

超音速等离子喷涂 WC-17Co 纳米涂层的性能

李万青, 林铁松, 宋超群, 何 鹏, 王启越

(哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用超音速等离子喷涂在 0Cr13Ni5Mo 不锈钢表面制备了纳米和微米 WC-17Co 涂层, 并对比了 2 种涂层的孔隙率、结合强度、硬度和耐磨性。结果表明, 纳米涂层的致密性和结合强度均高于微米涂层, 其孔隙率仅为 0.56%, 结合强度大于 69.2 MPa; 纳米涂层和微米涂层的硬度是基体的 3.9 和 3.8 倍, 硬度值从涂层的表面到底部逐渐增加; 基体磨损为磨粒磨损+粘着磨损+层状剥落, 2 种涂层磨损均为磨粒磨损。纳米涂层的孔隙率低、硬度高、表面抗压性强使其表现出更优的耐磨性。

关键词: 超音速等离子喷涂; 纳米涂层; WC-17Co; 磨损

中图分类号: TG174.442

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)03-0807-05

水轮机是水电站的重要能量转换设备。但水轮机叶片等过流部件常受到泥沙冲刷而发生磨损破坏, 尤其我国黄河流域的水电站机组泥沙磨损严重。水轮机过流部件的磨损将产生巨大的维修费用, 而检修停产会造成能源浪费。

若单纯采用高性能材料来提高整个过流部件耐磨损性能, 其使用成本很高。由于磨损破坏主要发生在工件表面, 只需提高工件表面的耐磨性即可满足使用要求。目前, 解决这一问题性价比更高的方法是在过流部件表面热喷涂耐磨涂层。

喷涂材料采用由高硬度 WC 颗粒和高韧性 Co 金属组成的复合粉末时, 制备的涂层韧性好、硬度高且耐磨性能优异^[1]; 且 WC 颗粒为纳米尺寸时, 涂层的硬度和韧性将得到进一步提高^[2]。

目前, WC-Co 涂层主要制备方法为等离子喷涂^[3,4]和超音速火焰喷涂^[5-7], 但等离子喷涂时 WC 颗粒易发生严重氧化脱碳, 而超音速火焰喷涂需要消耗大量昂贵的氧气。与前 2 种方法相比, 超音速等离子喷涂具有喷涂效率高、工作气体成本相对低、参数便于控制、WC 氧化脱碳程度低等优点^[8], 具有显著的经济效益和技术优势; 但受生产设备的制约, 超音速等离子喷涂尚未得到广泛应用, 有关该方法制备纳米结构 WC-Co 涂层的研究较少, 在已有的研究中基本采用价格较高的纯 Ar、N₂、H₂ 等作为工作气体^[9-11]。

为进一步降低生产成本, 本研究采用空气和丙烷

混合气体为工作气体, 采用微米 WC-Co 涂层作对比, 重点研究了纳米 WC-Co 涂层的孔隙率、结合强度、硬度、表面抗压性和耐磨性。

1 实 验

基体材料选用 0Cr13Ni5Mo 马氏体不锈钢, 具有高强度、高硬度、耐磨损和耐腐蚀等优点, 该材料制造的水轮机叶片已在三峡、刘家峡等水电站中投入应用。

喷涂设备采用 Plasma 80-PL 型超音速等离子喷涂机(巴顿焊接研究所生产), 喷涂材料采用纳米级和微米级 WC-17Co 粉末(Co 质量分数为 17%), 单个 WC 颗粒平均尺寸分别为 100 nm 和 1 μm, 呈不规则多角状, 粉末喂料粒度均为 15~45 μm。

纳米级和微米级粉末采用相同的喷涂工艺参数: 喷涂距离为 250 mm, 电压为 260 V, 电流为 250 A, 喷涂角度为 90°, 送粉速度为 15 g/min, 空气和丙烷的体积混合比为 5:4, 混合气体压力和流量分别为 0.3 MPa 和 10 L/min, 涂层厚度控制在 (300±15) μm 范围内。

在同一衬度下用 Quanta 200FEG 扫描电镜拍摄涂层照片, 用图像灰度法和 MATLAB 软件计算其孔隙率; 涂层结合强度的测试严格执行 GB/T 8642-2002, 拉伸试样由基体块和加载块组成(见图 1), 基体块前端分别喷涂纳米涂层和微米涂层, 涂层与加载块间用 E-7 胶连接, 在 Instron-5569 万能材料试验机上进行拉伸试验, 拉伸速率为 3 mm/min, 每组测试 3 个试样;

收稿日期: 2016-03-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(51275135, 51321061, 51474081)

作者简介: 李万青, 男, 1990 年生, 硕士生, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86413422, E-mail: hitjoining@hit.edu.cn

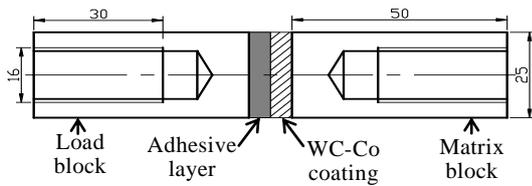


图 1 结合强度拉伸试样示意图

Fig.1 Sketch map of tensile specimen for adhesion strength

用 HXD-1000TM 显微硬度计测试涂层不同区域的硬度值，加载载荷和时间分别为 1.96 N 和 10 s，每个区域测试 5 个点并取平均值；用 DUH-W201S 动态显微硬度计进行压痕试验，最大载荷为 1.96 N，加载和卸载速率均为 11.76 $\mu\text{N/s}$ ，保载时间为 10 s；磨损试验在 CJS111A 型球-盘式干摩擦磨损试验机上进行，磨球为 $\Phi 5\text{ mm}$ 的 Si_3N_4 陶瓷，硬度 (HV) 约为 18 000 MPa，相对滑动速率为 20 mm/s，载荷为 2.94 N，磨损距离为 12 m，磨损前后用精度为 0.1 mg 的分析天平称重，每组磨损 3 个试样并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 涂层的孔隙率

图 2a 和 2b 分别为低倍下纳米和微米 WC-Co 涂层的横截面 SEM 照片。可见，涂层内均未观察到大孔洞、裂纹、分层等缺陷，涂层与基体在界面处结合良好。在高倍下，颗粒较均匀地分布在涂层内，其尺寸与初始加入颗粒的尺寸相当；随着熔化程度的增加，颗粒形状由不规则多角状向椭球状变化，对比图 2c 和 2d

可发现，纳米涂层中大部分颗粒呈椭球状，而微米涂层内颗粒大多仍保持多角状，说明纳米涂层中颗粒的熔化程度更高。

在纳米涂层和微米涂层内分别取 3 个 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ 的区域拍照，图片的灰度阈值设为 12，用 MATLAB 软件计算图片总像素数 n_0 和灰度值小于阈值的像素数 n_p ， n_p 与 n_0 比值即为孔隙率。计算可得：纳米涂层和微米涂层的孔隙率分别为 0.44%~0.70% 和 0.77%~1.19%，平均孔隙率分别为 0.64% 和 0.93%。文献[8,9]采用超音速等离子喷涂制备的涂层孔隙率分别为 0.9% 和 1.0%，与本研究微米涂层孔隙率接近，约为纳米涂层孔隙率的 1.5 倍。

WC-Co 粉末中 WC 颗粒的大小对涂层的影响很大^[12]。当 WC 颗粒为纳米尺寸时，颗粒在粉末内部堆积密集，粉末内部孔隙小；加热时，纳米颗粒比表面积大，更容易受热达到熔融或半熔融状态，粉末熔化程度高，容易被雾化成小熔滴；小尺寸或熔化充分的熔滴扁平化效果好，相互搭接形成的孔隙更小。因此，纳米涂层的孔隙率更低，其组织致密性显著优于微米涂层。

2.2 涂层的结合强度

拉伸过程中，涂层的拉伸试样可能在 3 个位置断裂：涂层与基体结合面上、涂层内、胶粘层上。在前 2 种情况下，试样抗拉强度 R_m 与涂层结合强度 R_h 相等，第 3 种情况则无法得到 R_h 值，只能说明 R_h 大于 R_m 。

表 1 为纳米和微米涂层的结合强度测试结果。纳米涂层的拉伸试样 (N1~N3) 均断裂在胶粘层上，该

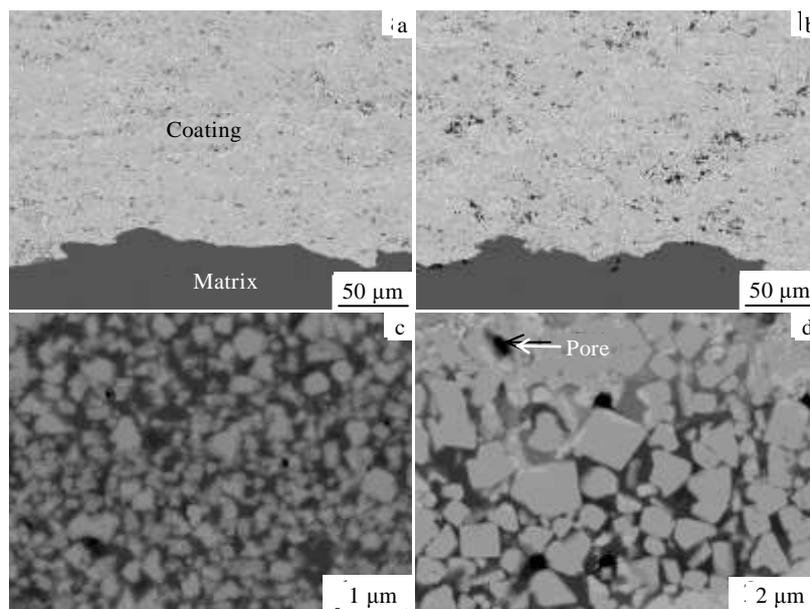


图 2 纳米涂层和微米涂层的横截面 SEM 照片

Fig.2 Sectional SEM images of nano-coating (a, c) and micro-coating (b, d)

表 1 涂层结合强度测试结果

No.	R_m /MPa	Friction position	R_f /MPa
N1	65.67	Adhesive layer	>65.67
N2	69.20	Adhesive layer	>69.20
N3	69.18	Adhesive layer	>69.18
M1	56.74	Coating	55.70
M2	53.77	Adhesive layer	>53.77
M3	56.27	Coating	56.27

结果虽无法得到纳米涂层结合强度的具体数值，但足以说明纳米涂层的结合强度在 69.20 MPa 以上，该值已满足大多数场合的使用要求。因此，本研究不再改用强度更高的胶进行后续试验。微米涂层拉伸试样 M2 断裂在胶粘层上，说明其结合强度在 53.77 MPa 以上，M1 和 M3 均断裂在涂层上，说明微米涂层的结合强度约为 56 MPa。

纳米涂层的结合强度高于微米涂层，是由于微米涂层内存在一些尺寸相对较大的孔隙，在拉应力作用下易成为微裂纹源，并逐渐扩展引起涂层开裂；而纳米涂层中孔隙小，裂纹不易萌生和扩展，可有效降低涂层的开裂倾向，且孔隙率低，涂层与涂层、涂层与基体之间结合面积更大，也有助于结合强度的提高。

2.3 涂层的硬度

沿涂层厚度方向，分别测试纳米涂层和微米涂层的硬度，测试点距涂层上表面分别为 50、150 和 250 μm 。

表 2 为纳米涂层和微米涂层在厚度方向上的硬度分布值。可见，由涂层表面到底部，硬度值逐渐增加；涂层中间区域硬度值的波动最小，表面区域硬度值的波动最大。

涂层底部硬度高是由于：底部不断受到后续熔滴的撞击，产生压实作用使颗粒堆积排列紧密；但与其直接接触的基体表面粗糙度、清洁度等存在较大差异，使其硬度值波动较大。中间区域受熔滴的撞击减少，导致其致密性降低，硬度下降；由于与其直接接触的底部涂层均匀性好，该区域的硬度值波动很小。表面

表 2 纳米涂层和微米涂层显微硬度

	Distance from coating surface/ μm	Max	Min	Mean
		value	value	value
Nano-coating	50	12384	10493	11338
	150	12329	11778	12027
	250	13503	12069	12956
Micro-coating	50	12423	9394	11203
	150	12634	10857	11865
	250	13555	10969	12119
Matrix	1000	3241	3014	3118

区域受熔滴的撞击作用最小，且该区域残余应力最大，喷涂过程中不稳定因素叠加效应最明显，使得其硬度值最小，组织均匀性最差，易出现孔隙和裂纹，故其硬度值波动最大。

纳米涂层和微米涂层的平均硬度分别为 12 107 和 11 729 MPa，是基体平均硬度的 3.9 和 3.8 倍，说明 WC-Co 粉末的加入显著提高了基体表面的硬度。在厚度方向上，纳米涂层的硬度均高于微米涂层，说明纳米 WC 颗粒对硬度的提高效果更明显。由于纳米涂层内孔隙率更低，组织更致密，且 WC 颗粒分布更均匀。因此，采用纳米 WC 颗粒时其弥散强化作用更明显。

用压痕试验进一步测试涂层表面区域的抗压性能。图 3 为纳米涂层、微米涂层和基体的压痕曲线，涂层的测试点距其上表面 50 μm 。曲线加载后最大压入深度 h_{max} 越小，或卸载后残留压痕深度 h_f 越小时，材料的抗压入变形能力越强。图 4 中，纳米、微米涂层和基体的 h_{max} 分别为 4.48、7.44、15.25 μm ， h_f 分别为 2.65、3.03、11.06 μm 。说明纳米涂层的抗压入变形能力高于微米涂层，且 2 种涂层抗压性均远高于基体。压痕试验得到的结果与显微硬度的结论相一致。

2.4 涂层的耐磨损性能

分别对纳米涂层、微米涂层和基体试样进行干滑动摩擦磨损，纳米涂层、微米涂层和基体试样平均磨损量分别为 14.7、20.1、135.2 mg，纳米涂层和微米涂层磨损量是基体的 10.9% 和 14.9%，说明 WC-Co 涂层可显著提高基体的耐磨性能，且纳米涂层的提高效果更明显。

图 4 为磨损过程中，3 组试样摩擦系数随时间变化的曲线。纳米涂层的摩擦系数始终在 0.21~0.25 范围内波动，其摩擦系数值及波动程度均最小；随着磨损距离的增大，微米涂层的摩擦系数由 0.22 稳定上升至 0.34，而基体的摩擦系数先由 0.24 稳定上升至 0.32，

错误!

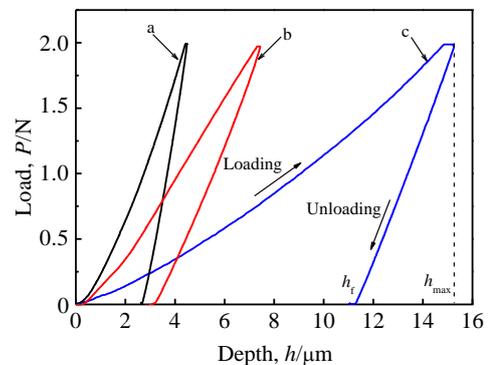


图 3 纳米涂层、微米涂层和基体的压痕曲线

Fig.3 Load-depth curves of nano-coating (a), micro-coating (b) and matrix (c)

错误!

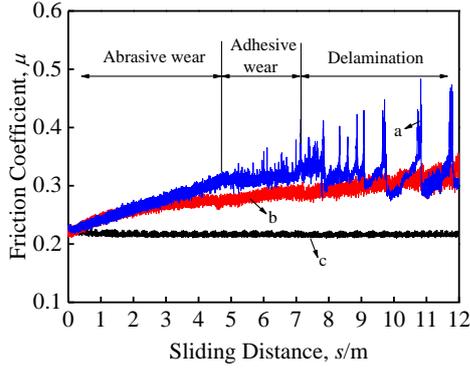


图 4 纳米涂层、微米涂层和基体的摩擦系数曲线

Fig.4 Friction curves of matrix (a), micro-coating (b), and nano-coating (c)

磨损距离超过 4.7 m 后变为在 0.32 附近上下震荡, 7.1 m 后又变为在 0.28~0.48 范围内剧烈震荡。

图 5a 基体磨损面上可观察到很多磨屑和犁沟, 局部出现了焊合点和剥落层, 说明基体发生了磨粒磨损、粘着磨损和层状剥落。基体的磨损过程为: 在压力和摩擦力作用下, 基体发生塑性变形, 表面氧化膜破裂, 基体金属被转移到接触面上成为磨屑, 并对基体表面进行切削、犁划、擦伤等破坏, 产生犁沟、凹坑和新磨屑, 磨球与基体之间的摩擦逐渐变为磨屑与基体之间的摩擦, 随着磨屑的增多, 摩擦系数稳定上升, 该阶段以磨粒磨损为主; 摩擦系数增加将使摩擦产热增多, 当接触面上某点产热足够大时, 基体与磨屑在该点处将被冷焊为粘着点, 继续滑动该粘着点被剪断, 在磨损表面留下黑色的焊合点, 随着粘着点和焊合点

的交替出现, 摩擦系数发生上下波动, 摩擦主要发生在基体与磨屑之间, 摩擦系数平均值保持不变, 该阶段以粘着磨损为主; 继续磨损, 基体表面在高温下出现大量的氧化层, 在磨屑切削作用下, 氧化层被整体剥离, 剥落层的出现引起摩擦系数的剧烈震荡, 该阶段磨损以层状剥落为主。

在图 5b 所示的微米涂层磨损面上可观察到一条明显的磨痕, 一些大颗粒分散在磨痕内, 这些颗粒是微米涂层被磨球切削、刮擦而脱落的磨屑; 磨损面上未观察到焊合点、剥落层, 说明磨损以磨粒磨损为主, 其摩擦系数将随着磨屑的增多而稳定增加。由于微米涂层的表面硬度和抗压性远高于基体, 磨球压入涂层较浅, 发生磨粒磨损的程度较小, 故其磨损量明显低于基体。与图 5b 相比, 图 5c 纳米涂层磨损面不存在明显的磨痕和大颗粒磨屑, 说明其磨粒磨损的程度进一步减小; 磨损面的磨屑尺寸更小, 使其摩擦系数及波动更低, 若继续增大磨损距离, 纳米与微米涂层的磨损量差值将不断增大, 纳米涂层将表现出更优的耐磨性, 这是由于与微米涂层相比, 纳米涂层的表面硬度和抗压性更高, 表面致密性和均匀性更好。

由于纳米喷涂颗粒的独特优势, 其应用会越来越广, 市场需求量会不断增加, 价格将逐渐降低; 随着工艺研究的逐渐深入, 工艺参数的不断优化, 纳米涂层的性能优势将更加明显。耐磨纳米 WC-17Co 涂层在水轮机叶片的应用, 将增加设备的运营时间、提高产值, 同时减少设备的维修次数, 节约维修费用, 最终将使纳米涂层表现出更高的性价比。

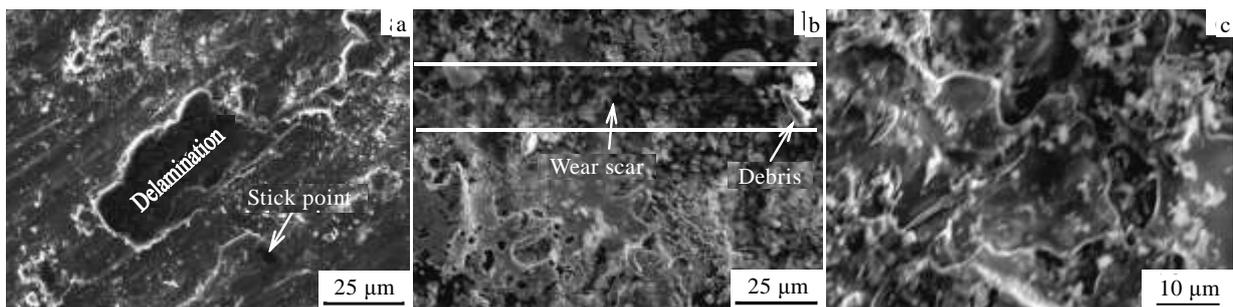


图 5 纳米涂层、微米涂层和基体的磨损表面形貌

Fig.5 Morphologies of wear surface: (a) matrix, (b) micro-coating, and (c) nano-coating

3 结 论

1) 采用超音速等离子喷涂工艺在 0Cr13Ni5Mo 不锈钢表面制备了纳米和微米 WC-17Co 涂层, 纳米涂层和微米涂层平均孔隙率分别为 0.64% 和 0.93%。

2) 纳米 WC-17Co 涂层的结合强度在 69.2 MPa 以上, 显微硬度为 12 107 MPa, 均高于微米涂层的 56 MPa 和 11 729 MPa; 纳米涂层表面具有更高的抗压入变形能力。

3) 纳米和微米 WC-17Co 涂层磨损量分别是基体

的 10.9% 和 14.9%; 基体的磨损形式为严重的磨粒磨损、粘着磨损和层状剥落, 而 2 种涂层均为轻微的磨粒磨损; 纳米涂层表现出更优的耐磨损性能。

参考文献 References

- [1] Ding Zhangxiong(丁彰雄), Wan Wenchen(万文晨), Zhao Hui(赵辉) *et al. Thermal Spraying Technology(热喷涂技术)*[J], 2012, 4(2): 1
- [2] Jia K, Fischer T E, Gallois B. *Nanostructured Materials*[J], 1998, 10(5): 875
- [3] 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
- [4] Afzal M, Ajmal M, Khan A N. *Tribology Transactions*[J], 2014, 57(1): 94
- [5] Zhou Kesong(周克崧), Deng Chunming(邓春明), Liu Min(刘敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(4): 671
- [6] 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): 2012
- [7] Berger L M, Lipp K, Spatzier J *et al. Wear*[J], 2011, 271(9): 2080
- [8] Wang Haijun(王海军), Han Zhihai(韩志海), Xu Binshi(徐滨士) *et al. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy(有色金属: 冶炼部分)*[J], 2006(S1): 46
- [9] Xie Zhaoqian(谢兆钱), Wang Haijun(王海军), Guo Yongming(郭永明) *et al. China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2010, 23(5): 54
- [10] Ye Xionglin(叶雄林), Ma Shining(马世宁), Li Changqing(李长青) *et al. China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 2004, 17(1): 31
- [11] Du L Z, Xu B S, Dong S Y *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202(15): 3709
- [12] Li Changjiu(李长久), Ohmori A(大森明), Harada Y(原田良夫). *China Surface Engineering(中国表面工程)*[J], 1997(2): 22

Properties of Supersonic Plasma Sprayed WC-17Co Nano-coating

Li Wanqing, Lin Tiesong, Song Chaoqun, He Peng, Wang Qiyue

(State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The nano and micro WC-17Co coatings were fabricated on the 0Cr13Ni5Mo stainless steel by supersonic plasma spraying. Their porosity, adhesive strength, hardness and wear resistance of both coatings were compared. The results indicate that the porosity (0.56%) and adhesive strength (over 69.2 MPa) of the nano-coating are higher than those of the micro-coating. The hardness of the nano-coating and the micro-coating are 3.9 and 3.8 times more than that of matrix, respectively. The hardness of both coatings gradually increases from top to bottom. The wear mechanisms of matrix are adhesive wear, abrasive wear and delamination, while the coatings only suffers adhesive wear. The lower porosity, higher hardness and stronger compressive resistance of the nano-coating result in its excellent wear resistance.

Key words: supersonic plasma spraying; nano-coating; WC-17Co; wear

Corresponding author: Li Wanqing, Candidate for Master, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86403422, E-mail: hitjoining@hit.edu.cn