

在高强铝合金基体上采用超音速火焰喷涂 WC-CoCr 涂层性能的研究

任建平^{1,2}, 刘 敏², 邓春明², 宋进兵²

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510640; 2. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650)

摘 要:采用超音速火焰喷涂(High-Velocity-Air-Fuel, HVOF)技术在 7075 高强铝合金上制备了 WC10Co4Cr 涂层,用 XRD 和 SEM 分别对涂层的相组成和显微结构进行了分析,阐述了涂层的结合机理,并研究了拉伸对偶件的弹性模量对测试涂层结合强度的影响。结果表明,采用 HVOF 技术,可在高强铝合金基体上获得致密、结合强度较高的 WC-CoCr 涂层。

关键词:超音速火焰喷涂(HVOF); WC-CoCr 涂层; 结合机理

中图分类号: TG174

文献标识码: A

铝合金的密度小、导热性好、易成形、价格低廉,被广泛应用于航空航天、交通运输、轻工建材等部门,是应用最广、用量最大的轻合金。特别是高强铝合金已经应用到航空航天、汽车、船舶领域,是航空航天工业的主要结构材料之一^[1-2]。由于高强铝合金的硬度低、耐磨性能差,为了提高其耐磨性,拓宽高强铝合金的应用领域,需要对其进行表面处理。

目前,常用的高强铝合金表面处理工艺有阳极化、电镀、物理气相沉积、激光熔覆成形、等离子弧焊以及热喷涂等^[3]。超音速火焰喷涂(HVOF)是 20 世纪八十年代初发展起来的热喷涂工艺。其原理是将高压燃气(通常是丙烷、丙烯、煤油或者氢气等)与高压氧气或高压空气等助燃剂在燃烧室或特殊的喷嘴中燃烧,用高温高速焰流将喷涂材料粉末熔化或软化后,喷射至基体表面形成涂层。高速火焰喷涂的焰流温度适中(1300~3000℃)焰流速度较高(可高达 2000 m/s),实现了热能和动能的良好结合,制备的涂层致密,孔隙率小于 1%;涂层与基体是机械和半冶金结合,结合强度较高(大于 70 MPa)^[4]。

在喷涂过程中通过有效的遮挡和冷却,可使基体的整体温度在 100℃ 以下,特别适合喷涂对温度

敏感的基体材料或工件。WC-CoCr 涂层是在 WC-Co 的基础上发展起来的,它除了有较强的耐磨性外还表现出优异的耐腐蚀性,被认为是电镀硬铬的较好替代涂层^[5-6]。

1 试样制备和试验方法

采用西南铝厂生产的 7075 高强铝合金作为基体材料。7075 高强铝合金在室温下的拉伸强度 500~600 MPa,屈服强度 400~520 MPa,延伸率 11%~13%^[7]。

1.1 试样制备

将 $\Phi 25.4 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的 7075 高强铝合金除油后,进行喷砂和研磨抛光,制备成喷涂基体。采用 H. C. Starky 公司生产的 WC-CoCr 粉作为喷涂粉末,粒径 5~30 μm 。

喷涂工艺:主燃气压力 0.54 MPa,次燃气压力 0.40 MPa,空气压力 0.59 MPa,喷距 0.15 m,涂层厚度约 150 μm 。用美国 UniqueCoat Technology 公司生产的 Intelli-Jet AC-HVOF 型超音速火焰喷涂

设备制备涂层。

在抛光高强铝合金基体表面喷涂时,为观察粉末粒子的熔融状态,应适当减少送粉量。

1.2 试验方法

用 JL-SM5910 型扫描电镜(SEM)分析粉末形貌、涂层断面形貌和断面组织;用 XD-98 全自动 X 射线衍射仪(XRD)对粉末和涂层进行相分析,靶材为 Cu($\lambda=0.154\text{ nm}$),扫描步长 0.02。用 Tokoyo SEIMITSU E-30A 粗糙度仪测量喷砂后和退镀后基体表面的粗糙度,在中性溶液中用电化学退镀除去涂层,退镀至电流为零。

测试涂层结合强度的示意图如图 1 所示,参照 ASTM C633-79 标准的方法进行涂层结合强度的测试。采用 E-7 胶将有涂层的试样与对偶件(45 号钢)粘接,经 100 °C 固化 4 h 后,采用拉伸法在 JDL-50KN 型万能电子拉力机上测量涂层的结合强度。每组试样均重复测试三次以上。

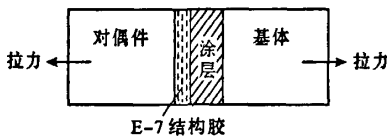


图 1 测试涂层与基体结合强度的示意图

Fig.1 Schematic for bond strength measurement between coating and substrate

2 实验结果与讨论

2.1 涂层的相和结构表征

图 2 为 WC-10Co4Cr 粉末和 WC-10Co4Cr 涂层的 XRD 图谱。由图 2(a)可见,粉末的 XRD 图中有明显的 Co, WC 和 CoCr 衍射峰。与粉末的 XRD 图谱相比,涂层的 XRD 图谱中的 WC 峰没有明显的变化,但 Co 和 CoCr 的衍射峰均出现宽化。这是由于经高速火焰加热的粉末粒子因快速冷却(冷却速度可达 106 °C/s)而导致粘结相呈非晶态所致。XRD 分析表明,涂层中的 WC 相没有出现明显的脱碳,也没有出现 W_2C 或 $Co_2(WC)$ 脆性相。这是由于 HVAF 是以空气作为助燃剂,氧化性气氛比以氧气作为助燃剂的弱,粉末粒子的温度低,运动速度较快,减少了焰流中粉末粒子与氧结合的机会和时间,

从而减轻了脱碳^[8]。

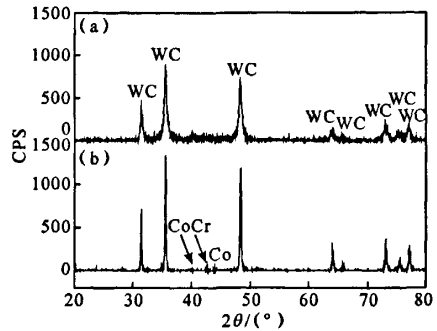


图 2 涂层和粉末的 X 射线衍射谱

(a) WC-CoCr 涂层; (b) WC-CoCr 粉末

Fig.2 XRD pattern of coating and powder

涂层断面的 SEM 如图 3 所示,由图 3 可见,涂层非常致密。用 Leica 图像分析系统测得涂层的孔隙率约为 1%。

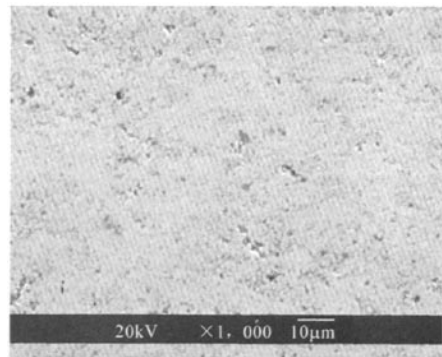


图 3 涂层断面的 SEM 图,1000×

Fig.3 The SEM cross-sectional morphology of the coating

2.2 涂层的结合强度

几种条件下胶的粘结强度列于表 1。按照测试涂层结合强度的标准,应按表 1 中的 B 条件进行测试。但多次重复测试的结果均是胶断,测得胶的粘结强度仅为 40 MPa 左右,约为同样条件下钢作为拉伸件(表 1 中的 F)测得胶的粘结强度的 1/2。导致胶在不同对偶件材料上得到的粘结强度相差较大的原因是由于材料弹性模量的差异。研究表明^[6],在同样的应力条件下,较低的弹性模量导致在材料与胶中心产生应力集中,使胶在较低的应力水平下即发生

失效。由表 1 可见,胶与转化膜处理铝、有涂层铝的粘结强度均为 40~45 MPa 左右,也验证了对偶件材料弹性模量对粘结强度的影响。为了减少因材料的较低的弹性模量对胶结合强度的影响,将铝抛光后在两边喷涂涂层,然后将两边通过胶粘结在钢上,测试得到的结合强度为 59 MPa,但这时仍然是胶断,说明涂层的结合强度高于 59 MPa,由此可见,WC-CoCr 涂层与高强铝合金有着良好的结合性能。

表 1 不同条件下胶的粘结强度
Table 1 Adhesive strength for glue at different condition

粘结条件	粘合剂强度 /MPa
A—铝-胶-铝	20
B—转换膜处理铝-胶-转换膜处理铝	40
C—有涂层铝-胶-转换膜处理铝	45
D—有涂层铝-胶-有涂层铝	43
E—有涂层铝-胶-45 号钢	50
F—45 号钢-胶-两边有涂层铝-胶-45 号钢	59
G—45 号钢-胶-45 号钢	80

2.3 涂层的结合机理

热喷涂涂层与基体的结合主要是机械结合和冶金结合,一般以机械结合为主。图 4 为 WC-CoCr 粒子沉积在抛光(Ra0.1 mm)高强铝合金基体上的显

微形貌。由图 4 可见,进入基体内部的 WC-CoCr 粒子,大部分仍保持球状。

由于在超音速火焰喷涂时粉末粒子的温度低,速度快,用 Oseir Oy 公司生产的 SprayWatch-3i 型测温测速设备测得粒子的温度和速度分别为 1637 ℃和 624 m/s,而 WC 颗粒在此温度下不会熔融,因此,具有较高动能的硬质 WC 粒子能够进入到较软的高强铝合金(硬度 120HV_{0.05})基体中。

由于 WC-CoCr 颗粒进入基体内部,粒子在基体中起到“锚点”的作用;另一方面,有涂层的高强铝合金退镀涂层后基体的表面粗糙度有明显的提高(表 2),说明 HVOF 对基体有自粗化作用。由表 2 可见,抛光高强铝合金表面退镀涂层后基体表面的粗糙度由 Ra0.1 mm 提高到 1.6 mm,有利于提高涂层的结合强度,这一点在实际生产中有特别重要的意义。由于 HVOF 对基体表面有自粗化作用,所以不需要对基体作喷砂前处理就可获得结合强度较高的涂层,避免了在喷砂时由于砂粒的嵌入而造成基体材料的表面损伤。

表 2 基体的表面粗糙度
Table 2 The surface roughness of the substrate

	喷涂前 Ra	退镀后 Ra
抛光铝合金表面	0.1 mm	1.6 mm
喷砂铝合金表面	3.2 mm	4.6 mm

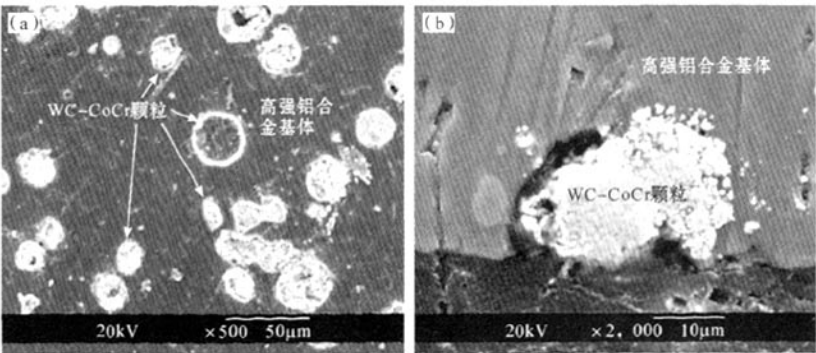


图 4 WC-CoCr 粒子沉积在抛光高强铝合金表面的形貌

(a)表面形貌,500×; (b)剖面图,2000×

Fig.4 The surface morphology of WC-CoCr particles depositing on the high strength aluminum alloy substrate

(a)the surface morphology,500×; (b)the cross-section,2000×

自然状态下铝合金的氧化膜非常薄,只有2~3 nm^[8],在超音速火焰喷涂的过程中可轻易地将这层氧化膜去除,露出新鲜、活泼的基体金属,这对粒子和基体的冶金结合有利.虽然在超音速火焰喷涂时可将基体材料的温度控制在约100℃,但在粒子和基体接触的微区,瞬间温度可以达到900℃^[12],在该温度下铝合金微区会发生熔融或半熔融.根据相图^[13],喷涂粉末粒子中的Co相能够与Al基体发生

互溶,使涂层和新鲜基体形成冶金结合.图5为单个粒子沉积在高强铝合金上的表面形貌.由图5可见,界面处有塑性变形.在界面的微区有三种状态(图5b),在热影响区有明显的重熔.EDS分析结果表明,在该微区有明显的Co和Cr峰,表明粒子中的Co,Cr粘结相已经扩散到铝中,超音速火焰喷涂的WC-CoCr涂层和基体有可能发生了冶金结合.

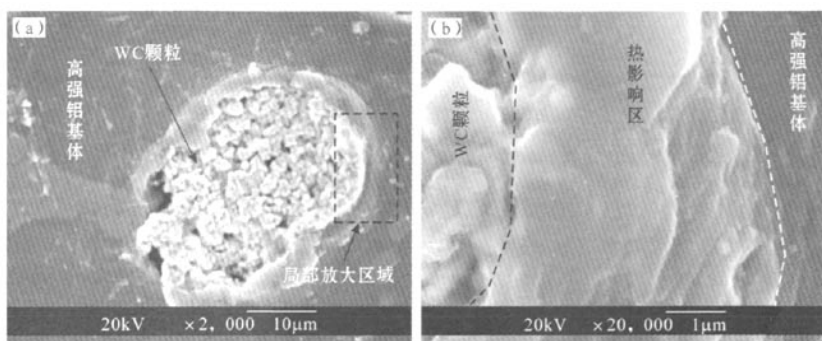


图5 WC-CoCr粒子在界面的形貌

(a)单个粒子形貌,2000 \times ; (b)界面局部放大图,20000 \times

Fig.5 Interface morphology between WC-CoCr particle and high strength aluminum alloy

(a)particle morphology; (b)the magnified micrograph

3 结论

(1)对采用HVOF制备的WC-CoCr涂层的相和结构分析表明,该涂层没有发生脱碳,且涂层非常致密,孔隙率低于1%.

(2)拉伸下基体材料较低的弹性模量会在材料与胶中心产生应力集中,从而导致胶在较低的应力水平下即失效断裂.因此,若想用拉伸法测试出涂层与基体实际的结合强度必须解决材料与胶产生的应力集中的问题.

(3)用HVOF方法在抛光的基体表面制备的WC-CoCr涂层的结合强度高于59 MPa,由于在超音速火焰中的低温高速粒子对基体有自粗化作用,所以不需对其进行喷砂前处理就可以获得结合强度较高的涂层,这对实际生产有重要意义.

(4)在超音速火焰喷涂的过程中可轻易地将基体上的氧化膜去除,露出新鲜、活泼的基体金属.喷涂时在粒子和基体接触的微区瞬间温度可以达到

900℃,由EDS分析结果可知,WC-CoCr粒子中的Co,Cr粘结相扩散到了高强铝合金的热影响区中,涂层与基体可能存在冶金结合.

参考文献:

- [1] IMAMURA T. Current status and trend of applicable material technology for aerospace structure[J]. Journal of Japan Institute of Light Metals, 1999, 49 (7), 302-309.
- [2] LUKASAK D A, HART R M. Strong aluminum alloys have airframe weight [J]. Advanced Materials & Processes, 1991, 10, 46.
- [3] 路伟. 提高发动机铝合金件耐磨新的表面处理工艺[J]. 电镀与装饰, 2007, 29(3): 25-41.
- [4] 戴达煌, 周克崧, 袁镇海, 等. 现代材料表面技术科学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 136-137.
- [5] STEWART D A, SHIPWAY P H, McCARTNEY D G. Microstructural evolution in thermally sprayed WC-Co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders[J]. Acta Mater, 2000,

- 48;1593-1604.
- [6] 张敬国,刘金炎,蒋显亮. 碳化钨/钴热喷涂粉末和涂层的研究进展[J]. 功能材料,2005, 3(36):332-339.
- [7] 刘莹,王炳德,王本贤. 高强度铝合金管材热挤压工艺及力学性能分析[J]. 机械设计与制造,2006,8:83-84.
- [8] 邓春明. 300M 低合金钢基 HVAF WC 涂层的研究[D]. 广州:广东工业大学博士论文,2006:44-45.
- [9] 陈明安,张新明,蒋志军,等. 铝及铝合金表面处理后的表面特征和粘接特性[J]. 化学与粘合,2001,6:262-267.
- [10] BACH Fr-W, MÖHWALD K, BABIAK Z, et al. Proc of the 4th International Conference The Coatings, Erlangen, Germany, 2004:425.
- [11] WENZELBURGER M, ESCRIBANO M, GADOW R. Modeling of thermally sprayed coatings on light metal substrates; layer growth and residual stress formation [J]. Surface and Coatings Technology,2004,180-181, 429-435.
- [12] 虞觉奇. 二元合金状态图集[M]. 上海:上海科学技术出版社,1987:134.
- [10] BACH Fr-W, MÖHWALD K, BABIAK Z, et al. Proc

Study on the properties of WC-CoCr coating on high strength aluminum alloy substrate prepared by HVAF

REN Jian-ping^{1,2}, LIU Min², DENG Chun-ming², SONG Jin-bing²

(1. School of Material and Energy in Guangdong University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangzhou Research Institute of Nonferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In the experiment, WC-CoCr coating on 7075 high strength aluminum alloy substrate was prepared by High-Velocity-Air-Fuel (HVAF). The phase and microstructure of the coating was investigated by XRD and SEM, and the bonding mechanism was discussed in detail. In addition, the influences of elastic modulus of parts on the characterizations of bond strength of coatings were also analyzed. The result showed that the dense WC-CoCr coating with high bonding strength can be manufactured on the substrate of high strength aluminum alloy by HVAF process.

Key words: high velocity air fuel (HVAF); WC-CoCr coating; bonding mechanism