughness of plasma and HVOF sprayed WC-Ni at different parameters

Sample	Microhardness, $HV_{0.05}/MPa$	Elastic modulus/GPa	Fracture toughness/ $MPa \cdot m^{1/2}$
APS-A	5693 ± 1072	66.92 ± 6.44	2.47 ± 0.13
APS-B	4891 ± 1182	57.48 ± 15.23	1.27 ± 0.21
APS-C	5153 ± 1049	58.83 ± 11.27	1.31 ± 0.23
APS-D	6240 ± 629	58.09 ± 3.07	2.8 ± 0.38
HVOF-A	7292 ± 1391	81.47 ± 6.94	3.94 ± 0.22
HVOF-B	7198 ± 2549	77.15 ± 8.06	4.13 ± 0.51
HVOF-C	5949 ± 1716	51.56 ± 5.70	2.93 ± 0.28
HVOF-D	5097 ± 611	40.84 ± 7.59	3.58 ± 0.38

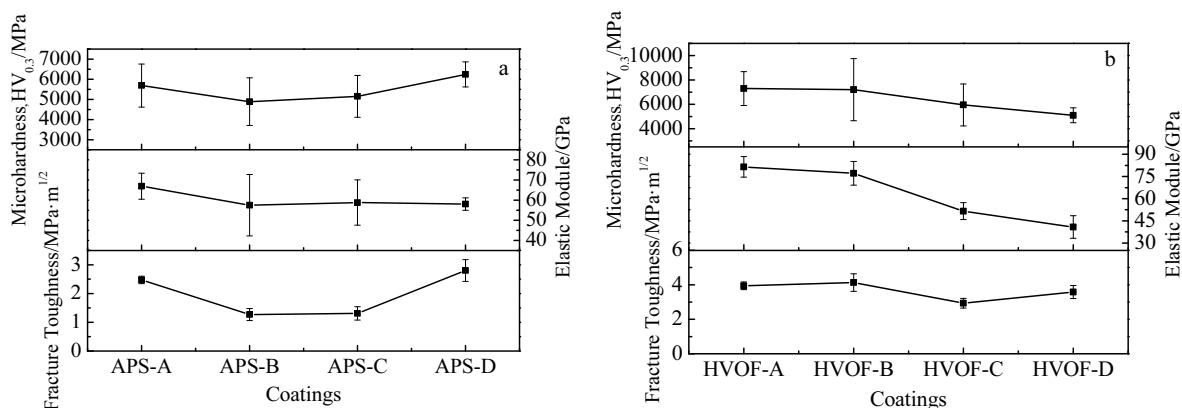


Fig.5 等离子喷涂和超音速火焰喷涂 WC-Ni 涂层显微硬度、弹性模量和断裂韧性变化趋势

Fig.5 Variation of microhardness, elastic modulus, fracture toughness of plasma (a) and HVOF (b) sprayed WC-Ni coating

等离子和超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层的磨损率如图 6 所示。从组织结构上看, 等离子喷涂的 WC-Ni 涂层中, APS-D 的孔隙率较低, APS-A 和 APS-C 的孔隙率次之, APS-B 的孔隙率较高, 涂层的显微硬度、弹性模量和断裂韧性与孔隙率变化趋势相对应。从涂层的相结构上看 APS-A 试样中的 WC 含量相对较高, APS-B、APS-C 和 APS-D 的 WC 含量相对较低。从涂层的磨损率看, APS-A 试样的磨损率较小, APS-B、APS-C 和 APS-D 试样的磨损率较大。超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层中, HVOF-A 和 HVOF-B 试样的孔隙率较小, HVOF-C 和 HVOF-D 的孔隙率较大。试样的显微硬度、弹性模量和断裂韧性与孔隙率变化趋势相对应。从涂层的相结构上看 HVOF-A 和 HVOF-B 试样中的 WC 含量相对较高, HVOF-C 和 HVOF-D 试样中的 WC 含量相对较低。从磨损率上看, HVOF-A 和 HVOF-B 试样的磨损率较 HVOF-C 和 HVOF-D 试样的小。可以认为, 涂层的致密性对涂层的磨损性能有一定的影响, 但涂层的相组成对其磨损性能的影响更大。超音速火焰喷涂制备的涂层 WC 含量较高, 其磨损性能明显优于等离子喷涂制备的涂层。等离子喷涂制备的涂层中, WC 含量较多的 APS-A 试样的磨损率较其他试样的低。抑制 WC 的脱碳分解是提高 WC-Ni 涂层磨损性能的有效途径。

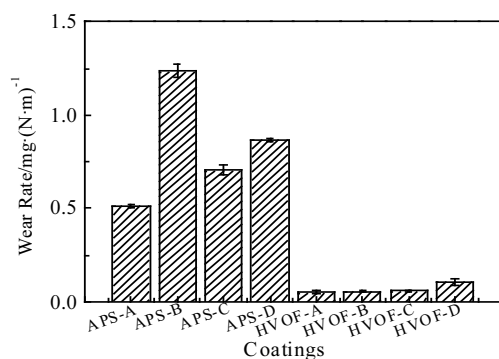


图 6 等离子和超音速火焰喷涂制备的 WC-Ni 涂层的磨损率

Fig.6 Wear rate of plasma and HVOF sprayed WC-Ni coatings

3 结 论

1) 等离子喷涂功率较高, 制备的 WC-Ni 涂层较致密, 但 WC 的脱碳分解程度较严重; 超音速火焰喷涂距离较小时, 制备的 WC-Ni 涂层较致密, 脱碳分解程度较小。

2) 致密性高的涂层, 其显微硬度、弹性模量和断

裂韧性较大。

3) WC 脱碳分解较小的致密涂层, 其磨损性能较好, 其中 WC 的脱碳分解对磨损性能的影响较大。

参考文献 References

- [1] Peter E, Hans K, Hugo M O. *Comprehensive Hard Materials*[J], 2014, 1: 3
- [2] Exner H E. *Metallurgical Reviews*[J], 2014, 24(1): 149
- [3] Ken B. *Metal Powder Report*[J], 2011, 66(2): 36
- [4] Jia K, Fischer T E, Gallois B. *Nanostructured Materials*[J], 1998, 10(10): 875
- [5] Rong Huiyong, Peng Zhijian, Ren Xiaoyong *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2012, 532(1): 543
- [6] Zhou Yu(周 宇), Jiang Wei(姜 薇), Chen Yitong(陈依桐) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(2): 561
- [7] Alzouma O M, Azman M A, Yung D L *et al. Wear*[J], 2016, s352-353: 130
- [8] Xuan Hongbin, Cui Gongjun. *Industrial Lubrication & Tribology* [J], 2017, 69(2): 142
- [9] Sherman A. *Advanced Materials & Processes*[J], 2013, 171(7): 17
- [10] Zhou Fubao, Shi Bobo, Liu Yingke *et al. Applied Clay Science* [J], 2013, 81(4): 299
- [11] ZakerB, Vahid H, Zahra N. *Pigment & Resin Technology*[J], 2017, 46(5): 333
- [12] Carstensen J V, Lindegren M. *Praktische Metallographie*[J], 2013, 50(6): 369
- [13] Barbezat G. *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 8(7): 678
- [14] Kaftanoğlu B, Dökmetaş N. *Advances in Production Engineering & Management*[J], 2013, 8(3): 177
- [15] Bobzin K, Bağcıvan N, Ewering M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2014, 257: 58
- [16] Selvakumar A, Perumalraj R, Sudagar J *et al. Journal of Materials Design & Applications*[J], 2015, 230(1): 319
- [17] Bai Yang(白 杨), Xing Lukuo(邢路阔), Li Xiangbo(李相波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(5): 1404
- [18] Mutter M, Mauer G, Mücke R *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018(2): 1
- [19] Tian Jiajia, Wei Yingkang, Li Chengxin *et al. Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(1-2): 232
- [20] Vashishtha Nitesh, Sapate S G, Gahlot J S *et al. Tribology Letters*[J], 2018, 66(2): 56

- [21] Zhao Zichun, Li Hui, Yang Tianlong *et al.* *Journal of Thermal Spray Technology*[J], 2018, 27(12): 1
- [22] Paolo S, Giovanni B, Lassinanti G M *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2018, 338: 45
- [23] Liang Cunguang(梁存光), Li Xinmei(李新梅). *China Surface Engineering* (中国表面工程)[J], 2017, 30(6): 111
- [24] Fu Yingqing(傅迎庆), Zhou Feng(周 锋), 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
- [25] Ma Ning(马 宁), Cheng Zhenxiong(程振雄), Wu Huantao(乌焕涛) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(12): 3219
- [26] Sobolev V V, Guilemany J M, Miguel J R *et al.* *Advanced Manufacturing Processes*[J], 1997, 12(5): 877
- [27] Sobolev V V, Guilemany J M, Miguel J R *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 1996, 82(1-2): 121
- [28] Guilemany J M, Nutting J, Miguel J R *et al.* *Scripta Metallurgica Et Materialia*[J], 1995, 33(1): 55
- [29] Li Jiahui(李佳荟), Jin Lulu(靳露露), Shi Wei(师 玮) *et al.* *Physical Testing and Chemical Analysis(Part A: Physical Testing)* (理化检验, 物理分册) [J], 2017, 53(3): 151
- [30] Su Xian(苏 显). *Materials Science & Engineering* (材料科学与工程学报)[J], 2001, 19(4): 84
- [31] Du Pengcheng, Zhu Xiaopeng, Meng Yinshan *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2016, 309: 663
- [32] Marshall D B, Tatsuo Noma, Evans A G. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 65(10): c175
- [33] Lima M M, Godoy C, Avelar-Batista J C *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2003, 357(1): 337

Comparison of Microstructure and Properties of WC-Ni Coating by Atmospheric Plasma Spraying and High Velocity Oxygen-fuel Spraying

Chen Qingyu^{1, 2}, Fu Wei¹, Du Daming¹, Xu Minghan¹, Zou Yanlong¹, Yang Chao¹, Ju Yinyan¹

(1. School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

(2. Engineering & Technology Research Center for Materials Surface Remanufacturing of Jiangxi Province, Jiujiang University, Jiujiang 332005, China)

Abstract: WC-Ni coatings were prepared by atmospheric plasma spraying (APS) and high velocity oxygen-fuel spraying (HVOF) technology with different spraying parameters. Phase composition and microstructures of the coatings were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM), respectively. The Vickers microhardness, elastic modulus and fracture toughness were also tested by Vicker's microhardness tester. Wear properties of the coatings were tested by a pin-on-disk tester. The results show that the higher densification and WC decarbonization of the coating by APS technology are achieved under higher power. While the higher densification and the lower WC decarbonization of coatings by HVOF technology are obtained at lower spraying distance. Compared to APS technology, HVOF technology acquires higher densification, mechanical and wear resistance properties, and lower decarbonization. With similar densification of coatings, the preferable wear-resistance is produced with lower decarbonization.

Key words: thermal spraying technology; WC-Ni; WC decarbonization; densification; abrasive wear

Corresponding author: Chen Qingyu, Ph. D., Associate Professor, School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005, P. R. China, E-mail: jjuchenqy@163.com